
PRACE

**Instytutu Ceramiki
i Materiałów Budowlanych**

Scientific Works
of Institute of Ceramics
and Building Materials

Nr 11

ISSN 1899-3230

Rok V

Warszawa–Opole 2012

EWA GŁODEK*

FRANCISZEK SŁADECZEK**

Rtęć w układzie pieca cementowego

Słowa kluczowe: emisja rtęci, piece obrotowe, przemysł cementowy.

Przemysł cementowy, obok energetyki, jest jednym z ważnych źródeł emisji rtęci. W literaturze przedmiotu można znaleźć dane dotyczące emisji oraz zachowania się rtęci przede wszystkim w układach energetycznych. Niewiele jest natomiast publikacji dotyczących zachowania się rtęci w procesie wypalania klinkieru portlandzkiego. Ze względu na specyfikę procesu wytwarzania klinkieru portlandzkiego nie można porównywać emisji rtęci dla tych dwóch technologii. W artykule przedstawiono aktualny stan wiedzy dotyczący obiegu rtęci w układzie pieca cementowego.

1. Wprowadzenie

Badania dotyczące emisji rtęci (Hg) nabierają obecnie szczególnego znaczenia, ponieważ w ramach Unii Europejskiej (UE) trwają prace nad przygotowaniem nowych standardów emisyjnych zmierzających do znacznego jej ograniczenia. Nastąpi to w wyniku uchwalenia tzw. Konwencji Rtęciowej, która może zostać przyjęta do roku 2013. Komisja Europejska, działając na podstawie artykułu 304 Traktatu o funkcjonowaniu Unii Europejskiej przyjęła strategię Wspólnoty w zakresie rtęci – dokument COM(2010) 723, wersja ostateczna. Podstawowym celem tej strategii jest zmniejszenie stosowania, podaży i emisji rtęci.

Rtęć jest uwalniana zarówno ze źródeł naturalnych, jak i z antropogenicznych. Ocenia się, że połowa rtęci obecnej aktualnie w atmosferze jest pochodzenia antropogenicznego. Obecnie w Unii Europejskiej za najwyższą emisję rtęci do powietrza odpowiada energetyka. Emisja rtęci z zakładów przemysłu cementowego i wapienniczego w 2010 r. wynosiła 9,3% emisji całkowitej w EU-27 [7].

W przemyśle cementowym rtęć wprowadzana jest do układu pieca obrotowego wraz z surowcem oraz paliwami. Z układu wyprowadzana jest przede wszyst-

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

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

kim z gazami odlotowymi oraz klinkierem. Obecność rtęci w klinkierze wielu autorów wyjaśnia występowaniem krzemianów rtęci (np. HgSiO_3 , $\text{Hg}_6\text{Si}_2\text{O}_7$) – stabilnych związków rtęci o nieznannej temperaturze rozkładu [4]. Średnią koncentrację rtęci w klinkierze określono na poziomie 5,2 ppb [3]. Wielkość emisji poszczególnych metali w układzie pieca obrotowego uzależniona jest od ich lotności, udziału metali w surowcach i paliwach, w szczególności przy wykorzystaniu paliw alternatywnych, rodzaju metody wypalania klinkieru oraz sprawności urządzeń odpylających. Prowadzone pomiary emisji rtęci z układów wypalania klinkieru wykazują, że jej emisja w UE kształtuje się na poziomie 0,01–0,05 mg/Nm³ [5]. Średnia emisja wynosi 0,02 mg/Nm³ [6]. W gazach odlotowych znajduje się przede wszystkim rtęć elementarna Hg^0 , jony rtęci Hg^{2+} oraz rtęć zaadsorbowana na cząstkach popiołu $\text{Hg}(p)$.

