

PRZEWODNIK METODYCZNY

UWALNIANIE I TRANSFER
ZANIECZYSZCZEŃ DO ŚRODOWISKA
BĘDĄCYCH EFEKTEM EKSPLOATACJI
INSTALACJI KOKSOWNICZYCH
W POLSCE

Wydawnictwo
Instytutu Chemicznej Przeróbki Węgla
Zabrze, 2010



PRZEWODNIK METODYCZNY

UWALNIANIE I TRANSFER DO ŚRODOWISKA ZANIECZYSZCZEŃ BĘDĄCYCH EFEKTEM EKSPLOATACJI INSTALACJI KOKSOWNICZYCH W POLSCE

pod redakcją

Aleksandra Sobolewskiego

Zabrze 2010

Recenzenci

prof. dr hab. Jan Koniecznyński

dr hab. inż. Andrzej Strugała

Autorzy (w porządku alfabetycznym)

dr inż. Rafał Bigda

Instytut Chemicznej Przeróbki Węgla

dr inż. Krzysztof Klejnowski

Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska PAN

mgr inż. Radosław Lajnert

Instytut Chemicznej Przeróbki Węgla

dr inż. Aleksander Sobolewski

Instytut Chemicznej Przeróbki Węgla

mgr inż. Jolanta Telenga–Kopyczyńska

Instytut Chemicznej Przeróbki Węgla

mgr inż. Ryszard Wasielewski

Instytut Chemicznej Przeróbki Węgla

Konsultanci techniczni

mgr inż. Piotr Bargieł

Koksownia Częstochowa NOWA Sp. z o.o.

mgr inż. Janusz Korczak

CARBO – KOKS Sp. z o.o.

mgr inż. Teresa Łusiak

Kombinat Koksochemiczny „Zabrze” S.A.

mgr inż. Jacency Morel

Koksownia „Przyjaźń” Sp. z o.o

mgr inż. Zbigniew Suchecki

Wałbrzyskie Zakłady Koksownicze „Victoria” S.A.

mgr inż. Andrzej Źelazny

ArcelorMittal Poland S.A. Oddział w Krakowie

mgr inż. Krzysztof Korczak

Główny Instytut Górnictwa

Redakcja techniczna

mgr inż. Radosław Lajnert

mgr inż. Jolanta Telenga–Kopyczyńska

Projekt okładki

mgr inż. Radosław Lajnert

mgr inż. Jolanta Telenga–Kopyczyńska

ISBN 978-83-913434-9-4

Zabrze 2010

Drodzy Czytelnicy

Oddajemy w Państwa ręce Przewodnik Metodyczny pt.: Uwalnianie i transfer do środowiska zanieczyszczeń będących efektem eksploatacji instalacji koksowniczych w Polsce”. Monografia powyższa powstała jako wynik wymiany informacji i współpracy krajowych koksowni oraz ekspertów działających na rzecz ochrony środowiska w koksownictwie.

Bezpośrednią przyczyną podjęcia prac nad Przewodnikiem stało się wydanie Rozporządzenia Parlamentu Europejskiego i Rady Europy nr 166/2006. Zgodnie z polityką ekologiczną Komisji Europejskiej system E-PRTR winien stać się kluczowym narzędziem zarówno dla ujednoczenia monitorowania i bilansowania poziomu emisji zanieczyszczeń do środowiska pochodzących z różnych działów gospodarki, jak i zapewnienia powszechnego dostępu społeczeństwa do informacji o poziomie emisji.

W tej sytuacji zamiarem zespołu autorskiego stało się opracowanie w formie monografii materiału wspierającego - krajowe koksownie z jednej strony oraz stosowne organy administracji z drugiej – w procesie przygotowania danych, a następnie raportowania dla wypełniania zapisów ustawowych w ramach obowiązkowej sprawozdawczości E-PRTR.

Przewodnik został opracowany w ten sposób, by stać się materiałem w pełni przejrzystym oraz przyjaznym dla odbiorcy w codziennym stosowaniu. W tym celu wzbogaciliśmy tekst w odpowiednie przykłady praktyczne wyznaczania (obliczania i szacowania) poziomu emisji zanieczyszczeń. W Przewodniku omówiono zarówno zagadnienie emisji do powietrza i do wód, a także kluczowe elementy gospodarki odpadami. Wszystkie one odniesiono w szczególności do substancji emitowanych oraz miejsc emisji charakterystycznych dla instalacji koksowniczych.

Zapraszając do lektury pragnę złożyć serdeczne podziękowania zarówno zespołowi autorskiemu jak i licznemu gronu konsultantów z koksowni, bez udziału, których nasz Przewodnik nie miałby charakteru praktycznego. Dziękuję także krajowym koksowniom oraz Instytutowi Ochrony Środowiska – Krajowy Administrator Systemu Handlu Uprawnieniami do Emisji, za wsparcie finansowe, dzięki któremu możliwe stało się opracowanie i wydanie Przewodnika.

Pozostaję w przekonaniu, że Przewodnik przyczyni się do poprawy stanu środowiska oraz lepszego odbioru społecznego naszej branży.

dr inż. Aleksander Sobolewski



ZADANIA KRAJOWEGO ADMINISTRATORA SYSTEMU HANDLU UPRAWNIENIAMI DO EMISJI I KRAJOWEGO OŚRODKA BILANSOWANIA I ZARZĄDZANIA EMISJAMI

Polska ratyfikując Ramową Konwencję Narodów Zjednoczonych w sprawie zmian klimatu, a następnie Protokół z Kioto włączyła się w międzynarodowy proces działań na rzecz opóźnienia zmian klimatu. Komisja Europejska, w związku z trudnościami poszczególnych krajów w wywiązywaniu się ze zobowiązań redukcyjnych przyjętych w Protokole z Kioto, wdrożyła na terytorium Unii Europejskiej wspólnotowy system handlu uprawnieniami do emisji i scedowała w ten sposób część zadań redukcyjnych na sektory odpowiedzialne za emisje tych gazów. W Polsce zasady funkcjonowania systemu handlu uprawnieniami do emisji do powietrza gazów cieplarnianych i innych substancji określa **Ustawa z dnia 22 grudnia 2004 r. o handlu uprawnieniami do emisji do powietrza gazów cieplarnianych i innych substancji (Dz. U. Nr 281, poz. 2784 z późn. zm.)**. Systemem handlu uprawnieniami do emisji administruje Krajowy Administrator Systemu Handlu Uprawnieniami do Emisji, na którego został wyznaczony Instytut Ochrony Środowiska w Warszawie. Krajowy Administrator prowadzi bazę zawierającą dane o uczestnikach systemu handlu uprawnieniami do emisji, dane techniczno-technologiczne i wielkości emisji, które są wykorzystywane do opracowywania planów, prognoz, strategii krajowych i sektorowych oraz na potrzeby sprawozdawczości do Komisji Europejskiej. Zasoby informacyjne KASHUE są także wykorzystywane dla wsparcia Rządu Rzeczypospolitej Polskiej, w szczególności Ministra Środowiska, w wypełnianiu zobowiązań wynikających z prawodawstwa Unii Europejskiej jak również uregulowań międzynarodowych, w tym w szczególności Ramowej Konwencji Narodów Zjednoczonych w sprawie zmian klimatu i Protokołu z Kioto.

W dniu 18 września 2009r. weszła w życie **Ustawa z dnia 17 lipca 2009 r. o systemie zarządzania emisjami gazów cieplarnianych i innych substancji (Dz. U. Nr 130, poz. 1070 z późn. zm.)**. Ustawa ta stworzyła podstawy prawne do zarządzania krajowym pułapem emisji gazów cieplarnianych lub innych substancji w sposób, który zapewni Polsce wywiązanie się z zobowiązań unijnych i międzynarodowych oraz umożliwi optymalizację kosztową redukcji zanieczyszczeń. Zapleczem merytorycznym, który wykonuje zadania związane z zarządzaniem emisjami, jest Krajowy Ośrodek Bilansowania i Zarządzania Emisjami (KOBiZE), którego zadania również wypełnia Instytut Ochrony Środowiska w Warszawie. Docelowo zadania KASHUE i KOBiZE będą wykonywane przez jedną jednostkę organizacyjną. W ramach swoich zadań KOBiZE będzie:

- wykonywał zadania związane z funkcjonowaniem krajowego systemu bilansowania i prognozowania emisji, w tym prowadził krajową bazę o emisjach gazów cieplarnianych i innych substancji,
- prowadził krajowy rejestr jednostek Kioto,

- opiniował wnioski o wydanie listu popierającego oraz wniosków o wydanie listu zatwierdzającego realizację projektów wspólnych wdrożeń na terytorium RP,
- prowadził wykaz projektów wspólnych wdrożeń na terytorium RP posiadających listy popierające lub listy zatwierdzające,
- sporządzał raporty i prognozy dotyczące wielkości emisji,
- opracowywał metodyki ustalania wielkości emisji dla poszczególnych rodzajów instalacji lub aktywności oraz metodyki wyznaczania wskaźników emisji na jednostkę wyprodukowanego towaru, zużytego paliwa lub surowca.

Powstanie krajowego systemu bilansowania i prognozowania emisji w sposób kompleksowy rozwiązuje kwestie systemu zbierania, gromadzenia, przetwarzania, prognozowania i raportowania informacji o wielkościach emisji zanieczyszczeń wprowadzanych do powietrza i stanowi narzędzie do zarządzania emisjami. W ramach krajowego systemu od 2010 roku będą gromadzone, przetwarzane, szacowane, prognozowane, bilansowane i zestawiane informacje o emisjach, w tym informacje w zakresie:

- wielkości emisji gazów cieplarnianych i innych substancji wprowadzanych przez podmioty korzystające ze środowiska do powietrza,
- wielkości produkcji oraz charakterystyki surowców i paliw towarzyszących tym emisjom,
- środków technicznych mających na celu zapobieganie lub ograniczanie emisji,
- wielkości emisji zredukowanej i unikniętej,
- planowanych terminów uruchomienia nowych przedsięwzięć,
- aktywności związanych z prowadzeniem działalności przemysłowej, transportem, rolnictwem, leśnictwem i usługami,
- prognoz zmian aktywności dla poszczególnych sektorów gospodarki.

Stworzenie nowego systemu wymaga rozwiązania wielu kwestii. Należy przede wszystkim rozstrzygnąć, które zanieczyszczenia są charakterystyczne dla poszczególnych rodzajów aktywności, a w związku z tym - które należy bilansować. Konieczne będzie pilne ujednoczenie sposobu bilansowania emisji dla poszczególnych branż poprzez opracowanie spójnych, jednolitych metodyk pomiarowych i ustalania wielkości emisji dla poszczególnych rodzajów instalacji lub aktywności oraz ustanowienie metodyk wyznaczania wskaźników emisji na jednostkę wyprodukowanego towaru, zużytego paliwa lub surowca.

KOBiZE prowadzi już krajowy rejestr jednostek Kioto. Jednostki Kioto mogą być obecnie sprzedane w ramach transakcji między państwami, a pozyskane środki będą wykorzystywane na przedsięwzięcia przynoszące efekty w postaci dalszej redukcji gazów cieplarnianych oraz innych zanieczyszczeń. W KOBiZE będą rejestrowane efekty takich przedsięwzięć

i uwzględniane w przygotowywanych bilansach oraz prognozach emisji zanieczyszczeń. KOBiZE będzie również sporządzał zestawienia informacji i raportów na potrzeby:

- statystyki publicznej,
- systemu opłat za wprowadzanie gazów lub pyłów do powietrza,
- systemu bilansowania emisji gazów cieplarnianych,
- systemu bilansowania i rozliczania wielkości emisji dwutlenku siarki i tlenków azotu dla dużych źródeł spalania,
- sprawozdawczości w ramach wspólnotowego systemu handlu uprawnieniami do emisji gazów cieplarnianych,
- bieżącej oceny jakości powietrza, w tym analiz modelowych.

W ten sposób wszystkie wielkości emisji gazów cieplarnianych i innych substancji będą spójne i kompletne, zarówno te zestawiane w ramach krajowych obowiązków, jak również w ramach UE i międzynarodowych.

Spis treści

<i>Wprowadzenie</i>	10
1. <i>Podstawy prawne</i>	16
2. <i>Opis instalacji technologicznych wchodzących w skład koksowni</i>	25
3. <i>Uwolnienia zanieczyszczeń do powietrza</i>	30
3.1 <i>Identyfikacja źródeł uwolnień zanieczyszczeń do powietrza z instalacji koksowniczej</i>	30
3.2 <i>Opis i weryfikacja stosowanych obecnie metod mierzenia emisji zanieczyszczeń oraz wybór i uzasadnienie metod zalecanych dla substancji, które są uwalniane z instalacji koksowniczych i powinny być monitorowane w ramach E-PRTR</i>	34
3.3 <i>Zestawienie zalecanych wskaźników emisji zanieczyszczeń z instalacji koksowniczych</i>	43
3.4 <i>Wytyczne do sporządzenia rocznego sprawozdania w ramach E-PRTR</i>	79
3.5 <i>Przykład określenia ilości uwalnianego zanieczyszczenia do powietrza na potrzeby sprawozdawczości E-PRTR</i>	82
4. <i>Uwolnienia do wody i transfer zanieczyszczeń zawartych w ściekach poza miejsce powstania</i>	92
4.1 <i>Opis metod wyznaczania wielkości emisji poszczególnych zanieczyszczeń objętych E-PRTR odprowadzanych do wód z instalacji koksowniczych</i>	94
4.2 <i>Wytyczne do sporządzania rocznego sprawozdania w ramach E-PRTR</i>	105
4.3 <i>Przykład określenia ilości uwalnianego zanieczyszczenia do wód na potrzeby sprawozdawczości E-PRTR</i>	109
5. <i>Transfer odpadów</i>	112
5.1 <i>Odpady niebezpieczne</i>	114
5.2 <i>Odpady inne niż niebezpieczne</i> :	119
5.3 <i>Ewidencja odpadów</i>	125
<i>Literatura</i>	128
<i>ZAŁĄCZNIK 1. Emisja do powietrza – zestawienie norm</i>	132
<i>ZAŁĄCZNIK 2. Emisja do wód – zestawienie norm</i>	141

Wprowadzenie

Podjęając decyzję o przygotowaniu Przewodnika zespół autorski musiał jasno sprecyzować zarówno zakres opracowania jak i jego formę. Oba te elementy są integralnie związane z celami, jakim ma służyć to wydawnictwo. Przewodnik został pomyślany jako podręcznik przeznaczony do bieżącego i regularnego stosowania w pierwszym rzędzie przez służby koksowni, a ponadto przez wszystkich (co obejmuje zarówno osoby fizyczne jak i instytucje) zainteresowanych praktyczną stroną realizacji zapisów wynikających z Rozporządzenia E-PRTR. W założeniu Przewodnik – poza sferą czysto użytkową - winien zmuszać do przemyśleń, refleksji oraz środowiskowej wymiany informacji. Powinien być materiałem żywym, co w konsekwencji w sposób naturalny doprowadzi po kilku latach do jego uaktualnienia. Kolejna edycja Przewodnika będzie, zatem musiała być uzupełniona o zaktualizowane nowe dane pomiarowe, a także zebrane uwagi i komentarze odbiorców.

Należy jednocześnie pamiętać, że dla tak trudnej z punktu widzenia emisyjności branży nie mamy w praktyce wzorców podobnych opracowań w Polsce. W tej sytuacji koksownie i służby ochrony środowiska często zdane są wyłącznie na siebie, własne doświadczenia i intuicję. Autorzy Przewodnika podjęli zatem próbę uporządkowania i zintegrowania danych oraz opinii eksperckich w tym zakresie. Przewodnik, w przeciwieństwie do wielu opracowań naukowych, które zwykle mnożą pytania, powinien dawać jasne i precyzyjne odpowiedzi.

Przed rozpoczęciem właściwej lektury pragniemy przedstawić czytelnikom bazowe założenia, na których oparto Przewodnik. Założenia te pozwolą lepiej zrozumieć i zinterpretować konkretne zapisy umieszczone w Przewodniku. Założenia te zostały ujęte w poniższych 10 punktach.

1. **Rozsądek przy podejściu do kosztów monitorowania emisji.** Każda koksownia objęta jest systemem E-PRTR. Stoimy na gruncie obowiązującego prawa, a koksownie objęte systemem muszą spełniać wszystkie ustawowe wymagania. Spełnienie obowiązku ustawowego nie może prowadzić jednakże do sytuacji, w której „koksownia jest przy nadmiernie rozbudowanym laboratorium” - to nie jest logiczne i stoi w sprzeczności z duchem stosownych Dyrektyw. Nie do przyjęcia jest sytuacja, w której koszty monitorowania emisji są niewspółmiernie wysokie w stosunku do osiągniętych efektów środowiskowych.
2. **Odpowiedzialność Operatora Instalacji.** Za raportowanie bezwzględnie odpowiada operator instalacji. Jakikolwiek dane czy też procedury zebrane poniżej nie zwalniają operatora z konieczności krytycznego podejścia do propozycji zawartych w Przewodniku - w tym zwłaszcza wartości wskaźników emisyjnych. Podobnie jak to

jest z zagranicznymi źródłami literaturowymi – także danych zestawionych w Przewodniku nie można stosować bezkrytycznie. Często pochodzą one z pojedynczych pomiarów wykonywanych przez jednostki naukowe stosujące nieznaną procedurę pomiarową (należy pamiętać, że uczelnie wyższe zazwyczaj nie posiadają wdrożonych systemów akredytacji).

3. **Zgodność z zaleceniami Komisji Europejskiej (KE).** Przewodnik został oparty na wytycznych dotyczących wdrażania Europejskiego Rejestru Uwalniania i Transferu Zanieczyszczeń. Koksownia pod względem emisyjnym jest obiektem złożonym. Zidentyfikowanie wielu źródeł i wielu emitowanych zanieczyszczeń jest zagadnieniem trudnym i dyskusyjnym. Problematyczną kwestią jest monitorowanie emisji wszystkich zanieczyszczeń wyszczególnionych w Rozporządzeniu E-PRTR. Stawiamy, zatem pytanie: jak szeroko rozbudowany monitoring jest w rzeczywistości niezbędny. W tej sytuacji konieczne są liczne uproszczenia. Przyjmując wiedzę i doświadczenie ekspertów KE, w Przewodniku opieramy się w tym względzie na ich zaleceniach, lecz nie w sposób bezkrytyczny.
4. **Koncentracja na głównych zanieczyszczeniach.** Przy opracowaniu Przewodnika kierowano się zasadą: „im większa/groźniejsza emisja – tym więcej uwagi jej poświęcamy”. Podejście takie jest zgodne z powszechnym odbiorem zagadnień ochrony środowiska naturalnego i zdrowia populacji, polegającym na koncentrowaniu wysiłków na zagadnieniach kluczowych. Zanieczyszczeniom emitowanym z instalacji koksowniczej w skali wielkotonażowej oraz substancjom powszechnie uznawanym za wysoce szkodliwe w Przewodniku poświęcono najwięcej miejsca. Podejście powyższe nie stoi w sprzeczności z koniecznością zgodnego z prawem monitorowania emisji innych zanieczyszczeń.
5. **Ostrożnie z nieuprawnionymi uproszczeniami.** W Przewodniku nie zamierzamy „chować głowy w piasek”. Nie możemy dawać podstaw do powstania sytuacji, w której polskie koksownie „niczego nie wykazują” w swoich raportach emisyjnych i tym samym są najczystsze w Europie. Takie działania nie mają podstaw merytorycznych, a „dobre samopoczucie koksowni” może mieć krótkie nogi - zwłaszcza w świetle zapowiadanych działań kontrolnych Komisji Europejskiej.
6. **Najważniejszy jest pomiar.** Docelowo kontrola emisji zanieczyszczeń winna być oparta na stosownych pomiarach, ale tylko takich, które są wiarygodne. Zasada ta narzuca korzystanie z usług laboratoriów akredytowanych lub, co najmniej legitymować się stosownymi międzylaboratoryjnymi badaniami porównawczymi. Dla instalacji koksowniczej najkorzystniejszym jest dysponowanie wynikami pomiarów

wykonywanych regularnie na własnym obiekcie. Stan taki wielokrotnie stoi jednak w sprzeczności z zapisami punktu pierwszego. W tej sytuacji lepiej opierać się na współczynnikach wyznaczonych raz dla własnej instalacji (pamiętając, że są one reprezentatywne tylko w chwili wyznaczania). Należy pamiętać, że błędy przy szacowaniu poziomu emisji mogą być stosunkowo duże, a zatem zawsze lepiej stosować własne współczynniki emisyjne niż literaturowe.

7. **Szacowanie poziomu emisji to ostateczność.** Gdy koksownia nie dysponuje wynikami własnych pomiarów emisyjnych, to skąd ma brać wiarygodne wskaźniki emisji dla własnej instalacji? Pozostaje tylko literatura, a i tak trzeba ją analizować bardzo krytycznie. W tym miejscu przydatnym materiałem staje się nasz Przewodnik jako materiał służący pomocą. Jednakże należy pamiętać, że nawet najlepsze wskazówki nie zastąpią krytycznej analizy poziomów emisji zanieczyszczeń prowadzonych dla konkretnej instalacji. Ostatecznie - to tylko operator instalacji, znając wszystkie detale i uwarunkowania w skali całego roku, może w sposób wiarygodny przeprowadzić oszacowanie.
8. **Przed wszystkim powietrze.** W Przewodniku przeanalizowano emisję do powietrza, do wód oraz zagadnienia związane z gospodarką odpadami. Wszystkie te zagadnienia są ważne, lecz zdaniem autorów kluczowe i największe problemy występują przy emisji do powietrza. W tym miejscu należy wspomnieć o problemach związanych z doбором odpowiednich metodyk pomiarowych – należy pamiętać, że nie wszystko można łatwo i wiarygodnie zmierzyć. Emisja zanieczyszczeń do powietrza stanowi też największy problem w społecznym postrzeganiu branży. W obszarze tym jest najwięcej do zrobienia. Działania w tym zakresie nie będą z kolei realizowane bez siły napędowej w postaci raportowania o emisjach, a następnie skutecznego egzekwowania zapisów ustawowych. Nasz Przewodnik oferuje pomoc w tym zakresie już dzisiaj, oczekując na jej efekty w skali wieloletniej.
9. **Zajmujemy się tylko koksownią.** W Przewodniku podjęto analizę tylko dla zanieczyszczeń i węzłów technologicznych, które są charakterystyczne dla produkcji koksu. Autorzy mają pełną świadomość, że w szeregu koksowni eksploatowane są także inne instalacje powodujące emisje, lecz w sposób planowy nie stanowią one przedmiotu poniższego opracowania. Autorzy pozostają w przeświadczeniu, że w Polsce w najbliższych latach powstaną podobne przewodniki, jako materiały wspierające dla innych branż - tak jak to się stało w przypadku dokumentów BREF.
10. **Przewodnik to dzieło praktyków.** Jako zespół autorski, działając w najlepszej wierze opracowaliśmy poniższą monografię korzystając nie tylko z dostępnych danych

literaturowych, wyników wielu własnych kampanii pomiarowych, lecz również z wieloletniego doświadczenia technologicznego poszczególnych koksowni. Działania polegające na ciągłej wymianie informacji pomiędzy operatorami są zalecane w zapisach Dyrektywy w sprawie emisji przemysłowych. Przewodnik nie jest dziełem idealnym, niemniej został opracowany zgodnie z najlepszym stanem wiedzy w swojej dziedzinie.

Kierując się powyższymi przesłankami opracowano materiał, który w pierwszym rzędzie ma wspierać operatora instalacji koksowniczej w wypełnianiu jego ustawowych powinności. W Przewodniku przedstawiono szereg przykładowych obliczeń emisji wychodząc z założenia, że dla praktycznego stosowania najlepszym rozwiązaniem jest przytoczenie odpowiedniego przykładu. Poniżej sygnalizujemy kilka wybranych zagadnień, które mogą wzbudzać kontrowersje podczas stosowania Przewodnika:

- W wielu punktach Przewodnika, w szczególności tam, gdzie występują opisy emisji niezorganizowanej, zestawiono propozycje zastosowania metody szacowania poziomu emisji. Dotyczy to zwłaszcza miejsc i substancji, dla których stosowny pomiar jest utrudniony technicznie, kosztowny lub mało wiarygodny w sytuacji, gdy wykonywany jest pojedynczo (trzeba pamiętać, że dla większej liczby powtarzanych pomiarów mamy do czynienia z liniowo narastającymi kosztami). Zagadnienie to jest zwłaszcza istotne w przypadku emisji do powietrza.
- Rekomendowane w Przewodniku wartości jednostkowych wskaźników emisji zanieczyszczeń w wielu przypadkach charakteryzują się bardzo dużym zakresem zmienności (pomiędzy dolną i górną wartością zakresu). W większości przypadków tak przyjęte rozwiązanie jest w pełni uzasadnione technologicznie (zastosowanie różnych rozwiązań). Pozostałe przypadki związane są z istotnymi różnicami w stanie technicznym obiektów. Należy w tym miejscu jednoznacznie podkreślić, że różnice w jednostkowych poziomach emisji potwierdzone w powszechnie uznanej literaturze światowej często przekraczają dwa a nawet trzy rzędy wielkości (zwłaszcza w przypadku substancji występujących w stężeniach śladowych).
- W przypadku emisji do wód, gdzie zazwyczaj miejsce emisji jest dobrze zdefiniowane, a pomiary stężeń nie budzą większych problemów technicznych, zagadnienie szacowania emisji w praktyce dotyczy tylko substancji śladowych, w stosunku do których, istnieją poważne rozbieżności stanowisk ekspertów, co do zasadności ich monitorowania w przypadku instalacji koksowniczej.

- W przypadku gospodarki odpadami Przewodnik zaleca podejście zgodne z praktyką stosowaną w koksowniach UE i prawem polskim. W odpowiednim rozdziale Przewodnika podano orientacyjne dane w zakresie ilości i rodzajów odpadów generowanych w instalacji koksowniczej. Celem takiego podejścia jest umożliwienie operatorowi instalacji przeprowadzenia jakościowej oceny własnej instalacji na tle europejskiej praktyki koksowniczej.

1. Podstawy prawne

Zgodnie z Ustawą „Prawo Ochrony Środowiska” (POŚ) [1] został utworzony Krajowy Rejestr Uwalniania i Transferu Zanieczyszczeń, będący elementem Europejskiego Rejestru Uwalniania i Transferu Zanieczyszczeń, o którym mowa w rozporządzeniu (WE) nr 166/2006 (zwanym dalej rozporządzeniem E-PRTR) [2]. Od roku 2007r. wszystkie koksownie (jako wymienione w załączniku I pod nazwą *Piece koksownicze*) podlegają sprawozdawczości w ramach wyżej wymienionego rozporządzenia. Zgodnie z nim koksownie winny monitorować poziomy uwolnień i transferu do powietrza, wód i gleby wszystkich zanieczyszczeń określonych w Rozporządzeniu E-PRTR, a w swojej sprawozdawczości umieszczać jedynie te zanieczyszczenia, których poziom uwolnień lub transferu przekracza wartości progowe określone w załączniku nr II. Większość koksowni, zgodnie z posiadanymi Pozwoleniami Zintegrowanymi, było zobowiązanych do roku 2007 do śledzenia emisji do powietrza dla 12 -16 substancji (w zależności od koksowni). Koksownie w indywidualnych Pozwoleniach Zintegrowanych mają określony rodzaj i dopuszczalną wielkość emisji zanieczyszczeń (emisja zorganizowana). W rozporządzeniu E-PRTR określono 60 substancji uwalnianych do powietrza jednakże tylko 22 z nich zostały uznane przez ekspertów UE za charakterystyczne dla procesu produkcji koksu. Obecnie, krajowe koksownie wykazują dane o wielkości emisji wg następujących uregulowań prawnych:

- zgodnie z art. 287 POŚ [1], podmiot korzystający ze środowiska powinien prowadzić aktualizowaną co pół roku ewidencję m.in.: o ilości i rodzajach gazów lub pyłów wprowadzanych do powietrza oraz danych, na podstawie których określono te ilości (wyniki pomiarów, atesty i karty wyrobów, materiałów, stosowanych paliw, surowców itp.),
- zgodnie z Ustawą z 29 czerwca 1995 r. o statystyce publicznej [3] koksownie są m.in.: zobowiązane do przekazywania rocznego sprawozdania o emisji zanieczyszczeń powietrza oraz o stanie urządzeń oczyszczających, w terminie do dnia 31 stycznia następującego po danym roku sprawozdawczym,
- zgodnie z art. 236 b POŚ [1], prowadzący instalację, obejmującą co najmniej jeden z rodzajów działalności określonych w załączniku nr I do rozporządzenia 166/2006, w terminie do dnia 31 marca roku następującego po danym roku sprawozdawczym, przekazuje do wojewódzkiego inspektora ochrony środowiska sprawozdanie zawierające dane o przekroczeniu obowiązujących wartości progowych dla uwolnień i transferów zanieczyszczeń oraz transferów odpadów określonych w rozporządzeniu 166/2006. Wojewódzki inspektor ochrony środowiska ocenia jakość dostarczonych

przez prowadzących instalacje danych, w szczególności pod względem ich kompletności, spójności i wiarygodności.

Ponadto, zgodnie z zapisami Ustawy o systemie zarządzania emisjami gazów cieplarnianych i innych substancji [4], koksownie będą od 2011r. zobowiązane sporządzać raport o wielkości emisji (zgodnie z załącznikiem do Ustawy, w którym wymieniono 65 substancji wprowadzanych do powietrza) i przysyłać go do końca lutego do KOBiZE.

W świetle przedstawionych powyżej faktów należy stwierdzić, że koksownie są zobowiązane do stałego monitorowania i okresowego raportowania poziomów emisji szeregu substancji, co przy braku wielu metodyk pomiarowych jest obowiązkiem uciążliwym oraz niezwykle kosztownym.

Celem opracowania niniejszego przewodnika jest prezentacja stanu obecnego w zakresie emisyjności źródeł uwolnień i transferu zanieczyszczeń do środowiska z koksowni oraz wskazanie zaleceń związanych z określaniem wielkości emisji na potrzeby raportowania w ramach E-PRTR.

Przy opracowywaniu Przewodnika dokonano przeglądu obecnie stosowanych metodyk określenia poziomów zanieczyszczeń, analizy otrzymanych od koksowni materiałów z zakresu wprowadzania zanieczyszczeń do środowiska, pozycji literaturowych krajowych i zagranicznych oraz dostępnych i wiarygodnych wyników pomiarów. W szczególności wykorzystano następujące materiały:

- raporty z badań przeprowadzonych pomiarów w koksowniach,
- pozwolenia zintegrowane krajowych koksowni,
- zbiorcze zestawienia informacji z krajowych koksowni o zakresie korzystania ze środowiska oraz o wysokości należnych opłat za rok 2007 i 2008,
- publikacje krajowe z zakresu omawianej problematyki [5], [6],
- wybrane publikacje zagraniczne omawiające przedmiotowe zagadnienia [7], [8], [9].

W tabelicy nr 1 zestawiono wykaz **zanieczyszczeń wprowadzanych do powietrza**, właściwych dla koksowni, określonych w „Wytycznych dotyczących wdrażania Europejskiego Rejestru Uwalniania i Transferu Zanieczyszczeń”[10]. Wykaz zanieczyszczeń jest zestawiony wraz z określonymi wartościami progowymi, których przekroczenie zobowiązuje koksownie do zgłoszenia do Głównego Instytutu Ochrony Środowiska (GIOŚ) wartości danego uwolnienia lub transferu substancji zanieczyszczającej oraz sposobu określenia tej wartości.

Tablica 1. Wykaz zanieczyszczeń uwalnianych do powietrza określonych w Rozporządzeniu E-PRTR i zalecanych do monitorowania dla instalacji koksowniczych [2][10]

Lp.	Rodzaj zanieczyszczenia	Pozycja z listy wg [2]	Wartość progowa dla uwolnień [kg/rok]
1.	metan (CH ₄)	1	100 000
2.	tlenek węgla (CO)	2	500 000
3.	ditlenek węgla (CO ₂)	3	100 000 000
4.	amoniak (NH ₃)	6	10 000
5.	niemetanowe lotne związki organiczne (NMLZO) (ang.NMVOC ¹)	7	100 000
6.	tlenki azotu (NO _x /NO ₂)	8	100 000
7.	tlenki siarki (SO _x /SO ₂)	11	150 000
8.	arsen i jego związki (jako As)	17	20
9.	kadm i jego związki (jako Cd)	18	10
10.	chrom i jego związki (jako Cr)	19	100
11.	miedź i jej związki (jako Cu)	20	100
12.	rtęć i jej związki (jako Hg)	21	10
13.	nikiel i jego związki (jako Ni)	22	50
14.	ołów i jego związki (jako Pb)	23	200
15.	cynk i jego związki (jako Zn)	24	200
16.	dioksyny ² +furany ³ (PCDD+PCDF)(jako TEQ ⁴)	47	0,0001
17.	antracen (C ₁₄ H ₁₀)	61	50
18.	benzen (C ₆ H ₆)	62	1000
19.	naftalen (C ₁₀ H ₈)	68	100
20.	wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA; PAH) (benzo(a)piren, benzo(b)fluoranten, benzo(k)fluoranten, indeno(1,2,3-cd)piren)	72	50
21.	cyjanowodór (HCN)	85	200
22.	pył zawieszony (PM 10) ⁵	86	50 000

¹ non-methane volatile organic compounds (NMVOC)

² polichlorowane dibenzo-p-dioksyny (PCDD)

³ polichlorowane dibenzofurany (PCDF)

⁴ równoważnik toksyczności - toxic equivalent (TEQ)

⁵ particulate matter – 10µm

Analiza technologii produkcji koksu wskazuje na możliwość uwalniania do powietrza siarkowodoru (H_2S). Substancja ta jest charakterystyczna dla procesu pirolizy węgla i bilansowana przez koksownie w systemie opłat środowiskowych.

Od szeregu lat koksownie monitorują emisje pyłu całkowitego do powietrza zarówno jako emisję zorganizowaną jak i niezorganizowaną. Emisja pyłu całkowitego jest ściśle związana z poziomami emisji innych zanieczyszczeń, np. metali ciężkich i WWA.

Obu powyższych zanieczyszczeń nie umieszczono w tabelicy 1 oraz nie określono dla nich wartości progu uwolnienia. Zaleca się jednakże, aby operator instalacji włączył powyższe zanieczyszczenia do zakresu monitorowania emisji i stosował w tym celu powszechnie dostępne procedury.

W tabelicy 2 zestawiono wykaz **zanieczyszczeń wprowadzanych do wód**, właściwych dla pieców koksowniczych określonych w „Wytycznych dotyczących wdrażania Europejskiego Rejestru Uwalniania i Transferu zanieczyszczeń”[10].

Uwolnienia zanieczyszczeń, które przekroczyły wartości progowe podane w tabelicach 1 i 2, podlegają obowiązkowi zgłoszenia przez koksownie do GIOŚ w sposób określony w Rozporządzeniu [11].

Tablica 2. Wykaz zanieczyszczeń uwalnianych lub transferowanych do wód określonych w Rozporządzeniu E-PRTR i zalecanych do monitorowania dla instalacji koksowniczych [2][10]

Lp.	Rodzaj zanieczyszczenia	Pozycja z listy wg [2]	Wartość progowa dla uwolnień do wody [kg/rok]
1.	azot ogólny	12	50 000
2.	fosfor ogólny	13	5 000
3.	arsen i jego związki (jako As)	17	5
4.	rtęć i jej związki (jako Hg)	21	1
5.	ołów i jego związki (jako Pb)	23	20
6.	związki halogenoorganiczne (jako AOX ¹)	40	1 000
7.	dioksyne+furany (PCDD+PCDF)(jako TEQ)	47	0,0001
8.	pentachlorofenol (PCP)	49	1
9.	benzen	62	200 (jako BTEX*)
10.	etylobenzen	65	200 (jako BTEX*)
11.	di-(2-etyloheksylo) ftalan (DEHP)	70	1
12.	fenole (jako całkowity C)	71	20
13.	wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA; PAH) (benzo(a)piren, benzo(b)fluoranten, enzo(k)fluoranten, indeno(1,2,3-cd)piren)	72	5
14.	toluen	73	200 (jako BTEX*)
15.	ogólny węgiel organiczny (TOC ²), jako całkowity C lub COD ³	76	50 000
16.	ksyleny	78	200 (jako BTEX*)
17.	chlorki (jako całkowity Cl)	79	2 000 000
18.	cyjanki (jako całkowity CN)	82	50
19.	fluorki (jako całkowity F)	83	2 000
20.	fluoranten	88	1
21.	benzo(g, h, i)perylene	91	1

*pojedyncze zanieczyszczenia mają być zgłaszane, jeśli próg dla BTEX (sumaryczny parametr dla benzenu, toluenu, etylobenzenu i ksylenów) zostanie przekroczony.

¹AOX – adsorbowalne organicznie związane chlorowce

²TOC - total organic carbon (ogólny węgiel organiczny – OWO)

³COD – chemical oxygen demand (chemiczne zapotrzebowanie tlenu – ChZT)

Koksownie zgłaszają transfery poza miejsce powstania jakiegokolwiek z zanieczyszczeń określonych w załączniku II do rozporządzenia E-PRTR zawartego w ściekach przeznaczonych do oczyszczenia, dla którego wartość progowa tam określona jest przekroczona. Transfer zanieczyszczeń zawartych w ściekach poza miejsce powstania oznacza przemieszczenie poza granice koksowni zanieczyszczeń zawartych w ściekach przeznaczonych do oczyszczenia, w tym kierowanych do oczyszczalni ścieków. Transfer poza miejsce powstania może być przeprowadzony przez kanał ściekowy lub wszelkimi innymi sposobami, np. za pomocą pojemników lub cystern drogowych. Zgłaszanie powinno być dokonywane zgodnie z załącznikiem III do rozporządzenia E-PRTR, czyli w sposób analogiczny do opisanego powyżej dla uwolnień do wody. W tym przypadku podawana jest zawartość zanieczyszczeń w ściekach surowych wprowadzanych (transferowanych) do innego zakładu (operatora).

Transfer odpadów poza miejsce powstania zgodnie z zapisami rozporządzenia E-PRTR oznacza przemieszczenie poza granicę koksowni odpadów przeznaczonych do unieszkodliwienia lub odzysku. Operatorzy zgłaszają transfery poza miejsce powstania:

- **odpadów niebezpiecznych (ON)** w ilości przekraczających **2 Mg na rok**,
- **odpadów innych niż niebezpieczne (nie-ON)** w ilości przekraczającej **2000 Mg na rok**.

„Odpady” oznaczają dowolną substancję lub przedmiot zdefiniowane w artykule 1 lit. a) dyrektywy Rady 75/442/EWG z dnia 15 lipca w sprawie odpadów [12]. „Odpady niebezpieczne oznaczają dowolną substancję lub przedmiot zdefiniowany w artykule 1 ust. 4 dyrektywy Rady 91/689/EWG z dnia 12 grudnia 1991 roku w sprawie odpadów niebezpiecznych [13]. „Odpady inne niż niebezpieczne” oznaczają dowolne odpady niebędące odpadami niebezpiecznymi. Wszystkie dane muszą być wyrażone w Mg na rok odpadów w stanie roboczym, za pomocą 3 cyfr znaczących. W odniesieniu do wartości progowej, istotna jest suma odpadów transferowanych poza miejsce powstania, niezależnie od tego, czy są one odzyskiwane na terytorium naszego kraju, czy są transferowane do innego kraju. Zgłaszanie wykonuje się zgodnie z załącznikiem III do rozporządzenia E-PRTR. Operatorzy wskazują, czy ilości odpadów zostały zmierzone (np. metoda ważenia), obliczone (np. ze współczynników emisji lub uwalniania) czy oszacowane [10]. W celu określenia, czy zgłaszane dane dotyczące uwolnienia lub transferu zanieczyszczeń poza miejsce powstania są oparte na pomiarze, obliczaniu czy szacowaniu, w wytycznych KE zaproponowano uproszczony system identyfikacji obejmujący trzy kategorie oznaczane kodem literowym, oznaczającym metodykę przyjętą do ustalania danych:

- **Kategoria M:** Dane dotyczące uwolnień są oparte na pomiarach („M” - **measurement**). Konieczne są dodatkowe obliczenia, celem przeliczenia wyników

pomiarów na dane dotyczące rocznych uwolnień. Kod „M” powinien być używany także wówczas, gdy roczne uwolnienie jest określone na podstawie wyników pomiarów krótkoterminowych i punktowych. Kodu „M” używa się wtedy, gdy wielkości uwolnień zakładu są uzyskiwane z wyników bezpośredniego monitoringu poszczególnych procesów technologicznych prowadzonych w zakładzie, na podstawie pomiarów ciągłych lub okresowych stężeń zanieczyszczeń dla danej drogi uwalniania.

- **Kategoria C:** Dane dotyczące uwolnień są oparte na obliczeniach („C” - **calculation**). Kodu „C” używa się wtedy, gdy uwolnienia są oparte na obliczeniach wykorzystujących dane dotyczące działalności (używane surowce, wydajność produkcji itd.) oraz współczynników emisji lub bilansach masy. W niektórych przypadkach można stosować bardziej skomplikowane metody obliczeń, oparte na modelowaniu numerycznym.
- **Kategoria E:** Dane dotyczące uwolnień są oparte na szacowaniu („E” - **estimation**). Kodu „E” używa się wtedy, gdy wobec braku uznanych metod określania emisji bądź wytycznych dobrej praktyki, uwolnienia są określane poprzez najlepsze założenia lub opinie ekspertów.

Gdy całkowita wielkość uwolnienia zanieczyszczeń z danego zakładu jest określana więcej niż jedną metodą oznaczania (np. M, C i E), w zgłoszeniu podaje się wyniki metody, dla której wartość uwolnienia jest największa [10].

Obliczanie emisji z koksowni oparte jest o szereg specyficznych metod wypracowanych w ramach prac badawczych i przy tworzeniu systemu opłat za gospodarcze korzystanie ze środowiska. Krajowe metodologie uwzględniają specyfikę sektora koksowniczego w zakresie wyposażenia technicznego w urządzenia ochrony środowiska, jak też bazy węglowej. Źródłem informacji na temat metodyk obliczeń emisji są:

- Instytuty badawcze (IPIŚ PAN, IChPW).
- Publikacje koksowni w prasie branżowej, raportach z badań i monografiach.
- Krajowe i międzynarodowe agencje, np.: US EPA (United States Environmental Protection Agency), EEA (European Environment Agency), Centrum Inwentaryzacji Emisji IOŚ i inne.
- Organizacje branżowe: CONCAWE (Conservation of Clean Air and Water In Europe), UK Energy Institute (dawniej IP), ECC (European Coke Committee), Techniczna Grupa Robocza ds. Przemysłu Koksowniczego itp.
- Organizacje międzynarodowe, takie jak np. IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change), EMEP (European Monitoring Environmental Program), Bank Światowy.
- Komisja Europejska.

Ogólne metodyki publikowane przez narodowe i międzynarodowe organizacje tylko w ograniczonym zakresie mają bezpośrednie zastosowanie do określania emisji z krajowych instalacji koksowniczych, z uwagi na specyficzny układ technologiczny i odrębną bazę węglową.

W niniejszym przewodniku wzięto pod uwagę tylko takie metodyki, które są obecnie stosowane w krajowym koksownictwie i są opisane w ogólnodostępnych dokumentach. Kryteria wyboru metodyk określania emisji uszeregowano w sposób następujący:

- metodyki opracowane i opublikowane w ramach prac prowadzonych na potrzeby sektora koksowniczego,
- metodyki specyficzne dla wybranych procesów opublikowane przez narodowe i międzynarodowe instytucje publiczne,
- metodyki niespecyficzne dla sektora (ogólne).

W Przewodniku zaproponowano, aby w określaniu wielkości emisji z koksowni stosować następujące kody identyfikujące metody:

- **M** – metoda pomiarowa oparta na obligatoryjnych pomiarach emisji określonych w indywidualnych Pozwoleniach Zintegrowanych, przeliczonych na bazie ujednoczonej metodyki obliczania objętości spalin, dokonywanych okresowo na danym obiekcie,
- **C** – metoda obliczeniowa, stosowana w przypadku posiadania indywidualnych (określonych dla konkretnej koksowni) wskaźników emisji (w dokumencie podano aktualny zakres zmienności – bilans w oparciu o ww. wskaźniki i wielkość produkcji),
- **E** – metoda szacowania, stosowana w przypadku braku indywidualnych wskaźników emisji – w niniejszym przewodniku podana zostanie wartość zalecana przez ekspertów.

