

ŽIVO SREBRO V PROIZVODNJI CEMENTNEGA KLINKERJA IN NADZOR EMISIJ

Tanja Ljubič Mlakar

Doktorska disertacija
Mednarodna podiplomska šola Jožefa Stefana
Ljubljana, Slovenija, maj 2011

Komisija za oceno doktorske disertacije:

Prof. dr. Aleksandra Kornhauser Frazer, predsednik, Univerza v Ljubljani, Mednarodna podiplomska šola Jožefa Stefana, Jamova 39, 1000 Ljubljana, Slovenija

Prof. dr. Peter Glavič, član, Univerza v Mariboru, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, Smetanova 17, 2000 Maribor, Slovenija

Doc. dr. Robert Kocjančič, član, Inštitut Jožef Stefan, Jamova 39, 1000 Ljubljana, Slovenija

MEDNARODNA PODIPLOMSKA ŠOLA JOŽEFA STEFANA
JOŽEF STEFAN INTERNATIONAL POSTGRADUATE SCHOOL



Tanja Ljubič Mlakar

ŽIVO SREBRO V PROIZVODNJI CEMENTNEGA KLINKERJA IN NADZOR EMISIJ

Doktorska disertacija

MERCURY IN THE PROCESS OF CEMENT CLINKER PRODUCTION AND EMISSION CONTROL

Doctoral Dissertation

Mentor: Izr. prof. dr. Milena Horvat

Ljubljana, Slovenija, maj 2011

MPs

Kazalo

Povzetek	VII
Abstract	IX
Seznam kratic, oznak, izrazov in veličin	XI
1 Uvod	1
1.1 Oblike živega srebra, kroženje v naravi in toksikološke lastnosti.....	1
1.1.1 Kemijske in fizikalne lastnosti živega srebra ter reakcije.....	1
1.1.2 Kroženje živega srebra v naravi ter procesi odlaganja	5
1.1.3 Vpliv povišanih vsebnosti živega srebra na ekosisteme ter njegova strupenost.....	9
1.2 Emisije živega srebra iz naravnih in antropogenih virov	10
1.3 Živo srebro v cementni industriji	16
1.4 Tehnike zmanjševanja emisij živega srebra iz cementarn.....	19
1.5 Merjenje živega srebra	20
1.5.1 Merjenje emisije živega srebra	20
1.5.2 Merjenje živega srebra v okolju.....	21
1.6 Strategije in regulativa	23
2 Teze, namen in novosti dela	29
2.1 Teze doktorske naloge.....	29
2.2 Namen doktorske naloge.....	30
2.2.1 Živo srebro v procesu proizvodnje cementnega klinkerja	30
2.2.2 Kontaminacija okolice cementarne z živim srebrom.....	30
2.3 Novosti in najpomembnejši rezultati doktorske naloge	31
3 Materiali in metode	33
3.1 Proizvodnja cementa v Salonitu Anhovo – opis študijskega primera	33
3.1.1 Opis lokacije	33
3.1.2 Opis tehnološkega procesa.....	34
3.2 Zasnova eksperimentalnega dela.....	38
3.3 Metode vzorčenja, priprave vzorcev, meritev in analiz	43
3.3.1 Vzorčenje v procesu.....	43
3.3.1.1 Vzorčenje materialov iz procesa	43
3.3.1.2 Vzorčenje speciacije živega srebra v plinasti fazi	43
3.3.1.3 Vzorčenje trdnih delcev iz dimnega plina.....	44
3.3.2 Vzorčenje lišajev za izpostavitve.....	45
3.3.2.1 Vzorčenje lišajev <i>in-situ</i> v bližini cementarne	46
3.3.2.2 Priprava vzorcev lišajev	46
3.3.3 Analizne in merilne metode	46
3.3.3.1 Določanje masnega deleža živega srebra v materialih in lišajih	46
3.3.3.2 Določanje elementarnega plinastega živega srebra v zraku	47
3.3.3.3 Določanje količine prašnih usedlin	47
3.3.3.4 Multielementna analiza lišajev.....	48
3.3.4 Zagotavljanje kontrole kakovosti.....	48

3.3.5 Statistične metode obdelave podatkov ter metode prostorskega prikazovanja živega srebra v okolju.....	49
4 Rezultati in razprava	53
4.1 Rezultati meritev živega srebra v procesu	53
4.1.1 Živo srebro v materialih	53
4.1.2 Živo srebro v dimnih plinih	56
4.1.2.1 Speciacija živega srebra v emitiranem dimnem plinu:.....	59
4.1.3 Letna masna bilanca živega srebra v celotnem sistemu ter urne masne bilance živega srebra v posameznih delih procesa	62
4.1.4 Masni tokovi, vloga goriv in surovin ter možnosti napovedovanja emisij	68
4.1.5 Korelacije živega srebra in procesnih parametrov in možnosti odstranjevanja živega srebra iz sistema	72
4.1.6 Opis procesov in kroženja živega srebra v sistemu proizvodnje cementnega klinkerja	75
4.2 Ugotavljanje kontaminacije okolja ter zaradi emisij iz cementarne z uporabo biomonitoringa in drugih metod.....	80
4.2.1 Ugotavljanje kontaminacije okolja zaradi emisij živega srebra	80
4.2.1.1 Vpliv naravnega ozadja, lokalne variabilnosti, usedanja prahu, drugih elementov ter sezonskih vplivov na vezavo Hg ter vitalnost lišajev	80
4.2.1.2 Meritve elementarnega živega srebra v zraku.....	81
4.2.1.3 Živo srebro v lišajih <i>in-situ</i>	82
4.2.1.4 Meritve živega srebra v izpostavljenih lišajih.....	83
4.2.1.5 Korelacije med rezultati biomonitoringa ter emisijami živega srebra.....	86
4.2.1.6 Prostorska porazdelitev živega srebra v okolici cementarne.....	87
4.2.2 Multielementna analiza lišajev, iz katere so razvidne korelacije med merilnimi mesti.....	91
4.2.2.1 Multielementna analiza lišajev <i>in-situ</i>	91
4.2.2.2 Multielementna analiza izpostavljenih lišajev	92
4.2.2.3 Statistična analiza rezultatov multielementne analize.....	95
4.2.2.3.1 Korelacije med multielementnimi analizami lišajev.....	95
4.2.2.3.2 Analiza glavnih komponent (PCA) multielementnih analiz lišajev <i>in-situ</i>	96
4.2.2.3.3 Združevanje v skupine na osnovi razdalje med objekti z metodo najbližjih sosedov.....	98
4.2.2.4 Diskusija rezultatov multielementnih in statističnih analiz.....	99
4.3 Identifikacija vrzeli v znanju na področju živega srebra v cementni industriji.....	103
5 Zaključki	105
6 Zahvale.....	111
7 Literatura in viri.....	113
Kazalo slik	123
Kazalo tabel.....	125
Kazalo enačb	127
Priloge.....	129

Povzetek

Živo srebro je zelo strupen element, ki je zaradi njegove hlapnosti pri sobni temperaturi prisoten povsod. Visokotemperaturni procesi so povečali vsebnosti živega srebra na globalnem nivoju. Zaradi globalnega problema živega srebra sta bila izdelana globalni in evropski akcijski načrt z namenom zmanjševanja emisij ter odstranjevanja živega srebra iz okolja. Tudi cementarne pomembno prispevajo k globalnim emisijam, vendar je podatkov o emisijah iz cementarn malo, še manj pa je znanega o procesih kroženja živega srebra v proizvodnem procesu, ki nastane predvsem zaradi protitoka dimnih plinov in materialov ter povratnega toka živega srebra iz dimnih plinov v proces.

Glavni namen študije je bila ocena emisij živega srebra iz cementarne ter študija procesov kroženja znotraj procesa proizvodnje cementnega klinkerja. Izdelan je bil plan meritev in vzorčenja, ki je zajemal uvodno ter tri osnovna obdobja meritev, skozi katere je bilo mogoče opazovati posamezna stanja v različnih obratovalnih pogojih. Izvedene so bile meritve živega srebra v vseh pomembnih tokovih materialov in plinov na okrog 300 trdnih vzorcih ter okrog 80 vzorcih iz plinaste faze. Istočasno pa so bile izmerjene masne koncentracije celotnega Hg(t), partikularnega Hg(p), elementarnega Hg⁰(g) in reaktivnega Hg²⁺(g) v ionski obliki v emitiranem dimnem plinu ter na dveh značilnih mestih v notranjosti procesa.

Dodatno je bila ocenjena prostorska porazdelitev in akumulacija živega srebra v lokalni okolici cementarne z metodami biomonitoringa z epifitskimi lišaji na sedmih najbolj reprezentančnih merilnih mestih v okolici cementarne in na enem odmaknjem referenčnem mestu. V ta namen je bil izveden aktivni biomonitoring z uporabo izpostavljenih lišajev *Pseudevernia furfuracea* (L.) Zopf v obdobjih 3, 6 in 12 mesecev in pasivni biomonitoring z naravnimi lišaji *in-situ*. Metode biomonitoringa so bile kombinirane še z meritvami elementarnega živega srebra v zunanjem zraku, multielementno analizo lišajev ter z nekaterimi okoljskimi in procesnimi meritvami, ki jih izvaja cementarna.

V celotnem procesu ter v posameznih delih procesa so bili ovrednoteni masni tokovi ter masne bilance živega srebra. Z meritvami je bila potrjena domneva, da se v procesu vzpostavijo številni tokokrogi, ki so močno odvisni od operativnih pogojev in tehnoloških značilnosti. V letnem vnosu živega srebra, ki je znašal okrog 27 kg, so surovine prispevale okrog 60 % in goriva okrog 40 % (petrol koks 31 %, odpadne gume 10 % in odpadna olja 0,4 %). Dva glavna izhoda živega srebra sta emisija dimnih plinov ter cementni klinker. Letna emisija živega srebra je zajela 40 – 70 % vhodnega živega srebra, cementni klinker le okrog 10 %. Identificirani so bili deli procesa z največjimi masnimi tokovi živega srebra in hkrati z najmanjšimi masnimi tokovi prašnatih trdnih materialov, ki lahko predstavljajo možne odvode živega srebra za zmanjšanje emisij. Živo srebro v dimnih plinih, ki iztekajo skozi glavni izpust v zrak, je v glavnem v plinasti obliki Hg(g), ki je v povprečju predstavljala 92 % (direktni način obratovanja) in 89 % (kombiniran način obratovanja) masne koncentracije celotnega živega srebra Hg(t). Deleži emitiranega živega srebra v zadnjem obdobju meritev so bili 65,7 % Hg²⁺(g), 34,0 % Hg⁰(g) in 0,3 % Hg(p) v povprečju. V plinasti frakciji Hg(g) je bil delež Hg²⁺ 83 % v direktnem načinu ter 51 % v kombiniranem načinu. Emitirane količine Hg(t), Hg(g) in Hg²⁺(g) so bile v večini primerov višje, če mlini surovin niso obratovali (direktni način).

Masne koncentracije elementarnega živega srebra v zraku v okolici cementarne so bile nizke, v povprečju pod 10 ng/m³. Lišaji *in-situ* so pokazali masne deleže Hg, primerljive z lišaji, ki so bili prineseni iz nekontaminiranega območja (ozadja) za izpostavitve. Izpostavljeni lišaji so pokazali porast masnega deleža živega srebra v vseh treh obdobjih (3, 6 in 12 mesecev), posebno na enem mestu, ki se nahaja v bližini cementarne. Porast masnega deleža živega srebra v vitalnih lišajih je pokazal dobro korelacijo z obratovalnim časom cementne peči (z emitirano količino živega srebra).

Glavna novost naloge je prispevek k poznavanju oblik, procesov kroženja in masnih tokov živega srebra znotraj procesa, kar lahko pripomore k tehnikam zmanjševanja emisij živega srebra iz cementarn. Na osnovi masnih bilanc je mogoče napovedovati emisije v primeru spremenjenih vtokov v proces. Doprinos naloge so tudi izsledki biomonitoringa, ki so pokazali pomembno korelacijo med emisijami iz cementarne in akumulacijo živega srebra v izpostavljenih lišajih. To kaže, da je lahko biomonitoring ob primerni validaciji in standardizaciji perspektivna in tudi cenovno ugodna metoda za ugotavljanje prostorske razpršitve in usedanja v bližini točkovnih virov emisij živega srebra. Glede na novo zakonodajo na področju kakovosti zraka ter usmeritve partnerskega programa UNEP bo ta vidik v bodoče postal še bolj aktualen.

Ključne besede: živo srebro, emisija, speciacija, cementarna, masni tokovi, masna bilanca, goriva, čiščenje dimnih plinov, biomonitoring, lišaji.

MPŠ

Abstract

Mercury is a very toxic element. Due to its volatility it is present everywhere in the environment at ambient temperature. High temperature processes increased levels of mercury on the global scale. Global and European action plans were established to reduce mercury emissions and remove mercury from the environment. Cement plants contribute significantly to the global mercury emissions, but data about emissions from cement plants are limited and even less is known about processes of mercury cycling inside the production process due to a counterflow of materials and gases and recycling of mercury with filter dust back into the high-temperature process.

The main aim of the study was the evaluation of mercury emissions from the cement plant and study of mercury cycling within the process of cement clinker production. Measurements and sampling procedures were performed according to the prepared plan, which included initial and three successive measurements periods. The plan enabled to observe individual states in different operating conditions. Measurements of mercury in all important materials and gas streams were performed in three sampling periods on about 300 solid samples and about 80 samples taken from gas streams. At the same time mercury species concentrations were measured in gaseous streams as total Hg(t), particulate Hg(p), elemental Hg⁰(g) and reactive Hg²⁺(g) in ionic form at three characteristic parts of the process.

Additionally, the spatial distribution and accumulation of mercury in the surrounding of the cement plant were evaluated with biomonitoring methods using epiphytic lichens at seven of the most representative sites around the cement plant and one distant reference site. Active biomonitoring was performed with transplanted lichens *Pseudevernia furfuracea* (L.) Zopf for periods of 3, 6 and 12 months and passive biomonitoring with natural *in-situ* lichens. Biomonitoring methods were combined with measurements of elemental mercury in the outdoor air, multielement analysis of lichens and some measurements from environmental and process monitoring of the cement plant

Mercury mass flows and mass balances of the whole, and in certain parts of the process were evaluated. It was confirmed that the process comprises many mercury cycles which are strongly dependent on the operating conditions and technological specifics affecting also chemical forms of mercury in the process. In the annual mercury input of about 27 kg, raw materials accounted for nearly 60 % and fuels for about 40 % (i.e. petroleum coke 31 %, waste tyres 10 % and waste oil 0.4 %). Two main outputs from the system are emission of exhaust gas and cement clinker. The annual emission of mercury represented 40 – 70 % of the inputs, while cement clinker only contained about 10 %. The points in the process with the highest mercury mass flows and the lowest powder solid material flows were identified. Such points represent an opportunity to remove a significant amount of mercury from the process at low removed quantity of processed material. Mercury was mainly emitted in gaseous form with 92 % (direct mode) or 89 % (combined mode) as Hg(g) of total mercury concentration Hg(t) on average. Shares of individual mercury species in the last sampling period were 65.7 % Hg²⁺(g), 34.0 % Hg⁰(g) and 0.3 % Hg(p) on average. Ratios between individual mercury forms were found to be related to operating modes. In the gaseous part of mercury Hg(g) the average percentage of reactive mercury Hg²⁺(g) was 83 % in the direct mode and 51 % in the combined mode of operation in the last sampling period. The quantities of Hg(t), Hg(g) and Hg²⁺(g) emitted were higher when operating with the raw mills off (direct mode).

Concentrations of elemental mercury in air were relatively low (on average below 10 ng/m³). *In-situ* lichens showed Hg concentrations comparable to lichens taken from the background area for transplantation, indicating that the local pollution is not severe. Transplanted lichens showed an increase of mercury in all three periods of exposure (3, 6 and 12 months), especially at one site located near the cement plant. Mercury uptake measured in vital transplanted lichens was in a good correlation with the working hours (i.e. emitted Hg quantity) of the kiln.

The main novelty of the study is the obtained knowledge about mercury species, cycling and mass flows inside the process, which could contribute to techniques for mercury control and reduction in cement plants. Mass balances could be used for emission prediction in the case of changed inputs in the process. The contribution of the study is also the result of biomonitoring methods, which showed an important correlation between accumulation of mercury in transplanted lichens and mercury emissions from the plant. Biomonitoring with proper validation and standardisation could be a perspective and also cost effective method for the study of spatial distribution and deposition near point sources of mercury. According to the new regulation in the field of air quality and directions of UNEP partnership programme this area will become even more important in the future.

Key words: mercury, emission, speciation, cement production, mass balance, fuels, gas cleaning, biomonitoring, lichens.

MPSS

Seznam kratic, oznak, izrazov in veličin

Pojasnila:

Kratice so urejene po abecednem vrstnem redu. Nekatere kratice se uporabljajo v angleščini, ker so na ta način uporabljene v strokovni literaturi, proizvodnji cementa ali zakonodaji in so zato na ta način bolj prepoznavne. Za veličine in enote so bile uporabljene naslednje reference: SIST ISO 31-3 (Mehanika), Glavič (2003a, 2003b).

Kratice in oznake:

AD	=	apnenec iz kamnoloma (desno) – limestone from the quarry (right)
AL	=	apnenec iz kamnoloma (levo) – limestone from the quarry (left)
AMAP	=	Arctic Monitoring and Assessment Programme (www.amap.no) – Arktični program monitoringa in ocenjevanja
ARSO	=	Agencija Republike Slovenije za okolje – Slovenian Environment Agency
AS	=	apnenec iz kamnoloma (sredina) – limestone from the quarry (middle)
BREF	=	Evropska komisija. <i>Referenčni dokument o najboljših razpoložljivih tehnikah v industriji cementa in apna</i> (Evropska komisija, Bruselj, December 2010 in Maj 2010) – European Commission. <i>Integrated pollution prevention and control reference document on best available techniques in the cement and lime manufacturing industries</i> (European Commission, Brusel, December 2010, May 2010)
C	=	kombinirano obratovanje – combined mode
C1 – C5	=	material (moka) iz ciklonov – material (meal) from cyclones
(CH ₃) ₂ Hg	=	dimetil živo srebro – dimethylmercury
CL	=	klinker – clinker
CEMBUREAU	=	The European Cement Association – Evropsko združenje cementne indutrije
CEN	=	European Committee for Standardization – Evropski odbor za standardizacijo
CKD	=	filtrski prah (iz filtrirne naprave) – cement kiln dust (from filter device)
CR	=	razmerje masnih deležev – concentration ratio
CRM	=	certificiran referenčni material – certified reference material
CSI	=	Cement Sustainable Initiative – Inicijativa za trajnostni razvoj cementarn
CV AAS	=	atomska absorpcijska spektroskopija hladnih par – cold vapour atomic absorption spectrometry
CV AFS	=	atomska fluorescenčna spektroskopija hladnih par – cold vapour atomic fluorescence spectroscopy
D	=	direktno obratovanje – direct mode
DMA	=	analizator za živo srebro s termičnim razklopom - decomposition mercury analyser (metoda analize živega srebra s termičnim razklopom ter CV AAS detekcijo – method of mercury analysis with thermal decomposition and CV AAS detection)
EMEP	=	Co-operative Programme for Monitoring and Evaluation of the Long-Range Transmission of Air Pollutants in Europe (under the LRTAP Convention) – Kooperativni program za monitoring in oceno daljnosežnega prenosa onesnaževal v zraku v Evropi (pod LRTAP Konvencijo)
ESP	=	elektrostatski filter – electrostatic precipitator
EU	=	European Union – Evropska Unija
FF	=	vrečasti filter – bag (fabric) filter
FR	=	fliš iz kamnoloma – flysh from the quarry
H	=	laporna moka, dozirana v peč – raw meal dosed into the kiln
Hg(g)	=	plinasta oblika živega srebra – gaseous form of mercury

Hg(p)	=	partikularna oblika živega srebra (živo srebro vezano na delcih) – particulate form of mercury (mercury suspended on particles)
Hg(s)	=	živo srebro v trdni snovi – mercury in solid material
Hg(aq)	=	živo srebro v vodni raztopini – mercury in aqueous media (in water)
Hg ⁰	=	elementarno živo srebro – elemental mercury
Hg ²⁺	=	dvovalentno živo srebro (reaktivna, oksidirana oblika – metodološko opredeljena oblika dvovalentnega Hg, ki je lahko tudi indikator prostega Hg ²⁺ iona, ki je reaktivne narave) – bivalent mercury (reactive, oxydised form)
Hg ₂ ²⁺	=	enovalentno živo srebro - monovalent mercury
HPGe	=	High Purity Germanium Crystal – kristal germanija visoke čistosti
IEA CCC	=	International Energy Agency Clean Coal Centre – Mednarodni center Energetske agencije za čisti premog
IPPC	=	Direktiva IPPC: Council Directive 96/61/EC of 24 September 1996 concerning Integrated Pollution Prevention and Control; Directive 2008/1/EC of the European Parliament and of the Council of 15 January 2008 concerning integrated pollution prevention and control.
<i>k</i> ₀ – INAA	=	instrumentalna nevtronska aktivacijska analiza z metodo <i>k</i> ₀ – instrumental neutron activation analysis with <i>k</i> ₀ method
LM	=	laporna moka – raw meal
LOD	=	meja detekcije – limit of detection
LRTAP	=	Convention on Long-Range Transboundary Air Pollution UNECE – Konvencija o daljnosežnem čezmejnem onesnaženju zraka UNECE
MB	=	masna bilanca – mass balance (opomba: oznake za podatke, vključene v MB, so podane v okviru poglavja o masnih bilancah)
MeHg ⁺	=	monometil živosrebrov kation – methylmercury cation
Me	=	CH ₃
MESA	=	metoda vžoenja plinastih oblik živega srebra s trdnimi adsorbenti – method of gaseous mercury sampling with solid adsorbents (Prestbo and Bloom, 1995)
MOP	=	Ministrstvo za okolje in prostor – Ministry of the Environment and Spatial Planning
N, S, E, W	=	sever, jug, vzhod, zahod – North, South, East, West
n.a.	=	ni bilo izmerjeno – not available
PCA	=	analiza glavnih komponent – principal component analysis
PK	=	petrol koks – petroleum coke
RFA	=	rentgenska fluorescenčna analiza – roentgen fluorescence analysis
RM	=	surovinska mešanica – raw mixture
SCR	=	selektivna katalitska redukcija – selective cathalytic reduction
SIST	=	Slovenski inštitut za standardizacijo – Slovenian Institute for Standardisation
SNCR	=	selektivna nekatalitska redukcija – selective noncathalytic reduction
SRF	=	goriva pripravljena iz trdnih odpadkov – solid recovered fuels
TC	=	tehnični odbor – technical committee
TF	=	faktor prehoda – transpher factor (delež Hg iz goriva, ki preide v emisijo, če uporabljamo 100 % tega goriva)
TOC	=	totalni organski ogljik – total organic carbon
UBA	=	Umweltbundesamt, Dessau-Rosslau, Germany – Zvezni urad (agencija) za okolje, Nemčija
UNECE	=	United Nations Economic Commision for Europe – Evropska ekonomska komisija Združenih narodov
UNEP	=	United Nations Environment Programme – Okoljski program Združenih narodov
US EPA	=	United States Environmental Protection Agency – ZDA Agencija za okolje
USGC	=	United States Geological Survey – ZDA Geološki kataster
VDZ	=	Verein Deutscher Zementwerke – Združenje nemških cementarn
ZDA - USA	=	Združene Države Amerike – United States of America

Izrazi:

aktivni biomonitoring	=	biomonitoring, pri katerem uporabljajo rastline iz nekontaminiranih krajev, ki so določen čas izpostavljene v kontaminiranih območjih
depozicija	=	odlaganje živega srebra iz atmosfere na zemeljsko površino
frakcionacija	=	ugotavljanje deleža vezanega živega srebra na delce različnih velikosti; ugotavljanje deležev na različne načine (glede na jakost vezi) vezanega živega srebra na delce
izpostavljeni lišaji	=	lišaji, ki so nabrani v nekontaminirani regiji in preneseni v opazovano območje po metodi za izvajanje biomonitoringa
lišaji <i>in-situ</i>	=	lišaji, ki rastejo v naravi in so nabrani na mestu vzorčenja
mimo-tok	=	odvzem materiala iz procesa in vodenje v drugi del procesa – by-pass
pasivni biomonitoring	=	biomonitoring, pri katerem se uporablja lišaje <i>in-situ</i> , ki rastejo v naravnem okolju
speciacija	=	porazdelitev količine (masne koncentracije) posameznih zvrsti živega srebra; analizna tehnika, s katero pridobimo informacijo o masnih koncentracijah posameznih zvrsti živega srebra v analiziranem mediju. V doktorski nalogi uporabljamo ta izraz zato, da pokažemo, da je potrebno poleg celokupnega Hg določati tudi kemijske in fizikalne zvrsti živega srebra v procesu, saj lahko le tako napovemo, kaj se v njem dogaja

Veličine, enote, statistični kriteriji:

Veličine	Simboli	Enote (uporabljene v študiji)
Masni delež	w	ng/g
Masna koncentracija	ρ	ng/m ³
Masni pretok	q_m	g/h
Temperatura	T	K, °C
Tlak	p	Pa, bar
Volumski delež	φ	%
Volumski pretok	q_v	m ³ /h
Masno razmerje	ξ	brez enote
Standardna deviacija	σ	brez enote
Varianca	σ^2	brez enote
Pearsonov korelacijski koeficient	r	brez enote
Korelacijski koeficient (Excel)	R^2	brez enote
Število vzorcev	N	brez enote
Število preiskav vzorca	n	brez enote
Evklidična razdalja	$d(A,B)$	brez enote

MPs

1 Uvod

1.1 Oblike živega srebra, kroženje v naravi in toksikološke lastnosti

1.1.1 Kemijske in fizikalne lastnosti živega srebra ter reakcije

Živo srebro je izredno strupen element, ki je zaradi svojih posebnih lastnosti globalno onesnaževalo. Ko se sprosti v okolje, kroži med zrakom, vodo, sedimenti in živimi organizmi. Splet kemijskih in fizikalnih procesov živega srebra in njegovih spojin v okolju povzroča kroženje živega srebra v globalnem, regionalnem ter lokalnem okolju.

Življenjska doba elementarnega živega srebra, potem ko vstopi v globalno atmosfero, je zelo dolga, npr. od pol leta do leta in pol. Druge oblike živega srebra (reaktivno, partikularno) imajo krajšo življenjsko dobo, npr. od nekaj ur do nekaj dni. V času industrijskega razvoja je človek s svojo dejavnostjo potrojil koncentracije živega srebra v globalni atmosferi. Pri množični zastrupitvi z živim srebrom v japonskem zalivu Minamata, ki so jo uradno potrdili leta 1956, in do katere je prišlo zaradi večletnega odlaganja živega srebra iz proizvodnje acetaldehida v vodo v letih 1932 – 1968, je posledice zastrupitve utrpelo več kot 3000 lokalnih prebivalcev (UNEP, 2002; Kudo in Turner, 2009). Ta tragedija je vzpodbudila vrsto raziskav in preventivnih ukrepov z namenom, da se kaj podobnega ne bi ponovilo. Zaradi zavedanja o nevarnostih živega srebra in njegovih kemijskih oblik so se razvile številne mednarodne aktivnosti, strategije in posebni raziskovalni programi predvsem z namenom zmanjševanja emisij v okolje in negativnih posledic na okolje in človeka.

Zaradi hlapnosti živega srebra in njegovih spojin v visokotemperaturnih industrijskih procesih, kot so tudi v cementarnah, lahko prihaja do znatnih emisij živega srebra v ozračje. V cementarnah se preko termičnih procesov predeluje velika količina surovin in goriv v cementni klinker in cimente. V materialih, ki vstopajo v cementarsko peč, se nahajajo manjše količine živega srebra, ki z dimnimi plini vstopa v lokalno in globalno ozračje. Zaradi masovne proizvodnje je cementna industrija pomemben vir globalnih antropogenih emisij živega srebra. V preteklosti so se študije, povezane z živim srebrom, v največji meri ukvarjale predvsem s tistimi procesi, ki so predstavljali glavnino emisij (npr. procesi v rudnikih živega srebra, termoelektrarnah, sežigalnicah, v klor-alkalni proizvodnji itn.). Število objav, povezanih s cementarnami, je relativno majhno. Boljše poznavanje procesov v cementarnah ter procesov prenosa tega strupenega elementa v okolje lahko bistveno pripomore k obvladovanju in zmanjševanju emisij.

Oblike in lastnosti živega srebra, njegova strupenost, kroženje v naravi, atmosferski procesi in odlaganje so opisani v velikem številu objav. Dobri primeri so: UNEP, 2002;

Pirrone et al., 2001; US EPA, 1997; AMAP/UNEP, 2008; UNEP, 2008.

Živo srebro v okolju je lahko v treh oksidacijskih stanjih: elementarno (Hg^0), dvo- (Hg^{2+}) in enovalentno (Hg_2^{2+}). Pridobivajo ga iz cinabaritne rude (HgS – živosrebrov sulfid) s segrevanjem nad $540\text{ }^\circ\text{C}$, pri čemer se sprostijo hlapi elementarnega živega srebra. Hlape z ohlajanjem pretvorijo v tekoče elementarno živo srebro. Pri sobni temperaturi je elementarno živo srebro tekočina svetle srebrne barve, ki zelo hitro hlapi v pare brez barve in okusa. Hlapnost narašča s temperaturo.

Narava spojin živega srebra in njihova porazdelitev v okolju sta odvisni od različnih parametrov kot so npr. pH, temperature, redoks potencial, narava in koncentracija anionov, ki tvorijo stabilne spojine živega srebra. Večinoma se živo srebro v naravi nahaja v obliki spojin, predvsem anorganskih soli. V spojinah je lahko vezano kot enovalentno ali dvovalentno. Veliko anorganskih in organskih spojin živega srebra vsebuje dvovalentno živo srebro. V okolju je živo srebro lahko vezano tudi na suspendirano snov (t.i. partikularno živo srebro) ali pa ga najdemo v raztopljeni obliki v vodi. Vezava med živim srebrom in suspendiranim delcem je lahko šibka ali močna, od šibkih Van der Waals-ovih sil do močnih kovalentnih vezi. Naravo vezi določa kemijska oblika spojin živega srebra.

Anorganske spojine živega srebra so npr. živosrebrov sulfid (HgS), živosrebrov oksid (HgO) in živosrebrov (II) klorid (HgCl_2). Večina je v obliki belih praškov ali kristalov, razen sulfida, ki je rdeče barve in na svetlobi počrni. Nekatere soli (npr. HgCl_2) so dovolj hlapne, da se nahajajo v atmosferi. Vodotopnost in kemijska reaktivnost anorganskega (ionskega) živega srebra v plinasti obliki lahko pripomore k hitrejšemu odlaganju živega srebra iz atmosfere, zato so življenjske dobe ionskih (dvovalentnih) oblik živega srebra v atmosferi krajše kot je življenjska doba elementarnega živega srebra.

Poznamo tudi organske spojine živega srebra, ki nastanejo v kombinaciji z ogljikom, npr. dimetil živo srebro, fenil živo srebro, etil živo srebro, metil živo srebro (CH_3Hg^+ oz. MeHg^+). Pogoste oblike metil živega srebra so halidi (CH_3HgCl – metil živosrebrov klorid). Najpogostejša oblika v naravi je metil živo srebro (MeHg^+). Večina teh spojin je v obliki kristaliničnih trdnih snovi, dimetil živo srebro pa je prozorna tekočina. Najpogostejše oblike živega srebra v naravi so: Hg^0 , HgS , HgCl_2 in MeHg^+ . Nekateri osnovni podatki o živem srebru in nekaterih najbolj značilnih spojinah so predstavljeni v tabeli 1.

Tabela 1: Nekateri osnovni podatki o živem srebru in nekaterih njegovih spojinah (Pirrone et al., 2001)

SPOJINA	TALIŠČE	VRELIŠČE	PARNI TLAK (Pa)	PROCES
Hg^0	$-39\text{ }^\circ\text{C}$	$357\text{ }^\circ\text{C}$	$0,180$ pri $20\text{ }^\circ\text{C}$	
HgCl_2	$277\text{ }^\circ\text{C}$	$303\text{ }^\circ\text{C}$	899×10^{-3} pri $20\text{ }^\circ\text{C}$	
HgO	$500\text{ }^\circ\text{C}$	-	$9,20 \times 10^{-12}$ pri $25\text{ }^\circ\text{C}$	Dekompozicija
HgS	$584\text{ }^\circ\text{C}$	-	-	Sublimacija
CH_3HgCl	$167\text{ }^\circ\text{C}$	-	$1,76$ pri $25\text{ }^\circ\text{C}$	Sublimacija
$(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$	-	$96\text{ }^\circ\text{C}$	$8,30 \times 10^{-3}$ pri $25\text{ }^\circ\text{C}$	

Nekateri mikroorganizmi lahko posamezne oblike živega srebra pretvarjajo iz ene v drugo. Posebno pozornost je potrebno posvetiti metil živemu srebru, ker se lahko vgrajuje v organizme, se tam akumulira in koncentrira. V številnih ribah in morskih oz. vodnih organizmih lahko pride do več tisočkrat višjih masnih koncentracij kot v vodi. V naravi se metil živo srebro lahko tvori v živih organizmih z biotskim procesom ali tudi brez vključitve živih organizmov (abiotski proces). Najverjetnejša je tvorba z biotskim procesom. Metil živo srebro se v glavnem ne emitira iz antropogenih virov, razen iz odlagališč ter naprav za obdelavo blata iz čistilnih naprav (UNEP, 2002; Lindberg et al., 2001; Sommar et al., 1999).

V naravnih pogojih živo srebro obstaja v naslednjih glavnih stanjih:

- kovinski hlapi in tekočina – elementarno živo srebro;
- trdno vezano v mineralih;
- v obliki ionov v raztopinah ali ioni vezani v ionske spojine (organske in anorganske soli);
- topni ionski kompleksi;
- plinaste ali raztopljene neionske organske spojine;
- vezano na anorganske ali organske delce z ionsko, elektrofilno ali lipofilno adsorpcijo.

Speciacija pomeni porazdelitev količine (masne koncentracije) posameznih zvrsti živega srebra v določenem mediju, npr. v plinu. Speciacija živega srebra v naravi igra zelo pomembno vlogo pri ugotavljanju strupenosti in izpostavljenosti živih organizmov. Med drugim lahko vpliva na:

- fizikalno razpoložljivost za izpostavljenost organizmom (npr. trdno vezane oblike se težje prenašajo v organizme),
- interni prenos v organizmu v tkivo, na katerega ima živo srebro toksičen vpliv,
- strupenost medija ali okolja,
- akumulacijo, bio-modifikacijo, detoksikacijo in izločanje iz telesa,
- bio-magnifikacijo ter nivoje v prehranski verigi (to posebej velja za metalno živo srebro).

Speciacija bistveno vpliva tudi na prenos živega srebra med elementi okolja ter na daljnosežnost prenosa. Partikularno živo srebro ter ionske oblike se v glavnem deponirajo na površino zemlje ali vode v bližini vira emisije (lokalne in regionalne razdalje), medtem ko se hlapi elementarnega živega srebra prenašajo na dolge (globalne) razdalje in prispevajo h globalnim emisijam. Speciacija je zelo pomembna za kontrolo emisij, saj nekatere spojine, kot je npr. živosrebrov klorid (HgCl_2), lažje odstranimo iz dimnega plina z adsorbenti in drugimi tehnikami čiščenja kot elementarno živo srebro.

Atmosferska kemija živega srebra je zelo zapletena in vključuje številne reakcije:

- reakcije v plinasti fazi,
- reakcije v vodni fazi (v kapljicah megle in oblakov ter v aerosolih),
- izmenjavo elementarnega in oksidiranege živega srebra med plinasto in trdno fazo,
- izmenjavo med plinasto in vodno fazo,
- izmenjavo med trdno in tekočo fazo v primeru netopnih delcev, ki jih ujamejo kapljice v megli ali oblakih.
- ali oblakih.

Procese in kemizme v atmosferi so proučevali številni avtorji, na osnovi dognanj pa so razvili številne modele za vrednotenje in simulacijo atmosferskih procesov in odlaganje živega srebra (UNEP, 2002; Pirrone et al., 2001; US EPA, 1997; AMAP/UNEP, 2008; UNEP, 2008). Tehnično poročilo AMAP/UNEP (2008) podaja v Dodatku B pregled doslej objavljenih podatkov o reakcijah živega srebra v atmosferi. Ena od težav, ki prispeva k negotovosti napovedovanja atmosferskih procesov, je nepoznavanje produktov nekaterih reakcij.

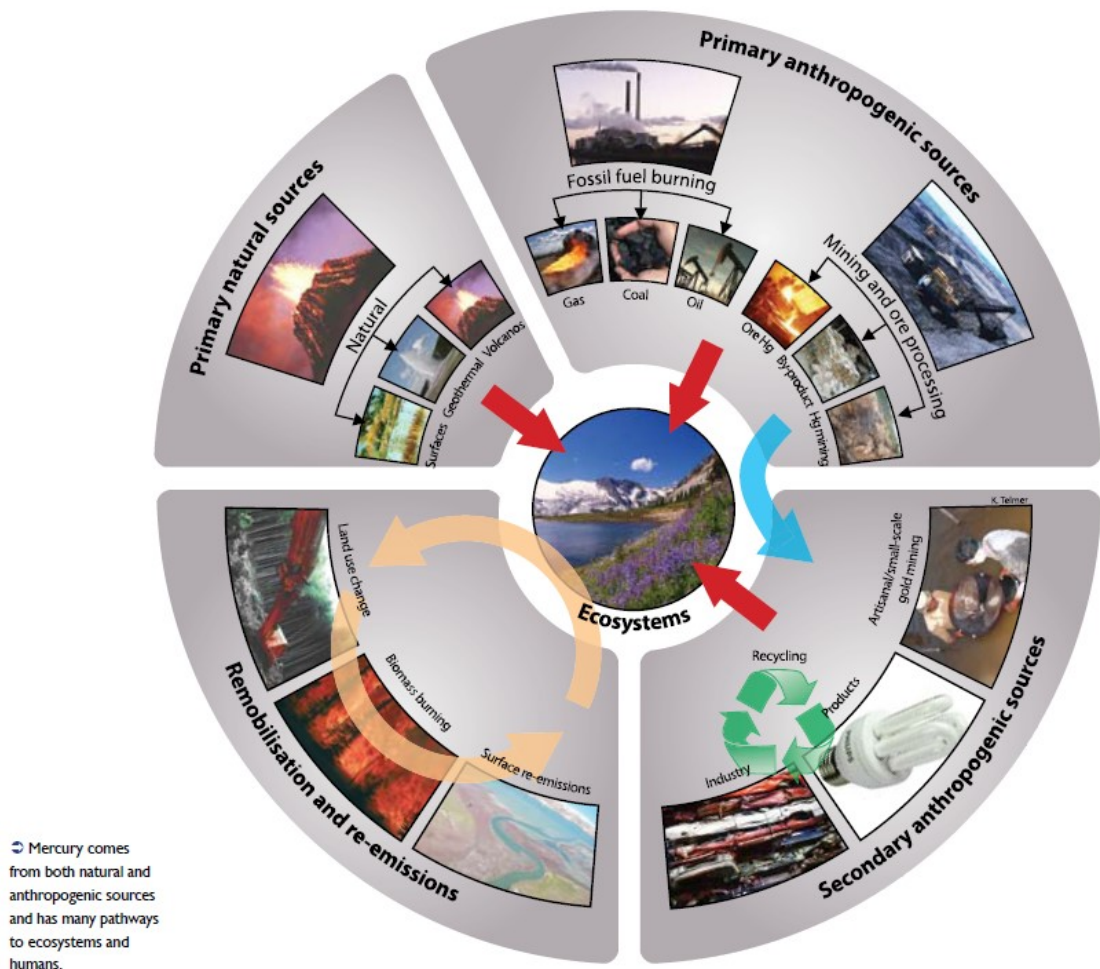
Ker je večina emisij živega srebra v zrak v elementarni plinasti obliki, je hitrost oksidacije elementarnega živega srebra bistvena za atmosfersko kemijo, ker so oksidirane spojine (npr. HgO in HgCl_2) bolj topne in se lahko vežejo v oblakih; manj hlapne (se lažje vežejo na delce) ter imajo zato večjo hitrost odlaganja. Oksidacija tako tudi pospešuje suho in mokro odlaganje. Obratno se lahko oksidirano živo srebro reducira v elementarno v atmosferskih kapljicah, kar omejuje skupno hitrost oksidacije in odlaganja. Nekatere študije določanja konstant reakcij Hg^0 in hidroksilnega radikala (OH^*) ter Hg^0 in halidnega iona v atmosferi (UNEP, 2002; Sommar et al., 2001; Ariya et al., 2002) so pokazale, da oksidacija elementarnega živega srebra poteka relativno hitro in določa atmosferski življenjski čas živega srebra, ki znaša nekaj mesecev in ne eno leto, kot je bilo predhodno mišljeno (pred tem je bilo v veljavi mnenje, da reakcija poteka večinoma v vodni fazi ter se odvija zelo počasi v plinasti fazi kot rezultat reakcije z O_3); zato je bilo potrebno nekatere modele, ki simulirajo te procese, korigirati.

