



**RTUŤ**

**V CEMENTÁŘSKÉM VÝROBNÍM PROCESU**

*Ing. Jan Gemrich*



## I. Chemické vlastnosti Hg

- Rtuť
- bod tání - 38,84 °C
  - bod varu + 356,72 °C
  - měrná hmotnost 13,546 kg.m<sup>-3</sup>
  - vysoké povrchové napětí

Stabilita zejména Hg<sup>0</sup>, Hg<sup>+</sup> a Hg<sup>2+</sup> až do cca 400 °C

Výrazná afinita -S-S- a -SH blokace biologických membrán

pH < 7 stabilní v Cl<sup>-</sup> od [HgCl]<sup>+</sup> až po [HgCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>

pH = 7 stabilní od CH<sub>3</sub>HgOH až po CH<sub>3</sub>HgCl



## II. Výskyt Hg v přírodě

- průměrný obsah rtuti v zemské kůře cca 0,067 ppm
- hlavní výskyt **cinabarit** (*rumělka*) HgS
- přírodní rtuť je směsí 8 stabilních izotopů
- těžba rtuti v r. 2014 hodnoty 1870 t  
(Čína, Kyrgízie, Chile, Španělsko a Slovinsko)
- dovoz v r. 2012 2676 kg rtuti za cenu 213 Kč za kg.

Výroba rtuti pražením **sulfidu rtuťnatého** (HgS)

v proudu vzduchu  $\text{HgS} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Hg} + \text{SO}_2$

s **oxidem vápenatým**  $4\text{HgS} + 4\text{CaO} \rightarrow 4\text{Hg} + 3\text{CaS} + \text{CaSO}_4$

Toxicita (MeHg a  $\text{Hg}^{2+}$ ), Bioakumulace ( $10^6$ ), Intoxikace (edém)



### III. Geomorfní a antropogenní zdroje Hg

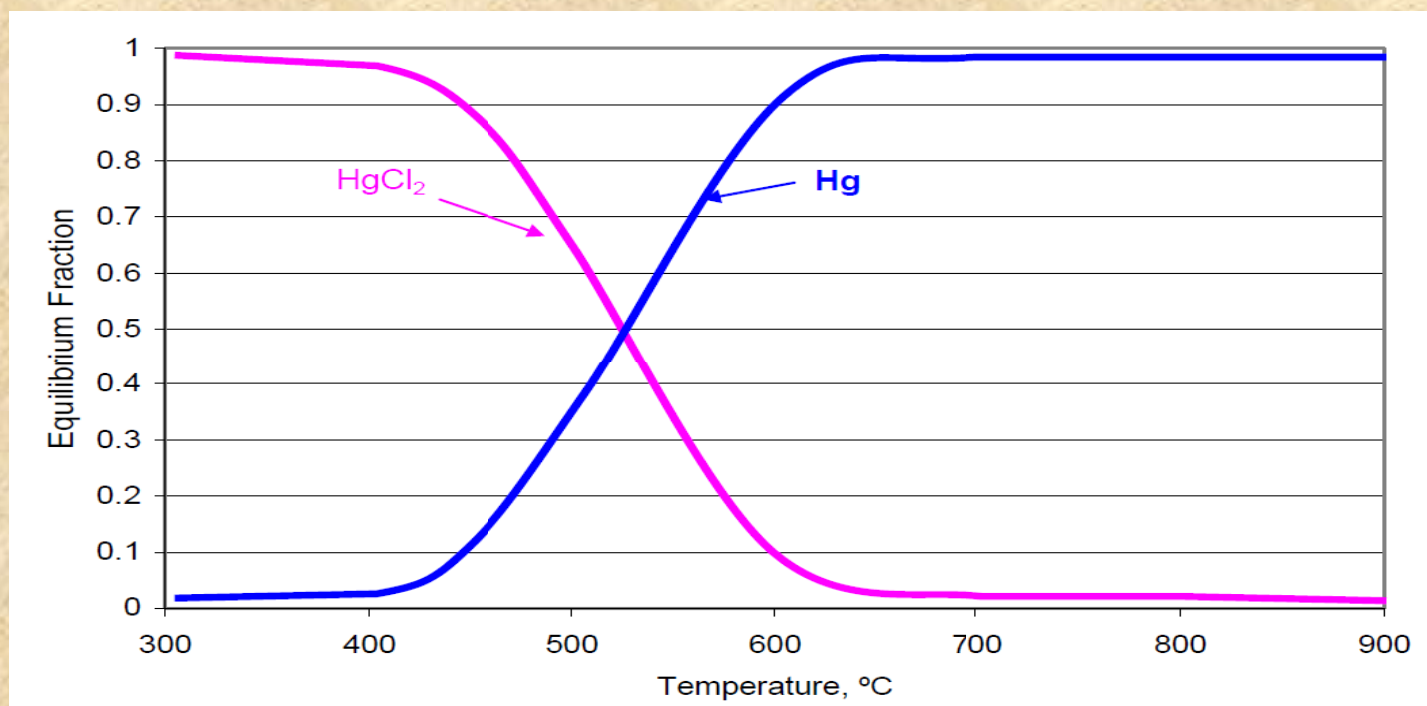
- sopečné plyny	2-5.10 <sup>4</sup>	t.rok <sup>-1</sup>
- odpařování z moří	1-2.10 <sup>4</sup>	t.rok <sup>-1</sup>
- spalování fosilních paliv	}	1-2.10 <sup>3</sup> t.rok <sup>-1</sup>
- tepelné zpracování a úprava rud		
- provoz spaloven		
- elektrotechnický průmysl		
- farmaceutický průmysl		
- dentální průmysl (Hg-Cu+Sn) <sup>*18 0110</sup>		