Założono, że bilansowanie emisji z instalacji energetycznego spalania paliw dokonywać się będzie wg metodologii opisanej w wytycznych branżowych dla tej grupy instalacji. Ponadto założono, że w przypadku bilansowania emisji dwutlenku węgla stosowane będą metody wynikające z posiadanych uzgodnień w ramach systemu handlu emisjami.

Określone szacunkowo wartości wskaźników emisji do powietrza wynikają z analizy aktualnych danych pomiarowych dotyczących wielkości emisji poszczególnych zanieczyszczeń z określonych operacji technologicznych oraz analizy wskaźników emisji zanieczyszczeń podanych w literaturze krajowej i zagranicznej właściwych dla koksowni.

Zaproponowane w niniejszym opracowaniu procedury obliczeniowe - a w szczególności zakresy wartości wskaźników emisji poszczególnych zanieczyszczeń do powietrza - winny służyć operatorowi instalacji koksowniczej do określania wielkości emisji.

Pomimo faktu, iż procedury te (zakresy zmienności wskaźników) są uniwersalne dla instalacji koksowniczych, należy każdorazowo pamiętać, że konkretne wartości wskaźnika w każdym przypadku są związane z konkretną instalacją. Wyznaczenie wartości wskaźnika dla konkretnej instalacji jest możliwe tylko po przeprowadzeniu obiektywnej i profesjonalnej analizy stanu techniczno-technologicznego obiektu. W przypadku braku wskaźników emisji wyznaczonych dla konkretnej instalacji (konkretnego źródła emisji niezorganizowanej) dopuszcza się wykorzystanie wskaźników emisji z niniejszego Przewodnika, po dokonaniu oceny stanu technicznego poszczególnych elementów instalacji, istotnych z punktu widzenia emisji do powietrza.

Stosowanie procedur i wskaźników w sposób bezkrytyczny jest nieuprawnione i może prowadzić do istotnych błędów w wyznaczaniu wielkości emisji zanieczyszczeń.

2. Opis instalacji technologicznych wchodzących w skład koksowni

W koksowni wyróżnia się kilka oddziałów produkcyjnych, z których każdy realizuje określoną część procesu technologicznego, a mianowicie:

- węglownię,
- piecownię,
- sortownię koksu,
- węgl pochodne.

Węglownia

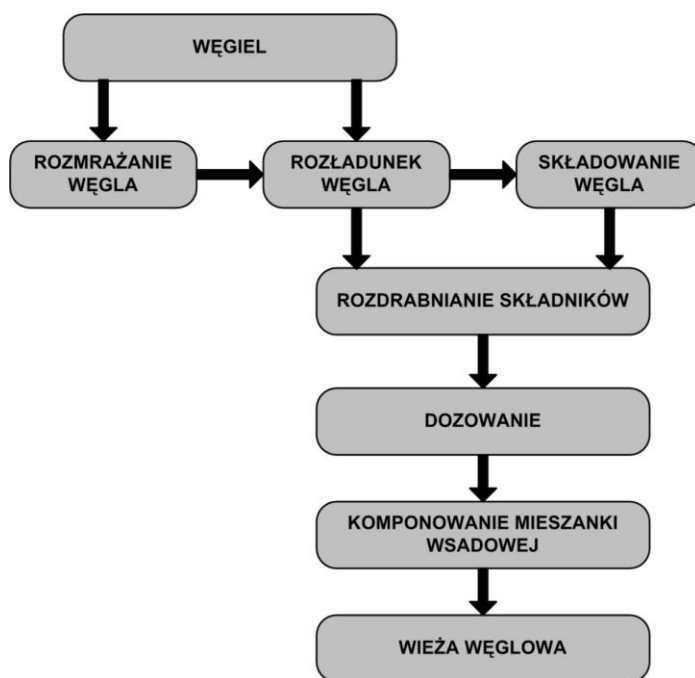
Węglownia jest oddziałem produkcyjnym koksowni, w którym następuje przygotowanie wsadu węglowego do koksowania w baterii koksowniczej. W procesach rozdrabniania, transportu i magazynowania węgla podstawowym powstającym zanieczyszczeniem jest pył węglowy. Proces rozmrażania węgla jest źródłem emisji produktów spalania gazu koksowniczego. W skład węglowni wchodzi urządzenia:

- do rozładunku wagonów i transportu węgla na składowisko,
- do składowania i uśredniania węgla,
- do kruszenia i rozdrabniania węgla,
- do dozowania i mieszania węgla,
- stacje przesypane i pomosty transporterów [6].

Przygotowany w węglowni węgiel transportowany jest do wieży węglowej na baterii koksowniczej a następnie do maszyny wsadowej lub zasypowej. Wszystkie te operacje powodują emisję pyłu [14]. Koksownie ograniczają emisję pyłu stosując odpylanie młynów węglowych. Jako główne źródło emisji z węglowni podano odmrażalnie wagonów, oraz w przypadku zanieczyszczeń pyłowych - proces przygotowania mieszanki węglowej.

Uwaga:

Z uwagi na fakt, że Przewodnik ogniskuje się wyłącznie na emisjach charakterystycznych dla produkcji koksu nie omawiano w nim emisji ze składowiska węgla i koksu. Emisje te dotyczą w pierwszej kolejności pyłu i można je uznać za charakterystyczne dla wielu sektorów przemysłowych. Emisję pyłu ze składowisk paliw stałych można wyznaczać (szacować) ogólnie znanymi sposobami.



Rys. 1 Schemat blokowy oddziału węglowni [6]

Piecownia

Zadaniem piecowni jest produkowanie z mieszanki węglowej koksu o ustalonej jakości.

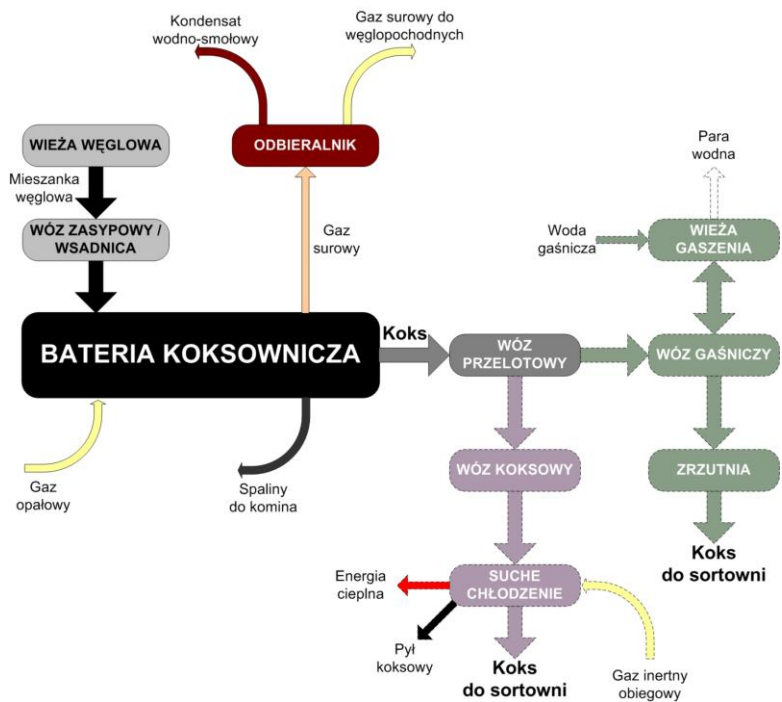
W skład oddziału piecowni wchodzi:

- baterie koksownicze z urządzeniami i budynkami pomocniczymi,
- wieże węglowe,
- maszyny piecowe,
- wieże gaśnicze lub instalacje suchego chłodzenia koksu z urządzeniami dla przyjmowania i transportowania koksu do sortowni.

Proces produkcji koksu składa się z następujących podstawowych operacji technologicznych:

- obsadzania komór koksowniczych mieszanką węglową,
- opalania pieców,
- koksowania mieszanki węglowej,
- wypychania koksu,
- chłodzenia koksu,
- odbioru gazu z komór koksowniczych [14].

Baterie koksownicze stanowią główne źródło emisji zanieczyszczeń. Podczas procesu koksowania występuje ciągła emisja z komina baterii oraz okresowe emisje z operacji wypychania koksu, jego chłodzenia i obsadzania komór. W procesie występuje zarówno zorganizowana jak i niezorganizowana emisja pyłowo-gazowa.



Rys. 2 Schemat blokowy oddziału piecowni [6]



Rys. 3 Bateria koksownicza – strona maszynowa

Sortownia koksu

Sortownia koksu to zespół instalacji i urządzeń służących do transportu i obróbki koksu. Do sortowni koksu należą:

- zrzutnie koksu,
- transportery koksu,
- urządzenia sortujące koksu grubego i drobnego,
- urządzenia załadownicze i wyładownicze,
- urządzenia do mechanicznej stabilizacji koksu,
- urządzenia odpylające (jeżeli sortownia je posiada).

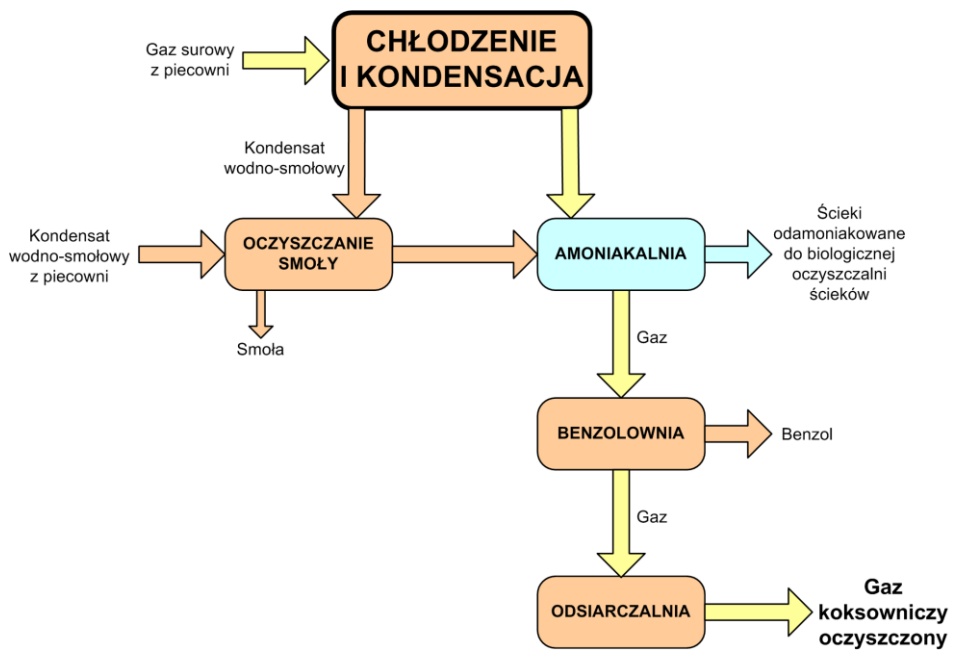
Operacje rozdrabniania i przesiewania koksu prowadzą do powstawania emisji pyłowej [14].

Węglpochodne

Zadaniem oddziału węglpochodnych jest: odbiór surowego gazu koksowniczego z baterii, chłodzenie wstępne gazu i wydzielanie kondensatu wodno-smołowego oraz jego rozdział na smołę surową i wodę amoniakalną, ssanie i tłoczenie gazu, odsmalanie gazu, chłodzenie wtórne gazu, usuwanie amoniaku z gazu z ewentualną produkcją siarczanu (VI) amonu, absorpcja benzolu z gazu i jego desorpcja z oleju płuczkowego, odsiarczanie gazu, przesyłanie gazu do odbiorców własnych i zewnętrznych oraz oczyszczanie wody amoniakalnej. Funkcjonalnym przeznaczeniem oddziału węglpochodnych jest oczyszczanie surowego gazu koksowniczego i ścieków przemysłowych oraz wyodrębnianie produktów pierwotnych w postaci przydatnej do dalszego przerobu lub transportu. W skład oddziału wchodzi:

- węzeł kondensacji i chłodzenia gazu
- amoniakalnia,
- benzołownia,
- odsiarczalnica gazu,
- oczyszczalnia ścieków przemysłowych,
- inne instalacje w zależności od układu technologicznego [6].

Najlepszą obecnie metodą oczyszczania gazu z H_2S i NH_3 (zalecaną zwłaszcza dla dużych koksowni) jest metoda amoniakalna odsiarczania gazu z katalitycznym rozkładem amoniaku (KRA) oraz przetworzeniem siarkowodoru do siarki elementarnej w instalacji Clausa. W procesie odbioru i oczyszczania lotnych produktów koksowania może dochodzić do znacznej emisji zanieczyszczeń do powietrza i do wody, na które składają się między innymi: składniki gazu koksowniczego o różnym składzie w zależności od miejsca jego emisji, amoniak z instalacji wydzielania amoniaku, benzen i jego pochodne z instalacji benzołowni, wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne.



Rys. 4 Przykładowy schemat blokowy oddziału węglpochodnych koksowni [6]



Rys. 5 Oddział węglpochodnych koksowni

3. Uwolnienia zanieczyszczeń do powietrza.

3.1 Identyfikacja źródeł uwolnień zanieczyszczeń do powietrza z instalacji koksowniczej

Głównym źródłem emisji zanieczyszczeń do powietrza z koksowni jest bateria koksownicza. W pierwszym etapie obsadzania komór baterii koksowniczej ma miejsce emisja pyłu oraz emisja składników surowego gazu koksowniczego (emisja niezorganizowana), uwalniających się w czasie odłączenia kolektora rury wznosnej, odprowadzającego gaz do odbieralnika gazu. Emisja pyłu jest zależna od sposobu obsadzania (zasypowego lub ubijanego) i od stosowanej technologii przygotowania wsadu (np. podsuszanie wsadu, brykietowanie). Z kolei operacja olejowania wsadu lub dodawanie środków poprawiających termoplastyczne właściwości wsadu może być przyczyną zwiększonej emisji gazowej. W czasie koksowania węgla w komorze koksowniczej wytwarza się ok. 300-400 m³ gazu koksowniczego na każdy Mg węgla. Gaz jest w całości odprowadzany urządzeniami odciągowymi do oczyszczalni gazu oddziału węglopochodnych. W zależności od stanu technicznego baterii przez nieszczelności baterii koksowniczej (drzwi, otwory technologiczne i nieszczelności obmurza ceramicznego) może być emitowane (emisja niezorganizowana) do atmosfery do 1-5 % wytwarzanego gazu. Baterie koksownicze ogrzewane są przez spalanie gazu koksowniczego lub wielkopieczowego (aktualnie w Polsce tylko koksowniczego) a spaliny są emitowane (emisja zorganizowana) do powietrza poprzez komin opalania. Podczas wypychania koksu z komór, niezorganizowana emisja zanieczyszczeń do powietrza jest zmienna i zależy od stopnia wyprażenia koksu oraz stosowanych rozwiązań technologicznych.

Kolejnym źródłem zorganizowanej emisji zanieczyszczeń jest proces gaszenia koksu. W krajowych koksowniach są stosowane dwie metody chłodzenia koksu: metoda chłodzenia mokra i sucha. Wieża chłodzenia koksu metodą mokrą jest specyficznym źródłem emisji zanieczyszczeń do powietrza. Są z niej emitowane opary oraz stałe, ciekłe i gazowe zanieczyszczenia powietrza, w ilościach i stężeniach zmiennych w czasie. Opary unoszące się ponad wóz gaśniczy i przedostające się do wieży gaśniczej porywają ze sobą drobne frakcje ziarnowe pyłu koksowniczego i inne zanieczyszczenia powstające w procesie chłodzenia koksu [5]. Ilość porywanego pyłu zależy od warunków procesu, właściwości koksu, sposobu wprowadzania wody oraz od zastosowanych urządzeń. W celu zmniejszenia emisji pyłu (koksiku) do powietrza w wieży gaśniczej stosuje się przepływ labiryntowy przez wbudowane tzw. żaluzje lub montując wkładki konfuzorowo-dyfuzorowe, a w nowych rozwiązaniach wypełnienie komórkowe. W procesie suchego chłodzenia koksu, zmniejszenie emisji pyłu do

powietrza jest warunkowane starannym odpylaniem gazów odlotowych [6] oraz kwalifikowanym dopalaniem gazu nadmiarowego. Transport koksu schłodzonego metodą suchą charakteryzuje się większą emisją pyłu w porównaniu do koksu schłodzonego metodą moką. W celu ograniczenia tego zjawiska stosuje się nawilżanie koksu. Operacje rozdrabniania i przesiewania koksu prowadzą do powstawania emisji pyłu. Również magazynowanie koksu na otwartym składowisku może być źródłem pylenia do powietrza.

W procesie odbioru i oczyszczania lotnych produktów koksowania może dochodzić do emisji zanieczyszczeń do powietrza, na które składają się między innymi: składniki gazu koksowniczego o różnym składzie w zależności od miejsca jego emisji, amoniak z instalacji wydzielania amoniaku, benzen i jego pochodne z instalacji benzolowni, wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, a ponadto fenol, siarkowodór oraz produkty spalania nadmiarowego gazu koksowniczego w pochodni gazowej.

Ilość i rodzaj emitowanych zanieczyszczeń zależą głównie od stanu technicznego i stopnia hermetyzacji urządzeń oddziały węglowodopochodnych - jest to przede wszystkim emisja niezorganizowana z nieszczelności przewodów technologicznych, pomp i aparatów oraz z operacji załadunku produktów węglowodopochodnych.

Podczas odzysku produktów węglowodopochodnych ograniczenie ich uwalniania do powietrza można uzyskać poprzez takie działania jak hermetyzacja zbiorników, aparatów, rurociągów i armatury poprzez: odsysanie oparów do kolektora gazu surowego (dyspozycyjność hermetyzacji powyżej 95%), wytworzenie „poduszki” azotowej i skierowanie gazów do gazu koksowniczego (dyspozycyjność hermetyzacji powyżej 95%), zastosowanie dochładzaczy i skraplaczy oparów (dyspozycyjność hermetyzacji powyżej 95%), a także poprzez odizolowanie od gleby zbiorników magazynowych i punktów przeładunkowych substancji niebezpiecznych (100% zabezpieczenia dla zgromadzonych substancji powyżej 1 Mg)[6].

Uwolnienia do powietrza z koksowni w postaci emisji niezorganizowanej

Poniżej przedstawiono wykaz źródeł emisji niezorganizowanej wg oddziałów koksowni, do których zaliczamy węglownię (składowisko węgla), piecownię (emisja przez nieszczelności masywu ceramicznego oraz otwory technologiczne i armaturę baterii), węglowodopochodne (emisja z nieszczelności pomp, zaworów odpowietrzających itp.) i sortownię.

Węglownia:

- przygotowanie wsadu (*pył całkowity, PM10, metale ciężkie*)

Piecownia:

- obsadzanie, koksowanie, wypychanie (*benzen, tlenki azotu, tlenki siarki, pył całkowity, PM10, tlenek węgla, amoniak, cyjanowodór, siarkowodór, substancje smołowe, w tym WWA, NMLZO, metan, metale ciężkie, ditlenek węgla, dioksyne*)

Węgl pochodne:

- kondensacja (*benzen, amoniak, cyjanowodór, NMLZO, siarkowodór, metan*)
- benzolownia, park magazynowy, instalacje przeładunku itd. (*benzen, amoniak, cyjanowodór, NMLZO, siarkowodór*)
- instalacja odsiarczania gazu koksowniczego, katalityczny rozkład amoniaku (*siarkowodór, benzen, amoniak, NMLZO, metan*)
- chłodzenie gazu – emisja czynnika chłodzącego w przypadku jego stosowania w instalacjach chłodniczych (*chlorofluorowęglowodory*)
- oczyszczalnia ścieków (*amoniak, benzen, NMLZO, siarkowodór*)
- spalanie gazu nadmiarowego na pochodni – odpustnica gazu (*PM10, tlenki azotu, tlenki siarki, benzen, siarkowodór, WWA, tlenek węgla, ditlenek węgla, NMLZO, metan*)

Sortownia

- emisja z sortowni przez układy wentylacji grawitacyjnej, załadunek do wagonów, składowisko koksu (*pył całkowity, PM10, metale ciężkie*)

Uwolnienia do powietrza z koksowni w postaci emisji zorganizowanej

Poniżej przedstawiono wykaz źródeł emisji zorganizowanej, rozumianej jako emitory, dla których niezbędne jest uzyskanie w pozwoleniu zintegrowanym (PZ) limitów emisji dla poszczególnych substancji (w nawiasie wykaz emitowanych substancji – nie wszystkie z nich są uwzględniane w aktualnych PZ z uwagi na śladową emisję lub słabe rozpoznanie).

Węglownia

- komin odmrażalni wagonów (*pył całkowity, PM10, tlenki azotu, tlenki siarki, WWA, metan, tlenek węgla, ditlenek węgla*)
- odpylanie młynów węgla i budynku węglowni, przesypów itp. (*pył całkowity, PM10, metale ciężkie*)

Piecownia

- komin instalacji opalania baterii koksowniczej (*pył całkowity, PM10, tlenki azotu, tlenki siarki, benzen, siarkowodór, WWA, tlenek węgla, ditlenek węgla, metale ciężkie, PCDD+PDF, NMLZO, metan*)

- komin odpylania strony koksowej (*pył całkowity, PM10, tlenki azotu, tlenki siarki, benzen, NMLZO, WWA, tlenek węgla, ditlenek węgla, metale ciężkie, amoniak, cyjanowodór*)
- wieża gaśnicza i instalacja suchego chłodzenia koksu (*pył całkowity, PM10, tlenki azotu, tlenki siarki, benzen, NMLZO, siarkowodór, amoniak, WWA, tlenek węgla, ditlenek węgla, metale ciężkie*)

Węgl pochodne

- komin pieca rurowego (*pył całkowity, PM10, tlenki azotu, tlenki siarki, siarkowodór, WWA, tlenek węgla, ditlenek węgla, metale ciężkie, metan*)

Sortownia

- odpylanie sortowni (*pył całkowity, PM10, metale ciężkie*)

3.2 Opis i weryfikacja stosowanych obecnie metod mierzenia emisji zanieczyszczeń oraz wybór i uzasadnienie metod zalecanych dla substancji, które są uwalniane z instalacji koksowniczych i powinny być monitorowane w ramach E-PRTR

Za jakość informacji podawanych w zgłoszeniu do E-PRTR odpowiedzialność ponoszą operatorzy, w szczególności pod względem ich kompletności, spójności i wiarygodności [2]. W celu zapewnienia jakości danych podawanych w zgłoszeniu koksownie mogą uwzględnić informacje podane w dokumencie BREF dotyczącym monitoringu, opracowanym w ramach IPPC. Jeżeli system zapewnienia jakości, np. ISO 9001 lub system zarządzania środowiskowego, np. EMAS lub ISO 14001 bądź inny, podobny system jest już używany przez koksownię, zgłaszanie danych E-PRTR może być uwzględnione w tym systemie, aby pomóc w zapewnieniu najwyższej możliwej jakości danych. Podczas przygotowywania raportów operatorzy są zobowiązani do korzystania z „najlepszych dostępnych danych”.

Kompletność oznacza, że zgłaszane wartości powinny obejmować wszystkie uwolnienia i transfery poza miejsce powstania zanieczyszczeń i odpadów, przekraczające określone w załączniku I rozporządzenia E-PRTR progi wydajności dla instalacji koksowniczych.

Spójność oznacza, że w ciągu kilku lat dane są zgłaszane na podstawie jednoznacznej i jednolitej definicji, sposobów identyfikacji źródeł i wiarygodnych metod określania uwolnień. Spójne raportowanie przez koksownie umożliwi państwom członkowskim prowadzenie ujednoczonej sprawozdawczości w standardowych formatach dla Komisji i EEA. To umożliwi porównywanie zgłaszanych danych z poprzednimi wartościami dotyczącymi uwolnień z koksowni objętych obowiązkiem sprawozdawczości oraz z danymi dla podobnych źródeł w innych krajach. Pod tym względem niezbędne jest konsekwentne stosowanie w każdym państwie członkowskim numerów identyfikacyjnych koksowni, wraz z uwzględnieniem ich zmian.

Wiarygodność oznacza autentyczność, niezawodność, porównywalność i przejrzystość danych. W kontekście rejestrów uwalniania zanieczyszczeń i transferów wiarygodność jest ściśle związana ze spójnością. Jeżeli podejścia oraz źródła danych wykorzystanych do inwentaryzacji będą uznawane za spójne, wtedy użytkownicy będą mieli odpowiedni stopień zaufania do danych dotyczących uwolnień uzyskanych tymi technikami. Poza tym ważne jest, aby informacje podawane w europejskim PRTR były porównywalne, co umożliwi obiektywne i rzetelne porównywanie uwolnień i transferów poza miejsce powstania z różnych koksowni w obrębie kraju lub między różnymi krajami. Wskazanie, czy uwolnienie lub transfer poza miejsce powstania został zmierzony, obliczony czy oszacowany oraz czy dokładna specyfikacja

metod pomiaru i obliczeń została wykorzystana do określenia wielkości uwolnienia lub transferu poza miejsce powstania zapewnia przejrzystość i wiarygodność danych. Właściwe organy mają obowiązek oceny jakości informacji dostarczonych przez operatorów.

W odniesieniu do sektora koksowniczego kategoria bilansowania oparta o pomiary i oznaczana kodem M, dotyczy emitatorów emisji zorganizowanej, dla których w decyzji - Pozwoleniu zintegrowanym określono sposób, miejsce i częstotliwość wykonywania pomiarów. Założono, że do bilansowania emisji wykorzystuje się wyniki pomiarów uzyskanych w wyniku stosowania procedur pomiarowych zgodnych z akredytacją, bazujących na obowiązujących normach lub własnych metodykach badawczych.

3.2.1 Sposoby pomiaru emisji zorganizowanej

Poniżej przedstawiono źródła emisji zorganizowanej (*kominy odprowadzające gazy ze spalania gazu koksowniczego w celach technologicznych, instalacja odpylania strony koksowej, instalacja mokrego i suchego gaszenia koksu*) oraz zanieczyszczenia mogące podlegać bilansowaniu **metodą pomiarową**. Dla źródeł tych istnieją metody referencyjne pomiarów oraz standardowe procedury prowadzenia badań [15].

Stosowane w praktyce i zalecane metodyki pomiarowe

Oznaczanie stężenia i emisji pyłu wraz z parametrami fizyko-chemicznymi gazów

Metoda: zgodnie z normą PN-94/Z-04030/07 [16] oraz Rozporządzeniem Ministra Środowiska z dnia 4 listopada 2008 roku (Dz.U. Nr 206 Poz.1291) [17].

Oznaczanie strumienia objętościowego spalin

Metoda: Pomiar prędkości spalin wykonany jest poprzez określenie punktowych ciśnień dynamicznych w badanym przekroju pomiarowym, zgodnie z normą PN-94z/04030/07 [16] oraz Rozporządzeniem Ministra Środowiska z dnia 4 listopada 2008 roku (Dz.U. Nr 206 Poz.1291) [17].

Oznaczanie stężenia CO_2 , NO , SO_2 , CO , NO_2

Metoda: Metoda pomiarowa z wykorzystaniem FT-IR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy), polega na prześwietleniu próbki multichromatyczną wiązką promieniowania z całego badanego zakresu IR (o widmie ciągłym). Po przejściu tej wiązki przez próbkę interferuje się ją z wiązką z tego samego źródła, która jednak nie przeszła przez próbkę, a widmo "ekstrahuje się", stosując transformację Fouriera zarejestrowanego widma

interferencyjnego. Pomiar wykonuje się zgodnie z normami PN-ISO7935, ISO 12039:2001, EN 14792:2005, ISO 11564:1998, ISO 10849:1996, EN 14791:2005, ISO 7934:1989, ISO 7935:1992, ISO 11632:1998, EN 15058:2004, ISO 12039:2001. Każdy gaz absorbuje promieniowanie o charakterystycznej długości fali, co umożliwia identyfikację związków w mieszaninie. Ilościowa analiza jest możliwa dzięki zależności wielkości absorpcji od stężenia badanego związku chemicznego. Spektrometr FT-IR mierzy jednocześnie w podczerwieni całe spektrum po przejściu promieniowania przez gaz, które następnie jest analizowane przez komputer. W pamięci analizatora znajduje się biblioteka widm referencyjnych dla NO i NO₂, dla których analizator został skalibrowany. Spektrum każdego z pojedynczych gazów kalibracyjnych jest porównywane ze spektrum badanej próbki. W wyniku analizy uzyskujemy stężenia wyrażone w dowolnych jednostkach oraz w formie graficznej.

Analiza składu ziarnowego pyłu

Oznaczanie zawartości wybranych frakcji pyłu wykonywane może być w oparciu o szereg metod bazujących na właściwościach optycznych pyłu, prawie Stokesa lub zjawiskach fizycznych, takich jak grawitacja.

Metoda: Badania składu granulometrycznego próbek pyłu modułowym zestawem (licznik ziaren) pomiarowym opartym na dyfrakcji promieni lasera He – Ne. Oznaczenia wykonuje się w fazie ciekłej stosując jako ciecz dyspersyjną – wodę lub alkohol izopropylowy. Wyniki prezentowane są w formie tabelarycznej oraz graficznej (histogram i rozkład skumulowany). Do standardowych metod należy zaliczyć:

- pomiar grawimetryczny składu frakcyjnego metodą odwirowania – polega na badaniu próbki pyłu rozdzielonej pod wpływem siły bezwładnościowej w spiralnym strumieniu gazu, stosowane są do tego celu wirówki Bahco,
- metody mikroskopowe,
- pomiar grawimetryczny składu frakcyjnego pyłu metodami sedymentacyjnymi.

Mając na uwadze definicję, określającą PM10 (UNECE Task Force on Emission Inventories and Projections) jako cząstki stałe, których ilość jest zmierzona po przejściu zapyłonego gazu przez separator wymiarów o skuteczności 50% i wydzieleniu frakcji poniżej 10 µm średnicy aerodynamicznej, powyższe metody mogą być stosowane w ograniczonym zakresie do czasu wdrożenia w badaniach emisji normy ISO/CD 23210:2005 [18]. Wspomniane metody nie pozwalają na wyznaczenie udziału PM10 w sposób zgodny z tą definicją, gdyż uzyskany rozdział obejmuje prawie 100% udziału każdej badanej frakcji pyłu całkowitego. Obecnie trudno jest określić jak w publikowanych danych dotyczących PM10 wyznaczano jego ilość.

Należy przyjąć, że stosowanie metod oceny udziału PM10 w TSP z wykorzystaniem metody analizy pobranej próbki, opisanymi metodami grawimetrycznymi powoduje przeszacowanie jego zawartości w stosunku do kryterium definicji UNECE.

Oznaczenie stężeń metali w pyłe (As, Cd, Cu, Cr, Hg, Ni, Pb, Zn)

Metoda: Pobór pyłu metodą grawimetryczną, a następnie oznaczenie metodami instrumentalnymi. Badanie próbki w niektórych metodach analitycznych wymaga jej mineralizacji. W praktyce badań zanieczyszczeń emitowanych do atmosfery stosowane są następujące techniki analityczne:

AAS – metoda absorpcyjnej spektrometrii atomowej opartej o zjawisko absorpcji promieniowania elektromagnetycznego przez wolne niezjonizowane i niewzbudzone atomy danego pierwiastka. Wielkość energii pochłoniętego fotonu jest charakterystyczna dla badanego atomu.

ICP-MS – masowa spektrometria o wzbudzaniu plazmowym - wykorzystuje zjawisko separacji jonów poszczególnych pierwiastków poruszających się w polu magnetycznym lub zmiennym polu elektromagnetycznym na jony o określonym stosunku masy do ładunku.

ICP-AES – atomowa emisyjna spektrometria o wzbudzaniu plazmowym – wykorzystuje zjawisko promieniowania fal elektromagnetycznych przez wzbudzone atomy pierwiastków.

XFR - Fluorescencyjna spektroskopia rentgenowska – wykorzystuje promieniowanie wtórne wywołane uprzednim napromienianiem próbki promieniami X lub gamma, których długość jest mniejsza niż długość fal charakterystycznego promieniowania X oznaczanego pierwiastka.

Oznaczenie zawartości metali w pyłe wykonuje się zgodnie z normami: EN 14385:2004, PN-EN 14385:2005, EN 13211:2001, EN 14884:2005.

Oznaczenie lotnych substancji organicznych, benzenu i NMLZO

Metoda: Wariant I - Pomiar in-situ przenośnym chromatografem gazowym z detektorem FID lub PID, Wariant II – Pobór prób do rurek z sorbentem stałym i oznaczenie z wykorzystaniem metod termodesorpcji lub ekstrakcji rozpuszczalnikowej i analiz na chromatografii gazowej lub GC-MS (chromatografia gazowa i spektrometr mas). Oznaczenie zawartości benzenu wykonuje się zgodnie z PN-EN 13649:2005, PN-Z-04016-7:1999 a zawartości NMLZO zgodnie z EN 13649:2001.

Oznaczanie stężenia amoniaku, cyjanowodoru, metanu

Metoda: Metoda pomiarowa FT-IR wykorzystuje zdolność wieloatomowych cząstek gazu do selektywnego pochłaniania promieniowania podczerwonego. Każdy gaz absorbuje promieniowanie o charakterystycznej długości fali, co umożliwia identyfikację związków w mieszaninie. Ilościowa analiza jest możliwa dzięki zależności wielkości absorpcji od stężenia badanego związku chemicznego. Spektrometr FT-IR mierzy jednocześnie w podczerwieni całe spektrum po przejściu promieniowania przez gaz, które następnie jest analizowane przez komputer. W pamięci analizatora znajduje się biblioteka widm referencyjnych, między innymi NH₃, HCN i CH₄, dla których analizator został skalibrowany. Spektrum każdego z pojedynczych gazów kalibracyjnych jest porównywane ze spektrum badanej próbki. Do poboru prób amoniaku stosuje się normę PN-71/Z-04041 a do poboru prób cyjanowodoru normę PN-70/Z-04053.

Oznaczenia zawartości WWA

Metoda: Zasada oznaczenia zawartości WWA obejmuje: pobór par na sorbenty (rurki z wypełnieniem), wydzielenie materiału organicznego metodą ekstrakcji, oczyszczanie analitu oraz analizę ilościową. Próbki przed analizą oczyszcza się metodą chromatografii kolumnowej. Jakościową i ilościową analizę, wykonuje się przy użyciu chromatografu gazowego, cieczowego lub chromatografu gazowego sprzężonego z detektorem masowym. Do ilościowego oznaczenia WWA najczęściej stosuje się metodę z dodatkiem wzorca zewnętrznego. Oznaczanie zawartości WWA wykonuje się zgodnie z ISO 11338-1:2003 i ISO 11338-2:2003 a pobór prób przeprowadza się zgodnie z ISO 11338-1:2003 i ISO 11338-2:2003 oraz PN-Z/04030/07 (normy - ISO 11338-1:2003 do ISO 11338-2:2003).

3.2.2 Sposoby pomiaru emisji niezorganizowanej

Oprócz metod opomiarowania źródeł emisji zorganizowanej, w krajowym koksownictwie stosowane są różnorodne metody opomiarowania wybranych źródeł emisji niezorganizowanej. Metody te są opisane w patentach lub są rozwiązaniami autorskimi w fazie badań, o stosunkowo małej liczbie referencji (udokumentowanych publikacjami o zasięgu międzynarodowym). Metody te mogą być pomocne do weryfikacji indywidualnych wskaźników emisji w metodzie „E”. Z uwagi na obowiązującą w UE zasadę, że wybór metody monitoringu musi być kompromisem między dostępnością, kosztami i przewidywanymi skutkami ekologicznymi emisji, z uwagi na wysokie koszty i stosunkowo małe doświadczenie ekip pomiarowych, stosowalność poniżej opisanych metod jest ograniczona i zalecana jedynie do okresowej weryfikacji wskaźników emisji i oceny efektów ekologicznych zmian w technice i procesach technologicznych. Wykorzystując

wv. metody możliwe jest określanie wskaźników emisji następujących substancji w badanych źródłach:

- pył całkowity
- pył PM10
- arsen, kadm, miedź, chrom, rtęć nikiel, ołów i cynk
- WWA
- antracen, benzen i naftalen
- cyjanowodór, amoniak
- metan
- tlenek i ditlenek węgla
- ditlenek siarki, tlenki azotu
- NMLZO

W praktyce szersze zastosowanie znalazły następujące metody:

- Metoda obudów – (otwory technologiczne)
- Metoda przewodu umownego
- Metody obserwacji czasu i skali dymienia
- Metody teledetekcyjne
- Metody modelowania matematycznego

Poniżej przedstawiono ogólne informacje o wykorzystywanych w kraju metodach pomiarowych [15].

Stosowane w praktyce metodyki pomiarowe

Sposób pomiaru emisji z drzwi baterii koksowniczej po stronie koksowej i maszynowej

W celu wykonania pomiaru niezbędne jest zastosowanie przenośnej obudowy drzwi baterii, wykonanej z tkaniny odpornej na wysokie temperatury, umożliwiającej przepływ gazu wzdłuż drzwi. W górnej części obudowy gaz ujęty jest stalowym kanałem gazowym, w którym przepływ wymuszany jest wentylatorem. Układ pomiarowy zapewnia regulowanie prędkości gazu w zakresie umożliwiającym pomiary stężenia pyłu (ponad 3.8 m/s) oraz zanieczyszczeń gazowych analizowanych m.in. przenośnym chromatografem gazowym i optycznym analizatorem FT-IR [19].

Sposób pomiaru emisji z otworów zasypowych baterii koksowniczej

Pomiar dokonywany jest za pomocą specjalnie skonstruowanego stalowego kanału pomiarowego w kształcie odwróconego lejka o przekroju okrągłym [20]. Kanał ustawia się nad

wybrany zamkniętym otworem zasypowym i przeprowadza pomiar przepływu (za pomocą termoanemometru) oraz pobór próbek (układ, składający się z aspiratora oraz odpowiedniego nośnika na próbki pyłowo-smołowe: filtr z włókna szklanego, sorbent lub ich kombinacja). Pomiaru dokonuje się przez cały cykl koksowania, od zasypu do wypychania komory, na kilku otworach zasypowych jednocześnie.

Metoda oceny emisji przez cały cykl koksowania – metoda „umownego przewodu”

Metoda wykorzystuje zjawisko konwekcji ciepła (masy) z masywu ceramicznego do powietrza, wynikającego z realizacji wysokotemperaturowych procesów w komorze baterii koksowniczej. Ponieważ proces wymaga zapewnienia stałego dopływu ciepła, nad stropem baterii utrzymuje się strefa konwekcyjnego unosu, która w stabilnych warunkach atmosferycznych może być uznana za przewód umowny o powierzchni:

$$F_{up} = l_b \times b_{up}$$

$$b_{up} = a_b + 2 \times h_b \times \operatorname{tg} 5^\circ$$

gdzie:

F_{up} – powierzchnia przewodu umownego [m^2],

l_b – długość baterii [m],

b_{up} – szerokość przewodu umownego [m],

a_b – szerokość baterii [m]

h_b – wysokość baterii [m].

Na ustalonej powierzchni wyznacza się punkty pomiarowe, w których dokonuje się pomiaru prędkości unoszenia strumienia powietrza oraz pobiera próby do badań stężeń substancji zanieczyszczających. Wykonuje się 5 serii pomiarów w punktach rozmieszczonych w osi komór koksowniczych w odległościach, co 1 m. W celu uzyskania wiarygodnych wyników pomiar należy wykonać nad pięcioma losowo wybranymi komorami koksowniczymi. Pomiar prędkości unoszenia wykonuje się anemometrem o zakresie pomiarowym 0,05-5 m/s. Badania należy prowadzić przy temperaturze otoczenia nie wyższej niż 15°C i przy prędkościach wiatru niższych od 0,5 m/s (cisza) [21].

Pomiar emisji z wieży gaśniczej

Wieża gaszenia może być traktowana jako komin i sposób opomiarowania emisji winien bazować na metodach normatywnych, takich jak dla przewodów spalin. Z uwagi na konstrukcje instalacji może wystąpić konieczność zastosowania odstępstw od metody referencyjnej wyboru lokalizacji przekroju pomiarowego. W krajowym koksownictwie stosowane są wieże o przekroju kołowym (żelbetowe) i prostokątnym (drewniane). Pomiar emisji z wieży gaszenia polega na

określeniu ilości opar parowo-powietrznych w czasie cyklu gaszenia, na podstawie pomiaru rozkładu ciśnienia dynamicznego, oraz poborze zanieczyszczeń w warunkach zbliżonych do izokinetycznych, w celu określenia masy emitowanych zanieczyszczeń pyłowo – gazowych [5]. Możliwe jest stosowanie pomiarów bezpośrednich z wykorzystaniem przenośnych analizatorów w przypadku zanieczyszczeń gazowych oraz pobór pyłów i kondensatów do dalszych badań instrumentalnych. Z uwagi na nieustalony przepływ wymagane jest prowadzenie badań w trakcie, co najmniej 5 cykli gaszenia. Pobór pyłu przeprowadzany jest nad wypełnieniem wieży w strefie ustabilizowanego przepływu. Zaleca się pomiar u wylotu wieży w odległości co najmniej 0,5 m od wylotu [22]. Należy zaznaczyć, że pomiar taki jest trudny do wykonania i z uwagi na wielofazowość przepływu może być obarczony dużym błędem.

Metody obserwacji czasu i skali dymienia

Metoda opracowana w Wielkiej Brytanii została przystosowana do warunków polskich w latach osiemdziesiątych XX wieku. Metoda polega na przypisaniu poziomu dymienia określonym operacjom wykonywanym na baterii koksowniczej. Ocena prowadzona jest wizualnie przez odpowiednio przeszkolonych pracowników. Poszczególnym stopniom skali przypisano umowne kryteria dymienia (od 1 do 5) [5]. Metoda obserwacji czasu i skali dymienia jest metodą powszechnie stosowaną w USA. Metoda ta oznaczona jako „Method 303: Determination of visible emissions from by-product coke batteries”. Obecnie metoda wizualnej oceny „dymienia” stanowi element unormowań dla dużej grupy emitorów w tym kominów baterii. Ocena emisji oparta jest o metodę referencyjną EPA nr 9 (Method 9 - Visible Determination of the Opacity of Emissions from Stationary Sources). Korzystając z tej metody opracowano wskaźniki emisji wybranych substancji emitowanych z koksowni ustalając zależność między skalą dymienia a emisją [23]. Zastosowanie tej metody w krajowym koksownictwie wymaga wykonania badań, uwzględniających specyfikę stosowanych baterii, metod opalania i mieszanek wsadowych.

Metody teledetekcyjne

Dynamiczny rozwój technik teledetekcyjnych obserwuje się od początku lat 90-tych, kiedy to w USA ogłoszone zostały poprawki do „Aktu Czystego Powietrza” (Clean Air Act) zawierające wykaz 189 niebezpiecznych zanieczyszczeń powietrza a wraz z nim – warunki kontroli emisji tych zanieczyszczeń. Pojawiło się zapotrzebowanie na stosowanie technik pomiarowych innych niż tradycyjne punktowe, umożliwiających np. oszacowanie stężenia niebezpiecznych zanieczyszczeń powietrza, tzw. HAP (**H**azardous **A**ir **P**ollutants), w smudze gazów po nawietrznej stronie instalacji lub obszarowego źródła emisji. Pomiaru takie umożliwiają elektro-optyczne układy teledetekcyjne ORS (**O**ptical **R**emote **S**ensing). System

ORS umożliwia uzyskanie wyniku pomiaru, często wielu różnych oznaczeń jednocześnie, w ciągu kilku sekund lub minut. Nie wymagają stosowania metod pośrednich związanych z poborem powietrza. Większość układów optycznych wykorzystuje zjawisko absorpcji gazów w ultrafiolecie, światło widzialnym i w podczerwieni. Niektóre z nich mogą pracować również w układzie emisyjnym. Metody te dzielą się na pasywne, w których wykorzystuje się naturalne źródła promieniowania (słońce, promieniowanie nieba) i aktywne, w których stosuje się sztuczne źródła promieniowania. Przy dopracowaniu procedur możliwe jest uzyskanie tą metoda lepszych efektów niż metodą przewodu umownego, a z uwagi na długość ścieżki pomiarowej uzyskiwany poziom detekcji jest jak na metodę spektroskopii promieniowania podczerwonego (IR) bardzo wysoki. Metoda charakteryzuje się wysokimi nakładami inwestycyjnymi i wymaga wysoko wykwalifikowanej obsługi. Obecnie z uwagi na brak w UE przepisów normujących metody prowadzenia pomiarów ORS jest to metoda mogąca być tylko elementem wspomagającym badania i weryfikacje wskaźników emisji. Metodę tę, z uwagi na rozwój technik teledetekcyjnych należy uznać za perspektywiczną [24]. Metody teledetekcyjne w Polsce nie są rutynowo stosowane, jakkolwiek dostępny jest sprzęt i metodyka takich badań opracowana w ramach prac badawczych [25].