V sistemu proizvodnje cementnega klinkerja je možnih veliko plinastih (g) in partikularnih (p) zvrsti živega srebra in njegovih spojin, npr. $\text{Hg}^0(\text{g})$, $\text{HgCl}_2(\text{g})$, $\text{HgCl}_2(\text{p})$, $\text{Hg}^0(\text{p})$, $\text{Hg}^{2+}(\text{p})$, $\text{HgO}(\text{p})$, $\text{HgSO}_4(\text{p})$, druge spojine halogenov s Hg. Hg lahko oksidira v peči s homogeno ali heterogeno reakcijo, najverjetneje s halogeni. Predvideva se, da je HgCl_2 najbolj favoriziran produkt oksidacije Hg^0 (Schäfer in Hoenig, 2001; Senior et al., 2003; Senior et al., 2010; Schreiber et al., 2005; VDZ, 2006a). Poleg oksidacije je potrebno obravnavati tudi druge procese, to so: izhlapevanje iz prašnih delcev trdnih snovi, kondenzacija na stenah, adsorpcija na prašnih delcih surovinske moke, absorpcija v aerosolih ali kapljicah vode, adsorpcija na vrečah filtra ali prašnih delcih, desorpcija iz prašnih delcev v plinasto obliko. Pod $200\text{ }^\circ\text{C}$ so možne tudi druge reakcije, npr. disproporcionacija Hg_2Cl_2 v Hg^0 in HgCl_2 (Awitor et al., 2000). Del živega srebra se lahko veže tudi v zapleteno mineraloško strukturo klinkerja v obliki Hg-silikatov, vendar mehanizmi in termodinamika še niso raziskani (Schreiber et al., 2005). Plinasta faza je sestavljena iz številnih spojin (NO_x , SO_2 , halogenske spojine – halidi, H_2O , kovine, nekatere organske spojine), ki so podvržene lastnim procesom in reakcijam ter lahko vplivajo ali tekmujejo z reakcijami živega srebra. Npr. hlapne snovi (Cl, SO_3 , Na, K) se vključujejo v procese kroženja (Taylor, 1997), SO_2 je vključen v kompetitivno reakcijo formacije HCl (Vosteen et al., 2008). Vsak od teh procesov in procesnih parametrov lahko vpliva na obnašanje Hg, t.j. procese kroženja, oblike Hg, učinkovitost odstranjevanja Hg iz procesa in na končno emisijo. Zato je poznavanje obnašanja Hg, njegovih oblik, procesov in reakcij bistveno za izbiro ustreznih tehnik za nadzor Hg-emisij (Schneider in Oerter, 2000; Schäfer in Hoenig, 2001; Senior et al., 2003; Schreiber et al., 2005; VDZ, 2006a; Ljubič

Mlakar et al., 200a6: Ljubič Mlakar et al., 2008; Ljubič Mlakar et al., 2009a; Ljubič Mlakar et al., 2010). Zaželene oblike so Hg^{2+} in $\text{Hg}(p)$, ki jih lažje odstranimo iz procesov.

1.1.2 Kroženje živega srebra v naravi ter procesi odlaganja

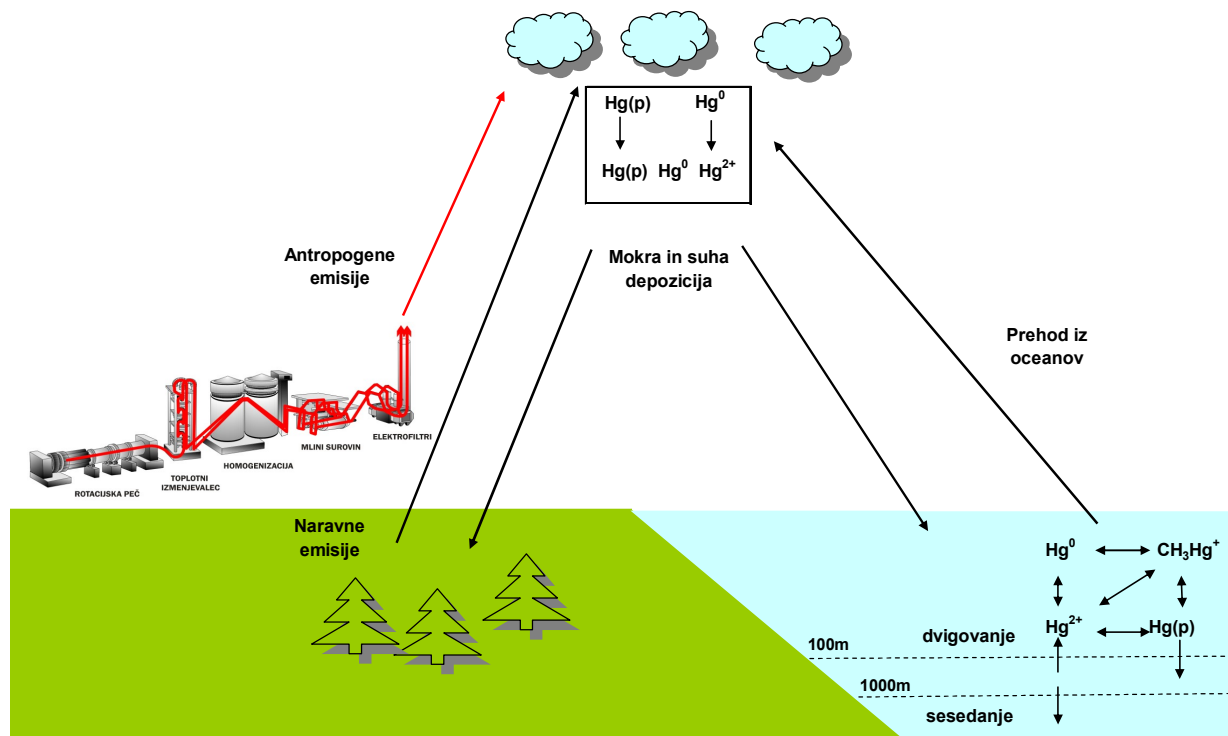
Živo srebro, ki ga v zrak emitirajo različni viri, potuje z zrakom. Z atmosferskimi procesi poteka njegovo odlaganje na zemljo, kjer se shrani ali pa prerazporedi med vodo, zemljo in zrakom. Zato je kroženje živega srebra ter njegovo prerazporejanje (izmenjava) med različnimi deli okolja zapleten pojav, ki je odvisen od velikega števila parametrov (sliki 1 in 2). V vodnem sistemu je lahko živo srebro raztopljeno ali vezano na delce. Pretvarja se lahko v metilno živo srebro. Kontaminirani sedimenti so velik rezervoar živega srebra. V zemlji ima živo srebro dolge čase bivanja in se zato lahko iz kontaminirane zemlje izloča skozi dolgo časovno obdobje, tudi skozi stoletja.



Slika 1: Prikaz, kako živo srebro iz naravnih in antropogenih virov prehaja v ekosistem in vpliva na ljudi (UNEP, 2008)

Prenosu na zelo velike razdalje je najbolj podvrženo elementarno živo srebro v atmosferi. Študija AMAP (1998) je pokazala, da so najpomembnejši viri emisij rudarske in metalurške

dejavnosti na severu Rusije ter v nekaterih predelih Evrope in Severne Amerike. Večina emisij je elementarno živo srebro, manjši del pa je ionsko (oksidirano) živo srebro. Slednje se večinoma odlaga v bližini virov z mokrim ali suhim odlaganjem v polmeru nekaj sto kilometrov od vira emisije. V omenjeni raziskavi so opazili zmanjšan obseg odlaganja v zadnjih letih zaradi zmanjševanja emisij in uporabe živega srebra, vendar so ti procesi še vedno pomembni, kar pomeni, da je vpliv globalnega kroženja živega srebra ter vpliv ozadja zelo pomemben, saj velik del globalnih emisij predstavljajo prav antropogene emisije.



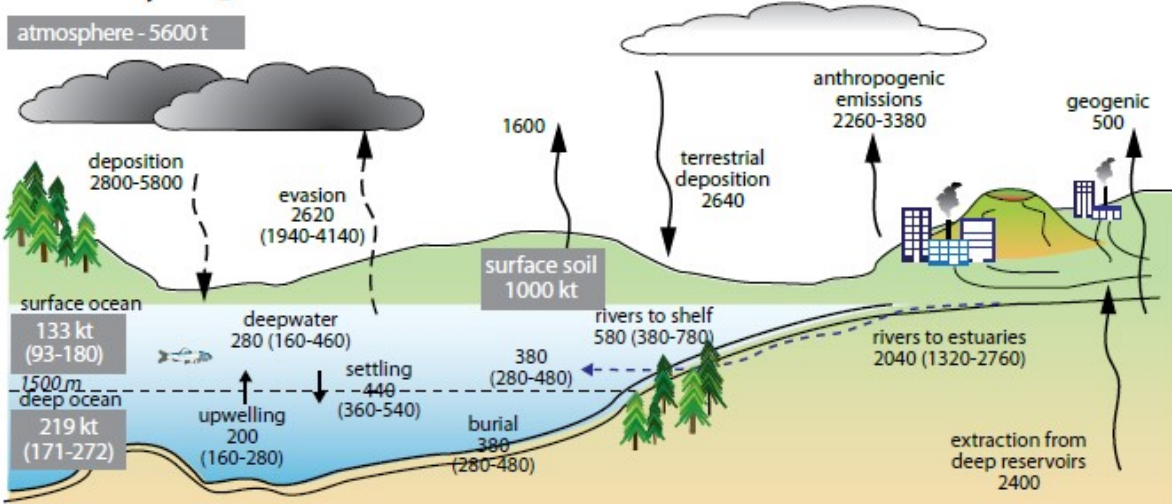
Slika 2: Prikaz kroženja živega srebra v okolju (Pojasnilo: slika je pripravljena na osnovi prikaza kroženja živega srebra v dokumentu UNEP (2002) ter prikaza procesa potovanja dimnih plinov iz peči v cementarni (Paravan, 2001)

Odlaganje živega srebra iz atmosfere na površino zemlje je lahko lokalno ali globalno. Veliko študij je potrdilo, da k masnim deležem in koncentracijam živega srebra v okolju (zrak, voda, rastline, zemlja) poleg lokalnih virov, npr. industrije, sežiganja premoga ali odpadkov, lahko prispeva tudi zastopanost živega srebra v samem ozadju, ki izhaja iz globalnega kroženja živega srebra v okolju in prispeva k obremenjenosti z živim srebrom na katerikoli lokaciji (US EPA, 1997; Pirrone et al., 2001). Ozadje pomeni masni delež ali masno koncentracijo živega srebra v okolju, ki ni posledica lokalnih emisij, ampak je permanentno prisotna zaradi procesov globalnega kroženja živega srebra. Podobno lahko tudi vsak lokalni vir prispeva h globalnim nivojem živega srebra (ozadju). Daljnosežen prenos poteka bodisi skozi atmosfero ali z oceanskimi tokovi. Antropogene aktivnosti lahko na ta način na Zemlji prerazporedijo živo srebro, ki je sicer prisotno v atmosferi, v zemlji in v vodnih ekosistemih, s zapleteno kombinacijo prenosa in pretvorb.

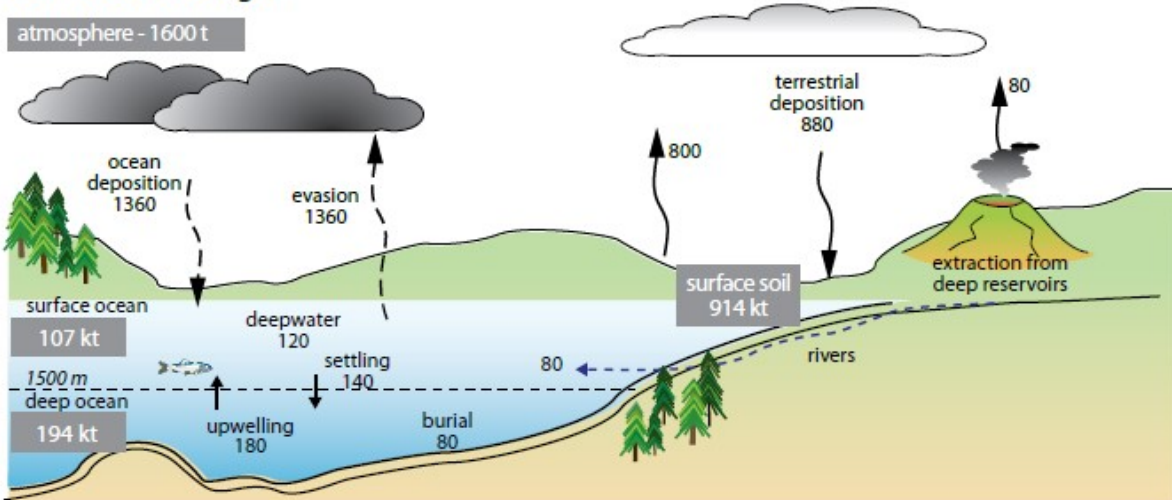
Mokro odlaganje (usedanje) je bilo prepoznano kot glavni mehanizem prenosa živega srebra iz atmosfere v vodo in na kopno. Vendar so nekatere študije pokazale, da je suho odlaganje dvovalentnega plinastega živega srebra enako pomembno ali celo pomembnejše od mokrega odlaganja, tudi v zelo vlažnih okoljih, z visoko količino padavin (UNEP, 2002; Rea et al., 2000; Rea et al., 2001; Vette et al., 2002; Landis et al., 2002). Še vedno pa se soočamo s pomanjkanjem zanesljivih metod vzorčenja suhega odlaganja Hg, ki bi ga bilo potrebno standardizirati (US EPA, 1997). Pri odlaganju v lokalnem okolju je za živo srebro, vezano na delce Hg(p), najpomembnejše mokro odlaganje, za Hg²⁺(g) sta pomembna oba procesa – mokro in suho odlaganje. Z modelom RELMAP, ki obravnava lokalno in regionalno odlaganje živega srebra v Severni Ameriki, so bile ugotovljene močne pozitivne korelacije med mokrim odlaganjem ter deleži Hg²⁺(g) in Hg(p). V tej simulaciji je bilo ugotovljeno, da 77 % mase živega srebra, ki je odloženo, izhaja iz Hg²⁺(g), 21 % iz Hg(p) in le 2 % iz Hg⁰(g) iz antropogenih emisij živega srebra (US EPA, 1997). To pomeni, da bo tudi emisija iz cementarn, ki ima višji delež oblike Hg²⁺(g), pomembno vplivala na lokalno in regionalno odlaganje živega srebra. V Severni Ameriki in Evropi so bile vzpostavljene merilne mreže za mokro odlaganje, s katerimi so preverjali simulacijske modele atmosferskega prenosa živega srebra. Podobne sisteme so vzpostavili tudi na Švedskem, kar je omogočalo spremljavo atmosferskega odlaganja (UNEP, 2002; Johansson et al., 2001).

Modele, ki opisujejo atmosfersko kroženje živega srebra v številnih regijah sveta, so razvijali več desetletij in sedaj obstaja cela vrsta modelov, ki opisujejo kroženje, prenos in odlaganje ter simulirajo spremembe v primeru spremenjenih emisijskih virov živega srebra. Najnovejši pregled modelov je zajet v zadnjem poročilu AMAP/UNEP (2008). V primerih, ko so ujemanja modelnih simulacij z realnimi meritvami slaba, modele s ponovitvami izračunov (iteracijami) popravljajo do doseganja ustrezne učinkovitosti. Obstaja vrsta globalnih modelov oz. modelov za poloblo, regionalnih modelov za Severno Ameriko, Rusijo in Evropo. Modeli so zasnovani na različnih pristopih – od enostavnih (modeli škatle – v angleščini »box-models«), do zahtevnih disperzijskih modelov. Nekateri modeli temeljijo na prikazih masnih bilanc (npr. UNEP, 2002; Mason et al., 1994; UNEP, 2008). Na sliki 3 je predstavljena masna bilanca globalnega kroženja živega srebra, izračunana z »box« modelom (UNEP, 2008). V združenem projektu med EMEP in AMAP je bil razvit model za Severno poloblo (UNEP, 2002; Travnikov in Ryaboshapko, 2002), ki je omogočil izračun, da je plinasto živo srebro enakomerno razporejeno na severni polobli, medtem ko je odlaganje zelo različno (za faktor 2) v industrijskih in naravnih predelih. Najbolj onesnaženi deli so: Severna Azija, Vzhodna Severna Amerika in Evropa.

Present-day budget



Pre-industrial budget



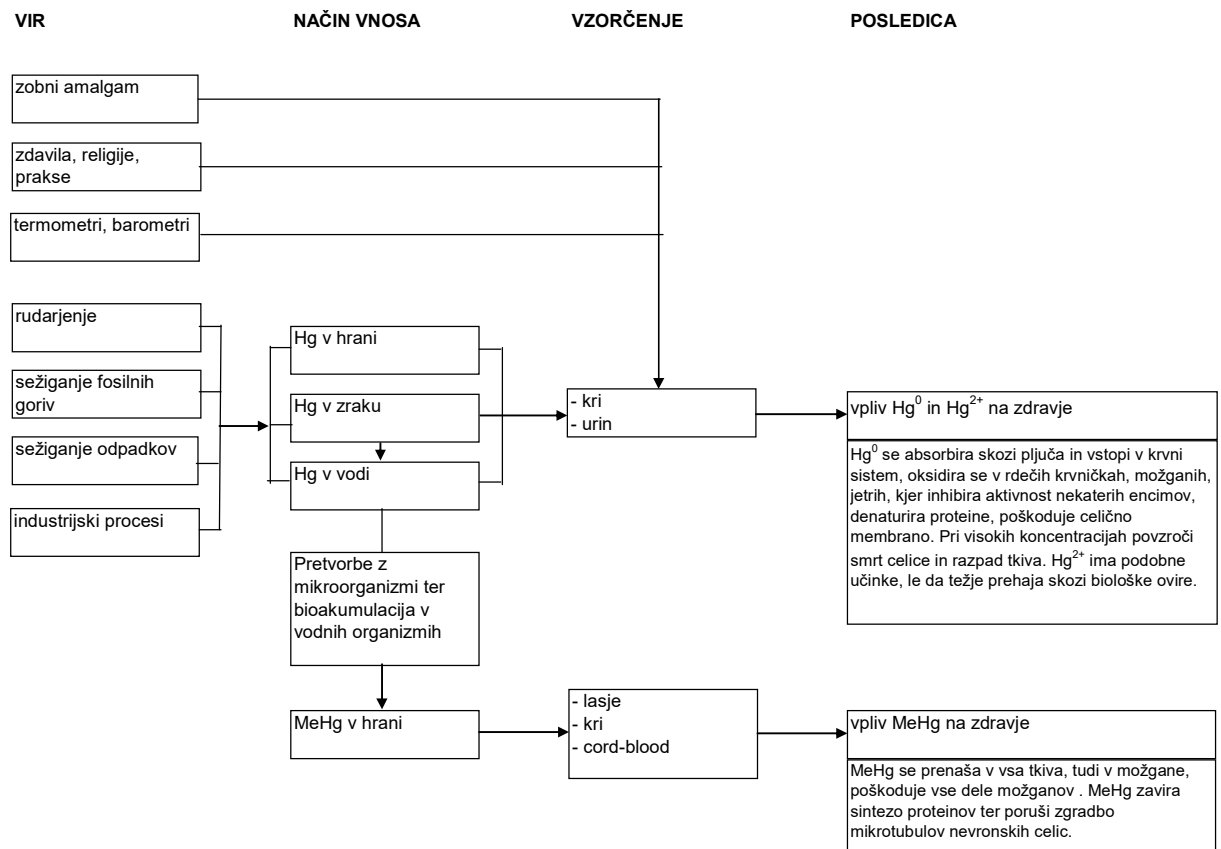
Slika 3: Prikaz masne bilance globalnega kroženja živega srebra v predindustrijski dobi ter v sedanosti, izračunane z »box« modelom (UNEP, 2008).

Tudi za razpršitev emisije v zraku ter odlaganje v lokalnem okolju so bili razviti mnogi modeli, vendar obstajajo pri modeliranju številne omejitve, posebno na zelo razgibanih terenih, ki so povezani s precejšnjo negotovostjo napovedovanja. Poleg različnih parametrov, kot so npr. višina dimnika, temperatura plina, meteorološki parametri (veter, padavine, temperature) in značilnosti terena, sta razpršitev in odlaganje živega srebra tudi v lokalnem okolju zelo odvisni od emitirane oblike Hg (Russel Bullock et al., 1998). V skladu s slovensko in evropsko zakonodajo so za modeliranje razpršitve emisij v zraku predpisani tako imenovani disperzijski modeli, npr. Lagrangeov model (Russel Bullock et al., 1998; »Uredba o emisiji snovi v zrak iz nepremičnih virov onesnaževanja (Ur.l. RS št. 31/07, 70/08, 61/09)«).

1.1.3 Vpliv povišanih vsebnosti živega srebra na ekosisteme ter njegova strupenost

Nekateri ekosistemi in organizmi so posebej občutljivi na povečane koncentracije živega srebra v okolju. Takšni so predatorji v vodnih prehranjevalnih verigah, kot so na primer ptice in sesalci, ki se prehranjujejo z ribami. Ravno tako so posebej ranljivi arktični ekosistemi, močvirja, tropski ekosistemi ter kolonije mikrobov. Vendar vpliv živega srebra ni omejen le na ta območja, ampak se kaže tudi v različnih predelih sveta, posebno tam, kjer v prehrani prevladuje morska hrana. Višanje vodnih gladin zaradi globalnih klimatskih razmer ima lahko vpliv na povečano metilacijo živega srebra ter akumulacijo v ribah (UNEP, 2002; Pirrone et al., 2001).

Strupenost živega srebra je odvisna od kemijske oblike, načina izpostavljenosti, mase in občutljivosti izpostavljenih oseb. Živo srebro lahko v organizem vstopa na različne načine in v odvisnosti od njegove oblike, kot prikazuje slika 4.



Slika 4: Prikaz vstopa različnih oblik živega srebra v organizem ter vplivov na zdravje (viri: WHO, 2008; WHO/UNEP, 2008)

V nadaljevanju so navedeni nekateri najpomembnejši poudarki iz dokumenta US EPA (1997). Ljudje so v glavnem izpostavljeni metil živemu srebru, ki vstopa v organizem s prehranjevanjem z ribami. Skoraj vsi ljudje imajo v tkivu vsaj sledove metilnega živega srebra. Pri fetusih in otrocih strupenost vpliva na nevrolški razvoj. Izpostavljenost metil

živemu srebru v maternici preko materinega uživanja rib in školjk lahko vpliva na razvoj otrokovih možganov in živčnega sistema. Pri otrocih, ki so bili v času nosečnosti izpostavljeni živemu srebru, so opazili vplive na kognitivno mišljenje, spomin, pozornost, fino motoriko in prostorsko predstavo. Simptomi zastrupitve z metil živim srebrom lahko poleg zgoraj naštetih vključujejo: motenje perifernega vida, motenje čutil (občutek zbadanja, običajno v rokah, stopalih in okrog ustnic), pomanjkanje koordinacije gibanja, motnje govora in sluha ter mišično šibkost.

Elementarno (kovinsko) živo srebro vpliva na zdravje z vdihavanjem hlapov in absorpcijo skozi pljuča. Do izpostavljenosti lahko pride, ko se elementarno živo srebro sprošča v zrak ali ko se sprostijo iz proizvodov, ki ga vsebujejo, posebno v slabo prezračenih prostorih. Simptomi zastrupitve so: tresavica, emocionalne spremembe (npr. menjava razpoloženja), občutljivost, nervoza, prevelika plašnost, nespečnost, nevromuskularne spremembe (npr. šibkost, mišična atrofija, trzanje, glavobol, motenje čutil, spremembe v odzivnosti živcev, pomanjkanje storilnosti pri testih kognitivnih funkcij). Večja izpostavljenost lahko vpliva na ledvice, povzroča motnje dihanja in tudi smrt.

Visoka izpostavljenost anorganskim spojinam živega srebra lahko povzroči okvaro prebavnega trakta, živčnega sistema in ledvic. Oboje, organske in anorganske spojine, se absorbirajo skozi prebavni trakt. Organsko vezano živo srebro se po zaužitju lažje absorbira kot anorgansko. Simptomi visoke izpostavljenosti anorganskemu živemu srebru so: kožni izpuščaj in dermatitis, menjava razpoloženja, izguba spomina, mišična šibkost.

1.2 Emisije živega srebra iz naravnih in antropogenih virov

Emisije živega srebra v atmosfero iz naravnih virov povzročajo: izbruhi vulkanov in geotermalne aktivnosti, izhlapevanje iz vodnih in zemeljskih površin, prehajanje živega srebra iz kamnin, zemljin in vegetacije v atmosfero zaradi vremenskih procesov ter sproščanje iz vegetacije (izgorevanje biomase) zaradi požarov v gozdovih (Pirrone et al., 2008).

Vira pridobivanja živega srebra iz naravnih surovin sta cinabaritna ruda (HgS) ter naravno živorodno živo srebro (Hg⁰), ki sta s tektonskimi premiki v preteklosti postala del zemeljske skorje. Nekatera območja na zemlji so še posebej bogata z živim srebrom. To so: zahodni del severne in južne Amerike, Mediteranska regija ter srednji in vzhodni del Azije in Avstralije. Največji rudniki živega srebra na svetu so (bili): Almaden v Španiji, Idrija v Sloveniji, Mt. Amiata v Italiji ter Nikitovka v Rusiji. Idrija je drugi največji rudnik po obsegu, ki je začel delovati v zadnjem desetletju 15. stoletja, zapirati pa so ga začeli v 80. letih 20. stoletja. V okrog 500 letih delovanja so v rudniku izkopali okrog 12 700 000 t rude ter iz nje pridobili okrog 145 000 t živega srebra (Cigale et al., 2007).

Glavni antropogeni viri emisij živega srebra (Pirrone et al., 2001; UNEP, 2002; Pirone et al., 2008; Pacyna et al., 2006b; AMAP/UNEP, 2008; Pacyna et al., 2009) so:

- *Emisije, ki nastanejo s sprostitvijo živega srebra prisotnega v materialih:*
 - sežig fosilnih goriv (premog, nafta),
 - **proizvodnja cementa,**
 - rudarstvo in metalurške aktivnosti.
- *Emisije iz ekstrakcije in uporabe živega srebra:*
 - rudniki živega srebra,
 - manjši rudniki zlata,
 - klor-alkalna proizvodnja,
 - uporaba fluorescenčnih svetilk, instrumentov, zobni amalgam,
 - proizvodnja različnih proizvodov (termometri, manometri, stikala).
- *Emisije zaradi predelave odpadkov in kremiranja:*
 - sežigalnice odpadkov,
 - odlagališča,
 - krematoriji,
 - pokopališča (izpusti v zemljo).

V zadnjih dvajsetih letih je več avtorjev pripravilo pregledne zbirke podatkov o globalnih in regionalnih emisijah živega srebra iz naravnih in antropogenih virov (Pirrone et al., 2001; UNEP, 2002; Pirone et al., 2008; Pacyna et al., 2006a; Pacyna et al. 2006b; AMAP/UNEP, 2008; Pacyna et al., 2009; Munthe et al., 2010).

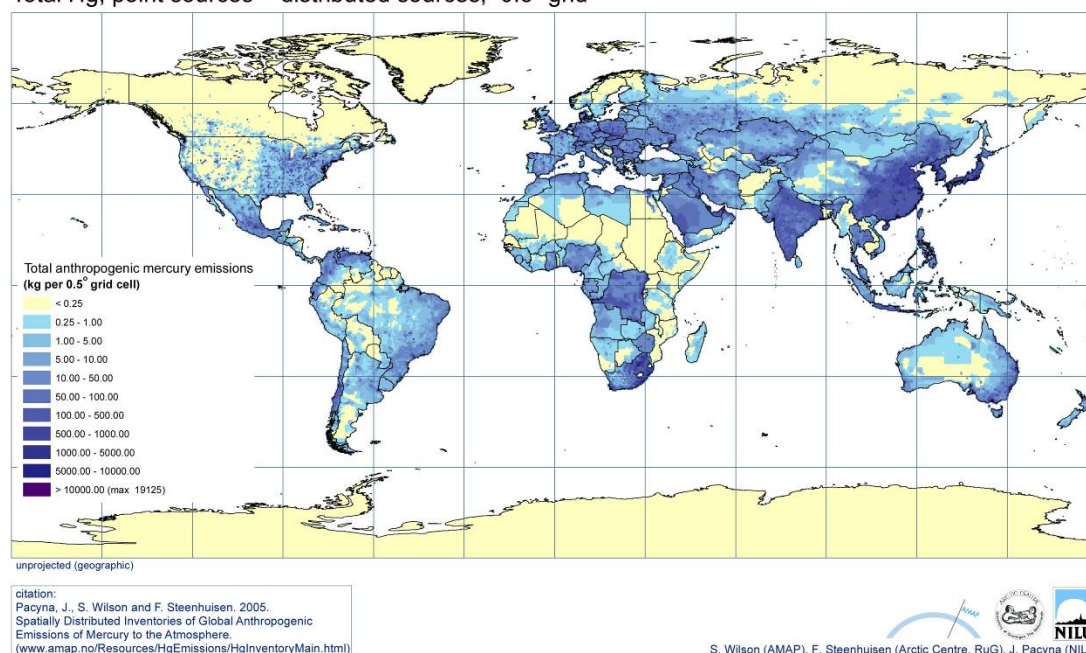
V dokumentu »*Ambient air pollution by mercury (Hg): Position paper*« (Pirrone et al., 2001) so zbrani podatki o emisijah živega srebra iz različnih virov. Opisane so tudi takrat znane tehnike zmanjševanja emisij živega srebra, sistemi čiščenja dimnih plinov, metode merjenja živega srebra ter modeli za simulacijo atmosferskih procesov. Podana je ocena, da je okrog 60 % antropogenih emisij živega srebra v Evropi v obliki plinastega elementarnega živega srebra, 30 % v obliki plinastega dvovalentnega živega srebra ter 10 % v obliki partikularnega živega srebra. Izjema so le nekateri procesi, ki emitirajo večji delež dvovalentnega živega srebra, npr. sežigalnice in cementarne (US EPA, 1997; AMAP, 1998). Zbirni pregled globalnih emisij živega srebra na osnovi vseh razpoložljivih podatkov iz leta 2000 sta podala Pacyna et al. (2006b) in Pirrone et al. (2008) v dokumentu »*Global mercury emissions to the atmosphere from natural and anthropogenic sources*«. Podatki o globalnih emisijah živega srebra so prikazani v tabeli 2. Na sliki 5 je predstavljen prostorski prikaz antropogenih emisij živega srebra v letu 2000 (Pacyna et al. 2005).

Tabela 2: Celotne globalne emisije živega srebra glede na vire emisij (Pirrone et al., 2008, str. 29)

Regija	Emisija Hg v zrak (t/a)	Referenčno leto	Referenca
Naravni viri:			
Oceani	2682	2008	Mason, 2008
Jezera	96	2008	Mason, 2008
Gozdovi (požari)	342	2008	Mason, 2008
Tundre/travnate površine/savane/nizko rastje	448	2008	Mason, 2008
Puščave, površine, bogate s kovinami, območja brez vegetacije	546	2008	Mason, 2008
Poljedelska območja	128	2008	Mason, 2008
Sproščanje v zrak po dogodkih, kjer se Hg lahko sprosti kot posledica zgodovinskih antropogenih aktivnosti (npr. rudarjenja v preteklosti)	200	2008	Mason, 2008
Sežiganje biomase	675	2008	Friedli et al., 2008
Vulkani in geotermična območja	90	2008	Mason, 2008
Skupaj (Naravni viri)	5207		
Antropogeni viri:			
Sežiganje premoga in nafte	1422	2000	Pacyna et al., 2006b
Proizvodnja surovega železa in jekla	31	2000	Pacyna et al., 2006b
Proizvodnje kovin brez železa	156	2007	USGS, 2004
Proizvodnja kavstične sode	65	2000	Pacyna et al., 2006b
Proizvodnja cementa	140	2000	Pacyna et al., 2006b
Požari na ležiščih premoga	6	2007	Pirrone et al., 2008
Odlaganje odpadkov	166	2007	Pirrone et al., 2008
Proizvodnja živega srebra	50	2007	Pirrone et al., 2008
Pridobivanje zlata v rudarski obrti	400	2007	Telmer in Veiga, 2008
Drugo	65	2007	Pirrone et al., 2008
Skupaj (antropogeni viri)	2503		
Skupaj (naravni + antropogeni viri)	7710		

Spatially Distributed Inventories of Global Anthropogenic Emissions of Mercury to the Atmosphere, 2000

Total Hg, point sources + distributed sources, 0.5° grid



Slika 5: Prostorska razporeditev mase globalnih emisij živega srebra v letu 2000 (Pacyna et al., 2005, <http://amap.no/resources/Hgemissions/Hginventorymain.html>)

Ocenjeno je bilo (Pirrone et al., 2008, tabela 2), da naravni viri (oceani, površinske vode, kamnine, površinska zemlja in vegetacija, vulkani ter sežiganje biomase) sprostijo okrog 5207 t/a živega srebra. Od tega največji del prihaja iz oceanov (približno polovica). Antropogeni viri pa sprostijo okrog 2503 t/a (termoelektrarne 1422 t/a, majhni rudniki zlata (rudarska obrt) 400 t/a, odlaganje odpadkov 166 t/a, kovinska proizvodnja brez proizvodnje železa 156 t/a ter cementarne 140 t/a). Emisije iz cementarn (referenčno leto 2000) glede na te podatke predstavljajo okrog 5,6 % celokupnih emisij iz globalnih antropogenih virov.

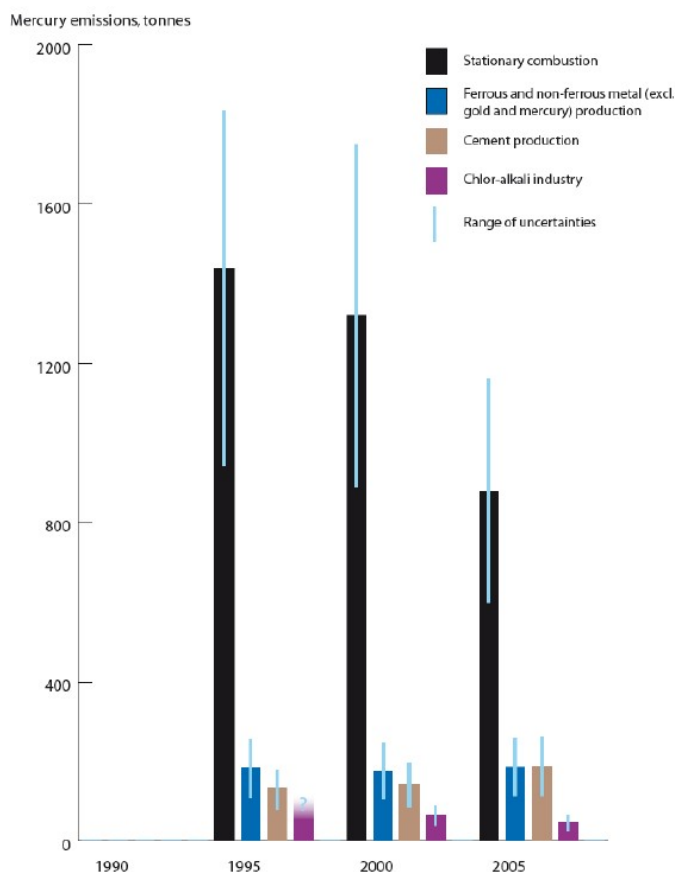
V poročilu AMAP/UNEP (2008) je podan novejši pregled emisij živega srebra po posameznih celinah in globalno, ki se nanaša na referenčno leto 2005. Najnovejši podatki za leto 2005 so predstavljeni dokumentu Munthe et al. (2010) imenovanem »*UNEP Paragraph 29 study*«, ki med drugim povzema in dopolnjuje oceno iz poročila AMAP/UNEP (2008) in zajema tudi podatke iz Pacyna et al. (2009). Podatki o antropogenih globalnih emisijah Hg v letu 2005 so predstavljeni v tabeli 3. Slika 6 pa prikazuje emisije živega srebra iz nekaterih najpomembnejših antropogenih virov v letih 1995, 2000 in 2005. Ocenjeno je bilo, da večji del emisij živega srebra poteka skozi emisije v atmosfero (okrog 6.000 t/a) in le majhen del prihaja skozi vodne vire (okrog 600 t/a). Največje emisije prihajajo iz azijske celine zaradi razvijajoče se industrializacije.

Tabela 3: Ocena globalnih antropogenih emisij živega srebra v letu 2005 v t/a (Munthe et al., 2010, str. 10)

VIR	Antropogene emisije v letu 2005* (t)	Masni delež (%)
Sežiganje premoga v termoelektrarnah ter industrijskih boilerjih	498	26
Proizvodnja kovinskih materialov (brez železa)	132	7
Proizvodnja zlata na veliko	111	6
Proizvodnja cementa	189	10
Sežigalnice odpadkov	42	2
Ogrevanje domov in druge kurilne naprave	382	20
Proizvodnja surovega železa in jekla	61	3
Proizvodnja živega srebra	93	0,5
Pridobivanje zlata v rudarski obrti in manjši proizvajalci zlata	323	17
Klor-alkalna proizvodnja	47	2
Drugi odpadki	74	4
Zobni amalgam** (kremiranje)	27	1
Drugo	26	1
Celotne antropogene emisije	1921	

* najboljša ocena iz AMAP/UNEP (2008) za razpravo o negotovosti

** ne vključuje drugih emisij iz proizvodnje, manipulacije in odlaganja zobnega amalgama



Slika 6: Primerjava antropogenih emisij v zrak iz različnih sektorjev v letih 1995, 2000 in 2005 (AMAP/UNEP, 2008, str. 54)

Na osnovi zadnjih razpoložljivih podatkov je razvidno, da je delež globalnih emisij živega srebra iz cementarn v letu 2005 narasel iz 140 t/a v letu 2000 na 189 t/a in je predstavljal že okrog 10 % globalnih antropogenih emisij, ki so skupno znašale 1921 ton.

Podatke o antropogenih emisijah živega srebra v Evropi v letu 2000 je podal Pacyna et al. (2006a). Ravno tako te podatke povzema poročilo Pirrone et al. (2008). Prikazani so v tabeli 4.

Tabela 4: Antropogene emisije živega srebra v Evropi (brez Rusije) v letu 2000 v t/a (Pirrone et al., 2008, str. 22; izhaja iz reference Pacyna et al., 2006a)

	Vir	Hg (t/a)
Sežiganje premoga	Termoelektrarne	63,5
	Toplota za ogrevanje hiš	48,7
Sežiganje nafte		1,7
Proizvodnja cementa		30,2
Proizvodnja kovin	Svinec	7,6
	Cink	7,8
	Železo in jeklo	12,5
Kavstična soda		40,4
Odlaganje odpadkov		11,6
Drugo		15,3
Skupaj		239,3

V letu 2000 so emisije iz cementarn predstavljale okrog 12,6 % emisij iz vseh virov v Evropi brez Rusije (tabela 4).

Letna emisija Hg v Salonitu Anhovo je bila ocenjena na povprečno 10 kg v letu 2006 na osnovi meritev v tej študiji ter na maksimalno 24 kg Hg na leto na osnovi vseh meritev v okviru študije ter rednih meritev v okviru obratovalnega monitoringa. Ocena maksimalne emisije temelji tudi na možnosti, da bi se iz emitiral ves Hg iz surovin in goriv brez tistega Hg, ki se vgradi v klinker. V Sloveniji je bila skupna emisija v letu 2005 ocenjena na 413,8 kg (AMAP/UNEP, 2008), od tega pa je bila podana emisija iz cementarn 17,6 kg. Iz tega lahko zaključimo, da bi bil delež obeh cementarn 4,3 % ter delež cementarne Salonit Anhovo 2,3 % v skupnih antropogenih emisijah živega srebra v Sloveniji.

S podatki o emisijah Hg iz posameznih virov lahko ocenjujemo prispevke posameznih dejavnosti ter napovedujemo emisije živega srebra v prihodnosti, vendar je podatke težko pridobiti in običajno nastajajo z velikim časovnim zamikom. Pacyna et al. (2006a, 2009) je podal napovedi emisij Hg iz antropogenih virov v Evropi in na globalnem nivoju do leta 2020 na osnovi različnih scenarijev. Vsi scenariji napovedujejo dodatno povečanje antropogenih emisij, še posebej na azijski celini.

Področja, na katerih bo v bodoče potrebno izvajati aktivnosti z namenom zmanjševanja globalnega onesnaženja z živim srebrom so zlasti (AMAP/UNEP, 2008; Munthe et al., 2010): izboljšani programi monitoringa za posamezne vire emisij (poročilo na tem mestu poročilo omenja tudi cementarne), uvedba meritev živega srebra pred in za čistilnimi napravami, dopolnjevanje in izboljšanje podatkov o masnih deležih živega srebra v surovinah, odpadkih in gorivih, uvedba meritev speciacije živega srebra v emisijah. Med pomembna področja, kjer je potrebno poznavanje problematike živega srebra poglobiti, so uvrščene tudi cementarne.

Iz slike 6 ter tabel 2–4 je razvidno, da so emisije živega srebra iz cementarn zelo pomembne in se v nasprotju s celotnimi antropogenimi emisijami ter emisijami iz nekaterih drugih dejavnosti (stacionarne sežigalne naprave, klor-alkalna proizvodnja, kovinska industrija) z leti povečujejo (slika 6), kar je lahko povezano npr. z naraščajočo svetovno proizvodnjo cementov, zelo verjetno pa tudi z izboljševanjem podatkov o emisijah v zadnjih obdobjih. Ocene antropogenih emisij iz različnih dejavnosti večkrat temeljijo le na omejenih podatkih o emisijah ter jih avtorji ocenjujejo na osnovi ocenjenih emisijskih faktorjev, zato lahko precej odstopajo od realnega stanja. Negotovost za podatke o emisijah živega srebra iz cementarn je bila ocenjena na 30 % (AMAP/UNEP, 2008). Z leti se količina in zanesljivost podatkov povečujeta, zato se ocene izboljšujejo. Študije, kot je pričujoča, lahko prispevajo podatke glede emisij Hg iz cementarn, ki pomagajo pri ocenjevanju emisijskih faktorjev ter s tem pripomorejo h kvaliteti ocenjevanja in napovedovanja emisij.

1.3 Živo srebro v cementni industriji

V proizvodnji cementnega klinkerja nastane specifično obnašanje živega srebra zaradi protitoka materialov in plinov, povratnega toka filterkega prahu v proces, ki je po svoji naravi visokotemperaturnen ter večstopenjski, kar tudi povzroča kroženje Hg znotraj procesa proizvodnje. Živo srebro vstopa v proces s surovinami in gorivi in se transformira v plinaste oblike pri temperaturah od 200 °C do 700 °C (Bhatty, 1995; Taylor, 1997). Zaradi specifičnih pogojev je cementna proizvodnja bolj zapletena kot na primer termoelektrarne na premog ali sežigalnice. Proizvodni proces je sestavljen iz številnih faz, notranjih sistemov skladiščenja laporne moke ter povratnega toka filterkega prahu v laporno moko. Surovine in goriva vstopajo v proces na različnih mestih. Vse to povzroča nastanek krogotokov živega srebra. Proces poteka v oksidacijski atmosferi s presežkom kisika v območju 3 % – 15 % v smeri od gorilnika do izpusta dimnih plinov. Temperatura v procesu narašča v smeri toka surovin ter nasprotno od toka dimnih plinov.