W literaturze przedmiotu publikowane są prace dotyczące głównie poziomu emisji rtęci z układów wypalania klinkieru. Niewiele jest natomiast publikacji odnośnie do zachowania się rtęci w poszczególnych punktach układu pieca [3]. Nie jest również dokładnie zbadany mechanizm tworzenia się obiegów rtęci w układzie [9]. Wiedza na ten temat jest istotna z punktu widzenia kontroli i redukcji poziomu emisji rtęci. Badania dotyczące Hg prowadzone były w 2008 r. w European Cement Research Academy (ECRA), a także przez kompanie cementowe europejskie (na 5 instalacjach) oraz amerykańskie (na 1 instalacji). Pomiary i analizy obiegu rtęci prowadzono dla różnych typów pieców oraz specyficznych własności surowców oraz paliw. Analizę stanu tych badań wykonał Uniwersytet w Liege (Francja) w publikacji z 2010 r. [6]. W latach 2003–2008 Portland Cement Association (PCA) opublikował wyniki badań dotyczących emisji rtęci, zawartości tego metalu w paliwach i surowcach [1, 4, 10].

2. Zawartość rtęci w surowcach i paliwach wykorzystywanych w produkcji klinkieru

Rtęć jest toksycznym pierwiastkiem z tego powodu istnieje silna tendencja do zmniejszenia emisji tego metalu do powietrza z instalacji przemysłowych. Rtęć jest jedynym metalem, który może być emitowany w postaci gazowej, dlatego też ilość rtęci w paliwach i surowcach musi być szczególnie kontrolowana. Zawartość metali lotnych w surowcach i paliwach kształtuje się w szerokim zakresie. Typowy zakres zawartości rtęci w stosowanych surowcach, paliwach konwencjonalnych i alternatywnych przedstawiono w tabelach 1 i 2.

T a b e l a 1

Zawartość rtęci w surowcach wykorzystywanych w produkcji klinkieru

Surowiec	Źródło danych	Liczba przebadanych próbek	Wartość		
			średnia	minimalna	maksymalna
			ppm		
Wapień	[10]	90	0,017	< 0,001	0,391
Piasek	[10]	34	0,029	< 0,001	0,556
Gлина	[10]	28	0,052	0,001	0,270
Łupek ilasty	[10]	17	0,057	0,002	0,436
Żużel	[10]	10	0,012	0,002	0,054
Popiół denny	[10]	12	0,048	0,003	0,382
Rudy żelaza	[10]	12	0,078	0,002	0,672
Popioły lotne	[10]	16	0,205	0,002	0,685
Margiel	[13]	-	-	0,009	0,130
Surowce ilaste	[13]	-	-	0,020	0,150
Granulowany żużel wielkopieczowy	[13]	-	-	< 0,010	0,200
Popiół lotny z węgla bitumicznych	[13]	-	-	0,040	2,400

T a b e l a 2

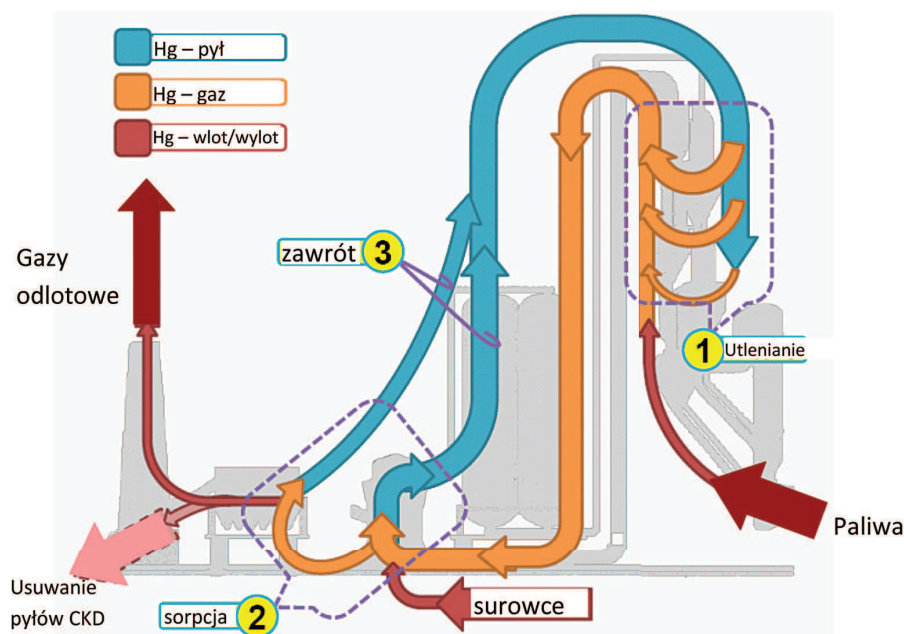
Zawartość rtęci w paliwach stosowanych w produkcji klinkieru