Metody modelowania matematycznego

Metody modelowania matematycznego bazują na założeniu, że stężenie w punkcie pomiarowym jest wprost proporcjonalne do wielkości emisji ważonej funkcji transmisji, która jest zależna od parametrów emisji ze źródła, warunków dyfuzyjnych wynikających ze stanu termodynamicznego atmosfery i topografii terenu. W praktyce wykorzystywane są modele o różnym stopniu złożoności, w zależności od zasobu danych pomiarowych możliwych do wykorzystania do ich weryfikacji. W praktyce koksowniczej od ponad 30 lat stosowano modele do ustalania tzw. dopuszczalnej wielkości emisji z instalacji [26] [27] [28]. Zastosowanie modeli doczekało się rozwiązań normatywnych i w chwili obecnej dostępna jest norma: PN-EN 15445:2008(U) [29]. Norma ta wymaga implementacji (badań na obiektach rzeczywistych) do warunków krajowego sektora koksowniczego.

3.3 Zestawienie zalecanych wskaźników emisji zanieczyszczeń z instalacji koksowniczych

Poniżej w tablicach zestawiono dane dla zanieczyszczeń emitowanych do powietrza z instalacji koksowniczych. Dla każdej substancji wskazano:

- opis substancji [30, 31, 32, 33, 34],
- toksyczność substancji [30, 31, 32, 33, 34],
- główne źródła emisji [15],
- zakres zmienności poziomu emisji,
- metodę określania emisji [15].

Przy metodzie szacowania obowiązuje następująca formuła określania emisji:

$$M_x = w_{ex} \times M_k$$

gdzie:

M_x – masa wyemitowanej substancji „x” [g/rok],

w_{ex} – szacowany średnioroczny wskaźnik emisji substancji „x” [g/Mg koksu],

M_k – masa koksu suchego wyprodukowanego w instalacji [Mg/rok].

Wyznaczenie wartości wskaźnika emisji dla konkretnej instalacji jest możliwe tylko po przeprowadzeniu obiektywnej i profesjonalnej analizy stanu techniczno-technologicznego obiektu. Stosowanie procedur i wskaźników w sposób bezkrytyczny jest nieuprawnione i może prowadzić do istotnych błędów w wyznaczaniu wielkości emisji zanieczyszczeń. W przypadku braku wskaźników emisji wyznaczonych dla konkretnej instalacji, dopuszcza się wykorzystanie wskaźników emisji niniejszego poradnika, po dokonaniu oceny stanu technicznego poszczególnych elementów instalacji, istotnych z punktu widzenia emisji do powietrza.

Do wyznaczania ilości emitowanej substancji, dopuszczalne jest użycie wskaźników emisji określonych w g/m^3 zużytego gazu opałowego, w g/Mg zużytego wsadu węglowego i w kg/h pracy urządzenia.

W celu ujednoczenia metodyki, w niniejszym opracowaniu zastosowano jednostkę g/Mg koksu suchego.

METAN (CH₄)

<u>opis substancji:</u>	gaz palny, bezwonny, bezbarwny, wybuchowy, gęstość 0,717 kg/m ³ , wartość opałowa 35 897 kJ/m ³ , dolna granica wybuchowości 5% v/v, górna granica wybuchowości 15% v/v, temperatura samozapłonu 537°C
<u>toksyczność:</u>	nie stwierdzono toksycznych właściwości metanu ale gaz ten w wysokich stężeniach może spowodować uduszenie przez wypieranie tlenu z powietrza

główne źródła emisji z instalacji koksowniczej (zalecane do bilansowania):

spalanie paliw - odmrażanie wagonów, piec rurowy, odpustnica gazu

proces wytwarzania koksu - obsadzanie, koksowanie

źródła emisji śladowej z instalacji koksowniczej (zalecane do pominięcia w bilansowaniu):

proces wytwarzania koksu - opalanie

Metody bilansowania emisji metanu zalecane dla instalacji koksowniczej:

Miejsce emisji:	Pomiar „M”	Obliczanie „C”	Szacowanie „E”	
węglownia	Brak uznanych metod monitorowania.	Odmrażanie wagonów ¹⁾ : $M_{CH_4} = W_{E_{WCH_4}} \times m_{CH_4} \times M_p$	-	
piecownia	obsadzanie	Stosować indywidualne wskaźniki emisji dla instalacji ²⁾ : $M_{CH_4} = w_{CH_4} \times M_k$	Stosować wskaźniki emisji w zakresie: 0,1 -10 g/Mg koksu w zależności od wyposażenia technicznego i stanu instalacji ³⁾ .	
	koksowanie	Brak uznanych metod monitorowania.	Stosować indywidualne wskaźniki emisji dla instalacji ²⁾ : $M_{CH_4} = w_{CH_4} \times M_k$	Stosować wskaźniki emisji w zakresie: 0,5 -200 g/Mg koksu w zależności od wyposażenia technicznego i stopnia wyeksploatowania instalacji ⁴⁾ .
	opalanie	Brak uznanych metod monitorowania.	Stosować indywidualne wskaźniki emisji dla instalacji ²⁾ : $M_{CH_4} = w_{CH_4} \times M_k$	Stosować wskaźniki emisji w zakresie: 0 - 200 g/Mg koksu w zależności od stopnia szczelności ceramiki ⁵⁾ .
	wypychanie koksu	Nie dotyczy	Nie dotyczy	Nie dotyczy
	chłodzenie koksu	Nie dotyczy	Nie dotyczy	Nie dotyczy
węgl pochodne	Brak uznanych metod monitorowania.	Piec rurowy ¹⁾ : $M_{CH_4} = W_{E_{R_{CH_4}}} \times m_{CH_4} \times M_p$ Odpustnica gazu ¹⁾ : $M_{CH_4} = W_{E_{OCH_4}} \times m_{CH_4} \times M_p$	-	
sortownia	Nie dotyczy	Nie dotyczy	Nie dotyczy	

Zakres zmienności poziomu emisji: 0,6 – 410 [g CH₄ /Mg koksu]

Uwagi:

- 1) Bilansowanie emisji metanu z niecałkowicie spalonego gazu w palnikach odmrażalni wagonów, pieca rurowego i odpustnicy gazu, gdzie:
WE_{W CH₄} – współczynnik wynikający z założenia, że 1% węglowodorów w gazie nie ulega całkowitemu spalaniu w palnikach odmrażalni wagonów = 0,01 [g/g],
WE_{R CH₄} - współczynnik wynikający z założenia, że 1% węglowodorów w gazie nie ulega całkowitemu spalaniu w piecu rurowym = 0,01 [g/g]
WE_{O CH₄} - współczynnik wynikający z założenia, że 1,5% węglowodorów w gazie nie ulega całkowitemu spalaniu w odpustnicy = 0,015 [g/g]
M_{CH₄} – masa wyemitowanego metanu [g/rok],
m_{CH₄} – udział masowy metanu w spalanej paliwie [g/g],
M_p – masa spalanej paliwy [g/rok],
- 2) Indywidualny wskaźnik emisji metanu dla konkretnej instalacji koksowniczej wyznaczany jest przez podmiot legitymujący się udokumentowanymi kompetencjami i doświadczeniem w przedmiocie. Wskaźnik wyznaczany jest na podstawie przeprowadzonych pomiarów i badań i powinien być okresowo weryfikowany.
W bilansowaniu zmienne oznaczają:
w_{CH₄} – indywidualny wskaźnik emisji metanu z danej operacji [g CH₄/Mg koksu],
M_k – masa koksu wyprodukowanego w instalacji [Mg/rok].
- 3) W ocenie należy uwzględnić wyposażenie instalacji w: inżekcję wodną, kolano przerzutowe dla gazów obsadowych, hermetyzację i odpylanie operacji obsadzania komór. Dla instalacji w pełni wyposażonej w sprawne układy należy przyjąć wartość wskaźnika w dolnym zakresie. Dla instalacji nie w pełni wyposażonych lub niesprawnych (wyeksploatowanych) należy przyjmować wartości wskaźnika powyżej połowy przedziału wartości.
- 4) W ocenie należy uwzględnić stan ceramiki oraz osprzętu baterii. Dla baterii o dobrym stanie ceramiki należy przyjąć wartość wskaźnika w dolnym zakresie. Dla baterii wyeksploatowanych o złym stanie ceramiki należy przyjmować wartości wskaźnika powyżej połowy przedziału wartości.
- 5) W ocenie należy uwzględnić szczelność pionów palnikowych oraz ścian grzewczych. Dla baterii o regularnie wykonywanej konserwacji pionów palnikowych i o szczelnej wymurówce ścian grzewczych należy przyjąć wartość wskaźnika w dolnym zakresie. Dla baterii wyeksploatowanych o nieszczelnych pionach palnikowych i złym stanie ceramiki ścian grzewczych należy przyjmować wartości wskaźnika powyżej połowy przedziału wartości [35].

TLENEK WĘGLA (CO)

opis substancji: gaz łatwopalny, bezbarwny, bezwonny i niedrażniący, temperatura wrzenia: 191,5 °C, dolna granica wybuchowości 12,5% v/v, górna granica wybuchowości 74% v/v, temperatura samozapłonu 620°C

toksyczność: gaz toksyczny, działa toksycznie przez drogi oddechowe, stwarza poważne zagrożenia zdrowia w następstwie długotrwałego narażenia, objawy zatrucia tlenkiem węgla są zależne od stężenia objętościowego w powietrzu, a stężenie śmiertelne w powietrzu wynosi 3,5 g/m³

główne źródła emisji z instalacji koksowniczej (zalecane do bilansowania):

spalanie paliw - odmrażanie wagonów, piec rurowy, odpustnica gazu

proces wytwarzania koksu – obsadzanie, koksowanie, opalanie, wypychanie, chłodzenie koksu

Metody bilansowania emisji tlenku węgla zalecane dla instalacji koksowniczej:

Miejsce emisji:	Pomiar „M”	Obliczanie „C”	Szacowanie „E”	
węglownia	Brak uznanych metod monitorowania.	Odmrażanie wagonów ¹⁾ : $M_{CO} = W_{E_{WCO}} \times W_d \times M_p$	Stosować wskaźniki emisji w zakresie: 0-40 g/Mg koksu w zależności od warunków spalania w instalacji odmrażania ³⁾ .	
piecownia	obsadzanie	Brak uznanych metod monitorowania.	Stosować wskaźniki emisji w zakresie: 1 -70 g/Mg koksu w zależności od wyposażenia technicznego i stopnia wyeksploatowania instalacji ⁴⁾	
	koksowanie	Brak uznanych metod monitorowania.	Stosować wskaźniki emisji w zakresie: 5 -300 g/Mg koksu w zależności od wyposażenia technicznego i stopnia wyeksploatowania instalacji ⁵⁾ .	
	opalanie	Pomiar okresowy lub ciągły, zgodnie z metodyką referencyjną *. Miejsce pomiaru: komin opalania baterii koksowniczej.	Stosować indywidualne wskaźniki emisji dla instalacji ²⁾ : $M_{CO} = w_{CO} \times M_k$	Stosować wskaźniki emisji w zakresie: 300 -1750 g/Mg koksu w zależności od wyposażenia technicznego, stopnia wyeksploatowania instalacji i stopnia wyregulowania pod względem procesu opalania ⁶⁾
	wypychanie koksu	Tylko dla instalacji wyposażonych w odpylanie strony koksowej. Pomiar bezpośredni (ciągły lub okresowy) na wylocie spalin za instalacją *	Stosować indywidualne wskaźniki emisji dla instalacji ²⁾ : $M_{CO} = w_{CO} \times M_k$	Stosować wskaźniki emisji w zakresie: 9 – 100 g/Mg koksu w zależności od wyposażenia technicznego i stopnia wyeksploatowania instalacji ⁷⁾

	chłodzenie koks	<p>Mokre chłodzenie koks: Pomiar bezpośredni (okresowy) zgodnie z metodyką referencyjną*. Miejsce pomiaru: wieża gaszenia</p> <p>Suche chłodzenie koks Pomiar bezpośredni (okresowy) zgodnie z metodyką referencyjną*. Miejsce pomiaru: „zimne świece”</p>	<p>Stosować indywidualne wskaźniki emisji dla instalacji²⁾: $M_{CO} = w_{CO} \times M_k$</p>	<p>Tylko dla mokrego gaszenia koks. Stosować wskaźniki emisji w zakresie: 90 – 800 g/Mg koks w zależności od stanu instalacji chłodzenia koks⁸⁾</p>
	węglowod. pochodne	<p>Piec rurowy - Pomiar bezpośredni (okresowy) zgodnie z metodyką referencyjną*</p> <p>Odpustnica gazu: Brak uznanych metod monitorowania.</p>	<p>Piec rurowy: Stosować indywidualne wskaźniki emisji dla instalacji²⁾: $M_{CO} = w_{CO} \times M_k$</p> <p>Odpustnica gazu: $M_{CO} = w_{CO} \times M_k$²⁾ lub $M_{CO} = WE_{OCO} \times Wd \times M$¹⁾</p>	<p>Stosować wskaźniki emisji w zakresie (łącznie dla pieca rurowego i dla odpustnicy gazu): 50 – 500 g/Mg koks w zależności od stopnia szczelności instalacji oraz typu i stanu armatury kontrolno-pomiarowej</p>
	sortownia	Nie dotyczy	Nie dotyczy	Nie dotyczy

Zakres zmienności poziomu emisji: 455 - 3560 [g CO /Mg koks]

Uwagi:

¹⁾ Bilansowanie emisji tlenu węgla z niecałkowicie spalonego gazu w palnikach odmrażalni wagonów / odpustnicy gazu [36],
gdzie:

$WE_{W CO}$ – współczynnik emisji CO ze spalania paliw w palnikach odmrażalni wagonów = $0,125 \times 10^{-6}$ [kg/kJ]

WE_{OCO} – współczynnik emisji CO ze spalania paliw w odpustnicy = $0,177 \times 10^{-6}$ [kg/kJ]

M_{CO} – masa wyemitowanego tlenu węgla [g/rok]

M_p – masa spalanego paliwa [g/rok]

Wd – wartość opałowa gazu [kJ/kg]

²⁾ Indywidualny wskaźnik emisji tlenu węgla dla konkretnej instalacji koksowniczej wyznaczany jest przez podmiot legitymujący się udokumentowanymi kompetencjami i doświadczeniem w przedmiocie. Wskaźnik wyznaczany jest na podstawie przeprowadzonych pomiarów i badań i powinien być okresowo weryfikowany.

W bilansowaniu zmienne oznaczają:

w_{CO} – indywidualny wskaźnik emisji tlenu węgla z danej operacji [gCO/Mg koks],

M_k – masa koks wyprodukowanego w instalacji [Mg/rok],

M_{CO} – masa wyemitowanego tlenu węgla [g/rok].

³⁾ W ocenie należy uwzględnić stan techniczny i stopień wyregulowania palników opalania odmrażalni wagonów. Dla instalacji w pełni wyposażonej w sprawne i dobrze wyregulowane

- układy należy przyjąć wartość wskaźnika w dolnym zakresie. Dla instalacji wyposażonych w wyeksploatowanych i słabo wyregulowane układy należy przyjmować wartości wskaźnika powyżej połowy przedziału wartości.
- 4) W ocenie należy uwzględnić wyposażenie instalacji w: iniekcję wodną, kolano przerzutowe dla gazów obsadowych, odpylanie operacji obsadzania komór. Dla instalacji w pełni wyposażonej w sprawne układy należy przyjąć wartość wskaźnika w dolnym zakresie. Dla instalacji z przestarzałym wyposażeniem lub niesprawnymi (wyeksploatowanymi) należy przyjmować wartości wskaźnika powyżej połowy przedziału wartości.
 - 5) W ocenie należy uwzględnić stan ceramiki oraz osprzętu baterii. Dla baterii o dobrym stanie ceramiki należy przyjąć wartość wskaźnika w dolnym zakresie. Dla baterii wyeksploatowanych o złym stanie ceramiki należy przyjmować wartości wskaźnika powyżej połowy przedziału wartości.
 - 6) W ocenie należy uwzględnić stopień wyregulowania baterii pod względem procesu opalania. Wartości z dolnej części podanego zakresu winny być stosowane dla nowych, dobrze wyregulowanych pod względem procesu opalania baterii. Zaleca się stosowanie wartości wskaźnika z górnej części zakresu dla wyeksploatowanych i niedostatecznie wyregulowanych pod względem opalania baterii koksowniczych. Zaleca się stosować pełną regulację warunków opalania raz na 2 lata.
 - 7) W ocenie należy uwzględnić wyposażenie w instalację odpylania operacji wypychania komór. Dla instalacji w pełni wyposażonej w sprawne układy należy przyjąć wartość wskaźnika w dolnym zakresie. Dla instalacji z przestarzałym wyposażeniem lub niesprawnymi (wyeksploatowanymi) należy przyjmować wartości wskaźnika powyżej połowy przedziału wartości.
 - 8) W ocenie należy uwzględnić stan instalacji chłodzenia koksu. Dla instalacji wyposażonej w sprawne układy mokrego chłodzenia koksu należy przyjąć wartość wskaźnika w dolnym zakresie. Dla nieefektywnie działającej instalacji chłodzenia koksu należy przyjmować wartości wskaźnika powyżej połowy przedziału wartości. Dla instalacji suchego chłodzenia wielkość emisji zaleca się wyznaczać metodą pomiarową.
- * Wykonywanie ciągłych i okresowych pomiarów emisji do powietrza z instalacji (Dz. U. Nr 283 z dnia 23 grudnia 2004 r. oraz PN-ISO7935). Obowiązujące normy dot. pomiarów substancji:
- EN 15058:2004: Emisja ze źródeł stacjonarnych. Metoda referencyjna oznaczania tlenu węgla w gazach odlotowych z użyciem techniki NDIR,
 - ISO 12039:2001: Emisja ze źródeł stacjonarnych. Oznaczanie tlenu węgla, dwutlenku węgla i tlenu. Charakterystyki sprawności automatycznych układów pomiarowych.

AMONIAK (NH₃)

opis substancji: gaz palny, temperatura samozapłonu: 630 °C, bezbarwny, o charakterystycznym zapachu, temperatura wrzenia: -33,34 °C, temperatura samozapłonu 651°C, gęstość w warunkach normalnych 0,73 kg/m³, dolna granica wybuchowości 15% v/v, górna granica wybuchowości 28% v/v

toksyczność: wpływ na organizm ludzki w zależności od stężenia, od podrażnienia śluzówki oczu, nosa i dróg oddechowych przy stężeniu powyżej 400 ppm w powietrzu do śmierci przy stężeniu powyżej 2000 ppm

główne źródła emisji z instalacji koksowniczej (zalecane do bilansowania):

spalanie paliw - piec rurowy, odpustnica gazu

proces wytwarzania koksu - koksowanie, wypychanie, chłodzenie koksu

źródła emisji śladowej z instalacji koksowniczej (zalecane do pominięcia w bilansowaniu):

proces wytwarzania koksu – obsadzanie

Metody bilansowania emisji amoniaku zalecane dla instalacji koksowniczej:

Miejsce emisji:	Pomiar „M”	Obliczanie „C”	Szacowanie „E”	
węglownia	Nie dotyczy	Nie dotyczy	Nie dotyczy	
piecownia	obsadzanie	Brak uznanych metod monitorowania. Emisja śladowa	Emisja śladowa	
	koksowanie	Brak uznanych metod monitorowania.	Stosować indywidualne wskaźniki emisji dla instalacji ¹⁾ : $M_{NH_3} = w_{NH_3} \times M_k$	Stosować wskaźniki emisji w zakresie: 0,2–15 g/Mg koksu w zależności od wyposażenia technicznego i stopnia wyeksploatowania instalacji ³⁾ .
	opalanie	Nie dotyczy	Nie dotyczy	Nie dotyczy
	wypychanie koksu	Nie dotyczy	Nie dotyczy	Nie dotyczy
	chłodzenie koksu	Mokre chłodzenie koksu: Pomiar okresowy - miejsce poboru wieża gaśnicza* Suche chłodzenie: Nie dotyczy	Stosować indywidualne wskaźniki emisji dla instalacji ¹⁾ : $M_{NH_3} = w_{NH_3} \times M_k$ Suche chłodzenie: Nie dotyczy	Stosować wskaźniki emisji w zakresie: 1,3-50 g/Mg koksu w zależności od wyposażenia technicznego i jakości wody gaśniczej ⁴⁾ . Dotyczy tylko mokrego gaszenia koksu. Suche chłodzenie: Nie dotyczy
węglopochodne	Piec rurowy: Pomiar in situ w oparciu o specyficzne procedury badawcze**	Piec rurowy: Stosować indywidualne wskaźniki emisji dla instalacji ¹⁾ : $M_{NH_3} = w_{NH_3} \times M_k$ Odpustnica gazu ¹⁾ :	Stosować wskaźniki emisji w zakresie (łącznie dla pieca rurowego i dla odpustnicy gazu): 0,1-10 g/Mg koksu w zależności od stopnia	

	Odpustnica gazu - brak standardowych metod opomiarowania.	$M_{NH_3} = w_{NH_3} \times M_k$ lub Odpustnica gazu: $M_{NH_3} = w_{NH_3} \times M_k^{1)}$ lub $M_{NH_3} = WE_{w_{NH_3}} \times m_{NH_3} \times M_p^{2)}$	szczelności instalacji oraz typu i stanu armatury kontrolno-pomiarowej.
sortownia	Nie dotyczy	Nie dotyczy	Nie dotyczy

Zakres zmienności poziomu emisji: 1,6 - 75 [g NH₃/Mg koksu]

Uwagi:

¹⁾ Indywidualny wskaźnik emisji amoniaku dla konkretnej instalacji koksowniczej wyznaczany jest przez podmiot legitymujący się udokumentowanymi kompetencjami i doświadczeniem w przedmiocie. Wskaźnik wyznaczany jest na podstawie przeprowadzonych pomiarów i badań i powinien być okresowo weryfikowany.

W bilansowaniu zmienne oznaczają:

w_{NH_3} – indywidualny wskaźnik emisji amoniaku z danej operacji [gNH₃/Mg koksu],

M_k – masa koksu wyprodukowanego w instalacji [Mg/rok].

²⁾ Bilansowanie emisji amoniaku z niecałkowicie spalonego gazu w odpustnicy gazu, gdzie:

$WE_{w_{NH_3}}$ - współczynnik wynikający z założenia, że 0,5% amoniaku w gazie nie ulega całkowitemu spalaniu w palnikach odmrażalni wagonów = 0,005 [g/g],

M_{NH_3} – masa wyemitowanego amoniaku [g/rok]

M_p – masa spalanego paliwa [g/rok]

m_{NH_3} – udział masowy amoniaku w spalonym paliwie [g/g]

³⁾ W ocenie należy uwzględnić stan ceramiki oraz osprzętu baterii. Dla baterii o dobrym stanie ceramiki należy przyjąć wartość wskaźnika w dolnym zakresie. Dla baterii wyeksploatowanych o złym stanie ceramiki należy przyjmować wartości wskaźnika powyżej połowy przedziału wartości.

⁴⁾ W ocenie należy uwzględnić technologię i czystość zastosowanej wody do gaszenia koksu. Dla instalacji zużywającej wodę do gaszenia bez dodatku oczyszczonych ścieków koksowniczych należy przyjąć wartość wskaźnika w dolnym zakresie. Dla instalacji gaszenia koksu wodą technologiczną z dodatkiem oczyszczonych ścieków koksowniczych należy przyjmować wartości wskaźnika powyżej połowy przedziału wartości.

*Brak metod normatywnych do emisji, można stosować normę: Oznaczanie amoniaku metodą spektrofotometryczną - PN-71/Z-04041. Stosowane metody:

- pomiar *in situ* w oparciu o specyficzne procedury badawcze z wykorzystaniem mierników posiadających detektory selektywne IR, FTIR itp.

- pobór przy użyciu płuczki z roztworem 0,1n H₂SO₄ i oznaczanie kolorymetryczne zgodnie z PN-71/Z-04041

**Pomiar z wykorzystaniem mierników posiadających detektory selektywne IR, FTIR itp.

- pobór przy użyciu płuczki z roztworem 0,1n H₂SO₄ i oznaczanie kolorymetryczne zgodnie z PN-71/Z-04041

NIEMETANOWE LOTNE ZWIĄZKI ORGANICZNE (NMLZO)

<u>opis substancji:</u>	mieszanina związków palnych (m.in. fenol, toluen, ksylen, pirydyna, etylobenzen) o zdecydowanym zapachu produktów karbochemicznych, barwa od lekko żółtawej do brązowej, właściwości fizyczne zależne od składu
<u>toksyczność:</u>	toksyczne, podejrzane o działanie rakotwórcze i mutagenne, w wysokich stężeniach mogą spowodować uduszenie przez wypieranie tlenu z powietrza

<u>główne źródła emisji z instalacji koksowniczej</u> (zalecane do bilansowania): spalanie paliw - piec rurowy, odpustnica gazu proces wytwarzania koksu - koksowanie, wypychanie, chłodzenie koksu
<u>źródła emisji śladowej z instalacji koksowniczej</u> (zalecane do pominięcia w bilansowaniu): proces wytwarzania koksu - obsadzanie, opalanie

Metody bilansowania emisji niemetanowych lotnych związków organicznych zalecane dla instalacji koksowniczej:

Miejsce emisji:	Pomiar „M”	Obliczanie „C”	Szacowanie „E”	
węglownia	Nie dotyczy	Nie dotyczy	Nie dotyczy	
piecownia	obsadzanie	Emisja śladowa	Emisja śladowa	
	koksowanie	Brak uznanych metod monitorowania.	Stosować indywidualne wskaźniki emisji dla instalacji ¹⁾ : $M_{NMLZO} = w_{NMLZO} \times M_k$	Stosować wskaźniki emisji w zakresie: 0,7 - 17 g/Mg koksu w zależności od wyposażenia technicznego i stopnia wyeksploatowania instalacji ³⁾ .
	opalanie	Emisja śladowa	Emisja śladowa	Emisja śladowa
	wypychanie koksu	Brak uznanych metod monitorowania.	Stosować indywidualne wskaźniki emisji dla instalacji ¹⁾ : $M_{NMLZO} = w_{NMLZO} \times M_k$	Stosować wskaźniki emisji w zakresie: 0 - 5 g/Mg koksu w zależności od wyposażenia technicznego instalacji oraz stopnia wyregulowania układu opalania baterii. ⁴⁾
	chłodzenie koksu	Brak uznanych metod monitorowania.	Stosować indywidualne wskaźniki emisji dla instalacji ¹⁾ : $M_{NMLZO} = w_{NMLZO} \times M_k$	Stosować wskaźniki emisji w zakresie: 0,1 - 14 g/Mg koksu w zależności od wyposażenia technicznego i stopnia wyeksploatowania instalacji ⁵⁾ .
węglpochodne	Piec rurowy: Pomiar okresowy zgodnie z metodyką referencyjną*	Piec rurowy: Stosować indywidualne wskaźniki emisji dla instalacji ¹⁾ : $M_{NMLZO} =$	Stosować wskaźniki emisji w zakresie (łącznie dla pieca rurowego i dla odpustnicy gazu): 0,1 - 4 g/Mg koksu w zależności od stopnia	

	Odpustnica gazu - brak metod standardowych metod opomiarowania.	$w_{NMLZO} \times M_k$ Odpustnica gazu: $M_{NMLZO} =$ $w_{NMLZO} \times M_k^{1)}$ lub $M_{NMLZO} = WE_{ONMLZO}$ $\times m_{NMLZO} \times M_p^{2)}$	szczelności instalacji oraz stosowanej infrastruktury przemysłowej i kontrolno-pomiarowej.
sortownia	Nie dotyczy	Nie dotyczy	Nie dotyczy

Zakres zmienności poziomu emisji: 0,9-40 [g NMLZO /Mg koksu]

Uwagi:

¹⁾ Indywidualny wskaźnik emisji niemetanowych lotnych związków organicznych dla konkretnej instalacji koksowniczej wyznaczany jest przez podmiot legitymujący się udokumentowanymi kompetencjami i doświadczeniem w przedmiocie. Wskaźnik wyznaczany jest na podstawie przeprowadzonych pomiarów i badań i powinien być okresowo weryfikowany.

W bilansowaniu zmienne oznaczają:

w_{NMLZO} – indywidualny wskaźnik emisji NMLZO z danej operacji [g NMLZO/Mg koksu],

M_k – masa koksu wyprodukowanego w instalacji [Mg/rok].

²⁾ Bilansowanie emisji NMLZO z niecałkowicie spalonego gazu w palnikach odmrażalni odpustnicy gazu, gdzie:

M_{NMLZO} – masa wyemitowanego tlenu węgla [g/rok]

M_p – masa spalanego paliwa [g/rok]

m_{NMLZO} – udział masowy niemetanowych lotnych związków organicznych w spalonym paliwie [g/g]

WE_{ONMLZO} - współczynnik emisji NMLZO ze spalania paliw w odpustnicy = 0,005 [g/g],

³⁾ W ocenie należy uwzględnić stan ceramiki oraz osprzętu baterii. Dla baterii o dobrym stanie ceramiki należy przyjąć wartość wskaźnika w dolnym zakresie. Dla baterii wyeksploatowanych o złym stanie ceramiki należy przyjmować wartości wskaźnika powyżej połowy przedziału wartości.

⁴⁾ W ocenie należy uwzględnić stopień wyregulowania baterii pod względem procesu opalania oraz działanie instalacji odpylania strony koksowej. Wartości z dolnej części podanego zakresu winny by stosowane dla nowych, dobrze wyregulowanych pod względem procesu opalania baterii i dla sprawnie działającej instalacji odpylania strony koksowej. Zaleca się stosowanie wartości wskaźnika z górnej części zakresu dla wyeksploatowanych i niedostatecznie wyregulowanych pod względem opalania baterii koksowniczych. Zaleca się stosować pełną regulację warunków opalania raz na 2 lata.

⁵⁾ W ocenie należy uwzględnić sprawność układu chłodzenia koksu, dla instalacji wyposażonej w sprawne układy chłodzenia koksu należy przyjąć wartość wskaźnika w dolnym zakresie. Dla instalacji wyposażonych w wyeksploatowane urządzenia chłodzenia koksu należy przyjmować wartości wskaźnika powyżej połowy przedziału wartości.

* w oparciu o normę EN 13649:2001. Stosowane metody pomiaru:

- pomiar *in situ* przenośnym analizatorem

- pobór do worków tedlarowych lub pipet gazowych oznaczenia chromatograficzne

TLENKI AZOTU (NO_x/NO₂)

Tlenki azotu NO oraz NO₂ są rozważane wspólnie jako NO_x

NO

opis substancji: gęstość: 1,3402 kg/m³, rozpuszczalność w wodzie 0,032 kg/m³ (293 K), temperatura topnienia -164°C, temperatura wrzenia -152°C. Bezbarwny, drażniący, toksyczny, niepalny gaz o gęstości zbliżonej do gęstości powietrza, co ułatwia jego rozprzestrzenianie się. Ma właściwości utleniające. Tworzy palne mieszaniny z gazami palnymi. W niskich stężeniach (udział objętościowy poniżej 30 ppm) używany w medycynie do inhalacji osób cierpiących na zaburzenia układu krążenia

toksyczność: działa toksycznie przez drogi oddechowe. Pod wpływem tlenu z powietrza powoli utlenia się do dwutlenku azotu, który ma silniejsze działanie toksyczne

NO₂

opis substancji: gęstość 1,894 kg/m³, rozpuszczalność w wodzie 213 kg/m³, temperatura topnienia -11°C, temperatura wrzenia 21°C. Brunatny, silnie toksyczny gaz o ostrym zapachu, posiada silne właściwości utleniające. Jest tlenkiem kwasowym i w reakcji z wodą tworzy równomolową mieszaninę kwasu azotowego(V) i kwasu azotowego(III)

toksyczność: substancja silnie toksyczna i niebezpieczna (30 razy bardziej toksyczny od NO), w stężeniach powyżej 150 ppm może powodować silne podrażnienie płuc i w konsekwencji śmierć. Podrażnia błony śluzowe; wraz z ozonem uczestniczy w powstawaniu tzw. smogu fotochemicznego

główne źródła emisji z instalacji koksowniczej (zalecane do bilansowania):

spalanie paliw - odmrażanie, piec rurowy, odpustnica gazu
proces wytwarzania koksu – koksowanie, opalanie, wypychanie

Metody bilansowania emisji tlenków azotu zalecane dla instalacji koksowniczej:

Miejsce emisji:		Pomiar „M”	Obliczanie „C”	Szacowanie „E”
węglownia		Brak uznanych metod monitorowania.	Odmrażanie wagonów: stosować indywidualne wskaźniki emisji dla instalacji ¹⁾ : $M_{NO_x} = w_{NO_x} \times M_k$	Stosować wskaźniki emisji w zakresie: 1 – 15 g/Mg koksu w zależności od warunków spalania w instalacji odmrażania ³⁾ .
piecownia	obsadzanie	Nie dotyczy	Nie dotyczy	Nie dotyczy
	koksowanie	Brak uznanych metod monitorowania.	Stosować indywidualne wskaźniki emisji dla instalacji ¹⁾ : $M_{NO_x} = w_{NO_x} \times M_k$	Stosować wskaźniki emisji w zakresie: 1 - 15 g/Mg koksu w zależności od wyposażenia technicznego i stopnia wyeksploatowania instalacji ⁴⁾ .

opalenie	Pomiar okresowy lub ciągły, zgodnie z metodyką referencyjną* Miejsce pomiaru: komin opalania baterii koksowniczej.	Stosować indywidualne wskaźniki emisji dla instalacji ¹⁾ : $M_{NOx} = w_{NOx} \times M_k$	Stosować wskaźniki emisji w zakresie: 100 - 900 g/Mg koksu w zależności od konstrukcji baterii i stopnia wyregulowania pod względem procesu opalania ⁵⁾
	W instalacjach wyposażonych w instalację odpylania strony koksowej pomiar bezpośredni na wylocie gazów za instalacją** Miejsce poboru prób – komin za instalacją odpylania strony koksowej	Stosować indywidualne wskaźniki emisji dla instalacji ¹⁾ : $M_{NOx} = w_{NOx} \times M_k$	Stosować wskaźnik emisji: 3-15 g/Mg koksu w zależności od wyposażenia technicznego i stopnia wyeksploatowania instalacji ⁶⁾
	chłodzenie koksu	Nie dotyczy	Nie dotyczy
węglowod. pochodne	Piec rurowy - pomiar bezpośredni (okresowy) zgodnie z metodyką referencyjną** Odpustnica gazu - brak standardowych metod opomiarowania.	Piec rurowy: Stosować indywidualne wskaźniki emisji dla instalacji ¹⁾ : $M_{NOx} = w_{NOx} \times M_k$ Odpustnica gazu: $M_{NOx} = w_{NOx} \times M_k$ ¹⁾ lub $M_{NOx} = W_{E_{ONox}} \times W_d \times M_p$ ²⁾	Stosować wskaźniki emisji w zakresie (łącznie dla pieca rurowego i dla odpustnicy gazu): 100 - 800 g/Mg koksu w zależności od wyposażenia technicznego i stopnia wyeksploatowania instalacji ⁷⁾
sortownia	Nie dotyczy	Nie dotyczy	Nie dotyczy

Zakres zmienności poziomu emisji: 205 - 1745 [g NOx /Mg koksu]

Uwagi:

¹⁾ Indywidualny wskaźnik emisji tlenków azotu dla konkretnej instalacji koksowniczej wyznaczany jest przez podmiot legitymujący się udokumentowanymi kompetencjami i doświadczeniem w przedmiocie. Wskaźnik wyznaczany jest na podstawie przeprowadzonych pomiarów i badań i powinien być okresowo weryfikowany.

W bilansowaniu zmienne oznaczają:

w_{NOx} – indywidualny wskaźnik emisji tlenków azotu z danej operacji [gNO_x /Mg koksu],

M_k – masa koksu wyprodukowanego w instalacji [Mg/rok].

²⁾ Bilansowanie emisji tlenków azotu z niecałkowicie spalonego gazu w odpustnicy gazu, gdzie [36]:

$W_{E_{ONox}}$ - współczynnik emisji NO_x ze spalania paliw w odpustnicy = $0,0322 \times 10^{-6}$ [kg/kJ]

M_{NOx} – masa wyemitowanych tlenków azotu [g/rok]

M_p – masa spalanego paliwa [g/rok]

W_d – wartość opałowa gazu spalanego w odpustnicy gazu [kJ/kg]

- 3) W ocenie należy uwzględnić stan techniczny i stopień wyregulowania palników opalania odmrażalni wagonów. Dla instalacji w pełni wyposażonej w sprawne i dobrze wyregulowane układy należy przyjąć wartość wskaźnika w dolnym zakresie. Dla instalacji wyposażonych w wyeksploatowanych i słabo wyregulowane układy należy przyjmować wartości wskaźnika powyżej połowy przedziału wartości.
 - 4) W ocenie należy uwzględnić stan ceramiki oraz osprzętu baterii. Dla baterii o dobrym stanie ceramiki należy przyjąć wartość wskaźnika w dolnym zakresie. Dla baterii wyeksploatowanych o złym stanie ceramiki należy przyjmować wartości wskaźnika powyżej połowy przedziału wartości.
 - 5) W ocenie należy uwzględnić wyposażenie instalacji w recyrkulację spalin, spalanie stopniowe, średnia temperaturę w kanałach grzewczych i zakres regulacji opalania. Dla instalacji o średnich temperaturach w kanałach grzewczych poniżej 1200°C należy przyjąć wartość wskaźnika w dolnym zakresie. Dla instalacji bez recyrkulacji spalin, dla których nie prowadzono kompleksowej regulacji systemu opalania w okresie ostatnich 5 lat i o średnich temperaturach w kanałach grzewczych powyżej 1270°C należy przyjmować wartości wskaźnika powyżej połowy przedziału wartości. Zaleca się stosowanie średnich wartości z zakresu wskaźnika dla baterii bez recyrkulacji spalin, dla których prowadzono kompleksową regulację systemu opalania w okresie ostatnich 5 lat i o średnich temperaturach w kanałach grzewczych ponad 1270°C. Wskaźnik należy dodatkowo modyfikować w przypadku obniżonej zdolności produkcyjnej baterii koksowniczej.
 - 6) W ocenie należy uwzględnić wyposażenie instalacji w odpylanie operacji wypychania komór. Dla instalacji w pełni wyposażonej w sprawne układy należy przyjąć wartość wskaźnika w dolnym zakresie. Dla instalacji źle wyposażonych lub niesprawnych (wyeksploatowanych) należy przyjmować wartości wskaźnika powyżej połowy przedziału wartości.
 - 7) W ocenie należy uwzględnić stan techniczny i stopień wyeksploatowania pieca rurowego. Dla instalacji w dobrym stanie technicznym należy przyjąć wartość wskaźnika w dolnym zakresie. Dla instalacji wyeksploatowanej należy przyjmować wartości wskaźnika powyżej połowy przedziału wartości.
- * wykonywania ciągłych i okresowych pomiarów emisji do powietrza z instalacji (Dz.U. Nr 283 z dnia 23 grudnia 2004 r. oraz PN-ISO7935). Obowiązujące normy dot. pomiarów substancji: EN 14792:2005, ISO 11564:1998, ISO 10849:1996. Stosowane metody:
- pomiar bezpośredni z wykorzystaniem mierników z detektorem IR, FTIR
 - pobór przy użyciu płuczek i oznaczanie kolorymetryczne
- **normy - EN 14792:2005, ISO 11564:1998, ISO 10849:1996

TLENKI SIARKI (SO_x/SO₂)

Tlenki siarki SO₂ oraz SO₃ są rozważane wspólnie jako SO_x

SO₂

opis substancji: bezbarwny gaz o ostrym, duszącym i silnie drażniącym zapachu; skroplony jest szybko parującą, ruchliwą cieczą, temperatura wrzenia: -10°C, gęstość: 2,55 kg/m³

toksyczność: działa drażniąco na drogi oddechowe i błony śluzowe, duże stężenia mogą powodować śmierć przez uduszenie

SO₃

opis substancji: bezbarwne ciało stałe (po schłodzeniu do temp. -17°C) lub ciecz (w temp. pokojowej) o silnie drażniącym zapachu, niepalny; temperatura wrzenia: 44,5°C, gęstość: 1,972 g/cm³ (ciecz), 2,42 kg/m³ (ciało stałe), na powietrzu dymi i jest łatwo lotny, w wilgotnym powietrzu tworzy mgłę, składającą się z kwasu siarkowego i wody

toksyczność: toksyczny, niebezpieczny dla zdrowia, na wszystkie tkanki działa silnie żrąco, działa drażniąco na drogi oddechowe i błony śluzowe, duże stężenia mogą powodować śmierć przez uduszenie

główne źródła emisji z instalacji koksowniczej (zalecane do bilansowania):

spalanie paliw - odmrażanie, piec rurowy, odpustnica gazu

proces wytwarzania koksu - obsadzanie, koksowanie, opalanie, wypychanie, chłodzenie koksu

Metody bilansowania emisji tlenków siarki zalecane dla instalacji koksowniczej:

Miejsce emisji:	Pomiar „M”	Obliczanie „C”	Szacowanie „E”	
węglownia	Brak uznanych metod monitorowania.	Odmrażanie wagonów: Stosować indywidualne wskaźniki emisji dla instalacji ¹⁾ : $M_{SO_x} = w_{SO_x} \times M_k$	Stosować wskaźniki emisji w zakresie: 1 – 19 g/Mg koksu w zależności od jakości gazu koksowniczego ³⁾ .	
piecownia	obsadzanie	Brak uznanych metod monitorowania.	Stosować indywidualne wskaźniki emisji dla instalacji ¹⁾ : $M_{SO_x} = w_{SO_x} \times M_k$	Stosować wskaźniki emisji w zakresie: 0,1 – 7 g/Mg koksu w zależności od wyposażenia technicznego i stanu instalacji ⁴⁾ .
	koksowanie	Brak uznanych metod monitorowania.	Stosować indywidualne wskaźniki emisji dla instalacji ¹⁾ : $M_{SO_x} = w_{SO_x} \times M_k$	Stosować wskaźniki emisji w zakresie: 0,4 - 19 g/Mg koksu w zależności od wyposażenia technicznego i stopnia wyeksploatowania instalacji ⁵⁾ .
	opalanie	Pomiar okresowy lub ciągły, zgodnie z metodą referencyjną* Miejsce pomiaru: komin opalania baterii	Stosować indywidualne wskaźniki emisji dla instalacji ¹⁾ : $M_{SO_x} = w_{SO_x} \times M_k$	Stosować wskaźniki emisji w zakresie: 75 - 990 g/Mg koksu w zależności od jakości gazu koksowniczego ³⁾ .

	wypychanie	W instalacjach wyposażonych w instalację odpylania strony koksowej pomiar bezpośredni na wylocie gazów za instalacją** Miejsce poboru prób – komin za instalacją odpylania strony koksowej – w pozostałych przypadkach - brak metod standardowych metod opomiarowania.	Stosować indywidualne wskaźniki emisji dla instalacji ¹⁾ : $M_{SO_x} = w_{SO_x} \times M_k$	Stosować wskaźniki emisji w zakresie: 0,5 - 45 g/Mg koksu w zależności od wyposażenia technicznego i stopnia wyeksploatowania instalacji ⁶⁾ .
	chłodzenie koksu	Mokre chłodzenie koksu: Pomiar bezpośredni (okresowy) zgodnie z metodyką referencyjną*** Suche chłodzenie koksu (zimne świece eksploatowane): Pomiar bezpośredni (okresowy) zgodnie z metodyką referencyjną**	Stosować indywidualne wskaźniki emisji dla instalacji ¹⁾ : $M_{SO_x} = w_{SO_x} \times M_k$	Stosować wskaźniki emisji w zakresie: 2 - 20 g/Mg koksu w zależności od zastosowanych rozwiązań techniczno-technologicznych ⁷⁾ .
	węgl pochodne	Piec rurowy - Pomiar bezpośredni (okresowy) zgodnie z metodyką referencyjną** Odpustnica gazu - brak metod standardowych metod opomiarowania.	Piec rurowy, Odpustnica gazu: $M_{SO_x} = WK_O \times M_p \times m_s$ ²⁾	Należy stosować metodę pomiarową lub obliczeniową
Sortownia		Nie dotyczy	Nie dotyczy	Nie dotyczy

Zakres zmienności poziomu emisji: 79 – 1100 [g SO_x /Mg koksu]

Uwagi:

¹⁾ Indywidualny wskaźnik emisji tlenków siarki dla konkretnej instalacji koksowniczej wyznaczany jest przez podmiot legitymujący się udokumentowanymi kompetencjami i doświadczeniem w przedmiocie. Wskaźnik wyznaczany jest na podstawie przeprowadzonych pomiarów i badań i powinien być okresowo weryfikowany.