Glavne emisije iz proizvodnje cementa so povezane s cementarsko pečjo in nastanejo pri fizikalnih in kemijskih reakcijah surovin med pečenjem ter pri sežigu goriv. Protitok materiala z dimnimi plini močno vpliva na emisije. Fino zmlat material ima zelo visoko adsorpcijsko sposobnost in zato nase veže številne snovi, ki bi sistem sicer zapuščale z dimnimi plini. Po kalcinaciji ima material tudi visoko alkalnost (CaO) in ima zato še posebej visoko adsorpcijsko sposobnost za kisle pline, kot so HCl, HF in SO₂. Glavne emisije iz cementarske peči so (European Commission, 2001; European Commission, 2010):

- dušikovi oksidi NO_x,
- SO₂,
- prah,
- ogljikovi oksidi (CO₂, CO),
- TOC (totalni organski ogljik),
- PCDD/PCDF (dioksini in furani),
- kovine: ki jih lahko glede na njihovo hlapnost pri obratovalnih temperaturah razdelimo v tri skupine:
 - nehlapne: Ba, Be, Cr, As, Ni, V, Al, Ti, Ca, Fe, Mn, Cu, Ag,
 - hlapne: Sb, Cd, Pb, Se, Zn, K, Na,
 - lahkohlapne: Hg, Tl.

Poleg emisij iz peči, nastopa v cementarni še vrsta emisij prahu iz drugih filtrov instaliranih na napravah cementarne, ki niso povezani z vročim delom procesa. To so npr. mlini cementa, naprave za pakiranje in silosi. Nastajajo pa tudi različne razpršene emisije prahu, ki izvirajo npr. iz prometa, kamnoloma in manipulacije materialov na prostem. Ta vrsta emisij lahko v okolje sprošča predvsem prašne delce in nekatere elemente, ki so v teh delcih vsebovani.

Živo srebro spada v skupino lahko hlapnih kovin (poleg Tl). Od hlapnosti je odvisno obnašanje kovin v procesu žganja klinkerja. Nehlapne kovine ostanejo v procesu in sistem

zapuščajo vgrajene v klinker. Polhlapne kovine delno prehajajo v plinasto fazo pri temperaturi sintranja in nato kondenzirajo na surovinah v hladnejšem delu sistema peči. Hlapne kovine (Hg, Tl) kondenzirajo na delcih surovine pri nižjih temperaturah in potencialno tvorijo interni ali eksterni tokokrog, če se ne emitirajo z dimnimi plini peči. Interni tokokrog lahkohlapnih spojin teh kovin se tvori, ko le-te reagirajo s kalcinirano vstopno surovino (moko) ali ko se izločajo na vhodni surovini v hladnih področjih kalcinacijske komore, v predgrelniku (izmenjevalniku toplote) ali v sušilnih predelih (napravah). Lahkohlapne kovine tvorijo tudi eksterni krogotok, ko se prah skupaj s kondenziranimi hlapnimi spojinami izloči iz dimnega plina v prašnih separatorjih in se nato vrača v surovinsko moko (European Commission, 2001 in 2010). Podobno so v procesu proizvodnje cementnega klinkerja vzpostavljeni tudi tokokrogi živega srebra. Glavna sta interni in eksterni tokokrog (Bhatty, 1995; Schneider in Oerter, 2000, European Commission, 2001; European Commission, 2010; Schäfer in Hoenig, 2001).

Živo srebro v dimnih plinih, ki je vezano na delce, se večinoma odstrani s prašnimi filtri in se nato kot filterski prah vrača v laporno moko (surovino, ki vstopa v peč). Preostanek se emitira skozi izpust dimnih plinov v zrak. Značilnost cementarn je, da imajo sorazmerno visok delež plinastega reaktivnega živega srebra $Hg^{2+}(g)$ v emitiranem plinu (Bhatty, 1995; Schneider in Oerter, 2000; Schäfer in Hoenig, 2001; VDZ, 2006a; Ljubič Mlakar et al., 2008; Ljubič Mlakar et al., 2009; Ljubič Mlakar et al., 2010), kar lahko prispeva k pomembnemu delu lokalnega in regionalnega odlaganja (US EPA, 1997; Balarama et al., 2004). Razmerje med reaktivno in elementarno obliko živega srebra je odvisno od operativnih režimov, procesnih parametrov in povratnega toka filterskega prahu v proces (Bhatty, 1995; Schneider in Oerter, 2000; Schäfer in Hoenig, 2001; VDZ, 2006a; Ljubič Mlakar et al., 2008; Ljubič Mlakar et al., 2009; Ljubič Mlakar et al., 2010).

Nekateri avtorji (Fukuzaki et al., 1986; Weisweiler in Keller, 1992; Bhatty, 1995; Taylor, 1997; Schneider in Oerter, 2000; Schäfer in Hoenig, 2001; Johansen in Hawkins, 2003; Senior et al., 2003; Schreiber et al., 2005; VDZ, 2006a; Ljubič Mlakar et al., 2006a, Ljubič Mlakar et al., 2008; Ljubič Mlakar et al., 2009a; Ljubič Mlakar et al., 2010) opisujejo metode meritev emisij živega srebra, vplive procesnih parametrov in režimov obratovanja na emisije, kroženje živega srebra ter njegove masne bilance, oblike živega srebra v emitiranem plinu in tehnike odstranjevanja emisij. Vendar obnašanje živega srebra znotraj procesa proizvodnje cementa še ni povsem raziskano, ravno tako je bilo kroženje opisano le na načelni ravni in ne podkrepjeno z meritvami. Nekatere ugotovitve raziskav drugih procesov lahko uporabimo tudi za cementno industrijo (Ariya et al., 2002; Khalizov et al., 2003; Pal in Ariya, 2004; Yoshiie in Naruse, 2008; Vosteen et al., 2008), na primer informacije o hitrostih reakcij živega srebra in konstantah reakcij pri visokih temperaturah, ugotovljene z laboratorijskimi eksperimenti ali teoretičnimi izračuni ter informacije o tem, katere reakcije s halogeni so prednostne.

Obnašanje in procesi živega srebra v proizvodnji cementa še vedno niso povsem razjasnjeni in po našem poznavanju obstaja o živem srebru v cementarnah ter emisijah iz cementarn le omejeno število publikacij. Prav tako ni specifičnih študij o kemiji in kinetiki Hg-reakcij v cementarnah in le nekaj je del, ki se ukvarjajo s kontaminacijo in prostorsko

porazdelitvijo okolice zaradi emisij Hg iz cementarn (Fukuzaki et al., 1986; Jalkanen et al., 2000; Johansen in Hawkins, 2003; Branquinho et al., 2008). Vsaka cementarna je tudi posebna zaradi specifik uporabljenih tehnologij in materialov.

V cementarnah narašča uporaba alternativnih goriv in surovin, npr. odpadna olja, iz trdnih odpadkov pripravljena goriva (SRF), mulji s čistilnih naprav. V nekaterih materialih je lahko znatna količina živega srebra, kar pomeni tudi zelo pomemben vpliv na masno bilanco živega srebra v procesu ter na emisijo. Poznavanje masnih tokov živega srebra, prispevka posameznih komponent ter emisijskih faktorjev je lahko zelo pomembno za regulacijo emisij živega srebra s primerno izbiro goriv in drugih materialov ter izbiro tehnik za zmanjševanje emisij živega srebra. Izpeljava masnih bilanc (Raynolds et al., 2007) lahko vodi do boljšega razumevanja procesov živega srebra ter procesov njegovega kroženja.

Masne bilance živega srebra v procesu proizvodnje cementnega klinkerja so nekateri avtorji že izračunali, vendar so večinoma dobili razliko med vhodi in izhodi, ker se je v masnih bilancah pojavil primanjkljaj na strani izhodov (Weisweiler in Keller, 1992; Johansen in Hawkins, 2003; Senior et al., 2003; Schreiber et al., 2005). To se je pokazalo za precej tipičen pojav v cementarnah. Samo v nekaterih primerih je prišlo do boljšega ujemanja med vhodi in izhodi (Fukuzaki et al., 1986; Schäfer in Hoenig, 2001). Schäfer in Hoenig sta proučevala tudi vplive obratovalnih pogojev (načina obratovanja, temperature) na emisijo, merjeno s kontinuirnim merilnikom Hg ter na vzpostavitev stabilnega stanja. Kontinuirane meritve imajo prednost, da zajamejo celotno variabilnost, ki lahko pri posameznih meritvah ostane skrita in zato povzroča napako pri izračunu masne bilance.

Senior (2007) je na srečanju MEC5 predstavila začasen začetni model živega srebra v cementarni na osnovi modela za termoelektrarne, leta 2010 pa je objavila članek o začetnem modeliranju živega srebra v cementarni (Senior, 2007; Senior et al., 2010). Model je temeljil na izvedbi trajnih meritev emisij ter na podatkih o procesu. Predpostavljeni so bili mehanizmi prehodov živega srebra med plinasto in trdno fazo v posameznih fazah procesa ter določeni časovni zamiki. Model je napovedal oscilacije v emisiji ter v masnih deležih Hg v filtrskem prahu pri obratovanju s povratnim tokom filtrskega prahu v proces ali brez tega toka. Napovedane masne koncentracije so bile nekoliko višje od izmerjenih. Obenem je model napovedal čase, v katerih se pri nekem režimu obratovanja vzpostavi stabilno stanje. To je bila prva objava o modeliranju živega srebra v cementarni. Področje modeliranja v cementarnah se je šele začelo razvijati.

1.4 Tehnike zmanjševanja emisij živega srebra iz cementarn

Nekatere metode zmanjševanja emisij Hg v cementarnah so že znane (Pirrone et al., 2001; Gossman, 2006; Gossman, 2007; European Commission, 2001; European Commission, 2010; Munthe et al., 2010; Renzoni et al., 2009). Emisije živega srebra lahko znižujemo z zmanjševanjem vnosa z gorivi in surovinami, odstranjevanjem iz dimnih plinov ter s spremembami v procesu, npr. z odstranjevanjem filtrskega prahu. Tehnike zmanjševanja emisij vključujejo:

- odstranjevanje filtrskega prahu iz procesa proizvodnje klinkerja (iz sistema odpraševalnih filtrov) ter odvajanje v končni proizvod – cement (pojasnilo: običajen proces proizvodnje cementnega klinkerja vključuje povratni tok filtrskega prahu v surovino, ki vstopa v peč, medtem ko se pri tej tehniki filtrski prah odstrani in dozira v proces mletja cementa, ki zaporedno sledi proizvodnji klinkerja in ne poteka pri visoki temperaturi – glej opis procesa v poglavju 3.1.2),
- kontrola temperature izhodnih plinov, kontrola vhodnih surovin in goriv,
- selekcijo materialov z nižjo vsebnostjo Hg, npr. standardi za goriva, pripravljena iz trdnih odpadkov (SRF – »solid recovered fuels«),
- adsorpcija Hg iz izhodnega plina na aktivnem oglju – injiciranje aktivnega oglja,
- metode redukcije NO_x in SO₂, npr. mokro čiščenje dimnih plinov in selektivna katalitska redukcija (SCR), ki pripomorejo tudi k odstranjevanju živega srebra iz dimnega plina.

Odstranjevanje filtrskega prahu iz sistema lahko uporabljajo v cementarnah z visokimi emisijami Hg. Filtrski prah lahko odvajajo v končni produkt (cement), vendar je v tem primeru potrebno nadzorovati izluževanje iz betona. Nekatere študije (Marion et al.; 2005; VDZ, 2006b) so pokazale, da je izluževanje Hg iz betona nizko, Hg je tako fiksiran v stabilni betonski strukturi. Zaenkrat je to eden najbolj učinkovitih in praktičnih načinov omejevanja emisije Hg, ki ima tudi to prednost, da ne nastaja odpadke, bogat z živim srebrom.

Regulacija temperature je možen mehanizem zniževanja emisije (Schäfer in Hoenig, 2001; Senior et al., 2003; Senior et al., 2010), ki vpliva na emisijo Hg in tudi na speciacije živega srebra. Običajno so pri nižjih temperaturah emisije živega srebra nižje. Najbolj zaželene oblike živega srebra so partikularni Hg(p), reaktivna oblika npr. HgCl₂, ter nekatere netopne stabilne spojine, ki se lahko vežejo na prašne delce in nato odstranijo na prašnem filtru – npr. HgO, HgS, HgF₂.

Selektivna katalitska redukcija (SCR) je za cementno industrijo še predmet razvoja glede uporabe primerne procesa in katalizatorja, doslej je bila uporabljena le v dveh cementarnah.

Bolj pogosta je metoda selektivna nekatalitska redukcija (SNCR). Obe metodi se uporabljata kot sekundarni ukrep za zniževanje emisije NO_x, v primerih, ko primarni ukrepi ne zadoščajo. Princip metod je redukcija NO_x s sečnino (katalitska, nekatalitska), ki se jo vpahuje v primerno cono na toplotnem izmenjevalniku (European Commission, 2001; European Commission, 2010).

1.5 Merjenje živega srebra

1.5.1 Merjenje emisije živega srebra

Obratovalni monitoring emisije živega srebra v glavnem vsebuje samo informacijo o celotnem Hg, emitiranem z dimnimi plini. V EU se za meritve celotnega Hg v emitiranem plinu uporablja ročno metodo po standardu EN 13211:2002. Deklarirana merilna negotovost v standardu je velika in znaša 30 %. V nekaterih cementarnah so že uvedli kontinuirani monitoring živega srebra na izpustih, pri čemer so uporabili različno merilno opremo. V referencah: Pirrone et al., 2001; Schneider in Oerter, 2000; Johansen in Hawkins, 2003 ter VDZ, 2006b je podan nabor metod za izvajanje monitoringa živega srebra in speciacije živega srebra v emisijah ter za meritve masnih koncentracij živega srebra v zunanjem zraku. Iz teh referenc izhaja, da je metod sicer zelo veliko, vendar so se v veliko primerih srečevali s težavami zanesljive detekcije masne koncentracije živega srebra. V posameznih državah lahko uporabljajo tudi nacionalne standarde.

Metode obratovalnega monitoringa živega srebra temeljijo večinoma na redukciji vseh oblik živega srebra v elementarno Hg⁰ obliko ter določanje masne koncentracije z metodo CVAAS (atomska absorpcijska spektrometrija hladnih par). Schneider in Oerter (2000) sta izvedla primerjavo različnih merilnikov za kontinuirano merjenje emisij živega srebra v cementarnah (tabela 5) in sta ugotovila, da noben od izbranih merilnikov ni bil povsem ustrezen za tovrstne meritve. Ocenila sta šest različnih merilnikov, ki so bili v tistem času komercialno dostopni za kontinuirano merjenje živega srebra in jih je priporočala nemška zakonodaja Ta Luft, 13. in 17. BImSchV ter so jih uporabljali v sežigalnicah. Ena od omejitev kontinuiranih meritev je bila prekrivanje signala za Hg s signalom SO₂; drugi problem je bil nekompletna meritev ionskih oblik živega srebra. Glede kakovosti meritev živega srebra še vedno teče razprava. Npr. Rajamäki in Salomaa (2009) sta na srečanju ekspertov MEC6 predstavila možen sistem za meritve Hg na izpustu ter možnost uvedbe standarda (CEM) za kontinuirane meritve Hg. Metodo kontinuiranega monitoringa živega srebra v cementarnah sta opisala Patrakka in Rajamäki (2010). Merilnik bi moral imeti direktno vzorčenje, pretvorbo vseh oblik Hg v Hg⁰, meritev z metodo CVAFS ali CVAAS ter avtomatskim sistemom za kalibracijo za Hg⁰ in/ali HgCl₂.

Ena od pomanjkljivosti metod merjenja emisij živega srebra je ta, da večinoma ne vključujejo merjenja različnih oblik živega srebra, ampak je rezultat le podatek o celokupni masni koncentraciji živega srebra na izpustu. Prav speciacija živega srebra pa je ključni

podatek, ki pove, kakšen je proces ter kolikšen delež emitiranega živega srebra bo prispeval v kontaminacijo globalnega ali lokalnega okolja. Znanе so nekatere metode za merjenje speciacije živega srebra v emisijah, vendar se le-te običajno uporabljajo le za raziskovalne namene. Ena od takšnih metod je na primer MESA metoda (Prestbo in Bloom, 1995; Prestbo in Tokos, 1997), ki je bila uporabljena tudi v tej študiji.

Tabela 5: Pregled metod kontinuiranega merjenja živega srebra v emitiranih dimnih plinih (Schneider in Oerter, 2000)

Merilnik	Mercury Instruments / SM3	Opsis AB / AR 602 Z	Sick UPA GmbH / Mercem	Scmtech / Hg 2000	Seefelder Messtechnik GmbH & Co. / HG Mat 2.1	Durag AG (Verewa) / HM 1400
Merilni princip	ekstraktiven	In-situ	ekstraktiven, kvazi kontinuiren	Ekstraktiven	ekstraktiven	ekstraktiven
Proces, kjer se uporablja	Sežigalnica mulja iz čistilnih naprav	Sežigalnica odpadkov	Sežigalnica gospodinjstkih odpadkov	Sežigalnica nevarnih odpadkov	Sežigalnica mulja iz čistilnih naprav	Sežigalnica mulja iz čistilnih naprav
Regulativa	TA Luft, 13. in 17. BImSchV	TA Luft, 13. in 17. BImSchV	TA Luft, 17. BImSchV	TA Luft, 17. BImSchV	TA Luft, 13. in 17. BImSchV	TA Luft, 17. BImSchV
Oblika Hg	Celokupni Hg v plinasti fazi ter Hg(p)	Hg ⁰ v plinasti fazi	Celokupni Hg v plinasti fazi	Celokupni Hg v plinasti fazi	Celokupni Hg v plinasti fazi	Celokupni Hg v plinasti fazi ter Hg(p)
Območje / µg/m ³	0 - 75	0 - 150	0 - 100	0 - 150	0 - 75	0 - 150
Motnje pri meritvah	Vpliv SO ₂ nad 100 mg/m ³	-	Odzivni čas je višji od zahtevanega	Problemi s kalibracijskimi krivuljami, potrebne avtomatske nastavitve ničle vsakih 30 minut	Vpliv SO ₂ nad 50 mg/m ³ , problemi s kalibracijskimi krivuljami	potrebne pogoste avtomatske nastavitve ničle, vpliv SO ₂ nad 500 mg/m ³

1.5.2 Merjenje živega srebra v okolju

Za študij razpršitve in prostorske porazdelitve živega srebra v okolju virov emisij se uporabljata dva glavna pristopa, ki se medsebojno dopolnjujeta: meritve emisij iz izpusta v kombinaciji z modeliranjem razpršitve v okolje (lokalni in regionalni modeli) ter uporaba biomonitoringa ali drugih direktnih instrumentalnih meritev v okolju.

Direktne (instrumentalne) meritve so lahko podobne ali enake kontinuiranim meritvam emisije v procesu (Schneider in Oerter, 2000) in se lahko izvajajo z različnimi instrumenti (Pirrone et al., 2001), obstajajo pa tudi nekateri prenosni instrumenti, npr. Lumex Zeeman RA 915+ (Sholupov et al., 2004), ki smo ga uporabili v študiji za merjenje masnih koncentracij Hg⁰ v zunanjem zraku.

Kontaminacijo okolja zaradi različnih industrijskih in urbanih aktivnosti so številni avtorji študirali z uporabo metod biomonitoringa. O tem obstaja zelo obsežna literatura, vendar je glede samega biomonitoringa živega srebra v okolju objavljenih precej manj raziskav kot npr. za druge elemente in spojine. Še veliko manj študij je bilo opravljenih na temo speciacije,

razpršitve emisij živega srebra iz cementarn ter nalaganja v lokalnem okolju (Fukuzaki et al., 1986; Jalkanen et al., 2000; Johansen in Hawkins, 2003; Schuhmacher et al., 2004; Branquinho et al., 2008). Med industrijskimi procesi bi bile lahko termoelektrarne ter sežigalnice odpadkov najbolj podobne cementarnam s stališča emisij Hg, vendar imajo različno speciacijo živega srebra v emitiranem plinu ter višji delež Hg⁰ (US EPA, 1997). V cementarnah gre za bistveno drugačne termične procese, ki so veliko bolj zapleteni.

Pregled metod biomonitoringa, uporabo lišajev kot organizmov za izvedbo biomonitoringa, statističnih metod za interpretacijo rezultatov ter drugih pomembnih vidikov biomonitoringa so podrobno opisali: Garty (1993), Tuba in Csintalan (1993), Markert (1993), Sloof (1995), Bargagli (1998), Conti in Cecchetti (2001), Wolterbeek (2002) ter Szczepaniak in Biziuk (2003). Posledice okoljskega onesnaženja, ki vpliva na vitalnost lišajev, celično integriteto, procese metabolizma ter škodljive učinke zaradi pomanjkanja ali presežka specifičnih onesnaževal, so študirali Garty et al. (1993) in Vignani et al. (2004). Vplive lokalne variabilnosti na kakovost biomonitoringa so podrobno proučevali Wolterbeek et al. (2002). Sezonske in klimatske učinke na bioakumulacijo posameznih elementov v lišajih in mahovih so opisali Fernández et al. (2000), Adamo et al. (2003), Garty et al. (2003) in Vignani et al. (2004).

Proces vezave in bioakumulacije je odvisen od različnih parametrov, npr. zvrsti lišajev, sorpcijskih karakteristik, zvrsti živega srebra, topnosti elementov in spojin, pH, tipov vezi in njihove jakosti, izluževanja iz lišajev, vitalnosti lišajev, karakteristik mikro lokacije, nivoja padavin ter vlažnosti, temperature, nadmorske višine, naravne pojavnosti elementov, sezonskih vplivov (izluževanje ter večja razpoložljivost elementov zaradi dežja), variacij v obdobjih rasti, razpoložljivosti kalcijevih ionov ter drugih faktorjev, povezanih z lokalno variabilnostjo (Garty, 1993; Bargagli, 1998; Fernández et al., 2000; Conti in Cecchetti, 2001; Wolterbeek, 2002; Ikigura in Akagi, 2002; Adamo et al., 2003; Garty et al., 2003; Balarama et al., 2004; Vignani et al., 2004; Bergamaschi et al., 2007). Pri prevzemu Hg s strani lišajev so udeležene plinaste bolj kot partikularne oblike Hg (Bargagli, 1998). Lokalno odlaganje živega srebra je pomembna v primeru visokega deleža Hg(p) ter Hg²⁺, slednja oblika pa je povezana tudi z boljšimi procesi akumulacije v lišajih, ki jih uporabljajo za izvajanje biomonitoringa (Balarama et al., 2004).

Prah ter vezava drugih elementov ali spojin imata lahko tudi pomemben vpliv na vezavo živega srebra v rastline, ki jih uporabljajo za biomonitoring (Garty et al., 1993; Viskari et al., 1997; Bargagli, 1998; Jalkanen, 2000; Wolterbeek, 2002), npr. visoka vsebnost Ca lahko signalizira toksičnost (Bargagli, 1998), Mg in Ca lahko upočasnita rast lišajev (Armstrong, 1990). Ugotovljeno je bilo tudi, da se večji delci lahko lažje ujamejo na lišaje kot manjši (Bargagli, 1998). Nekateri elementi v sledovih, npr. Zn, Cr, Cu, As, Cd, Se, Ni in Tl ter emisije NO_x, SO₂, halogenih spojin, ozona, organskih spojin, dioksinov, furanov iz industrijskih procesov (tudi iz cementarn) lahko vplivajo na metabolizem in vezavo elementov (Garty et al., 1993; Bargagli, 1998; Wolterbeek et al., 2002; Wolterbeek, 2002).

Bargagli s sodelavci (1997) je izvedel biomonitoring elementov v sledovih z uporabo naravnih rastlin v bližini termoelektrarn. Aktivni biomonitoring živega srebra blizu sežigalnic so izvedli Carpi in sodelavci (1994) z uporabo maha in trave v obdobju 14 dni pri relativno nizkih masnih koncentracijah živega srebra. Emisije Hg iz klor-alkalnih obratov so študirali Fernández in soavtorji (2000) z uporabo presajenih (izpostavitev 30 dni) in naravnih mahov v različnih sezonah. Fernández s sodelavci (2004) je izvedel tudi statistično analizo variabilnosti pri aktivnem biomonitoringu Hg in drugih elementov blizu klor-alkalne proizvodnje in betonarne. Calasans in Malm (1997) sta uporabila izpostavljene lišaje, in Lodenius (1998) izpostavljene mahove, za študijo suhega in mokrega atmosferskega odlaganja Hg⁰ v bližini klor-alkalne proizvodnje v pogojih zelo visokih masnih koncentracij emitiranega živega srebra. V Sloveniji je bil aktivni in pasivni biomonitoring z lišaji uspešno uporabljen za ovrednotenje prostorskih in časovnih učinkov na opuščene živosrebrove in uranove rudnike (Jeran et al., 1995). Podobne metode so bile uporabljene v okolici obratov za predelavo naravnega plina na Hrvaškem in v okolici Idrije (Lupšina et al., 1992; Horvat et al., 2000). Biomonitoring v bližini rafinerije nafte sta izvajala Tuba in Csintalan (1993).

Kljub številnim dokazanim prednostim, uporabi standardnih kakovostnih postopkov ter stroškovni prednosti metod biomonitoringa, se te metode večinoma ne uporabljajo za uradne programe monitoringa in niso bile sprejete v okviru zakonodaje in standardizacije (npr. predpisane). V glavnem jih uporabljajo za raziskovalne namene in jih včasih priznajo za študije vplivov na okolje, kjer ni na razpolago drugih primernih metod. Eden od glavnih razlogov za to je variabilnost ter pomanjkanje kvantifikacije (Bargagli, 1998; Wolterbeek, 2000; Wolterbeek, 2002; Szczeplaniak in Biziuk, 2003). Vendar biomonitorji odražajo procese v živih organizmih in lahko na ta način indirektno kažejo na možne vplive na zdravje v posameznih regijah, npr. v povezavi s prehranskimi verigami (Conti in Cecchetti, 1994; Bargagli, 1998). Glede na nekatere omejitve drugih tehnik (instrumentalne metode in tehnike modeliranja), lahko biomonitoring uporabljajo za integralni koncept monitoringa z namenom, da dopolnijo informacije, ki so bile pridobljene z drugimi metodami in tehnikami. Z vidika zanesljivosti in predvsem stroškovne učinkovitosti so lišaji zelo primerne rastline za izvajanje biomonitoringa živega srebra, tako v krajših kot tudi v daljših časovnih obdobjih, zaradi njihovih specifičnih lastnosti in absorpcijske kapacitete za plinaste oblike živega srebra, posebno za reaktivni Hg²⁺ ali Hg(p) vezan na delce (Garty, 1993; Bargagli, 1998; Wolterbeek, 2002; Jeran et al., 1995; Horvat et al., 2000; Szczeplaniak in Biziuk, 2003).

1.6 Strategije in regulativa

Sočasno z zavedanjem, da je živo srebro globalni problem, so se za omejevanje tega problema razvile strategije in programi, v katere so vključene številne svetovne in regionalne organizacije, institucije ter industrija:

V okviru Baselske konvencije, ki se že od leta 1989 ukvarja predvsem z reševanjem problematike nevarnih odpadkov, poteka vrsta aktivnosti, vključenih v partnerski program

»Basel Convention Partnership Programme«. Ta se sprejema na vsakih nekaj let. Zadnji je pripravljen za leta 2009 – 2011. Program zajema več različnih globalnih partnerskih programov, med njimi tudi partnerstvo na področju živega srebra (»UNEP Global Mercury Partnership«). Prednostne smeri delovanja globalnega partnerstva na področju živega srebra so: zmanjševanje živega srebra iz rudnikov zlata, nadzor živega srebra iz sežiganja premoga, zmanjševanje živega srebra iz klor–alkalne proizvodnje, zmanjšanje živega srebra v proizvodih, raziskave procesov živega srebra v zraku, obvladovanje odpadnega živega srebra, skladiščenje in zaloge živega srebra.

»*Global mercury assessment*« (UNEP, 2002) opredeljuje obravnavo vse vidike živega srebra: vire, oblike, reakcije, kroženje in prenos v naravi, uporabo, načine omejevanja in zdravstvene vidike. Evropska komisija je pripravila dokument »*Community strategy concerning mercury*« (European Commission, 2005), ki podaja ukrepe na področju živega srebra v Evropi za naslednje obdobje. Sprejeto je bilo stališče, da bo Komisija proučila učinke izvajanja IPPC-direktive in do konca leta 2010 ugotovila, ali so potrebni nadaljnji ukrepi, ter spodbudila države članice in industrijski sektor, da zagotovijo več informacij o izpustih živega srebra in tehnikah preprečevanja emisij v okolje.

UNEP je v letu 2009 sprejel odločitev »*UNEP Governing Council Decision 25/5 on chemical management, including mercury*« (UNEP, 2009; Futsaeter, 2009). Odločitev zajema razvoj primerne pristopa, ki bo zagotovil določitev ustreznih ciljev, zmanjšanje zalog in povečanje zmogljivosti trajnega shranjevanja, zmanjšanje potreb, omejitev mednarodnega trgovanja, zmanjšanje atmosferskih emisij, remediacijo kontaminiranih okolj, obvladovanje odpadkov, povečanje znanja ter tehnične in finančne podpore. V ta namen bo UNEP pripravil ustrezno dokumentacijo in podlage; aktivnosti bodo izvajali do konca leta 2010. V letu 2013 bodo dopolnili tudi dokument iz leta 2008: »*Global atmospheric mercury assessment: Sources, emissions and transport*« (UNEP, 2008). Partnerji, ki se ukvarjajo z emisijami živega srebra iz premoga, bodo razvili »*Smernice za zmanjšanje emisij živega srebra iz sežiganja premoga (IEA CCC)*«.

Med dokumenti, ki so jih pripravili v zvezi z odločitvijo UNEP (2009), je tudi študija »*UNEP paragraph 29 study*« (Munthe et al., 2010), ki ima glavni namen informirati posamezne države in industrijske sektorje glede virov emisij živega srebra v zrak, osnovnih značilnosti procesov, bodočih trendov – možnih scenarijev za emisije živega srebra, razpoložljivih tehnik za zmanjševanje emisij ter z njimi povezanih stroškov. Na osnovi teh informacij bodo lahko razvili strategije za nadaljnje zmanjševanje emisij.

MEC (»Mercury Emissions from Coal«) je združenje ekspertov, ki preko organiziranih delavnic razpravlja o najbolj aktualnih problemih, povezanih z živim srebrom, hkrati pa sodeluje tudi v partnerskem programu UNEP.

Evropsko združenje cementne industrije CEMBUREAU je vključeno v EU-strategijo živega srebra ter aktivnosti UNEP-a, prav tako so na osnovi zbiranja podatkov pri članicah

združenja CEMBUREAU (med njimi sta tudi slovenski cementarni) v zadnjih letih izboljšali podatke o emisijah živega srebra iz cementarn. Julija 2009 sta CEMBUREAU in CSI naročila pripravo poročila »Mercury in the cement industry« (Renzoni et al., 2009). Poročilo podaja pregled različnih področij obravnave živega srebra v cementni industriji, npr. literaturo, regulativo, tehnike zmanjševanja emisij (glej poglavje 1.4), metode meritev, možne kemijske reakcije.

Vsa nacionalna regulativa v Sloveniji izhaja iz evropske zakonodaje, kar je tudi pogoj za članstvo v EU. Pregled relevantne zakonodaje o živem srebru v Sloveniji in Evropi je podan v prilogi 2, glavni vsebinski poudarki posameznih evropskih in nacionalnih zakonskih dokumentov pa so podani v tabeli 6.

Tabela 6: Pregled ključne vsebine nekatere osnovne zakonodaje, ki ureja področje živega srebra v cementarnah

ZAKON / UREDBA / DIREKTIVA	OSNOVNA VSEBINA
<ul style="list-style-type: none"> - <i>Council Directive 96/61/EC of 24 September 1996 concerning integrated pollution prevention and control</i> - <i>Directive 2008/1/EC of the European Parliament and of the Council of 15 January 2008 concerning integrated pollution prevention and control</i> - <i>Uredba o vrsti dejavnosti in naprav, ki lahko povzročajo onesnaževanje okolja večjega obsega (Ur.l. RS št. 97/04, 71/07, 122/07)</i> 	<p>definira, katere naprave so IPPC naprave ter zanje predpisuje uporabo BAT tehnik ter mejne vrednosti emisij, ki jih s temi tehnikami lahko dosežemo</p>
<ul style="list-style-type: none"> - <i>BREF-dokument (European Commission, 2001; European Commission, 2010)</i> 	<p>opisuje za cementno industrijo najboljše razpoložljive tehnike (BAT – Best Available Techniques), ki omogočajo zniževanje emisij v okolje. Podaja tudi emisijsko mejno vrednost BAT za živo srebro, ki je enaka kot EU-mejna vrednost</p>
<ul style="list-style-type: none"> - <i>Directive 2000/76/EC on the European Parliament and of the Council of 4 December 2000 on the incineration of waste</i> - <i>Uredba o emisiji snovi v zrak iz sežigalnic odpadkov in pri sosežigu odpadkov (UL RS št. 50/01, 56/02, 84/02)</i> - <i>Uredba o emisiji snovi v zrak iz naprav za proizvodnjo cementa (UL RS št. 34/07)</i> - <i>Uredba o emisiji snovi v zrak iz nepremičnih virov onesnaževanja (UL RS št. 31/07, 70/08)</i> 	<p>predpisuje obratovalni monitoring živega srebra v cementni industriji, ki uporablja odpadke kot alternativna goriva; podaja emisijsko mejno vrednost za celotno emitirano živo srebro; ne predpisuje meritev speciacije živega srebra</p> <p>uveljavljena v primeru uporabe alternativnih goriv</p> <p>uveljavljena v primeru uporabe konvencionalnih goriv</p> <p>podaja zahteve za vse nepremične emisijske vire</p>
<ul style="list-style-type: none"> - <i>Directive 2004/107/EC of the European Parliament and of the Council of 15 December 2004 relating to arsenic, cadmium, mercury, nickel and polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air (4th daughter directive).</i> 	<p>podaja ciljne vrednosti masnih koncentracij nekaterih elementov v zunanjem zraku. Za živo srebro doslej ni bilo podane nobene mejne vrednosti.</p>

Mejna vrednost za emitirano masno koncentracijo Hg je enaka kot v EU in znaša 0,05 mg/m³, izražena kot dnevna oz. 8-urna povprečna vrednost pri normiranih pogojih in 10 % O₂. Če je emitiran masni pretok živega srebra večji od 2,5 g/h, bo v bodoče (do konca leta 2011) potrebno uvesti kontinuirano meritev živega srebra izpusta iz peči ter ocenjevati kakovost zunanjega zraka – izvesti meritve živega srebra v zunanjem zraku v obdobju enega leta oz. najmanj 6 mesecev na dveh merilnih mestih v okolici vira emisije. Regulativa ne predpisuje meritev speciacije živega srebra.

Nekatere države so sprejele strožje zahteve za kontinuirane meritve emisije Hg (npr. v Nemčiji je obvezno uporabljati kontinuirane meritve Hg v primerih uporabe alternativnih goriv). V ZDA je bila mejna vrednost emisije Hg do leta 2009 120 µg/m³, vendar so v letu 2009 sprejeli strožje predpise v sklopu US EPA (2008) - v okviru predpisa »*Clean Act*« (Senior et al., 2010; McGee, 2009). Za cementarne ta regulativa predvideva bistveno zmanjšanje emisije Hg na tono proizvedenega klinkerja in sicer z omejitvijo masnega deleža na 21,5 mg na tono klinkerja za obstoječe vire oziroma 7 mg Hg na tono klinkerja za nove cementarne. Primerjalno z evropsko direktivo »*Directive 2000/76/EC*«, ki jo uporabljajo za cementarne v EU, ki sosežigajo alternativna goriva (odpadke), so mejne vrednosti za emisije Hg iz cementarn, podane z novo zakonodajo US EPA, višje od dovoljenih emisij (preračunanih na masne pretoke Hg iz dimnika) v EU.

Za cementno industrijo je zelo pomembna IPPC-direktiva »*Council Directive 96/61/EC of 24 September 1996 concerning integrated pollution prevention and control*« in kasneje »*Directive 2008/1/EC of the European Parliament and of the Council of 15 January 2008 concerning integrated pollution prevention and control*«. ter tako imenovani BREF-dokument (European Commission, 2001; European Commission, 2010). IPPC-direktiva je bila v zadnjih letih preoblikovana in združena v skupno direktivo, še z nekaterimi drugimi direktivami. Nastala je nova »*Direktiva o industrijskih emisijah*«, ki je bila sprejeta 8. novembra 2010. V veljavo stopi 20 dni po objavi. Nova direktiva bo skupaj z zakonodajo o zunanjem zraku prinesla več novosti, med drugim možnost oblikovanja emisijskih mejnih vrednosti na lokalnih nivojih glede na onesnaženost okolja. Za prilagoditev na novo direktivo bodo imeli upravljalci naprav na voljo dve leti prehodnega obdobja.

Nova verzija BREF-dokumenta, ki je bila sprejeta maja 2010 (EC, 2010), daje veliko več zahtev glede živega srebra. Med drugim so podrobneje opredeljene tudi tehnike BAT za uporabo alternativnih goriv, ki se nanašajo na zagotavljanje kakovosti goriv (nadzor fizikalnih in kemijskih parametrov – sestave, zagotavljanje konstantne kakovosti, nadzor nad količinami onesnaževal, npr. Cl, Hg, Cd in Tl), načine doziranja goriv v peč (mesta doziranja, nadzor nad hlapnimi komponentami – preprečevanje hlapenja in ustavitve doziranja ob zaustavitvah) ter varnostne ukrepe pri skladiščenju in doziranju alternativnih goriv na osnovi ocene tveganja za posamezna goriva (Ljubič Mlakar et al., 2006b; Ljubič Mlakar et al., 2009b).

V nekaterih državah so že v letih 1997 – 2001 uveljavili standarde, ki podajajo podrobnejše zahteve glede lastnosti alternativnih goriv. Takšni standardi so na primer: nemški

Quality Assurance of Solid Recovered Fuels. RAL-GZ 724:2001; finski *Solid recovered fuels – quality control system*. SFS 5875:2000 in italijanski *Non mineral refuse derived fuels – specifications and classification*. UNI 990:1997. Na osnovi dobrih praks teh standardov je tehnični odbor CEN/TC 343 postavil tehnične specifikacije in zahteve za natančnejšo klasifikacijo trdnih alternativnih goriv, ki med drugim vključuje zahteve glede vsebnosti Hg. Goriva oz. sekundarne surovine razvršča v 5 razredov glede na vsebnost Hg. Temu je dodana serija standardov za preskušanje trdnih alternativnih goriv. Uporabo teh specifikacij in standardov je v naš pravni red prenesla »Uredba o predelavi nenevarnih odpadkov v trdno gorivo (UL RS št. 57/08)«. Drugi vidik, ki je ravno tako še predmet razvoja, je vpliv goriv, surovin ter odvajanja filtrskega prahu v proizvod (cement) na možno kopičenje nekaterih težkih kovin v gradbenih proizvodih ter izluževanje iz betona oz. gradbenih proizvodov pri vgrajevanju in kasnejšem razpadanju. S tem področjem se v EU ukvarja tehnični odbor CEN/TC 351, v Sloveniji pa SIST/TC NES, ki razvijata zahteve (standarde) za izluževanje in metode določanja živega srebra.

Za živo srebro doslej ni bilo podane mejne vrednosti za masno koncentracijo v zunanjem zraku. Predlagana mejna vrednost za Hg⁰, zapisana v dokumentu Pirrone et al. (2001), je 0,05 µg/m³, izražena kot letno povprečje.

Diskusija o živem srebru se intenzivno nadaljuje v smeri iskanja rešitev za njegovo zmanjševanje, uvede ustrežnejših merilnih metod ter metod vrednotenja podatkov, razvoja nadaljnje zakonodaje in na drugih področjih.

2 Teze, namen in novosti dela

2.1 Teze doktorske naloge

Pregled literaturnih podatkov je pokazal, da nekatera področja živega srebra v cementni industriji še niso dovolj raziskana. Doktorsko delo izhaja iz spoznanja, da so emisije živega srebra iz cementarn zelo pomembne. Poznavanje procesov živega srebra znotraj cementarn je še vedno zelo pomanjkljivo. Doktorsko delo je bilo usmerjeno tako na procese živega srebra znotraj cementarne kot tudi na prostorsko porazdelitev živega srebra v okolici cementarne ter akumulacijo v indikatorskih rastlinah (lišajih). Zasnovo je bilo na naslednjih hipotezah:

1. najverjetnejši vnos živega srebra v proces proizvodnje cementnega klinkerja poteka preko surovin, zato je potrebno dodatno raziskati in opredeliti vire surovin ter tako prispevati k načrtovanju uporabe primernih materialov,
2. živo srebro ustvarja krogotoke v proizvodnem procesu cementnega klinkerja, na osnovi katerih nastajajo določena mesta s povišanimi masnimi koncentracijami živega srebra in njegovih spojin,
3. glavna oblika živega srebra na izhodu iz dimnika peči je dvovalentno živo srebro, zato prihaja do lokalnega odlaganja v okolici cementarne,
4. biomonitoring živega srebra je primerna in učinkovita ter ekonomsko upravičena metoda za oceno prostorske razporeditve odlaganja živega srebra iz cementarne.

2.2 Namen doktorske naloge

Osnovni namen in cilj doktorskega dela je razumevanje procesov kroženja živega srebra v proizvodnji cementnega klinkerja in na osnovi masne bilance ter masnih tokov opredelitev najprimernejših načinov zmanjševanja emisij. Prav tako je cilj naloge ocenitev, ali je biomonitoring primerna metoda za določitev prostorske porazdelitve živega srebra, emitiranega iz cementarne.

Podrobnejše cilje doktorskega dela lahko strnemo v naslednje točke:

2.2.1 Živo srebro v procesu proizvodnje cementnega klinkerja

Raziskava naj bi pomagala:

- razjasniti procese živega srebra v proizvodnji cementnega klinkerja,
- identificirati oblike živega srebra znotraj procesa ter v emitiranem dimnem plinu ter vplive na njihov nastanek,
- ugotoviti, kateri procesni parametri imajo vpliv na obnašanje živega srebra, emisije in učinkovitost odstranjevanja živega srebra iz dimnih plinov,
- ovrednotiti vtoke živega srebra v proces proizvodnje cementnega klinkerja ter njihove prispevke,
- ovrednotiti masne bilance živega srebra v celotnem procesu in posameznih delih procesa, definirati masne tokove živega srebra v posameznih delih procesa, ter uporabiti masne bilance kot orodje za napoved emisije živega srebra pri izgorevanju goriv,
- ugotoviti, kateri so glavni procesi kroženja živega srebra ter jih predstaviti v modelnih shemah,
- identificirati točke v procesu z največjimi masnimi koncentracijami in masnimi tokovi živega srebra, v katerih je možno odstranjevanje živega srebra iz procesa ob najmanjšem odtoku materiala (točke, v katerih lahko z minimalnim odvzemom materiala iz procesa odstranimo kar največ živega srebra) ter
- primerjati učinkovitost dveh različnih sistemov za čiščenje dimnih plinov (filtrov) ter predlagati dodatne možnosti za nadzor in omejevanje emisij živega srebra.