Paliwo	Źródło danych	Hg
		ppm (s.m.)
Węgiel	[12]	0,02–4,40
Koks ponaftowy	[12]	0,02–0,10
Paliwo alternatywne	[12]	0,10–0,40
Ciekłe paliwo odpadowe	[6]	< 0,06–0,22
Osady ściekowe	[6]	0,31–1,45
Opony	[6]	0,01–0,40

3. Obieg rtęci w układzie pieca obrotowego

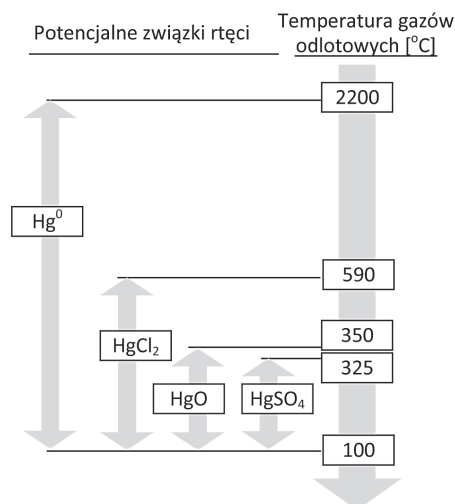
Rtęć wprowadzana do procesu wypalania klinkieru poprzez surowce i paliwa ulatnia się w gorącej części wieży wymienników i pieca cementowego, reaguje ze składnikami obecnymi w fazie gazowej i następnie kondensuje w temperaturach 120–150°C w chłodniejszej części układu pieca obrotowego. Zjawisko to prowadzi do powstawania obiegów w układzie wypalania, obejmujących piec i wieżę wymienników, jak również młyn surowca i układ oczyszczania gazów odlotowych.

Rycina 1 obrazuje obieg rtęci w instalacji wypalania klinkieru. W celu zilustrowania mechanizmu obiegu rtęci instalację piecową podzielono na trzy części (utlenianie, zawrót, sorpcja).



Ryc. 1. Obieg rtęci w układzie wypalania klinkieru [2]

W części 1 układu (utlenianie) występuje utlenianie się rtęci wprowadzonej wraz z nadawą surowcową i paliwami w wieży wymienników. Temperatury gazów w tej części instalacji wypalania klinkieru kształtują się w zakresie od 2200 do ok. 350°C. Rtęć przy tak dużym zakresie temperatur w układzie pieca cementowego może występować w kilku związkach chemicznych. W atmosferze utleniającej panującej w układzie rtęć przechodzi w postać gazową i podlega reakcjom homo- i heterogenicznym. W układzie pieca rtęć uwalniana jest w postaci Hg^0 , lecz w miarę ochładzania gazów (poniżej 590°C) rtęć może zostać utleniona przez składniki zawarte w fazie gazowej w efekcie powstają związki typu $HgCl_2$, HgO , SO_4 i HgS . Schemat procesu przemian rtęci obrazują ryciny 2–4, natomiast w tabeli 3 przedstawiono właściwości wybranych związków rtęci.