IRZ ohlašování	ovzduší	10	kg.rok <sup>-1</sup>
	voda a půda	1	kg.rok <sup>-1</sup>
	odpady	5	kg.rok <sup>-1</sup>



## IV. Hlavní sloučeniny Hg a jejich reakce

-primárně (siričky, chloridy, oxidy), sekundárně (síraný)





## V. Vstupy Hg do výrobního procesu výpalu slínku a mletí cementu

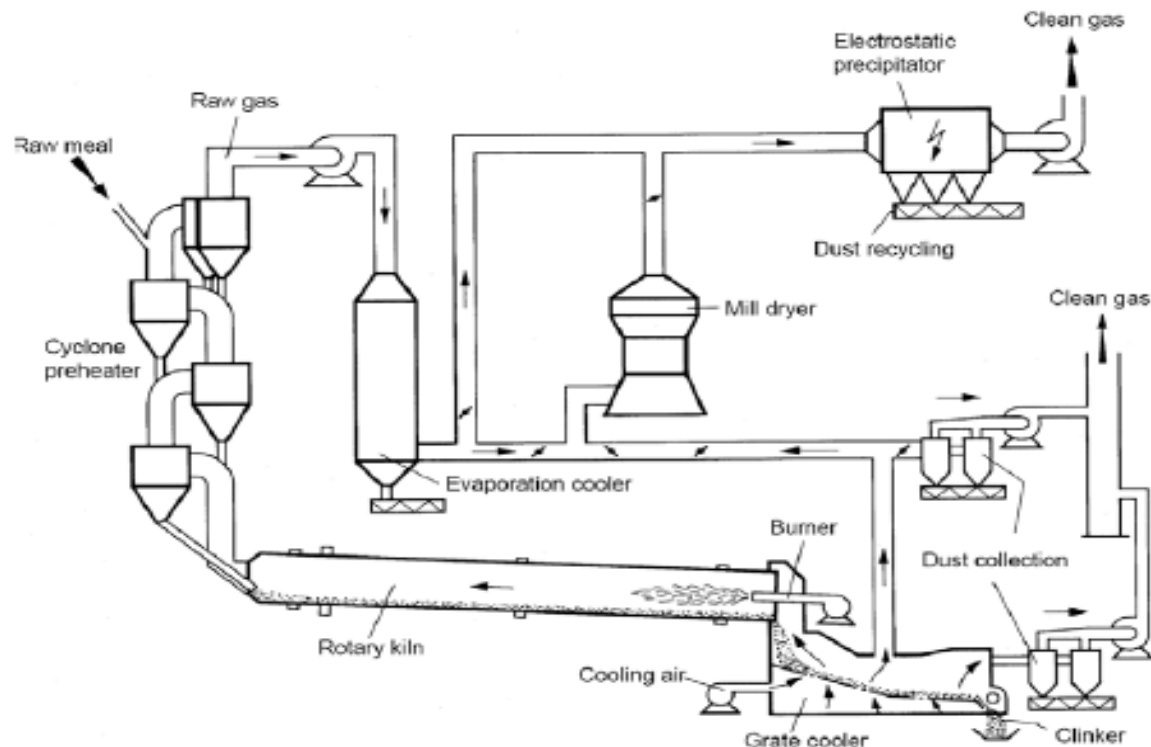
- vápence, křídly, jíly slíny	< 0,002 - 0,45	mg.kg <sup>-1</sup>
- písky	< 0,005 - 0,55	
- železité korekce	0,001 - 0,68	
- břidlice	0,002 - 3,25	
- uhlí	0,003 - 13	
- mazut	0,001 - 0,6	
- kapalná alternativní paliva	< 0,06 - 0,22	
- tuhá alternativní paliva	< 0,07 - 2,77	
- pneu, guma	0,01 - 0,4	
- kaly z ČOV	0,31 - 1,55	
- popílký	< 0,002 - 0,8	
- GBF strusky	< 0,005 - 0,2	
- sádrovce přírodní	< 0,005 - 0,08	
- REA sádrovce	< 0,03 - 1,3	