2.2.2 Kontaminacija okolice cementarne z živim srebrom

Nadalje želimo v nalogi tudi:

- preskusiti metodo pasivnega in aktivnega biomonitoringa z epifitskimi lišaji kot kvantitativno metodo za časovno in prostorsko spremljanje kontaminacije okolja z živim srebrom v okolici cementarne;

- določiti relacijo med količinami emisij živega srebra ter doseženimi masnimi deleži živega srebra v izpostavljenih epifitskih lišajih, izpostavljenih na lokacijah okrog cementarne za različna obdobja; na ta način preveriti možnost kvantifikacije meritev živega srebra z metodo biomonitoringa ter uporabe v okviru okoljskega monitoringa v kombinaciji z drugimi instrumentalnimi metodami;
- oceniti tudi prostorsko razporeditev nekaterih drugih elementov v sledovih in glavnih elementov v okolju z metodami biomonitoringa;
- določiti korelacije med multielementnimi analizami lišajev na posameznih merilnih mestih ter s tem ugotoviti podobnost med posameznimi merilnimi mesti ter
- na podlagi rezultatov biomonitoringa in drugih meritev oceniti, katera merilna mesta so najbolj primerna za ocenjevanje prostorskega odlaganja živega srebra in drugih elementov v okolici cementarne.

2.3 Novosti in najpomembnejši rezultati doktorske naloge

Študija predstavlja prvi primer ugotavljanja notranjih masnih tokov živega srebra v procesu proizvodnje cementnega klinkerja ter speciacij živega srebra v plinastih tokovih znotraj tega procesa. Obenem je to tudi prva sistematična študija prostorske porazdelitve živega srebra v okolici cementarne na osnovi uporabe biomonitoringa in instrumentalnih metod, ki je pokazala na linearne korelacije med emisijami živega srebra iz cementarne ter vezavo živega srebra v izpostavljenih epifitskih lišajih.

Med najpomembnejšimi rezultati so bili:

- določitev speciacije živega srebra v emitiranem plinu ter v plinastih tokovih znotraj procesa;
- vpogled v masne tokove in masne bilance živega srebra, ki nastopajo znotraj posameznih sklopov procesa;
- potrditev, da znotraj procesa resnično nastopajo tokokrogi živega srebra; pridobitev korelacije med obratovalnim časom cementne peči (emitirano količino živega srebra) in masnimi deleži živega srebra v izpostavljenih lišajih, kar kaže na možno nadaljnjo standardizacijo metode;
- določitev masnih deležev živega srebra v številnih materialih, ki nastopajo v procesu, kar dopolnjuje obstoječe zbirke podatkov;
- ugotovitev, v katerih delih procesa je možno izločiti večje količine živega srebra in s tem omejiti emisije.

3 Materiali in metode

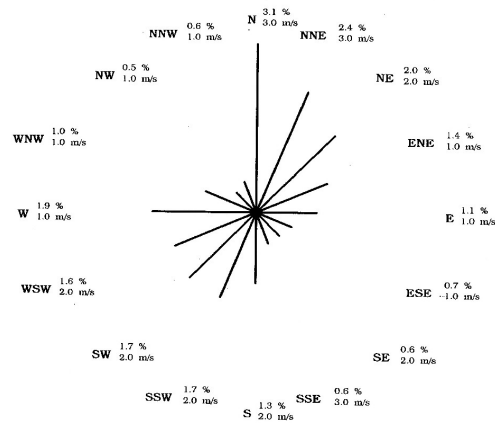
3.1 Proizvodnja cementa v Salonitu Anhovo – opis študijskega primera

3.1.1 Opis lokacije

Lokacija cementarne Salonit Anhovo je predstavljena na sliki 7, vetrovna roža v območju cementarne pa na sliki 8.



Slika 7: Lokacija cementarne Salonit Anhovo



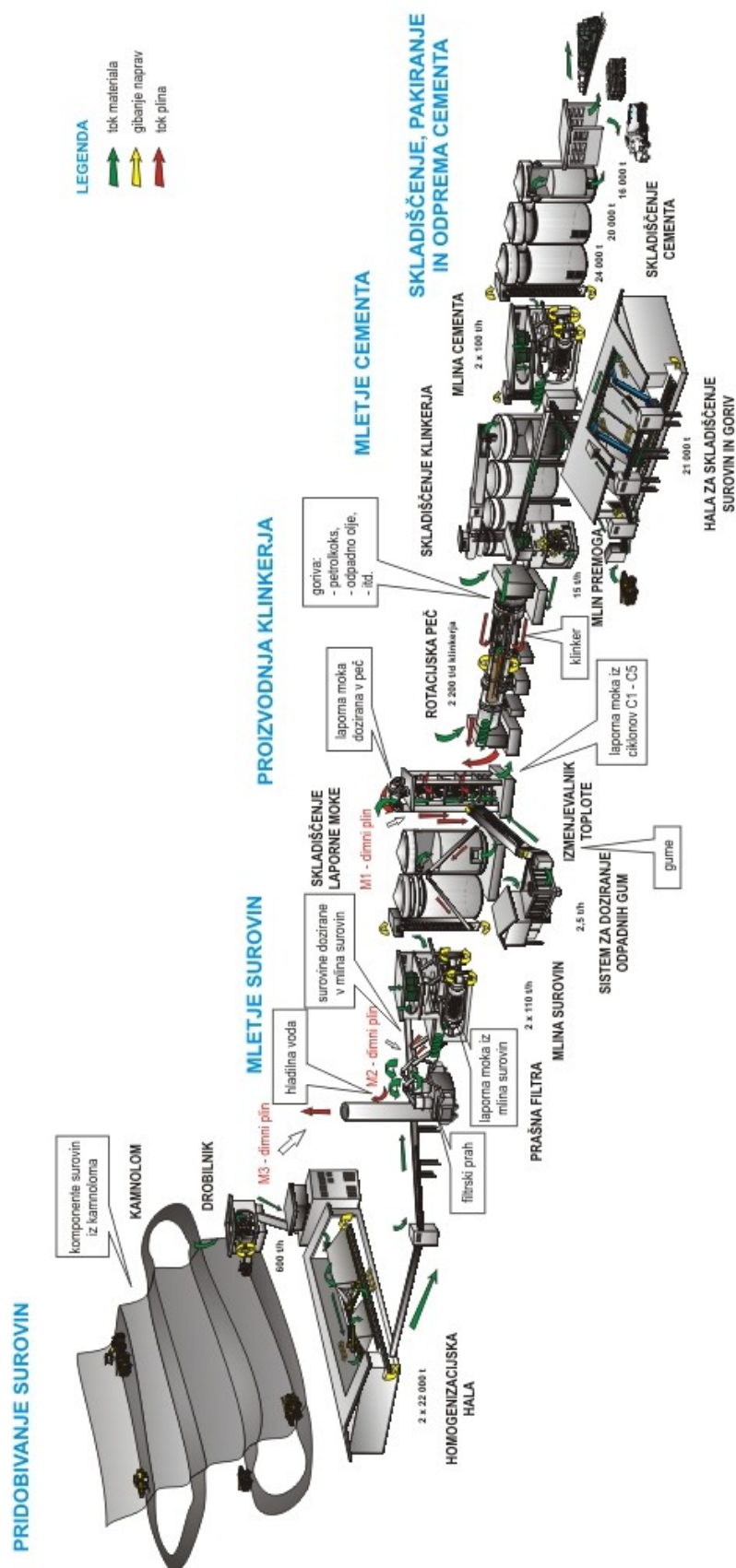
Slika 8: Povprečna vetrovna roža na lokaciji Salonita Anhovo (Ministrstvo za okolje in prostor, 1995)

Cementarna je postavljena v zahodnem delu Slovenije v ozki dolini reke Soče. V tem okolju je značilna povečana naravna masna koncentracija živega srebra v območju vodotoka reke Soče (slika 7), ki je naravni sistem prenosa živega srebra z območja opuščenega rudnika živega srebra v Idriji (Horvat et al., 1999; Hines et al., 2000; Horvat et al., 2002; Horvat et al. 2003; Grönlund et al., 2005). Živo srebro po dolini reke Idrijce in Soče prehaja v Tržaški zaliv (Horvat et al., 1999). Podnebje v tej regiji je sub-mediteransko, kaže se vpliv Jadranskega morja. Glede na meritve med leti 1961 in 1990 na bližnji meteorološki postaji Bilje (okrog 30 km oddaljene od Anhovega) je letna količina padavin 1456 mm v povprečju, letna povprečna temperatura pa 11,8 °C. Padavine redno merijo tudi z interno merilno mrežo Salonita Anhovo in se shranjujejo v interni podatkovni bazi podjetja. Področje ima nadmorsko višino okrog 90 m in je obdano s hribi do višine 787 m. Hribi preprečujejo prosto cirkulacijo zraka v dolini, vendar je območje v splošnem precej vetrovno. Vetrovne rože na tej lokaciji so bile izmerjene v preteklih študijah in smo jih tudi v tej študiji uporabili za interpretacijo rezultatov meritev živega srebra in drugih elementov v okolju. (Ministrstvo za okolje in prostor, 1995; Ministrstvo za okolje in prostor, 2004). Povprečna vetrovna roža na lokaciji Salonita Anhovo iz prve študije je prikazana na sliki 8, glavne povprečne smeri vetrov pa so prikazane tudi na sliki 13. Najpogostejši vetrovi sledijo geografiji doline in v glavnem pihajo iz smeri N do NNE ter SSW. Vetrovi iz drugih smeri prečno na smer doline (npr. E in W) pihajo večinoma v nočnem času ter v hladnejših obdobjih leta in so manj značilni. Med dnevom in nočjo ter med poletjem in zimo nastopajo pomembne razlike. Ponoči ter v zimskem času so bolj pogosti vetrovi po dolini reke Soče navzgor.

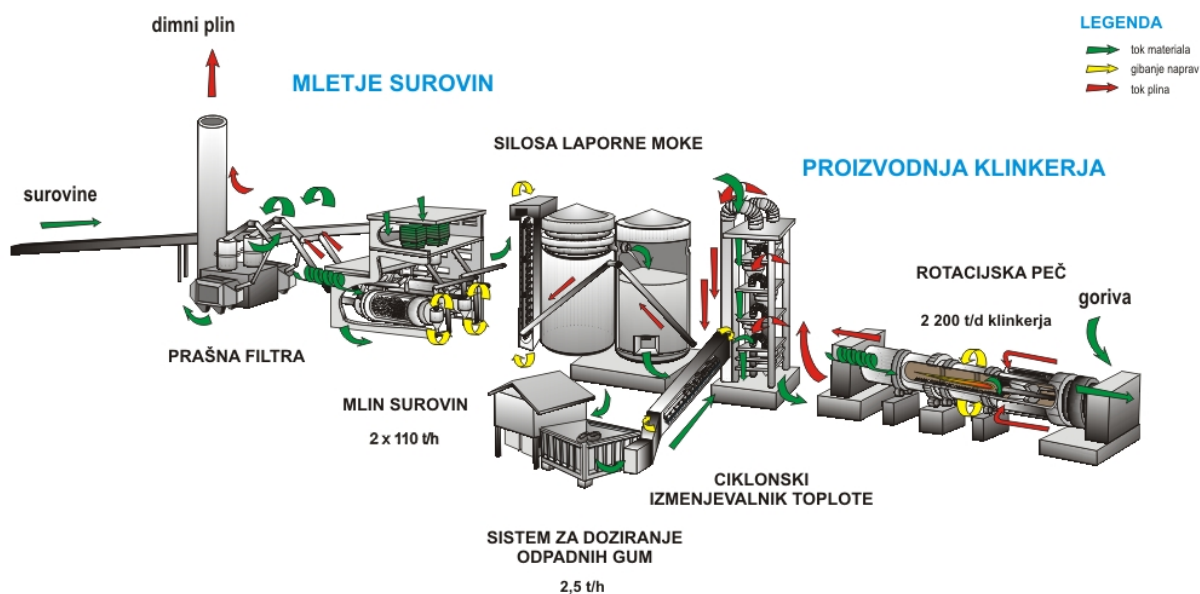
Na industrijskem območju potekajo tudi nekatere druge industrijske in obrtne dejavnosti, npr. proizvodnja betonskih in vlaknocementnih izdelkov (slika 13). Edini pomembni vir emisije živega srebra je cementarna. Sistem reke Soče ima zanemarljiv vpliv, saj materialov iz tega bazena v cementarni ne uporabljamo.

3.1.2 Opis tehnološkega procesa

Študija je bila izvedena v družbi Salonit Anhovo, d.d., v kateri poteka proizvodnja cementa v srednje veliki cementarni (slike 9, 10, 11). Proizvodnja cementa se je v letih 2006 – 2009 gibala od 750 000 do 950 000 t/a.



Slika 9: Prikaz celotne proizvodne linije za proizvodnjo cementa (Paravan, 2001) ter točk odvzema materialov iz procesa



Slika 10: Prikaz proizvodnje cementnega klinkerja v Salonitu Anhovo (Paravan, 2001) – osrednji del procesa, v katerem je potekala raziskava procesov kroženja živega srebra

Najpomembnejša faza glede na emisije živega srebra in drugih onesnaževal je proizvodnja cementnega klinkerja. Proces vključuje cementno rotacijsko peč (slika 10). Podrobnejša shema proizvodnje cementnega klinkerja je predstavljena tudi na sliki 11, tehnološka shema pa v prilogi 3. Cementarna je v času izvedbe eksperimentalnega dela študije v letih 2005 in 2006 uporabljala proces proizvodnje cementa s 5-stopenjskim ciklonskim predgrelnikom (izmenjevalnikom toplote) ter hlajenje s satelitskim hladilnikom. Goriva vstopajo v proces skozi glavni gorilnik ter na dnu toplotnega izmenjevalnika. Temperatura plamena glavnega gorilnika je od 1800 °C do 2000 °C, medtem ko temperatura na dnu toplotnega izmenjevalnika doseže 1000–1100 °C. Surovine se zmeljejo v mlinih surovin, skladiščijo v dveh silosih laporne moke in se nato dozirajo v peč skozi toplotni izmenjevalnik. Pri prehodu skozi toplotni izmenjevalnik se surovine segrejejo na okrog 900 °C v protitoku z vročimi plini iz peči. Cementni klinker se tvori v temperaturnem območju 1000–1450 °C in nato izhaja iz peči skozi satelitski hladilnik. 10 % svežega zraka vstopa v peč skozi gorilnik, večji del zraka za zgorevanje vteka v peč skozi hladilnik klinkerja in se predgreva z vročim klinkerjem. Ta t.i. sekundarni zrak doseže temperaturo med 900 °C in 1000 °C. Del vročih plinov iz toplotnega izmenjevalnika se uporabi za sušenje materialov v dveh linijah za mletje surovin (dveh krogelnih mlinih). V direktnem obratovanju (D) mlin surovin ne obratuje in tok plina teče direktno v odpraševalno napravo. V kombiniranem obratovanju (C) mlin surovin obratuje in del dimnega plina teče skozi mlin ter se uporablja za sušenje surovine (cementarna je v letu 2006 obratovala približno 11 % časa brez mlinov, 37 % časa z enim mlinom ter 52 % časa z obema mlinoma). Dimni plini nato tečejo v dva hladilna stolpa, kjer se hladijo z vodno prho. Končno dimni plini vtekajo v dva prašna filtra ter se nato skozi dimnik sprostijo v zrak (Ljubič Mlakar et al.; 2006a; Ljubič Mlakar et al., 2008; Ljubič Mlakar et al., 2009a; Ljubič Mlakar et al., 2010).

V času po izvedbi eksperimentalnega dela naloge je bila v cementarni izvedena trifazna posodobitev linije peči (2007 – prvi dve fazi, 2009 – tretja faza), ki bo v bodoče lahko vplivala tudi na obnašanje živega srebra v procesu, saj so procesi živega srebra zelo odvisni prav od lastnosti uporabljenih tehnologij. Posodobitev je vključevala:

- zamenjavo satelitskega hladilnika z novim rešetkastim hladilnikom (spomladi 2007),
- nov sistem za doziranje odpadnih gum v peč (2008),
- nov načina doziranja alternativnih goriv v peč, izveden na ta način, da je možno dozirati večje količine alternativnih goriv na gorilnik (2008),
- izgradnjo novega izmenjevalnika toplote s sekundarnim kuriščem (2009).

3.2 Zasnova eksperimentalnega dela

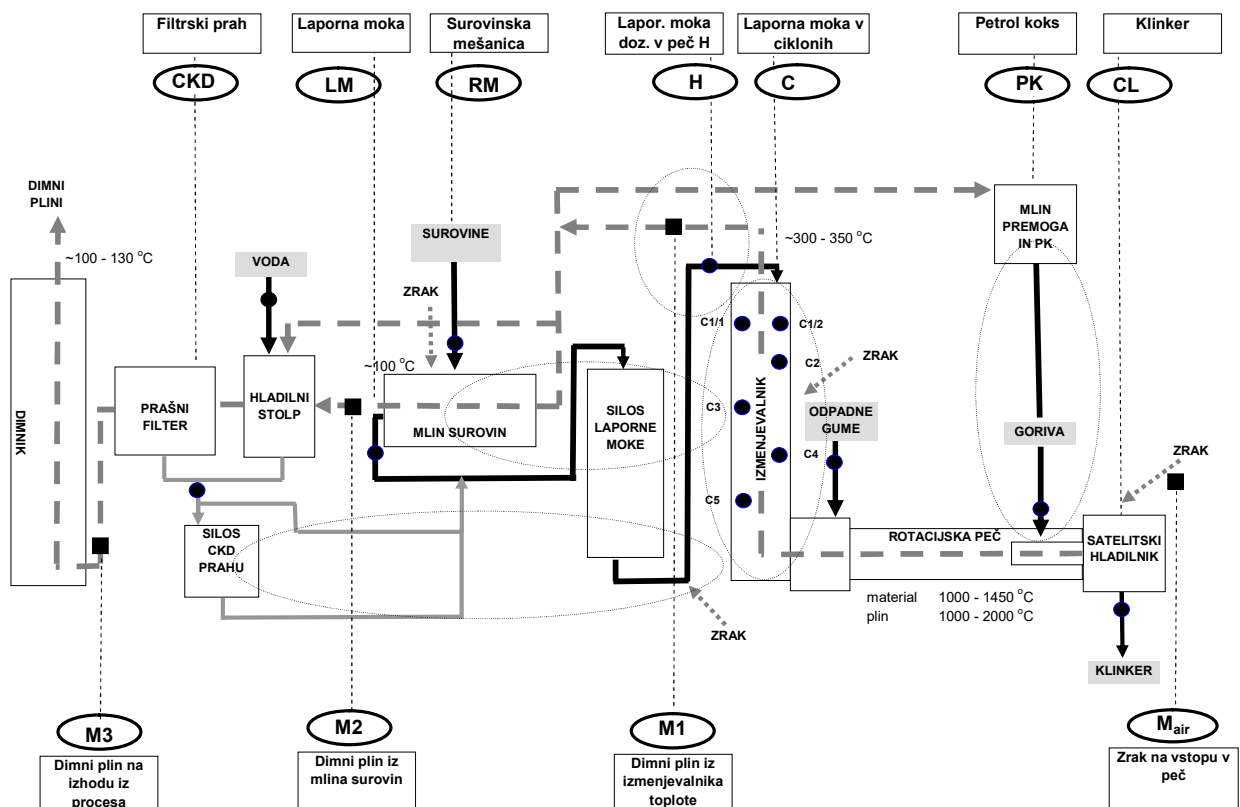
Raziskava je obsegala dva med seboj povezana sklopa: a) študijo procesov živega srebra ter masnih bilanc v procesu ter b) študijo prostorske porazdelitve emisij iz cementarne z lokalnim odlaganjem živega srebra in nekaterih drugih elementov v okolici cementarne. V tabeli 7 je podan kronološki pregled vseh preiskav, izvedenih v okviru študije.

Tabela 7: Pregled opravljenega vzorčenja, meritev in preiskav v okviru študije

RAZISKAVE Hg V PROIZVODNJI KLINKERJA		RAZISKAVE Hg V OKOLJU	
Datum	Nabor meritev v procesu	Datum	Nabor meritev v okolju
12.1.2005 13.1.2005	vzorčenje in analize vzorcev iz procesa		-
20.7.2005	<ul style="list-style-type: none"> - vzorčenje in analize Hg v vzorcih iz procesa - meritve Hg v dimnih plinih – plinasto in partikularno Hg - spremljanje procesnih parametrov - trajne meritve emisij na dimniku peči (prah, SO₂, NO_x, TOC, pretok, O₂) - analize vzorcev v kontrolnih laboratorijih cementarne (elementna sestava) 	26.5.2005	<ul style="list-style-type: none"> - izpostavitve vzorcev lišajev - vzorčenje lišajev <i>in-situ</i> - meritve Hg v zunanjem zraku - nastavitev vzorčenja usedlin - analize Hg v lišajih - multielementna analiza lišajev
		25.8.2005	<ul style="list-style-type: none"> - pobiranje vzorcev izpostavljenih lišajev - nastavitev vzorčenja usedlin - analize Hg v lišajih - multielementna analiza lišajev
		23.11.2005	<ul style="list-style-type: none"> - pobiranje vzorcev izpostavljenih lišajev - nastavitev vzorčenja usedlin - analize Hg v lišajih - multielementna analiza lišajev
		17.1.2006	- meritve Hg v zunanjem zraku
14.2.2006 15.2.2006	<ul style="list-style-type: none"> - vzorčenje in analize vzorcev iz procesa - vzorčenje ter analize vzorcev surovin iz kamnoloma - meritve Hg v dimnih plinih – plinasto in partikularno Hg - spremljanje procesnih parametrov - trajne meritve emisij na dimniku peči (prah, SO₂, NO_x, TOC, pretok, O₂) - analize vzorcev v kontrolnih laboratorijih cementarne (elementna sestava) 	25.5.2006	<ul style="list-style-type: none"> - pobiranje vzorcev izpostavljenih lišajev - nastavitev vzorčenja usedlin - analize Hg v lišajih - multielementna analiza lišajev
5.12.2006 6.12.2006	<ul style="list-style-type: none"> - vzorčenje in analize vzorcev iz procesa - meritve Hg v dimnih plinih – celotna speciacija - spremljanje procesnih parametrov - trajne meritve emisij na dimniku peči (prah, SO₂, NO_x, TOC, pretok, O₂) - analize vzorcev v kontrolnih laboratorijih cementarne (elementna sestava) 	13.10.2006	- meritve Hg v zunanjem zraku

Izbrana merilna metodologija je omogočila pridobitev informacij o procesih živega srebra v različnih delih procesa ter v različnih operativnih stanjih. Vzorčenje materialov iz procesa je bilo izvedeno po postopkih, navedenih v tabeli 9.

Vzorčenje materialov iz procesa je potekalo periodično, hkrati pa so potekale meritve različnih oblik živega srebra v dimnih plinih na karakterističnih mestih procesa. Meritve živega srebra so potekale v različnih režimih obratovanja (direktni, kombinirani). Meritve v dimnih plinih so potekale na treh karakterističnih merilnih mestih M1, M2 (znotraj procesa) in M3 (emisija), kot to kaže slika 11. Oznake na sliki 11 so pojasnjene v seznamu kratic, oznak, izrazov in veličin (str. XI) in v tabeli 9. Merilno mesto M3 je bilo locirano neposredno pred izpustom, notranje mesto M1 pa v toku dimnih plinov po izstopu iz toplotnega izmenjevalnika in pred ventilatorji ter mesto M2 takoj za mlinom surovin. Za namen študije sta bili izdelani novi merilni mesti M1 in M2 v skladu z zahtevami za izvajanje izokinetičnih meritev. Vse meritve živega srebra v dimnih plinih so se izvajale na eni od dveh proizvodnih linij. Vsako obdobje vzorčenja in meritev je bilo skrbno planirano in dogovorjeno z vsemi udeleženi ter z osebje v proizvodnji in laboratorijih (priloga 4). Dodatno so bili za pomoč pri interpretaciji rezultatov uporabljeni tudi podatki iz analize materialov izvedene v kontrolnih laboratorijih cementarne, podatki o trajnih meritvah emisij na dimniku peči ter podatki o obratovalnem monitoringu živega srebra (tabela 9). Masna koncentracija elementarnega živega srebra v zraku na mestu pred gorilnikom ob vtoku zraka v peč (v bližini gorilnika, M_{air}) je bila izmerjena s prenosnim instrumentom Lumex Zeeman Mercury Analyzer RA-915+ v drugem vzorčevalnem obdobju.



Slika 11: Prikaz vzorčevalnih točk v procesu proizvodnje cementnega klinkerja (oznake so podane v seznamu oznak ter v tabeli 9)

Za preverjanje območij masnih deležev živega srebra so bili najprej analizirani vzorci materialov iz procesa ter serija čistih komponent surovin iz kamnoloma. Zatem je bilo opravljenih več serij meritev materialov in dimnih plinov iz različnih delov procesa v treh

obdobjih meritev in vzorčenja in v različnih operativnih stanjih: **ZAČETNO OBDOBJE:** 12. in 13. 1. 2005 (direktni način, ESP- elektrostatski filter); **PRVO OBDOBJE:** 20. 7. 2005 (kombiniran način, ESP); **DRUGO OBDOBJE:** 14. 2. 2006 DOPOLDNE in 15. 2. 2006 DOPOLDNE (direktni način, ESP), 14.2.2006 POPOLDNE, 15.2.2006 POPOLDNE (kombiniran način, ESP), **TRETJE OBDOBJE:** 5.12.2006 (kombiniran način, FF – vrečasti filter), 6.12.2006 (direktni način, FF). Podatki o posameznih obdobjih meritev in vzorčenja so urejeni v tabeli 8. Vzorčenje materialov iz procesa je potekalo v vseh obdobjih, meritve v dimnih plinih pa so potekale samo v obdobjih, podanih s krepkim tiskom. V začetku (v prvih dveh obdobjih vzorčenja) se je uporabljal elektrostatski filter (ESP) za odstranjevanje prašnih delcev iz dimnega plina in je bila temperatura v filtru okrog 100-120 °C (povprečna emisija prahu je bila okrog 10-20 mg/m³). V letu 2006 je bil elektrostatski filter (ESP) zamenjan s sodobnejšim vrečastim filtrom (FF), ki je obratoval pri 120-140 °C ter s povprečno emisijo prahu okrog 2 mg/m³.

Tabela 8: Obdobja meritev in vzorčenja, načini obratovanja in filtrirne naprave

OBDOBJE MERITEV IN VZORČENJA	FILTRIRNA NAPRAVA	DIREKTNO OBRATOVNJE	KOMBINIRANO OBRATOVANJE
Začetno obdobje	ESP	12.1.2005 13.1.2005	
1.	ESP		20.7.2005
2.	ESP	14.2.2006 dop. 15.2.2006 dop.	14.2.2006 pop. 15.2.2006 pop.
3.	FF	6.12.2006	5.12.2006

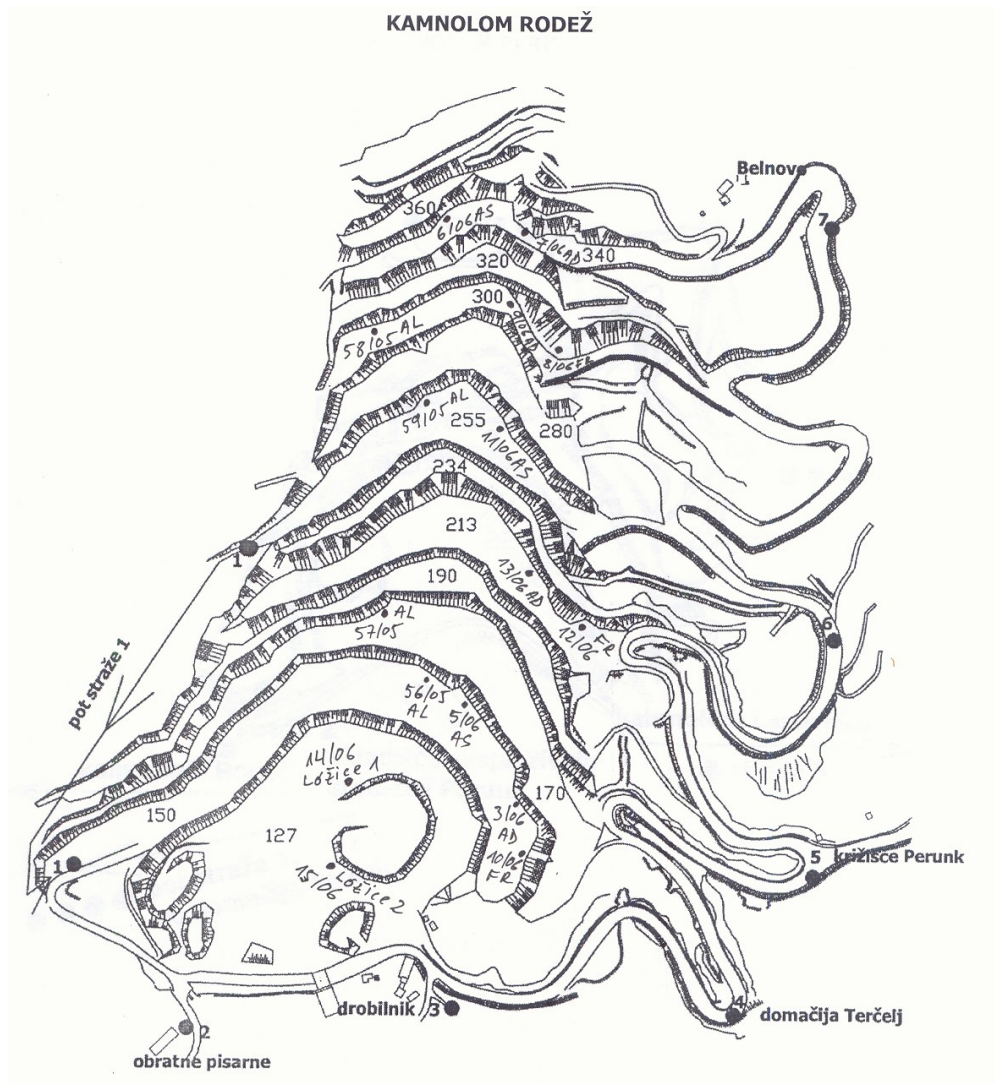
ESP – elektrostatski filter
FF – vrečasti filter

Ker je bila večina meritev Hg v dimnih plinih ter Hg v materialih izvedena v letu 2006 so bile masne bilance živega srebra ter drugi izračuni orientirani na to leto obratovanja. Leto 2006 je reprezentančno leto tudi po porabljenih in proizvedenih količinah materialov. Po letu 2006 je cementarna uvedla nekaj tehnoloških sprememb (poglavje 3.1.2) in uporabljala spremenjeno sestavo in vrsto goriv, tako da bi se v primeru uporabe novejših podatkov o količinah in vrstah materialov le-ti ne bi ujemali z meritvami Hg, izvedenimi v okviru študije.

Tretje obdobje meritev in vzorčenja je bilo tudi najbolj reprezentančno glede določitve celotne speciacije živega srebra, kot tudi glede izvedbe meritev in odvzema vzorcev iz procesa. Za najbolj reprezentančne materiale (laporna moka iz mlina surovin, laporna moka dozirana v peč, klinker) so bili v zadnjem obdobju vzorčenja pripravljene povprečni vzorci iz enournih vzorcev, ki so bili značilni za posamezne obratovalne pogoje. Zaradi tega so bile te meritve tudi najbolj merodajne za prikaz masnih bilanc znotraj posameznih delov procesa ter za interpretacijo procesov kroženja živega srebra.

Iz kamnoloma, ki predstavlja glavni vir surovin za proizvodnjo cementa, so bili odvzeti reprezentančni vzorci surovin (slika 12), da bi se ugotovilo, koliko živega srebra je v naravnem ozadju. Vzorčenje je bilo izvedeno po planu, ki je predvideval enakomeren odzvem surovin iz različnih komponent, izvedel ga je geolog na način, da je zajel reprezentančne vzorce. Poleg navedenih analiz so bili vzorci dodatno preiskani z metodami, ki jih uporablja

cementarna za kontrolo kakovosti (Lazar in Reščič, 2006). V sklopu teh preiskav so bili določeni: elementna sestava z metodo rentgenske fluorescenčne analize (RFA), vlaga, žaroizguba ter nekateri drugi parametri.

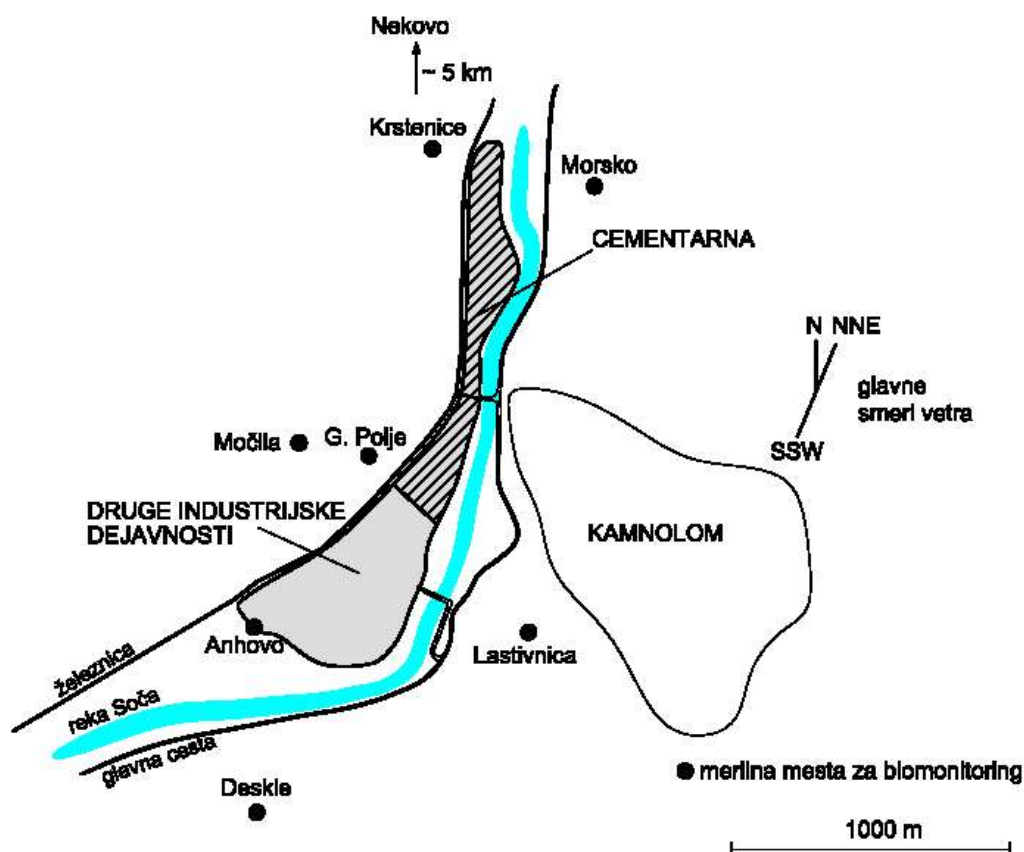


Slika 12: Prikaz odvzema reprezentančnih vzorcev surovin iz kamnoloma Rodež

Za ovrednotenje kontaminacije in odlaganja v okolju, ki jo povzroča emisija živega srebra iz cementarne, je bil uporabljen pasivni biomonitoring z različnimi zvrstmi lišajev *in-situ* ter aktivni biomonitoring z izpostavljenimi epifitskimi lišaji *Pseudevernia furfuracea* (L.) Zopf na izbranih merilnih mestih v okolici cementarne v kombinaciji z instrumentalnimi metodami. Pasivni in aktivni biomonitoring je bil načrtovan na osnovi izkušenj z obstoječo merilno mrežo za meritve v okolju (slika 13). To merilno mrežo je cementarna uporabljala že dve desetletji za spremljanje prašnih usedlin, inhalabilnega prahu ter nekaterih kovin v sedimentih (Košuta in Bizjak, 2000; Turšič et al. 2006 in 2007). Korist obstoječe merilne mreže se je pokazala tudi zaradi možnosti uporabe nekaterih dodatnih podatkov, izmerjenih na istih merilnih mestih, ki so pomagali pri interpretaciji rezultatov. Časovna obdobja vzorčenja prašnih usedlin so bila usklajena s časovnimi obdobji izvajanja biomonitoringa.

Eksperiment z izpostavljenimi lišaji se je začel 26. maja 2005 in je trajal (3, 6 in 12) mesecev na vsaki lokaciji (slika 13) v okolici cementarne.

Sedem lokacij je bilo izbranih v bližnji okolici, v razdalji do 2 km od cementarne. Lokacija Nekovo, ki leži okrog 5 km severno od dimnika peči v območju nad reko Sočo, je bila izbrana za lokalno referenco (ozadje), na katero cementarna nima neposrednega vpliva. Čas izpostavitve lišajev je eden od zelo pomembnih vidikov biomonitoringa. Lišaji lahko pokažejo v zelo onesnaženih območjih spremembe v zelo kratkih obdobjih nekaj tednov. V območjih, kjer je onesnaženje nizko ali srednje, so lahko spremembe počasne in trajajo zelo dolgo, npr. več let. Ravno tako so lahko različni časi zadrževanja elementov v lišaju, npr. 1–5 let, na aktivnost lišajev pa lahko vplivajo tudi številni faktorji, ki lahko prizadenejo vitalnost, kot je opisano v poglavju 1.5.2. Obdobja aktivnega biomonitoringa z izpostavljenimi lišaji so bila izbrana glede na meritve emisij Hg, ki so bile sorazmerno nizke. Druge študije, izpeljane večinoma v območjih z večjim onesnaženjem s Hg (npr. Calasans in Malm, 1997; Lodenius, 1998; Fernández et al., 2004), so uporabile krajša obdobja, vendar bi v našem primeru obstajala možnost, da bi se v krajših obdobjih spremembe ne pokazale v dovolj velikem obsegu.



Slika 13: Lokacije izvajanja biomonitoringa z epifitskimi lišaji v okolici cementarne ter oznaka glavnih smeri vetrov. Lokacija lokalnega referenčnega merilnega mesta je nakazana s puščico

Na vsaki lokaciji je bilo dne 26. maja 2005 izpostavljenih 9 vrečk s steljkami lišajev, ki so bile pritrjene s plastičnimi vrvicami na veje dreves na višini 1,5–2 m nad tlemi. Vrečke so bile

izpostavljene za (3, 6 in 12) mesecev.

Poleg biomonitoringa so bile za ovrednotenje prostorske porazdelitve živega srebra v okolici uporabljene tudi naslednje meritve in analize: meritve masnega deleža Hg v surovinah in materialih iz cementarne, masne koncentracije elementarnega Hg⁰ v zraku v okolici cementarne, količine prašnih sedimentov, nihanj temperature, količine padavin ter meritve v okviru rednega obratovalnega monitoringa, ki jih izvaja cementarna. Poleg tega je bila za ugotavljanje korelacij med posameznimi merilnimi mesti ter možnega vplivanja na vitalnost in aktivnost lišajev izvedena tudi multielementna analiza lišajev.

Za izvajanje eksperimentalnega dela so bile izbrane metode, ki so opisane v naslednjem poglavju. Na izbiro metod so vplivale predvsem reference in izkušnje, ki jih ima na tem področju Inštitut Jožef Stafan, Odsek za anorgansko kemijo in tehnologijo. Zaradi prednosti, ki jih prinašajo metode biomonitoringa z epifitskimi lišaji (opis v poglavju 1.5.2), je bila ta tehnika izbrana kot ključna za monitoring živega srebra v okolju. V študiji je bila posebna pozornost posvečena možnosti kvantifikacije te tehnike.

3.3 Metode vzorčenja, priprave vzorcev, meritev in analiz

3.3.1 Vzorčenje v procesu

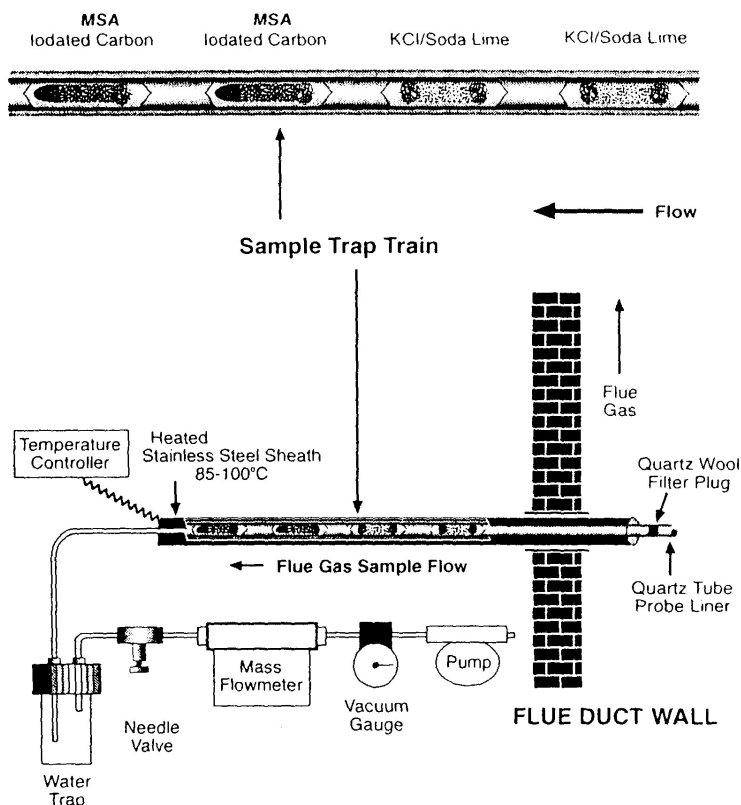
3.3.1.1 Vzorčenje materialov iz procesa

Heterogeni vzorci (npr. mešanica surovin in apnenec) so bili večkrat odvzeti iz procesa v večji količini, npr. 100-200 kg, ter pripravljani s homogenizacijo, drobljenjem in metodo četrtinjenja (po standardu EN 932-1:2006). Manjša masa, npr. 100 g vsakega končnega vzorca, je bila odločena za nadaljnjo analizo. Drugi vzorci so bili odvzeti večkrat (enkrat na uro ali na določeno periodo po planu vzorčenja) kot trenutni vzorci iz tokov materialov. Vsak vzorec laporne moke iz mlina surovin je bil odvzet z avtomatsko vzorčevalno napravo kontinuirano skozi obdobje ene ure. Izbrani urni vzorci so bili združeni v povprečne vzorce. Vzorčenje je potekalo po vnaprej pripravljenih planih vzorčenja. Postopki vzorčenja so navedeni v tabeli 9. Vroči vzorci so bili shranjeni v pokrite kovinske posode, da bi preprečili izgubo Hg ali kontaminacijo. Nato so bili ti vzorci ohlajeni, homogenizirani in zdrobljeni. Za klinker so bili testirani različni načini shranjevanja vzorcev, da bi lahko ugotovili vpliv postopkov na rezultat analize Hg (kovinska posoda, plastična posoda, steklena posoda, plastična vrečka, odprt vzorec). Ugotovili smo, da način shranjevanja vzorca nima bistvenega vpliva na dobljene rezultate.