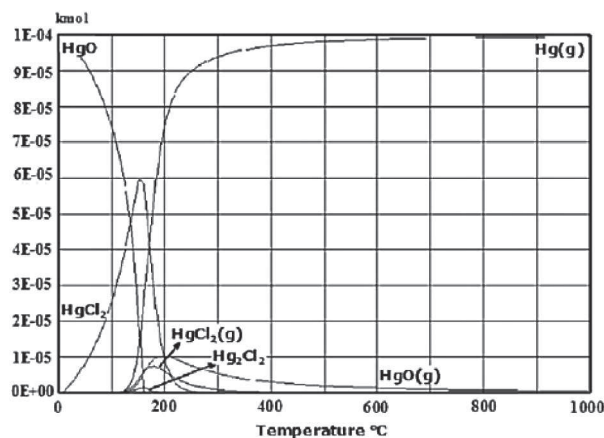
Ryc. 2. Potencjalne związki rtęci w gazach odlotowych pieca obrotowego [1]

Tabela 3

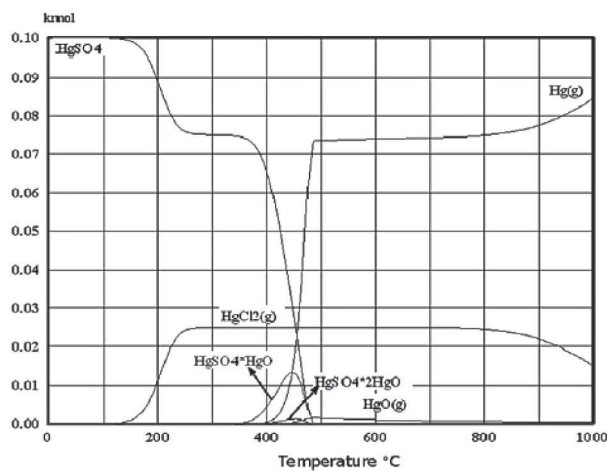
Właściwości wybranych związków rtęci [14]

Wyszczególnienie	Masa molowa [g/mol]	Punkt topnienia [°C]	Punkt wrzenia [°C]	Gęstość [g/cm ³]	Rozpuszczalność w wodzie [g/l w 25°C]
Hg ⁰	200,59	-38,8	356,7	13,53	5,6 x 10 ⁻⁷
HgCl ₂	271,50	277	302	5,43	28,6
HgSO ₄	296,66	-	-	6,47	nierozpuszczalny w wodzie, rozkłada się na żółty zasadowy siarczan rtęci i kwas siarkowy
HgS	232,66	-	446–583	8,10	nierozpuszczalne
HgO	216,59	-	356	11,14	nierozpuszczalne

Na rycinach 3 i 4 przedstawiono krzywe równowagowe związków rtęci w funkcji temperatury. Alkaliczny materiał – tlenek wapnia – występuje w nadmiarze w stosunku do kwaśnych składników HCl i SO₂, które są całkowicie związane i jako związki wapnia nie biorą udziału w reakcjach z rtęcią (ryc. 3). W takich warunkach, poniżej 180°C, dominują dwie formy HgO i HgCl₂. Natomiast powyżej 200°C można zaobserwować występowanie wielu form rtęci z jednym dominującym – rtęcią pierwiastkową.



Ryc. 3. Krzywe równowagowe związków rtęci w funkcji temperatury w obrębie wymiennika cyklonowego [11]. Termodynamiczne obliczenia na wejściu: pył – 5,00 kmol CaO, 0,000025 kmol HgCl₂, 0,000025 kmol HgSO₄, 0,000025 kmol HgS, 0,000025 kmol Hg; gaz – 0,03 kmol HCl, 1 kmol H₂O, 1 kmol O₂, 30,00 kmol CO₂, 0,05 kmol SO₂, 67,95 kmol N₂



Ryc. 4. Krzywe równowagowe związków rtęci w funkcji temperatury w obrębie wymiennika cyklonowego [11]. Termodynamiczne obliczenia na wejściu: pył – 0,025 kmol HgCl₂, 0,025 kmol HgSO₄, 0,025 kmol HgS, 0,025 kmol Hg; gaz – 1 kmol H₂O, 1 kmol O₂, 30,00 kmol CO₂, 0,05 kmol SO₂, 97,95 kmol N₂

Wyniki przedstawione na rycinie 4 są całkowicie odmienne od tych zobrazowanych na rycinie 3, gdzie założono, że w badanym materiale istnieje możliwość

wystąpienia reakcji rtęci z SO_2 . Dominującymi związkami rtęci poniżej 400°C są HgSO_4 oraz HgCl_2 (g), który powstaje w temperaturach powyżej 200°C , HgSO_4 (g) rozkłada się w temperaturze ok. 450°C , dla tego też powyżej 450°C występują głównie Hg^0 (g) i HgCl_2 (g).