W bilansowaniu zmienne oznaczają:

w_{SO_x} – indywidualny wskaźnik emisji tlenków siarki z danej operacji [g SO_x/Mg koksu],

M_k – masa koksu wyprodukowanego w instalacji [Mg/rok].

- 2) Bilansowanie emisji tlenków siarki z niecałkowicie spalonego gazu w piecu rurowym i w odpustnicy gazu, gdzie:
 WK_O – współczynnik wynikający z konwersji masy cząsteczkowej z S do SO_2 , $64/32 = 2,0 [-]$
 M_{SO_x} – masa wyemitowanych tlenków siarki [g/rok]
 M_p – masa spalanego paliwa [g/rok]
 m_s – udział masowy siarki w spalonym paliwie [g/g]
- 3) W ocenie należy uwzględnić stopień oczyszczania gazu koksowniczego ze związków siarki. Zaleca się stosowanie wartości wskaźnika z górnej części zakresu dla koksowni bez instalacji odsiarczania gazu koksowniczego. Wartości z dolnej części podanego zakresu winny być stosowane dla koksowni z instalacją odsiarczania gazu koksowniczego metodą katalityczną. Zaleca się stosowanie średnich wartości z zakresu wskaźnika dla koksowni z instalacją odsiarczania gazu koksowniczego metodą adsorpcyjną.
- 4) W ocenie należy uwzględnić wyposażenie instalacji w: iniekcję wodną, kolano przerzutowe dla gazów obsadowych, odpylanie operacji obsadzania komór. Dla instalacji w pełni wyposażonej w sprawne układy należy przyjąć wartość wskaźnika w dolnym zakresie. Dla instalacji przestarzałych lub niesprawnych (wyeksploatowanych) należy przyjmować wartości wskaźnika powyżej połowy przedziału wartości.
- 5) W ocenie należy uwzględnić stan ceramiki oraz osprzętu baterii oraz zawartość siarki w mieszance węglowej. Dla baterii o dobrym stanie ceramiki należy przyjąć wartość wskaźnika w dolnym zakresie. Dla baterii wyeksploatowanych o złym stanie ceramiki należy przyjmować wartości wskaźnika powyżej połowy przedziału wartości. Wskaźnik można doprecyzować biorąc pod uwagę udział masowy siarki w mieszance węglowej. Jeżeli w mieszance zawartość siarki wynosi poniżej 0,5%, wskaźnik można dodatkowo obniżyć.
- 6) W ocenie należy uwzględnić wyposażenie instalacji w odpylanie operacji wypychania komór. Dla instalacji w pełni wyposażonej w sprawne układy należy przyjąć wartość wskaźnika w dolnym zakresie. Dla instalacji przestarzałych lub niesprawnych (wyeksploatowanych) należy przyjmować wartości wskaźnika powyżej połowy przedziału wartości.
- 7) W ocenie należy uwzględnić rodzaj oraz wyposażenie instalacji. Dla instalacji mokrego chłodzenia koksu należy uwzględnić sposób ograniczenia emisji zanieczyszczeń gazowych i jakość wody gaśniczej. Dla instalacji wyposażonej w układy mokrego chłodzenia koksu bez dodatku oczyszczonych ścieków koksowniczych i z zastosowaniem kurtyn wodnych z wypełnieniem komórkowym lub instalację suchego chłodzenia koksu należy przyjąć wartość wskaźnika w dolnym zakresie. Dla instalacji chłodzenia koksu metodą mokrą wodą technologiczną z dodatkiem oczyszczonych ścieków koksowniczych należy przyjmować wartości wskaźnika powyżej połowy przedziału wartości.
- * metoda wykonywania ciągłych i okresowych pomiarów emisji do powietrza z instalacji (Dz.U. Nr 283 z dnia 23 grudnia 2004 r. oraz PN-ISO7935). Obowiązujące normy dot. pomiarów substancji EN 14791:2005, ISO 7934:1989, ISO 7935:1992, ISO 11632:1998. Stosowane metody:
- pomiar bezpośredni z wykorzystaniem mierników z detektorem IR, FTIR
 - pobór przy użyciu płuczki i oznaczanie wg Normy,
- ** normy - EN 14791:2005, ISO 7934:1989, ISO 7935:1992, ISO 11632:1998
- ***metoda wykonywania ciągłych i okresowych pomiarów emisji do powietrza z instalacji (wymagane dostosowanie ciągłych poboru do specyfikacji emisji z wieży gaśniczej), obowiązujące normy – EN 14791:2005, ISO 7934:1989, ISO 7935:1992, ISO 11632:1998)

METALE CIĘŻKIE W PYLE As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn

ARSEN

<u>opis substancji:</u>	w stanie wolnym występuje w dwóch odmianach alotropowych: stalowoszary półmetal, bardzo szybko sublimujący przed stopieniem w temperaturze 615°C, oraz żółty, krystaliczny; posiada charakterystyczny zapach czosnku, w temperaturze pokojowej jest mało reaktywny, ogrzany zapala się i spala błękitnym płomieniem, gęstość: 5,727 g/cm ³
<u>toksyczność:</u>	wszystkie związki arsenu są trujące, podstawowymi objawami zatrucia arsenem są zaburzenia przewodzenia pokarmowego; kumuluje się w tkankach bogatych w keratynę, może być przyczyną powstawania nowotworów układu oddechowego, skóry oraz wielu innych narządów

KADM

<u>opis substancji:</u>	srebrzystobiały metal o właściwościach fizycznych i chemicznych podobnych do cynku; kowalny i ciągliwy, niepalny, choć wybuchowe zagrożenie jest spotykane przy dużych koncentracjach pyłów; często występuje z rudami cynkowymi; występuje w niewielkich ilościach w węglu i olejach mineralnych, gęstość: 8,65 g/cm ³ , temp. topnienia: 321°C, temp. wrzenia: 767°C
<u>toksyczność:</u>	trujący, objawami zatrucia jest przede wszystkim nieżyt żołądkowo-jelitowy, bóle głowy i mięśni, objawy uszkodzenia nerek, wątroby

RTEĆ

<u>opis substancji:</u>	w warunkach normalnych jest srebrzystobiałą cieczą o silnym połysku, bez smaku i zapachu, niepalna, nie rozpuszcza się w wodzie, łatwo paruje, dając bezbarwne pary, pod wpływem wysokiej temperatury wydzielają się toksyczne gazy, pary i dymy, gęstość: 13,534 g/cm ³ , temp. topnienia: -38,8°C, temp. wrzenia: 356,7°C
<u>toksyczność:</u>	metaliczna rtęć nie jest toksyczna, chyba że narażenie trwa dłuższy czas (ponad kilka tygodni); wdychanie par metalu może spowodować toksyczne objawy wkrótce po narażeniu: mogą pojawić się bóle głowy, zwiększenie ślinienia oraz czerwone, bolesne dziąsła, po kilku godzinach może rozwinąć się niedomoga nerek; doustne przyjęcie metalicznej rtęci z reguły nie prowadzi do wystąpienia gwałtownych objawów zatrucia, pojawia się metaliczny smak w ustach, ból żołądka oraz wymioty i biegunka; może wywoływać umiarkowane podrażnienie skóry oraz umiarkowane podrażnienie oczu

OLÓW

<u>opis substancji:</u>	w warunkach normalnych jest szarym, miękkim, plastycznym metalem; na powietrzu traci połysk, ponieważ pokrywa się warstwą tlenku, małe ilości rozpuszczają się w wodzie pozbawionej CO ₂ , jest słabo reaktywny chemicznie, reaguje z tlenem i CO ₂ z powietrza, reaguje z parami kwasu HNO ₃ i alkaliami, gęstość: 11,35 g/cm ³ , temp. topnienia: 327,5°C, temp. wrzenia: 1744°C
<u>toksyczność:</u>	ołów i jego związki są silnie trujące i mutagenne, kumulują się w żywych organizmach i są źródłem uporczywych zatruc; ołów i jego związki, podane doustnie, trudno ulegają wchłonięciu przez organizm; podstawową rolę przy zatruciach odgrywa wchłanianie ołowiu w drogach oddechowych człowieka, gdzie wprost przechodzi do krążenia ogólnego

NIKIEL

<u>opis substancji:</u>	miękki i dobrze kowalny metal o barwie srebrzystobiałej, charakteryzuje się wysoką odpornością na korozję, wodę, pary, opady atmosferyczne i kwasy, sproszkowany, suchy może spontanicznie zapalać się w kontakcie z powietrzem lub wilgocią; dużym źródłem zanieczyszczeń jest emisja niklu do atmosfery w wyniku spalania paliw stałych i płynnych gęstość: 8,9 g/cm ³ ,
-------------------------	---

toksyczność: temp. topnienia: 1453°C, temp. wrzenia: 2732°C
pyły niklu są szczególnie szkodliwe jeżeli przedostaną się do układu oddechowego człowieka; w kontakcie ze skórą wystąpią uczulenia i oparzenia; zatrucia ostre niklem lub jego związkami zdarzają się rzadko; zatrucia przewlekłe niklem i jego solami objawiają się podrażnieniem spojówek, błony śluzowej górnych dróg oddechowych, owrzodzeniem przegrody nosa, pojawiają się swędzące wypryski na skórze, stwierdzone są również objawy dychawicy i pylicy płuc; niektóre związki niklu wywierają działanie kancerogenne

CYNK

opis substancji: błękitnobiały, kruchy metal, na powietrzu ulega pasywacji, jest bardzo reaktywny zarówno w środowisku kwasowym, jak i zasadowym, nie reaguje natomiast z wodą w warunkach obojętnych, sproszkowany może spontanicznie zapalać się w kontakcie z powietrzem lub wilgocią, gęstość: 7,140 g/cm³, temp. topnienia: 419°C, temp. wrzenia: 907°C
toksyczność: pyły działają szkodliwie, o ile przedostaną się do układu oddechowego, w kontakcie ze skórą i oczami wystąpią podrażnienia; rozpuszczalne związki cynku są trujące; wdychanie dymów zawierających cynk może być przyczyną wystąpienia chorób dróg oddechowych, w tym bronchitu, zapalenia oskrzeli, zapalenia płuc, może również wystąpić tzw. gorączka metalowców; po połknięciu występują nudności, wymioty, biegunka, dezorientacja; może nastąpić uszkodzenie układu trawiennego

CHROM

opis substancji: srebrzysto-niebieskawy metal, twardy, ciężki, trudno topliwy, nierozpuszczalny w wodzie, chemicznie stabilny, w postaci pyłu może powodować zagrożenie pożarowe, gęstość: 7,190 g/cm³, temp. topnienia: 1920°C, temp. wrzenia: 2672°C
toksyczność: działa drażniąco na skórę i błony śluzowe, może wywoływać uczulenia; powoduje trudności w oddychaniu i stale utrzymujący się kaszel; w przypadkach cięższych powstaje niebieskawe zabarwienie skóry oraz skrócenie oddechu, może wystąpić obrzęk płuc i drgawki; po dużym kontakcie ze skórą mogą powstać pęcherze; powtarzający się kontakt skórny prowadzi do uczuleniowych zapaleń skóry z obrzękiem oraz do powstawania powoli gojących się owrzodzeń

MIEDŹ

opis substancji: kowalny metal barwy ceglastoczerwonej, dość odporny chemicznie, nie ulega działaniu kwasów w warunkach nieutleniających; na powietrzu ulega powolnej pasywacji pod wpływem wilgoci i CO₂, doskonale przewodzi ciepło i elektryczność, gęstość: 8,96 g/cm³, temp. topnienia: 1083°C, temp. wrzenia: 2562°C
toksyczność: pyły miedzi i jej związków wywołują tzw. gorączkę miedziową, podobną w objawach do gorączki hutników w hutach cynku, jednak o przebiegu znacznie łżejszym, u osób narażonych na przewlekłe działanie miedzi i jej związków obserwuje się alergiczne oddziaływanie na skórę i błony śluzowe, a skóra twarzy, włosy i spojówki oczu zabarwiają się niekiedy na kolor zielonkawożółty; pył miedzi metalicznej lub roztworów jej związków powoduje wyprysk, nieznaczny obrzęk i świąd na skórze; może powodować niedokrwistość

główne źródła emisji z instalacji koksowniczej (zalecane do bilansowania): węglownia, obsadzanie, koksowanie, opalanie, wypychanie, chłodzenie koksu, sortownia

Metody bilansowania emisji metali ciężkich zalecane dla instalacji koksowniczej:

Miejsce emisji:		Pomiar „M”	Obliczanie „C”
	węglownia	Brak uznanych metod monitorowania.	Stosować indywidualne wskaźniki emisji dla instalacji ¹⁾ : $M_M = w_M \times M_k$
piecownia	obsadzanie	Brak uznanych metod monitorowania.	Stosować indywidualne wskaźniki emisji dla instalacji ¹⁾ : $M_M = w_M \times M_k$
	koksowanie	Brak uznanych metod monitorowania.	Stosować indywidualne wskaźniki emisji dla instalacji ¹⁾ : $M_M = w_M \times M_k$
	opalanie	Pomiar okresowy. Pobór prób i badanie parametrów przepływu zgodnie z normą*. Miejsce komin opalania baterii koksowniczej.	Stosować indywidualne wskaźniki emisji dla instalacji ¹⁾ : $M_M = w_M \times M_k$
	wypychanie koksu	W instalacjach wyposażonych w instalację odpylania strony koksowej pomiar bezpośredni na wylocie gazów za instalacją**. Miejsce poboru prób – komin za instalacją odpylania strony koksowej. W pozostałych przypadkach - brak standardowych metod opomiarowania.	Stosować indywidualne wskaźniki emisji dla instalacji ¹⁾ : $M_M = w_M \times M_k$
	chłodzenie koksu	Mokre chłodzenie koksu: Pomiar bezpośredni (okresowy) - wymagane dostosowanie warunków poboru do specyfikacji emisji z wieży gaśniczej***. Suche chłodzenie koksu (zimne świece, jeśli są eksploatowane): Pomiar bezpośredni (okresowy) instalacji. Obowiązujące normy j.w.	Stosować indywidualne wskaźniki emisji dla instalacji ¹⁾ : $M_M = w_M \times M_k$
węglpochodne	Nie dotyczy	Nie dotyczy	
sortownia	W przypadku posiadania instalacji odpylających pomiar bezpośredni (okresowo). Obowiązujące normy j.w. W pozostałych przypadkach brak uznanych metod monitorowania.	Stosować indywidualne wskaźniki emisji dla instalacji ¹⁾ : $M_M = w_M \times M_k$	

* PN-Z/04030/07- Pomiar stężenia i strumienia pyłu w gazach odlotowych metodą grawimetryczną. Obowiązujące normy dot. pomiarów substancji: PN-EN 14385:2005, EN 13211:2001 EN 14884:2005. Stosowane metody:

- izokinetyczny pobór PM – oznaczanie metoda instrumentalną

** normy - PN-Z/04030/07 EN 14791:2005, ISO 7934:1989, ISO 7935:1992, ISO 11632:1998

***normy – PN-Z/04030/07 EN 14791:2005, ISO 7934:1989 As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb - EN 14385:2004: Emisja ze źródeł stacjonarnych. Oznaczanie ogólnej emisji As, Cd, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb, Tl i V Hg -ISO 7935:1992, ISO 11632:1998)

Miejsce emisji	Metoda szacowania - „E” Zaleca się stosowanie wartości wskaźnika z górnej części zakresu dla starych baterii koksowniczych bez instalacji odpylania strony koksowej. Wartości z dolnej części podanego zakresu winny by stosowane dla nowych i dobrze wyregulowanych pod względem procesu opalania baterii z odpylaniem strony koksowej i wieżami mokrego gaszenia z wypełnieniem komórkowym. Ponieważ nośnikiem metali ciężkich podczas emisji do powietrza jest pył całkowity, wskaźnik emisji metali jest ściśle powiązany ze wskaźnikiem emisji pyłu całkowitego. Podczas określania poziomu emisji pyłu całkowitego i metali należy brać pod uwagę te same parametry oceny instalacji.							
	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
Wskaźnik emisji w przeliczeniu na pył całkowity* [g metalu / Mg pyłu całkowitego]	50	10	30	50	10	25	650	800
Zakres zmienności poziomu emisji [g metalu / Mg koksu]	0,005-0,025	0,001-0,005	0,003-0,015	0,005-0,025	0,001-0,005	0,0025-0,0125	0,065-0,325	0,08-0,4

* Wskaźnik emisji określony przez ekspertów branży koksowniczej

Zakres poziomu emisji (suma Pb+Zn): 0,145-0,725 [g/Mg koksu]
Zakres poziomu emisji (suma As+Cr+Cu+Ni): 0,0155-0,0775 [g/Mg koksu]
Zakres poziomu emisji (suma Cd+Hg): 0,002-0,01 [g/Mg koksu]

Uwagi:

Pobór próbek do badania przebiega w analogiczny sposób jak do badania stężeń PM – pobrane zgodnie z normami PN próbki pyłu są poddawane analizie w zakresie zawartości metali (w przypadku pomiaru rtęci obecnie brak doświadczeń w pomiarach występowania rtęci w fazie gazowej w emisji z koksowni).

Dystrybucja metali ciężkich w fazie gazowej jest przedmiotem trwających aktualnie badań naukowych. Po ich zakończeniu przewiduje się weryfikację stosownego wskaźnika emisji.

¹⁾ Indywidualny wskaźnik emisji metali ciężkich dla konkretnej instalacji koksowniczej wyznaczany jest przez podmiot legitymujący się udokumentowanymi kompetencjami i doświadczeniem w przedmiocie. Wskaźnik wyznaczany jest na podstawie przeprowadzonych pomiarów i badań i powinien być okresowo weryfikowany.

W bilansowaniu zmienne oznaczają:

M_M – masa wyemitowanych metali ciężkich [g/rok]

w_M – indywidualny wskaźnik emisji metali ciężkich z danej operacji [g metalu/Mg koksu],

M_k – masa koksu wyprodukowanego w instalacji [Mg/rok].

WWA (PAH)*

<u>opis substancji:</u>	mieszanina 4 substancji: benzo(a)piren, benzo(b)fluoranten, benzo(k)fluoranten, indeno(1,2,3-cd)piren, która w warunkach normalnych jest bezbarwnym, białym lub bladożółtym do bladozielonego ciałem stałym, nierozpuszczalnym w wodzie, mało reaktywnym chemicznie, o właściwościach fizycznych zależnych od składu
<u>toksyczność:</u>	wykazuje toksyczne działanie przy dłuższym narażeniu, wykazują skłonności do akumulacji, podejrzane o działanie kancerogenne

główne źródła emisji z instalacji koksowniczej (zalecane do bilansowania):

proces wytwarzania koksu - obsadzanie, koksowanie, opalanie, wypychanie, chłodzenie koksu

Metody bilansowania emisji WWA zalecane dla instalacji koksowniczej:

Miejsce emisji:		Pomiar „M”	Obliczanie „C”	Szacowanie „E”
węglownia		Nie dotyczy	Nie dotyczy	Nie dotyczy
piecownia	obsadzanie	Brak uznanych metod monitorowania.	Stosować indywidualne wskaźniki emisji dla instalacji ¹⁾ : $M_{WWA} = w_{WWA} \times M_k$	Stosować wskaźniki emisji w zakresie: 0,003–0,02 g/Mg koksu w zależności od wyposażenia technicznego i stanu instalacji ²⁾ .
	koksowanie	Brak uznanych metod monitorowania.	Stosować indywidualne wskaźniki emisji dla instalacji ¹⁾ : $M_{WWA} = w_{WWA} \times M_k$	Stosować wskaźniki emisji w zakresie: 0,03 – 0,9 g/Mg koksu w zależności od wyposażenia technicznego i stopnia wyeksploatowania instalacji ³⁾ .
	opalanie	Pomiar okresowy, oznaczanie stężenia pyłu, gęstości oraz prędkości gazów zgodnie z normą** Miejsce: komin opalania baterii koksowniczej.	Stosować indywidualne wskaźniki emisji dla instalacji ¹⁾ : $M_{WWA} = w_{WWA} \times M_k$	Stosować wskaźnik emisji: 0,01 g/Mg koksu
	wypychanie koksu	W instalacjach wyposażonych w instalację odpylania strony koksowej pomiar bezpośredni na wylocie gazów za instalacją*** Miejsce poboru prób – komin za instalacją odpylania strony koksowej	Stosować indywidualne wskaźniki emisji dla instalacji ¹⁾ : $M_{WWA} = w_{WWA} \times M_k$	Stosować wskaźniki emisji w zakresie: 0,005–0,06 g/Mg koksu w zależności od wyposażenia technicznego i stopnia wyeksploatowania instalacji ⁴⁾ .
	chłodzenie koksu	Mokre chłodzenie koksu: Pomiar bezpośredni (okresowy) pobór prób zgodnie z normą****	Stosować indywidualne wskaźniki emisji dla instalacji ¹⁾ : $M_{WWA} = w_{WWA} \times M_k$	Stosować wskaźniki emisji w zakresie: 0,002–0,01 g/Mg koksu w zależności od zastosowanych

		Suche chłodzenie koksu (zimne świece jeśli): Pomiar bezpośredni (okresowy) obowiązujące normy j.w.		rozwiązań techniczno-technologicznych ⁵⁾
węglowod. pochodne		Brak uznanych metod monitorowania.	Emisja wyznaczana jest na podstawie charakterystyk eksploatacyjnych pomp i armatury kontrolno-pomiarowej	Stosować wskaźniki emisji w zakresie: 0 – 0,1 g/Mg koksu w zależności od stopnia hermetyzacji instalacji ⁶⁾
sortownia		Nie dotyczy	Nie dotyczy	Nie dotyczy

Zakres zmienności poziomu emisji: 0,05 – 1,1 [g WWA /Mg koksu]

Uwagi:

Dystrybucja WWA w fazie gazowej jest przedmiotem trwających aktualnie badań naukowych. Po ich zakończeniu przewiduje się weryfikację stosownego wskaźnika emisji.

- 1) Indywidualny wskaźnik emisji WWA dla konkretnej instalacji koksowniczej wyznaczany jest przez podmiot legitymujący się udokumentowanymi kompetencjami i doświadczeniem w przedmiocie. Wskaźnik wyznaczany jest na podstawie przeprowadzonych pomiarów i badań i powinien być okresowo weryfikowany.
W bilansowaniu zmienne oznaczają:
 M_{WWA} – masa wyemitowanych WWA [g/rok]
 w_{WWA} – indywidualny wskaźnik emisji WWA z danej operacji [gWWA/Mg koksu],
 M_k – masa koksu wyprodukowanego w instalacji [Mg/rok].
- 2) W ocenie należy uwzględnić wyposażenie instalacji w: iniekcję wodną, kolano przerzutowe dla gazów obsadowych, odpylanie operacji obsadzania komór. Dla instalacji w pełni wyposażonej w sprawne układy należy przyjąć wartość wskaźnika w dolnym zakresie. Dla instalacji przestarzałych lub niesprawnych (wyeksploatowanych) należy przyjmować wartości wskaźnika powyżej połowy przedziału wartości.
- 3) W ocenie należy uwzględnić stan ceramiki oraz osprzętu baterii. Dla baterii o dobrym stanie ceramiki należy przyjąć wartość wskaźnika w dolnym zakresie. Dla baterii wyeksploatowanych o złym stanie ceramiki należy przyjmować wartości wskaźnika powyżej połowy przedziału wartości.
- 4) W ocenie należy uwzględnić wyposażenie instalacji odpylanie operacji wypychania komór. Dla instalacji w pełni wyposażonej w sprawne układy należy przyjąć wartość wskaźnika w dolnym zakresie. Dla instalacji źle wyposażonych lub niesprawnych (wyeksploatowanych) należy przyjmować wartości wskaźnika powyżej połowy przedziału wartości.
- 5) W ocenie należy uwzględnić rodzaj oraz wyposażenie instalacji. Dla instalacji mokrego gaszenia koksu należy uwzględnić sposób ograniczenia emisji zanieczyszczeń gazowych. Dla instalacji wyposażonej w układy mokrego gaszenia koksu z zastosowaniem kurtyn wodnych z wypełnieniem komórkowym lub instalację suchego gaszenia ze sprawnym urządzeniem odpylającym należy przyjąć wartość wskaźnika w dolnym zakresie. Dla instalacji chłodzenia koksu metodą mokrą wodą technologiczną z dodatkiem oczyszczonych ścieków koksowniczych należy przyjmować wartości wskaźnika powyżej połowy przedziału wartości.

6) W ocenie należy uwzględnić stopień hermetyzacji poszczególnych urządzeń oddziały węglowodnorodnych. Dla instalacji w pełni hermetycznej należy przyjąć wartość wskaźnika zero. Dla instalacji nie w pełni szczelnej należy przyjmować wartość wskaźnika 0,1.

*wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) mają być mierzone do celów zgłaszania uwolnień do powietrza jako benzo(a)piren(50-32-8), benzo(b)fluoranten (205-99-2), benzo(k)fluoranten (207-08-9), indenol (1,2,3-cd)piren (193-39-5) (zgodnie z rozporządzeniem (WE) nr 850/2004 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 29 kwietnia 2004r. w sprawie trwałych zanieczyszczeń organicznych (Dz.U. L.229 z 29.0.2004 str. 5)).

**PN-Z/04030/07 - Pomiar stężenia i strumienia pyłu w gazach odlotowych metodą grawimetryczną. Obowiązujące normy dot. pomiarów substancji: ISO 11338-1 do -2:2003. Stosowane metody: izokinetyczny pobór PM ww. metodyką oznaczania substancji, metodą instrumentalną.

***pobór prób zgodnie z normą PN-Z/04030/07 (normy - ISO 11338-1 do -2:2003)

****obowiązujące normy oznaczania WWA– ISO 11338-1 do -2:2003 (wymagane dostosowanie warunków poboru do specyfikacji emisji z wieży gaśniczej)

Dystrybucja metali ciężkich w fazie gazowej jest przedmiotem trwających aktualnie badań naukowych. Po ich zakończeniu przewiduje się weryfikację stosownego wskaźnika emisji.

ANTRACEN

<u>opis substancji:</u>	substancja stała, palna, o białym kolorze, krystalizująca w postaci płatków, o swoistym zapachu podobnym do smoły węglowej i piekącym smaku; pary i pyły z powietrzem tworzą mieszaniny wybuchowe, granica wybuchowości 0,6% v/v, temperatura wrzenia: 213-216°C, gęstość: 1,28 g/cm ³ ; temperatura samozapłonu 540°C, temperatura zapłonu 121°C
<u>toksyczność:</u>	działa słabo szkodliwie na organy wewnętrzne człowieka, działa słabo drażniąco na skórę i błony śluzowe

główne źródła emisji z instalacji koksowniczej (zalecane do bilansowania): obsadzanie, koksowanie, opalanie, wypychanie, chłodzenie koksu, sortownia

Metody bilansowania emisji antracenu zalecane dla instalacji koksowniczej:

Miejsce emisji:	Pomiar „M”	Obliczanie „C”	Szacowanie „E”	
węglownia	Brak uznanych metod monitorowania.	-		
Piecownia	obsadzanie	Brak uznanych metod monitorowania.	Stosować wskaźnik emisji łącznie dla wszystkich miejsc emisji w zakresie: 0,001 – 0,006 g/Mg koksu w zależności od wyposażenia technicznego i stanu instalacji ²⁾ .	
	koksowanie	Brak uznanych metod monitorowania.		Stosować indywidualne wskaźniki emisji dla instalacji ¹⁾ : $M_A = w_A \times M_k$
	opalanie	Pomiar okresowy, oznaczanie stężenia pyłu, gęstości oraz prędkości gazów zgodnie z normą*. Miejsce: komin opalania baterii koksowniczej.		Stosować indywidualne wskaźniki emisji dla instalacji ¹⁾ : $M_A = w_A \times M_k$
	wypychanie koksu	W instalacjach wyposażonych w instalację odpylania strony koksowej pomiar bezpośredni na wylocie spalin za instalacją**. Miejsce poboru prób – komin za instalacją odpylania strony koksowej		Stosować indywidualne wskaźniki emisji dla instalacji ¹⁾ : $M_A = w_A \times M_k$
	chłodzenie koksu	Mokre chłodzenie koksu: Pomiar bezpośredni (okresowy) pobór prób zgodnie z normą*** Suche chłodzenie koksu (zimne świece): Pomiar bezpośredni (okresowy) obowiązujące normy j.w.		Stosować indywidualne wskaźniki emisji dla instalacji ¹⁾ : $M_A = w_A \times M_k$
węglopochodne	Brak uznanych metod monitorowania.	Emisja wyznaczana jest na podstawie charakterystyk eksploatacyjnych pomp i armatury kontrolno-		

		miarowej	
sortownia	W przypadku urządzeń odpylających pomiar bezpośredni**	Stosować indywidualne wskaźniki emisji dla instalacji ¹⁾ : $M_A = w_A \times M_k$	

Zakres zmienności poziomu emisji: 0,001 – 0,006 [g antracenu /Mg koksu]

Uwagi:

Dystrybucja antracenu w fazie gazowej jest przedmiotem trwających aktualnie badań naukowych. Po ich zakończeniu przewiduje się weryfikację stosownego wskaźnika emisji.

¹⁾ Indywidualny wskaźnik emisji antracenu dla konkretnej instalacji koksowniczej wyznaczany jest przez podmiot legitymujący się udokumentowanymi kompetencjami i doświadczeniem w przedmiocie. Wskaźnik wyznaczany jest na podstawie przeprowadzonych pomiarów i badań i powinien być okresowo weryfikowany.

W bilansowaniu zmienne oznaczają:

w_A – indywidualny wskaźnik emisji antracenu z danej operacji [g C₁₄H₁₀ /Mg koksu],

M_k – masa koksu wyprodukowanego w instalacji [Mg/rok].

²⁾ W ocenie należy uwzględnić stan ceramiki oraz osprzętu baterii. Dla baterii o dobrym stanie ceramiki należy przyjąć wartość wskaźnika w dolnym zakresie. Dla baterii wyeksploatowanych o złym stanie ceramiki należy przyjmować wartości wskaźnika powyżej połowy przedziału wartości.

*PN-Z/04030/07 - Pomiar stężenia i strumienia pyłu w gazach odlotowych metodą grawimetryczną. Obowiązujące normy dot. pomiarów substancji: ISO 11338-1 do -2:2003. Stosowane metody: - izokinetyczny pobór PM ww. metodyka oznaczanie substancji, metoda instrumentalną.

**pobór prób zgodnie z normą PN-Z/04030/07 (normy - ISO 11338-1 do -2:2003)

***PN-Z/04030/07 (wymagane dostosowanie warunków poboru do specyfikacji emisji z wieży gaśniczej), obowiązujące normy oznaczania WWA– ISO 11338-1 do -2:2003

NAFTALEN

opis substancji: substancja stała, palna, o białym kolorze, krystalizująca w postaci płatków, o swoistym zapachu podobnym do smoły węglowej i piekącym smaku, pary i pyły z powietrzem tworzą mieszaniny wybuchowe; dolna granica wybuchowości 0,9% v/v, górna granica wybuchowości 5,9% v/v, temperatura wrzenia: -194-196°C, gęstość: 1,14 g/cm³; temperatura samozapłonu 540°C, temperatura zapłonu 80°C

toksyczność: toksyczny, szczególnie względem krwi i nerek, śmiertelna dawka dla osoby dorosłej wynosi ok. 2g; szczególnie niebezpieczny dla dzieci; prawdopodobnie rakotwórczy

główne źródła emisji z instalacji koksowniczej (zalecane do bilansowania): obsadzanie, koksowanie, opalanie, wypychanie, chłodzenie koksu, sortownia

Metody bilansowania emisji antracenu zalecane dla instalacji koksowniczej:

Miejsce emisji:	Pomiar „M”	Obliczanie „C”	Szacowanie „E”
Węglownia	Brak uznanych metod monitorowania.	-	Stosować jeden wskaźniki emisji łącznie dla wszystkich miejsc emisji: 0,01 g/Mg koksu
piecownia	obsadzanie	Brak uznanych metod monitorowania. Stosować indywidualne wskaźniki emisji dla instalacji ¹⁾ : $M_N = w_N \times M_k$	
	koksowanie	Brak uznanych metod monitorowania. Stosować indywidualne wskaźniki emisji dla instalacji ¹⁾ : $M_N = w_N \times M_k$	
	opalanie	Pomiar okresowy, oznaczanie stężenia pyłu, gęstości oraz prędkości gazów zgodnie z normą*. Miejsce: komin opalania baterii koksowniczej. Stosować indywidualne wskaźniki emisji dla instalacji ¹⁾ : $M_N = w_N \times M_k$	
	wypychanie koksu	W instalacjach wyposażonych w instalację odpylania strony koksowej pomiar bezpośredni na wylocie spalin za instalacją** Miejsce poboru prób – komin za instalacją odpylania strony koksowej Stosować indywidualne wskaźniki emisji dla instalacji ¹⁾ : $M_N = w_N \times M_k$	
	chłodzenie koksu	Mokre chłodzenie koksu: Pomiar bezpośredni (okresowy) pobór prób zgodnie z normą*** Suche chłodzenie koksu (zimne świece jeśli są eksploatowane): Pomiar bezpośredni (okresowy) obowiązujące normy j.w.*** Stosować indywidualne wskaźniki emisji dla instalacji ¹⁾ : $M_N = w_N \times M_k$	
węglPOCHODNE	Brak uznanych metod monitorowania.	Emisja wyznaczana jest na podst. charakterystyk eksploatacyjnych pomp i armatury kontrolno-	

		pomiarowej	
Sortownia	W przypadku urządzeń odpylających pomiar bezpośredni****	Stosować indywidualne wskaźniki emisji dla instalacji ¹⁾ : $M_N = w_N \times M_k$	

Poziom emisji: 0,01 [g naftalenu /Mg koksu]

Uwagi:

Dystrybucja naftalenu w fazie gazowej jest przedmiotem trwających aktualnie badań naukowych. Po ich zakończeniu przewiduje się weryfikację stosownego wskaźnika emisji.

¹⁾ Indywidualny wskaźnik emisji naftalenu dla konkretnej instalacji koksowniczej wyznaczany jest przez podmiot legitymujący się udokumentowanymi kompetencjami i doświadczeniem w przedmiocie. Wskaźnik wyznaczany jest na podstawie przeprowadzonych pomiarów i badań i powinien być okresowo weryfikowany.

W bilansowaniu zmienne oznaczają:

M_N – masa wyemitowanego naftalenu [g/rok]

w_N – indywidualny wskaźnik emisji naftalenu z danej operacji [g C₁₀H₈ /Mg koksu],

M_k – masa koksu wyprodukowanego w instalacji [Mg/rok].

*PN-Z/04030/07 - Pomiar stężenia i strumienia pyłu w gazach odlotowych metodą grawimetryczną. Obowiązujące normy dot. pomiarów substancji: ISO 11338-1 do -2:2003. Stosowane metody: - izokinetyczny pobór PM ww. metodyką oznaczania substancji.

** pobór prób zgodnie z normą PN-Z/04030/07 (normy - ISO 11338-1 do -2:2003)

***PN-Z/04030/07 (wymagane dostosowanie warunków poboru do specyfiki emisji z wieży gaśniczej), obowiązujące normy oznaczania WWA– ISO 11338-1 do -2:2003

****Pomiar bezpośredni (okresowy) pobór prób zgodnie z PN-Z/04030/07; obowiązujące normy oznaczania WWA – ISO 11338-1 do -2:2003

BENZEN

opis substancji: bezbarwna ciecz o ostrym zapachu, gęstość: 0,876 g/cm³, temperatura wrzenia: 80,1°C, dolna granica wybuchowości par 1,2% v/v, górna granica wybuchowości 7,8% v/v, temperatura samozapłonu 561°C

toksyczność: substancja toksyczna i rakotwórcza, działa drażniąco na oczy i skórę, stwarza poważne zagrożenia zdrowia w następstwie długotrwałego narażenia

główne źródła emisji z instalacji koksowniczej (zalecane do bilansowania):

spalanie paliw - piec rurowy, odpustnica gazu
proces wytwarzania koksu - koksowanie, opalanie, wypychanie

Metody bilansowania emisji benzenu zalecane dla instalacji koksowniczej:

Miejsce emisji:	Pomiar „M”	Obliczanie „C”	Szacowanie „E”
węglownia	Nie dotyczy	Nie dotyczy	Nie dotyczy
piecownia	obsadzanie	Emisja śladowa	Emisja śladowa
	koksowanie	Brak uznanych metod monitorowania.	Stosować indywidualne wskaźniki emisji dla instalacji ¹⁾ : $M_B = w_B \times M_k$
	opalanie	Pomiar okresowy*. Miejsce poboru prób: komin opalania baterii koksowniczej.	Stosować indywidualne wskaźniki emisji dla instalacji ¹⁾ : $M_B = w_B \times M_k$
	wypychanie koksu	Brak uznanych metod monitorowania.	Stosować indywidualne wskaźniki emisji dla instalacji ¹⁾ : $M_B = w_B \times M_k$
	chłodzenie koksu	Nie dotyczy	Nie dotyczy
węglpochodne	Piec rurowy: Pomiar okresowy w oparciu o normę* Odpustnica gazu - brak metod standardowych metod opomiarowania	Piec rurowy: Stosować indywidualne wskaźniki emisji dla instalacji ¹⁾ : $M_B = w_B \times M_k$ Odpustnica gazu Stosować indywidualne wskaźniki emisji dla instalacji ¹⁾ : $M_B = WE_{OB} \times m_B \times M_p$ ²⁾	Stosować wskaźniki emisji w zakresie (łącznie dla pieca rurowego i dla odpustnicy gazu): 0,1 – 2,5 g/Mg koksu w zależności od stopnia szczelności instalacji oraz typu i stanu armatury kontrolno-pomiarowej
sortownia	Nie dotyczy	Nie dotyczy	Nie dotyczy

Zakres zmienności poziomu emisji: 0,3 - 10 [g benzenu /Mg koksu]

Uwagi:

¹⁾ Indywidualny wskaźnik emisji benzenu dla konkretnej instalacji koksowniczej wyznaczany jest przez podmiot legitymujący się udokumentowanymi kompetencjami i doświadczeniem w przedmiocie. Wskaźnik wyznaczany jest na podstawie przeprowadzonych pomiarów i badań i powinien być okresowo weryfikowany.

W bilansowaniu zmienne oznaczają:

M_B – masa wyemitowanego benzenu [g/rok]

w_B – indywidualny wskaźnik emisji benzenu z danej operacji [g C₆H₆/Mg koksu],

M_k – masa koksu wyprodukowanego w instalacji [Mg/rok].

²⁾ Bilansowanie emisji tlenków siarki z niecałkowicie spalonego gazu w odpustnicy gazu, gdzie [36]:

$W_{E_{OB}}$ - współczynnik emisji benzenu ze spalania paliw w odpustnicy = 0,005 [g/g]

M_B – masa wyemitowanego benzenu [g/rok]

M_p – masa spalanego paliwa [g/rok]

m_B – udział masowy benzenu w spalonym paliwie [g/g]

³⁾ W ocenie należy uwzględnić stan ceramiki oraz osprzętu baterii. Dla baterii o dobrym stanie ceramiki należy przyjąć wartość wskaźnika w dolnym zakresie. Dla baterii wyeksploatowanych o złym stanie ceramiki należy przyjmować wartości wskaźnika powyżej połowy przedziału wartości.

* Norma EN 13649:2001 - Emisja ze źródeł stacjonarnych. Oznaczanie stężenia masowego indywidualnych gazowych związków organicznych. Metoda z zastosowaniem węgla aktywnego i desorpcji rozpuszczalnikiem. Stosowane metody pomiaru:

- pomiar *in situ* przenośnym analizatorem

- pobór przy użyciu rurki z sorbentem i oznaczenia chromatograficzne

- pobór prób do worków tedlarowych lub pipet gazowych oznaczenia chromatograficzne

CYJANOWODÓR (HCN)

<i>opis substancji:</i>	bezbarwna, łatwopalna, lotna ciecz o intensywnym zapachu gorzkich migdałów, gęstość: 0,687 g/cm ³ , temperatura wrzenia: 25,6°C, temperatura samozapłonu 538°C
<i>toksyczność:</i>	pary śmiertelnie trujące, dawka śmiertelna LD ₅₀ wynosi 1,5 mg/kg ciała natomiast stężenie śmiertelne natomiast LC ₅₀ ok. 25 ppm

główne źródła emisji z instalacji koksowniczej (zalecane do bilansowania):

spalanie paliw - piec rurowy, odpustnica gazu
proces wytwarzania koksu - obsadzanie, koksowanie, opalanie, chłodzenie koksu

Metody bilansowania emisji cyjanowodoru zalecane dla instalacji koksowniczej:

Miejsce emisji:	Pomiar „M”	Obliczanie „C”	Szacowanie „E”	
węglownia	Nie dotyczy	Nie dotyczy	Nie dotyczy	
piecownia	obsadzanie	Brak uznanych metod monitorowania.	Stosować wskaźniki emisji łącznie dla wszystkich miejsc emisji w zakresie: 0,1 – 4 g/Mg koksu w zależności od wyposażenia technicznego i stopnia wyeksploatowani a instalacji ³⁾	
	koksowanie	Brak uznanych metod monitorowania.		
	opalanie	Pomiar okresowy*. Miejsce poboru prób komin opalania baterii koksowniczej.		Stosować indywidualne wskaźniki emisji dla instalacji ¹⁾ : $M_{HCN} = w_{HCN} \times M_k$
	wypychanie koksu	Nie dotyczy		Nie dotyczy
	chłodzenie koksu	Mokre chłodzenie koksu: Pomiar okresowy*. Miejsce poboru wieża gaśnicza. Suche chłodzenie: nie dotyczy.		Stosować indywidualne wskaźniki emisji dla instalacji ¹⁾ : $M_{HCN} = w_{HCN} \times M_k$
węgl pochodne	Piec rurowy: Pomiar okresowy - miejsce poboru wieża gaśnicza*. Odpustnica gazu - brak standardowych metod opomiarowania.	Piec rurowy, Odpustnica gazu Stosować indywidualne wskaźniki emisji dla instalacji ¹⁾ : $M_{HCN} = W_{HCN} \times m_{HCN} \times M_p^{2)}$		
sortownia	Nie dotyczy	Nie dotyczy	Nie dotyczy	

Zakres zmienności poziomu emisji: 0,1 – 4 [g cyjanowodoru/Mg koksu]

Uwagi:

¹⁾ Indywidualny wskaźnik emisji cyjanowodoru dla konkretnej instalacji koksowniczej wyznaczany jest przez podmiot legitymujący się udokumentowanymi kompetencjami i doświadczeniem w przedmiocie. Wskaźnik wyznaczany jest na podstawie przeprowadzonych pomiarów i badań i powinien być okresowo weryfikowany.

W bilansowaniu zmienne oznaczają:

M_{HCN} – masa wyemitowanego cyjanowodoru [g/rok]

w_{HCN} – indywidualny wskaźnik emisji cyjanowodoru z obsadzania [gHCN/Mg koksu],

M_k – masa koksu wyprodukowanego w instalacji [Mg/rok].

2) Bilansowanie emisji cyjanowodoru z niecałkowicie spalonego gazu w odpustnicy gazu, gdzie:

$W_{\text{E}_{\text{O HCN}}}$ - współczynnik emisji benzenu ze spalania paliw w odpustnicy = 0,005 [g/g]

M_{HCN} – masa wyemitowanego cyjanowodoru [g/rok]

M_p – masa spalanego paliwa [g/rok]

m_{HCN} – udział masowy cyjanowodoru w spalonym paliwie [g/g]

3) W ocenie należy uwzględnić stan ceramiki oraz osprzętu baterii. Dla baterii o dobrym stanie ceramiki należy przyjąć wartość wskaźnika w dolnym zakresie. Dla baterii wyeksploatowanych o złym stanie ceramiki należy przyjmować wartości wskaźnika powyżej połowy przedziału wartości.