3.3.1.2 Vzorčenje speciacije živega srebra v plinasti fazi

Plinaste oblike Hg v dimnih plinih so bile določene z metodo MESA (opomba: glej seznam kratic) (Prestbo in Bloom, 1995; Prestbo in Tokos, 1997). Vzorčevalni sistem MESA za plinaste oblike Hg je sestavljen iz serije ogreth pasti, ki vsebujejo trdni adsorbent (slika 14). Plin teče skozi ogreto kvarčno cev, ki ji sledi serija dveh pasti KCl/»soda lime« (mešanica

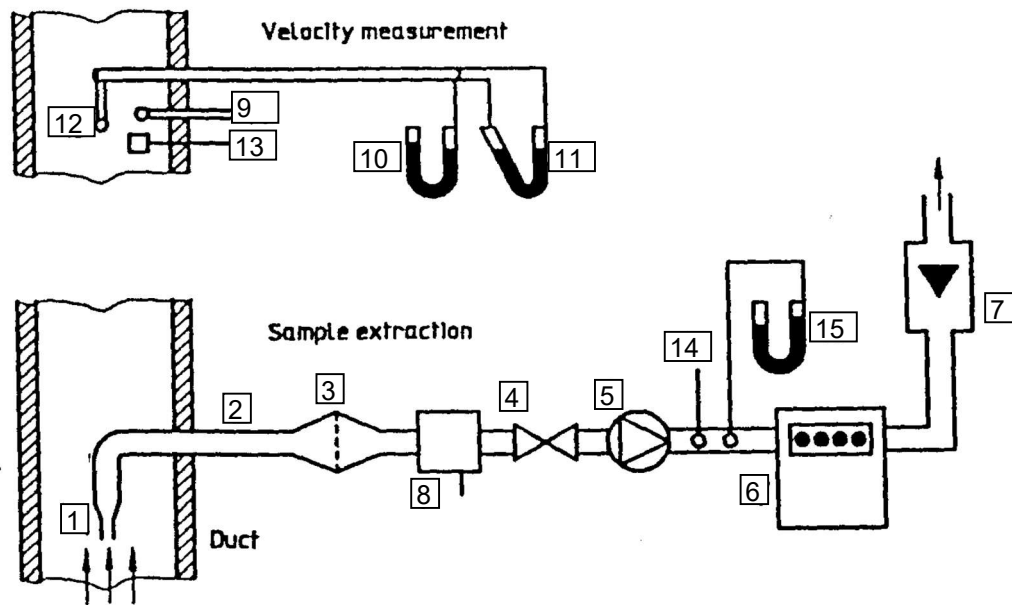
Ca(OH)₂ in NaOH) pasti ter dveh pasti z jodiranim ogljem. Oksidirane oblike Hg (Hg²⁺, MeHg) se adsorbirajo na KCl/»soda lime« adsorbentu, medtem ko Hg⁰ prehaja skozi in se zbira na adsorbentu z jodiranim ogljikom. Hitrosti pretoka dimnega plina so bile (0,5 ± 0,1) L/min skozi enourno (± 10 min) periodo. Pasti so bile segrete na (95 ± 5) °C. Nato so bile pasti shranjene v posebne plastične posode pri okrog 0 °C. Plin je bil vzorčen iz dimnika (cevovoda) skozi predhodno s kislino izprano kvarčno cev do sistema ogretyh pasti. Med pastjo in vakuumsko črpalko (na strani črpanja plina) je bila nameščena zlata past, ki je preprečila zunanjo kontaminacijo.



Slika 14: Sistem za MESA metodo vzorčenja živega srebra v dimnih plinih (Prestbo in Bloom, 1995)

3.3.1.3 Vzorcenje trdnih delcev iz dimnega plina

Trdni delci iz dimnega plina so bili vzorčeni z ročno gravimetrično metodo za določanje masne koncentracije in masnega toka skozi izpust (slika 15; izvajal RACI, d.o.o.). Metoda je primerna za masne koncentracije v območju 0,005-10 g/m³. Merilna negotovost je večja kot 10 % pri masnih koncentracijah pod 0,05 g/m³. Metoda ustreza standardu SIST ISO 9096:2003. V tretjem obdobju vzorčenja in meritev je bilo vzorčenje delcev izvedeno z ročno gravimetrično metodo po standardu SIST EN 13284-1:2002, ki se uporablja tudi za redni obratovalni monitoring (Inštitut za zdravstveno varstvo, Inštitut za varstvo okolja, Maribor). Ta metoda je primerna za masne koncentracije v območju 0,0005-5 g/m³ z deklarirano merilno negotovostjo pod 30%. Prah iz dimnega plina se je zbiral na suhem in predhodno stehtanem filtru. Vzorcevalna sonda je bila postavljena v tok dimnega plina pri izokinetičnih pogojih. Masna koncentracija delcev v dimnem plinu je bila izračunana iz mase prahu ter pretoka skozi filter. V izogib kondenzaciji je bil v sistemu vzorčenja uporabljen hladilnik in voda odstranjena s silikagelom.



Slika 15: Vzorčevalni sistem za ročno gravimetrično metodo vzorčenja prašnih delcev v dimnih plinih (1 – vstopna šoba, 2 – vzorčevalna sonda, 3 – filter, 4 – naprava za uravnavanje pretoka, 5 – črpalka, 6 – merilnik volumna prečrpanega plina, 7 – merilnik pretoka vzorca, 8 – ločevalnik vode, 9 – merilnik temperature v odvodniku, 10 – merilnik efektivnega statičnega tlaka, 11 – merilnik diferencialnega tlaka, 12 – merilnik hitrosti plina, 13 – merilnik vlažnosti plina, 14 – termometer za meritev temperature v plinomeru, 15 – merilnik efektivnega statičnega tlaka na plinomeru) (Kotnik et al., 2007)

3.3.2 Vzorčenje lišajev za izpostavitve

Epifitski lišaj *Pseudevernia furfuracea* (L.) Zopf je bil izbran za biomonitoring pri izvedbi eksperimenta z izpostavljenimi lišaji zaradi njegove: a.) specifične oblike, ki omogoča enostavno nabiranje in čiščenje in b) srednje občutljivosti na onesnaženje okolja (Hawksworth in Rose, 1976; Bargagli, 1998) s sposobnostjo rasti v kislih in zakisanih substratih. Ta zvrst so tudi že velikokrat uspešno uporabili za biomonitoring raziskave (Bari et al., 2001; Adamo et al., 2003; Vingiani et al., 2004; Bergamaschi et al., 2007). Steljke lišaja iz zaledne regije so bile nabrane z enega samega drevesa evropskega macesna, *Larix decidua* Mill., na planoti Pokljuka (nadmorska višina 1200 m), na odmaknjenem gorskem področju v vzhodnih Julijskih Alpah 21. maja 2005. V laboratoriju IJS so bili vzorci očiščeni (po postopku priprave vzorcev lišajev, opisanem spodaj) ter shranjeni v mrežaste plastične vrečke (~ 4 mm mreža): v vsaki vrečki so bile shranjene ena velika (~ 4 g) ali 2–3 manjše steljke (~ 1,5–2 g).

Po koncu vsakega obdobja so bile pobrane tri vrečke (podvzorci) na vsaki lokaciji ter prenesene v laboratorij. Prvo pobiranje vzorcev na vsaki lokaciji je potekalo 25. avgusta 2005, drugo 23. novembra 2005 in tretje 25. maja 2006. Proizvodni proces je tekel v celotnem obdobju biomonitoringa brez posebnosti, le v marcu in aprilu 2006 je bila peč zaustavljena zaradi glavnega remonta. V tem obdobju je bil elektrostatski filter tudi zamenjan z modernim vrečastim filtrom. Več podrobnosti o značilnostih posameznih obdobjih biomonitoringa je podanih v tabeli 17.

3.3.2.1 Vzorčenje lišajev *in-situ* v bližini cementarne

26. maja 2005 je bilo izpeljano tudi vzorčenje lišajev *in-situ* z istih lokacij, kot so bile izbrane za izpostavitve. V splošnem je bila flora lišajev relativno skopa in pridobljene so bile le zadostne količine makolišajev zvrsti *Xanthoria parietina* (L.) Th. Fr., *Punctelia subrudecta* (Nyl.) s. lat. ter *Flavoparmelia caperata* (L.) Hale in to le na štirih od osmih lokacij (tabela 19). Na najbolj izpostavljenih mestih v bližini cementarne smo dobili le lišaj *X. parietina*, ki je tipična zvrst in bolje uspeva na bazičnih substratih. Iz literature je znano, da ta zvrst tolerira visoke količine kalcijevih usedlin (Armstrong, 1990) in se nahaja v večjih količinah v bližini cementne industrije (Jalkanen et al., 2000).

3.3.2.2 Priprava vzorcev lišajev

V laboratoriju IJS so bili lišaji *in-situ* previdno ločeni od lubja. Vzorci niso bili sprani, ker je bil namen izmeriti Hg in druge elemente v fizično ujetih delcih na površini steljk ter kemijsko vezane elemente na celične stene ali prisotne v celicah. Izpostavljeni lišaji *P. furfuracea* so bili očiščeni, odmrli deli odstranjeni ter le zdrave in nepoškodovane steljke raziskane. Za izvedbo analize se je lišaje naredilo krhke s potopitvijo v tekoči dušik, nakar so bili zdrobljeni in homogenizirani z mletjem v ahatnem krogelnem mlinčku (Jeran et al., 1996; Horvat et al., 2000; Jeran et al., 2002).

3.3.3 Analizne in merilne metode

3.3.3.1 Določanje masnega deleža živega srebra v materialih in lišajih

Celotni Hg v trdnih in tekočih vzorcih iz začetnega in naslednjih dveh vzorčevalnih obdobjih ter v lišajih je bil določen z metodo CV AAS (Cold Vapour Atomic Absorption Spectrometry) po mokrem razklopu. Vzorci iz tretjega vzorčevalnega obdobja so bili v glavnem analizirani z metodo sežiga in detekcije CV AAS (DMA–analizator). Med obema metodama so bile izvedene medsebojne primerjave na številnih vzorcih, da je bila zagotovljena primerljivost rezultatov. Po metodi mokrega razklopa je bilo zatehtano okrog 200 mg prašnega vzorca direktno v teflonsko posodo za razklop. Po dodatku 4 mL konc. HNO₃ (lišaji) in 1 mL BrCl (tekoči vzorci) oz. 5 mL HNO₃ in HF v razmerju 2 : 1 in 1 mL HCl (materiali iz procesa in prašni filtri) se je posodo zaprlo ter mešanico pustilo 1 h, da reagira pri sobni temperaturi. Razklop se je zaključil s segrevanjem na 100 °C 12 h na vroči plošči. Po ohladitvi je bil vzorec razredčen z Milli–Q vodo do oznake (25,8 ml). 60 µL 12 % raztopine NH₂OH·HCl je bilo dodano tik pred analizo v primeru dodatka BrCl. Alikvot raztopine je bil prenesen v redukcijsko celico in, po redukciji s SnCl₂, Hg odstranjen iz raztopine s prepihanjem z zrakom ter ujet na zlati pasti. Nato je bil Hg sproščen iz zlate pasti s segrevanjem ter detektiran na CV AAS (Horvat et al., 1986; Horvat et al., 1991). Z zgoraj opisanim analiznim postopkom je bila meja detekcije (LOD) za določitev celotnega Hg 0,2 ng/g. Napovedana negotovost s faktorjem prekrivanja 2 je bila 14 %.

Hg iz odpadnega olja je bilo predhodno ekstrahirano v BrCl tako, da je bilo v 5 ml odpadnega olja dodanega 10 ml BrCl. Nato je bil vzorec obdelan s 15 minutnim stresanjem ter centrifugiranjem 10 minut pri 3200 obratih na sekundo. Po centrifugiranju je bilo olje (zgornja faza) odstranjeno, masni delež celokupnega Hg je bil izmerjen z CV AAS po predhodni amalgamaciji.

Pasti KCl/»soda lime« so bile prenesene v predhodno kislinsko očiščene teflonske posode, kjer jim je bil dodan 10% HCl (»suprapur«). Nato se je vzorec stresalo, dokler se KCl ni raztopil. Raztopljen KCl je bil ločen na dva dela. Vzorcju namenjenemu meritvam MeHg so bili dodani CH₂Cl₂, HCl in voda prečiščena z Milli Q sistemom. MeHg je bil izmerjen s pomočjo atomske fluorescenčne spektrometrije hladnih par (CV AFS). Za meritve celotnega oksidiranega Hg, ujetega na pasti, sta bila vzorcem dodana HCl in BrCl, nato so bili tri ure obsevani pod UV svetlobo. Neposredno pred merjenjem je bil vzorcem dodan še HONH₃Cl. Celotno oksidirano (reaktivno) Hg je bilo izmerjeno s CV AAS.

Drugi pristop je bil izveden s sistemom DMA-80 (Milestone Srl), ki se je izkazal kot zelo primeren za zanesljivo in natančno določanje celotnega Hg v trdnih vzorcih, petrol koksu, klinkerju in gumah. Ravno tako se je s to metodo določalo živo srebro v aktivnem oglju pasti. Metoda vključuje termični razkroj vzorca, amalgamacijo ter detekcijo z atomsko absorpcijo. Načeloma se približno 100 mg trdnega vzorca zatehta v kovinsko ladjico in namesti v avto-vzorčevalnik. Kontrolirano gretje v toku kisika se uporablja za sprostitvev živega srebra iz trdnih in tekočih vzorcev. Vzorec se osuši in nato termično in kemično razkroji v oksidacijskih pogojih znotraj dekompozicijske peči pri 650–850 °C. Kisik teče skozi cev in nosi s sabo preostale produkte razkroja skozi amalgamator, ki selektivno ujame hlape živega srebra. Pretočni kisik nosi hlape živega srebra skozi absorpcijske celice, ki so nameščene na poti svetlobe atomskega absorpcijskega spektrofotometra ene valovne dolžine. Absorbanca (višina pika) je bila izmerjena pri 254 nm kot funkcija masnega deleža živega srebra. Metoda je podrobno opisana v EPA – Method 7473 [5-SW-846]. Z uporabo zgoraj opisane analizne procedure, je bila meja detekcije (LOD) za določitev celotnega Hg 0,1 ng/g. Napovedana negotovost pri faktorju prekrivanja 2 je bila 12 %.

3.3.3.2 Določanje elementarnega plinastega živega srebra v zraku

Masna koncentracija elementarnega plinastega Hg v zraku je bila izmerjena z instrumentom Zeeman Mercury Analyzer Lumex RA-915+ (Sholupov et al., 2004). Delovanje instrumenta temelji na diferencialni atomski absorpcijski spektrometriji z uporabo visoko frekvenčne modulacije polarizirane svetlobe. LOD instrumenta za zunanji zrak, industrijske in naravne pline je 2 ng/m³ pri pretoku skozi instrument 20 L/min, merilno območje je 0–50 000 ng/m³. Možna napaka merjenj po tej metodi pri nizkih masnih koncentracijah Hg⁰ v območju rezultatov meritev, izražena kot relativni standardni odklon, je okrog 10–15 %.

3.3.3.3 Določanje količine prašnih usedlin

Prašne usedline so bile določene v okviru merilne mreže Salonita Anhovo na merilnih mestih v okolici cementarne z metodo VDI 2119 Part 2 (1996). Princip metode je lovljenje prašnih usedlin v plastično posodo definirane ploščine dna (0,011 m²), napolnjene z vodo, v

časovnem obdobju 3 m. Časovna obdobja vzorčenja prašnih usedlin so bila usklajena s časovnimi obdobji izvajanja biomonitoringa. Po vzorčenju je posoda prenesena v laboratorij, kjer so sedimenti posušeni s segrevanjem na 120 °C, da dobimo suho trdno frakcijo, ki jo tehtamo. Rezultat je podan kot masa sedimentov na m² na dan v µg/(m² d). Metoda je dober indikator obremenitve okolja z bolj grobimi delci, večjimi od 10 µm, vendar je včasih podvržena kontaminaciji (npr. z insekti, listjem).

3.3.3.4 Multielementna analiza lišajev

Multielementna analiza je bila izvedena s *k₀*-INAA metodo (opomba: glej seznam kratic). Alikvoti okrog 150–200 mg prašnih vzorcev so bili stisnjeni z ročno hidravlično pet-tonsko stiskalnico SPECAC v obliko pelet premera 10 mm. Vzorec in standard (Al-Au, 0,1 %) IRMM-530 disk premera 6 mm in višine 0,2 mm) so bili zloženi skupaj ter fiksirani v polietilensko ampulo v obliki sendviča in zatem obsevani 18 h v vrtljivem delu reaktorja TRIGA Mark II 250 kW na Inštitutu Jožef Stefan s termičnim tokom nevtronov $1,1 \times 10^{12}$ n cm⁻² s⁻¹ (Jačimović, 2003). Obsevani vzorci so bili nato preneseni v čiste polietilenske posodice in prešteti na kalibriranem koaksialnem detektorju HPGe (opomba: glej seznam kratic) (40 % relativna učinkovitost) povezanem na multikanalni analizator Canberra S100. Vzorci so bili izmerjeni dvakrat, po 2 d ter po 8–10 d času hlajenja. Za evalvacijo območja vrha se je uporabljal program HyperLab (HyperLab 2002 System 2002). Za določanje masnih deležev elementov se je uporabljal programski paket KEYZERO/SOLCOI[®] (User's Manual KAYZERO/SOLCOI[®] 2003).

3.3.4 Zagotavljanje kontrole kakovosti

Vsi vzorci (trdni, tekoči, lišaji) so bili obdelani in analizirani v skladu z načeli zagotavljanja kakovosti in zahtev standardov. Hg je bil določen v vsakem vzorcu s tremi zaporednimi meritvami. Meritve v plinih so bile izvedene s kalibriranimi napravami ter v skladu s principi merilnih protokolov in standardov. V vsakem primeru so bile izvedene vsaj 2 ali 3 (n) analize vzorca. Zanesljivost rezultatov je bila preverjana tudi z nekaterimi materiali CRM (Certified Reference Materials, CRMs) – IAEA-405 (sediment) in NBS-1630 (premog). Dobljeni podatki so se beležili na kontrolne zapise in ni bilo opaziti odstopanj.

Za pridobitev začetnih vrednosti elementov v lišaju *P. furfuracea*, ki je bil uporabljen za izpostavitve, kot tudi za določitev variabilnosti znotraj te zvrsti, je bilo ločeno analizirano 5 steljk lišaja različnih mas (1,5–4 g). Nekateri vzorci lišajev *in-situ* (A6 – Nekovo, P1 – Pokljuka) so bili analizirani v dveh paralelkah (multielementna analiza *k₀*-INAA) za preverjanje variabilnosti znotraj posameznega vzorca. Rezultati so se zelo dobro ujemali. Dva ali trije pod-vzorci vsake serije izpostavljenih lišajev so bili analizirani z namenom zagotovitve reprezentančnih rezultatov. Zanesljivost rezultatov je bila preverjena tudi z uporabo referenčnega materiala IAEA-336 (Trace and Minor Elements in Lichens).

Vzorčenje materialov iz procesa, označevanje vzorcev, izvajanje analiz ter beleženje podatkov je potekalo po strogih zahtevah kontrole kakovosti v cementarni. Za vsako obdobje

meritev in vzorčenja je bil pripravljen natančen načrt vzorčenja, ki je zahteval dobro logistiko in prilagoditev procesnih parametrov na želene razmere. Pred izvedbo vzorčenja je bilo izpeljano usklajevanje med vsemi udeleženi pri izvajanju meritev plinov, z laboratoriji ter z osebjem v proizvodnji cementarne.

Pristop, ki smo ga ubrali pri izvedbi vzorčenja in meritev, je bil osnovan na posameznih merilnih sklopih, ki so nam omogočili pridobitev informacij za določeno stanje, t.j. za presek stanja v določenem času. Vzorčenje materialov iz procesa je bilo izvedeno z odvzemom enkratnih vzorcev, vendar so bili vzorci za najbolj zastopane materiale odvzeti periodično, npr. vsako uro oz. v skladu s planom vzorčenja. Vsak vzorec laporne moke je bil odvzet z avtomatsko vzorčevalno napravo, ki izvaja kontinuirano vzorčenje skozi obdobje ene ure. Izbrani vzorci so bili združeni v obdobjne vzorce. S kontinuiranim odvzemom vzorcev iz procesa (ki sicer ni izvedljiv za vse primere, posebno na mestih v notranjosti procesa) bi bila reprezentančnost boljša za letno masno bilanco, po drugi strani pa s tem vzorčenjem ne bi mogli opazovati specifik posameznih obratovalnih stanj, težave pa bi lahko nastopile tudi zaradi staranja vzorcev (npr. izgube Hg).

Pri vzorcih materialov, odvzetih v istem obdobju vzorčevanja, so bila nihanja masnih deležev živega srebra sorazmerno nizka. Enake ugotovitve sledijo tudi iz statističnega spremljanja sestave materialov znotraj procesa, kjer so nihanja v materialih sorazmerno nizka, saj je v proces vgrajenih več mehanizmov, ki zagotavljajo čimbolj konstantno kakovost. Večja nihanja so se pokazala pri meritvah dimnih plinov, predvsem na notranjih merilnih mestih M1 in M2, kjer so meritve bolj težavne. Kljub temu pa so nam izvedene meritve omogočile pridobitev informacij o dogajanjih v procesu ter obenem detekcijo nekaterih področij, na katerih bodo potrebne nadaljnje raziskave. Komentarji glede variabilnosti so zajeti v diskusiji k rezultatom.

3.3.5 Statistične metode obdelave podatkov ter metode prostorskega prikazovanja živega srebra v okolju

Rezultati multielementnih analiz lišajev *in-situ* ter 12 m izpostavljenih lišajev so bili obdelani s statističnimi metodami programa STATISTICA 5.1 z uporabo naslednjih statističnih metod: korelacijsko analizo, faktorsko analizo – analizo glavnih komponent (PCA) ter z metodo združevanja na osnovi razdalje (STATISTICA, 1995; Zupan, 2009). Za ugotavljanje korelacij med vsebnostjo Hg v dimnem plinu in nekaterimi izbranimi procesnimi podatki ter kemijsko sestavo materialov v procesu je bil prav tako uporabljen ta program.

Korelacije:

Izračun korelacij temelji na izračunu Pearsonovih korelacijskih koeficientov med posameznimi spremenljivkami/objekti (npr. multielementnimi analizami lišajev):

$$r = \frac{\sum (x - \bar{x})(y - \bar{y})}{\sqrt{\sum (x - \bar{x})^2 \sum (y - \bar{y})^2}}$$

Metoda glavnih komponent (PCA):

Metodo glavnih komponent (PCA – »principal component analysis«) uporabljamo za zmanjšanje števila spremenljivk ter za ugotavljanje strukture in povezav med spremenljivkami. Zmanjšanje števila spremenljivk poteka z linearnimi kombinacijami obstoječih spremenljivk. Metoda PCA temelji na kombiniranju med seboj koreliranih spremenljivk v nove komponente (osi, spremenljivke) tako da so izračunane nove vrednosti spremenljivk za vsako novo komponento. Ta način izračuna glavnih komponent vodi do med seboj neodvisnih oz. ortogonalnih novih spremenljivk (komponent, osi) na ta način, da vsaka nova komponenta zajema kar največ variance med prvotnimi spremenljivkami. Ekstrakcija glavnih komponent poteka z rotacijo prvotnega prostora spremenljivk po metodi »varimax raw«, ki maksimira variance kvadratov uteži spremenljivk. Komponente (osi) rotiramo na ta način, da ohranimo iste relativne lokacije posameznih vrednosti prvotnih spremenljivk, vrednosti spremenljivk v novem koordinatnem sistemu pa se spremenijo. Ker so v novih spremenljivkah (komponentah) združene tiste spremenljivke, ki so med seboj korelirane, v novih spremenljivkah postanejo očitne tiste lastnosti, ki so tej novi spremenljivki (osi, komponenti) skupne, oz. so zanjo najbolj značilne.

V metodi PCA je najprej iz podatkov izračunana prva komponenta (spremenljivka, os) in sicer tako, da zajame čimveč variance med spremenljivkami. Nato je vsaka naslednja komponenta določena tako, da ponovno zajame čimveč preostale variance in je obenem pravokotna na prvo komponento, itn. Prva komponenta zajame največji delež variance.

V primeru analize PCA na osnovi multielementnih analiz vzorcev lišajev (objekti) je bil cilj ugotoviti predvsem povezave med podatki, se pravi podobnosti oz. koreliranost med multielementnimi analizami lišajev ter kateri elementi so v teh podobnostih najbolj zastopani, s tem tudi identifikacija možnih virov kontaminacije. Objekti so bili vzorci lišajev iz posameznih lokacij, spremenljivke pa masni deleži posameznih elementov.

V metodi PCA uporabljamo naslednje statistične kriterije:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (x - \bar{x})^2}{(n-1)}}$$

E 3: Varianca za argumente (vrednosti) znotraj populacije

(3)

$$\sigma^2 = \frac{\sum (x - \bar{x})^2}{(n-1)}$$

Glavni rezultati PCA analize so:

- Uteži komponent (»loadings«), ki predstavljajo korelacije med prvotnimi spremenljivkami in novimi komponentami ter predstavljajo najpomembnejšo informacijo za interpretacijo posameznih faktorjev. Pomembne so tiste uteži, ki so večje od 0,7;
- Vrednosti komponent (»scores«), ki so dejanske vrednosti posameznih objektov (npr. vzorcev lišajev) za vsako novo komponento (spremenljivko). Predstavljajo lego vsake točke (meritve) v novem koordinatnem sistemu glavnih komponent, ki so izračunane kot linearne kombinacije prvotnih spremenljivk;
- Variance, zajete v posameznih novih komponentah (spremenljivkah, oseh), imenovane »eigenvalues«;
- Graf, ki prikazuje, koliko variance vsebujejo posamezne komponente (faktorji, spremenljivke), imenovan »scree plot«;

Združevanje objektov v skupine:

Metoda je bila uporabljena za razvrščanje objektov - vzorcev lišajev (*in-situ* ter izpostavljenih) v skupine glede na masne deleže posameznih elementov, zajetih v rezultatih multielementnih analiz lišajev. Namen je bil ugotoviti, kateri vzorci lišajev kažejo največje podobnosti. V tem primeru so bili posamezni objekti lišaji, nabrani na posameznih merilnih mestih, kriteriji, po katerih je potekalo razvrščanje, pa so bili masni deleži posameznih elementov v vzorcih lišajev, izmerjeni z metodo k_0 -INAA. Med posameznimi objekti program izračuna evklidično razdaljo po formuli:

E 4: Evklidična razdalja

(4)

$$d(A, B) = \sqrt{(a_1 - b_1)^2 + (a_2 - b_2)^2 + \dots + (a_n - b_n)^2}.$$

kjer so:

d	evklidična razdalja med dvema objektoma
A, B	objekti - vzorci lišajev, nabrani ali izpostavljeni na posameznih merilnih mestih
a_i, b_i	masni deleži posameznih elementov, določeni z metodo k_0 -INAA
i	i teče od 1 do n in predstavlja masni delež posameznega elementa

Za razvrščanje multielementnih analiz vzorcev lišajev v skupine je bila uporabljena metoda združevanja na osnovi najbližjih sosedov, kar pomeni, da sta v isto skupino najprej razvrščena

tista dva objekta, med katerima je evklidična razdalja najmanjša. Ko so objekti razvrščeni v skupine (pare), je nadaljnje združevanje potekalo po algoritmu najbližjih sosedov (enojna povezava), ki nadaljnje skupine združuje na osnovi najmanjše razdalje med katerima koli paroma objektov iz predhodnih skupin. Algoritem nadaljnjega razvrščanja v skupine temelji na razvrščanju parov v nadalje skupine po istem principu. Preskušena je bila tudi alternativna metoda razvrščanja v skupine na osnovi uravnoteženih razdalj med celotnim skupinami, ki pa je vodila do zelo podobnih rezultatov.

Rezultate razvrščanja objektov v skupine najlepše prikazuje hierarhično drevo, iz katerega je lepo vidno, med katerimi objekti so evklidične razdalje največje.

Grafični prikaz prostorske razporeditve:

Prostorsko grafično predstavljanje porazdelitve Hg v lokalnem okolju, ki je temeljilo na meritvah Hg v lišajih ter v zraku, je bilo izvedeno s programom Golden Surpher 8.0, ki izračuna in grafično predstavi prostorsko porazdelitev masnih deležev in masnih koncentracij Hg v okolju, tako da izpelje preprosto projekcijo masnih deležev Hg glede na dobljene podatke brez upoštevanja smeri vetra in topologije terena.

4 Rezultati in razprava

V nadaljevanju so podani rezultate in diskusija za oba sklopa raziskav in sicer na ta način, da so povzeti rezultati, ki jim sledi diskusija. Razprava za nekatere sklope je združena, ker le tako povzema vsebino vseh zajetih rezultatov.

4.1 Rezultati meritev živega srebra v procesu

Na sliki 11 je prikazana shema procesa, v katerem je potekalo proučevanje živega srebra. Podatki o meritvah in analizah materialov so zajeti tudi v projektnih poročilih Kotnik et al., 2005 in 2007 ter v prilogi 5.

4.1.1 Živo srebro v materialih

V izvedenih meritvah je bila pridobljena velika množica podatkov. Število vzorcev, odvzetih iz procesa, je bilo okrog 300, da bi zagotovili reprezentativne rezultate, posebno pri komponentah, ki lahko najbolj vplivajo na masne bilance (npr. surovine, emisije, glavna goriva), kar je zelo pomembno tudi zaradi velike variabilnosti v procesu. Da bi dobili vpogled v vsebnost živega srebra v posameznih materialih, podajamo povprečja ter standardne odklone v tabeli 9. Podrobni podatki o analizah Hg posameznih vzorcev iz procesa so podani v prilogi 5. Pregled podatkov o meritvah živega srebra v osnovnih surovinah (komponentah) iz kamnoloma je podan v tabeli 10.

Tabela 9: Vrste odvzetih vzorcev iz procesa, povprečni masni deleži Hg v odvzetih vzorcih (N – število vzorcev) iz vseh obdobj vzorčenja ter metode vzorčenja

Material iz procesa Enota	$w, \rho(\text{Hg})$ (ng/g)	σ (%)	N	T (pribl.) (°C)	m, V (kg, l)	Metode vzorčenja
Posamezne surovine (komponente) iz kamnoloma	7,0–47,0	-	21	Ambientna	1	Vzorci, odvzeti iz kamnoloma (apnenec, fliš), kot je prikazano na sliki 11, drobljenje, homogenizacija
Mešanica surovin (RM)	18,7	15	3	Ambientna	100	Večja količina vzorca, odvzeta iz dozirnega traku kot celotna povprečna količina po dolžini traku 1-2 m, drobljenje, četrtinjenje, homogenizacija
Apnenec	7,9	7	3	Ambientna	100	
Material bogat z železom	1,2	20	3	Ambientna	100	
Laporna moka iz mlina surovin (LM)	62,9	9	7	80–100 °C	1	Povprečni vzorec, odvzet vsako uro z avtomatsko vzorčevalno napravo, ki vzorčuje majhno količino vzorca skozi obdobje 1 h, združevanje urnih vzorcev
Laporna moka, dozirana v peč (H)	236	23	26	Ambientna	1	Enkratni vzorec, odvzet z avtomatsko vzorčevalno napravo, združevanje urnih vzorcev
Laporna moka iz ciklona (C1/1)	99,1	24	12	260/290 °C	1	Enkratni vzorec, odvzet ročno v pokrito kovinsko posodo
Laporna moka iz ciklona (C1/2)	42,8	62	12	290/350 °C	1	
Laporna moka iz ciklona (C2)	7,6	26	13	470/500 °C	1	
Laporna moka iz ciklona (C3)	5,4	41	13	620/650 °C	1	
Laporna moka iz ciklona (C4)	3,5	46	13	730/750 °C	1	
Laporna moka iz ciklona (C5)	2,1	48	13	750/800 °C	1	
Klinker (CL)	5,2	122	7	150–200 °C	1	
Petrol koks (PK)	214	73	8	Ambientna	1	Enkratni vzorec, odvzet ročno na vtoku na gorilnik peči
Odpadno olje	14,9	-	2	60 °C	1	
Odpadne gume	238	-	1	Ambientna	0,5	
Hladilna voda	5,6 (ng/l)	50	4	Ambientna	1	Enkratni vzorec, odvzet ročno v vzorčevalno steklenico na hladilnem stolpu
Filtrski prah (CKD) – direktni	3493	19	33	100/130 °C	1	Enkratni vzorec, odvzet iz vzorčevalnega mesta
Filtrski prah (CKD) – kombiniran	1007	28	17	100/130 °C	1	

N = število posameznih vzorcev. σ = standardni odkloni med povprečnimi masnimi deleži N vzorcev, izraženi v % povprečne vrednosti

Tabela 10: Rezultati analiz Hg v izbranih vzorcih surovin osnovnih komponent iz glavnega kamnoloma Rodež v bližini cementarne (slika 12)

Komponenta	$w(\text{Hg})$ (ng/g)	σ	Št. vzorcev
AL	9,62	2,17	4
AS	13,24	1,15	3
AD	18,92	1,43	4
FR	43,65	3,43	4

AL – apnenec na levem delu kamnoloma; AS – apnenec v osrednjem delu kamnoloma; AD – apnenec na desni strani kamnoloma; FR – fliš

Surovinski kup, ki ga uporabljamo za proizvodnjo cementnega klinkerja, se sestavlja iz posameznih komponent, mešanih v predpisanem razmerju. Pri tem prevladujejo apnenčeve komponente (AL, AS, AD) nad glinenimi (FR). Poleg navedenih komponent iz kamnoloma Rodež se lahko uporabljajo tudi nekatere druge komponente iz bližnjih lokacij. Surovine, ki jih uporablja cementarna Salonit Anhovo, imajo relativno nizke masne deleže Hg v primerjavi z nekaterimi drugimi izbranimi cementarnami, ki so bile predmet raziskav (Fukuzaki et al., 1986; Weisweiler in Keller, 1992; Schäfer in Hoenig, 2001; European Comission, 2010). Poleg vzorcev iz glavnega kamnoloma Rodež sta bila odvzeta še dva vzorca surovin iz bližnjega kamnoloma Perunk ter dva vzorca materiala iz Ložic, iz katerih so surovine redko uporabljane, gre za apnenčeve komponente. Izmerjena masna deleža Hg iz vzorcev Perunk sta bila 18,2 ng/g ter 6,98 ng/g, kar je podobno kot v kamnolomu Rodež. Masna deleža Hg v vzorcih materiala iz Ložic sta bila 26,6 ng/g ter 39,3 ng/g, kar je nekoliko nižje od pri vzorcih fliša in višje kot pri vzorcih apnenca. V proces surovine vstopajo v mline surovin, kjer se zmeljejo v protitoku z dimnimi plini iz peči. Povprečna mešanica osnovnih surovin je imela masni delež živega srebra 18,7 ng/g, mešanica vseh surovin, ki vstopajo v mline pa 18,1 ng/g. V mlinu del živega srebra prehaja iz dimnih plinov na laporno moko, tako da je imela laporna moka na izstopu iz mlina v povpečju 62,9 ng/g živega srebra, obogatena z recikliranim filtrskim prahom pa že 236 ng/g. Ta laporna moka (H), ki vstopa v izmenjevalnik toplote, nato pri prehodu skozi ciklone ponovno izgublja živo srebro, ki z večanjem temperature prehaja nazaj v plinasto fazo. To se odraža na masnem deležu laporne moke, odvzete iz posameznih ciklonov (C).

Petrol koks, ki je bil odvzet na mestu vtoka na gorilnik, je imel sorazmerno visoke vsebnosti Hg, ki so bile primerljive z vsebnostjo Hg v nekaterih premogih (Pirrone et al., 2001; Johansen in Hawkins, 2003; Senior et al., 2003; Schreiber et al., 2005; Pacyna et al., 2006b; European Comission, 2010). Ta vrednost je lahko nekoliko previsoka glede na surov petrol koks, ker je možno, da zaradi izmenjave Hg med vročimi plini iz izmenjevalnika toplote, bogatimi s Hg, ter hladnimi delci petrol koksa v mlinu petrol koksa/premoga, pride do dodatne adsorpcije Hg na trdne delce (slika 11). Ta del procesa bi bilo potrebno še podrobneje preučiti, saj lahko zaradi adsorpcijskih/desorpcijskih procesov prihaja do kroženja Hg znotraj sistema. Tudi odpadne gume so pokazale podobne vrednosti kot petrol koks, vendar so bili tu odvzeti le vzorci v obliki kosov gum, ki niso bili homogenizirani. Reprezentativnost vzorca je tako vprašljiva oz. spremenljiva. Masni deleži Hg v gorivih so bili znotraj vrednosti, podanih tudi v CEN/TR 15508:2006, ki je sicer tehnično poročilo in opredeljuje zahteve za trdna goriva pripravljena iz odpadkov (SRF). Masni deleži živega srebra v filtrskem prahu so bili trikrat večje (povprečno 3 493 ng/g), ko je sistem obratoval v direktnem načinu, kot če je sistem obratoval v kombiniranem načinu (povprečno 1007 ng/g). Količine nastalega filtrskega prahu pa so bile obratne – bistveno višje v kombiniranem načinu kot v direktnem načinu zaradi dodatne zaprašnosti, ki nastane v toku dimnega plina iz mlina surovin. Material z daleč najvišjo vsebnostjo Hg je bil filtrski prah. Surovinska moka, ki jo dozirajo v peč, je imela povišan masni delež Hg zaradi povratnega toka filtrskega prahu v to moko.

4.1.2 Živo srebro v dimnih plinih

Podatki o meritvah oblik živega srebra v dimnih plinih v posameznih obdobjih meritev in vzorčenja so predstavljeni v tabeli 11. Podatki o meritvah živega srebra na izpustu iz peči v okviru obratovalnih monitoringov pa so za primerjavo izmerjenih vrednosti celokupnega živega srebra predstavljeni v tabeli 12. Vsaka vrednost je povprečje več ($n=3$, $n=4$) individualnih zaporednih meritev na istem merilnem mestu. Masna koncentracija celotnega Hg je vsota plinastega Hg(g) in partikularnega Hg(p) živega srebra. Vse masne koncentracije so bile preračunane na normalizirane pogoje in 10 % O₂, (0 °C, 1,013 bar, 10 % O₂; *Waste Incineration Directive 2000/76/EC*), kar omogoča neposredne primerjave med eksperimentalnimi rezultati. Ta uskladitev je bila potrebna, ker so bile posamezne oblike živega srebra izmerjene pri različnih pogojih. Obsežnejši podatki o meritvah Hg v dimnih plinih so podani v prilogi 5, v celoti pa v projektnem poročilu IJS DP-9632 2007 (Kotnik et al., 2007).

Preračuni masnih koncentracij na normirane pogoje (0°C, 1,013 bar, dejanski kisik) ter 10% kisika so bili izvedeni z naslednjima formulama, ki temeljita na plinski enačbi ter na določilih »Uredbe o emisiji snovi v zrak iz nepremičnih virov onesnaževanja«.

E 5: Preračun masnih koncentracij na normirane pogoje (5)

$$\rho(N) = \rho(M) * [(p(N)*T(M))/(p(M)*T(N))]$$

E 6: Preračun masnih koncentracij na pogoje pri 10 % kisika (6)

$$\rho(N) = \rho(M) * [(21-\varphi_{O_2}(N))/(21-\varphi_{O_2}(M))]$$

kjer je:

$\rho(N)$	masna koncentracija snovi pri normiranih pogojih
$\rho(M)$	masna koncentracija snovi pri izmerjenih (dejanskih) pogojih
$p(N)$	normirani tlak (mbar)
$T(N)$	normirana temperatura (K)
$p(M)$	izmerjeni tlak (mbar)
$T(M)$	izmerjena temperatura (K)
$\varphi_{O_2}(N)$	volumski delež kisika, za katero je predpisano podajati rezultat v % (10%)
$\varphi_{O_2}(M)$	volumski delež kisika, izmerjena v vodu dimnega plina izražena v %

Tabela 11: Povprečne vrednosti meritev posameznih oblik Hg v dimnih plinih na treh izbranih točkah v procesu proizvodnje cementnega klinkerja

Obdobje vzorčenja (tabela 8)	Mesto- Način	Masna koncentracija Hg (ng/m ³):					σ(%):			
		Hg(g)	Hg(p)	Hg ²⁺	Hg ⁰	Hg(t)	Hg(g)	Hg(p)	Hg ²⁺	Hg ⁰
1	M1-C	2925	533	n.a.	n.a.	3458	100	35	n.a.	n.a.
2	M1-D	5795	43,0	n.a.	n.a.	5838	6	25	n.a.	n.a.
3	M1-C	18329	62554	4555	13773	80882	66	27	13	91
3	M1-D	20394	4824	7482	12911	25218	40	64	39	56
1	M2-C	74,2	16,8			90,9	-	41		
3	M2-C	3526	^a 113433	149	3377	116959	114	78	56	118
1	M3-C	3016	1643	n.a.	n.a.	4658	82	44	n.a.	n.a.
2	M3-D	10000	276	n.a.	n.a.	10276	13	46	n.a.	n.a.
2	M3-C	7879	842	n.a.	n.a.	8721	16	67	n.a.	n.a.
3	M3-C	1626	6,6	834	792	1633	83	59	77	92
3	M3-D	1401	3,0	1157	245	1404	10	102	43	150

Vse Hg masne koncentracije so bile prirejene na normalne pogoje (0 °C in 1,013 bar, 10% O₂).