## VI. Bilance Hg na vstupu do výrobního procesu výpalu slínku

- surovinová moučka (vápence, Fe korekce, sádrovec)  
0,16 – 0,27 mg.kg<sup>-1</sup>      ø 0,19 mg.kg<sup>-1</sup>
- uhlí (směs černého a hnědého)  
< 0,01 mg.kg<sup>-1</sup>
- tuhá alternativní paliva (plastopapírová směs)  
0,03 mg.kg<sup>-1</sup>
  
- surovinová moučka (vápence, Fe korekce, sádrovec)  
0,0084 – 0,0168 kg.h<sup>-1</sup>      ø 0,0122 kg.h<sup>-1</sup>
- uhlí (směs černého a hnědého)  
0,0006 kg.h<sup>-1</sup>
- tuhá alternativní paliva (plastopapírová směs)  
0,0001 kg.h<sup>-1</sup>

## VII. Schéma vnějšího a vnitřního bilančního okruhu







## VIII. Uvolňování Hg při kalcinaci suroviny a spalování paliv

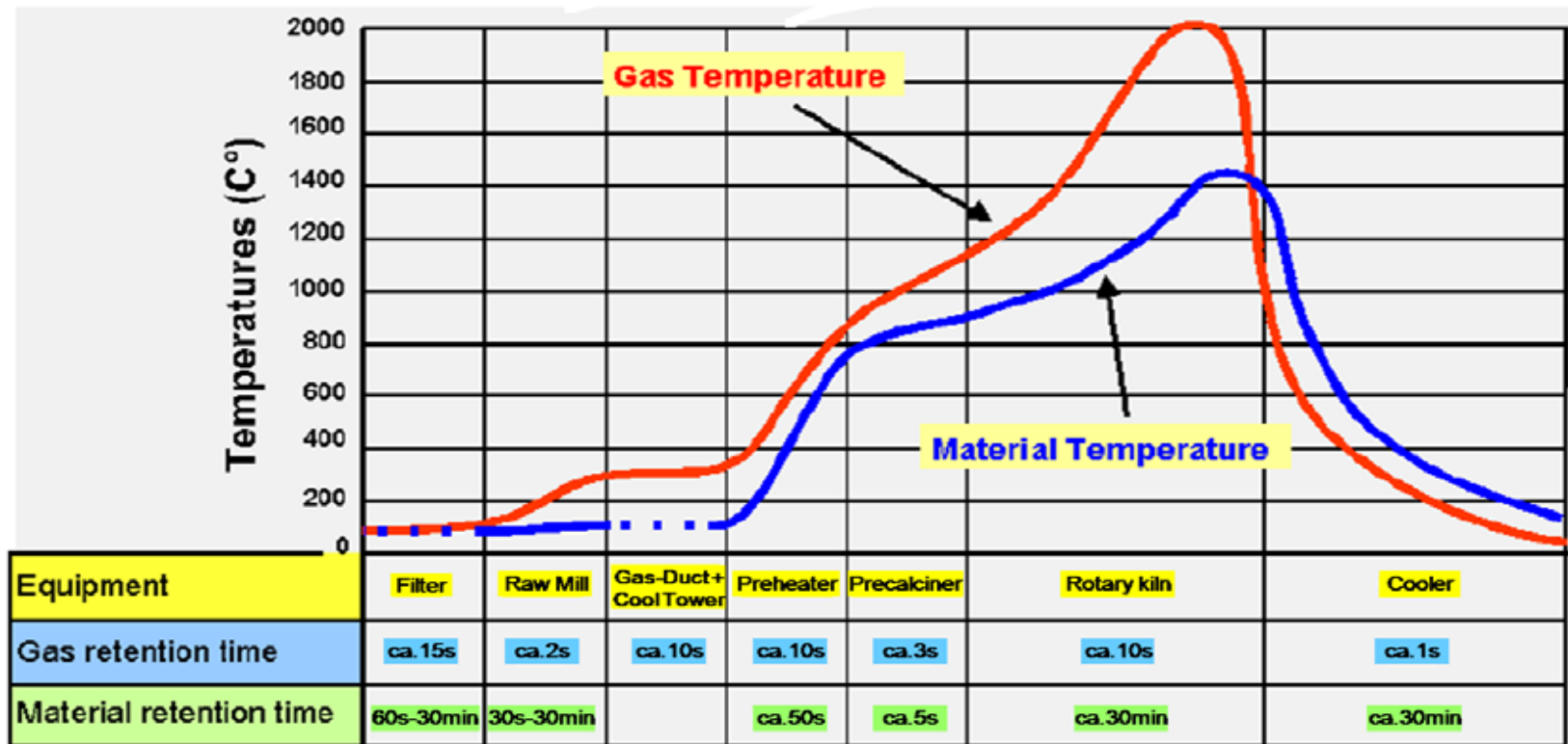
- vnější (samostatný) bilanční cyklus  
systém bez mlýna  
systém provoz s mlýnem
- hlavní vstup surovinovou moučkou protiproudě spalinám  
od 2200 °C do 250 °C  
výměníkem  
od 200 °C do 700 °C