* Brak metod normatywnych do emisji- można stosować procedury badawcze na bazie normy: PN-70/Z-04053 Oznaczanie zawartości cyjanowodoru w powietrzu. Stosowane metody:

- pomiar in situ w oparciu o specyficzne procedury badawcze z wykorzystaniem mierników posiadających detektory selektywne FTIR itp.
- pobór przy użyciu płuczki 0,1n NaOH i oznaczenia wg procedur na bazie normy PN-70/Z-04053

PYŁ PM-10

<u>opis substancji:</u>	aerozol respirabilny o cząstkach mniejszych lub równych 10 µm, zawierający głównie cząstki węgla, koksu, krzemionki, jak również może zawierać kwas siarkowy, sole nieorganiczne, WWA, związki fluoru, sadze oraz tlenki metali, z reguły bezwonny
<u>toksyczność:</u>	szczególne toksyczny, gdy zawiera związki arsenu, ołowiu, cynku, manganu, kadmu, miedzi i rtęci; w pyłach pochodzących z procesów termicznych występują węglowodory aromatyczne o właściwościach rakotwórczych; pył zawierający cząsteczki o średnicy mniejszej niż 5 µm działa drażniąco na układ oddechowy, powodując zaburzenia jego pracy

główne źródła emisji z instalacji koksowniczej (zalecane do bilansowania): węglownia, obsadzanie, koksowanie, opalanie, wypychanie, chłodzenie koksu, piec rurowy, odpustnica gazu, sortownia

Metody bilansowania emisji PM10 zalecane dla instalacji koksowniczej:

Miejsce emisji:	Pomiar „M”	Obliczanie „C”	Szacowanie „E”
węglownia	W przypadku wentylacji mechanicznej i instalacji odpylania pomiar okresowy*	Stosować indywidualne wskaźniki emisji dla instalacji ¹⁾ : $M_{PM10} = W_{PM10} \times M_k$	Stosować wskaźniki emisji w zakresie: 5 – 20 g/Mg koksu w zależności od wyposażenia technicznego i stanu instalacji ²⁾
piecownia	obsadzanie	Brak uznanych metod monitorowania.	Stosować wskaźniki emisji w zakresie: 0,5 – 5 g/Mg koksu w zależności od wyposażenia technicznego i stanu instalacji ³⁾
	koksowanie	Brak uznanych metod monitorowania.	Stosować indywidualne wskaźniki emisji dla instalacji ¹⁾ : $M_{PM10} = W_{PM10} \times M_k$
	opalanie	Pomiar okresowy oznaczanie stężenia pyłu, gęstości oraz prędkości gazów zgodnie z normą* Miejsce: komin opalania baterii koksowniczej.	Stosować indywidualne wskaźniki emisji dla instalacji ¹⁾ : $M_{PM10} = W_{PM10} \times M_k$
	wypychanie koksu	W instalacjach wyposażonych w instalację odpylania strony koksowej pomiar bezpośredni na wylocie gazów za instalacją*	Stosować indywidualne wskaźniki emisji dla instalacji ¹⁾ : $M_{PM10} = W_{PM10} \times M_k$
			Stosować wskaźniki emisji w zakresie: 5 – 80 g/Mg koksu w zależności od wyposażenia technicznego, stopnia wyeksploatowania instalacji i stopnia wyregulowania pod względem procesu opalania ⁴⁾⁵⁾
			Stosować wskaźniki emisji w zakresie: 5 – 30 g/Mg koksu w zależności od wyposażenia technicznego i stopnia wyeksploatowania instalacji ⁶⁾

	chłodzenie koksu	Mokre chłodzenie koksu: Pomiar bezpośredni (okresowy)** Suche chłodzenie koksu (zimne świece jeśli są eksploatowane)*	Stosować indywidualne wskaźniki emisji dla instalacji ¹⁾ : $M_{PM10} = W_{PM10} \times M_k$	Stosować wskaźniki emisji w zakresie: 3 – 20 g/Mg koksu w zależności od rodzaju zastosowanej technologii chłodzenia koksu, wyposażenia technicznego i stopnia wyeksploatowania instalacji ⁷⁾
	węgl pochodne	Piec rurowy - Pomiar bezpośredni zgodnie z normą* Odpustnica gazu - brak metod standardowych metod opomiarowania.	Piec rurowy: Stosować indywidualne wskaźniki emisji dla instalacji ¹⁾ : $M_{PM10} = W_{PM10} \times M_k$ Odpustnica gazu Stosować indywidualne wskaźniki emisji dla instalacji ¹⁾ : $M_{PM10} = W_{PM10} \times M_k$ lub W przypadku odpustnicy gazu która nie dymi - emisja śladowa	Stosować wskaźniki emisji w zakresie (łącznie dla pieca rurowego i dla odpustnicy gazu): 0 – 2 g/Mg koksu w zależności od wyposażenia technicznego i stopnia wyeksploatowania instalacji ⁸⁾
	sortownia	Brak uznanych metod monitorowania.	Stosować indywidualne wskaźniki emisji dla instalacji ¹⁾ : $M_{PM10} = W_{PM10} \times M_k$	Stosować wskaźniki emisji w zakresie: 0,1 – 5 g/Mg koksu w zależności od wyposażenia technicznego ⁹⁾

Zakres zmienności poziomu emisji: 18,6 – 167 [g PM-10/Mg koksu]

Uwagi:

¹⁾ Indywidualny wskaźnik emisji PM10 dla konkretnej instalacji koksowniczej wyznaczany jest przez podmiot legitymujący się udokumentowanymi kompetencjami i doświadczeniem w przedmiocie. Wskaźnik wyznaczany jest na podstawie przeprowadzonych pomiarów i badań i powinien być okresowo weryfikowany.

W bilansowaniu zmienne oznaczają:

M_{PM10} – masa wyemitowanego pyłu PM10 [g/rok]

W_{PM10} – indywidualny wskaźnik emisji PM10 z danej operacji [g PM10/Mg koksu],

M_k – masa koksu wyprodukowanego w instalacji [Mg/rok].

²⁾ W ocenie należy uwzględnić stopień hermetyzacji poszczególnych urządzeń węglowni oraz wyposażenie instalacji przygotowania węgla w urządzenia odpylające. Dla instalacji w pełni wyposażonej w sprawne układy należy przyjąć wartość wskaźnika w dolnym zakresie. Dla instalacji źle wyposażonych lub niesprawnych (wyeksploatowanych) należy przyjmować wartości wskaźnika powyżej połowy przedziału wartości.

³⁾ W ocenie należy uwzględnić wyposażenie instalacji w: inżekcję wodną, kolano przerzutowe dla gazów obsadowych, odpylanie operacji obsadzania komór. Dla instalacji w pełni wyposażonej w sprawne układy należy przyjąć wartość wskaźnika w dolnym zakresie. Dla instalacji nie w pełni wyposażonych lub niesprawnych (wyeksploatowanych) należy przyjmować wartości wskaźnika powyżej połowy przedziału wartości.

- 4) W ocenie należy uwzględnić stan ceramiki oraz osprzętu baterii. Dla baterii o dobrym stanie ceramiki należy przyjąć wartość wskaźnika w dolnym zakresie. Dla baterii wyeksploatowanych o złym stanie ceramiki należy przyjmować wartości wskaźnika powyżej połowy przedziału wartości.
- 5) W ocenie należy uwzględnić stopień wyregulowania baterii pod względem procesu opalania. Wartości z dolnej części podanego zakresu winny by stosowane dla nowych, dobrze wyregulowanych pod względem procesu opalania baterii. Zaleca się stosowanie wartości wskaźnika z górnej części zakresu dla starych i niedostatecznie wyregulowanych pod względem opalania baterii koksowniczych.
- 6) W ocenie należy uwzględnić wyposażenie instalacji odpylanie operacji wypychania komór. Dla instalacji w pełni wyposażonej w sprawne układy należy przyjąć wartość wskaźnika w dolnym zakresie. Dla instalacji przestarzałych lub niesprawnych (wyeksploatowanych) należy przyjmować wartości wskaźnika powyżej połowy przedziału wartości.
- 7) W ocenie należy uwzględnić rodzaj oraz wyposażenie instalacji. Dla instalacji mokrego gaszenia koksu należy uwzględnić sposób ograniczenia emisji zanieczyszczeń gazowych. Dla instalacji wyposażonej w układy mokrego gaszenia koksu z zastosowaniem kurtyn wodnych z wypełnieniem komórkowym lub instalacje suchego gaszenia koksu ze sprawnym urządzeniem odpylającym należy przyjąć wartość wskaźnika w dolnym zakresie. Dla instalacji chłodzenia koksu metodą mokrą wodą technologiczną z dodatkiem oczyszczonych ścieków koksowniczych należy przyjmować wartości wskaźnika powyżej połowy przedziału wartości.
- 8) W ocenie należy uwzględnić stan techniczny i stopień wyeksploatowania pieca rurowego. Dla instalacji w dobrym stanie technicznym przyjąć wartość wskaźnika w dolnym zakresie. Dla instalacji wyeksploatowanej należy przyjmować wartości wskaźnika powyżej połowy przedziału wartości.
- 9) W ocenie należy uwzględnić wyposażenie instalacji w urządzenia odpylające oraz stopień hermetyzacji urządzeń i ciągów transportowych.
- *oznaczanie stężenia pyłu, gęstości oraz prędkości gazów zgodnie z normą PN-Z/04030/07
- pomiar stężenia i strumienia pyłu w gazach odlotowych metodą grawimetryczną
 - wyznaczanie udziału PM10 w oparciu o laboratoryjną analizę składu frakcyjnego
- Brak uznanych metod monitorowania emisji nieorganizowanej.
- **pomiar zgodnie z normą PN-Z/04030/07

DIOKSYNY I FURANY (PCDD+PCDF jako TEQ)

toksyczność: silnie toksyczne, podejrzewane o działanie rakotwórcze; wykazują skłonność do akumulacji; przy wysokich poziomach narażenia działanie dioksyn objawia się w formie tzw. trądziku chlorowego; długotrwałe narażenie nawet przy małych stężeniach może powodować nowotwory, cukrzycę, choroby układu nerwowego

Proces wysokotemperaturowej pirolizy węgla przebiega w atmosferze silnie redukcyjnej. Warunki takie inhibitują proces powstawania PCDD i PCDF i dlatego proces koksowania węgla powszechnie traktowany jest jako niepowodujący emisji tych zanieczyszczeń.

W chwili obecnej nie są dostępne dane dotyczące wyników opomiarowania instalacji koksowniczych w kraju w zakresie ww. substancji. Dla potrzeb PRTR przyjęto wskaźnik emisji wg danych literaturowych jako wskaźnik sumaryczny dla procesu:

Szacunkowy poziom emisji: $1,2 \cdot 10^{-8}$ [g PCDD+PCDF/Mg koksu]

DITLENEK WĘGLA [CO₂]

opis substancji: bezbarwny, bezwonny i niepalny gaz, dobrze rozpuszczalny w wodzie; naturalny składnik powietrza atmosferycznego, skroplony jest bezbarwną cieczą, gwałtownie parującą na powietrzu – wytwarzającą tzw. „suchy lód”; gęstość: 1,977 kg/m³, temp. topnienia (sublimacja): -78°C

toksyczność: działanie CO₂ ma charakter duszący, wskutek wypierania tlenu z powietrza atmosferycznego, niewielki wzrost zawartości CO₂ działa pobudzająco na ośrodek oddechowy, przy dużym narażeniu prowadzi do niewydolności oddechowej, niekiedy z ciężką kwasicią oddechową

Szacunkowy poziom emisji: 160 000 – 450 000 [g CO₂/Mg koksu]

Ditlenek węgla jest bilansowany wg indywidualnych dla każdej instalacji procedur monitorowania określonych w ustawie dotyczącej wspólnotowego systemu handlu emisjami gazów cieplarnianych [37]. Dla potrzeb sprawozdawczości E-PRTR należy przyjąć określone ww. metodami poziomy emisji CO₂.

PYL CAŁKOWITY

opis substancji: pozostałość procesu spalania, a także ścierania lub kruszenia substancji stałych, takich jak minerały nieorganiczne, organiczne oraz metale; własności fizykochemiczne zależą od konkretnego składu pyłu

toksyczność: działa drażniąco na oczy i układ oddechowy, działanie drażniące wzrasta wraz ze zmniejszaniem się wielkości cząstek pyłu, w przypadku cząstek mniejszych lub równych 10 µm patrz PM10

Zakres zmienności poziomu emisji: 100 – 500 [g pyłu całkowitego/Mg koksu]

Zaleca się stosowanie wartości wskaźnika z górnej części zakresu dla wyeksploatowanych baterii koksowniczych bez instalacji odpylania strony koksowej. Wartości z dolnej części podanego zakresu winny by stosowane dla nowych i dobrze wyregulowanych pod względem procesu opalania baterii z odpylaniem strony koksowej i wieżami mokrego gaszenia z wypełnieniem komórkowym.

Wiarygodne wyznaczanie emisji pyłu całkowitego z instalacji jest szczególnie istotne z uwagi na wykorzystywanie tego wskaźnika przy szacowaniu emisji metali ciężkich oraz wyższych węglowodorów.

SIARKOWODÓR

<i>opis substancji:</i>	bezbardwy gaz, o odrażającym zapachu zgniłych jaj, zapach jest bardzo silny i wyraźnie odczuwalny nawet w bardzo dużym rozcieńczeniu 1:100 000, w wyższych stężeniach ma zapach odrażająco słodkawy, skrajnie łatwopalny, z powietrzem tworzy mieszaniny wybuchowe, gęstość: 1,536 kg/m ³ , temperatura wrzenia: -60,2°C, dolna granica wybuchowości 4,3%, górna granica wybuchowości 45,4%, temperatura samozapłonu 270°C
<i>toksyczność:</i>	gaz silnie toksyczny, małe stężenia powodują zapalenie spojówek i nadżerki rogówek, w dużych dawkach śmiertelny, powoduje nagłą utratę przytomności, a śmierć następuje wskutek porażenia układu oddechowego

Zakres zmienności poziomu emisji: 25 – 50 [g H₂S/Mg koksu]

Wielkość emisji pyłu całkowitego i siarkowodoru nie jest objęta obowiązkową sprawozdawczością E-PRTR, ale jest podawana przez koksownie w wykazach zawierających informację o ilości i rodzajach gazów lub pyłów wprowadzanych do powietrza oraz dane, na podstawie, których określono te ilości, oraz informacje o wysokości należnych opłat [38].

3.4 Wytyczne do sporządzenia rocznego sprawozdania w ramach E-PRTR

Instalacja koksownicza jest źródłem emisji do powietrza szeregu zanieczyszczeń. Operator instalacji zobowiązany jest do monitorowania emisji zanieczyszczeń, a następnie do sporządzania stosownych raportów. Jak opisano w poprzednich rozdziałach, monitorowanie emisji winno być prowadzone:

- dla wszystkich substancji uznawanych za szkodliwe,
- dla wszystkich potencjalnych źródeł emisji,
- metodami uznanymi za wiarygodne,
- przy zoptymalizowaniu kosztów monitorowania w stosunku do uzyskiwanej dokładności.

Dla celów monitorowania poziomu emisji zanieczyszczeń operator każdorazowo dokonuje wyboru stosownej metody monitorowania. W tabelicy nr 3 zestawiono zakresy zmienności poziomu emisji poszczególnych substancji (lista substancji oparta na wytycznych KE [10]) w przeliczeniu na jednostkową produkcję koksu w instalacji. Zakresy te charakteryzują poziom emisji zanieczyszczeń dla produkcji koksu prowadzonej w klasycznych bateriach koksowniczych (piece szczelinowe), wyposażonych w powszechne systemy odzysku węglopochodnych i końcowego oczyszczania gazu koksowniczego. W tabelicy nr 3 podano także wartości szacunkowe wskaźników emisji poszczególnych substancji do powietrza. Wskaźniki te nie odnoszą się do konkretnej instalacji koksowniczej, a ich zestawienie ma na celu jedynie wskazanie skali emisji zanieczyszczeń do powietrza, jakich można oczekiwać przy produkcji koksu. Tablica nr 3 zawiera też najczęściej stosowane (zalecane) metody określania emisji zanieczyszczeń do powietrza z instalacji.

Tablica 3. Metody bilansowania emisji zanieczyszczeń dla potrzeb E-PRTR, wartości szacunkowe wskaźnika poziomu emisji i zakres zmienności poziomu emisji dla instalacji koksowniczych.

Kod i nazwa substancji	Zakres zmienności poziomu emisji [g/Mg koksu]	Wartość szacunkowa wskaźnika poziomu emisji [g/Mg koksu]	Zalecana metoda określania emisji
1 - metan (CH ₄)	0,6 – 410	45	metoda obliczeniowa lub metoda szacunkowa (dla małych koksowni ¹⁾)
2 - tlenek węgla (CO)	455 – 3560	1200	metoda pomiarowa uzupełniona metodą obliczeniową
3 - ditlenek węgla (CO ₂)	160 000 – 450 000	-	metoda obliczeniowa
6 - amoniak (NH ₃)	1,6 – 75	5	metoda obliczeniowa lub metoda szacunkowa (dla małych

Kod i nazwa substancji	Zakres zmienności poziomu emisji [g/Mg koksu]	Wartość szacunkowa wskaźnika poziomu emisji [g/Mg koksu]	Zalecana metoda określania emisji
			koksowni ¹⁾)
7 - niemetanowe lotne związki organiczne (NMLZO)	0,9-40	20	metoda obliczeniowa lub metoda szacunkowa (dla małych koksowni ¹⁾)
8 - tlenki azotu (NO _x /NO ₂)	205-1745	500	metoda pomiarowa uzupełniona metodą obliczeniową
11 - tlenki siarki (SO _x /SO ₂)	79-1100	400	metoda pomiarowa uzupełniona metodą obliczeniową
17 – 24 metale ciężkie: arsen (As) kadm (Cd) chrom (Cr) miedź (Cu) rtęć (Hg) nikiel (Ni) ołów (Pb) cynk (Zn)	dla sumy metali: 0,17-0,81	0,20	metoda obliczeniowa lub metoda szacunkowa (dla małych koksowni ¹⁾)
47 - dioksyne (PCDD+PCDF) (jako TEQ)	1,2*10 ⁻⁸	-	nie wykazywać
61 – antracen	0,001-0,006	0,003	metoda obliczeniowa lub metoda szacunkowa (dla małych koksowni ¹⁾)
62 – benzen	0,3-10	3	metoda obliczeniowa lub metoda szacunkowa (dla małych koksowni ¹⁾)
68 – naftalen	0,01	0,01	metoda obliczeniowa lub metoda szacunkowa (dla małych koksowni ¹⁾)
72 - WWA (PAH)	0,05-1,1	0,25	metoda obliczeniowa lub metoda szacunkowa (dla małych koksowni ¹⁾)
85 - cyjanowodór (HCN)	0,1-4	0,75	metoda obliczeniowa lub metoda szacunkowa (dla małych koksowni ¹⁾)
86 - pył zawieszony (PM 10)	18,6-167	100	kombinacja metod pomiarowych obliczeniowych i szacunkowych
H ₂ S	25-45	35	metoda obliczeniowa lub metoda szacunkowa (dla małych koksowni ¹⁾)
Pył całkowity	100-500	150	kombinacja metod pomiarowych obliczeniowych i szacunkowych

¹⁾ za „małe koksownie” uważane są instalacje o produkcji koksu poniżej 750 000 Mg/rok

Zaproponowane w opracowaniu procedury obliczeniowe - a w szczególności zakresy wartości wskaźników emisji poszczególnych zanieczyszczeń do powietrza - winny wspierać operatora instalacji koksowniczej przy określaniu wielkości emisji. Pomimo faktu, iż procedury te są uniwersalne dla instalacji koksowniczych, należy każdorazowo pamiętać, że wyznaczenie wartości wskaźnika dla konkretnej instalacji jest możliwe tylko po przeprowadzeniu obiektywnej i profesjonalnej analizy stanu techniczno-technologicznego obiektu. Stosowanie procedur i wskaźników w sposób bezkrytyczny jest nieuprawnione i może prowadzić do istotnych błędów w wyznaczaniu wielkości emisji zanieczyszczeń.

3.5 Przykład określenia ilości uwalnianego zanieczyszczenia do powietrza na potrzeby sprawozdawczości E-PRTR.

Określenie emisji wybranego zanieczyszczenia zostało sporządzone dla przykładowej hipotetycznej koksowni z jedną baterią, stworzonej tylko na potrzeby poniższej symulacji. Koksownia taka posiada pozwolenie zintegrowane i spełnia wymagania Najlepszych Dostępnych Technik. Wszystkie urządzenia technologiczne i rozwiązania konstrukcyjne, do których odnosi się przykład, istnieją w co najmniej jednej polskiej koksowni. Jako przykładową substancję wybrano metan (CH₄).

3.5.1 Założenia:

a) Dotyczące obiektu

Tablica 4. Parametry technologiczne przykładowej koksowni

Nominalna zdolność produkcyjna	1 000 000 Mg/rok
Rzeczywista produkcja koksu	100% nominalnej za dany rok
Przygotowanie mieszanki węglowej	instalacja odpylająco - wentylacyjna z instalacją transportu pyłu węglowego
stan palników odmrażalni	dobry, regulacja 6 lat temu
Obsadzanie	system zasypowy
mobilne urządzenie odpylające	jest
kolano przerzutowe	brak
inżekcja wodna	jest
Koksowanie	
drzwi - rodzaj uszczelnienia	nożowy – stan techniczny zły
stan ceramiki	po remoncie – stan dobry - szczelna
wodne uszczelnienie rur znośnych	brak
Opalanie	dolne
wyregulowanie opalania – stan	dobry
wyregulowanie opalania – kiedy	kompleksowa regulacja 4 lata temu
recyrkulacja spalin	jest
spalanie stopniowe	brak
Wypychanie	
kaptur odciągowy odpylania strony koksowej	jest
Chłodzenie koksu	mokre
rodzaj wody do gaszenia	obieg zamknięty
stan wozu i wieży	dobry
Wypełnienie	wkładki konfuzorowo - dyfuzorowe
Sortownia	
Odpylanie	jest
Węglpochodne	
typ oczyszczania wstępnego	chłodnice wstępne
stan pieca rurowego	nie zadawalający
separacja smoły	jest

usuwanie H ₂ S i NH ₃ z gazu koksowniczego	metoda amoniakalna (+Claus)
Odnoszone awarie w danym roku	brak

b) Dotyczące kontroli emisji zanieczyszczeń do powietrza

Tablica 5. Sposób kontrolowania emisji metanu z głównych źródeł jego emisji dla rozpatrywanej przykładowej koksowni

węglownia	Obsadzanie	koksowanie	węglowodny
metoda obliczeniowa	udokumentowany pomiar rok temu, wskaźnik: 13 g CH ₄ / Mg koksu	brak aktualnego pomiaru	metoda obliczeniowa

c) Dotyczące parametrów i zużycia gazu koksowniczego

Tablica 6. Parametry i zużycie gazu koksowniczego przykładowej koksowni

Ilość gazu spalonego w odmrażalni	Ilość gazu spalonego w piecu rurowym	Ilość gazu spalonego w odpustnicy	Gęstość gazu koksowniczego	Udział masowy metanu w gazie koksowniczym
2 mln m _n ³ /rok	5 mln m _n ³ /rok	10 mln m _n ³ /rok	0,58 kg/ m _n ³	0,31

3.5.2 Obliczenia

Wobec takich założeń wyznaczanie ilości uwalnianego metanu do powietrza w sprawozdawczości PRTR powinno wyglądać następująco:

Emisja z węglowni:

Odmrażanie wagonów:

$$M_{CH_4} = WE_{WCH_4} * m_{CH_4} * M_p$$

gdzie:

M_{CH₄} – masa wyemitowanego metanu [g/rok],

WE_{W CH₄} – współczynnik wynikający z założenia, że 1% węglowodorów w gazie nie ulega całkowitemu spalaniu w palnikach odmrażalni wagonów = 0,01 [g/g],

m_{CH₄} – udział masowy metanu w spalonym paliwie [g/g],

M_p – masa spalanego paliwa [g/rok],

Ilość gazu spalonego w odmrażalni wyniosła 2 mln m_n³ (udokumentowanego pomiar przepływu), co daje (przy gęstości gazu 0,58 kg/m_n³) 1 160 000 000 g gazu koksowniczego. Udział masowy metanu w gazie koksowniczym oczyszczonym dla badanej koksowni wynosi 0,31.

$$M_{CH_4} = 0,01 * 0,31 * 1\ 160\ 000\ 000 = \underline{3\ 596\ 000\ g\ CH_4/rok}$$

Emisja z piecowni - obsadzanie:

Koksownia po przeprowadzonych przed rokiem pomiarach posiada indywidualny wskaźnik emisji metanu dla obsadzania. Wynosi on 0,013 kg CH₄/Mg koksu. Zatem:

$$M_{CH_4} = w_{CH_4} * M_k = 13\ [g\ CH_4/Mg\ koksu] * 1\ 000\ 000\ [Mg\ koksu/rok] = \underline{13\ 000\ 000\ g\ CH_4/rok}$$

Emisja z piecowni - koksowanie:

Zgodnie z założeniami koksownia nie posiada indywidualnego wskaźnika emisji metanu dla koksowania i w tym przypadku zastosuje metodę szacowania. W metodzie szacowania należy dla obliczania emisji metanu stosować wskaźniki emisji w zakresie: 0,6 - 210 [g/Mg koksu] w zależności od wyposażenia technicznego i stopnia wyeksploatowania instalacji. W ocenie należy uwzględnić stan ceramiki oraz osprzętu baterii. Dla baterii o dobrym stanie technicznym ceramiki i osprzętu baterii należy przyjąć wartość wskaźnika w dolnym zakresie. Dla baterii wyeksploatowanych o złym stanie ceramiki należy przyjmować wartości wskaźnika powyżej połowy przedziału wartości. Tablica 9 podaje bardziej szczegółowe parametry, jakie należy brać pod uwagę przy ocenie baterii pod względem procesu koksowania. Są to trzy parametry:

- stan ceramiki,
- uszczelnienie rur wznosnych,
- stan uszczelnienia drzwi piecowych (ważniejszy jest w tym przypadku stan techniczny niż zastosowana technologia).

Mając na uwadze dane z tablicy 4 widać, że bateria spełnia w pełni jeden z trzech parametrów - stan ceramiki jest dobry. Bateria nie ma uszczelnionych rur wznosnych i uszczelnienie drzwi jest złe. Dla takiej baterii można jako wiarygodny przyjąć wskaźnik na poziomie ok. 67% zakresu.

Algorytm wyliczenia wskaźnika emisji CH₄ z procesu koksowania:

$$w_{k\ CH_4} = (1 - u_{d\ k\ CH_4}) * (G_{w\ k\ CH_4} - D_{w\ k\ CH_4}) + (D_{w\ k\ CH_4})$$

$$u_{d\ k\ CH_4} = L_{d\ k\ CH_4} / L_{k\ CH_4}$$

gdzie:

$u_{d\ k\ CH_4}$ - udział instalacji lub procesów spełniających warunki z tablicy 9 – czynnik pozytywny,

$w_{k\ CH_4}$ - wskaźnik emisji CH₄,

$D_{w\ k\ CH_4}$ - dolna wartość zakresu = 0,6 g/Mg koksu,

G_{wkCH_4} - górna wartość zakresu = 210 g/Mg koksu,

L_{dkCH_4} - liczba instalacji lub procesów związanych z koksowaniem dla CH_4 spełniających warunki z tablicy 9 – czynnik pozytywny,

- dla czynnika pozytywnego przyjmujemy wartość 1

- dla czynnika pośredniego przyjmujemy wartość 0,5

- dla czynnika negatywnego przyjmujemy wartość 0

L_{kCH_4} - liczba instalacji lub procesów związanych z koksowaniem dla CH_4 – 3 czynniki (z tabeli nr 8).

dla rozważanego przypadku:

$$u_{dkCH_4} = L_{dkCH_4} / L_{kCH_4} = 1/3 = 0,33$$

czyli:

$$w_{kCH_4} = (1 - 0,33) * (210 - 0,6) + 0,6 = 140,9 \text{ g/Mg koksu}$$

Przyjmujemy wskaźnik w wysokości 140 g/Mg koksu

Roczna ilość emitowanego metanu z procesu koksowania wynosi:

$$M_{CH_4} = w_{eCH_4} * M_k = 140 \text{ [g/Mg koksu]} * 1\,000\,000 \text{ [Mg koksu/rok]} = \underline{\underline{140\,000\,000 \text{ g } CH_4/\text{rok}}}$$

Gdyby wszystkie czynniki były w pełni spełnione można by było przyjąć najniższą wartość wskaźnika.

Powyższe szacowanie polega na metodzie równoważnych czynników, czyli wszystkie czynniki z tabeli 8 są tak samo ważne przy ocenie emisji. Jest to metoda cechująca się uproszczeniem i niedokładnością w stosunku do zalecanej metody pomiarowej.

Emisja z piecowni - opalanie:

W ocenie emisji CH_4 z procesu opalania uwzględnia się szczelność pionów palnikowych oraz ścian grzewczych. Rozpatrywana bateria ma regularnie wykonywaną konserwację pionów palnikowych i szczelną wymurówkę ścian grzewczych. W związku z tym można przyjąć wskaźnik o wartości 0 g/Mg koksu.

Emisja z węglowodorków:

Piec rurowy:

$$M_{CH_4} = W_{E_{CH_4}} * m_{CH_4} * M_p$$

gdzie:

M_{CH_4} – masa wyemitowanego metanu [g/rok],

$W_{E_{CH_4}}$ - współczynnik wynikający z założenia, że 1% węglowodorów w gazie nie ulega całkowitemu spalaniu w piecu rurowym = 0,01 [g/g]

m_{CH_4} – udział masowy metanu w spalonym paliwie [g/g],

M_p – masa spalanego paliwa [g/rok],

Zgodnie z udokumentowanym pomiarem przepływu, ilość gazu spalonego w piecu rurowym wyniosła 5 mln m_n^3 , co daje (przy gęstości gazu 0,58kg/ m_n^3) 2 900 Mg gazu koksowniczego. Udział metanu w gazie koksowniczym oczyszczonym dla badanej koksowni wynosi 0,31.

$$M_{CH_4} = 0,01 * 0,31 * 2\,900\,000\,000 = \underline{8\,990\,000\text{ g CH}_4/\text{rok}}$$

Odpustnica gazu:

$$M_{CH_4} = W_{E_{CH_4}} * m_{CH_4} * M_p$$

gdzie:

M_{CH_4} – masa wyemitowanego metanu [g/rok],

$W_{E_{CH_4}}$ - współczynnik wynikający z założenia, że 1,5% węglowodorów w gazie nie ulega całkowitemu spalaniu w odpustnicy = 0,015 [g/g]

m_{CH_4} – udział masowy metanu w spalonym paliwie [g/g],

M_p – masa spalanego paliwa [g/rok],

Zgodnie z udokumentowanym pomiarem przepływu, ilość gazu spalonego w odpustnicy wyniosła 10 mln m_n^3 , co daje (przy gęstości gazu 0,58 kg/ m_n^3) 5 800 Mg gazu koksowniczego. Udział metanu w gazie koksowniczym oczyszczonym dla badanej koksowni wynosi 0,31.

$$M_{CH_4} = 0,015 * 0,31 * 5\,800\,000\,000 = \underline{26\,970\,000\text{ g CH}_4/\text{rok}}$$

Zestawienie wyemitowanego CH_4 z poszczególnych źródeł emisji w opisywanej koksowni wynosi:

Źródło - proces	Ilość [g CH_4 /rok]	Metoda określenia
Węglownia	3 596 000	C
Piecownia – obsadzanie	13 000 000	C
Piecownia – koksowanie	140 000 000	E
Piecownia – opalanie	0	-
Węglpochodne:		
piec rurowy	8 990 000	C
odpustnica gazu	26 970 000	C
Sumaryczna ilość uwolnienia	192 556 000	-

Analizując emisję CH₄ z poszczególnych źródeł emisji przykładowej koksowni, należy stwierdzić, że główną składową sumarycznej emisji CH₄ stanowi proces koksownia węgla. Sytuacja powyższa stawia przed operatorem szczególnie wysokie wymagania w zakresie rzetelnej oceny stanu obiektu. Błędy popełnione w wyżej wymienionym zakresie mogą skutkować wypaczeniem uzyskanych wyników – zwłaszcza w sytuacji zastosowania metody szacowania.

Wartość 192 556 kg CH₄/rok przekracza wartość progową dla uwolnień (Tablica 1. Wykaz zanieczyszczeń uwalnianych do powietrza określonych w Rozporządzeniu E-PRTR i zalecanych do monitorowania dla instalacji koksowniczych), która wynosi 100 000 kg CH₄/rok i dlatego wielkość rocznej emisji CH₄ należy wpisać do tabeli III A. Uwolnienia do powietrza w kolumnie „Ilość uwalnianego zanieczyszczenia w kg/rok - łączna ilość” arkusza PRTR [11].

Z uwagi na to, że emisja metanu jest największa z procesu koksowania i jest określona metodą szacowania, zgodnie z zapisami w „Wytycznych dotyczących wdrażania Europejskiego Rejestru Uwalniania i Transferu Zanieczyszczeń” w rubrykę dotyczącą sposobu pozyskania informacji o ilości zanieczyszczenia uwalnianego do powietrza wpisujemy kod „E”. Gdy zgłaszane dane są oparte na szacowaniu („E”), zgodnie z rozporządzeniem E-PRTR nie jest konieczne podawanie nazwy zastosowanej metody [10].

Wszystkie uwolnienia muszą być wyrażone w kg/rok i z trzema cyframi znaczącymi, dlatego do tabeli wpisujemy wartość 193 000 zamiast 192 556.

W ciągu całego roku koksownia nie odnotowała awarii i w związku z tym nie miało miejsca przypadkowe uwolnienie zanieczyszczeń.

Tablica 7. Przykład wypełnienia tablicy „III. A. Uwolnienia do powietrza”[11] – metan CH₄

Uwolnienie do powietrza						
zanieczyszczenie		metoda pozyskania informacji o ilości zanieczyszczenia uwalnianego do powietrza			ilość uwalnianego zanieczyszczenia [kg/rok] ¹²⁾	
nr zanieczyszczenia zgodnie z załącznikiem nr II do rozporządzenia 166/2006	nazwa zanieczyszczenia zgodnie z załącznikiem nr II do rozporządzenia 166/2006	sposób pozyskania informacji M – pomiar C – obliczenie E - oszacowanie	zastosowana metoda pomiaru lub obliczenia		T – łączna ilość	A – ilość zanieczyszczenia uwalnianego przypadkowo, zawierająca się w łącznej ilości
			kod	opis		
1	Metan (CH ₄)	E	-	-	193 000	-
...						

Sumaryczne uwolnienia dla pozostałych zalecanych do monitorowania substancji oblicza się analogicznie. Liczba i rodzaj czynników, które mają być brane pod uwagę przy szacowaniu emisji dla danej substancji i miejsca uwalniania podane są w tablicach na stronach 44-78. Liczba czynników dla danej substancji i miejsc uwalniania waha się od jednego do pięciu (patrz tab.8).

Tablica 8. Czynniki, jakie należy brać pod uwagę przy ocenie poziomu emisji z poszczególnych instalacji i procesów koksowniczych dla poszczególnych substancji zanieczyszczających

SUBSTANCJA	MIEJSCE EMISJI							
	WĘGLOWNIA	PIECOWNIA					WĘGŁOPOCHODNE	SORTOWNIA
		OBSADZANIE	KOKSOWANIE	OPALANIE	WYPYCHANIE	CHŁODZENIE KOKSU		
metan (CH₄)		1.czy jest iniekcja wodna? 2.czy są kolana przerzutowe? 3.czy jest odpylanie SM*? 4.czy jest szczelne połączenie wóz-otwór zasypany**?	1.stan ceramiki 2.stan uszczelnienia otworów technolog. 3.stan uszczelnienia drzwi	1.stan ceramiki 2. częstotliwość torkretowania palników				
tlenek węgla (CO)		1.czy jest iniekcja wodna? 2.czy są kolana przerzutowe? 3.czy jest odpylanie SM*? 4.czy jest szczelne połączenie wóz-otwór zasypany**?	1.stan ceramiki 2.stan uszczelnienia otworów technolog. 3.stan uszczelnienia drzwi	1.kiedy wykonano regulację opalania? 2.stan ceramiki	1.czy jest odpylanie SK? 2.stan instalacji odpylania	1.stan instalacji mokrego i/lub suchego chłodzenia koksu	1.stopień szczelności instalacji 2.typ armatury kontrolno-pomiarowej 3.stan armatury kontrolno-pomiarowej	
amoniak (NH₃)			1.stan ceramiki 2.stan uszczelnienia otworów technolog. 3.stan uszczelnienia drzwi			1. jakość wody ***	1.stopień szczelności instalacji 2.typ armatury kontrolno-pomiarowej 3.stan armatury kontrolno-pomiarowej	
niemetanowe lotne związki organiczne (NMLZO)			1.stan ceramiki 2.stan uszczelnienia otworów technolog. 3.stan uszczelnienia drzwi		1.kiedy regulacja opalania? 2.czy jest odpylanie SK?	1. stan instalacji mokrego i/lub suchego chłodzenia koksu	1.stopień szczelności instalacji 2.typ armatury kontrolno-pomiarowej 3.stan armatury kontrolno-pomiarowej	
tlenki azotu (NO_x/NO₂)	1.stan techniczny palników odmrażalni 2.wyregulowanie palników odmrażalni		1.stan ceramiki 2.stan uszczelnienia otworów technolog. 3.stan uszczelnienia drzwi	1.czy jest recyrkulacja spalin lub spalanie stopniowe? 2.kiedy wykonano regulację opalania? 3.temp. kanałów grzewczych	jeden wskaźnik ****		1.stan techniczny pieca rurowego	

SUBSTANCJA	MIEJSCE EMISJI							WĘGLOPOCHODNE	SORTOWNIA
	WĘGLOWNIA	PIECOWNIA							
		OBSADZANE	KOKSOWANIE	OPALANIE	WYPYCHANIE	CHŁODZENIE KOKSU			
tlenki siarki (SO_x/SO₂)	1.czy gaz w palnikach odmrażalni jest odsiarczony	1.czy jest iniekcja wodna? 2.czy są kolana przerzutowe? 3.czy jest odpylanie SM*? 4.czy jest szczelne połączenie wóz-otwór zasypowy**?	1.stan ceramiki 2.stan uszczelnienia otworów technolog. 3.stan uszczelnienia drzwi 4. zawartość siarki w mieszance węglowej	1.czy gaz do opalania jest odsiarczony?	1.czy jest odpylanie SK? 2.stan instalacji odpylania	1. czy jest wypełnienie komórkowe?*** 2.jakość wody ***	1.czy jest instalacja odsiarczania?		
metale ciężkie	1.czy jest odpylanie SK 2.kiedy wykonano regulację opalania? 3.czy jest wypełnienie komórkowe w wieży gaszenia? 4.stan instalacji odpylania SK								
WWA (PAH)		1.czy jest iniekcja wodna? 2.czy są kolana przerzutowe? 3.czy jest odpylanie SM*? 4.czy jest szczelne połączenie wóz-otwór zasypowy**?	1.stan ceramiki 2.stan uszczelnienia otworów technolog. 3.stan uszczelnienia drzwi	jeden wskaźnik ****	1.czy jest odpylanie SK? 2.stan instalacji odpylania	1.czy jest wypełnienie komórkowe?*** 2. jakość wody*** 3. stan instalacji mokrego i/lub suchego chłodzenia koksu			
antracen	1.stan ceramiki 2.stan uszczelnienia otworów technologicznych 3.stan uszczelnienia drzwi								
naftalen	jeden wskaźnik****								
benzen			1.stan ceramiki 2.stan uszczelnienia otworów technolog. 3.stan uszczelnienia drzwi	1.stan ceramiki	jeden wskaźnik ****		1.stopień szczelności instalacji 2.typ armatury kontrolno-pomiarowej 3.stan armatury kontrolno-pomiarowej		
cyjanowódór		1.stan ceramiki 2.stan uszczelnienia otworów technologicznych 3.stan uszczelnienia drzwi							
pył zawieszony PM 10	1.czy jest odpylanie młynowni? 2.stopień hermetyzacji 3.stan urządzeń odpylających	1.czy jest iniekcja wodna? 2.czy są kolana przerzutowe? 3.czy jest odpylanie SM*? 4.czy jest szczelne połączenie wóz-otwór zasypowy**?	1.stan ceramiki 2.stan uszczelnienia otworów technolog. 3.stan uszczelnienia drzwi	1.stan ceramiki 2.stan uszczelnienia drzwi 3.kiedy wykonano regulację opalania	1.czy jest odpylanie SK? 2.stan instalacji odpylania	1.czy jest wypełnienie komórkowe?*** 2.jakość wody*** 3. stan instalacji mokrego i/lub suchego chłodzenia koksu	1.stan techniczny pieca rurowego	1.czy jest odpylanie? 2.stopień hermetyzacji 3.stan urządzeń odpylających	

SUBSTANCJA	MIEJSCE EMISJI							
	WĘGLOWNIA	PIECOWNIA					WĘGLOPOCHODNE	SORTOWNIA
		OBSADZANIE	KOKSOWANIE	OPALANIE	WYPYCHANIE	CHŁODZENIE KOKSU		
PCDD + PCDF	jeden wskaźnik****							
pył całkowity	1.czy jest odpylanie SK? 2.kiedy wykonano regulację opalania? 3.czy jest wypełnienie komórkowe w wieży gaszenia? 4.stan instalacji odpylania SK							

* dotyczy obsadzania systemem ubijanym

** dotyczy obsadzania systemem zasypowym

***dotyczy tylko instalacji mokrego chłodzenia koksu

**** „jeden wskaźnik” – oznacza, że do oceny nie są brane pod uwagę żadne czynniki ani parametry koksowni, ponieważ do określenia wielkości uwolnienia wskazano jedną wartość wskaźnika

Tablica 9. Uszczegółowienie czynników do oceny poziomów emisji

Czynnik / wyposażenie	Czynnik pozytywny (spełnia warunki) jeżeli:	Czynnik pośredni (częściowo spełnia warunki) jeżeli:	Czynnik negatywny (nie spełnia warunków) jeżeli:
czy gaz w palnikach odmrażalni jest odsiarczony?	TAK	-	NIE
stan techniczny palników odmrażalni	dobry	średni	nie zadowolający
wyregulowanie palników odmrażalni	w okresie ostatnich 5 lat	-	ponad 5 lat temu
czy jest odpylanie młynów węglowych?	TAK	-	NIE
czy jest iniekcja wodna?	TAK	-	NIE
czy są kolana przerzutowe?	TAK	-	NIE
stan ceramiki baterii	dobry	średni	nie zadowolający
stan uszczelnienia rur wznosnych	dobry	średni	nie zadowolający
stan uszczelnienia otworów zasypowych	dobry	średni	nie zadowolający
stan uszczelnienia drzwi piecowych	dobry	średni	nie zadowolający
czy gaz do opalania jest odsiarczony?	TAK	-	NIE
udział masowy siarki w mieszance węglowej	<0,5%	0,5%	>0,5%
czy jest recyrkulacja spalin lub spalanie stopniowe?	TAK	-	NIE
kiedy wykonano regulację opalania?	w okresie ostatnich 5 lat	-	ponad 5 lat temu
temperatura w kanałach grzewczych	do 1200°C	do 1270°C	powyżej 1270°C
czy jest odpylanie strony maszynowej?	TAK	-	NIE
czy jest odpylanie strony koksowej?	TAK	-	NIE
stan instalacji odpylania	dobry	średni	nie zadowolający
stan instalacji chłodzenia koksu (wozu, wieży chłodzenia/ISChK)	w pełni sprawny	częściowo wyeksploatowany	wyeksploatowany
jakość wody (nie dotyczy suchego chłodzenia)	czysta woda technologiczna	woda z zawartością oczyszczonych ścieków < 50%	woda z zawartością oczyszczonych ścieków > 50%
czy jest wypełnienie komórkowe wieży chłodzenia?	TAK	-	NIE
wysokosprawny układ odpylania dla suchego chłodzenia koksu	TAK	-	NIE
stan techniczny pieca rurowego	dobry	średni	nie zadowolający
stopień szczelności instalacji (węglpochodne)	szczelna	-	nieszczelna
typ i stan armatury (węglpochodne)	nowoczesny/ dobry	średni	przestarzały/ nie zadowolający
czy jest odsiarczanie (węglpochodne)?	TAK	-	NIE
stopień hermetyzacji (sortownia)	hermetyczne	-	nie wystarczająco hermetyczne
stan urządzeń (sortownia)	dobry	średni	nie zadowolający
torkretowanie palników	regularnie	-	sporadycznie

4. Uwolnienia do wody i transfer zanieczyszczeń zawartych w ściekach poza miejsce powstania

Uwalnianie zanieczyszczeń do wód spowodowane jest odprowadzaniem z instalacji koksowniczych wód poprocesowych nazywanych ściekami koksowniczymi. Ścieki z instalacji koksowniczych tworzą: woda pogazowa, woda poseparatorowa, woda z odzysku i rozkładu amoniaku oraz woda z odsiarczania amoniakalnego gazu [6]. Sposób prowadzenia gospodarki ściekowej w instalacjach koksowniczych może być zróżnicowany. Ścieki z dużych instalacji są poddawane wielostopniowym procesom oczyszczania, natomiast ścieki z mniejszych instalacji, po podczyszczeniu zwracane są do obiegu technologicznego (w dużej części zwracane do mokrego gaszenia koksu), do uzupełniania obiegu chłodniczych lub odprowadzane (transferowane) są do oczyszczalni eksploatowanych przez inne podmioty. Transfer zanieczyszczeń zawartych w ściekach poza miejsce powstania oznacza przemieszczenie poza granice koksowni zanieczyszczeń zawartych w ściekach przeznaczonych do oczyszczenia, w tym do oczyszczalni ścieków przemysłowych (należącej do innego operatora). Transfer poza miejsce powstania może być przeprowadzony przez kanał ściekowy lub wszelkimi innymi sposobami, np. za pomocą pojemników lub cystern (drogowych) [10].