Standardni odkloni so podani za vsako povprečje, sestavljeno iz treh (n = 3) zaporednih meritev v % povprečne vrednosti masne koncentracije Hg.

^aZaradi možne napake je podana samo najnižja vrednost. C – kombiniran način, D – direkten način

Tabela 12: Masne koncentracije celotnega Hg v dimnem plinu (emisiji), izmerjene v okviru rednega obratovalnega monitoringa (ZZV, IVO, 2005, 2006, 2007, 2008)

DATUM	NAČIN	Filter	ρHg(t) / (μg/m ³)	Obdobje meritev
Jun 2005	CD	ESP	8,3	1. obdobje
Nov 2005	DD	ESP	8,0	1. obdobje
Jun 2006	CC	FF	<1	2. obdobje
Okt 2006	CD	FF	<1	3. obdobje
Jul 2007	CC	FF/H	12	-
Nov 2007	CD	FF/H	2,3	-
Jun 2008	CC/DC	FF/H	4,6	-
Nov 2008	CC/DD	FF/H	4,5	-

H – instaliran je bil nov rešetkasti hladilnik.

Meritve so bile izvedene po standardu EN 13211:2002.

Emisijska mejna vrednost je 0,05 mg/m³ (Direktiva 2000/76/EC).

Deleži posameznih oblik Hg v dimnem plinu so predstavljeni v tabeli 13. Masna koncentracija elementarnega živega srebra na vstopu zraka v peč je bila izmerjena med drugim vzorčevalnim obdobjem (M_{air}) in je v povprečju znašala 20,1 ng/m³ (gre za izračunano povprečno vrednost iz serije meritev, ki je podana pri dejanskih pogojih, ti pa so bili v času meritev zelo približani normiranim pogojem). Speciacija Hg v plinasti frakciji je predstavljena na sliki 16. V okviru rednega monitoringa cementarne potekajo na glavnem izpustu iz peči (v bližini mesta M3) trajne oz. kontinuirane meritve emisij: T, p, volumski pretok, φ(O₂), masne koncentracije NO_x, SO₂, CO, TOC in prahu na dimniku peči (priloga 6).

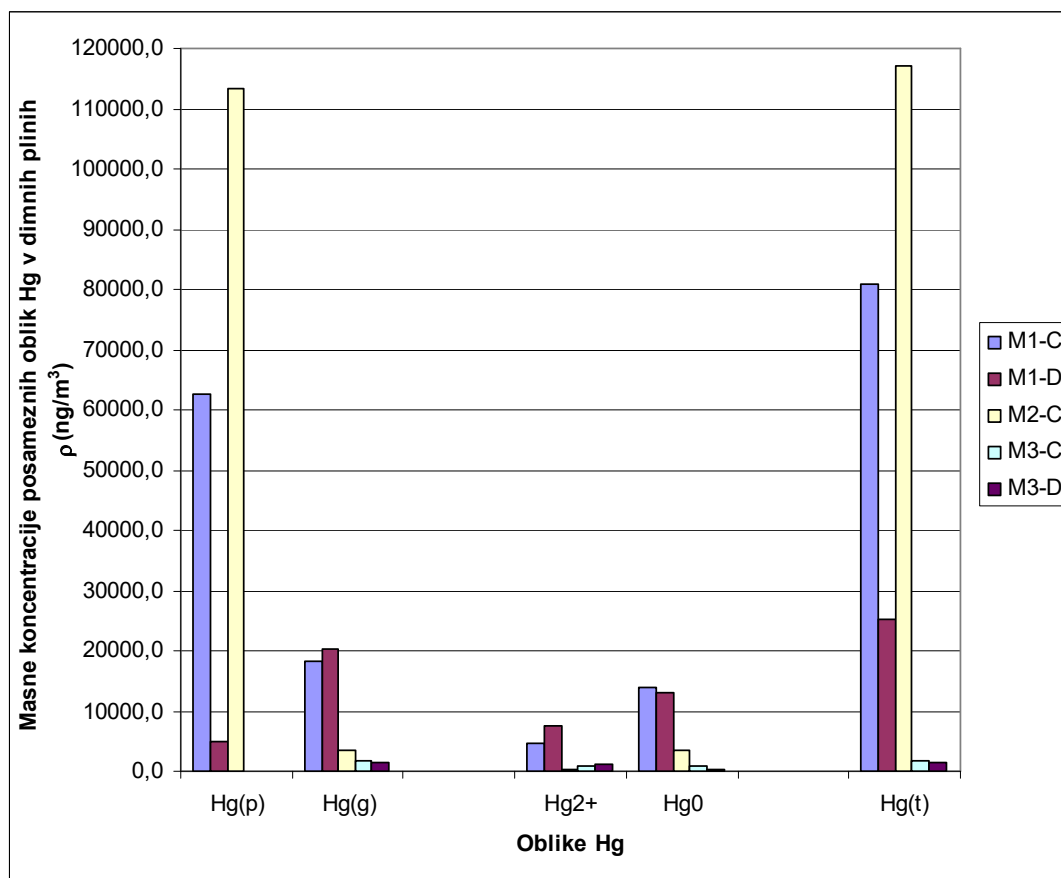
Tabela 13: Povprečni masni deleži in razmerja posameznih oblik Hg na različnih merilnih mestih

MESTO	w(Hg(p)) ^a (%)	w(Hg(g)) ^a (%)	ξ(Hg(g)/Hg(p))	w(Hg ²⁺) ^b (%)	w(Hg ⁰) ^b (%)
M1	58,9	41,1	0,7	31,1	68,9
M2	96,9	3,1	0,03	4,2	95,8
M3-direkten	8,3	91,7	11,1	82,5	17,5
M3-kombiniran	11,4	88,6	7,8	51,3	48,7

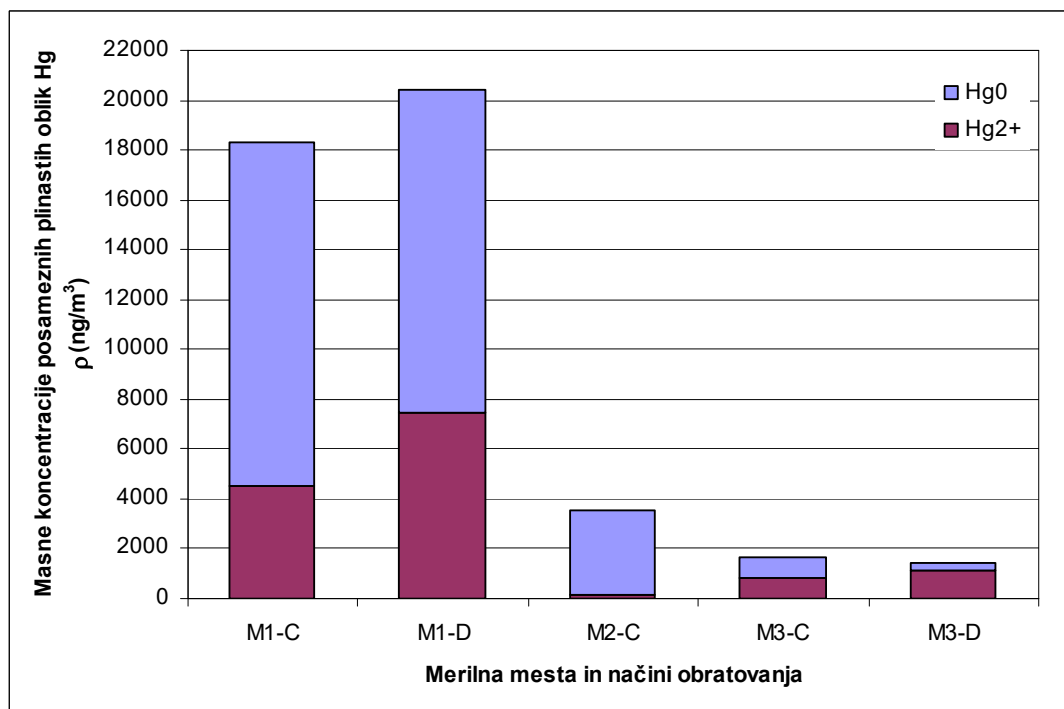
a. Odstotki(%) plinastega Hg(g) in partikularnega Hg(p) v celotni masni koncentraciji Hg(t) v dimnem plinu.

b. Odstotki (%) elementarnega Hg⁰ in reaktivnega Hg²⁺ v plinastem Hg(g) v dimnem plinu.

Celoten niz oblik živega srebra smo določali v tretjem obdobju vzorčenja in meritev, v prvih dveh pa sta bila določena le plinasta in partikularna oblika. Speciacija živega srebra v plinasti fazi v tretjem obdobju meritev je predstavljena na sliki 16.



(a)



(b)

Slika 16: Masne koncentracije posameznih oblik Hg v dimnih plinih v tretjem obdobju meritev in vzorčenja (a) vse oblike Hg ter (b) $Hg^0(g)$ in $Hg^{2+}(g)$ oblika – kumulativni graf

Na osnovi rezultatov v tabelah 11 in 13 lahko povzamemo naslednje:

4.1.2.1 Speciacija živega srebra v emitiranem dimnem plinu:

Večji del emisije živega srebra (masne koncentracije izmerjene na mestu M3) je bil v plinasti obliki, ker je praktično vse prašne delce odstranila filtrirna naprava. V tretjem vzorčevalnem obdobju (glej tabelo 11), pred katero so bili nameščeni novi odpraševalni filtri, je bila učinkovitost odstranjevanja Hg(p) 100 % – glej tabele 11, 12 in 14. V primeru prejšnjega, že zastarelega, elektrofiltra je bila ta učinkovitost nižja oz. neizmerljiva. Učinkovitost odstranjevanja Hg(p) je v korelaciji z učinkovitostjo odstranjevanja prahu v odpraševalnem filtru (glej tudi poglavje 4.1.5).

Odstotek oksidirane oblike Hg²⁺ v plinastem delu Hg(g) v dimnem plinu na mestu M3 (emisija iz dimnika) je bil 83 % v direktnem načinu ter 51% v kombiniranem načinu (glej tabelo 11). Če primerjamo naše rezultate s tistimi, objavljenimi v prispevkih Schneider in Oerter (2000) ter VDZ (2006a), dobimo podoben vzorec oblik Hg v emitiranem plinu (M3) in zelo dobro ujemanje rezultatov. V našem primeru je delež Hg²⁺ (51 % in 83 %) nekoliko nižji glede na poročilo VDZ (glej seznam kratic), kjer so prikazali delež Hg²⁺ v kombiniranem načinu okrog 70 % in 95 % v direktnem načinu. Direktna primerjava med obema študijama ni možna zaradi premajhnega števila podatkov v poročilu VDZ, vendar je lahko razlika posledica različne tehnologije ali različnih pogojev v procesu (npr. temperatur), uporabe različne metode določanja speciacije (pri čemer so pri meritvah, opisanih v poročilu VDZ uporabili metodo VDI 3868 za določitev celotnega živega srebra, za speciacijo pa metodo UBA, ki jo je razvil Federal Environmental Office in v poročilu ni natančno opisana, ter dejstva, da so bile meritve v obeh primerih opravljene kot posamezne (ne kontinuirane) meritve, kar pomeni, da je možna določena variabilnost med meritvami v različnih obdobjih. O podobnem razmerju med oksidirano in elementarno obliko živega srebra, vendar o nekoliko nižjem deležu Hg²⁺ sta poročala tudi Patrakka in Rajamäki (2010), in sicer je bil v opisanem primeru ta delež 76 % (direktni način) in 37 % (kombiniran način). Najpomembnejše je, da je bil v vseh primerih ugotovljen isti trend pri nastopanju posameznih oblik Hg.

Delež Hg(p) v emitiranem plinu (merilno mesto M3) je bil majhen, vendar višji, če je sistem obratoval v kombiniranem načinu. To je v skladu z višjo masno koncentracijo prahu, ki pri tem načinu vstopa v filtrirno napravo zaradi plinastega toka z več prašnimi delci iz mlina surovin. Celotna masna koncentracija Hg(t) je bila v povprečju v direktnem načinu za 17 % višja od tiste v kombiniranem načinu (op. v tretjem obdobju je bila sicer nekoliko nižja, vendar sta bili obe masni koncentraciji zelo nizki, ker so novi vrečasti filtri zelo učinkovito odstranili vse oblike Hg), kar je tudi značilno za cementarne. Porast je povezan z višjo temperaturo v plinu (emisiji) v primeru direktnega obratovanja. V primeru kombiniranega obratovanja namreč mlin surovin deluje kot dodatna hladilna naprava, v kateri pride do predhodne izmenjave – delne odstranitve plinastega živega srebra Hg(g) na hladnejših delcih laporne moke (Schneider in Oerter, 2000; Schäfer in Hoenig, 2001; Schreiber et al., 2005; VDZ, 2006a).

Za posamezne oblike živega srebra je mogoče na osnovi meritev speciacije v tretjem obdobju meritev zaključiti:

Celotno živo srebro Hg(t):

Masne koncentracije celotnega Hg(t) so bile 5–10 krat višje v notranjih tokovih dimnega plina (M1, M2) kot v emitiranem plinu (M3). To razmerje je bilo 40–80 v tretjem obdobju meritev in vzorčenja (glej tabelo 11). To je lahko posledica visokega deleža partikularnega Hg(p) na mestih M2 in M1. Možna sprememba razmerja v tretjem obdobju meritev je lahko tudi posledica instalacije bolj učinkovitih vrečastih filtrov.

Partikularno živo srebro Hg(p):

Masne koncentracije partikularnega Hg(p) so bile zelo povišane na notranjih merilnih mestih, zlasti na M2 in nekaj manj na M1, še posebej v zadnjem obdobju meritev (december 2006, glej tabelo 11). Na te koncentracije je vplivala zaprašena atmosfera v mlinu surovin ter v vodu dimnih plinov za mlinom. Masna koncentracija prahu na mestu M2 niha v odvisnosti od pogojev obratovanja mlina. Na mestu M3 je bila masna koncentracija Hg(p) veliko nižja, ker je bil prah odstranjen v filtru. Iz tabele 13 je razvidno, da je razmerje med Hg(g) in Hg(p) nizko na mestih M1 in M2 ter visoko v emitiranem plinu (mesto M3). Delež emitiranega Hg(p) je višji, kadar sistem obratuje v kombiniranem načinu, kar je povezano z masnimi koncentracijami prahu.

Vsebnost Hg v delcih, izražena v ng/g, je pokazala veliko variabilnost med posameznimi vzorčevalnimi obdobji, vendar smo jo lahko primerjali z masnimi deleži Hg v materialih, ki so bili vzorčeni v teh delih procesa. Na mestu M1 je bil ta masni delež primerljiv s surovino, obogateno s Hg, ki vstopa v toplotni izmenjevalnik (H), kar lahko pripišemo kondenzaciji/adsorpciji Hg iz vročega plina na hladnih delcih surovine. Posamezne konice z višjo masno koncentracijo Hg lahko razložimo s trenutnim vstopom materiala z večjo vsebnostjo povratnega filtrskega prahu (glej sliko 22). Na mestu M2 je masni delež Hg v delcih iz dimnega plina primerljiv z masnim deležem v laporni moki in na mestu M3 z masnimi deleži Hg v surovinah ter v mlinu surovin. Filtrski prah s povišanim masnim deležem Hg se odstrani v odpraševalni napravi. V direktnem načinu obratovanja je masni delež Hg v filtrskem prahu močno povečan in ga lahko primerjamo z znatno povečanim masnim deležem Hg v delcih, odvzetih iz toka dimnega plina na mestu M1. V kombiniranem načinu obratovanja se prah iz dimnega plina M1 pomeša s prašnimi delci laporne moke, ki imajo nižje masne deleže Hg, zato je bil izmerjen masni delež na delcih iz dimnega plina odvzetega na mestu M2 nižji. Procesi živega srebra v sistemu čiščenja dimnih plinov (filter in hladilni stolp) so lahko odvisni od številnih parametrov, npr. od sestave dimnih plinov in delcev, velikosti in specifične površine delcev, procesa hlajenja z vodnim razpršilcem, temperatur znotraj sistema ter na površini in notranjosti delcev, zato ta del procesa zahteva nadaljnje raziskave.

Plinasto živo srebro Hg(g):

Temperatura v sistemu pada v smeri toka dimnih plinov. Posledično je najvišja masna koncentracija Hg(g), izmerjena za toplotnim izmenjevalnikom (M1), kjer je temperatura še

vedno visoka (okrog 300 °C), in masna koncentracija Hg(g) najnižja na mestu M2 (tabela 11). Nizko masno koncentracijo na mestu M2 lahko razložimo s kondenzacijo/adsorpcijo Hg(g) na delcih hladnejše laporne moke v mlinu surovin, kjer je temperatura v toku dimnega plina najnižja.

Plinasto elementarno živo srebro Hg⁰(g):

Masne koncentracije elementarnega plinastega Hg⁰(g) padajo v smeri toka dimnega plina, in sicer v smeri M1 → M2, M3. To lahko razložimo s padajočo temperaturo v tej smeri ali tudi z naraščajočim deležem oksidirane Hg²⁺(g), ki lahko kondenzira ali se nalaga na hladnejših delcih materiala ali delih sistema. Tudi drugi avtorji poročajo, da je kondenzacija Hg⁰(g) na delcih ali stenah znatna pod 200 °C (Senior et al., 2003).

Plinasto reaktivno živo srebro Hg²⁺(g):

Masni delež (v %) Hg²⁺ v plinasti fazi Hg(g) je najvišji pred dimnikom (merilno mesto M3) in predstavlja okrog 83 % v direktnem načinu obratovanja ter okrog 51 % v kombiniranem načinu (glej Tabelo 13). Nižji delež, ki pa je še vedno znoten, je bil izmerjen na mestu M1 (okrog 30 %). Najnižji delež (4 %) plinastega Hg²⁺ smo izmerili na mestu M2. Masna koncentracija Hg²⁺(g) je bila najvišja na mestu M1, sledili sta koncentraciji na mestih M3 in M2. Višja masna koncentracija Hg²⁺(g) na mestu M1 kot na mestu M3 je lahko posledica procesov izmenjave med plinasto in trdno fazo ali tudi kondenzacije/adsorpcije Hg²⁺(g) na delcih ali stenah pri nižjih temperaturah.

Dodatna diskusija, povezana s speciacijo živega srebra v dimnih plinih na posameznih mestih v procesu ter ostalimi rezultati študije, je podana v poglavju 4.1.6.

4.1.3 Letna masna bilanca živega srebra v celotnem sistemu ter urne masne bilance živega srebra v posameznih delih procesa

Letna masna bilanca (slika 17) je bila izračunana iz normaliziranih povprečnih masnih koncentracij Hg na mestu M3 (normirani T in p, 10% O₂), povprečnega normiranega prostorninskega pretoka dobljenega iz sistema trajnih meritev emisij na dimniku peči (priloga 6), povprečnih masnih deležev Hg v materialih in masnih koncentracij v plinih v procesu ter drugih veličin (masni in prostorninski tokovi materialov, čas obratovanja) materialov in plinov v letu 2006, ki smo jih pridobili iz baz podatkov o procesnih parametrih ter poročil o rednih emisijskih meritvah (ZZV, IVO poročila; podatki in poročila v Salonitu Anhovo). Referenčno leto 2006 smo uporabili zaradi razlogov, navedenih v poglavju 3.2.

Uporabili smo povprečne masne deleže in masne koncentracije Hg, da smo zmanjšali vplive variabilnosti med podatki (glej tabeli 9 in 11). Masna koncentracija Hg v zemeljskem plinu je bila predpostavljena kot nizka (Pirrone et al., 2001; Pacyna et al., 2006b), vendar bi tudi večje masne koncentracije prispevale malo, ker je bil energijski delež zemeljskega plina le 3 %. Količina uporabljenega zraka je bila izračunana iz energetskih izračunov zgorevanja goriv (Gabrijelčič, 2006). Vse masne bilance so bile izračunane brez korekcije vlage, ki bi znižala vhode v letni bilanci za okrog 2 %. Dva zanemarljiva vira goriv (živalska maščoba in ogljikov prah) v masni bilanci nista bila upoštevana. Možna izguba Hg iz mlina PK (t.j. Hg v dimnem plinu iz izmenjevalnika v mlin PK) je bila izračunana iz meritev Hg na mestu M1, podatkov o emitiranem volumskem pretoku skozi odpraševalni filter v mlinu PK, izmerjenih v obratovalnem monitoringu, z množenjem s faktorjem 0,7. Ta faktor je bil potreben zaradi delnega odstranjevanja prahu iz plinastega toka na mlin premoga ter povratni tok tega prahu nazaj v izmenjevalnik toplote. Redukcijski faktor je bil napovedan iz podatkov o volumskem deležu dimnih plinov, ki tečejo v mlin premoga ter masnih koncentracij posameznih oblik Hg v tem plinu (M1, slika 11). Izguba Hg iz sistema filtra in prenosa materiala je bila izračunana iz podatkov o obratovalnem monitoringu v letu 2006 s predpostavko, da je masna koncentracija v emisiji iz vmesnih prašnih filtrov enaka kot v M3.

(a) VTOKI:

VTOKI	Vir za podatek o pretoku/količini	Simbol	$w(\text{Hg})$ ali $\rho(\text{Hg})$	Enota	VTOK $q_m(\text{Hg})$ (kg/a)
Surovine	p	W	18,1	ng/g	16,12
Zemeljski plin	p	ρ	20,0	ng/m ³	$3,53 \times 10^{-5}$
Petrol koks	p	W	214,0	ng/g	8,30
Odpadne gume*	p	W	238,0	ng/g	2,61
Odpadno olje	p	W	14,9	ng/g	0,06
Zrak	c	ρ	20,1	ng/m ³	0,01
Hladilna voda	m	ρ	5,6	ng/l	$2,19 \times 10^{-4}$
Hg VTOK					27,1

* samo en vzorec, nehomogeniziran

(b) IZTOKI

IZTOKI	Vir za podatek o pretoku/količini	Simbol	$w(\text{Hg})$ ali $\rho(\text{Hg})$	Enota	IZTOK $q_m(\text{Hg})$ (kg/a)	IZTOK / VTOK
Klinker	p	W	5,2	ng/g	2,90	
Dimni plin (emisija)	em	ρ	5,338	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	10,01	
Preostanek surovinske moke	P	W	236	ng/g	1,00	
Dimni plin v mlin PK	em	ρ	34,094	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	0,67	
Izpust iz FF silosa	c	ρ	4,130	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	0,21	
Hg IZTOK – povprečje meritev ($\text{Hg}(t) = 5,338 \mu\text{g}/\text{m}^3$)					14,8	55 %
Hg IZTOK – direktni način ($\text{Hg}(t) = 5,840 \mu\text{g}/\text{m}^3$)					15,7	58 %
Hg IZTOK – 2. obdobje meritev ($\text{Hg}(t) = 9,498 \mu\text{g}/\text{m}^3$)					22,6	83 %
Hg IZTOK – direktni način, 2. obdobje meritev ($\text{Hg}(t) = 10,276 \mu\text{g}/\text{m}^3$)					24,0	89 %

Uporabljene količine temeljijo na: p – podatkih iz procesnih baz podatkov, c – kalkulacijah, m – meritvah, em – podatkih iz obratovalnega monitoringa emisij, es - napovedi.

Slika 17: Povprečna letna masna bilanca Hg, ki temelji na letnih količinah 2006 ter povprečnih meritvah celotnega Hg(t)

Letna masna bilanca, izračunana iz povprečnih masnih koncentracij Hg v vtokih in končnih iztokih (slika 17), je pokazala primanjkljaj okrog 45 % na strani izhodov. Razmerje med vhodi in izhodi se je delno izboljšalo z uporabo podatkov o emisiji Hg, izmerjenih le v direktnem načinu obratovanja. V tem primeru se del Hg ne vrača v sistem z laporno moko, ki v mlinu surovin veže del Hg iz dimnega plina, zaradi česar se ne izmeri celotni izhod živega srebra z enkratno meritvijo. Najboljše razmerje med vhodi in izhodi je bilo dobljeno z uporabo letnih podatkov ter meritev emisije Hg, izmerjene 14. 2. 2006 (direktno obratovanje). V tem primeru je bilo ujemanje vhodov in izhodov 89 %. Iz masne bilance je razvidno, da nanjo najbolj vplivajo surovine, nekatera goriva (na primer petrol koks), na izhodu pa so najpomembnejši dimni plini in klinker. Pri vrednotenju je zato potrebno tem komponentam posvetiti največjo pozornost, po možnosti je potrebno takšne komponente meriti kontinuirano.

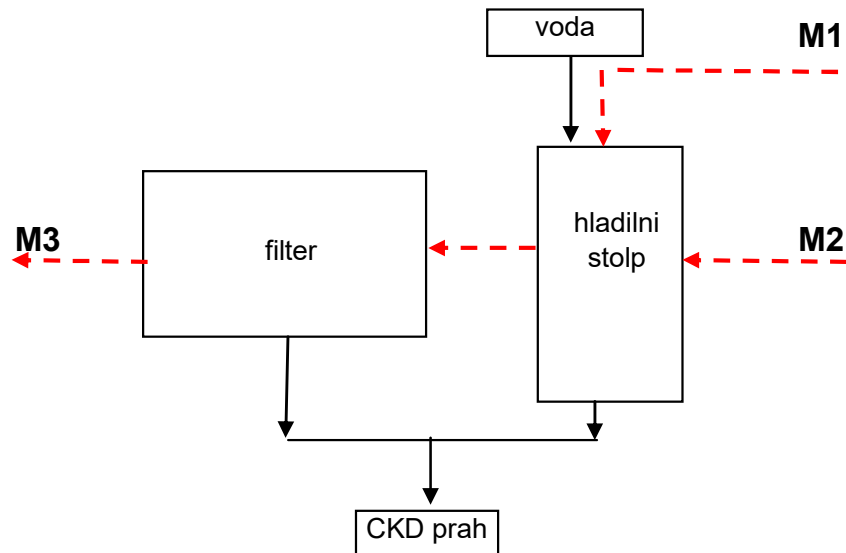
Izračun masnih bilanc na osnovi posameznih (občasnih) meritev je lahko povezan z določenimi omejitvami in težavami, ker je živo srebro element, ki nastopa v proizvodnem procesu v sledovih v območju masnih deležev nekaj ng/g, obenem pa je sistem zapleten in variabilen. Hg je vpleten v številne procese kroženja znotraj proizvodnih sklopov. Možno je tudi, da so koncentracije živega srebra pod- ali precenjene v posameznih sklopih meritev, ker

trenutno sistem ni v ravnotežju ali v stabilnem obratovanju. V splošnem je meritve v plinih znotraj procesa težko izvajati zaradi visoke temperature ter velike zaprašnosti. Ponavljajoče se izhlapevanje ter kondenzacija kot tudi stalna menjava obratovalnih režimov lahko vplivata na masne koncentracije Hg v plinu znotraj sistema ter v plinu, ki se emitira, zato v sistemu lahko nastopajo precejšnja nihanja, ki lahko vplivajo tudi na rezultate masnih bilanc. Možni razlogi so lahko tudi preostala količina filtrskega prahu v silosu, ki ni bila natančno izmerjena in vključena v izračun. Silosi laporne moke in silos filtrskega prahu povzročajo časovni zamik med vhodnim materialom in emisijo, ki se ga ne da natančno opazovati s posameznimi (občasnimi) meritvami. Ker so masni tokovi živega srebra znotraj procesa zelo povečani, obenem pa nastopajo v procesu temperaturni gradienti ter srečevanje hladnih in vročih materialov/plinov, je možno, da se del živega srebra znotraj procesa akumulira na hladnejših delih npr. na poteh plina in materiala ter v nalepih.

Podobne rezultate so dobili tudi nekateri drugi avtorji (Weisweiler in Keller, 1992; Johansen in Hawkins, 2003; Senior et al., 2003; Schreiber et al., 2005) in zglada, da je to značilno za cementarne. Bolj uravnoteženo masno bilanco je mogoče ugotoviti z uporabo kontinuiranih meritev emisije Hg (Schäfer in Hoenig, 2001) in v procesu, kjer ni mlinov surovin pred pečjo (Fukuzaki et al., 1986), tako da obratuje sistem le v direktnem načinu. Poleg tega bi k bolj zanesljivemu izračunu letne masne bilance gotovo pripomoglo tudi kontinuirano vzorčenje materialov, ki pa je v cementarnah zelo zahtevno in se večinoma ne uporablja za vse komponente.

Delne masne bilance so bile izpeljane z normaliziranimi masnimi koncentracijami Hg (normirana T, p) ter podatki o pretokih, procesnih parametrih, npr. doziranja materialov, kontinuiranimi emisijskimi meritvami ter podatki iz procesnega kontrolnega sistema (priloga 7 podaja primere teh podatkov). Za izračun količin in pretokov Hg so bile uporabljene masne koncentracije Hg, ki so bile izmerjene v tretjem obdobju meritev.

Na slikah 18–20 so predstavljeni najbolj tipični primeri delnih masnih bilanc. Proizvodnja klinkerja je sestavljena iz dveh vzporednih linij, ki nista povsem enaki glede procesnih parametrov in pretokov. Ena linija ima nekoliko nižje temperature in posledično se v materialih pojavljajo nekoliko nižje vsebnosti Hg. Razlika med obema linijama je bila ovrednotena na temelju razlike tlakov v dimnem plinu med paralelnima prvima ciklonoma (C1/1 in C1/2) ter drugim ciklonom (C2). Približni faktor med masnim tokom Hg v plinasti fazi M1 med obema linijama je bil izpeljan iz teh podatkov ter uporabljen za izračun masne bilance peči.



a. Masna bilanca čistilne naprave, direktni način obratovanja, ena linija:

VTOKI	Vir za podatek o pretoku	Masni ali volumski pretok	Enota	w(Hg) ali ρ (Hg)			VTOK/ IZTOK
				Enota	Enota	q_m (Hg) (g/h)	
M1 – dimni plin	m	86 100	m ³ /h	95 588	ng/m ³	8,23	
Hladilna voda	m	3,0	m ³ /h	5,6	ng/l	$1,68 \times 10^{-5}$	
Hg – VTOK						8,23	85 %
IZTOKI							
CKD	es	3,0	t/h	3 199	ng/g	9,60	
M3 – emisija	m	113 000	m ³ /h	1 175	ng/m ³	0,153	
Hg – IZTOK						9,73	100 %

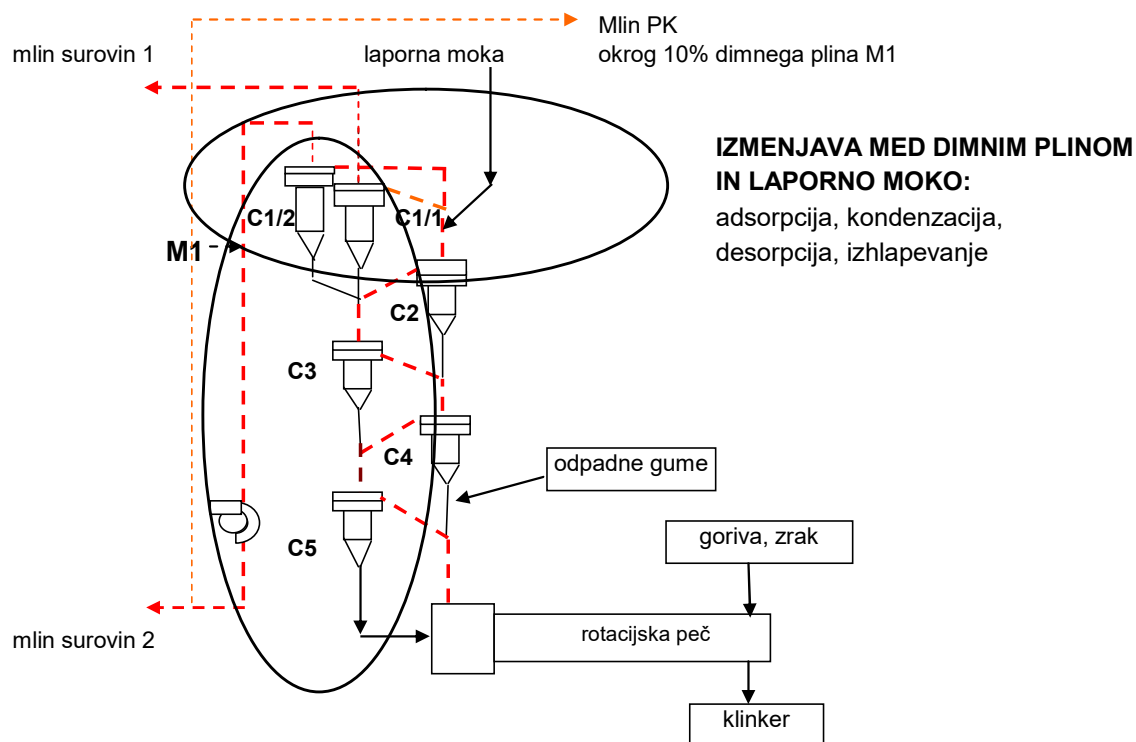
Opomba: V direktnem načinu obratovanja ni vtoka dimnih plinov iz mlina surovin (M2), ker mlin surovin ne obratuje, zato se upošteva le direktni vtok dimnega plina iz izmenjevalnika toplote (M1). Za emisijo (M3) je uporabljena meritev v direktnem načinu obratovanja v tretjem obdobju meritev. Uporabljeni so bili podatki meritve M1 izmerjeni v kombiniranem načinu obratovanja (vendar v tem delu meritev ni odvisna od obratovanja mlina surovin, za CKD je uporabljena vrednost na liniji, kjer mlin surovin ni obratoval, za M3 je privzeta masna koncentracija, ki je bila izmerjena v direktnem obratovanju.

b. Masna bilanca čistilne naprave, kombinirani način obratovanja, ena linija:

VTOKI	Vir za podatek o pretoku	Masni ali volumski pretok	Enota	w(Hg) ali ρ (Hg)			VTOK/ IZTOK
				Enota	Enota	q_m (Hg) (g/h)	
M1 – dimni plin	m	71 070	m ³ /h	95 588	ng/m ³	6,79	
M2 – dimni plin	m	16 700	m ³ /h	95 694	ng/m ³	1,60	
Hladilna voda	m	3,0	m ³ /h	5,6	ng/l	$1,68 \times 10^{-5}$	
Hg – VTOK						8,39	70 %
IZTOKI							
CKD	es	12,0	t/h	984	ng/g	11,81	
M3 – emisija	m	113 000	m ³ /h	1 336	ng/m ³	0,15	
Hg – IZTOK						11,96	100 %

Opomba: V kombiniranem načinu obratovanja se dimni plin iz izmenjevalnika toplote (M1) razcepi na dva dela in gre en del skozi mlin surovin (M2). Zato je bil volumski pretok dela dimnega plina iz M1, ki vstopa v napravo, in je bil izmerjen v točki M1 (glej sliko 11), zmanjšan za volumski pretok M2. Poleg tega je bil za izračun vhodnega pretoka M1 v čistilno napravo (razcep vodov pred mlinom surovin) uporabljen le del izmerjenega volumskega pretoka na mestu M2, ob predpostavki, da ta pretok znaša 0,9 M2, ker je pretok M2 v mlino delno razredčen z zrakom, ki prihaja s surovinami.

Slika 18: Grafične in numerične predstavitve delnih masnih bilanc v tretjem vzorčevalnem obdobju - masni bilanci čistilne naprave za odpraševanje dimnih plinov

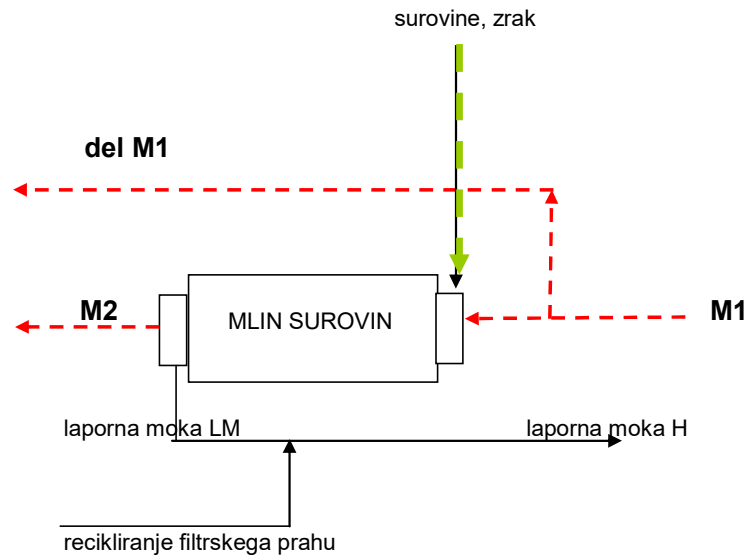


Urna masna bilanca toplotnega izmenjevalnika in peči, obe liniji:

VTOKI	Vir za podatek o pretoku	Masni ali volumnski pretok	Enota	w(Hg) ali $\rho(\text{Hg})$			IZTOK/ VTOK
				Enota	$q_m(\text{Hg})$ (g/h)		
Moka H, dozirana v peč	p	148,7	t/h	236	ng/g	35,05	
Petrol koks	p	7,2	t/h	214	ng/g	1,54	
Odpadne gume	p	1,8	t/h	238	ng/g	0,43	
Zrak	c	92 880	m ³ /h	20,1	ng/m ³	$1,87 \times 10^{-3}$	
Hg – VTOK						37,03	100%
IZTOKI							
Klinker	p	92,9	t/h	5,2	ng/g	0,48	
M1 – dimni plin	m	86 100	m ³ /h	95 588	ng/m ³	19,01	
Hg – IZTOK						19,49	53%

Opomba: Pri izračunu masnega pretoka Hg z dimnim plinom, M1, sta bila seštetata masna pretoka za obe proizvodni liniji, v tabeli je prikazan volumnski pretok le za eno linijo.

Slika 19: Grafična in numerična predstavitev delne masne bilance v tretjem vzorčevalnem obdobju - masna bilanca sistema peči



a. Masna bilanca mlina surovin, kombiniran način obratovanja, ena linija:

VTOKI	Vir za podatek o pretoku	Masni ali volumski pretok	Enota	$w(\text{Hg})$ ali $\rho(\text{Hg})$	Enota	$q_m(\text{Hg})$ (g/h)	VTOK/ IZTOK
Surovine	p	81,3	t/h	19,0	ng/g	1,54	
Material, bogat z železom	p	0,1	t/h	1,1	ng/g	$8,10 \times 10^{-5}$	
Apnenec	p	3,5	t/h	7,9	ng/g	0,03	
M1 – dimni plin	m	15 030	m ³ /h	95 588	ng/m ³	1,44	
Hg – VTOK						3,01	43%
IZTOKI							
Zmleta moka LM	p	82,3	t/h	64,9	ng/g	5,34	
M2 – dimni plin	m	16 700	m ³ /h	95 694	ng/m ³	1,60	
Hg – IZTOK						6,94	100%

Opomba: Za izračun masne bilance je bil za vhodni pretok v mlin surovin uporabljen le del izmerjenega volumskega pretoka na mestu M1, in sicer ob predpostavki, da pretok M1 znaša 0,9 pretoka M2 (ker je pretok v mlinu delno razredčen z zrakom, ki prihaja s surovinami).

b. Masna bilanca povratnega toka filtrskega prahu, kombiniran način obratovanja, ena linija:

VTOKI		Masni pretok	Enota	$w(\text{Hg}(t))$	Enota	$q_m(\text{Hg})$ (g/h)	VTOK/ IZTOK
Zmleta LM	p	82,3	t/h	64,9	ng/g	5,34	
CKD	es	12,0	t/h	984	ng/g	11,81	
Hg – VTOK						17,15	98 %
IZTOKI							
Laporna moka H	p	74,4	t/h	236	ng/g	17,53	
Hg – IZTOK						17,53	100 %

Opomba: Laporna moka H je s Hg obogatena laporna moka iz mlina surovin (zaradi povratnega toka CKD prahu). Za izračun je bil uporabljen povprečni masni delež Hg v tej moki. Masna bilanca vsebuje časovni zamik, ker se laporna moka (H) skladišči v silosih in to deluje kot vmesnik pri masnem toku živega srebra.