> 590	°C	Hg <sup>0</sup> páry
557	°C	<i>b.v. Hg</i>
< 480 - 590	°C	HgCl <sub>2</sub>
< 350	°C	HgO, HgCl <sub>2</sub>
< 325	°C	HgSO <sub>4</sub>
225 - 325	°C	HgSiO <sub>4</sub>



## IX. Teplotní schéma v. bilanční cyklus Hg

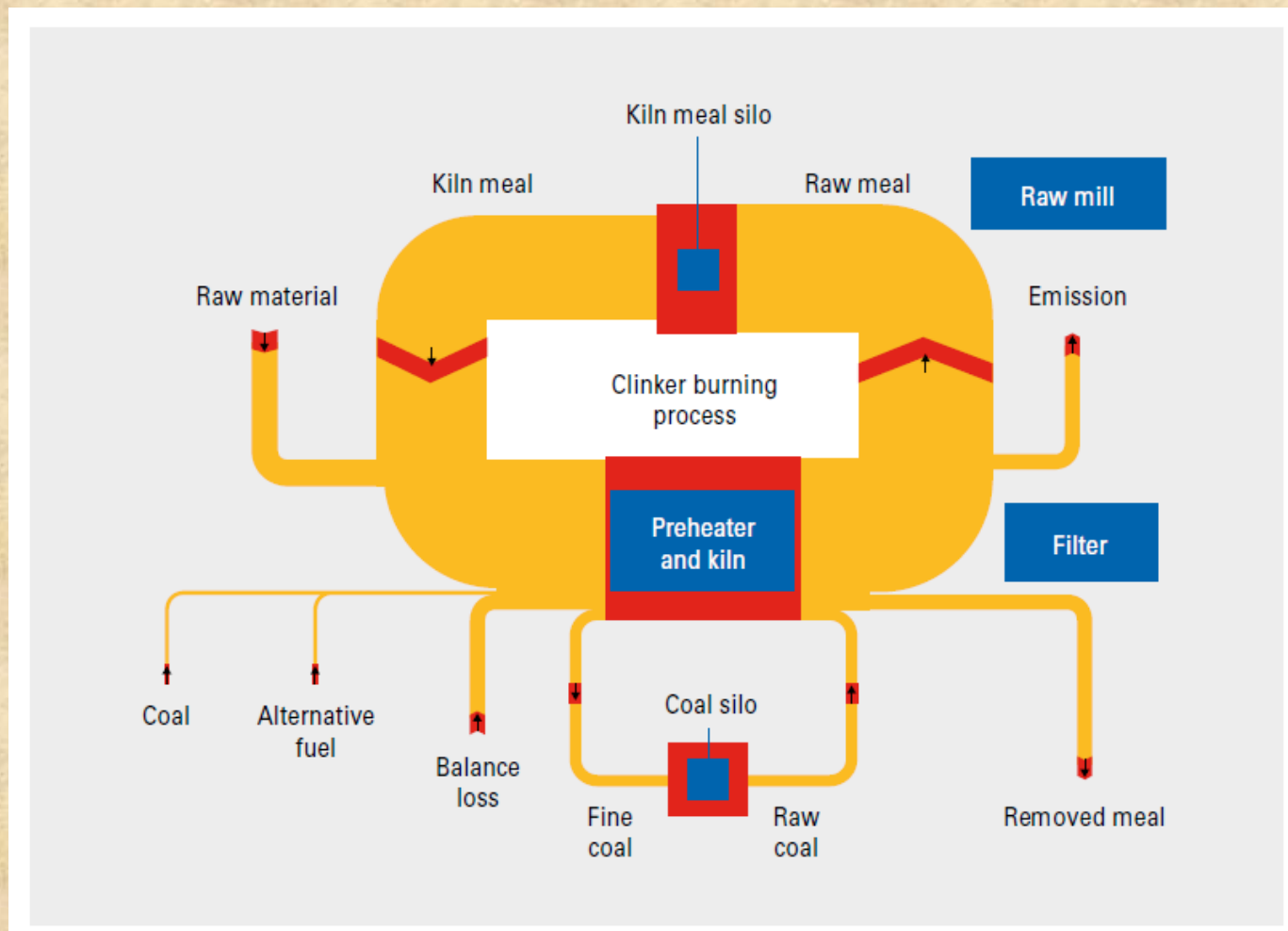




## X. Vnější bilanční cyklus Hg

- podíl těkavých sloučenin ve vzdušně kondenzuje na prachu zachyceném dále buď v látkovém filtru nebo v elektrostatickém odlučovači (bez znatelného vlivu)
  - zde se vytváří vnější cyklus **výměník/filtr – odlučovač**
- pokud je v provozu surovinový mlýn, vysráží se rtuť i na surovinové moučce
  - zde se vytváří průtok a vnější cyklu  
**surovinový mlýn/výměník/filtr-odlučovač**
- provozní postup je základní vedení prachu do mletí cementu

# XI. Vnější bilanční koloběh Hg





## XII. Vliv alkalických bypassů bilanční cyklus Hg

- hladina rtuti v těchto bypassech by měla být vždy nižší než v hlavním proudu plynu z rotační pece, protože lze předpokládat, že rtuť ze surovinové složky je vytěkaná v rámci výměníku nebo kalcinátoru
- zdrojem rtuti zde může být pouze palivová rtuť
- v bypassu není možnost žádné vratné koncentrační smyčky
- teplotně se předpokládá konverze atomární  $\text{Hg}^0$  na  $\text{HgCl}_2$



### XIII. Materiálová bilance Hg na výstupu z výrobního procesu výpalu slínku

- slínek  
0,06 – 0,09 mg.kg<sup>-1</sup>                      ø 0,075 mg.kg<sup>-1</sup>
- bypass dust  
0,11 – 0,13 mg.kg<sup>-1</sup>                      ø 0,123 mg.kg<sup>-1</sup>
- cement kiln dust  
1,20 – 2,15 mg.kg<sup>-1</sup>                      ø 1,620 mg.kg<sup>-1</sup>
  
- slínek  
0,0024 – 0,0035 kg.h<sup>-1</sup>                      ø 0,0122 kg.h<sup>-1</sup>
- bypass dust  
< 0,0001 kg.h<sup>-1</sup>
- cement kiln dust  
0,0019 – 0,0040 kg.h<sup>-1</sup>                      ø 0,0029 kg.h<sup>-1</sup>