Powstawanie ścieków z koksowni

Stopień zanieczyszczenia ścieków koksowniczych wyklucza możliwość wprowadzania ich do wód lub do ziemi z pominięciem oczyszczania. Stopień szkodliwości ścieków zależy głównie od zawartości fenoli, cyjanków, siarczków i amoniaku. Związki te oprócz bezpośredniego zagrożenia dla środowiska wodnego, stanowią także źródło pośrednie emisji, np. poprzez stosowanie surowych – nieoczyszczonych ścieków koksowniczych do uzupełnienia obiegu gaśniczego mokrego gaszenia koksu.

W koksowni powstają ścieki, które można zaliczyć do trzech zasadniczych grup:

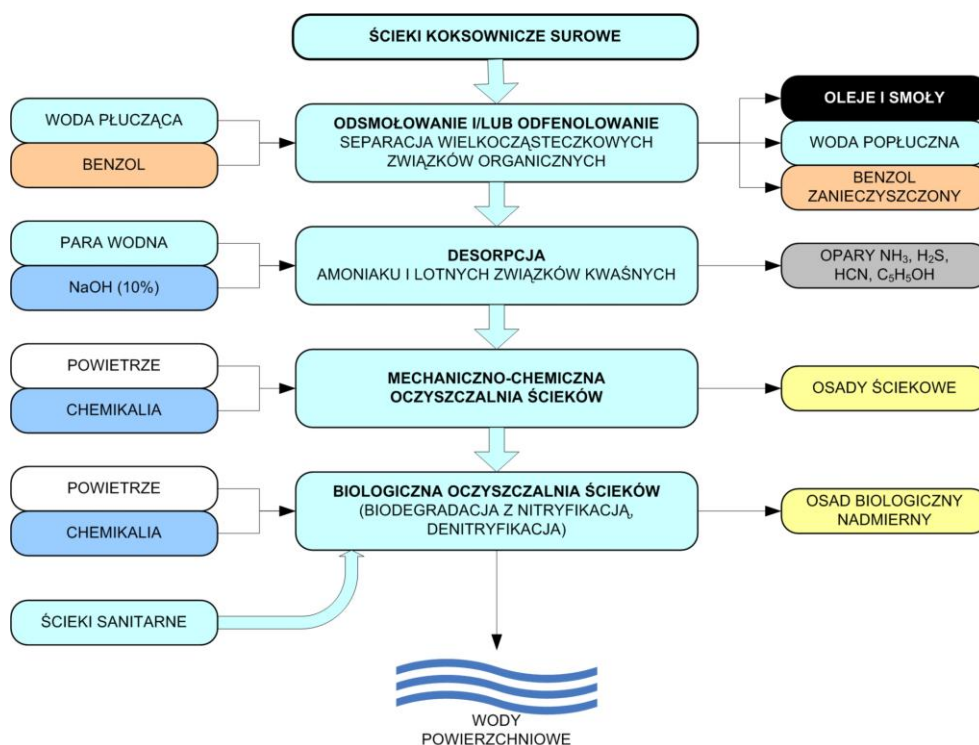
- silnie zanieczyszczone ścieki przemysłowe, tzw. ścieki fenolowe,
- bytowo-gospodarcze (sanitarne),
- opadowe.

Do ścieków przemysłowych zalicza się:

- wodę pogazową (amoniakalną), powstającą w wyniku kondensacji z gazu koksowniczego, w czasie jego chłodzenia, pary wodnej pochodzącej z wilgoci mieszanki wsadowej oraz z wody pirogenetycznej,

- kondensaty pary wodnej, zużywanej do bezpośredniego bezprzeponowego ogrzewania mediów w procesach technologicznych (np. odpędzanie amoniaku z wody pogazowej i benzolu z oleju płuczkowego),
- odpływy z zamknięć hydraulicznych przewodów gazowych,
- kondensaty z czyszczenia za pomocą pary wodnej urządzeń i przewodów z osadzających się zanieczyszczeń, np. naftalenu,
- ścieki z odświeżania obiegów chłodniczych, np. chłodzenia końcowego gazu,
- ścieki z okresowego mycia posadzek, aparatury, urządzeń, odwadniania tac instalacji.

Ilość ścieków, generowanych przez instalację w procesie oczyszczania gazu, zależy od właściwości wsadu węglowego a także od przyjętego układu technologicznego i uwarunkowane jest zapotrzebowaniem na parę, uzależnione jest również od ilości dodawanej świeżej wody do cieczy płuczających, czy stopnia rozcieńczania wód procesowych [6]. Na poniższym schemacie blokowym pokazano przykładowy proces oczyszczania ścieków koksowniczych.



Rys.6. Przykładowy schemat technologiczno – procesowy oczyszczania ścieków koksowniczych [6].

4.1 Opis metod wyznaczania wielkości emisji poszczególnych zanieczyszczeń objętych E-PRTR odprowadzanych do wód z instalacji koksowniczych

Za jakość informacji podawanych w zgłoszeniu do E-PRTR odpowiedzialność ponoszą operatorzy. W celu zapewnienia jakości danych podawanych w zgłoszeniu, koksownie mogą uwzględniać informacje zawarte w dokumencie BREF dotyczącym monitoringu, opracowanym w ramach IPPC. Jeżeli system zapewnienia jakości, np. ISO 9001 lub system zarządzania środowiskowego, np. EMAS lub ISO 14001 bądź inny, analogiczny system jest już stosowany przez koksownię, zgłaszanie danych E-PRTR może być uwzględnione w tym systemie, aby pomóc w zapewnieniu najwyższej możliwej jakości danych. Podczas przygotowywania raportów operatorzy są zobowiązani do korzystania z „najlepszych dostępnych danych”, zapewniając ich kompletność, spójność i wiarygodność [10]. **Właściwe organy mają obowiązek oceny jakości informacji dostarczonych przez operatorów.**

Wyznaczenie emisji do wód dla instalacji koksowniczej stwarza mniej problemów i kontrowersji w porównaniu z emisją do powietrza. Fakt ten związany jest z mniejszą liczbą punktów emisji (zazwyczaj 1 punkt), a także prostszym systemem pomiarowo-analitycznym przy podobnej liczbie monitorowanych substancji. Wyznaczanie wielkości emisji do wód zazwyczaj sprowadza się do:

- wiarygodnego poboru próbek ścieków do badań,
- wyznaczenia stężeń wszystkich monitorowanych substancji,
- wyznaczenia wielkości zrzutu ścieków w przyjętej jednostce czasu,
- obliczenia łącznej emisji (zrzutu) korzystając z zasady addytywności zrzuconych ładunków zanieczyszczeń w kolejnych przedziałach czasu w ciągu roku.

Dla zastosowania powyższego sposobu wyznaczenia emisji zalecane jest oparcie obliczeń o zrzut ładunków dobowych. Jednakże w przypadku szeregu zanieczyszczeń postępowanie takie jest utrudnione technicznie i zbyt kosztowne. W tej sytuacji dopuszczalne jest stosowanie w obliczeniach wartości uśrednionych (dla dłuższych okresów czasu) i to zarówno w stosunku do stężeń zanieczyszczeń jak i wielkości strumienia odprowadzanych ścieków.

Należy przy tym pamiętać, że wszystkie procedury uśredniające mogą być stosowane wyłącznie po przeprowadzeniu gruntownej analizie zagadnienia gdyż w przeciwnym wypadku nieuprawnione uproszczenia mogą prowadzić do istotnych błędów przy wyznaczaniu emisji rocznej.

4.1.1 Wyszczególnienie i omówienie metod analitycznych stosowanych dla określenia właściwości ścieków

Wielkość emisji (uwalniania) zanieczyszczeń (substancji) do wody zasadniczo powinna być określana na podstawie próbki średniej dobowej. Wartość wskaźnika zanieczyszczenia w próbce średniej dobowej rozumiana jest jako ilość substancji zmierzonej w próbce powstałej ze zmieszania próbek pobieranych ręcznie lub automatycznie w okresie doby, w odstępach, co najwyżej dwugodzinnych, proporcjonalnych do przepływu, z wyłączeniem pomiaru pH i temperatury. Wartość wskaźnika w próbce średniej miesięcznej (rocznej) oznacza się jako średnią arytmetyczną ze wszystkich wartości zmierzonych w próbkach średnich dobowych pobranych w danym miesiącu (w danym roku). Konieczna będzie weryfikacja stosowanych obecnie metod pobierania próbek i mierzenia wskaźników zanieczyszczeń oraz wybór i uzasadnienie metod zalecanych dla listy substancji (21 substancji/ zanieczyszczeń), które są uwalniane (emitowane) z instalacji koksowniczych do wody i powinny być monitorowane w ramach PRTR. W tablicy nr 9 zestawiono normy dotyczące pobierania próbek i zapewnienia jakości wykonywanych analiz.

Tablica 9. Zestawienie norm dotyczących emisji do wód - pobierania próbek i zapewnienia jakości wykonywanych analiz [10]

Lp.	Wyszczególnienie	Norma
1	Pobieranie próbek wody. Część 1: Wytyczne odnośnie do projektowania programów pobierania próbek	EN ISO 5667-1:1996
2	Pobieranie próbek wody. Część 10: Wytyczne odnośnie do pobierania próbek ścieków	EN ISO 5667-10:1992
3	Pobieranie próbek wody. Część 3: Wytyczne odnośnie do utrwalania i postępowania z próbkami	EN ISO 5667-3:1994
4	Przewodnik dotyczący analitycznej kontroli jakości w analizie wody	CEN/ISO TR 13530:1998
<p>Skróty: EN - norma europejska CEN/TR - raport techniczny CEN ISO - norma międzynarodowa ISO/TR - raport techniczny ISO</p>		

Zestawienie aktualnych norm międzynarodowych posiadających status PN, a dotyczących rekomendowanych metod badania przedstawiono w Załączniku 2.

W tablicy nr 10 zestawiono zanieczyszczenia charakterystyczne dla ścieków odprowadzanych z koksowni wraz z wyszczególnionymi metodami referencyjnymi analizy próbek ścieków zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Środowiska z dnia 29 stycznia 2009 r. [39]. W kolumnie pierwszej tablicy nr 10 zapisano numer z wykazu wg Rozporządzenia

E-PRTR (zgodnie z kolumną 1b tablicy z załącznika II do rozporządzenia PRTR), w następnej kolumnie - rodzaj zanieczyszczenia (substancji) wraz z uwagami dotyczącymi wykrywalności, dokładności i precyzji określania jego zawartości w ściekach. W trzeciej kolumnie przedstawiono metody analiz i pomiarów. W kolumnie czwartej zestawiono normy międzynarodowe, według których dokonuje się pomiarów (wytyczne E-PRTR) oraz metodyki referencyjne badań ujęte w rozporządzeniu [39].

Analizy ścieków powinny być wykonywane z uwzględnieniem obowiązujących norm międzynarodowych, ale zastosowane procedury analityczne winny uwzględniać ogólne wymagania dotyczące kompetencji laboratoriów badawczych i wzorcujących (EN ISO 17025:2005), ale także specyfikę ścieków koksowniczych.

W tablicy nr 10, wyróżniono (**pogrubienie**) metody analiz i pomiarów zgodne z wytycznymi PRTR oraz zapisane w wyżej wymienionym rozporządzeniu. Na podstawie dotychczasowej praktyki w oznaczaniu omawianych zanieczyszczeń w ściekach wyróżniono zalecane metody (normy) badania (**wycieniowanie**).

Tablica 10. Zestawienie zanieczyszczeń i metod referencyjnych ich oznaczania dla ścieków koksowniczych [40].

Poz. z listy wg [2]	Zanieczyszczenie	Metody analiz i pomiarów	Pomiar emisji do wody według wytycznych PRTR (norma EN lub ISO) oraz metodyki referencyjne
1	2	3	4
12	azot ogólny	oznaczanie azotu związanego (TN _b), po utlenieniu do tlenków azotu	EN 12260:2003
		metoda mineralizacji nadtlenodwusiarczanem	EN ISO 11905-1:1998
13	fosfor ogólny	metoda przepływowej analizy wstrzykowej (FIA)	EN ISO 15681-1:2004
		metoda przepływowej analizy ciągłej (CFA)	EN ISO 15681-2:2004
		atomowa spektrometria emisyjna z plazmą wzbudzoną indukcyjnie	EN ISO 11885:1997 PN-EN ISO 11885*
		spektrofotometria absorpcyjna cząsteczkowa (fotokolorymetria), mineralizacja przed oznaczaniem	EN ISO 6878:2004 PN-EN ISO 6878*
		spektrometria mas z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-MS)	Brak wytycznych PRTR PN-EN ISO 17294-2*
17	arsen i jego związki (jako As)	metoda absorpcyjnej spektrometrii atomowej (technika wodorkowa)	EN ISO 11969:1996
		spektrofotometria absorpcyjna cząsteczkowa (fotokolorymetria)	EN 26595:1992 PN-EN 26595*
		absorpcyjna spektroskopia atomowa (ASA) z atomizacją bezpłomieniową	Brak wytycznych PRTR PN-EN ISO 15586*
		atomowa spektrometria emisyjna z plazmą wzbudzoną indukcyjnie	Brak wytycznych PRTR PN-EN ISO 11885*

Poz. z listy wg [2]	Zanieczyszczenie	Metody analiz i pomiarów	Pomiar emisji do wody według wytycznych PRTR (norma EN lub ISO) oraz metodyki referencyjne
1	2	3	4
		spektrometria mas z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-MS)	Brak wytycznych PRTR PN-EN ISO 17294-2*
21	rtęć i jej związki (jako Hg)/ wykrywalność 0,1 stężenia dopuszczalnego w miejscu pobierania próbek, dokładność i precyzja $\pm 30\%$ przy stężeniu 0,1 stężenia dopuszczalnego	metoda spektrometrii atomowej fluorescencyjnej	EN 13506:2001 Zależnie od poziomu stężenia
		atomowa spektrometria absorpcyjna	EN 1483:1997 PN-EN 1483*
		metoda ze wzbogacaniem przez amalgamację	EN 12338:1998 PN-EN 12338*
		spektroskopia fluorescencyjna	Brak wytycznych PRTR PN-EN ISO 17852*
23	ołów i jego związki (jako Pb)	atomowa spektrometria emisyjna z plazmą wzbudzoną indukcyjnie	EN ISO 11885:1997 PN-EN ISO 11885*
		absorpcyjna spektroskopia atomowa (ASA) z atomizacją bezpłomieniową	Brak wytycznych PRTR PN-EN ISO 15586*
		absorpcyjna spektroskopia atomowa (ASA) z atomizacją płomieniową	Brak wytycznych PRTR PN-ISO 8288
		spektrometria mas z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-MS)	Brak wytycznych PRTR PN-EN ISO 17294-2*
40	Związki halogenoorganiczne (jako AOX)	metoda specyficzna adsorbowalne związki chloroorganiczne - AOX	EN ISO 9562:2004 PN-EN ISO 9562*
47	Dioksyny (PCDD + PCDF) (TEQ)	metoda rozcieńczania izotopowego przy użyciu techniki kapilarnej chromatografii gazowej i wysokorozdzielczej spektrometrii mas (HRGC/HRMS)	ISO 18073:2004
49	pentachlorofenol (PCP) wykrywalność 2 $\mu\text{g/l}$, dokładność i precyzja $\pm 50\%$ przy stężeniu równym dwukrotnej wartości wykrywalności	chromatografia gazowa (GC)	Brak wytycznych PRTR PN-EN 12673*
62	Benzen	chromatografia gazowa (GC)	ISO 11423-1:1997 PN-ISO 11423-1*
			ISO 11423-2:1997 ISO 11423-2*
			EN ISO 15680:2003 PN-EN ISO 15680*
65	Etylobenzen	chromatografia gazowa (GC)	EN ISO 15680:2003 PN-EN ISO 15680*
70	di-(2-etyloheksylo)ftalan (DEHP)	chromatografia gazowa/spektrometria mas	EN ISO 18856:2005
71	fenole (jako ogólny C) – fenol (indeks fenolowy)	metoda dla próbek niefiltrowanych z zastosowaniem ekstrakcji ciecz-ciecz i chromatografii gazowej z detekcją wybranych mas	ISO 18857-1:2005
		spektrofotometria absorpcyjna cząsteczkowa (fotokolorymetria)	Brak wytycznych PRTR PN-ISO 6439*

Poz. z listy wg [2]	Zanieczyszczenie	Metody analiz i pomiarów	Pomiar emisji do wody według wytycznych PRTR (norma EN lub ISO) oraz metodyki referencyjne
1	2	3	4
		analiza przepływowa (CFA i FIA)	Brak wytycznych PRTR PN-EN ISO 14402*
72	Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA)	Metoda HPLC z detekcją fluorescencyjną po ekstrakcji ciecz-ciecz	EN ISO 17993:2003
		metoda wysokosprawnej chromatografii cienkowarstwowej z detekcją fluorescencyjną po ekstrakcji ciecz-ciecz	ISO 7981-1:2005
		metoda wysokosprawnej chromatografii cieczowej z detekcją fluorescencyjną po ekstrakcji ciecz-ciecz	ISO 7981-2:2005
73	Toluen	chromatografia gazowa (GC)	EN ISO 15680:2003 PN-EN ISO 15680*
76	ogólny węgiel organiczny (OWO) (jako ogólny C)	metoda specyficzna	EN 1484:1997 PN-EN 1484*
78	Ksyleny	chromatografia gazowa (GC)	EN ISO 15680:2003 PN-EN ISO 15680*
79	Chlorki (jako ogólny Cl)	chromatografia jonowa	EN ISO 10304-1:1995 EN ISO 10304-4:1999
		chromatografia jonowa (IC)	EN ISO 10304-2:1996 PN-EN ISO 10304-2*
		analiza przepływowa (wstrzykowa) (CFA i FIA)	EN ISO 15682:2001 PN-EN ISO 15682*
		metoda objętościowa (miareczkowa)	Brak wytycznych PRTR PN-ISO9297*
82	Cyjanki (jako ogólny CN)	ciągła analiza przepływowa	EN ISO 14403:2002 PN-EN ISO 14403*
		spektrofotometria absorpcyjna cząsteczkowa (fotokolorymetria)	Brak wytycznych PRTR PN-C-04603-1*
		metoda objętościowa (miareczkowa)	Brak wytycznych PRTR PN-EN ISO 14403*
83	fluorki (jako ogólny F)	chromatografia jonowa	EN ISO 10304-1:1995
		metoda potencjometryczna, z zastosowaniem elektrody jonoselektywnej	PN-C-04588-3*
88	Fluoranten	metoda HPLC z detekcją fluorescencyjną po ekstrakcji ciecz-ciecz	EN ISO 17993:2003
91	benzo(g,h,i)perylen	metoda HPLC z detekcją fluorescencyjną po ekstrakcji ciecz-ciecz	EN ISO 17993:2003

*metodyki referencyjne wg Rozporządzenia [10] [39]

Z powyższego zestawienia metod referencyjnych dotyczących analiz 21 parametrów ścieków właściwych dla branży koksowniczej (wg wytycznych E-PRTR) wynika, że jednolite normy zostały zalecone dla 12 substancji (zanieczyszczeń). Część zanieczyszczeń (substancji)

wymienionych w rozporządzeniu E-PRTR nie jest ujęta w obowiązujących przepisach krajowych, ale wszystkie wymienione normy międzynarodowe zostały wprowadzone w Polsce (załącznik 3 – zestawienie norm PN, EN, ISO). Zastosowane procedury badawcze powinny uwzględniać normy międzynarodowe wpisane jednocześnie do katalogu polskich norm (PN) oraz procedury uwzględniające zasady dobrej praktyki w zakresie analiz zanieczyszczeń specyficznych dla ścieków koksowniczych.

4.1.2 Omówienie metod pomiaru strumienia odprowadzanych/generowanych ścieków

Pomiar natężenia przepływu ścieków przemysłowych generowanych w poszczególnych źródłach powstawania ścieków oraz kierowanych do oczyszczalni, a także oczyszczonych ścieków wprowadzanych do wód powierzchniowych, jest realizowany w odpowiednio dobranych przepływomierzach zainstalowanych na rurociągach lub kanałach otwartych. W tabelicy nr 11 przedstawiono normy dla najczęściej stosowanych w praktyce przemysłowej rozwiązań technicznych w zakresie pomiarów natężenia przepływu ścieków.

Tablica 11. Metody pomiaru natężenia przepływu ścieków [41]

Numer normy	PN-EN ISO 748:2001	PN-EN ISO 6817:1996
Tytuł	Pomiary przepływu w korytach otwartych. Metody prędkość-powierzchnia.	Pomiar strumienia masy lub strumienia objętości cieczy przewodzącej w przewodach. Metoda z zastosowaniem przepływomierzy elektromagnetycznych.
Opis	Podano metody określania prędkości i pola powierzchni przekroju wody płynącej w korytach otwartych bez pokrywy lodowej oraz metody obliczania na tej podstawie natężenia przepływu. Podano przyrządy niezbędne do wykonania pomiarów. Normą objęto jedynie pojedyncze pomiary natężenia przepływu.	Opisano zasadnicze i główne cechy konstrukcyjne przemysłowych przepływomierzy elektromagnetycznych (dwie wersje tj. zasilane napięciem przemiennym i napięciem stałym pulsującym) do pomiaru strumienia masy lub strumienia objętości cieczy w przewodach wypełnionych. Zakres normy obejmuje instalowanie, działanie, charakterystyki i wzorcowanie.

Zgodnie z aktualnym stanem prawnym, który określa Rozporządzenie Ministra Środowiska w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego, pomiar natężenia przepływu ścieków przemysłowych powinien być dokonywany z dokładnością 20% [39].

Poza rekomendowaną metodą polegającą na pomiarze (M) przepływu ścieków w stałym punkcie kontrolno-pomiarowym, do innych metod pozwalających na ustalenie ilości odprowadzonych z instalacji koksowniczej ścieków, zalicza się:

- Obliczanie (C) ilości ścieków na podstawie bilansu technologicznego w oparciu o bilans zużywanej wody,
- Obliczanie (C) ilości ścieków w oparciu o zarejestrowany czas pracy pomp i ustaloną ich wydajność,
- Obliczanie (C) ilości ścieków na podstawie wskaźnika wielkości zużycia wody na Mg produktu, w m^3/Mg suchego koksu.

Pomiar natężenia przepływu i stężenia powinien być przeprowadzany z zachowaniem jedności miejsca ilość czasu pobierania. Sumaryczna ilość odprowadzanych ścieków koksowniczych zazwyczaj waha się od 0,3 do 0,6 m^3/Mg koksu, w tym 0,2 do 0,3 m^3/Mg koksu stanowi woda pogazowa [6]. Metody obliczeniowe mogą być stosowane w przypadku awarii istniejących urządzeń pomiarowych, jako metody pomocnicze w procedurze ustalania emitowanego ładunku zanieczyszczeń do wód.

4.1.3 Zalecenia w zakresie wyznaczania wielkości emisji do wód

Zgodnie z aktualnym stanem prawnym, który określa Rozporządzenie Ministra Środowiska [39] w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego, pobieranie próbek ścieków przemysłowych, wprowadzanych do wód oraz pomiary ich ilości i jakości powinny być dokonywane:

- w regularnych odstępach czasu;
- z częstotliwością nie mniejszą niż raz na dwa miesiące, stale w tym samym miejscu, w którym oczyszczone ścieki są wprowadzane do wód, a jeżeli to konieczne — w innym miejscu reprezentatywnym dla ilości i jakości tych ścieków.

Pobieranie próbek ścieków przemysłowych zawierających substancje szczególnie szkodliwe, które są określone w tabeli I w załączniku nr 3 do ww. rozporządzenia (w przypadku koksowni są to zanieczyszczenia: rtęć i pentachlorofenol), oraz pomiary stężeń tych substancji, a także pomiary ilości ścieków, powinny być wykonywane codziennie, w miejscu reprezentatywnym dla wszystkich ścieków odprowadzanych z koksowni, które mogą być zanieczyszczone substancjami szczególnie szkodliwymi. W praktyce stosowane są dwie metody pobierania próbek ścieków, pobieranie próbek złożonych oraz pobieranie próbek punktowych.

4.1.3.1 Pobieranie próbek złożonych

Można wyróżnić następujące typy próbek złożonych:

- **proporcjonalne do przepływu (stała objętość próbki)**

Pobiera się ustaloną ilość próbki z określonej wcześniej objętości przepływających ścieków (np. co 100 m³).

- **proporcjonalne do przepływu (zmienna objętość próbki)**

Pobór próbek o różnej objętości proporcjonalnie do przepływu w równych odstępach czasowych.

- **proporcjonalne do czasu**

W przypadku próbki proporcjonalnej do czasu pobiera się ustaloną ilość próbki w regularnych odstępach czasu (np. co 1 godzinę).

Próbki proporcjonalne do przepływu zalecane są w przypadku strumieni niestabilnych (zmiennych w czasie), natomiast pobieranie próbek proporcjonalnych do czasu należy preferować dla strumieni ścieków o wysokiej stabilności przepływu i stężeń zanieczyszczeń. Na ogół preferowane są próbki proporcjonalne do przepływu, ponieważ są bardziej reprezentatywne.

Analiza próbki złożonej daje średnią wartość parametru w okresie, w którym próbka była pobierana. Zazwyczaj gromadzi się próbki złożone w ciągu 24 godzin, aby obliczyć wartość średnią dobową. Stosuje się również krótsze czasy, na przykład 2 godziny lub pół godziny. Pobieranie próbek złożonych jest zwykle zautomatyzowane; przyrządy automatycznie pobierają porcje próbek odpowiednio do objętości odprowadzanych ścieków lub czasu. Można zamrażać zapasowe próbki złożone, a następnie po wymieszaniu stosować je do wyznaczania tygodniowych, miesięcznych lub rocznych stężeń średnich; taki sposób może jednak powodować zmiany składu i prowadzić do magazynowania dużych ich ilości. **Próbki złożone są zalecane przy obliczaniu rocznych ładunków emitowanych zanieczyszczeń [40].**

4.1.3.2 Pobieranie próbek punktowych

Pobór nie jest związany z objętością odprowadzanych ścieków. Próbki punktowe pobiera się na przykład w następujących sytuacjach:

- jeżeli skład ścieków jest stały,
- gdy próbka dobową jest niedostępna (np. jeżeli ścieki zawierają oleje mineralne lub substancje lotne, lub gdy z powodu rozkładu, odparowania lub koagulacji w próbkach dobowych stwierdza się niższe zawartości procentowe niż w rzeczywistości odprowadzanych ściekach),

- dla sprawdzenia jakości odprowadzanych ścieków w określonym momencie, zazwyczaj w celu oceny zgodności z warunkami odprowadzania,
- dla celów przeprowadzania kontroli,
- gdy obecne są rozdzielone fazy (na przykład warstwa oleju pływająca na powierzchni ścieków).

Jeżeli jest wystarczająco dużo próbek złożonych, można je użyć do obliczenia reprezentatywnego ładunku rocznego. Dla potwierdzenia i/lub zweryfikowania wyników można wtedy wykorzystać próbki punktowe. Jeżeli nie ma wystarczającej ilości próbek złożonych, można uwzględnić w obliczeniach wyniki próbek punktowych. W zasadzie oblicza się roczne ładunki zanieczyszczeń oddzielnie dla próbek złożonych i próbek punktowych. Roczne ładunki porównuje się ze sobą i w razie potrzeby dokonuje się korekty.

4.1.3.3 Ustalenie wielkości emisji do wód

W związku z realizacją wymagań rozporządzenia E-PRTR zakres badań obejmuje dodatkowe substancje określone w tablicy nr 2. Istotne jest, aby przyjęty system kontrolno pomiarowy był miarodajny w odniesieniu do kluczowych parametrów charakterystycznych dla instalacji koksowniczej i umożliwiał obliczenie wielkości uwolnień lub transferu substancji do wody wyrażonych w kg/rok i odniesienie ich do wartości progowych [42]. W celu wyznaczenia wielkości emisji dla poszczególnych zanieczyszczeń objętych E-PRTR można dokonać obliczenia średnich stężeń i ładunków zanieczyszczeń w ściekach. Roczne średnie stężenie można obliczyć w następujący sposób [40]:

$$C = \frac{\sum(C_{próbka})}{i}$$

lub

$$C = \frac{\sum(C_{doba})}{i}$$

gdzie:

C - stężenie średnie roczne na podstawie średniodobowych wyników badań [kg/rok];

C_{próbka} - stężenie zmierzone w okresie krótszym niż 24 godziny (zazwyczaj próbka punktowa);

C_{doba} - zmierzone stężenie dobowe w 24-godzinnej próbce złożonej (z próbek pobieranych nie rzadziej niż raz na 2 godziny);

i – sumaryczna ilość badanych próbek.

W przypadku, gdy nie ma kompletnych danych na skutek np. awarii sprzętu kontrolno-pomiarowego, oblicza się stężenie średnie roczne na podstawie dostępnych pomiarów średnich dobowych.

W zależności od sposobu prowadzenia monitoringu w ramach pozwolenia zintegrowanego i dostępnej informacji, roczny ładunek poszczególnych zanieczyszczeń oblicza się w odpowiedni sposób:

- stężenia dobowe mnoży się przez ilość ścieków odprowadzanych w ciągu doby. Oblicza się średnie ładunki dobowe i mnoży przez ilość dni w danym roku, w których odprowadzano ścieki (ze względu na ciągły tryb pracy koksowni, liczba dni odprowadzania ścieków powinna wynosić 365), tj.:
 - ładunek dobowy = stężenie \times przepływ dobowy;
 - ładunek roczny = średni ładunek dobowy \times liczba dni zrzutu ścieków;
- jeżeli brak jest pomiarów dobowych lub wielkości zrzutu ścieków można przyjąć, jako reprezentatywny dla danego okresu, konkretny dzień lub liczbę dni. Metodę tę można stosować do obliczania ładunków dobowych, ale również w przypadkach, w których ma to znaczenie, do obliczania stężeń dobowych i/lub przepływów dobowych, tj.:
 - ładunek dobowy = reprezentatywne stężenie dobowe \times reprezentatywny przepływ dobowy;
 - ładunek roczny = suma ładunków dobowych (w przypadkach, w których ma to znaczenie, suma ładunków tygodniowych);
- stężenie może być uśrednione dla wszystkich pomiarów w danym roku i pomnożone przez przepływ roczny, który oblicza się jako średnią dobowych pomiarów przepływu lub oznacza w inny sposób (np. na podstawie wydajności pompy i godzin pracy lub zgodnie z instrukcją), gdy zrzut jest bardzo zmienny, powinno się mnożyć rzeczywisty przepływ roczny przez stężenie średnioroczne;
- obliczanie metodą wskaźnikową stosuje się w przypadku substancji występujących w znanych ilościach, których miarodajna analiza jest niemożliwa do wykonania lub jest niewspółmiernie kosztowna. Wskaźniki wielkości emisji do wód wyliczone na jednostkę produktu (g substancji / Mg koks suchego) mogą stanowić podstawę do obliczania masy substancji uwalnianych do wód, przy ustabilizowanej pracy instalacji koksowniczej i oczyszczalni ścieków. Sumaryczna ilość odprowadzanych ścieków koksowniczych waha się od 0,3 do 0,6 m³/Mg koks [6]. Obliczenie wielkości emisji w oparciu o wskaźniki emisji i dane produkcyjne może być obarczone dużym błędem.

Każda instalacja koksownicza wraz z oczyszczalnią ścieków będzie miała inne wskaźniki emisji do wód. Masa wyemitowana (kg/rok) [40]:

$$E_x = \frac{(We \times P)}{1000} \text{ [kg/rok]}$$

gdzie:

E_x – emisja substancji „x” do wód [kg/rok];

We – wskaźnik emisji do wód dla substancji „x” [g/Mg koksu suchego];

P - produkcja koksu suchego [Mg/rok].

4.2 Wytyczne do sporządzania rocznego sprawozdania w ramach E-PRTR

Uzasadnienie dla przyjmowanych uproszczeń dotyczących częstotliwości pobierania prób do badań:

W praktyce może być konieczne przyjmowanie uproszczeń dotyczących częstotliwości prób do badań – na przykład, gdy emisja do wody jest bardzo zmienna, powinno się mnożyć rzeczywisty przepływ roczny przez stężenie średnioroczne. W przypadku braku wyników pomiarów dobowych lub pomiaru ilości ścieków odprowadzanych z oczyszczalni ścieków, można przyjąć, jako reprezentatywny dla danego okresu, konkretny dzień lub liczbę dni. Sytuacja taka może mieć miejsce, w przypadku dużego sezonowego (okresowego) zróżnicowania ilości i jakości ścieków lub, kiedy odprowadza się największą część ścieków przez krótki okres w roku.

W uzasadnionych przypadkach koksownia może określić wiarygodny ładunek roczny za pomocą obliczeń. Sposób taki stosuje się w przypadku substancji występujących w znanych ilościach, których analiza jest niemożliwa do wykonania lub jest niewspółmiernie kosztowna.

W przypadku stosunkowo małych zrzutów, określa się wielkość emisji stosując współczynniki oparte na wielkości produkcji lub ilości odprowadzanej/pobieranej wody. Ze względu na specyfikę poszczególnych instalacji koksowniczych oraz specyfikę poszczególnych systemów oczyszczania ścieków, konieczne jest indywidualne wyznaczenie wskaźnika emisji do wód dla tych substancji (z listy 21 substancji wymienionych w rozporządzeniu E-PRTR z uwzględnieniem wytycznych dla branży koksowniczej), dla których przyjęto jako metodę monitorowania – metodę obliczeniową „C”. Wskaźniki powinny być wyznaczone na podstawie badań ścieków odprowadzanych do wód powierzchniowych lub do oczyszczalni należącej do innego operatora. Należy przyjąć, że wskaźniki powinny być wyznaczone na podstawie miarodajnych wyników badań przeprowadzonych okresowo.

W tabelicy nr 12 przedstawiono przykłady wskaźników emisji do wód w zakresie substancji wymienionych w Rozporządzeniu E-PRTR, a właściwych dla branży koksowniczej przy emisji do wody. Metody określenia stężeń zanieczyszczeń w ściekach zostały dobrane do specyfiki ścieków koksowniczych.

Tablica 12. Przykładowe wartości wskaźników emisji zanieczyszczeń do wód właściwych dla koksowni.*

Nr z rozp. E-PRTR	Substancja	Szacowany wskaźnik emisji do wód [g/Mg koksłu suchego]
12	ogólny azot	10,0 – 100
13	ogólny fosfor	0,1 – 1,0
17	arsen i jego związki (jako As)	0 – 0,003
21	rtęć i jej związki (jako Hg)	Poniżej granicy oznaczalności**
23	ołów i jego związki (jako Pb)	0 – 0,02
40	związki halogenoorganiczne (jako AOX)	0,1 – 0,6
47	dioksyiny (PCDD+PDF)	0 – 2 x 10 ⁻⁸
49	pentachlorofenol (PCP)	Poniżej granicy oznaczalności**
62	Benzen	Poniżej granicy oznaczalności**
65	Etylobenzen	Poniżej granicy oznaczalności**
70	di-(2-etyloheksylo)ftalan (DEHP)	0 – 0,001
71	fenole (jako całkowity C)	0 – 5,0
72	WWA	0 – 1,0
73	Toluen	Poniżej granicy oznaczalności**
76	OWO	15,0 – 300
78	Ksylen	Poniżej granicy oznaczalności**
79	chlorki (jako całkowity Cl)	300 – 1000
82	cyjanki (jako całkowity CN)	0 – 50
83	fluorki (jako całkowity F)	1,0 – 10,0
88	Fluoranten	0 – 2 x 10 ⁻⁴
91	benzo(g,h,i)perylene	0 – 8 x 10 ⁻⁵

* wskaźniki zostały określone na podstawie [43] i opinii ekspertów ds. ochrony środowiska.

** dla zanieczyszczeń, które są poniżej granicy oznaczalności wystarczy jeden pomiar kontrolny raz w roku.

Tablica 13. Proponowane metody określenia uwolnień zanieczyszczeń do wód z instalacji koksowniczej dla substancji charakterystycznych dla koksowni

Nr z rozp. E-PRTR	Substancja	Proponowana metoda określenia uwolnienia do wód*
12	ogólny azot	M
13	ogólny fosfor	M
17	arsen i jego związki (jako As)	C
21	rtęć i jej związki (jako Hg)	C
23	ołów i jego związki (jako Pb)	C
40	związki halogenoorganiczne (jako AOX)	C
47	dioksyne (PCDD+PCDF)	E
49	pentachlorofenol (PCP)	E
62	Benzen	C
65	Etylobenzen	C
70	di-(2-etyloheksylo)ftalan (DEHP)	E
71	fenole (jako całkowity C)	M
72	WWA	C
73	Toluen	C
76	OWO	C
78	Ksylen	C
79	chlorki (jako całkowity Cl)	M
82	cyjanki (jako całkowity CN)	M
83	fluorki (jako całkowity F)	M
88	Fluoranten	C
91	benzo(g,h,i)perylene	C

*Legenda:

M – metoda pomiarowa - pomiar

C – metoda obliczeniowa na podstawie pomiaru okresowego dla każdej instalacji

E – metoda szacowania na podstawie wskaźnika

W wytycznych [10] dotyczących E-PRTR określono wielkości emisji (uwalniania) do wody w odniesieniu do 21 substancji (zanieczyszczeń) charakterystycznych dla branży koksowniczej. W dotychczas obowiązujących (przed wejściem Rozporządzenia E-PRTR) przepisach w odniesieniu do warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego, większość z wyszczególnionych substancji w rozporządzeniu nie była objęta wymogiem monitorowania i raportowania. Zakres wymaganego raportowania, zgodnego z Rozporządzeniem E-PRTR,

wykracza poza dotychczasowe obowiązki operatorów instalacji koksowniczych, które są określone:

- w pozwoleniach zintegrowanych lub w pozwoleniach wodnoprawnych;
- w sprawozdaniu o gospodarowaniu wodą, ściekami i ładunkach zanieczyszczeń (OS-3);
- w informacjach i danych o zakresie korzystania ze środowiska oraz o wysokości należnych opłat.

Rozporządzenie E-PRTR wymaga ustalenia, poprzez pomiary (M), obliczenia (C) lub oszacowanie (E), rocznego ładunku substancji (zanieczyszczeń) uwalnianych do wody lub transferowanych do ścieków przeznaczonych do oczyszczania poza miejscem powstawania. Zgodnie z Rozporządzeniem E-PRTR, w sprawozdaniu rocznym należy podać dane dotyczące:

- uwolnienia do wody spowodowanego przez koksownię dla każdego zanieczyszczenia przekraczającego wartość progową (zgodnie z tablicą nr 2);
- transferu każdego zanieczyszczenia ze ścieków przeznaczonych do oczyszczenia poza miejscem powstania w ilościach przekraczających wartość progową (zgodnie z tablicą nr 2).

Zalecane jest, aby pomiary rocznego ładunku substancji (zanieczyszczenia) emitowanego do wody były wykonane metodami uznanymi na poziomie międzynarodowym. Rekomendowane metody pomiaru, oznaczenia stężenia zanieczyszczeń w ściekach odprowadzanych z instalacji koksowniczych, posiadają status PN i mogą być stosowane w procedurach badawczych realizowanych w laboratoriach mających wdrożony system zapewnienia jakości oraz, co jest bardzo istotne, doświadczenie w analizie ścieków koksowniczych. Zestawienie aktualnych norm międzynarodowych posiadających status PN, a dotyczących rekomendowanych metod pomiaru przedstawiono w Załączniku 2 [40]. Według Rozporządzenie E-PRTR, dla każdej z 21 substancji (zanieczyszczeń) uwalnianych do wody należy określić wielkość uwolnienia w kg/rok, a zanieczyszczenia wody, które przekroczyły wartości progowe, podane w kolumnie 1b (załącznik II do rozporządzenia) podlegają obowiązkowi zgłoszenia przez koksownię [2].

4.3 Przykład określenia ilości uwalnianego zanieczyszczenia do wód na potrzeby sprawozdawczości E-PRTR

Założenia:

Tablica 14. Parametry technologiczne przykładowej koksowni

Produkcja koksu (w danym roku)	1 mln Mg /rok
Łączna ilość ścieków odprowadzanych z instalacji (wg pomiarów – wartość średnioroczna)	1 500 m ³ /dobę
Oczyszczalnia biologiczna	jest
Laboratorium do bieżących analiz	jest
Prawidłowo zlokalizowany punkt pomiaru na granicy koksowni	jest
Pomiar przepływu ścieków przepływomierzem automatycznym z rejestracją	jest
Rejestracja wszelkich przerw i awarii	jest
Automatyczny pobornik próbek ścieków na wylocie z koksowni	jest

Określenie emisji wybranych zanieczyszczeń zostało sporządzone dla przykładowej hipotetycznej koksowni z jedną baterią, stworzonej tylko na potrzeby poniższej symulacji. Jako przykładowe substancje wybrano **azot ogólny, WWA i dioksyny**.

Przykład 1.

Wyznaczanie uwolnienia azotu ogólnego w oparciu o metodę pomiarową (pomiar ciągły).

Próbka ścieków pobierana jest w sposób automatyczny w cyklu 24-godzinnym. Próbka ta poddawana jest badaniom we własnym laboratorium koksowni. Na podstawie wykonanych w laboratorium analiz, codziennie określone jest średnie stężenie dobowe azotu w ściekach. Koksownia pracuje 365 w roku, ale próbki były pobierane przez 351 dni, ze względu na 14 dni awarii aparatury pomiarowej. Do wyliczenia średniego ładunku dobowego bierzemy pod uwagę próbki pobrane w ciągu 351 dni, podczas których aparatura działała bezawaryjnie. Stężenie dobowe każdego dnia jest mnożone przez ilość ścieków odprowadzanych przez daną dobę. W ten sposób otrzymujemy ładunek dobowy. Następnie ładunki dobowe są sumowane i dzielone przez ilość dni pomiarowych, czyli przez 351. Tak obliczony średni ładunek dobowy mnożymy przez ilość dni w roku, czyli przez 365. W ten sposób otrzymujemy uwolnienie roczne.