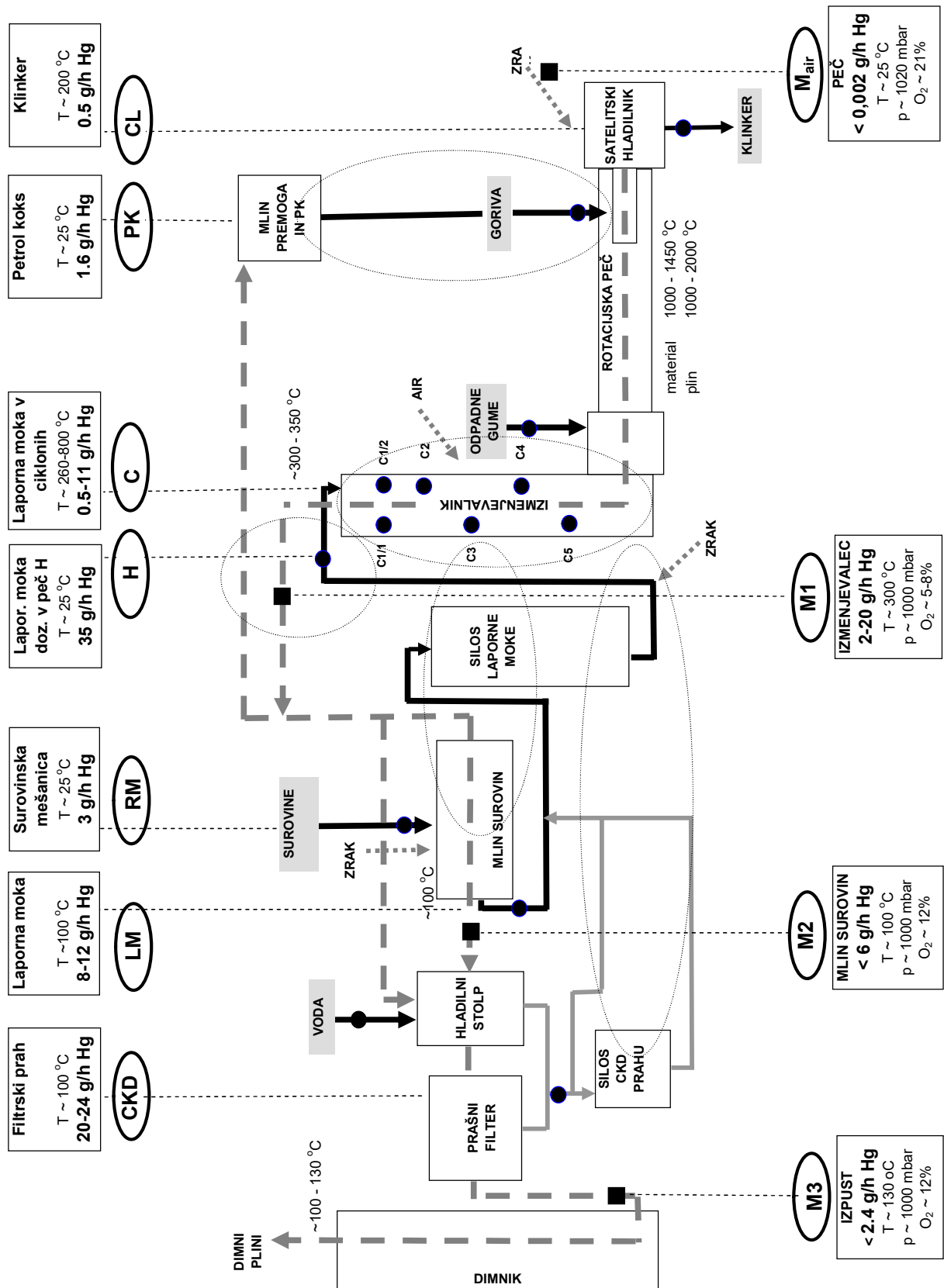
Slika 20: Grafične in numerične predstavitve delnih masnih bilanc v tretjem vzorčevalnem obdobju - masni bilanci na mlinu surovin ter pri povratnem toku filtrskega prahu

Delne masne bilance čistilne naprave (filtra) ter povratnega toka filtrskega prahu ne kažejo zelo velikih odstopanj na vtokih ali iztokih (slika 18 a, b in slika 20 b), medtem ko masni bilanci na sliki 19 in sliki 20 a (sistem peči ter mlin surovin) kažeta, da je rezultat za meritev masne koncentracije živega srebra (verjetno gre za Hg(p)) v internem plinastem toku M1 verjetno prenizka. Primanjkljaj se namreč v obeh sklopih procesa (mlyn surovin ter peč) vedno pokaže prav na tem mestu. To je lahko tako posledica problematične meritve prostorninskega pretoka kot tudi masne koncentracije Hg v močno prašni atmosferi na tem mestu. Masna bilanca sistema peči (slika 19) kaže podobno sliko kot letna masna bilanca. Možno je, da ravno v tem delu procesa pride do največje napake pri določitvi masne bilance na osnovi posameznih meritev. Razlika med vhodi in izhodi v sistemu peči je lahko povezana tudi s previsokim izmerjenim masnim deležem v petrol koksu (glej poglavje 4.1.1. in slika 11) ter zahtevno analizo (dekompozicijo) stabilnih kompleksnih materialov, kot je klinker (Schreiber et al. 2005). Drugi možen razlog za razliko v masni bilanci peči je lahko izmerjen masni delež Hg v klinkerju. Klinker ima zelo nizek masni delež Hg, vendar tudi majhna razlika lahko odločilno vpliva na masno bilanco, npr. razlika 1 ng/g v letni masni bilanci predstavlja že okrog 2 % celotne bilance. Razmerja med vtoki in iztoki se lahko delno razlikujejo pri uporabi različnih nizov podatkov. Proces, povezani z živim srebrom v posameznih delih procesa proizvodnje so podrobneje opisani v poglavju 4.1.6.

4.1.4 Masni tokovi, vloga goriv in surovin ter možnosti napovedovanja emisij

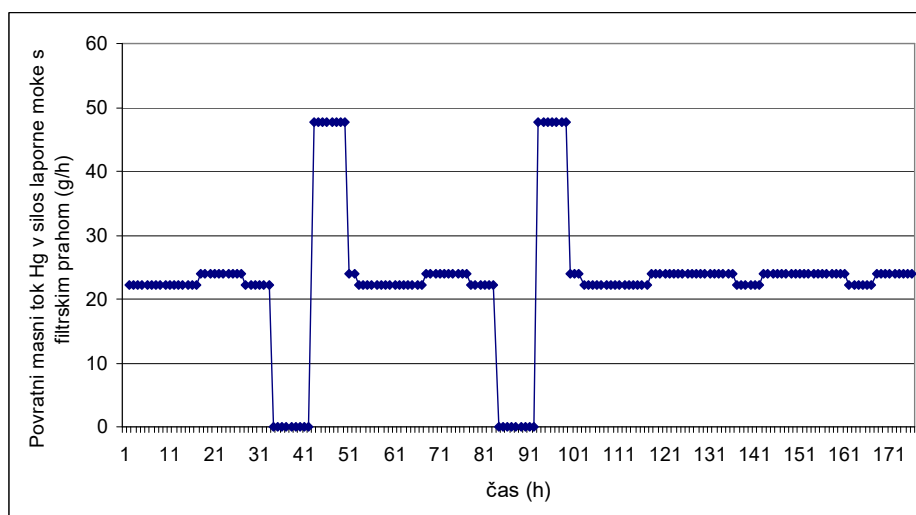
V praksi v cementarnah uporabljamo različne materiale in iz literature je razvidno, da so masni deleži Hg v teh materialih lahko zelo različni in odvisni od virov (European Commission, 2010; CEN/TR 15508:2006).

Masni tokovi Hg v različnih delih procesa so bili določeni v okviru izračunov masnih bilanc in jih podaja slika 21. Masni tokovi v proces in iz procesa so nizki, medtem ko so notranji masni tokovi zelo povečani zaradi procesov kroženja in skladiščenja. Emitiran masni tok celotnega Hg je bil v območju 0,1 – 2,4 g/h, interni masni tokovi pa so bili v območju do 20 g/h na eni proizvodni liniji (oz. do 40 g/h na obeh linijah).



Slika 21: Shematska predstavitev procesa proizvodnje cementnega klinkerja, vzorčevalnih mest (● – materiali, ■ – plini), tipični (okvirni) masni tokovi Hg (črna linija – trdni materiali, siva linija – filtrski prah, prekinjena linija – dimni plini; vrednosti so podane v kvadratih spodaj za pline in zgoraj za trdne materiale) ter oznake (v elipsah, razlaga oznak je podana v seznamu oznak in v tabeli 9). Procesi kroženja Hg so označeni s črtkanimi večjimi elipsami. Podatki za masne pretoke Hg so podani kot vsota za obe proizvodni liniji.

Najpogostejši (reprezentančni) povratni masni tok Hg v silos laporne moke, ki je posledica povratnega toka filtrskega prahu v laporno moko v enem tednu, je predstavljen na sliki 22.



Slika 22: Prikaz izračunanega povprečnega tedenskega masnega toka Hg v silos laporne moke, ki nastane pri povratnem toku filtrskega prahu v laporno moko. Izračun temelji na najpogostejšem obratovalnem režimu mlinov surovin (obe proizvodni liniji)

Masni tok Hg, prikazan na sliki 22, je bil izračunan na osnovi povratnih količin filtrskega prahu, ki so bile predhodno določene z meritvami, ter povprečij podatkov o masnih deležih Hg v filtrskem prahu, brez upoštevanja toka laporne moke (tabela 9). Ta režim se lahko spreminja zaradi specifičnih pogojev in dogodkov med proizvodnjo. Slika kaže približen tok živega srebra v silos laporne moke ter nihanje, ki ga povzroča povratni tok filtrskega prahu. Vrhovi na sliki 22 predstavljajo obdobja, ko se poleg običajnega povratnega toka filtrskega prahu prazni tudi zalogovnik filtrskega prahu, v katerega se prah shranjuje, ko mlinci surovin ne obratujejo. Minimumi na sliki 22 prikazujejo obdobja, ko noben mlin surovin ne deluje in zato ni povratnega toka filtrskega prahu v surovinsko moko. Homogenizacija v silosu sicer zmanjša vplive občasnih velikih povečanj koncentracij zaradi povratnega toka, vendar vseeno obstaja možnost, da se med proizvodnjo pojavijo ekstremi med posameznimi meritvami.

V primeru cementarne v Salonitu Anhovo so imele surovine nizke masne deleže Hg in goriva z višjimi masnimi deleži Hg. Surovine v letni bilanci za leto 2006 so sicer prispevale večinski delež Hg (okrog 16,1 kg), vendar je bil njihov prispevek le malo višji od prispevka goriv (petrol koks 8,3 kg, odpadne gume 2,6 kg, odpadno olje 0,1 kg). Ta rezultat lahko delno pripišemo možno povišanemu masnemu deležu Hg v petrol koksu (poglavje 4.1.1.). Med vsemi meritvami je cementarna uporabljala podobno sestavo goriv, in sicer okrog 1,9 t/h gum v vseh obdobjih meritev ter 3,8 t/h PK v prvem in 5,8–7,2 t/h PK v ostalih dveh obdobjih. V prvem obdobju meritev in vzorčenja je bila uporabljena tudi zanemarljiva količina odpadnega olja in zemeljskega plina (priloga 7). Letni prispevki Hg iz posameznih materialov, ki vstopajo v proces cementarne Salonit Anhovo, so prikazani v tabeli 14.

Tabela 14: Prispevki Hg iz posameznih vhodnih materialov v povprečni letni masni bilanci (MB)

MATERIAL	$q_m(\text{Hg}) / \text{kg/a}$		Delež uporabe v letu 2006 glede na energetska vrednost (%)
Surovinska mešanica	16,1 kg	(59 % MB)	
Petrol koks	8,3 kg	(31 % MB)	68,2
Odpadne gume	2,6 kg	(9,6 % MB)	15,1
Odpadno olje	0,1 kg	(0,4 % MB)	8,6

V cementarnah se povečuje uporaba alternativnih goriv, npr. odpadnih olj ter goriv pripravljenih iz trdnih odpadkov, muljev iz čistilnih naprav in številnih drugih. Nekateri od teh energentov lahko vsebujejo znatne količine Hg in imajo lahko zato pomemben vpliv na masno bilanco Hg in tudi na emisijo. V zadnjih letih so razvili specifikacije za trdna goriva iz odpadkov (SRF), ki delijo ta goriva na 5 razredov glede vsebnosti Hg in druge pomembne elemente. Mejna vrednost za vsebnost Hg (CEN/TS 15359:2006) v SRF v razredu 5 (ki se jo lahko uporablja npr. za SRF, v katerem so mulji iz čistilnih naprav) je $\leq 0,50$ mg/MJ (mediana) in $\leq 1,00$ mg/MJ (80 percentil), kar znese okoli ≤ 6 mg/kg (mediana) za kalorično vrednost 12 MJ/kg. Ta vidik je zelo pomemben za regulacijo emisije Hg skozi primerno selekcijo goriv ter uporabe njihovih količin. Specifikacija upošteva za cementarne faktorje prehoda živega srebra iz goriv v emisijo v območju 0,1–0,4.

Tabela 15 predstavlja možno uporabo izračunov na osnovi letne masne bilance (slika 17) ter primerjavo z izračuni, ki jih obravnava metodologija za SRF (CEN/TR 15508:2006). Na ta način je možno napovedati emisije Hg glede na vsebnost Hg v vtokih. Vendar so lahko, zaradi značilnosti posameznih procesov, faktorji prehoda oz. relacije v masnih bilancah med vtoki in iztoki različni in jih je potrebno določiti za vsak proces posebej. Za izračun po metodologiji iz specifikacije SRF je bil predpostavljen faktor prehoda 0,4, ki je bil izbran na osnovi primerjave s podatki iz masne bilance ter na ta način, da je izveden izračun za najslabši primer (največjo emisijo). Za izračun so bili uporabljeni povprečni masni deleži goriv, ki so bili izmerjeni v tej študiji ter masni deleži nekaterih goriv, ki jih cementarna v času študije ni uporabljala, vendar so zanje zanimivi. Za slednje so podatki o značilnih vsebnostih živega srebra povzeti po referenci CEN/TR 15508:2006. V tabeli 15 je ρ_e napovedana masna koncentracija emitiranega Hg ob 100 % uporabi izbranega energenta.

Tabela 15: Projekcije emisij zaradi uporabe posameznih goriv (100 %) na osnovi izračunov po metodologiji za SRF ter na osnovi rezultatov povprečne letne masne bilance (MB), če upoštevamo razmerje, ki nastopi med vtoki in iztoki v tej bilanci

GORIVO (100%)	$w(\text{Hg})$ (mg/kg)	$\rho_e\text{-SRF}$ (mg/m ³)	$\rho_e\text{-MB}$ (mg/m ³)
Petrol koks	0,214	0,0049	0,0036
Premog	0,200 ^(a)	0,0046	-
Odpadne gume	0,238	0,0047	0,0051
Odpadna olja	0,015	0,00034	0,00014
SRF	0,300 ^(a)	0,01155	-
Mulji iz čistilnih naprav	2000 ^(a)	0,1155	-

Opomba: Poleg podatkov iz študije so v tabeli zajeti podatki iz reference CEN/TR 15508:2006, označeni z ^(a)

Po obeh metodah pridobljeni rezultati so primerljivi, kar kaže na možno uporabo masne bilance za napovedovanje emisije Hg. V primeru uporabe novih goriv ali goriv, pri katerih ne razpolagamo z ustreznimi podatki, je potrebno najprej izvesti reprezentančne analize živega srebra.

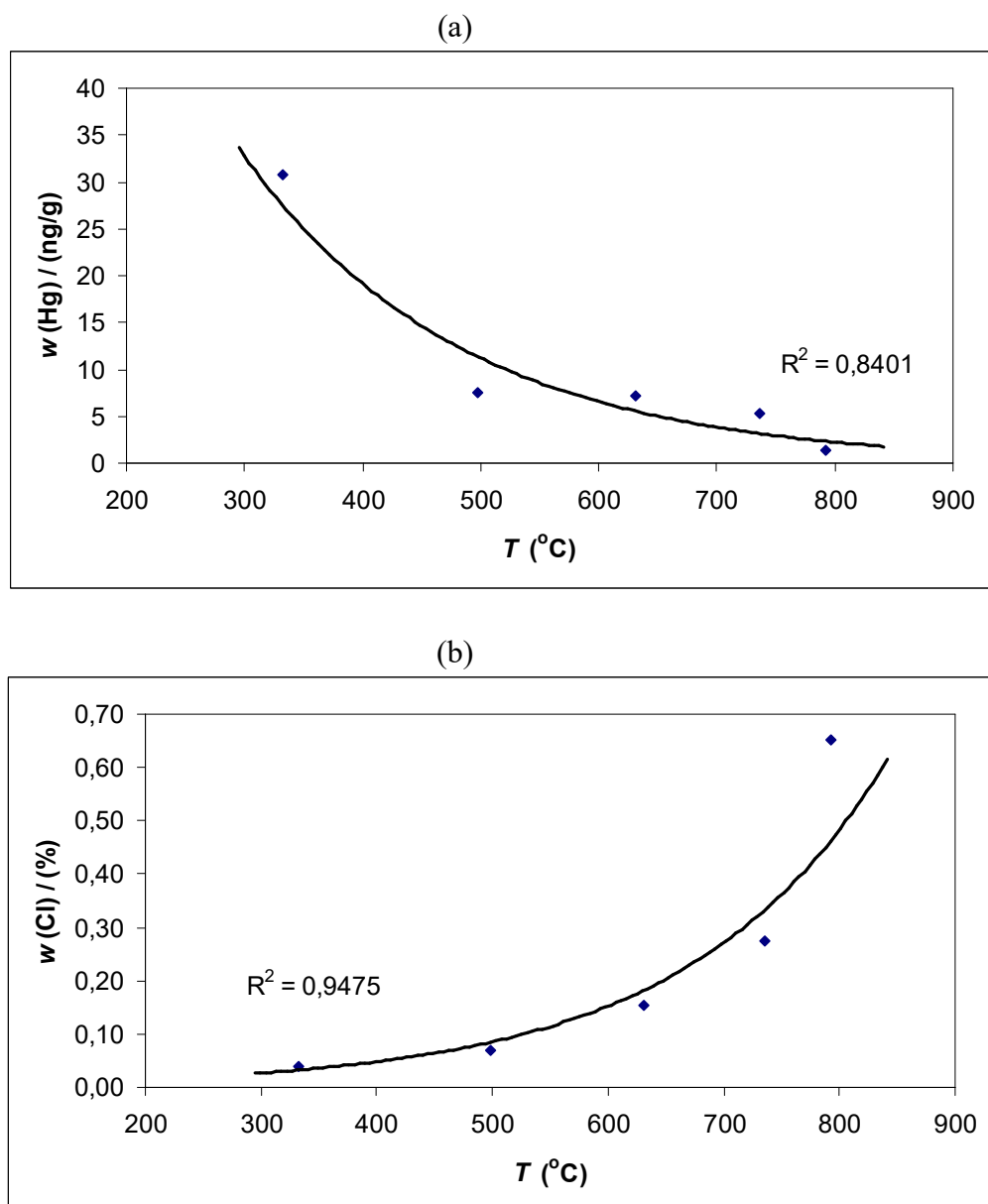
4.1.5 Korelacije živega srebra in procesnih parametrov in možnosti odstranjevanja živega srebra iz sistema

Izpeljana je bila korelacijska analiza med razpoložljivimi podatki o emisijah Hg (na osnovi študije in na osnovi obratovalnega monitoringa) ter drugimi parametri: emisije – masne koncentracije (Hg(M3), NO_x, TOC, CO, prah), procesni parametri (T (ciklon C5), T (dimni plin v dimniku), φ (O₂ v ciklonu C5), kemijska sestava materialov (Hg(C5), Cl(C5), SO₂(C5), Na₂O(C5), K₂O(C5), $\dot{Z}I$ (žaroizguba, C5), masni delež Hg(H – laporna moka dozirana v peč) ter doziranjem goriv. Kemijska sestava je bila povzeta iz podatkov o analizah materialov iz procesa v cementarni (Lazar in Reščič, 2006). Temperatura je gotovo zelo pomemben parameter, ki vpliva na oblike Hg in reakcije (Schäfer in Hoenig, 2001; Senior et al., 2003, 2010; Schreiber et al., 2005; Yoshiie in Naruse, 2008; Vosteen et al., 2008; European Commission, 2010). Pri prehodu laporne moke skozi ciklone temperatura narašča, ob tem pa vsebnost Hg v materialu pada, kar je nasprotno od trenda za klorid in sulfat. Primer je predstavljen na sliki 23 in je tipičen za vsa obdobja meritev in vzorčenja. Nižje temperature lahko povzročijo večji delež Hg, vezanega na delce, kar lahko pozitivno vpliva na odstranjevanje Hg iz sistema s filtrom, zato je to lahko eden od kontrolnih mehanizmov. V primeru korelacije med emisijo Hg(t) in T ni bilo mogoče direktno ugotavljati, ker smo imeli dva različna sistema filtrov ter premalo podatkov za statistično analizo. V ta namen bi bilo potrebno načrtovati in izpeljati meritve emisije Hg(t) pri različnih temperaturah z isto odpraševalno napravo (filtrom). Opaziti je bilo npr. pozitivno korelacijo med TOC in masno koncentracijo Hg(t), kar bi lahko kazalo na trenutno sestavo in karakteristike surovin, mogoče pa tudi na kakšne druge značilnosti, vendar bo vse te relacije potrebno nadalje spremljati z dovolj obsežno bazo podatkov.

Slika 23 kaže padanje masnega deleža živega srebra v materialu pri prehodu skozi ciklone toplotnega izmenjevalnika v smeri gibanja materiala. Narisana je eksponentna trendna črta. Pri prehodih skozi ciklone se namreč material ogreva, živo srebro pa prehaja v plinasto fazo. V primeru, ko bi z gorivi v peč vtekalo okrog 2g/h Hg (glej masno bilanco peči na sliki 17) in bi pri izgorevanju goriv Hg prešel v dimne pline, bi se pri prehodu dimnih plinov skozi toplotni izmenjevalnik ta masni tok povečal na okrog 19 g/h. To pomeni, da se zaradi sproščanja Hg iz laporne moke pri prehodu skozi ciklone izmenjevalnika toplote masna koncentracija Hg v dimnem plinu povečuje. Obenem je razvidno eksponentno naraščanje volumske koncentracije klorida (opomba: enak trend izkazuje tudi sulfat), ki se veže z alkalijami in nalaga predvsem v zadnjem ciklonu, kar lahko povežemo s krogotokom kloridov in alkalij v peči (Taylor, 1997). V ciklonih so kemizmi živega srebra in klorida ter sulfata gotovo medsebojno povezani, obenem pa so v te reakcije vključeni tudi drugi procesi (npr. vezava z alkalijami). Oblike Hg ter prehodi med trdno in plinasto fazo so odvisni od teh

procesov, ravno tako je od klorida in drugih halidov lahko odvisna speciacija živega srebra, zato bo v bodoče velik izziv ta del podrobneje raziskati in poiskati najugodnejše pogoje za nastanek čim večjega deleža $\text{Hg}^{2+}(\text{g})$ in $\text{Hg}(\text{p})$, ki se ju lažje odstranjuje iz sistema.

Cementarne imajo sposobnost, da same uravnavajo emisijo Hg (Schreiber et al., 2005), vendar so v primerih velikih emisij potrebne dodatne tehnike za zmanjševanje emisij. Nekateri tehnike zmanjševanja emisij živega srebra so že v uporabi (opis v poglavju 1.4). V cementarni Salonit Anhovo ni bilo potrebe po dodatnem odstranjevanju Hg iz sistema, ker so bile emisije veliko nižje od mejne vrednosti, zato je cementarna uporabljala povratni tok filtrskega prahu znotraj sistema proizvodnje klinkerja. Vendar bo potrebno v bodoče razmišljati o vodenju tega prahu v končni proizvod (cement), med drugim tudi zaradi povečevanja uporabe alternativnih goriv ter usmeritve v trajnostno zmanjševanje emisij.



Slika 23: Primeri relacij med temperaturo v ciklonih toplotnega izmenjevalnika ter (a) Hg in (b) klorom v laporni moki (prvo obdobje meritev in vzorčenja)

Pri masnih koncentracijah Hg ter razmerjih med Hg(g) in Hg(p) je bila ugotovljena velika razlika med podatki za različna čistilna sistema (obdobji 1 in 2 – ESP, nižja temperatura; obdobje 3 – FF, višja temperatura). Primerjali smo starejši sistem ESP z novim sistemom FF. Moderni ESP ali višje masne koncentracije Hg bi lahko pokazale drugačne rezultate. Učinkovitost odstranjevanja Hg z napravo za odpraševanje (filtrom) je bila izračunana kot delež masnega toka Hg, odstranjenega na uro (razlika med masnima tokovima Hg pred filtrom in za njim, ter delež odstranitve glede na začetni masni tok). V kombiniranem načinu smo upoštevali deleže prostorninskih tokov plina iz mest M1 in M2 pred filtrom. Rezultati za FF so podani v tabeli 16. Učinkovitosti ESP starega sistema nismo mogli izračunati, ker smo dobili nekatere negativne vrednosti – Hg (M3) emisija je bila višja od masnih koncentracij Hg na mestih M1 in M2. Opazno pa je bilo, da je bila emisija živega srebra Hg(t) najvišja v primeru, ko je bila najvišja tudi emisija prašnih delcev (drugo obdobje meritev na ESP), kar je bilo razvidno iz rezultatov trajnih meritev na dimniku peči. Iz tega bi lahko sklepali, da je učinkovitost odstranjevanja Hg povezana tudi z učinkovitostjo odpraševanja in čiščenja drugih onesnaževal. V cementni industriji se sicer uporabljata obe vrsti filtrov, pomembno pa je tudi stanje filtra in v primeru Salonita Anhovo je bil ESP že dotrajan in manj učinkovit za odstranjevanje delcev prahu.

Tabela 16: Kapaciteta odstranjevanja Hg na filtru FF, izračunana kot delež odstranjenega masnega toka Hg

OBRATOVANJE	Hg(t)	Hg(g)	Hg(p)	Hg ²⁺ (g)	Hg ⁰ (g)
KOMBINIRANO	98 %	90 %	100 %	79 %	94 %
DIREKTNO	95 %	94 %	100 %	86 %	98 %

Novi vrečasti filter (FF) je zelo učinkovito znižal masne tokove Hg(t), Hg(p) in Hg(g). Odstranjevanje je bilo zelo dobro za plinasto oksidirano obliko Hg²⁺(g) kot tudi za elementarno obliko Hg⁰(g). Med direktnim in kombiniranim načinom je bila majhna razlika. Rezultati, dobljeni v tej študiji, niso nujno reprezentančni za vse vrste procesov in bi bili lahko drugačni v primeru drugih tehnologij in drugačnih masnih koncentracij in speciacije živega srebra. Zelo pomembna je lahko tudi tehnologija uporabljena za hlajenje dimnih plinov ter sam sistem filtrov.

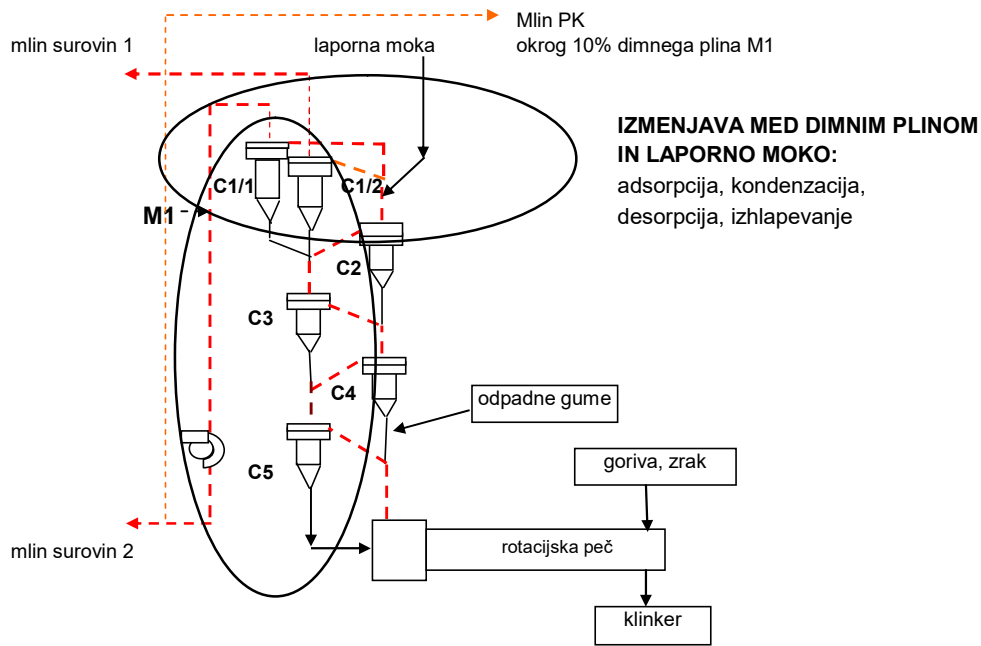
Dejstvo je, da če želimo bolj učinkovito vplivati na celotno masno bilanco ter znižati emisijo Hg z dimnimi plini, je potrebno odstranjevati del Hg iz vročega dela procesa in tako prekiniti nekatere procese kroženja živega srebra. Ena najpomembnejših ugotovitev študije je določitev mest z najvišjimi masnimi tokovi Hg ter najnižjimi masnimi tokovi materiala. To sta odvajanje in povratni tok filtrskega prahu ter prah iz dimnega plina na mestu M1 (glej tudi sliko 21). Obe mesti sta zelo zanimivi za raziskavo dodatnih možnosti učinkovitega odstranjevanja Hg iz sistema na ta način, da je odvzem materiala iz procesa minimalen. V cementarnah je najbolj običajna in tudi učinkovita metoda mimo-toka (»by-passa«) filtrskega prahu v končni proizvod (cement). Cementarna Anhovo v času študije ni imela te možnosti, ki pa tudi ni bila nujno potrebna zaradi sorazmerno nizke emisije Hg.

4.1.6 Opis procesov in kroženja živega srebra v sistemu proizvodnje cementnega klinkerja

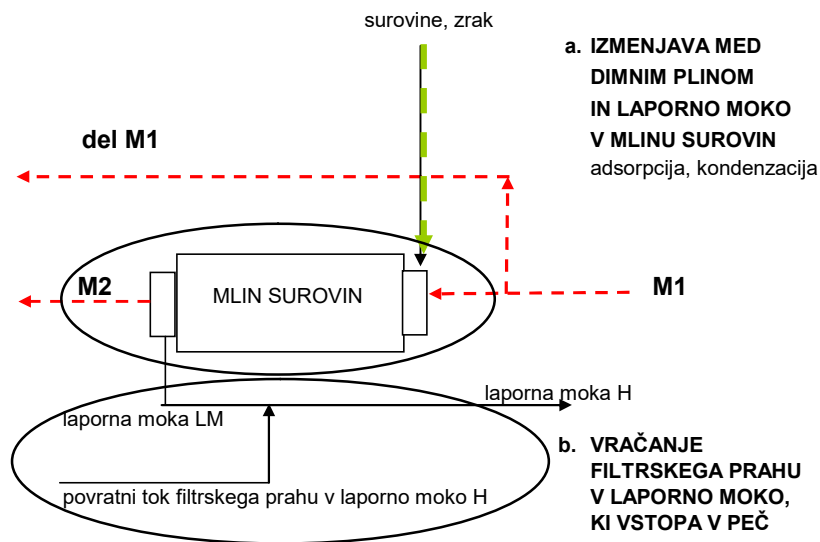
Iz rezultatov meritev živega srebra v materialih in dimnih plinih ter iz podatkov o masnih bilancah in masnih tokovih lahko sklepamo o tokovih živega srebra ter njegovih pretvorbah znotraj procesa. Podatki, pridobljeni s pomočjo meritev, lahko potrdijo ali ovržejo domneve glede nastanka krogotokov živega srebra v procesu. Pri opisovanju teh procesov so uporabljeni podatki iz tretjega obdobja meritev (tabela 11), ker so le-ti najbolj reprezentančni tako glede določitve celotne speciacije živega srebra v dimnih plinih kot tudi glede sistematike vzorčenja materialov iz procesa.

Poleg že znanih tokokrogov oz. povratnih zank živega srebra, kot sta notranji in zunanji tokokrog (Bhatty, 1995; Schneider in Oerter, 2000; Schäfer in Hoenig, 2001; Senior et al., 2003, 2007, 2010; Schreiber et al., 2005; European Commission, 2010) lahko nastanejo tudi drugi tokokrogi živega srebra v sistemu (slika 11). Kroženje je odvisno od specifičnih tehnologij, uporabljenih v procesu. V obravnavani cementarni tokokrogi živega srebra lahko nastanejo zaradi naslednjih osnovnih procesov, prikazanih na slikah 25 – 27:

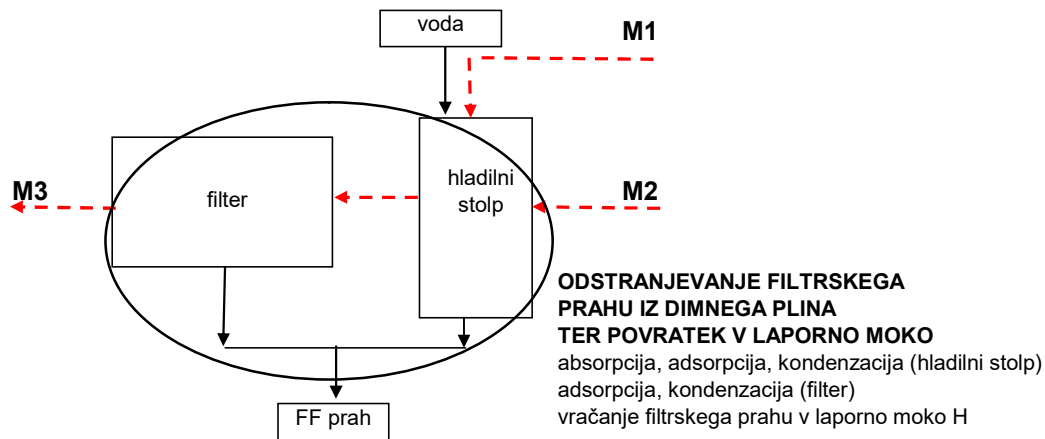
- (1) kondenzacija/adsorpcija plinastega Hg iz vročega plina iz izmenjevalnika na delcih hladne laporne moke (H) dozirane v izmenjevalnik toplote ter izhlapevanje/desorpcija Hg iz te moke v toplotnem izmenjevalniku pri prehodu skozi posamezne ciklone (povratne zanke v izmenjevalniku toplote) – slika 24.
- (2) kondenzacija/adsorpcija Hg iz vročega plina M1 iz izmenjevalnika na delcih mrzle surove surovinske moke v mlinu surovin, doziranje moke v izmenjevalnik, izhlapevanje/desorpcija Hg v izmenjevalniku ter povraten Hg tok s plinom M1 iz izmenjevalnika (zanka mlin surovin – peč) – slika 25 a;
- (3) povratni tok filterskega prahu v laporno moko, doziranje te moke v peč skozi izmenjevalnik toplote, izhlapevanje/desorpcija Hg v izmenjevalniku ter povraten tok Hg z dimnim plinom M1 iz izmenjevalnika proti filtru (zanka filter–peč) – slika 25 b in 26;
- (4) kondenzacija/adsorpcija plinastega Hg iz vročega plina iz izmenjevalnika (del M1) na delcih PK/premoga v mlinu PK/premoga v času mletja premoga, doziranje PK/premoga v peč, sežiganje goriv ter povratni tok Hg s plinom M1 iz peči in izmenjevalnika (zanka mlin premoga – peč) – slika 27;
- (5) odstranjevanje prahu iz dimnega plina, ki teče iz izmenjevalnika toplote proti mlinu premoga v času mletja premoga (del toka M1) ter povratni tok tega prahu nazaj v surovinsko moko (H), dozirano v izmenjevalnik, izhlapevanje/desorpcija Hg v izmenjevalniku ter vračanje (kot del M1) v mlin premoga/PK (zanka mlin premoga – peč) – slika 27.



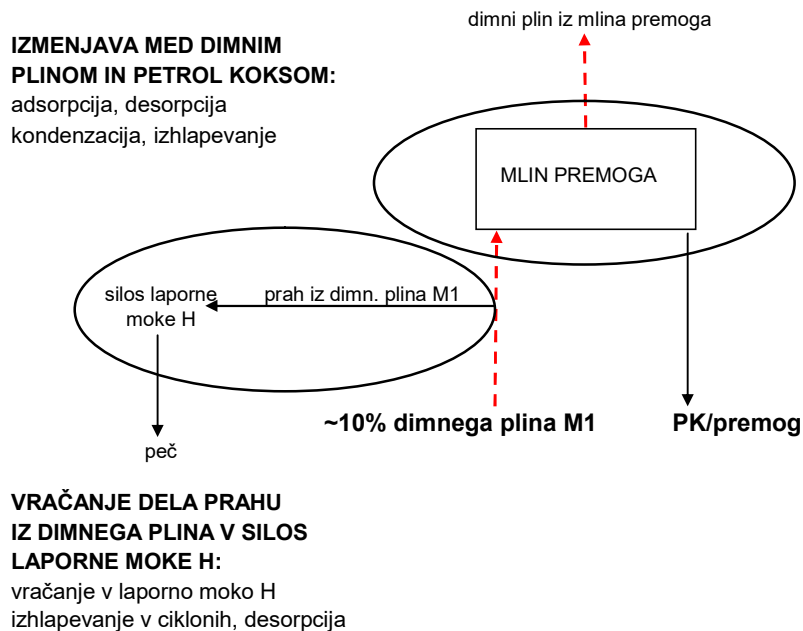
Slika 24: Procesi kroženja živega srebra v sistemu cementne peči. Z rdečimi puščicami je označen tok dimnih plinov. Elipsi predstavljata območja, v katerih nastopi kroženje živega srebra



Slika 25: a. Procesi kroženja živega srebra v mlinu surovin; b. Procesi kroženja živega srebra pri povratnem toku filtrskega prahu v surovino (H); Z rdečimi puščicami je označen tok dimnih plinov. Zelena puščica pomeni dodaten dotok svežega (zunanjega) zraka v sistem. Elipsi predstavljata območja, v katerih nastopi kroženje živega srebra



Slika 26: Procesi kroženja živega srebra v filtrirni napravi ter s filtrskim prahom. Z rdečimi puščicami je označen tok dimnih plinov. Elipsa predstavlja območje, v katerem nastane kroženje živega srebra



Slika 27: Procesi kroženja živega srebra zaradi delovanja mlina premoega/PK. Z rdečimi puščicami je označen tok dimnih plinov. Elipsi predstavljata območja, v katerih nastane kroženje živega srebra

Kroženje živega srebra se odraža kot povečanje masnih tokov živega srebra (opis v poglavjih 4.1.3 in 4.1.4) znotraj posameznih delov procesa. To je razvidno iz koncentracij celotnega Hg(t), ki so bile veliko višje po prehodu plina skozi izmenjevalec ter za mlinom surovin (M1, M2) kot v emitiranem plinu (M3), (glej tabelo 11). Glavni delež živega srebra v dimnih plinih znotraj procesa je Hg(p), kjer so tudi koncentracije prahu visoke. Prehod Hg iz plinaste faze na delce je intenziven v mlinu surovin in tudi v sistemu za čiščenje dimnih plinov – hladilna stolpa ter vrečasta filtra. Prah iz filtra je najbolj obogaten z živim srebrom. Silosi laporne moke in silos filtrskega prahu v procesu delujejo kot zalogovniki živega srebra, ki povzročajo prekinitve in časovne zamike v procesih kroženja ter v masnih pretokih.

K zgoraj naštetim in prikazanim procesom prispevajo reakcije živega srebra, ki potekajo v posameznih delih sistema (glej prilogo 8). Najpomembnejša je oksidacija. Redukcija je v razmerah, ki vladajo v proizvodnem procesu, bolj malo verjetna (oksidacijska atmosfera, visoke temperature, prisotnost halogenov). Razmerja in pretvorbe med posameznimi oblikami živega srebra ($\text{Hg}^0(\text{g})$, $\text{Hg}^{2+}(\text{g})$ ter $\text{Hg}(\text{p})$), ki so bila ugotovljena z meritvami živega srebra ter z analizami materialov (poglavji 4.1.1. in 4.1.2), so pomembna za nastanek ter stopnjo kroženja. V sistemu (v toku dimnega plina v smeri od vstopa v peč do izpusta dimnih plinov v zrak) pri visokih temperaturah in ob prisotnosti drugih snovi, na primer halogenov, poteka oksidacija živega srebra, kar je razvidno iz precejšnjega deleža $\text{Hg}^{2+}(\text{g})$ v dimnem plinu. Temperatura in oksidacijska atmosfera igrata pomembno vlogo pri speciaciji živega srebra. Temperatura pada v smeri toka dimnih plinov, medtem ko se vsebnost kisika povečuje, zato smo izmerili višje koncentracije $\text{Hg}(\text{g})$ in Hg^0 v območjih višjih temperatur (mesto M1), kjer je bila temperatura okrog 300 °C.

Živo srebro iz surovin, obogateno s povratnim filtrskim prahom, vstopa v peč na vrhu toplotnega izmenjevalnika, kjer se sreča z vročimi plini iz peči, ki s sabo nosijo plinasto živo srebro iz goriv ter delno tudi živo srebro, ki je že prešlo v plinasto fazo iz predhodno dozirane laporne moke (slika 24). Vhod Hg iz goriv predstavlja manj kot 1/10 vtoka Hg iz laporne moke, obogatene s filtrskim prahom (moka H).

V toplotnem izmenjevalniku teče izmenjava živega srebra med hladnejšim materialom in vročimi plini iz peči (glej masno bilanco peči na sliki 19 ter prikaz na sliki 24). To pomeni, da se zaradi sproščanja Hg iz laporne moke pri prehodu skozi ciklone izmenjevalnika toplote koncentracija Hg v dimnem plinu povečuje na račun padanja koncentracije Hg v laporni moki (slika 20). Laporna moka in dimni plini se v vsakem ciklonu zadržujejo okrog 1 sekundo.

Znaten del živega srebra iz dimnih plinov se po iztoku iz peči adsorbira na delcih laporne moke kot $\text{Hg}(\text{p})$ pri prehodu dimnih plinov skozi mlin surovin (slika 25). To se odraža npr. v znižanju $\text{Hg}^{2+}(\text{g})$ in $\text{Hg}^0(\text{g})$ ter istočasnem povišanju koncentracije $\text{Hg}(\text{p})$, kar velja za primerjavo rezultatov na merilnih mestih M1 in M2 v tretjem obdobju meritev ter ob kombiniranem obratovanju (M1-C in M2-C) – glej tabelo 11. Dodatno se to odraža pri porastu koncentracije Hg v laporni moki (LM), ki izstopa iz mlina surovin, v primerjavi s surovinsko mešanico, ki v mlin vstopa (glej tabelo 9). V mlinu surovin temperatura pade na okrog 100 °C in posledično plin iz mlina surovin vsebuje pretežno frakcijo $\text{Hg}(\text{p})$.

Procesi oksidacije in kondenzacije so pomembni tudi z vidika učinkovitosti odstranjevanja živega srebra iz sistema s pomočjo prašnih filtrov (slika 26), pri čemer je ponovno zelo pomembna temperatura v sistemu. Živo srebro v hladilnih stolpih ter v filtrih zelo intenzivno prehaja iz plinaste faze na delce in se na ta način odstrani iz sistema. Pri višjih temperaturah v sistemu filtrov je pričakovati višje deleže plinastih oblik živega srebra in s tem tudi nižje stopnje odstranjevanja. Zaradi vračanja živega srebra z laporno moko ter s filtrskim prahom v peč živo srebro kroži znotraj sistema (slika 25b).

Študija ni vključevala podrobnih meritev živega srebra v mlinu premoga (točki (4) in (5) ter slika 27), zato bo ta del procesa potrebno dodatno proučevati.

Na podlagi dognanj v tej študiji ter podatkov, zbranih v nekaterih objavah (Senior, 2003, 2007, 2010; Yoshiie in Neruse, 2008; Renzoni et al., 2009; Awitor et al., 2000) je bila izdelana modelna shema možnih procesov in reakcij živega srebra, ki potekajo v procesu proizvodnje cementnega klinkerja. Shema je prikazana v prilogi 8 in predstavlja dopolnitev shematskih prikazov procesov kroženja živega srebra.