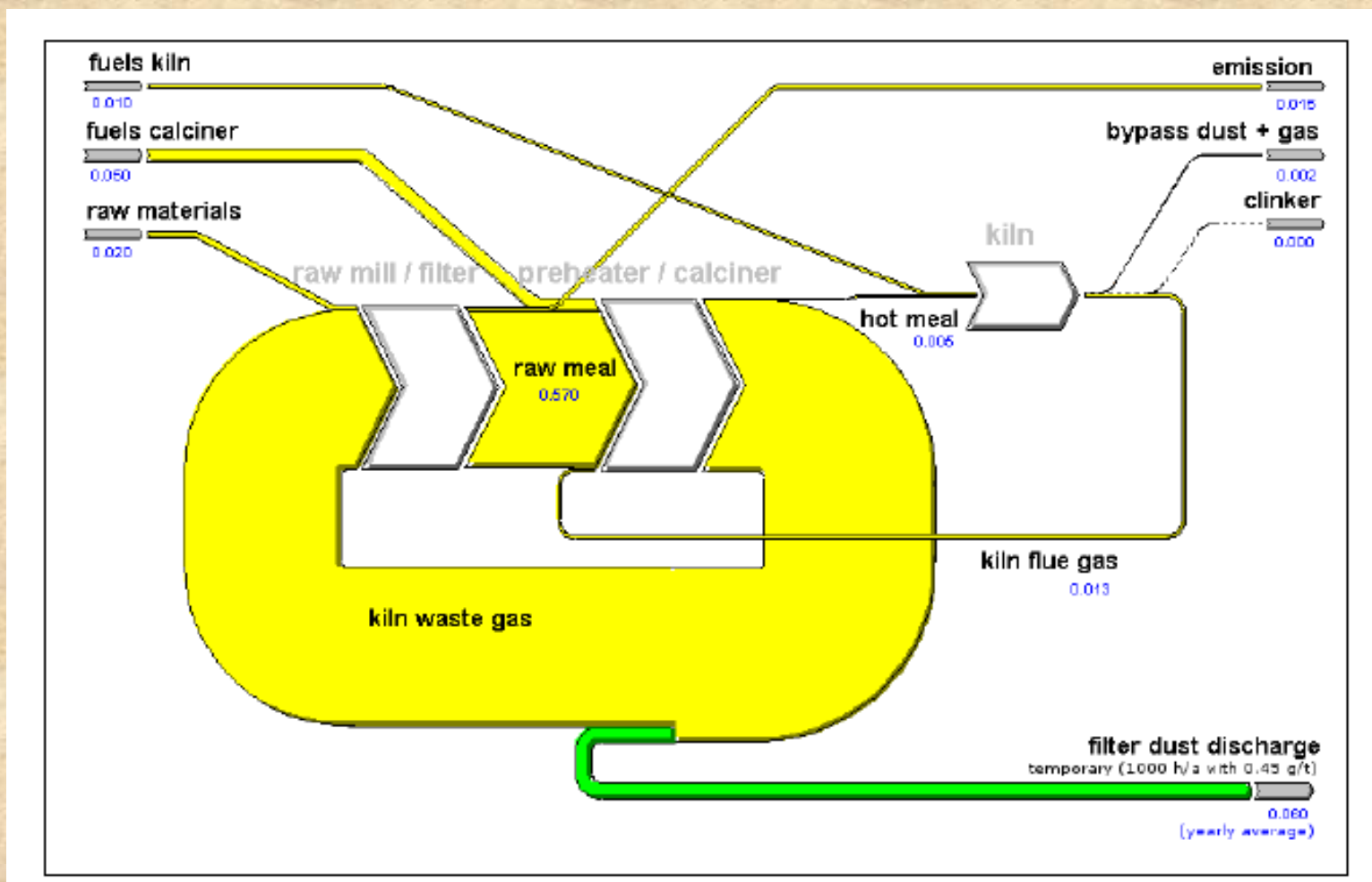


## XV. Celková bilance Hg

Vstup	Výstup	Emise	Rozdíl	kg.h <sup>-1</sup>
0,0085 – 0,0201	0,0045 – 0,0065	0,0009 – 0,0025	0,0017 – 0,0116	
Průměrné hodnoty				
0,0127	0,0057	0,0017	0,0053	
100%	45%	14%	42%	



# XVI. Emisní bilanční koloběh Hg





**DĚKUJI ZA POZORNOST**

*Ing. Jan Gemrich*