Dla omawianej koksowni średni dobowy ładunek wynosi 138 kg N/dobę (średnia z 351 dni pomiarowych), czyli:

$$138 \text{ kg N/dobę} * 365 \text{ dób/rok} = 50\,370 \text{ kg N/rok}$$

Wartość 50 370 kg N/rok przekracza wartość progową dla uwolnień (*Tablica nr 1 Wykaz zanieczyszczeń uwalnianych lub transferowanych do wód określonych w Rozporządzeniu E-PRTR i zalecanych do monitorowania dla instalacji koksowniczych*), która wynosi 50 000 kg N/rok i dlatego wielkość rocznej emisji azotu ogólnego w ramach sprawozdawczości E-PRTR należy wpisać do arkusza pkt. III B Uwolnienia do wody w kolumnie „Ilość uwalnianego zanieczyszczenia w kg/rok / T - łączna ilość”. Uwolnienia muszą być wyrażone w kg/rok i z trzema cyframi znaczącymi, dlatego do tablicy (poniżej przykład w tablicy nr 3) wpisujemy wartość 50 400 zamiast 50 370.

Przykład 2.

Metoda obliczeniowa na podstawie pomiaru okresowego –przykładowa substancja WWA

Postanowiono wybrać metodę obliczeniową do wyznaczenia wielkości uwolnienia WWA. Stężenie WWA w ściekach określane jest na podstawie wyników pomiaru okresowego wykonywanego, co najmniej dwa razy w roku. W naszym przykładzie do analizy laboratoryjnej w firmie zewnętrznej (laboratorium akredytowane) przekazano trzy próbki (dzień poboru próbki był wyznaczany losowo) w trzech kolejnych kwartałach.

Wyniki analiz kwartalnych są następujące:

0,0010 g WWA/m³ ścieków

0,0007 g WWA/m³ ścieków

0,0013 g WWA/m³ ścieków

Na podstawie otrzymanych trzech wyników określane zostaje średnie stężenie dobowe. Wynik analiz to 0,001 g WWA/m³ ścieków. Ładunek dobowy i roczny wynosi odpowiednio:

0,001 g WWA/m³ ścieków * 1 500 m³ ścieków/dobę = 0,0015 kg WWA/m³ ścieków/dobę

0,0015 kg WWA/m³ ścieków/dobę * 365 dob/rok = 0,55 kg WWA/rok

Wartość 0,55 kg WWA/rok nie przekracza wartości progowej dla uwolnień (*Wykaz zanieczyszczeń uwalnianych lub transferowanych do wód określonych w Rozporządzeniu E-PRTR i zalecanych do monitorowania dla instalacji koksowniczych*), która wynosi 5 kg WWA/rok i dlatego wielkość rocznej emisji WWA nie należy wpisywać do arkusza PRTR.

Przykład 3.

Metoda szacowania na podstawie wskaźnika – przykładowa substancja dioksyny (PCDD+PCDF)

Dla tych substancji nie przeprowadza się pomiaru. Korzysta się ze wskaźnika dostępnego w niniejszym przewodniku metodycznym, który wynosi $2 \cdot 10^{-8}$ [g/Mg koksu suchego].

Dla produkcji koksu 1 mln t /rok ilość uwalnianego PCDD+PDF wynosi:

$$2 \cdot 10^{-8} \text{ g}_{\text{PCDD+PCDF}} / \text{Mg koksu suchego} * 1\,000\,000 \text{ Mg koksu suchego} / \text{rok} = 0,02 \text{ g}_{\text{PCDD+PCDF}} / \text{rok} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ kg}_{\text{PCDD+PCDF}} / \text{rok}.$$

Wartość $2 \cdot 10^{-5} \text{ kg}_{\text{PCDD+PCDF}} / \text{rok}$ nie przekracza wartości progowej dla uwolnień (*Wykaz zanieczyszczeń uwalnianych lub transferowanych do wód określonych w Rozporządzeniu E-PRTR i zalecanych do monitorowania dla instalacji koksowniczych*), która wynosi $2 \cdot 10^{-4} \text{ kg}_{\text{PCDD+PCDF}} / \text{rok}$ i dlatego wielkość rocznej emisji PCDD+PCDF nie należy wpisywać do arkusza PRTR.

Tablica 15. Przykład wypełniania tablicy „III.B. Uwolnienia do wody” – azot ogólny

Uwolnienie do wody						
Zanieczyszczenie		metoda pozyskania informacji o ilości zanieczyszczenia uwalnianego do wody			ilość uwalnianego zanieczyszczenia [kg/rok]	
nr zanieczyszczenia zgodnie z załącznikiem nr II do rozporządzenia 166/2006	nazwa zanieczyszczenia zgodnie z załącznikiem nr II do rozporządzenia 166/2006	sposób pozyskania informacji M – pomiar C – obliczenie E -oszacowanie	zastosowana metoda pomiaru lub obliczenia		T – łączna ilość	A – ilość zanieczyszczenia uwalnianego przypadkowo, zawierająca się w łącznej ilości
			kod	opis		
1	azot ogólny	M	PER	Metodyka pomiaru określona przez właściwy organ w pozwoleniu na prowadzenie działalności dla zakładu - własna procedura badawcza	50 400	-
.....						

Podsumowując:

Analiza przedstawionego przykładu w zakresie zrzutu azotu ogólnego wskazuje, że w przykładowej koksowni gospodarka wodno-ściekowa oraz praca oczyszczalni ścieków pozostają na poziomie niezadawalającym.

Przykładowa koksownia zrzuca za dużo ścieków ($0,54 \text{ m}^3/\text{Mg koksu}$) w odniesieniu do zaleceń BREF (do $0,4 \text{ m}^3/\text{Mg koksu}$) [43] i jednocześnie przekracza wartość najwyższego dopuszczalnego wskaźnika zanieczyszczeń dla oczyszczonych ścieków przemysłowych wynoszącą 30 g azotu ogólnego/ m^3 ścieków [39].

W praktyce, dotrzymanie dopuszczalnego stężenia przy zalecanej wartości zrzutu ścieków na Mg koksu ukuje każdą koksownię o zdolności produkcyjnej 1 mln Mg koksu/rok poniżej wartości progowej uwolnień azotu ogólnego do wód.

5. Transfer odpadów

W ramach sprawozdawczości E-PRTR koksownie, dla których transfer odpadów przekracza wartość progową (zgodnie z art. 5 rozporządzenia 166/2006) zobowiązane są do przekazania danych dotyczących ich ilości. Transfer odpadów poza miejsce powstania oznacza przemieszczenie poza granice koksowni odpadów przeznaczonych do unieszkodliwienia lub odzysku. Operatorzy zgłaszają transfery odpadów poza miejsce powstania w przypadku przekroczenia następujących ilości dla:

- **odpadów niebezpiecznych (ON) w ilości przekraczającej 2 Mg/rok,**
- **odpadów innych niż niebezpieczne (nie-ON) w ilości przekraczającej 2000 Mg / rok,**

dla dowolnej spośród operacji odzysku albo unieszkodliwiania z wyjątkiem operacji unieszkodliwiania typu „obróbka w glebie” oraz „głębokie wtryskiwanie”, ponieważ operacje te muszą być zgłaszane jako „uwolnienia do gleby”[10].

Operator instalacji musi określić, czy odpady są przeznaczone do odzysku („R”) czy do unieszkodliwienia („D”). Jeżeli odpad jest przeznaczony do utylizacji, która obejmuje zarówno operacje odzysku, jak i unieszkodliwienia (np. sortowanie), należy podać rodzaj operacji („R” lub „D”), do której przeznaczone jest więcej niż 50% odpadu. W tych rzadkich przypadkach, kiedy koksownia nie jest w stanie ustalić, czy unieszkodliwieniu lub odzyskowi ulega ponad 50% odpadu, należy podać kod „D”. W przypadku transgranicznego przemieszczania odpadów niebezpiecznych należy podać nazwę i adres firmy dokonującej odzysku lub unieszkodliwienia odpadu oraz faktyczne miejsce odzysku lub unieszkodliwienia. W raporcie E-PRTR operator nie jest zobowiązany do podawania kodów poszczególnych odpadów składających się na sumaryczną ilość 2 Mg odpadów niebezpiecznych lub 2 000 Mg dla odpadów innych niż niebezpieczne.

CHARAKTERYSTYKA ODPADÓW TECHNOLOGICZNYCH ZWIĄZANYCH BEZPOŚREDNIO Z PRODUKCJĄ KOKSU

Na podstawie przeprowadzonej analizy technologiczno-procesowej produkcji koksu po uwzględnieniu danych pochodzących z krajowych koksowni obejmujących ilości wytwarzanych odpadów, zgodnie z zapisami Ustawy o odpadach [44] usystematyzowano je w dwie grupy:

- odpady niebezpieczne,
- odpady inne niż niebezpieczne.

W poniższym rozdziale skoncentrowano się na odpadach charakterystycznych dla procesu technologicznego produkcji koksu. Jednocześnie wymieniono także inne rodzaje odpadów, powstające zarówno podczas prowadzenia prac inwestycyjnych i remontowych, a także działań pomocniczych występujących w koksowni.

Dla wybranych odpadów opisano miejsce ich powstania oraz sposób ich dalszego zagospodarowania. W tablicach nr 16 i 17 określono szacunkowy wskaźnik ilości wytwarzanych odpadów w kg/Mg koksu.

Należy zaznaczyć, że dla poszczególnych koksowni dane te często się różnią. Zależą one od schematu technologicznego instalacji produkcyjnej oraz stosowanych rozwiązań systemowych, w tym głównie od tego, czy określone grupy odpadów są kierowane do odzysku/unieszkodliwiania do odbiorców zewnętrznych.

Należy jednoznacznie podkreślić, że komora pieca koksowniczego jest doskonałym miejscem/narzędziem dla termicznego unieszkodliwiania odpadów organicznych – zwłaszcza tych, których struktura chemiczna jest podobna do węgla. Zarówno wysoka temperatura procesu, atmosfera silnie redukcyjna, wyjątkowo długi czas przebywania substancji w strefie wysokich temperatur oraz kwalifikowany system wielostopniowego oczyszczania gazu poprocesowego (gazu koksowniczego) pozwalają na sformułowanie tezy o przydatności procesu koksowniczego do odzysku wielu rodzajów odpadów organicznych. Procesy takie były przedmiotem licznych badań i posiadają udokumentowaną literaturę naukową. Tak, więc zgodnie z koncepcją „odzysku odpadów u źródła” wprowadzanie i unieszkodliwianie szeregu substancji powstających w koksowni jako produkty uboczne jest w pełni uzasadnione i zalecane.

Podejmując powyższe działania należy jednocześnie pamiętać o:

- dotrzymaniu jakości produkowanego koksu (dodatek substancji obcych do mieszanki wsadowej zazwyczaj powoduje obniżenie jakości koksu),
- bezwzględnym dotrzymaniu procentowego udziału dodatku ww. substancji do wsadu węglowego. Ustalona średnia wielkość dodatku musi być na bieżąco kontrolowana.

Poniższe dane należy traktować wyłącznie orientacyjnie. W przypadku, jeżeli odpad poddawany jest procesowi recyklingu w koksowni np. poprzez zawracanie go jako dodatek do wsadu węglowego, nie jest on wykazywany w rocznym sprawozdaniu.

5.1 Odpady niebezpieczne

ODPADY SMOŁOWE

05 06 01* Kwaśne smoły

a) wytwarzanie odpadów:

Odpady powstają na Wydziale Węglpochodnych – sytnik siarczanu amonu. Odpady stanowią substancje smołopochodne powstające w węźle amoniakalni w procesie sytnikowym podczas produkcji siarczanu amonu.

b) sposób dalszego gospodarowania odpadem:

Odpad poddawany jest procesowi odzysku poprzez zawracanie go jako dodatek do wsadu węglowego, poddawanego procesowi koksowania w baterii koksowniczej.

05 06 03* Inne smoły

a) wytwarzanie odpadów:

Odpad stanowi kondensat węglowodorów, będący mieszaniną różnych związków organicznych: węglowodorów nasyconych, węglowodorów nienasyconych, węglowodorów cyklicznych - benzopochodnych. W skład odpadu wchodzi również pył węglowy. Odpady powstają na Oddziałach Piecowni i Węglpochodnych.

b) sposób dalszego gospodarowania odpadem:

Odpady przekazywane są na bieżąco do odzysku w miejscu jako dodatek do wsadu węglowego, poddawanego procesowi koksowania w baterii koksowniczej.

ZANIECZYSZCZONA SIARKA

06 06 02* Odpady zawierające niebezpieczne siarczki

a) wytwarzanie odpadów:

Odpad powstaje w instalacji odsiarczania gazu koksowniczego w postaci zanieczyszczonej siarki odpadowej (tylko przy niektórych technologiach odsiarczania)

b) sposób dalszego gospodarowania odpadem (tylko przy niektórych technologiach):

Odpad jest przekazywany do odzysku/unieszkodliwiania przez firmę zewnętrzną.

SZLAMY Z OCZYSZCZALNI ŚCIEKÓW

19 08 11* Szlamy zawierające substancje niebezpieczne z biologicznego oczyszczania ścieków przemysłowych.

a) wytwarzanie odpadów:

Odpady powstają na Wydziale Produkcji Węglpochodnych. Odpad stanowią osady ściekowe powstałe podczas procesu oczyszczania ścieków poprodukcyjnych w zakładowej oczyszczalni

ścieków fenolowych. W skład odpadu wchodzi m.in. białkowe substancje organiczne oraz w 75% woda.

b) sposób dalszego gospodarowania odpadem:

Osady z oczyszczania ścieków koksowniczych (zawierające znaczną zawartość substancji organicznej) po uprzednim odwodnieniu są na bieżąco w całości poddawane procesowi odzysku w bateriach koksowniczych. Po uśrednieniu odpad jest zawracany jako dodatek do wsadu węglowego poddawanego procesowi koksowania w bateriach koksowniczych.

ZUŻYTE KATALIZATORY

16 08 02* Zużyte katalizatory zawierające niebezpieczne metale przejściowe lub ich niebezpieczne związki

a) wytwarzanie odpadów:

Odpad stanowi zużyty katalizator stosowany do produkcji kwasu siarkowego i w instalacji odsiarczania gazu koksowniczego. Odpad wytwarzany jest podczas okresowych remontów na Wydziale Produkcji Węglowodnych.

b) sposób dalszego gospodarowania odpadem:

Odpady są składowane w wydzielonej części składowiska odpadów innych niż niebezpieczne i obojętne przeznaczonej do składowania odpadów niebezpiecznych lub przekazywane do unieszkodliwiania odbiorcy zewnętrznemu posiadającemu stosowne zezwolenia w zakresie gospodarowania tego rodzaju odpadami.

16 07 09* Odpady zawierające inne substancje niebezpieczne

a) wytwarzanie odpadów:

Odpady stanowią osady z dna zbiorników magazynowych kwasu siarkowego, węgla potasowego oraz innych chemikaliów. Skład odpadu zależy od rodzaju magazynowanej substancji. Odpady powstają na Wydziale Produkcji Węglowodnych.

b) sposób dalszego gospodarowania odpadem:

Po zgromadzeniu odpowiedniej ilości odpady przekazywane są do unieszkodliwiania odbiorcy zewnętrznemu posiadającemu stosowne zezwolenia w zakresie gospodarowania tego rodzaju odpadami.

ODPADY Z REMONTÓW BATERII, W TYM ZUŻYTY AZBEST

16 11 05* Okładziny piecowe i materiały ogniotrwale z procesów niemetallurgicznych zawierające substancje niebezpieczne

a) wytwarzanie odpadów:

Odpady te powstają podczas prowadzenia prac remontowych masywu i komór baterii koksowniczej. Odpad występuje w postaci zużytych materiałów ogniotrwałych tzw. gruz szamotowy i krzemionkowy.

b) sposób dalszego gospodarowania odpadem:

Po zgromadzeniu odpowiedniej ilości odpady przekazywane są do unieszkodliwiania odbiorcy zewnętrznemu posiadającemu stosowne zezwolenia w zakresie gospodarowania tego rodzaju odpadami.

17 01 06* Zmieszane lub wysegregowane odpady z betonu, gruzu ceglanego, odpadowych materiałów ceramicznych i elementów wyposażenia zawierające substancje niebezpieczne

a) wytwarzanie odpadów:

Odpady te stanowią zanieczyszczony kwasami, smołą lub olejami gruz budowlany z remontów tac zbiorników magazynowych, materiały ceramiczne z remontów masywu ceramicznego baterii koksowniczej oraz zanieczyszczone związkami siarki siodełka ceramiczne INTALOX stanowiące wypełnienie kolumny w wytwórni kwasu siarkowego. Odpady powstają na Wydziale Produkcji WęglPOCHODNYCH oraz Wydziale Produkcji Koksu.

b) sposób dalszego gospodarowania odpadem:

Odpady są składowane w wydzielonej części składowiska odpadów innych niż niebezpieczne przeznaczonej do składowania odpadów niebezpiecznych lub przekazywane do unieszkodliwiania odbiorcy zewnętrznemu posiadającemu stosowne zezwolenia w zakresie gospodarowania tego rodzaju odpadami.

17 04 09* Odpady z metali zanieczyszczone substancjami niebezpiecznymi

a) wytwarzanie odpadów:

Odpad stanowią metalowe pierścienie Białeckiego zanieczyszczone substancjami chemicznymi wytwarzane podczas wymiany wypełnienia kolumn regeneracji roztworu węglanu potasu. Odpady powstają na Wydziale Produkcji WęglPOCHODNYCH.

b) sposób dalszego gospodarowania odpadem:

Odpady są przekazywane do unieszkodliwiania odbiorcy zewnętrznemu posiadającemu stosowne zezwolenia w zakresie gospodarowania tego rodzaju odpadami.

17 06 01* Materiały izolacyjne zawierające azbest

a) wytwarzanie odpadów:

Odpad występuje w postaci sznura azbestowego (wytwarzany podczas wymiany uszczelnień aparatów, urządzeń, komór koksowniczych) oraz płyt azbestowo-cementowych. Odpady powstają na Wydziale Produkcji Koks oraz Wydziale Produkcji Węglpochodnych. Koksownia jest obowiązana do przeszkolenia pracowników, osób kierujących lub nadzorujących prace polegające na zabezpieczaniu i usuwaniu wyrobów zawierających azbest w zakresie bezpieczeństwa i higieny pracy przy zabezpieczeniu i usuwaniu tych wyrobów oraz przestrzegania procedur dotyczących bezpiecznego postępowania.

b) sposób dalszego gospodarowania odpadem:

Odpady są przekazywane do unieszkodliwiania odbiorcy zewnętrznemu posiadającemu stosowne zezwolenie w zakresie unieszkodliwiania tego rodzaju odpadu.

17 06 05* Materiały konstrukcyjne zawierające azbest

a) wytwarzanie odpadów:

Odpady stanowią: płyty azbestowo-cementowe. Odpad wytwarzany jest podczas prac remontowych obiektów budowlanych koksowni.

Koksownia jest obowiązana do przeszkolenia pracowników, osób kierujących lub nadzorujących prace polegające na zabezpieczaniu i usuwaniu wyrobów zawierających azbest w zakresie bezpieczeństwa i higieny pracy przy zabezpieczeniu i usuwaniu tych wyrobów oraz przestrzegania procedur dotyczących bezpiecznego postępowania.

b) sposób dalszego gospodarowania odpadem:

Odpady są przekazywane do składowania odbiorcy zewnętrznemu posiadającemu stosowne zezwolenia w zakresie gospodarowania tego rodzaju odpadami.

INNE NIEBEZPIECZNE ODPADY EKSPLOATACYJNE

13 01 10* Mineralne oleje hydrauliczne niezawierające związków chlorowcoorganicznych

a) wytwarzanie odpadów:

Odpad stanowią przepracowane oleje hydrauliczne stosowane w maszynach i urządzeniach zainstalowanych na wydziałach. Skład odpadu zależy od rodzaju i producenta oleju. Odpady powstają na Wydziale produkcji węglpochodnych oraz Wydziale utrzymania ruchu.

b) sposób dalszego gospodarowania odpadem:

Po przeprowadzeniu badań olejowych i ustaleniu na tej podstawie sposobu dalszego gospodarowania tymi odpadami, przekazywane są one firmie posiadającej zezwolenia na prowadzenie określonego przepisami sposobu gospodarowania tymi odpadami.

13 02 05* Mineralne oleje silnikowe, przekładniowe i smarowe nie zawierające związków chlorowcoorganicznych

a) wytwarzanie odpadów:

Odpad stanowią przepracowane oleje przekładniowe i smarowe stosowane w maszynach i urządzeniach zainstalowanych na wydziałach oraz w środkach transportu. Skład odpadu zależy od rodzaju i producenta oleju. Odpady powstają na Wydziale Produkcji Węglipochodnych oraz Wydziale Utrzymania Ruchu.

b) sposób dalszego gospodarowania odpadem:

Po przeprowadzeniu badań i ustaleniu na tej podstawie sposobu dalszego gospodarowania tymi odpadami, przekazywane są one firmie posiadającej zezwolenia na prowadzenie określonego przepisami sposobu gospodarowania tymi odpadami.

16 02 13* Zużyte urządzenia zawierające niebezpieczne elementy

a) wytwarzanie odpadów:

Odpadem są zużyte lampy fluorescencyjne i lampy sodowo-rtęciowe używane do oświetlenia w koksowni. W skład odpadu wchodzi rtęć, szkło i metal. Odpady powstają na terenie całej koksowni.

b) sposób dalszego gospodarowania odpadem:

Po zgromadzeniu odpowiedniej ilości odpady przekazywane są do unieszkodliwiania odbiorcy zewnętrznemu posiadającemu stosowne zezwolenia w zakresie gospodarowania tego rodzaju odpadami.

5.2 Odpady inne niż niebezpieczne

ODPADY Z OCZYSZCZANIA GAZU KOKSOWNICZEGO I PRZEROBU WĘGLOPOCHODNYCH

05 06 04 Osady z kolumn chłodniczych

a) wytwarzanie odpadów:

Odpady powstają na Wydziale Produkcji WęglPOCHODNYCH. Odpad stanowi pozostały osad z przewagą frakcji mineralnych. Odpad wytwarzany jest podczas czyszczenia obiegów chłodniczych instalacji.

b) sposób dalszego gospodarowania odpadem:

Odpad kierowany jest do odzysku przy preparacji wsadu węglowego poddawanego procesowi koksowania w bateriach koksowniczych.

06 06 03 Odpady zawierające siarczki

a) wytwarzanie odpadów:

Odpady powstają na Wydziale WęglPOCHODNYCH. Odpad stanowi kwaśny osad zawierający głównie związki siarki: siarczki, siarczany, siarczyny. Odpad wytwarzany jest w wytwórni kwasu siarkowego podczas czyszczenia kolektorów chłodnic atmosferycznych.

b) sposób dalszego gospodarowania odpadem:

Odpad kierowany jest na zakładowe składowisko odpadów – proces unieszkodliwiania - lub przekazywany do unieszkodliwiania odbiorcy zewnętrznemu posiadającemu stosowne zezwolenia w zakresie gospodarowania tego rodzaju odpadami.

05 06 99 Inne niewymienione odpady

a) wytwarzanie odpadów:

Inne odpady z procesów termicznej przeróbki węgla, z instalacji węglPOCHODNYCH i oczyszczania ścieków oraz z awaryjnego rozszczelnienia instalacji.

b) sposób dalszego gospodarowania odpadem:

Odpad kierowany do odzysku przy preparacji wsadu węglowego lub unieszkodliwiania/odzysku przez odbiorcę zewnętrznego.

ODPADY CERAMICZNE Z REMONTÓW BATERII

17 01 01 Odpady betonu oraz gruz betonowy z rozbiórek i remontów

a) wytwarzanie odpadów:

Odpady powstają podczas prac remontowych i rozbiórkowych obiektów budowlanych koksowni. W skład odpadu wchodzi beton. Odpady powstają w obiektach budowlanych koksowni.

b) sposób dalszego gospodarowania odpadem:

Odpad przekazywany jest do odzysku lub unieszkodliwiania odbiorcy zewnętrznemu posiadającemu stosowne zezwolenia w zakresie gospodarowania tego rodzaju odpadami.

17 01 02 Gruz ceglany

a) wytwarzanie odpadów:

Odpady powstają podczas prac remontowych i rozbiórkowych obiektów budowlanych koksowni. W skład odpadu wchodzi cegły. Odpady powstają w obiektach budowlanych koksowni.

c) sposób dalszego gospodarowania odpadem:

Odpad przekazywany jest do odzysku lub unieszkodliwiania odbiorcy zewnętrznemu posiadającemu stosowne zezwolenia w zakresie gospodarowania tego rodzaju odpadami.

17 01 03 Odpady innych materiałów ceramicznych i elementów wyposażenia

a) wytwarzanie odpadów:

Odpady powstają podczas prac remontowych i rozbiórkowych obiektów budowlanych koksowni. W skład odpadu wchodzi kształtki ceramiczne i cegły szamotowe. Odpady powstają w obiektach budowlanych koksowni.

b) sposób dalszego gospodarowania odpadem:

Odpad przekazywany jest do odzysku lub unieszkodliwiania odbiorcy zewnętrznemu posiadającemu stosowne zezwolenia w zakresie gospodarowania tego rodzaju odpadami.

17 01 07 Zmieszane odpady z betonu, gruzu ceglano-ceramicznego, odpadów ceramicznych i elementów wyposażenia

a) wytwarzanie odpadów:

Odpady powstają podczas prac remontowych i rozbiórkowych obiektów budowlanych koksowni. Odpad stanowi mieszanina cementu i kruszywa. Odpady powstają w obiektach budowlanych koksowni.

b) sposób dalszego gospodarowania odpadem:

Odpad przekazywany jest do odzysku lub unieszkodliwiania odbiorcy zewnętrznemu posiadającemu stosowne zezwolenia w zakresie gospodarowania tego rodzaju odpadami.

ODPADY METALOWE Z REMONTU OSPRZĘTU I URZĄDZEŃ

17 04 05 Żelazo i stal

a) wytwarzanie odpadów:

Odpady powstają podczas prac remontowych i rozbiórkowych obiektów budowlanych koksowni. Odpad stanowią elementy konstrukcji, zbrojenia, zużyty osprzęt baterii. Odpady powstają w wydziałach produkcyjnych i pomocniczych koksowni.

b) sposób dalszego gospodarowania odpadem:

Odpad przekazywany jest do odzysku odbiorcy zewnętrznemu posiadającemu stosowne zezwolenia w zakresie gospodarowania tego rodzaju odpadami.

ODPADY Z OCZYSZCZANIA ŚCIEKÓW I PRZYGOTOWANIA WODY PRZEMYSŁOWEJ

19 08 01 Skratki

a) wytwarzanie odpadów:

Odpady powstają w procesie oczyszczania ścieków w instalacji oczyszczania ścieków przemysłowych/koksowniczych.

b) sposób dalszego gospodarowania odpadem:

Odpad jest kierowany do odzysku przy preparacji wsadu węglowego lub unieszkodliwianie/odzysk przez zewnętrzną firmę

19 08 02 Zawartość piaskowników

a) wytwarzanie odpadów:

Odpad powstaje w instalacji oczyszczania ścieków przemysłowych i stanowi materiał w postaci zanieczyszczonego piasku.

b) sposób dalszego gospodarowania odpadem:

Odpad jest kierowany do odzysku jako dodatek przy preparacji wsadu węglowego lub unieszkodliwiania/odzysku przez zewnętrzną firmę.

19 08 12 Szlamy z biologicznego oczyszczania ścieków przemysłowych

a) wytwarzanie odpadów:

Odpad powstaje na Wydziale Węglpochodnych – w biomechanicznej oczyszczalni ścieków. Odpad stanowi nadmiarowy osad czynny w postaci zawiesiny powstającej w wyniku oczyszczania ścieków w zakładowej oczyszczalni ścieków.

b) sposób dalszego gospodarowania odpadem:

Odpad dozowany jest do mieszanki węglowej w celu wykorzystania wilgoci do regulacji zawartości wody w mieszance węglowej kierowanej do procesu koksowania.

19 08 14 Szlamy z innego niż biologiczne oczyszczania ścieków przemysłowych

a) wytwarzanie odpadów:

Odpady powstają na terenie całej koksowni. Odpad stanowi osad powstały w wyniku oczyszczania ujmowanych przez zakładową kanalizację wód opadowych i roztopowych. W skład odpadu wchodzi mieszanina frakcji organicznej i nieorganicznej w postaci materiału drobnoziarnistego – mazistego.

b) sposób dalszego gospodarowania odpadem:

Odpad przekazywany jest do unieszkodliwienia na zakładowe składowisko odpadów innych niż niebezpieczne i obojętne lub przekazywany do unieszkodliwiania odbiorcy zewnętrznemu posiadającemu stosowne zezwolenia w zakresie gospodarowania tego rodzaju odpadami.

W tablicach 16 i 17 zestawiono dane dotyczące głównych strumieni odpadów z procesu technologicznego. Przedstawione szacunkowe wskaźniki ilościowe określono w oparciu o analizę gospodarek odpadowych krajowych koksowni za okres ostatnich 10 lat. Mogą one się istotnie różnić, zwłaszcza w okresach, gdy trwają prace inwestycyjne i prowadzone są większe remonty.

Tablica 16. Główne grupy odpadów niebezpiecznych wytwarzanych przez krajowe koksownie

Lp.	Typ odpadu	Rodzaj odpadu i kod odpadu wg [45]	Szacunkowy wskaźnik ilości wytwarzanych odpadów [kg/Mg koksu]
1.	Odpady smołowe	Kwaśne smoły (050601), inne smoły (050603)	0,15-1,0
2.	Zanieczyszczona siarka	Odpady zawierające siarczki - siarka odpadowa (060602)	ok. 1,5*
3.	Szlamy z oczyszczalni ścieków	Szlamy zawierające substancje niebezpieczne z biologicznego oczyszczania ścieków przemysłowych (190811)	0,3-3,0

4.	Zużyte katalizatory	Zużyte katalizatory zawierające niebezpieczne metale przejściowe lub ich niebezpieczne związki (160802), Odpady zawierające inne substancje niebezpieczne (160709),	0,01-0,1
5.	Odpady z remontów baterii, w tym zużyty azbest	Okładziny piecowe i materiały ogniotrwałe z procesów niemetallurgicznych zawierające substancje niebezpieczne (161105), Zmieszane lub wysegregowane odpady z betonu, gruzu ceglanego, odpadowych materiałów ceramicznych i elementów wyposażenia zawierające substancje niebezpieczne (170106), odpady z metali zanieczyszczone substancjami niebezpiecznymi (170409), materiały izolacyjne zawierające azbest (170601), materiały konstrukcyjne zawierające azbest (170605)	0,02-0,2
6.	Inne niebezpieczne odpady eksploatacyjne	Emulsje olejowe nie zawierające związków chlorowcoorganicznych (130105), mineralne oleje hydrauliczne, nie zawierające związków chlorowcoorganicznych (130110), syntetyczne oleje hydrauliczne (130111), oleje hydrauliczne łatwo ulegające biodegradacji (130112), inne oleje hydrauliczne (130113, mineralne oleje silnikowe, przekładniowe i smarowe, nie zawierające związków chlorowcoorganicznych (130205, syntetyczne oleje silnikowe, przekładniowe i smarowe (130206), inne oleje silnikowe, przekładniowe i smarowe nie zawierające związków chlorowcoorganicznych (130208), zużyte urządzenia zawierające niebezpieczne elementy (160213),	0,25-1,0

*tylko dla niektórych instalacji

Tablica 17. Główne grupy odpadów innych niż niebezpieczne wytwarzanych przez krajowe koksownie

Lp.	Typ odpadu	Rodzaj odpadu i kod odpadu wg [45]	Szacunkowy wskaźnik ilości wytwarzanych odpadów [kg/Mg koksu]
1.	Odpady z oczyszczania gazu koksowniczego i przerobu węglpochodnych	Osady z kolumn chłodniczych (050604), odpady zawierające siarczki (060603), inne nie wymienione odpady (050699) (060199)	0,02-2,5
2.	Odpady ceramiczne z remontów baterii	Okładziny piecowe i materiały ogniotrwałe z procesów niemetallurgicznych (161106), odpady betonu, oraz gruz betonowy z rozbiórki i remontów (170101), gruz ceglany (170102), odpady innych materiałów ceramicznych i elementów wyposażenia (170103), zmieszane odpady z betonu, gruzu ceglanego, odpadowych materiałów ceramicznych i elementów wyposażenia (170107)	0,2-5,0
3.	Odpady metalowe z remontu osprzętu i urządzeń	Żelazo i stal (170405), mieszaniny metali (170407), metale żelazne (160117), metale nieżelazne (160118), zużyte urządzenia (160214), elementy usunięte z zużytych urządzeń (160216), miedź, brąz mosiądz (170401), aluminium (170402), ołów (170403), kable (170411)	1,2-2

4.	Odpady z oczyszczania ścieków i przygotowania wody przemysłowej	Skratki (190801), zawartość piaskowników (190802), szlamy z biologicznego oczyszczania ścieków przemysłowych (190812), szlamy z innego niż biologiczne oczyszczania ścieków przemysłowych (190814), odpady ze wstępnej filtracji i skratki (190901), osady z klarowania wody (190902), osady z dekarbonizacji wody (190903), nasycone lub zużyte żywice jonowymienne (190905), roztwory i szlamy z regeneracji wymienników jonitowych (190906)	0,05-1,3
5.	Inne odpady eksploatacyjne	Inne nie wymienione odpady (070299), (070799)	0,05-0,35

Powyższe zestawienia wykazują, jakich grup odpadów jest najwięcej. Wskazuje jednocześnie, że głównym problemem w gospodarce odpadowej koksowni są te odpady, które nie są poddawane odzyskowi/unieszkodliwianiu na terenie koksowni. Należy zaznaczyć, że koksownia ma w tym względzie duże możliwości technologiczne, a substancje, których koksownia się nie pozbywa, lecz wykorzystuje na miejscu - w świetle prawa nie są traktowane jako odpady.

5.3 Ewidencja odpadów

Monitoring gospodarowania odpadami wytwarzanymi w koksowniach polega na ewidencji i sprawozdawczości. System ewidencji odpadów obejmuje wszystkie podmioty gospodarcze, zarówno przedsiębiorstwa wytwarzające odpady jak i firmy specjalizujące się w szeroko pojętej gospodarce odpadami. System ten tworzony jest przez dokumentację, określoną w Ustawie o odpadach [44], która definiuje następujące rodzaje dokumentów:

- karta ewidencji odpadu,
- karta przekazania odpadu,
- karta ewidencji komunalnych odpadów ściekowych,
- zbiorcze zestawienie danych.

Karta ewidencji odpadu

Wzór kart ewidencji odpadu określa rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 14 lutego 2006r. w sprawie wzorów dokumentów stosowanych na potrzeby ewidencji odpadów [46]. Dokument ten służy do ewidencjonowania ilości jednego rodzaju odpadów, co oznacza, że każdy rodzaj odpadu, powinien być rejestrowany w odrębnej karcie. Ustawodawca wymaga przedstawienie następujących informacji:

- **nr karty ewidencji** - kolejny numer karty ewidencji odpadu tworzonej w danym roku kalendarzowym
- **rok i miesiąc ewidencji** – na jednej karcie ewidencji odpadu można rejestrować dane o z całego roku kalendarzowego w rozdzieleniu na poszczególne miesiące,
- **kod i rodzaj odpadu** – ustalony zgodnie z katalogiem odpadów,
- **dane posiadacza odpadu** – nazwa przedsiębiorstwa, adres, nr REGON, tel./fax,
- **masa odpadów** – musi być rejestrowana w okresach miesięcznych i podawana zawsze w Mg. Należy pamiętać, że masę odpadów innych niż niebezpiecznych podajemy z dokładnością dwóch miejsc po przecinku, a masę odpadów niebezpiecznych z dokładnością trzech miejsc po przecinku.
- **rodzaj prowadzonej działalności** - zaznaczamy „X” przy odpowiednich pozycjach: wytwarzanie odpadów (W), zbieranie (Zb), transport (Tr), odzysk (Od), unieszkodliwianie (U). Należy zwrócić uwagę na możliwość zaznaczenia więcej niż jednego rodzaju prowadzonej działalności. Jeżeli wytwarzający odpady zagospodarowuje je częściowo we własnym zakresie, posiada własne środki transportu do przewożenia odpadów (dysponuje odpowiednim zezwoleniem w tym

zakresie) oraz część z nich przekazuje do unieszkodliwienia do specjalistyczne przedsiębiorstwa powinien zaznaczyć trzy pozycje: W, Tr i U,

- **nr karty przekazania odpadów** – kolejny numer karty przekazania odpadu, który został przekazany innemu posiadaczowi,
- **metoda odzysku R** – rodzaj procesu odzysku określonego w załączniku do ustawy o odpadach,
- **metoda unieszkodliwiania D** - rodzaj procesu unieszkodliwienia określonego w załączniku do ustawy o odpadach,
- **podpis osoby sporządzającej** – podpisuje się zawsze osoba dokonująca wpisu do karty ewidencji odpadu.

Karta przekazania odpadu

Wzór kart przekazania odpadu określa rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 14 lutego 2006r. w sprawie wzorów dokumentów stosowanych na potrzeby ewidencji odpadów [46]. Służy ona do rejestrowania ilości przekazywanych/przyjmowanych odpadów i zawiera następujące informacje:

- nr karty,
- rok ewidencji,
- nazwy i dane adresowe przekazującego i odbierającego odpady,
- kod i rodzaj odpadu,
- potwierdzenie przekazania i odbioru odpadu,
- dokładną datę przekazania odpadu,
- masę przekazywanego odpadu i nr rejestracyjny pojazdu, przyczepy lub naczepy (do wyboru).

Karta przekazania odpadu wypełnia się w dwóch egzemplarzach, po jednym dla przekazującego i odbierającego odpady. Należy tu zwrócić uwagę, że każde kolejne przekazanie odpadu innemu posiadaczowi powinno być poświadczane takim dokumentem. I tak wytwarzający odpady wystawia swoją kartę przekazania odpadu w dwóch egzemplarzach (po jednym dla siebie i odbierającego), następnie firma odbierająca w momencie przekazania odebranego odpadu dalej do innego odbiorcy tworzy nową kartę przekazania odpadu w dwóch egzemplarzach (po jednym dla siebie i odbierającego) itd. aż do końcowego odbiorcy odpadu.

Wystawianie karty przekazania odpadu podobnie jak przypadku karty ewidencji odpadu dotyczy jednego rodzaju odpadu. Podobnie jak i w tamtym dokumencie można dokonywać zbiorczego zestawienia miesięcznej ilości przekazanych odpadów (w Mg z zachowaniem takiej samej zasady dokładności jak w karcie ewidencji odpadu) pod warunkiem, że odbierającym dany

odpad jest zawsze ta sama firma. W innym przypadku karta przekazania odpadów powinna być wystawiana przy każdorazowym przekazaniu odpadu. Niezwykle istotnym elementem tego dokumentu jest potwierdzenie przekazania/odbioru odpadu własnoręcznymi podpisami oraz pieczętkami obydwu stron.

Zbiorcze zestawienie danych

Wzór formularzy do zbiorczych zestawień danych określa rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 25 maja 2007r. w sprawie zakresu informacji oraz wzorów formularzy służących do sporządzania i przekazywania zbiorczych zestawień danych [47]. Zbiorcze zestawienia danych tworzy każdy posiadacz odpadów w oparciu o dokumenty ewidencyjne. Należy przy tym pamiętać o dokładnym określeniu ilości i rodzaju odpadów poddanych odzyskowi lub unieszkodliwianiu dołączając dane o odpadach, które powstały w wyniku tych procesów. Zbiorcze roczne zestawienie zawiera następujące informacje:

- dane posiadacza odpadu,
- zbiorcze zestawienie danych o rodzajach i ilości wytworzonych odpadów,
- zbiorcze zestawienie danych o rodzajach i ilości zbieranych odpadów,
- zbiorcze zestawienie danych o rodzajach i ilości odpadów poddanych odzyskowi,
- zbiorcze zestawienie danych o rodzajach i ilości unieszkodliwionych odpadów,
- zbiorcze zestawienie danych o instalacjach i urządzeniach służących do odzysku lub unieszkodliwiania odpadów, z wyłączeniem składowisk odpadów i instalacji do termicznego przekształcania odpadów,
- zbiorcze zestawienie danych o składowiskach odpadów,
- zbiorcze zestawienie danych o spalarniach i współspalarniach odpadów,
- zbiorcze zestawienie danych o wytworzonych komunalnych osadach ściekowych.

Formularze zbiorczego zestawienia danych tworzy się w raz w roku i przekazuje do marszałka województwa, właściwego ze względu na miejsce wytwarzania, odzysku lub unieszkodliwiania odpadów w terminie do 15 marca za poprzedni rok kalendarzowy. Wszystkie dokumenty sporządzone na potrzeby ewidencji odpadów i osadów ściekowych muszą być przechowywane, przez co najmniej 5 lat, licząc od końca roku kalendarzowego, w którym sporządzono te dokumenty.

Literatura

- [1] Dz. U. 2001 Nr 62 poz. 627 USTAWA z dnia 27 kwietnia 2001r. Prawo ochrony środowiska.
- [2] Rozporządzenie (WE) NR 166/2006 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 18 stycznia 2006r. w sprawie ustanowienia Europejskiego Rejestru Uwalniania i Transferu Zanieczyszczeń i zmieniające dyrektywę Rady 91/689/EWG i 96/61/WE.
- [3] Ustawa z dnia 29 czerwca 1995 r. o statystyce publicznej (Dz. U. z dnia 31 lipca 1995r.).
- [4] Ustawa z dnia 17 lipca 2009 r. o systemie zarządzania emisjami gazów cieplarnianych i innych substancji (Dz. U. z dnia 18 sierpnia 2009r.).
- [5] Kapala J., *Emisja zanieczyszczeń powietrza procesu koksowania węgla*, Wydawnictwo Akademii Techniczno – Humanistycznej w Bielsku – Białej, Bielsko-Biała 2003.
- [6] Sobolewski A. [red.], Ściążko M. [red.], *Najlepsze Dostępne Techniki (BAT) Wytyczne dla branży koksowniczej*, Wydawnictwo Instytutu Chemicznej Przeróbki Węgla Zabrze 2006.
- [7] Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC) Best Available Techniques Reference Document on the Production of Iron and Steel December 2001, <http://eippcb.jrc.es>
- [8] EMEP/CORINAIR Emission Inventory Guidebook – 2007, <http://www.eea.europa.eu>
Rozporządzenie (WE) nr 166/2006 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 18 stycznia 2006r. w sprawie ustanowienia Europejskiego Rejestru Uwalniania i Transferu Zanieczyszczeń.
- [9] Hein M., *Review of Methods Used for Determination of Emissions to Air from Coke Plants in Germany*, październik 2009r., praca niepublikowana.
- [10] Wytyczne dotyczące wdrażania Europejskiego Rejestru Uwalniania i Transferu Zanieczyszczeń” Komisja Europejska, Dyrekcja Generalna ds. Środowiska, maj 2006r., www.gios.gov.pl
- [11] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 14 sierpnia 2009 r. w sprawie sprawozdania do tworzenia Krajowego Rejestru Uwalniania i Transferu Zanieczyszczeń.
- [12] Dyrektywa Rady 75/442/EWG z dnia 15 lipca w sprawie odpadów.
- [13] Dyrektywa Rady 91/689/EWG z dnia 12 grudnia 1991 roku w sprawie odpadów niebezpiecznych.
- [14] Przepisy techniczne eksploatacji koksowni. Zjednoczenie Hutnictwa Żelaza i Stali, Katowice 1973r.
- [15] *Opracowanie wybranych zagadnień w ramach “Przewodnika metodycznego pt.: Uwalnianie i transfer zanieczyszczeń do środowiska będących efektem eksploatacji*

- instalacji koksowniczych Polsce*” – październik 2009r., praca niepublikowana IPIŚ PAN nr C2-810/2009/NPI
- [16] PN-94/Z-04030/07 Pomiar stężenia i strumienia masy pyłu w gazach odlotowych metodą grawimetryczną.
- [17] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 4 listopada 2008 roku (Dz.U. Nr 206 Poz.1291) w sprawie wymagań w zakresie prowadzenia pomiarów wielkości emisji.
- [18] ISO/CD 23210:2005 Emisja ze źródeł stacjonarnych. Oznaczanie stężenia masowego pyłu zawieszonego PM10/PM2,5 w gazach spalinowych przy użyciu impaktorów kaskadowych.
- [19] Praca IPIŚ PAN(C2-735/2008/NPE): Pomiary stężeń i strumieni masy zanieczyszczeń pyłowych i gazowych emitowanych z instalacji technologicznych baterii koksowniczej nr 5 w Koksowni Przyjaźń – etap II.
- [20] *Reduction of polycyclic aromatic hydrocarbons emissions from coking plants*, Raport końcowy z realizacji projektu, kontrakt RFCR-CT-2005-00005, 2009 – praca ICHPW niepublikowana.
- [21] Sposób pomiaru niezorganizowanej emisji zanieczyszczeń z baterii koksowniczej przez cały cykl koksowania węgla. Opis patentowy nr 155657 UPRP Warszawa 1992r.
- [22] Sposób pomiaru emisji zanieczyszczeń z procesu mokrego chłodzenia koksu. Opis patentowy nr 173207 UPRP 1998r.
- [23] National Emission Standards for Hazardous Air Pollutants (NESHAP) for Coke Ovens: Pushing, Quenching, and Battery Stacks – Background Information for Proposed Standards, raport nr EPA453/R01-006, 2002r).
- [24] Klejnowski K., *Zaawansowane techniki pomiarowe w monitoringu zanieczyszczeń atmosfery w otoczeniu obiektów uciążliwych*, Referat na II Międzynarodowej Konferencji Naukowej pt. Teoria i praktyka ochrony powietrza, 2-4 czerwca 1998 r., Szczyrk, IPIŚ PAN, Prace i studia IPIŚ PAN str. 51-65. Prace badawcze IPIŚ PAN: Sprawozdanie końcowe z realizacji tematu – 1a - 54/2000 i sprawozdanie z projektu KBN: 3 T09C 068 19
- [25] *Badanie i modelowanie emisji powodowanej przez niezorganizowane i niskie emitory przemysłowe i komunikacyjne przy zastosowaniu spektrometrii FTIR*, praca badawcza IPIŚ PAN i projektu KNN 3 T09C 068 19 pt. „Określenie możliwości wykorzystania techniki open-path FTIR do badań emisji metanu ze składowisk odpadów komunalnych” 2000-2001r.
- [26] Klejnowski K., Sądelski M., *Wyznaczanie rzeczywistej wielkości emisji benzo-a-pirenu z zakładu koksowniczego na podstawie pomiarów emisji*, V Seminarium Naukowe

Instytutu Inżynierii Środowiska Politechniki Warszawskiej, 20 Listopad 1984 r., Warszawa, s. 67-82, tab. 5, poz. bibl. 7.