W większości przypadków rtęć w postaci gazowej wręcz z gazami spalinyowymi i technologicznym dwutlenkiem węgla kierowana jest do górnej części wymiennika cyklonowego. Instalacje posiadające układ odciągu gorących gazów z pieca (bypass) wyprowadzają część rtęci z paliw spalanych w piecu głównym. Bypass gazów jest jedną z metod zmniejszenia ilości rtęci zwróconej do pieca. Podstawową formą rtęci występującą w gazach bypass jest Hg^0 (g) [11].

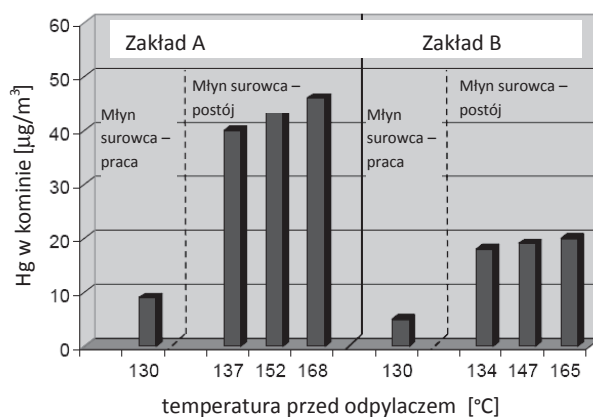
Część 2 instalacji piecowej (zwrot) obejmuje młyn surowca i układ odpylenia. Na wysokość emisji rtęci w tej części mają wpływ dwa czynniki:

1. Temperatura

Wręcz z podwyższeniem się temperatury przed układem odpylenia następuje zmniejszenie ilości rtęci z adsorbowanej na cząsteczkach pyłu. Wzrost temperatury z $128\text{--}135^\circ\text{C}$ do $150\text{--}160^\circ\text{C}$ powoduje dwukrotne zwiększenie koncentracji rtęci w kominie [8].

2. Konfiguracja układu – praca z włączonym lub wyłączonym młynem surowca

Przy pracującym młynie surowca gazy odlotowe zawierające rtęć w postaci gazowej kierowane są do młyna surowca, następnie do urządzenia odpylającego. W przypadku pracy instalacji z wyłączonym młynem surowca gazy odlotowe z wieżą wymiennika przechodzą przez wieżę schładzającą, następnie do układu odpylenia. Emisja rtęci jest niższa przy włączonym młynie surowca, co zobrazowano na rycinie 5. Związane jest to z niższą temperaturą gazów przed odpyleniem, co jest wynikiem procesu wymiany ciepła zachodzącym w młynie pomiędzy surowcem i gazami. W młynie następuje adsorpcja rtęci na drobnych cząsteczkach mielonego surowca. Oprócz ilościowych zaobserwowano również różnice jakościowe. Przy włączonym młynie surowca udzieliły poszczególne formy rtęci kształtują się następująco: Hg^0 – 54%, Hg^{2+} – 37% i $\text{Hg}(\text{p})$ – 9%, natomiast przy wyłączonym młynie surowca wynoszą odpowiednio: Hg^0 – 16%, Hg^{2+} – 76% i $\text{Hg}(\text{p})$ – 8% [2].



Ryc. 5. Stężenie rtęci w gazach odlotowych w kominie w funkcji pracy młyna surowca i temperatury gazów na wlocie do elektrofiltra [8]

Część 3 instalacji piecowej (zawrót) związana jest z układem dozowania mąki surowcowej, która jest mieszaniną surowca wysokiego, niskiego, dodatków oraz pyłów CKD (ang. cement kiln dust).