- [27] Krasa A., Klejnowski K., *Określenie maksymalnej dopuszczalnej wielkości emisji z grupy emitorów przy niezerowym tle i ograniczeniach nałożonych na stężenia poza strefą ochronną*, X Konferencja Naukowo-Techniczna z cyklu Ochrona Czystości Środowiska Nt. Techniczne Problemy Ochrony Atmosfery. Materiały Naukowe. Warszawa, Kwiecień, 1984, PZITS Oddz. Warszawski, S. 117-124, Tab. 2, Poz. Bibl. 3.
- [28] Klejnowski K., *Analiza i porównanie wartości dopuszczalnych emisji substancji szkodliwych z zakładu koksowniczego przy użyciu modelu klimatologicznego i modelu transportu zanieczyszczeń*, Rozprawa doktorska, IPIŚ PAN Zabrze 1990r.
- [29] PN-EN 15445:2008(U) Niekontrolowana i rozproszona emisja w sektorze przemysłowym. Ocena źródeł emisji pyłu z zastosowaniem odwróconego modelowania dyspersji (RDM).
- [30] Skalska K., Miller J.S., Ledakowicz S., Trends in NO_x abatement: A review. Science of the Total Environment 408 (2010) 3976–3989.
- [31] Szymczyk T., Rabiej S., Pielesz A., Desselberger J., Tablice matematyczne, fizyczne, chemiczne, astronomiczne. Świat Książki, Warszawa, 2003.
- [32] www.ciop.pl
- [33] <http://pl.wikipedia.org>
- [34] Jerold A. Last, Wei-Min Sun, Hanspeter Witschi, Ozone, NO, and NO₂: Oxidant Air Pollutants and More. Environmental Health Perspectives 102 (1994) 179-184.
- [35] Rubčeskij W.I. [et al.], *Nowyj metod diagnostiki sostoâniâ otopitel'noj sistemy i kladki sten kamer koksowej batarei*, Koks i Chimiâ, 03/2004.
- [36] Withinshaw D., CONCAWE, Metody obliczania emisji zanieczyszczeń do powietrza dla raportowania w ramach E-PRTR w przemyśle rafineryjnym, Bruksela 2007.
- [37] Ustawa z dnia 22 grudnia 2004r. o handlu uprawnieniami do emisji do powietrza gazów cieplarnianych i innych substancji.
- [38] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 18 czerwca 2009 r. w sprawie wzorów wykazów zawierających informacje i dane o zakresie korzystania ze środowiska oraz o wysokości należnych opłat - Dz. U. z 2009r. Nr 97, poz. 816.
- [39] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 28 stycznia 2009 r. (Dz. U. Nr 27, poz.169) zmieniające rozporządzenie w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego.

- [40] Korczak K., *Uwolnienie zanieczyszczeń do wody oraz transfer zanieczyszczeń zawartych w ściekach poza miejsce powstania z instalacji koksowniczych zgodnie z Rozporządzeniem 166/2006* – listopad 2009r., praca niepublikowana.
- [41] www.normalizacja.pl, Punkt Informacji Normalizacyjnej.
- [42] Zintegrowane Zapobieganie i Ograniczanie Zanieczyszczeń (IPPC) – Dokument Referencyjny BAT dla ogólnych zasad monitoringu, Ministerstwo Środowiska, Lipiec 2003.
- [43] Integrated Pollution Prevention and Control Draft Reference Document on Best Available Techniques for the Iron and Steel Production Draft January 2010.
- [44] Ustawa o odpadach z dnia 27 kwietnia 2001r. (Dz. U. Nr 62, poz. 628, z póź. zm.).
- [45] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 27 września 2001r. w sprawie katalogu odpadów (Dz. U. Nr 112, poz. 1206)
- [46] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 14 lutego 2006 r. w sprawie wzorów dokumentów stosowanych na potrzeby ewidencji odpadów Dz. U. 2006 Nr 30 poz. 213.
- [47] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 25 maja 2007r. w sprawie zakresu informacji oraz wzorów formularzy służących do sporządzania i przekazywania zbiorczych zestawień danych Dz. U. 2007 r. Nr 101 poz. 686.

ZAŁĄCZNIK 1. Emisja do powietrza – zestawienie norm

Wykaz znormalizowanych, uznanych na poziomie międzynarodowym metod pomiaru dla zanieczyszczeń powietrza (wg. wytycznych UE DG Enviroment)

W praktyce poszczególne etapy metod pomiarowych (pobieranie próbek, transport przechowywanie, obróbka wstępna, ekstrakcja, analiza – oznaczanie ilościowe, sprawozdawczość) są znormalizowane i opisane w jednej lub kilku normach.

W przypadku uwolnień do powietrza normy na ogół obejmują wszystkie fazy metod pomiarowych. Ponadto obowiązują normy ogólne dotyczące takich spraw, jak: kompetencje laboratoriów, niepewność itd.

Brak specyfikacji CEN lub norm ISO w niniejszej tabeli nie zawsze oznacza brak odpowiednich procedur, np. prace nad takimi tematami mogą być w trakcie w CEN i w ISO. Ponadto stosowane są własne procedury badawcze opracowane dla specyficznych źródeł emisji. Warunkiem stosowania własnych (innych) procedur jest ich uprzednie zwalidowanie.

Lp.	CAS numer	Zanieczyszczenie	Norma EN lub ISO Emisja do powietrza (objaśnienia skrótów podano niżej)
1	74-82-8	Metan (CH ₄)	Norma ISO w przygotowaniu przez ISO/TC 146/SC 1/ WG 22 (tylko do celów informacyjnych)
2	630-08-0	Tlenek węgla (CO)	EN 15058:2004 ISO 12039:2001
3	124-38-9	Ditlenek węgla (CO ₂)	ISO 12039:2001
6	7664-41-7	Amoniak (NH ₃)	Brak metod normatywnych do emisji, można stosować normę: Oznaczanie amoniaku metodą spektrofotometryczną – PN-71/Z-04041
7		Niemetanowe lotne związki organiczne (NMLZO)	EN 13649:2001
8		Tlenki azotu (NO _x /NO ₂)	EN 14792:2005 ISO 11564:1998 ISO 10849:1996
11		Tlenki siarki (SO _x /SO ₂)	EN 14791:2005 ISO 7934:1989 ISO 7935:1992 ISO 11632:1998
17		Arsen i jego związki (jako As)	EN 14385:2004
18		Kadm i jego związki (jako Cd)	PN-EN 14385:2005

Lp.	CAS numer	Zanieczyszczenie	Norma EN lub ISO Emisja do powietrza (objaśnienia skrótów podano niżej)
19		Chrom i jego związki (jako Cr)	PN-EN 14385:2005
20		Miedź i jej związki (jako Cu)	PN-EN 14385:2005
21		Rtęć i jej związki (jako Hg)	EN 13211:2001 EN 14884:2005
22		Nikiel i jego związki (jako Ni)	PN-EN 14385:2005
23		Ołów i jego związki (jako Pb)	PN-EN 14385:2005
24		Cynk i jego związki (jako Zn)	
47		PCDD + PCDF (dioksyny + furany) (jako Teq)	EN 1948-1 do -3:2006
61	120-12-7	Antracen	ISO 11338-1 do -2:2003
62	71-43-2	Benzen	PN-EN 13649:2005 PN-Z-04016-7:1999
68	91-20-3	Naftalen	PN-Z/04030/07 ISO 11338-1 do -2:2003
72		Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA)	ISO 11338-1 do -2:2003
85	74-90-8	Cyjanowodór (HCN)	Brak metod normatywnych do emisji- można stosować procedury badawcze na bazie normy: PN-70/Z-04053
86		Pył zawieszony (PM10)	Norma ISO w przygotowaniu przez ISO/TC 146/SC 1/ WG 20 (dostępna jako Projekt Komitetu CD 23210) (tylko do celów informacyjnych) PN-EN 13284-1:2007 – TSP
88	206-44-0	Fluoranten	ISO 11338-1 do -2:2003

NORMY OGÓLNE DOTYCZĄCE EMISJI DO POWIETRZA I ZAPEWNIENIA JAKOŚCI		
01	Emisja ze źródeł stacjonarnych – Międzylaboratoryjna procedura walidacji alternatywnych metod w porównaniu z metodą wzorcową	CEN/TS 14793
02	Ogólne wymagania dotyczące kompetencji laboratoriów badawczych i wzorcujących	EN ISO 17025:2005
03	GUM = Przewodnik dotyczący wyrażania niepewności (1995) opublikowany przez BIPM, IEC, IFCC, ISO, IUPAC, IUPAP, OIML	CEN TS 13005:2000

Skróty:

EN norma europejska
CEN/TS specyfikacja techniczna CEN
ISO norma międzynarodowa

Tytuły norm PN/EN

- EN 1948-1:2006: Emisja ze źródeł stacjonarnych. Oznaczanie stężenia masowego PCDD/PCDF i dioksynopodobnych polichlorowanych bifenyli (PCB). Część 1: Pobieranie próbek
- EN 1948-2:2006: Emisja ze źródeł stacjonarnych. Oznaczanie stężenia masowego PCDD/PCDF i dioksynopodobnych polichlorowanych bifenyli (PCB). Część 2: Ekstrakcja i oczyszczanie
- EN 1948-3:2006: Emisja ze źródeł stacjonarnych. Oznaczanie stężenia masowego PCDD/PCDF i dioksynopodobnych polichlorowanych bifenyli (PCB). Część 3: Identyfikacja i oznaczanie ilościowe
- prCEN/TS 1948-4:xxxx: Emisja ze źródeł stacjonarnych. Oznaczanie stężenia masowego PCDD/PCDF i dioksynopodobnych polichlorowanych bifenyli (PCB). Część 4: Pobieranie próbek dioksynopodobnych polichlorowanych bifenyli (PCB)
- ENV 13005:1999: Przewodnik dotyczący wyrażania niepewności pomiarów
- EN 13211:2001: Jakość powietrza. Emisja ze źródeł stacjonarnych. Manualna metoda oznaczania stężenia rtęci ogólnej
- PN-EN 13526:2005 Emisja ze źródeł stacjonarnych. Oznaczanie stężenia masowego ogólnego węgla organicznego w gazach odlotowych z procesów z zastosowaniem rozpuszczalników. Metoda ciągłego pomiaru z detekcją płomieniowo-jonizacyjną
- PN-EN 13649:2005 Emisja ze źródeł stacjonarnych. Oznaczanie stężenia masowego indywidualnych gazowych związków organicznych. Metoda z zastosowaniem węgla aktywnego i desorpcji rozpuszczalnikiem
- EN 14385:2004: Emisja ze źródeł stacjonarnych. Oznaczanie ogólnej emisji As, Cd, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb, Ti i V
- EN 14791:2005: Emisja ze źródeł stacjonarnych. Oznaczanie stężenia masowego tlenu siarki. Metoda referencyjna
- EN 14792:2005: Emisja ze źródeł stacjonarnych. Oznaczanie stężenia masowego tlenków azotu (NO₂) – Metoda referencyjna: chemiluminescencyjna
- CEN/TS 14793:2005: Emisja ze źródeł stacjonarnych. Międzylaboratoryjna procedura walidacji alternatywnych metod w porównaniu z metodą wzorcową
- EN 14884:2005: Jakość powietrza. Emisja ze źródeł stacjonarnych. Oznaczanie rtęci ogólnej: Automatyczne systemy pomiarowe
- EN 15058:2004: Emisja ze źródeł stacjonarnych. Metoda referencyjna oznaczania tlenu węgla w gazach odlotowych z użyciem techniki NDIR
- EN ISO/IEC 17025:2005: Ogólne wymagania dotyczące kompetencji laboratoriów badawczych i wzorcujących
- Specyfikacja Techniczna CEN/TS 15675 przewodnik wyjaśniający ogólnie sformułowane wymagania normy PN-EN ISO/IEC 17025
- PN-84/Z-01003.02 Ochrona czystości powietrza. Klasyfikacja. Klasyfikacja emisji ze źródeł zanieczyszczenia atmosfery
- PN-Z-04008-4:1999 Ochrona czystości powietrza. Pobieranie próbek. Pobieranie próbek gazów odlotowych (emisja) o parametrach zbliżonych do powietrza i ich przygotowanie do analizy metodą chromatografii gazowej
- PN-90/Z-04009.05 Ochrona czystości powietrza. Badania zawartości azotu i jego związków. Oznaczanie tlenu, dwutlenku i sumy tlenków azotu w gazach odlotowych (emisja)
- PN-93/Z-04009.06 Ochrona czystości powietrza. Badania zawartości azotu i jego związków. Oznaczanie sumy tlenków azotu w gazach odlotowych (emisja) w przeliczeniu na dwutlenek azotu metodą spektrofotometryczną z salicylanem sodowym
- PN-86/Z-04015.07 Ochrona czystości powietrza. Badania zawartości siarki i jej związków. Oznaczanie stężenia par dwusiarczku węgla w instalacjach przemysłowych metodą

- spektrofotometryczną
- PN-92/Z-04015.08 Ochrona czystości powietrza. Badania zawartości siarki i jej związków. Oznaczanie stężenia par dwusiarczku węgla w instalacjach przemysłowych metodą spektrofotometryczną z użyciem etyloksantogenianu potasowego
 - PN-Z-04016-7:1999 Ochrona czystości powietrza. Badania zawartości benzenu i jego homologów z nasyconym łańcuchem bocznym. Oznaczanie benzenu, toluenu, etylobenzenu, (m+p)-ksylenu i o-ksylenu w gazach odlotowych (emisja) metodą chromatografii gazowej
 - PN-Z-04030-7:1994 Ochrona czystości powietrza. Badania zawartości pyłu. Pomiar stężenia i strumienia masy pyłu w gazach odlotowych metodą grawimetryczną
 - PN-Z-04238-2:1994 Ochrona czystości powietrza. Badania zawartości chlorofluorowęglowodorów. Oznaczanie trójchlorofluorometanu (CFC-11) i dwuchlorodwufuorometanu (CFC-12) w gazach odlotowych (emisja) metodą chromatografii gazowej
 - PN-EN 1948-1:2006 (U) Emisja ze źródeł stacjonarnych . Oznaczanie stężenia masowego PCDD/PCDF oraz PCB typu dioksyn. Część 1: Pobieranie próbek PCDD/PCDF Norma w jęz. obcym
 - PN-EN 1948-2:2006 (U) Emisja ze źródeł stacjonarnych . Oznaczanie stężenia masowego PCDD/PCDF oraz PCB typu dioksyn. Część 2: Ekstrakcja i oczyszczanie PCDD/PCDF Norma w jęz. obcym
 - PN-EN 1948-3:2006 (U) Emisja ze źródeł stacjonarnych . Oznaczanie stężenia masowego PCDD/PCDF oraz PCB typu dioksyn. Część 3: Identyfikacja i oznaczanie ilościowe PCDD/PCDF Norma w jęz. obcym
 - PN-EN 12619:2002 Emisja ze źródeł stacjonarnych. Oznaczanie niskich stężeń masowych ogólnego gazowego węgla organicznego w gazach odlotowych. Metoda ciągłej detekcji płomieniowo-jonizacyjnej
 - PN-EN 13211:2006 Jakość powietrza. Emisja ze źródeł stacjonarnych. Manualna metoda oznaczania stężenia rtęci ogólnej
 - PN-EN 13284-1:2007 Emisja ze źródeł stacjonarnych. Oznaczanie masowego stężenia pyłu w zakresie niskich wartości. Część 1: Manualna metoda grawimetryczna
 - PN-EN 13284-2:2005(U) Emisja ze źródeł stacjonarnych. Oznaczanie masowego stężenia pyłu w zakresie niskich wartości. Część 2: Automatyczne systemy pomiarowe. Norma w jęz. obcym
 - PN-EN 14181:2005(U) Emisja ze źródeł stacjonarnych. Zapewnienie jakości automatycznych systemów pomiarowych Norma w jęz. obcym
 - PN-EN 14385:2005(U) Emisja ze źródeł stacjonarnych. Oznaczanie ogólnej emisji As, Cd, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb, TI i V Norma w jęz. obcym
 - PN-EN 14789:2006 (U) Emisja ze źródeł stacjonarnych. Oznaczanie stężenia objętościowego tlenu (O₂).Metoda referencyjna. Paramagnetyzm Norma w jęz. obcym
 - PN-EN 14790:2006(U) Stacjonarne źródła emisji. Oznaczanie pary wodnej w przewodach kominowych. Norma w jęz. obcym
 - PN-EN 14791:2006 (U) Emisja ze źródeł stacjonarnych. Oznaczanie stężenia masowego tlenku siarki. Metoda referencyjna Norma w jęz. obcym
 - PN-EN 14792:2006 (U) Emisja ze źródeł stacjonarnych. Oznaczanie stężenia masowego tlenków azotu (NO_x) Metoda referencyjna: chemiluminescencyjna Norma w jęz. obcym
 - PN-EN 14884:2006 (U) Jakość powietrza. Emisja ze źródeł stacjonarnych. Oznaczanie rtęci ogólnej. Automatyczne systemy pomiarowe Norma w jęz. obcym
 - PN-EN 15058:2006 (U) Emisja ze źródeł stacjonarnych. Oznaczanie stężenia masowego tlenku węgla (CO). Metoda referencyjna: spektrometria niedyspersyjna w podczerwieni Norma w jęz. obcym
 - PN-EN 15259:2008(U) Jakość powietrza. Pomiary emisji ze źródeł stacjonarnych.

Wymagania dotyczące miejsc pomiaru i odcinków pomiarowych, celu i planowania pomiaru oraz sprawozdania Norma w jęz. obcym

- PN-EN 15267-3:2008(U) Jakość powietrza. Certyfikacja automatycznych systemów pomiarowych. Część 3: Wymagania eksploatacyjne i procedury badawcze dla automatycznych systemów pomiarowych do monitoringu emisji ze stacjonarnych źródeł emisji Norma w jęz. obcym
- PN-EN 15445:2008(U) Niekontrolowana i rozproszona emisja w sektorze przemysłowym. Ocena źródeł emisji pyłu z zastosowaniem odwróconego modelowania dyspersji (RDM) Norma w jęz. obcym
- PN-EN 15446:2008 (U) Niekontrolowana i rozproszona emisja w sektorze przemysłowym. Pomiar emisji par wydobywających się z nieuszczelnionych instalacji i przewodów Norma w jęz. obcym
- PN-ISO 7934:1999 Emisja ze źródeł stacjonarnych. Oznaczanie stężenia masowego dwutlenku siarki. Metoda toronowa z nadtlaniem wodoru i chlorkiem (VII) baru
- PN-ISO 7934:1999/A1:2001 Emisja ze źródeł stacjonarnych. Oznaczanie stężenia masowego dwutlenku siarki. Metoda toronowa z nadtlaniem wodoru i chlorkiem (VII) baru (Zmiana A1)
- PN-ISO 7935:2000 Emisja ze źródeł stacjonarnych. Oznaczanie stężenia masowego dwutlenku siarki. Charakterystyki sprawności automatycznych metod pomiarowych
- PN-ISO 10396:2001 Emisja ze źródeł stacjonarnych. Pobieranie próbek do automatycznego pomiaru stężenia składników gazowych
- PN-ISO 10849:2000 Emisja ze źródeł stacjonarnych. Oznaczanie stężenia masowego tlenków azotu. Charakterystyki sprawności automatycznych układów pomiarowych
- PN-ISO 14164:2005 Emisja ze źródeł stacjonarnych. Pomiar strumienia objętości gazu w kanałach. Metoda automatyczna

Tytuły norm ISO

- ISO 7934:1989: Emisja ze źródeł stacjonarnych. Oznaczanie stężenia masowego dwutlenku siarki. Metoda toronowa z nadtlaniem wodoru i chlorkiem(VII) baru
- ISO 7935:1992: Emisja ze źródeł stacjonarnych. Oznaczanie stężenia masowego dwutlenku siarki. Charakterystyki sprawności automatycznych metod pomiarowych
- ISO 10849:1996: Emisja ze źródeł stacjonarnych. Oznaczanie stężenia masowego tlenków azotu. Charakterystyki sprawności automatycznych układów pomiarowych
- ISO 11338-1:2003: Emisja ze źródeł stacjonarnych. Oznaczanie wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w fazie gazowej i w postaci cząstek stałych. Część 1: Pobieranie próbek
- ISO 11338-2:2003: Emisja ze źródeł stacjonarnych. Oznaczanie wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w fazie gazowej i w postaci cząstek stałych. Część 2: Przygotowanie próbki, czyszczenie i przeprowadzanie oznaczenia
- ISO 11564:1998: Emisja ze źródeł stacjonarnych. Oznaczanie stężenia masowego tlenków azotu. Metoda fotometryczna z użyciem naftylenodiaminy
- ISO 11632:1998: Emisja ze źródeł stacjonarnych. Oznaczanie stężenia masowego dwutlenku siarki. Metoda chromatografii jonowej
- ISO 12039:2001: Emisja ze źródeł stacjonarnych. Oznaczanie tlenku węgla, dwutlenku węgla i tlenu. Charakterystyki sprawności automatycznych układów pomiarowych
- ISO/CD 23210:2005: Emisja ze źródeł stacjonarnych. Oznaczanie stężenia masowego pyłu zawieszzonego PM10/PM2,5 w gazach spalinowych przy użyciu impaktorów kaskadowych

ZAŁĄCZNIK 2. Emisja do wód – zestawienie norm

Wykaz norm dotyczących pobierania próbek i zapewnienia jakości badań [40]

Lp.	Procedura	Nr normy	Tytuł	Krótką charakterystyka normy (abstrakt)
1	Pobieranie próbek	PN-EN ISO 5667-1:2008	Jakość wody. Pobieranie próbek. Część 1: Wytyczne opracowywane a programów pobierania próbek i technik pobierania.	Podano ogólne zasady oraz dostarczono wytycznych dotyczących projektowania programów i technik pobierania próbek wody (łącznie ze ściekami, osadami, odpływami i osadami dennymi) we wszystkich aspektach pobierania próbek. Nie uwzględniono natomiast szczegółowych instrukcji dotyczących specyficznych sytuacji pobierania próbek, które podano w innych częściach normy. Nie uwzględniono także pobierania próbek do badań mikrobiologicznych.
2	Pobieranie próbek	PN-ISO 5667-10:1997	Jakość wody. Pobieranie próbek. Wytyczne pobierania próbek ścieków.	Podano sposób pobierania próbek ścieków bytowo-gospodarczych i przemysłowych, tj. opracowania programu i technik pobierania próbek zawierających powszechnie występujące związki, w odniesieniu do wszystkich rodzajów ścieków. Norma nie zawiera szczegółowych wytycznych pobierania próbek zrzutów awaryjnych, chociaż może być stosowana do tych celów.
3	Pobieranie próbek	PN-EN ISO 5667-3:2005	Jakość wody. Pobieranie próbek. Część 3: Wytyczne dotyczące utrwalania i postępowania z próbkami wody.	Podano wytyczne ogólne dotyczące sposobów utrwalania i warunków transportowania wszelkich próbek wód, łącznie z próbkami przeznaczonymi do analizy biologicznej (ale nie do analizy mikrobiologicznej), szczególnie przydatne, gdy próbek jednorazowych lub złożonych nie analizuje się w miejscu ich pobrania.
4	Zapewnienie jakości	PN-EN ISO/IEC 17025:2005	Ogólne wymagania dotyczące kompetencji laboratoriów badawczych i wzorcujących.	Wyspecyfikowano ogólne wymagania dotyczące kompetencji do przeprowadzania badań i/lub wzorcowań, łącznie z pobieraniem próbek. Norma obejmuje badania i wzorcowania, które są wykonywane przy wykorzystaniu metod znormalizowanych, metod nieznormalizowanych oraz metod, które zostały opracowane w laboratorium. Norma dotyczy wszystkich organizacji przeprowadzających badania i/lub wzorcowania.

Wykaz norm na oznaczanie substancji (zanieczyszczeń) emitowanych do wody, właściwych dla branży koksowniczej wg Rozporządzenia E- PRTR[10]

NR z E-PRTR	Substancja	Nr normy	Tytuł	Krótką charakterystyka normy (abstrakt)
12	Azot ogólny	PN-EN 12260: 2004	Jakość wody. Oznaczenie azotu. Oznaczenie azotu związanego po utlenieniu do tlenków azotu.	Podano metodę instrumentalną oznaczania azotu w formie amoniaku, jonów amonowych, azotynów, azotanów i związków organicznych podatnych na utlenienie do tlenków azotu w warunkach spalania katalitycznego w temperaturze > 700 stopni C. Oznaczenie ilościowe przebiega z zastosowaniem detekcji chemiluminescencyjnej (po reakcji z ozonem). Możliwe jest oznaczenie azotu ogólnego w wodzie powierzchniowej, ściekach i ściekach oczyszczonych, w zakresie od 1 mg/l do 200 mg/l. Większe stężenia można oznaczać po rozcieńczeniu próbki
		PN-EN ISO 11905-1: 2001	Jakość wody. Oznaczenie azotu. Część 1: Metoda mineralizacji nadtlenodwusiarczanem.	Podano sposób utleniania za pomocą nadtlenodwusiarczanu znajdujących się w wodzie związków azotu do postaci azotanów, a następnie oznaczania ciągłą metodą przepływową ze wstępną redukcją azotanów do azotynów na miedziowanym kadmie. Sposoby postępowania opisane w normie stanowią metodę referencyjną. W załączniku C (informacyjnym) podano przykłady alternatywnych technik oznaczania azotanów w roztworze po mineralizacji. Dolna granica wykrywalności, wyrażona jako N, wynosi zwykle 0,02 mg/l.
13	Fosfor ogólny	PN-EN ISO 6878: 2006	Jakość wody. Oznaczenie fosforu. Metoda spektrometryczna z molibdenianem amonu.	Opisano metody oznaczania związków fosforu we wszystkich rodzajach wód, obejmujących wody morskie i odpływy. W próbkach bez rozcieńczenia można oznaczać stężenie fosforu w zakresie od 0,005 mg/l do 0,8 mg/l, a metodą ekstrakcyjną można oznaczać mniejsze stężenie (do 0,000 5 mg/l).

NR z E-PRTR	Substancja	Nr normy	Tytuł	Krótką charakterystyka normy (abstrakt)
17	Arsen i jego związki (jako As)	PN-EN ISO 11969 : 1999	Jakość wody. Oznaczenie arsenu. Metoda absorpcyjnej spektrometrii atomowej (technika wodorkowa).	Opisano chemiczną metodę oznaczania arsenu w wodach pitnych, gruntowych i powierzchniowych, z zastosowaniem atomowej spektrometrii absorpcyjnej. Metoda może być stosowana w zakresie stężeń od 1 mikro g/l do 10 mikro g/l. Wyższe stężenia mogą być oznaczane po odpowiednim rozcieńczeniu próbki wody. Metoda opiera się na pomiarze atomowej absorpcji arsenu utworzonego w termicznym rozkładzie wodorku arsenu.
21	Rtęć i jej związki (jako Hg)	PN-EN 1483 2007	Jakość wody. Oznaczenie rtęci. Metoda z zastosowaniem atomowej spektrometrii absorpcyjnej.	Podano dwie metody oznaczania rtęci: po redukcji chlorkiem cyny(II) lub po redukcji borowodorkiem sodu. Wybór metody zależy od posiadanego wyposażenia i matrycy. Obie metody są odpowiednie do oznaczania rtęci w wodzie, np. wodzie do spożycia, wodach podziemnych, powierzchniowych oraz ściekach, w zakresie stężeń od 0,1 mikrograma/l do 10 mikrogramów/l. Rozcieńczenie próbki umożliwia oznaczenie wyższych stężeń.
23	Ołów i jego związki jako Pb	PN-EN ISO 11885 : 2009	Jakość wody. Oznaczenie wybranych pierwiastków metodą optycznej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-OES).	Podano metodę oznaczania form rozpuszczalnych, związanych z cząstkami nierozpuszczonymi (stałymi) oraz ogólnej zawartości w różnych rodzajach wód (np. wodach podziemnych, wodzie powierzchniowej, surowej, wodzie do spożycia, ściekach) następujących pierwiastków: antymonu, arsenu, baru, berylu, bizmutu, boru, chromu, cyny, cynku, cyrkonu, fosforu, glinu, galu, indu, kadmu, kobaltu, krzemu, litu, magnezu, manganu, miedzi, molibdenu, niklu, ołowiu, potasu, seleniu, siarki, sodu, srebra, strontu, tytanu, wanadu, wapnia, wolframu i żelaza.

NR z E-PRTR	Substancja	Nr normy	Tytuł	Krótka charakterystyka normy (abstrakt)
40	Związki halogeno-organiczne	PN-EN ISO 9562 : 2007	Jakość wody. Oznaczanie adsorbowalnych, organicznie związanych chlorowców (AOX).	Podano metodę bezpośredniego oznaczania w wodzie adsorbowalnych na węglu aktywnym, organicznych związków chloru, bromu i jodu (wyrażonych jako chlorki), o stężeniu większym niż 10 mikrogram/l. Metoda ma zastosowanie do analizy próbek (patrz 9.2), w których stężenie chlorków nieorganicznych jest niższe niż 1 g/l. Próbki o wyższych stężeniach rozcieńcza się przed analizą. Metoda ma również zastosowanie do analizy próbek zawierających zawiesiny, na których zaadsorbowane są chlorowce (np. nierozpuszczalne chlorki). Filtracja próbki przed analizą umożliwia przeprowadzenie oddzielnego oznaczania adsorbowalnych, organicznie związanych chlorowców (AOX) rozpuszczonych oraz występujących w zawieszynie.
47	PCDD + PCDF (dioksyny + furany)	ISO/CD 18073	ISO/CD 18073 Water quality - Determination of tetra- to octa-chlorinated dioxins and furans - Method using isotope dilution HRGC/HRMS method.	Badanie czystości wody i oznaczanie tetrachloro-do oktachlorodibenzodioksyn i dibenzofuranów metodą rozcieńczania izotopowego przy użyciu techniki kapilarnej chromatografii gazowej i wysokorozdzielczej spektrometrii mas HRGC/HRMS. Dioksyny są bardzo słabo rozpuszczalne w wodzie, natomiast bardzo dobrze rozpuszczają się w substancjach hydrofobowych, zwłaszcza w tłuszczach. Zawartość dioksyn w czystej wodzie pitnej nie przekracza poziomu 0,1 pg-TEQ/l. Zwykle jest w przedziale 0,005-0,1 pg-TEQ/l (TEQ jest poziomem toksyczności w odniesieniu do dioksyn i PCBs).

NR z E-PRTR	Substancja	Nr normy	Tytuł	Krótka charakterystyka normy (abstrakt)
49	Pentachloro-fenol	PN-EN 12673 : 2004	Jakość wody. Oznaczenie niektórych wybranych chlorofenoli w wodzie z zastosowaniem chromatografii gazowej.	Opisano metodę oznaczania techniką chromatografii gazowej 19 chlorofenoli (2-,3-, i 4-chlorofenol, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4- i 3,5-dichlorofenol, 2,3,4-, 2,3,5-, 2,3,6-, 2,4,5-, 2,4,6- i 3,4,5-trichlorofenol, 2,3,4,5-, 2,3,4,6- i 2,3,5,6-tetrachlorofenol i pentachlorofenol) w wodzie do picia, gruntowej, deszczowej, morskiej i powierzchniowej oraz w ściekach, która pozwala na oznaczenie chlorofenoli w zakresie stężeń od 0,1 µg/l do 1 mg/l, w zależności od jakości próbki oznaczonej i od czułości wykrywania związku (liczba atomów chloru w cząsteczce). W niektórych przypadkach, gdy całkowite rozdzielenie izomerów nie jest możliwe, przestaje się na podaniu wartości sumarycznej. Metoda może być stosowana do oznaczania innych chlorowcowych pochodnych fenoli pod warunkiem przeprowadzenia walidacji w każdym przypadku.
62	Benzen	PN-ISO 11423-1 : 2002	Jakość wody. Oznaczenie benzenu i niektórych pochodnych. Część 1: Metoda analizy fazy nadpowierzchniowej z zastosowaniem chromatografii gazowej.	Opisano przygotowanie próbki do analizy fazy nadpowierzchniowej i oznaczanie benzenu, metylobenzenu (toluenu), dimetylobenzenów (ksylenów) i etylobenzenu (w skrócie BTX) z zastosowaniem chromatografii gazowej w jednorodnych próbkach wody i ścieków w stężeniach powyżej 2 mµg/l. W próbkach silnie zanieczyszczonych związkami organicznymi poziom oznaczalności może być wyższy. Wysokie stężenia mogą być oznaczane po rozcieńczeniu próbki. Wyższe pochodne benzenu i związki niepopularne o podobnych własnościach fizycznych także mogą być oznaczane. Zaleca się sprawdzać możliwość zastosowania metody do danej próbki wody.

NR z E-PRTR	Substancja	Nr normy	Tytuł	Krótką charakterystyka normy (abstrakt)
65	Etylobenzen	PN-ISO 11423-1: 2002	Jakość wody. Oznaczanie benzenu i niektórych pochodnych. Część 1: Metoda analizy fazy nadpowierzchniowej z zastosowaniem chromatografii gazowej.	Opisano przygotowanie próbki do analizy fazy nadpowierzchniowej i oznaczanie benzenu, metylobenzenu (toluenu), dimetylobenzenów (ksylenów) i etylobenzenu (w skrócie BTX) z zastosowaniem chromatografii gazowej w jednorodnych próbkach wody i ścieków w stężeniach powyżej 2 µg/l. W próbkach silnie zanieczyszczonych związkami organicznymi poziom oznaczalności może być wyższy. Wysokie stężenia mogą być oznaczane po rozcieńczeniu próbki. Wyższe pochodne benzenu i związki niepopularne o podobnych własnościach fizycznych także mogą być oznaczane. Zaleca się sprawdzać możliwość zastosowania metody do danej próbki wody.
70	Di – (2-etyloheksylo) phtalan (DEHP)	PN-EN ISO 18856: 2006	Jakość wody. Oznaczanie wybranych ftalanów z zastosowaniem chromatografii gazowej ze spektrometrią mas.	Podano sposób oznaczania ftalanów w wodzie po ekstrakcji fazy stałej z zastosowaniem chromatografii gazowej/spektrometrii mas. Metoda ma zastosowanie do oznaczania ftalanów w wodzie podziemnej, wodzie powierzchniowej, ściekach i wodzie do spożycia o stężeniu masowym od 0,02 µg/l do 0,150 µg/l, zależnie od określonej substancji.
71	Fenole (jako ogólny C)	PN-ISO 6439: 1994	Jakość wody. Oznaczanie indeksu fenolowego. Metody spektrometryczne z 4-aminoantypiryną po destylacji.	Opisano metody oznaczania indeksu fenolowego w wodach do picia wodach powierzchniowych i ściekach. Po przeprowadzeniu wstępnej destylacji wydzielone związki fenolowe oznacza się bezpośrednią metodą kolorymetryczną i metodą z ekstrakcją chloroformem.
72	WWA	PN-EN ISO 17993: 2005	Jakość wody. Oznaczanie 15 wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) w wodzie metodą HPLC z detekcją fluorescencyjną po ekstrakcji cieczy.	Podano metodę oznaczania 15 wybranych wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) w wodzie do spożycia, wodzie podziemnej i w wodach powierzchniowych z zastosowaniem wysokosprawnej chromatografii cieczowej (HPLC) z detekcją fluorescencyjną po ekstrakcji cieczy. Metoda ta, po pewnych modyfikacjach, może być stosowana do analizy ścieków.

NR z E-PRTR	Substancja	Nr normy	Tytuł	Krótką charakterystyka normy (abstrakt)
73	Toluen	PN-ISO 11423-1 : 2002	Jakość wody. Oznaczanie benzenu i niektórych pochodnych. Część 1: Metoda analizy fazy nadpowierzchniowej z zastosowaniem chromatografii gazowej.	Opisano przygotowanie próbki do analizy fazy nadpowierzchniowej i oznaczanie benzenu, metylobenzenu (toluenu), dimetylobenzenów (ksylenów) i etylobenzenu (w skrócie BTX) z zastosowaniem chromatografii gazowej w jednorodnych próbkach wody i ścieków w stężeniach powyżej 2 µg/l. W próbkach silnie zanieczyszczonych związkami organicznymi poziom oznaczalności może być wyższy. Wysokie stężenia mogą być oznaczane po rozcieńczeniu próbki. Wyższe pochodne benzenu i związki niepopularne o podobnych własnościach fizycznych także mogą być oznaczane. Zaleca się sprawdzać możliwość zastosowania metody do danej próbki wody.
76	OWO	PN-EN 1484 1999	Analiza wody. Wytyczne oznaczenia ogólnego węgla organicznego (OWO) i rozpuszczonego węgla organicznego (RWO).	Podano wytyczne oznaczenia węgla organicznego w wodzie do picia, w wodach gruntowych, morskich, powierzchniowych i ściekach oraz definicje, czynniki przeszkadzające, odczynniki i sposób przygotowania próbek wody zawierających węgiel organiczny w zakresie stężeń od 0,3 mg/l do 1000 mg/l. Przy wyższych stężeniach oznaczanie można wykonywać po rozcieńczeniu próbki.
78	Ksylene	PN-ISO 11423-1 : 2002	Jakość wody. Oznaczanie benzenu i niektórych pochodnych. Część 1: Metoda analizy fazy nadpowierzchniowej z zastosowaniem chromatografii gazowej.	Opisano przygotowanie próbki do analizy fazy nadpowierzchniowej i oznaczanie benzenu, metylobenzenu (toluenu), dimetylobenzenów (ksylenów) i etylobenzenu (w skrócie BTX) z zastosowaniem chromatografii gazowej w jednorodnych próbkach wody i ścieków w stężeniach powyżej 2 µg/l. W próbkach silnie zanieczyszczonych związkami organicznymi poziom oznaczalności może być wyższy. Wysokie stężenia mogą być oznaczane po rozcieńczeniu próbki. Wyższe pochodne benzenu i związki niepopularne o podobnych własnościach fizycznych także mogą być oznaczane. Zaleca się sprawdzać możliwość zastosowania metody do danej próbki wody.

NR z E-PRTR	Substancja	Nr normy	Tytuł	Krótką charakterystyka normy (abstrakt)
79	Chlorki (jako ogólny Cl)	PN-ISO 9297: 1994	Jakość wody. Oznaczanie chlorków. Metoda miareczkowania azotanem srebra w obecności chromianu jako wskaźnika (Metoda Mohra).	Przedstawiona metoda przeznaczona jest do oznaczania stężeń rozpuszczalnych chlorków w wodzie w zakresie od 5mg/l do 150 mg/l. Zakres oznaczania można zwiększyć do 400 mg/l stosując biuretę o większej pojemności lub przez rozcieńczenie próbki. Z uwagi na wiele czynników przeszkadzających, metody nie należy stosować do badania silnie zanieczyszczonych wód o małej zawartości chlorków.
		PN-EN ISO 15682: 2004	Jakość wody. Oznaczanie chlorków metodą analizy przepływowej (CFA i FIA) z detekcją fotometryczną lub potencjometryczną.	Określono procedury analizy wody i ścieków o zawartości chlorków w zakresie od 1 mg/l do 1000 mg/l. Próbkę o większej zawartości chlorków można analizować po rozcieńczeniu. Metodę z detekcją potencjometryczną można stosować do badania próbek mętnych i/lub zabarwionych.
82	Cyjanki (jako ogólny CN)	PN-EN ISO 14403: 2004	Jakość wody. Oznaczanie cyjanków ogólnych oraz cyjanków wolnych metodą ciągłej analizy przepływowej.	Określono metodę oznaczania cyjanków w różnych rodzajach wody (takich jak wody podziemne, woda do spożycia, wody powierzchniowe, odcieki i ścieki) o stężeniu cyjanków, wyrażonym jako jony cyjankowe, zazwyczaj powyżej 3 µg/l. Metodę stosuje się w zakresie stężeń masowych od 10 µg/l do 100 µg/l. Zakres stosowania można zmienić przez zmianę warunków oznaczania.

NR z E-PRTR	Substancja	Nr normy	Tytuł	Krótką charakterystyka normy (abstrakt)
83	Fluorki (jako ogólny F)	PN-EN ISO 10304-1 : 2009	Jakość wody. Oznaczenie rozpuszczonych anionów za pomocą chromatografii jonowej. Część 1: Oznaczenie bromków, chlorków, fluorków, azotanów, azotynów, fosforanów i siarczanów.	Podano metodę oznaczania rozpuszczonych bromków, chlorków, fluorków, azotynów, azotanów, fosforanów i siarczanów w wodzie, np. wodzie do spożycia, wodzie deszczowej, wodzie podziemnej, ściekach, odciekach i w wodzie morskiej, za pomocą cieczonej chromatografii jonowej. Najniższe oznaczane stężenia wynoszą 0,05 mg/l dla bromków i azotynów oraz 0,1 mg/l dla chlorków, fluorków, azotanów, ortofosforanów i siarczanów. Granica oznaczanych stężeń zależy od matrycy i wpływu czynników przeszkadzających. Zakres roboczy można rozszerzyć do niższych stężeń (np. do 0,01 mg/l), stosując odpowiednie przygotowanie próbek (np. warunki analiz śladowych, technikę wstępnego zateżenia) i/lub stosując detektor UV (do oznaczania bromków, azotanów i azotynów).
88	Fluoranten	PN-EN ISO 17993 : 2005	Jakość wody - Oznaczenie 15 wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) w wodzie metodą HPLC z detekcją fluorescencyjną po ekstrakcji cieczy.	Podano metodę oznaczania 15 wybranych wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) w wodzie do spożycia, wodzie podziemnej i w wodach powierzchniowych z zastosowaniem wysokosprawnej chromatografii cieczowej (HPLC) z detekcją fluorescencyjną po ekstrakcji cieczy. Metoda ta, po pewnych modyfikacjach, może być stosowana do analizy ścieków.
91	Benzo (g,h,i) perylen	PN-EN ISO 17993 : 2005	Jakość wody. Oznaczenie 15 wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) w wodzie metodą HPLC z detekcją fluorescencyjną po ekstrakcji cieczy.	Podano metodę oznaczania 15 wybranych wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) w wodzie do spożycia, wodzie podziemnej i w wodach powierzchniowych z zastosowaniem wysokosprawnej chromatografii cieczowej (HPLC) z detekcją fluorescencyjną po ekstrakcji cieczy. Metoda ta, po pewnych modyfikacjach, może być stosowana do analizy ścieków.