4. Podsumowanie

Ze względu na wysoką lotność rtęci w większości jest ona emitowana do powietrza, natomiast jej immobilizacja w klinkierze jest niewielka. Z tego powodu bardzo istotna jest znajomość zachowania się i jej akumulacji w układzie technologicznym pieca obrotowego. Tylko nieliczne prace na świecie i w UE dotyczą badań zachowania się metali lotnych, w tym rtęci, w układzie wewnętrznym pieca cementowego i wynikających z nich możliwości kontroli i redukcji emisji do powietrza. Dlatego też koniecznym wydaje się przeprowadzenie kompleksowych badań w tym zakresie oraz wdrożenia metod wykorzystania pyłów CKD zawierających zaadsorbowaną rtęć.

Literatura

- [1] Schreiber R.J., Kellett C.D., Compilation of mercury emissions data, Portland Cement Association, Skokie IL, 2009, www.cement.org (20.03.2012).
- [2] Sikkema J.K., Alleman J.E., Ong S.K., Wheelock T.D., *Mercury regulation, fate, transport, transformation, and abatement within cement manufacturing facilities*, „Review Science of the Total Environment” 2011, Vol. 409, s. 4167–4178.
- [3] Mlakar T.L., Horvat M., Vuk T., Stergaršek A., Kotnik J., Tratnik J., Fajon V., *Mercury species, mass flows and processes in a cement plant*, „Fuel” 2010, Vol. 89, s. 1936–1945.

- [4] Schreiber R.J., Kellett C.D., Joshi N., Inherent Mercury Controls Within the Portland Cement Kiln System PCA R&D Serial No. 2841, Portland Cement Association 2005, www.cement.org (20.03.2012).
- [5] Cement, Lime and Magnesium Oxide Manufacturing Industries, Dokument Referencyjny BAT, May 2010, <http://eippcb.jrc.es/reference/> (2.03.2012).
- [6] Mercury in the cement industry, Universite de Liege, Cembureau – CSI, April 2009, http://www.unep.org/hazardoussubstances/Portals/9/Mercury/A_Inventories20Industry%20-%20Hg%20report%20CEMBUREAU%20April%202010.pdf (21.03.2012).
- [7] E-PRTR, <http://prtr.ec.europa.eu/PollutantReleases.aspx> (20.03.2012).
- [8] Schäfer S., Hoenig V., *Effect of kiln operation on the behavior of mercury in the clinker burning process* presented at the VDZ Congress, Düsseldorf, Germany, September 23–27, 2002.
- [9] Zheng Y., Jensen A., Windelin C., Jensen F., *Review of technologies for mercury removal from flue gas from cement production processes*, „Progress in Energy and Combustion Science” 2012, Vol. 38 (doi:10.1016/j.pecs.2012.05.001).
- [10] Hills L.M., Stevenson R.W., Mercury and lead content in raw materials, PCA R&D Serial No, 2888; 2006, www.cement.org (12.03.2012).
- [11] Larsen M.B., Schmidt I., Paone P., Salmento J., Petersen A., Jørgensen A.W., Mercury in cement production-a literature review, FLSmidth internal report; 2007.
- [12] Genon G., Brizio E., *Perspectives and limits for cement kilns as a destination for RDF*, „Waste Management” 2008, No. 28, s. 2375–2385.
- [13] Guidelines for the Selection and Use of Fuels and Raw Materials in the Cement Manufacturing Process, Cement Sustainability Initiative (CSI) December 2005, http://www.wbcscement.org/pdf/tf2_guidelines.pdf (2.03.2012).
- [14] en.wikipedia.org/wiki/ (2.03.2012).

EWA GŁODEK
FRANCISZEK ŚLADECZEK

MERCURY CYCLE IN CEMENT KILN

Keywords: mercury emission, rotary kilns, cement industry.

The cement industry, besides fossil fuel power plants, is one of a source of mercury emissions. In the literature can be found data on emissions of mercury and its behavior primarily in energy sector. There are few publications on behavior of mercury in the clinker burning process. Due to the specific nature of the manufacturing of portland clinker is not possible to compare mercury emissions in these two technologies. The article presents the current knowledge about the mercury cycle in the cement kiln system.