Na osnovi podrobnejših modelnih shem, pripravljenih za vsako specifično tehnološko situacijo, kot je npr. shema v prilogi 8, ter na osnovi poznavanja procesov in reakcij živega srebra v sistemu bo v bodoče možno zgraditi bolj poglobljene modele obnašanja živega srebra v procesu proizvodnje cementnega klinkerja, ki bodo lahko npr. simulirali obnašanje živega srebra ob uvajanju sprememb v procesu ter omogočili napovedovanje emisij živega srebra. Razvoj modelov za cementarne je šele v začetni fazi (Senior et. al 2010) in se odpira kot novo področje raziskav, v katerem bo potrebno podrobno obravnavati vse dele procesa. Pri tem lahko pomagajo takšne študije, kot je pričujoča.

4.2 Ugotavljanje kontaminacije okolja ter zaradi emisij iz cementarne z uporabo biomonitoringa in drugih metod

4.2.1 Ugotavljanje kontaminacije okolja zaradi emisij živega srebra

Drugi del študije je bil orientiran na ugotavljanje kontaminacije okolja in prostorske porazdelitve živega srebra v okolju cementarne. Zajemal je biomonitoring živega srebra in drugih elementov v okolici cementarne ter nekatere druge instrumentalne meritve in analize.

4.2.1.1 Vpliv naravnega ozadja, lokalne variabilnosti, usedanja prahu, drugih elementov ter sezonskih vplivov na vezavo Hg ter vitalnost lišajev

Pri ugotavljanju kontaminacije in prostorske porazdelitve živega srebra zaradi emisij iz cementarne z metodami biomonitoringa je pomembno vedeti, ali lahko na rezultate vplivajo tudi onesnaževala in faktorji iz lokalnega okolja. V primeru opazovane cementarne je lokalno okolje v veliki meri sestavljeno iz materialov, ki predstavljajo surovine za proizvodnjo cementa in so zastopani v kamnolomih v neposredni bližini cementarne. Podatki o masnih deležih živega srebra v posameznih surovinskih komponentah iz kamnoloma so podani v tabeli 10. Iz njih je razvidno, da so masni deleži Hg v surovinah nizki; najnižji so v najbolj čistih apnenčevih komponentah, ki predstavljajo tudi glavni del surovin za proizvodnjo cementa. V okolju cementarne je lahko prisotno tudi živo srebro iz ozadja, ki je posledica globalne prisotnosti živega srebra iz globalnega kroženja živega srebra iz drugih emisijskih virov, izhlapevanja iz tal (zlasti pri povišani temperaturi), iz individualnih kurišč in drugih bližnjih virov (npr. območje Idrije). Vendar je zaradi narave procesa v cementarni, kjer potekajo visokotemperaturni postopki, možen bistven in prevladujoč antropogeni prispevek živega srebra iz cementarne k masnim koncentracijam živega srebra v zraku v njeni okolici. To lahko detektiramo s klasičnimi meritvami ter z metodami biomonitoringa. Iz nizkih izmerjenih vsebnosti živega srebra v naravnih surovinah lahko sklepamo, da je doprinos njihovega deleža k bioakumulaciji v lišajih zanemarljiv. Bistveni doprinos izvira iz cementarne, ki je v tem območju glavni vir emisij živega srebra.

Glavne značilnosti zaporednih obdobj biomonitoringa z izpostavljenimi lišaji so podane v tabeli 17. V tabeli 18 pa so prikazani rezultati meritev prašnih usedlin na posameznih merilnih mestih v teh obdobjih. Temperatura je bila izračunana iz podatkov o meritvah temperatur, ki se izvajajo v okviru merilne mreže Salonita Anhovo.

Tabela 17: Značilnosti posameznih obdobj aktivnega biomonitoringa z izpostavljenimi lišaji

Obdobja izpostavljenosti lišajev	Padavine <i>h</i> (mm)	Povp. temperatura <i>T</i> (°C)	Obratovalni čas peči <i>t</i> (h)
26. 5. 05-25. 8. 05 Poletje	469	20,2	1881
26. 8. 05-23. 11. 05 Jesen	497	13,7	1807
24. 11. 05-25. 5. 06 Zima in pomlad	772	7,2	2803

Opomba: Lišaji so bili izpostavljeni od 26.5.2005 za 3, 6 in 12 mesecev

Obdobja biomonitoringa so bila 3, 6 in 12 mesecev od začetne izpostavitve (26. 5. 2005), zato so bili lišaji, izpostavljenimi za daljša obdobja (6 in 12 mesecev), izpostavljeni vsem naštetim pogojem ter vsoti prašnih usedlin v posameznih obdobjih.

Tabela 18: Količine prašnih sedimentov v g/m^2 v posameznih zaporednih obdobjih biomonitoringa

Lokacija:	Nekovo	Krstenice	Morsko	Močila	G. Polje	Deskle	Anhovo	Lastivnica
Enota:	g/m^2	g/m^2	g/m^2	g/m^2	g/m^2	g/m^2	g/m^2	g/m^2
26. 5. 05-25. 8. 05	6,3	8,4	13,1	11,0	16,7	9,6	17,2	10,2
26. 8. 05-23. 11. 05	7,0	8,7	13,5	7,6	10,9	6,6	9,9	9,0
24. 11. 05-25. 5. 06	12,6	18,3	15,8	12,5	27,0	15,8	22,1	14,9

Izpostavljeni lišaji so bili vizualno pregledani. Ugotovljeno je bilo, da so bili nekateri lišaji poškodovani med izpostavitvijo, posebno v zimskem času (tretje obdobje). Vzorci so prepereli in so postali krhki. Najbolj poškodovani so bili lišaji na Morskem in sicer 2 vzorca po 6 mesecih ter 3 vzorci po 12 mesecih. Na Močilih je bil 1 vzorec poškodovan po 6 mesecih ter 3 vzorci po 12 mesecih, v Desklah sta bila 2 vzorca od 3 poškodovana po 12 mesecih. V Anhovem, Lastivnici, Krstenicah in Nekovem je bil poškodovan 1 vzorec od treh v 12 mesecih. Vzroke za poškodbe opisujemo v nadaljevanju.

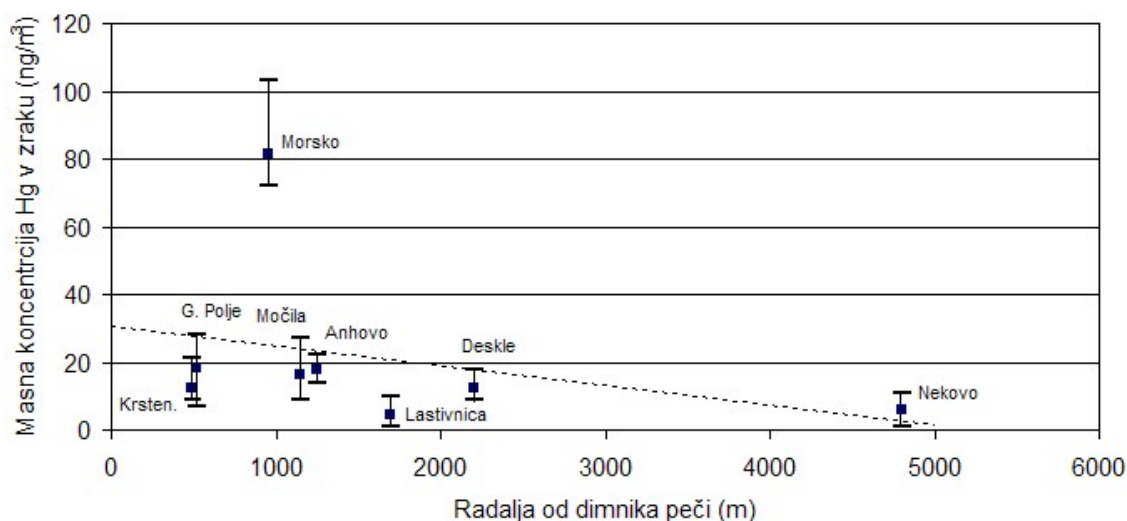
Glede na naravo materialov, ki nastopajo v procesu cementne proizvodnje, so emisije prahu v glavnem povezane z materiali z visoko vsebnostjo Ca ter drugih elementov kot so Fe, Al in Si. Spojine, ki nastopajo v proizvodnji cementa, npr. cementu in klinkerju, imajo v vodnem mediju bazičen pH zaradi alkalne hidratacijske reakcije v vodnem mediju (npr. v dežju). Vpliv na poškodbe izpostavljenih lišajev *P. furfuracea* je lahko povezan tudi z acidofilno naravo tega lišaja, ki ni tolerant na alkalnost, ki jo povzroča prah delcev cementa ali klinkerja ob reakciji z vodo (dež, vlaga). Vpliv alkalnosti prašnih usedlin na vitalnost acidofilnih lišajev so ugotavljali že s predhodnimi raziskavami z metodami biomonitoringa, izvedenimi v bližini cementarne (Jalkanen et al., 2000). Za ugotavljanje vpliva posameznih parametrov na poškodbe bi bilo potrebno izvesti dodatne študije.

4.2.1.2 Meritve elementarnega živega srebra v zraku

Masne koncentracije Hg^0 v zraku so bile izmerjene s prenosnim instrumentom Lumex Zeeman Mercury Analyzer RA-915+ trikrat v različnih meteoroloških pogojih: maj 2005 – sončno, zmerni veter smeri SSW do NNE; januar 2006 – oblačno, skoraj brezvetrno; oktober 2006 – oblačno, zelo šibak veter smeri SSW do NNE. Meritve so bile izvedene v višini okrog 1,5 m nad zemljo, vzorčenje je trajalo 2–7 ur. Temperature so bile 6–15 °C.

Izmerjene masne koncentracije elementarnega živega srebra v zraku v okolici cementarne so bile v relativno širokem območju ($1\text{--}103 \text{ ng/m}^3$), vendar so bile večinoma pod 10 ng/m^3 . Edina izjema je bila meritve v Morskem maja 2005, ki je v povprečju znašala okrog 80 ng/m^3 , kar je bilo znatno višje. V času meritve je veter pihal v smeri SSW direktno iz smeri glavnega izpusta, visokega 75 m. Na podlagi tega je mogoče sklepati, da se je takrat pokazal vpliv emisije iz cementarne. Pri drugih meritvah je bilo živo srebro bolj enakomerno porazdeljeno okrog cementarne. Očitno se je živo srebro, emitirano iz cementarne, močno razredčilo (faktor

razredčenja je lahko 100 in več) v razdalji nekaj sto metrov od cementarne. Pri meritvah Hg^0 v zraku je bilo opaziti rahlo padajoči trend z oddaljenostjo od dimnika, vendar korelacija ni bila zelo izrazita, kot je to razvidno iz slike 28.



Slika 28: Odvisnost masne koncentracije Hg^0 v zunanjem zraku od razdalje od dimnika v prvih meritvah (26. maj 2005)

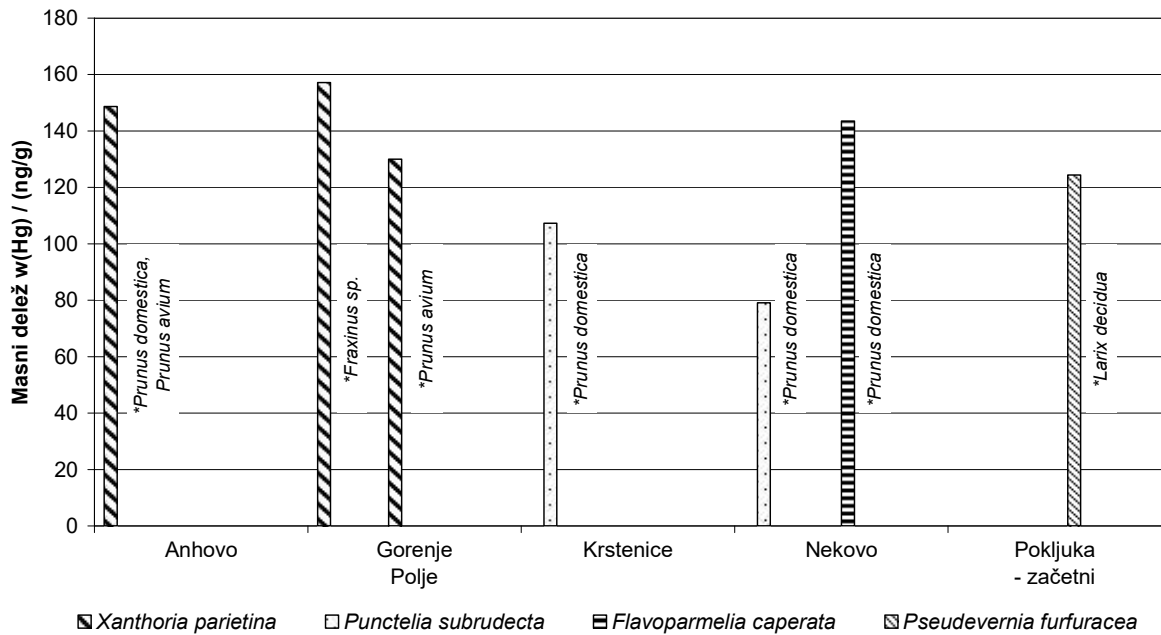
Večinoma so bile v zraku v celotnem območju izmerjene nizke masne koncentracije živega srebra. Teren in meteorološki pogoji (vetrovi) so v dolini zapleteni, meritve Hg^0 v zraku so bile izvedene le v treh obdobjih, tako da niso bili vključeni vsi možni pogoji. Korelacijo med masno koncentracijo Hg^0 in razdaljo od dimnika bi bilo potrebno dodatno preveriti z večjim številom meritev v različnih vremenskih pogojih, pri čemer bi bilo potrebno eksperiment načrtovati na drugačen način, npr. s sistemom meritev na različnih razdaljah v smeri od dimnika do najbolj reprezentančnih merilnih mest. Ker je dimni plin vroč (npr. 100–130 °C), se iz dimnika najprej dviguje, nato pa pada, zato je možno, da najbližja mesta niso najbolj obremenjena.

4.2.1.3 Živo srebro v lišajih *in-situ*

Masni deleži Hg v lišajih *in-situ*, ki so bili nabrani v bližini cementarne (tabela 19) na začetku izvajanja biomonitoringa z izpostavljenimi lišaji, so predstavljeni na sliki 29. Lišaji *in-situ* niso bili nabrani na lokacijah Deskle, Lastivnica, Morsko in Močila, ker ni bilo na razpolago zadostnih količin makrolišajev. To je lahko posledica pomanjkanja primernih dreves in drugih substratov ali tudi drugih okoljskih vplivov.

Tabela 19: Vzorci lišajev *in-situ*

Vrsta lišaja	Lokacija	Substrat (podlaga)
<i>Xanthoria parietina</i>	Anhovo	<i>Prunus domestica</i> <i>Prunus avium</i>
<i>Xanthoria parietina</i>	Gorenje Polje	<i>Fraxinus sp.</i> <i>Prunus avium</i>
<i>Punctelia subrudecta</i>	Krstenice	<i>Prunus domestica</i>
<i>Punctelia subrudecta</i>	Nekovo	<i>Prunus domestica</i>
<i>Flavoparmelia caperata</i>	Nekovo	<i>Prunus domestica</i>



Slika 29: Masni deleži celotnega Hg, določeni z metodo CV AAS v lišajih *in-situ* v okolici cementarne ter začetni masni delež Hg v lišajih, nabranih na Pokljuki (povprečje dveh reprezentančnih lišajev). Zvrsti dreves so označene z zvezdico*, zvrsti lišajev so označene z različnimi vzorci

Masni deleži Hg v različnih lišajih *in-situ* na vseh lokacijah v bližini Salonita Anhovo so bili primerljivi z rezultati lišajev *Hypogymnia physodes*, ki so bili nabrani v odročnih lokacijah po Sloveniji, kjer so bile vrednosti med 50–170 ng/g (Jeran et al., 1996, 2002) ter tudi primerljive z začetnimi masnimi deleži Hg v lišajih *P. furfuracea*, ki so bili nabrani na Pokljuki ter uporabljeni za presaditev. Manjše razlike v masnih deležih Hg med različnimi vzorci so lahko povezane z variacijami znotraj posameznih zvrsti, različnimi drevesi, starostjo, karakteristikami mikrolokacije ter drugimi lokalnimi vplivi, ki so opisani v poglavju 1.5.2. Ugotovljeni masni deleži so se tudi ujemali s podatki iz literature podatki o območjih masnih deležev v epifitskih lišajih *in-situ* nabranih na sadnih drevesih (Bargagli, 1998), kar kaže, da kontaminacija, ki jo povzroča emisija Hg iz cementarne, ni velika oziroma pomembna. Za primerjavo naj navedemo, da so masni deleži Hg v lišajih iz območja najbolj kontaminiranega dela Slovenije (bivši rudnik živega srebra v Idriji) za faktor 1000 višji – v območju 25 – 188 µg/g (Kotnik in Horvat, 2000; Lupšina et al., 1992).

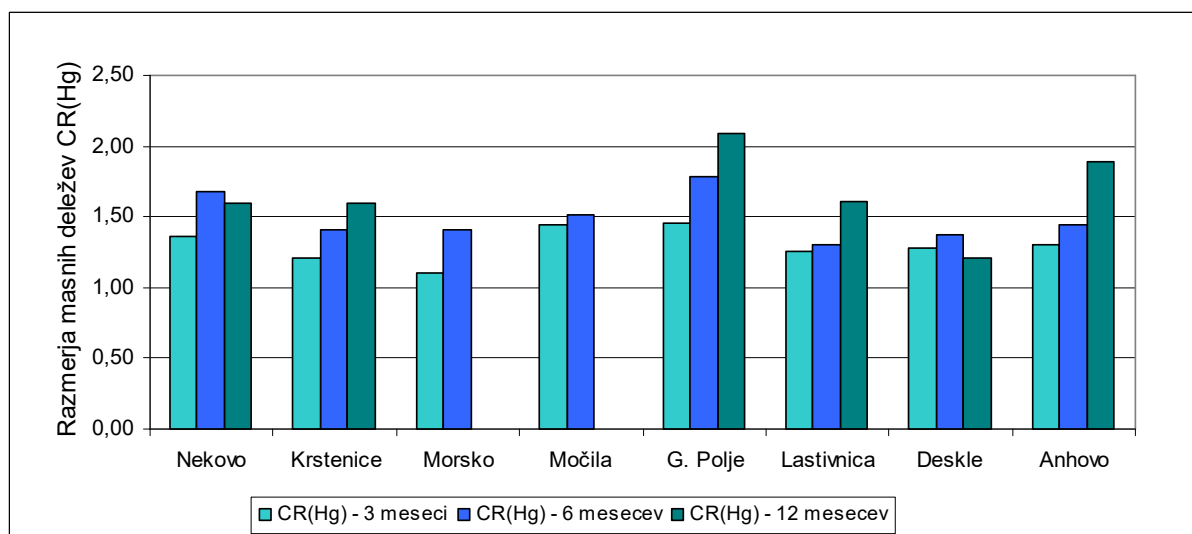
4.2.1.4 Meritve živega srebra v izpostavljenih lišajih

Samo zdravi izpostavljeni lišaji so bili uporabljeni za analize Hg. Na vseh lokacijah so masni deleži Hg v lišajih naraščali s časom (tabela 20).

Tabela 20: Masni deleži Hg, izmerjeni z metodo CV AAS v izpostavljenih lišajih po (3, 6 in 12) mesecih izpostavljenosti. Rezultati so izraženi v ng/g suhe snovi in kot aritmetična sredina, izračunana iz vseh razpoložljivih meritev. Začetni povprečni masni delež je bil 124 ng/g

Lokacija/ Obdobje	Nekovo	Krstenice	Morsko	Močila	G. Polje	Lastivnica	Deskle	Anhovo
3 meseci	170	151	137	179	181	156	159	162
6 meseci	208	175	175	189	222	162	172	180
12 mesecev	198	199	-	-	259	200	151	235

Standardne deviacije med tremi zaporednimi meritvami istega vzorca so bile 0–9 % povprečne vrednosti, medtem ko so bile standardne deviacije med povprečnimi masnimi deleži v treh paralelnih vzorcih (vrečkah) lišajev iz istega vzorčevalnega obdobja 3–20 % povprečne vrednosti, če vzamemo v poštev le primere, v katerih smo razpolagali s tremi reprezentančnimi rezultati (vzorci preživelih lišajev). Za lažjo interpretacijo so bili masni deleži Hg v lišajih normalizirani na povprečni začetni masni delež Hg v lišaju *P. furfuracea* (124 ng/g) in so na sliki 30 predstavljeni kot razmerja masnih deležev (CR, oznaka v uvodu) Hg v presajenih lišajih po (3, 6 in 12) mesecih in začetnim masnim deležem Hg v lišajih nabranih na Pokljuki.



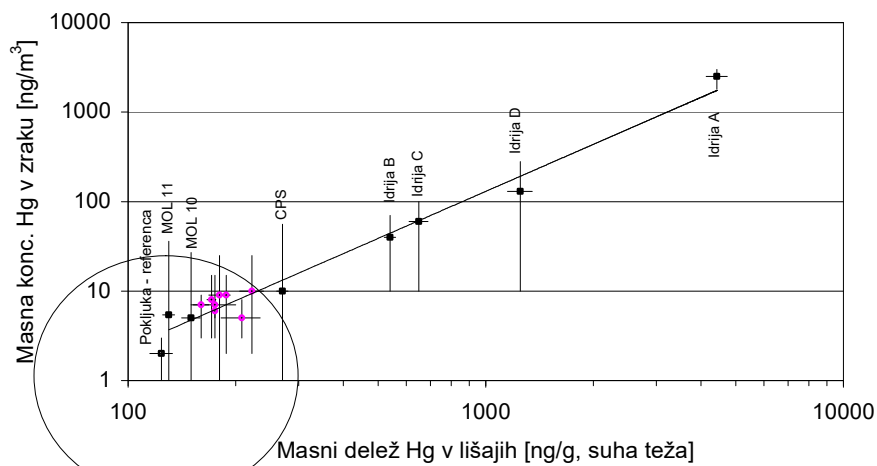
Slika 30: Razmerja med masnimi deleži živega srebra v izpostavljenih lišajih po (3, 6 in 12) mesecih izpostavitve in začetnim masnim deležem Hg v lišajih nabranih na Pokljuki (CR)

CR nad 1 je bil dosežen na vseh lokacijah. Lokaciji z najvišjimi CR sta bili G. Polje in Anhovo, ki ležita v smeri najpogostejših vetrov glede na lokacijo dimnika. Precej visoko CR so dosegli lišaji tudi na referenčni lokaciji Nekovo po 6 mesecih izpostavitve. To bi lahko pripisali bodisi atmosferskemu prenosu iz cementarne ali pa tudi daljnosežnejšemu prenosu iz drugih virov (Idrija ali celinski prenos). Lišaji na lokacijah Nekovo in Deskle so po 12 mesecih izpostavitve pokazali manjši CR kot po 6 mesecih, kar lahko pomeni, da so vplivi živega srebra na teh mestih variabilni in ne vedno enaki, vpliv cementarne ni izrazit. Nihanja v masnih deležih živega srebra so lahko povezana tudi z vitalnostjo lišajev, ki v primeru, da se poškodujejo, adsorbirajo manjše deleže živega srebra. Masni deleži Hg v izpostavljenih lišajih

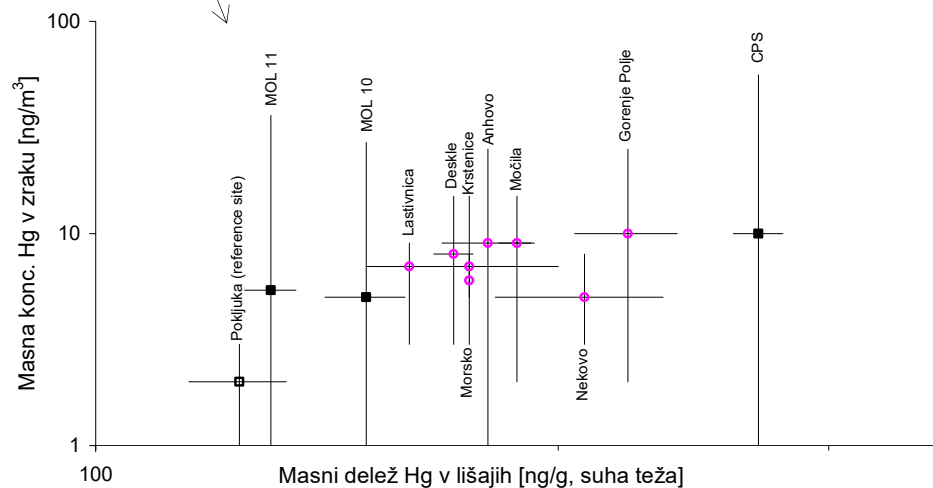
na lokaciji Nekovo so dosegle višje vrednosti od tistih v lišajih *in-situ* *Punctelia subrudecta* in *Flavoparmelia caperata* nabranih na začetku izpostavitve, kar bi lahko pripisali razlikam med posameznimi vrstami lišajev, pa tudi vplivom prilagoditve (Fernández et al., 2000, v primeru mahov).

Razmerja masnih deležev v lišajih *Hypogymnia physodes* (L.) Nyl., izpostavljenih v predhodni študiji (Horvat et al., 2000), v regijah v bližini bivšega rudnika živega srebra v Idriji, so bila veliko višja (do faktorjev 40 glede na razmerja v tej študiji). V območju okrog tovarne za predelavo zemeljskega plina Molve, Hrvaška, je bil ta faktor do 5. Glede na omenjeno raziskavo bi vrednosti, ki smo jih izmerili v naši študiji, ustrezale masni koncentraciji Hg v zraku 5–10 ng/m³. Na sliki 31 so prikazane primerjave nekaterih rezultatov, dobljenih v vseh treh regijah.

a)



b)



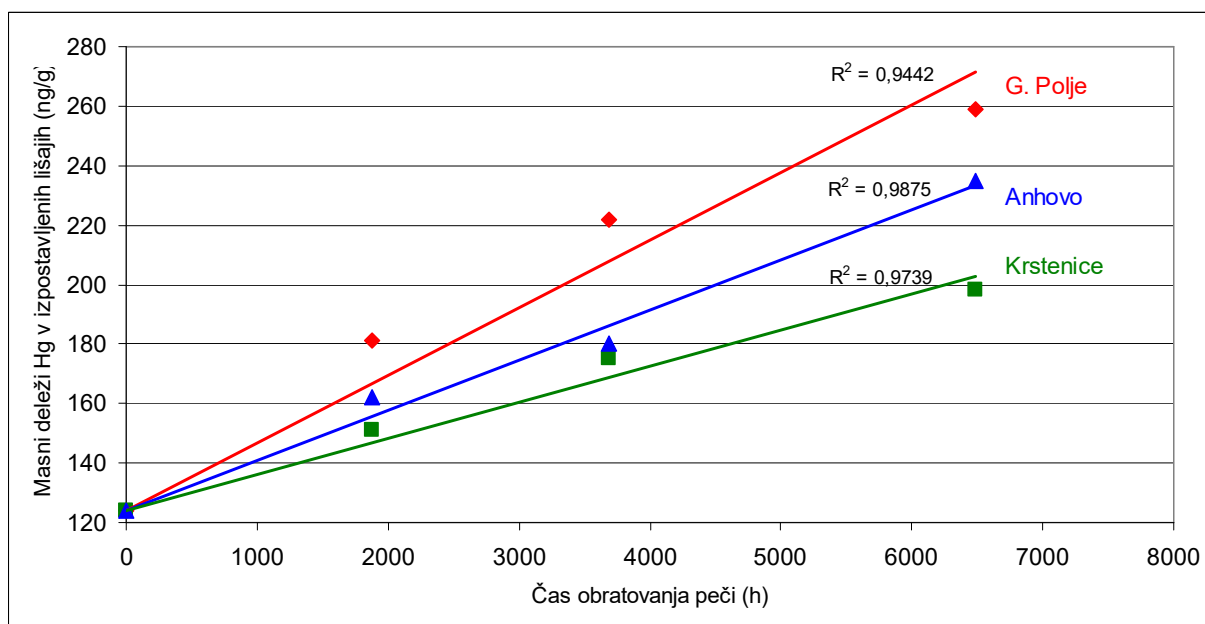
Slika 31: Primerjava korelacij med masnimi deleži Hg a) v izpostavljenih lišajih *Hypogymnia physodes* v Molve (industrija predelave zemeljskega plina – MOL, CPS) ter v Idriji (Horvat et al., 2000, črne pike) ter b) v *P. furfuracea* okrog cementarne v Anhovem (ta študija, rdeče pike), izpostavljenimi 6 m, ter masnimi koncentracijami Hg⁰ v zraku

Na sliki 31 predstavljajo vertikalne linije povprečje ter obseg (min-maks) masne koncentracije elementarnega Hg v zraku; horizontalne linije pa predstavljajo povprečje \pm standardni odmik ($N = 3$) masnih deležev Hg v lišajih. Referenčno vrednost predstavlja povprečje masnih deležev Hg na Pokljuki v lišajih *in-situ* ter povprečje elementarnega plinastega Hg, izmerjenega v nekontaminiranih regijah (Kotnik in Horvat, 2000). V prikaz na sliki 31 sta bili vključeni zadnji dve seriji meritev Hg⁰ v zraku v okolici cementarne.

Čeprav so bili uporabljeni lišaji različni, spadajo v isto skupino lišajev in so podobni po obliki. Vidimo lahko, da v vseh treh primerih (Molve, Idrija in Anhovo) povprečne masne koncentracije elementarnega Hg v zraku sledijo enakemu trendu. Takšni izsledki kažejo na možnosti praktične uporabe biomonitoringa za regularne programe monitoringa, s tem da jih je potrebno nadalje optimizirati in validirati kot metodo (oz. potrebno je metodo standardizirati).

4.2.1.5 Korelacije med rezultati biomonitoringa ter emisijami živega srebra

Proces proizvodnje cementnega klinkerja je bil v času izvajanja biomonitoringa relativno stabilen (razen obdobja izvajanja glavnega remonta v pomladanskem času). Cementarna je uporabljala enako kombinacijo surovin in goriv, zato smo lahko predpostavili, da so bile tudi emisije Hg konstantne z nekaterimi krajšimi oscilacijami, ki nastanejo zaradi kroženja živega srebra znotraj procesa in spreminjanja operativnih režimov (Schäfer in Hoenig, 2001; Ljubič Mlakar et al., 2008, 2009, 2010). Zaradi te specifikke lahko predpostavimo, da je emisija Hg premosorazmerna obratovalnemu času cementarske peči. Primeri teh relacij za najbolj reprezentančna mesta glede na preživetje lišajev, razdaljo od dimnika ter smeri glavnih vetrov (G. Polje, Anhovo, Krstenice) so predstavljeni na sliki 32.



Slika 32: Relacija med masnimi deleži Hg v presajenih lišajih na treh najbolj reprezentančnih merilnih mestih (G. Polje, Anhovo, Krstenice) in obratovalnimi urami peči. Začetna točka je postavljena na začetni masni delež Hg (124 ng/g)

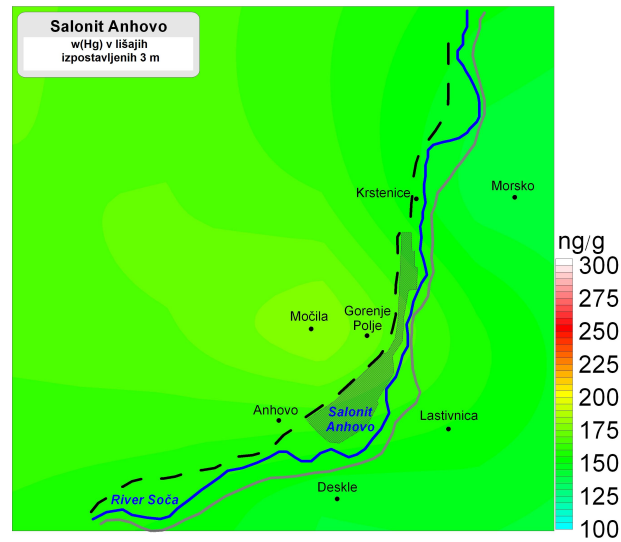
Vsa prikazana merilna mesta kažejo dobro linearno korelacijo med časom obratovanja in masnimi deleži živega srebra v presajenih lišajih. Korelacijske funkcije so bile izračunane za vse lokacije z vsaj enim preživelim lišajem po 12 m izpostavitve (Morsko in Močila sta bila izključena, ker na teh dveh mestih ni preživel noben vzorec).

Vrednost korelacijskega koeficienta R^2 kaže, katera merilna mesta imajo najboljše korelacije med masnimi deleži Hg v izpostavljenih lišajih ter obratovalnimi urami (oz. količinami emitiranega Hg iz cementarne). G. Polje, Krstenice, Lastivnica (zadnja ni predstavljena na sliki 32, vendar praktično sovпада s črto, narisano za Krstenice) in Anhovo imajo najboljše ujemanje linearnih trendnih linij. Masni deleži Hg v lišajih izpostavljenih v Desklah in Nekovem so se manj ujemali z obratovalnim časom peči in so pokazali padec po 12 m. Hitrost naraščanja masnega deleža Hg v presajenih lišajih je bila največja v G. Polju, sledile so lokacije Anhovo, Krstenice in Lastivnica, ki so pokazale nekoliko nižje in podobne hitrosti. Rezultati so pričakovani tudi glede na meteorološke pogoje (predvsem vetrove) in geografske značilnosti. Slika 32 kaže, da ima uporabljena metoda biomonitoringa z izpostavljenimi lišaji potencial, da se razvije v kvantitativni monitoring, ki se ga lahko uporablja kot komplementarno metodo z drugimi instrumentalnimi metodami za industrijske obrate kot so cementarne in drugi podobni visokotemperaturni procesi.

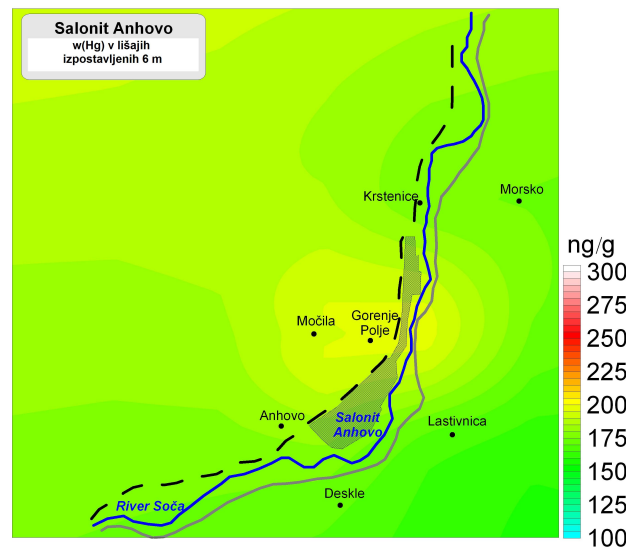
4.2.1.6 Prostorska porazdelitev živega srebra v okolici cementarne

Prostorske porazdelitve živega srebra v okolici cementarne so bile izdelane na osnovi izmerjenih masnih deležev živega srebra v lišajih ter meritvah masnih koncentracij elementarnega živega srebra v zraku. Predstavljene so na slikah 33–35, ki so bile pripravljene s programom Golden Surpher 8.0. Na vseh slikah pomeni: modra črta – reka Soča, črtkana črta – železnica, siva črta – cesta, osenčen predel – območje cementarne.

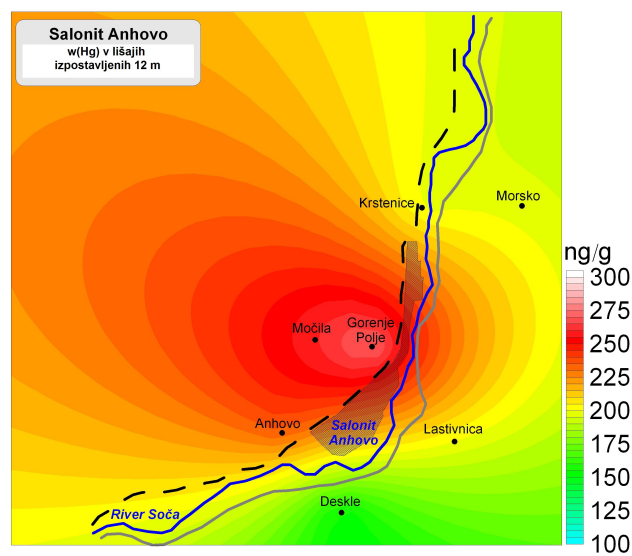
Z barvno lestvico so predstavljena področja glede na masne koncentracije Hg. Čeprav so zaradi nazornejšega prikaza uporabljene rdeče barve, so masne koncentracije in masni deleži relativno nizki. Na nekaterih slikah je opazno popačenje prostorske porazdelitve živega srebra (npr. Slika 33 c. in 34. b) v smeri proti severozahodu, vendar je to posledica projekcije, ki jo izračuna program brez upoštevanja topologije površine.



a. Prostorska razporeditev masnih deležev Hg po 3 m izpostavljenosti

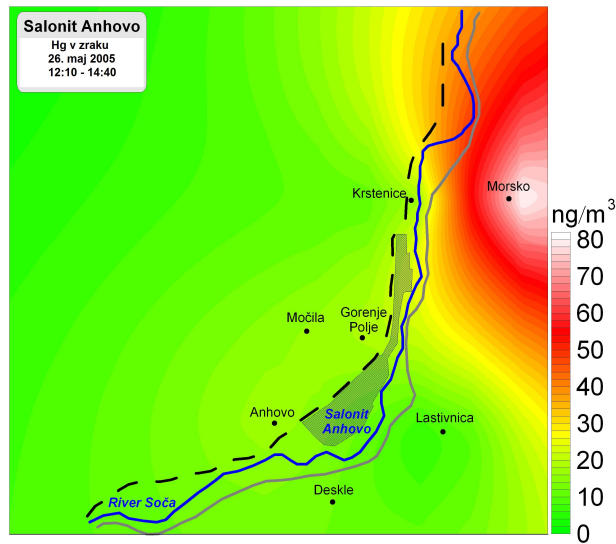


b. Prostorska razporeditev masnih deležev Hg po 6 m izpostavljenosti

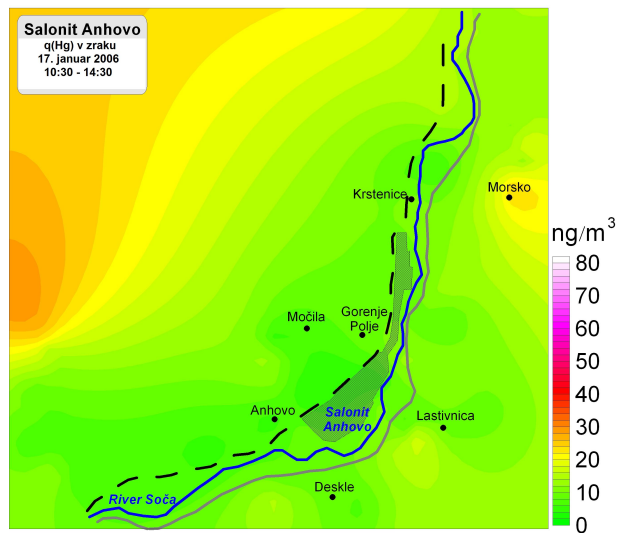


c. Prostorska razporeditev masnih deležev Hg po 12 m izpostavljenosti

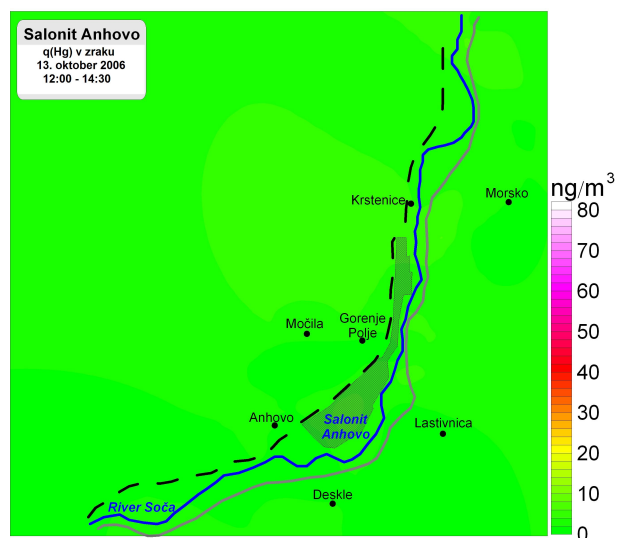
Slika 33: Prostorska porazdelitev masnih koncentracij živega srebra v izpostavljenih lišajih v okolici cementarne po (3, 6 in 12) m izpostavitve



a. Prostorska razporeditev masnih koncentracij $\text{Hg}^0(\text{g})$ v zraku 26. 5. 2005 – sončno, zmerni veter smeri SSW do NNE

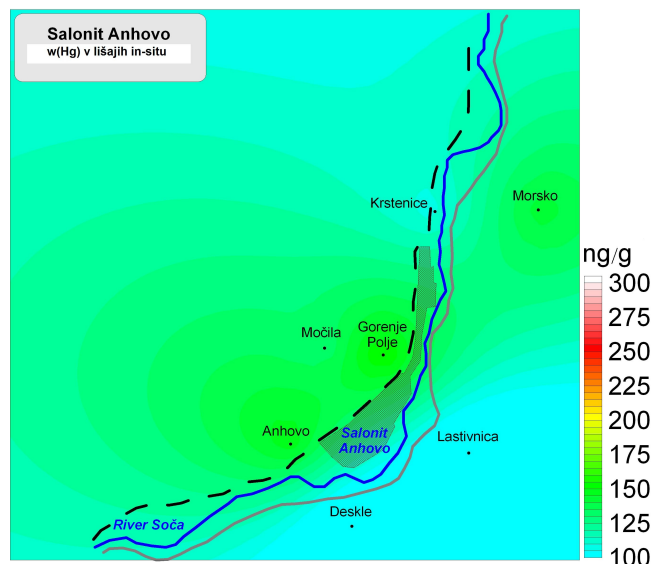


b. Prostorska razporeditev masnih koncentracij $\text{Hg}^0(\text{g})$ v zraku 17. 1. 2006 – oblačno, skoraj brezvetrno



c. Prostorska razporeditev masnih koncentracij $\text{Hg}^0(\text{g})$ v zraku 13. 10. 2006 – oblačno, zelo šibak veter smeri SSW do NNE

Slika 34: Prostorska porazdelitev masnih koncentracij elementarnega živega srebra v zraku (26. 5. 2005, 17. 1. 2006 in 13. 10. 2006), izmerjenih s prenosnim instrumentom Lumex Zeeman Mercury Analyzer RA-915+



Slika 35: Prostorska porazdelitev masnih deležev živega srebra v lišajih *in-situ* v bližini cementarne

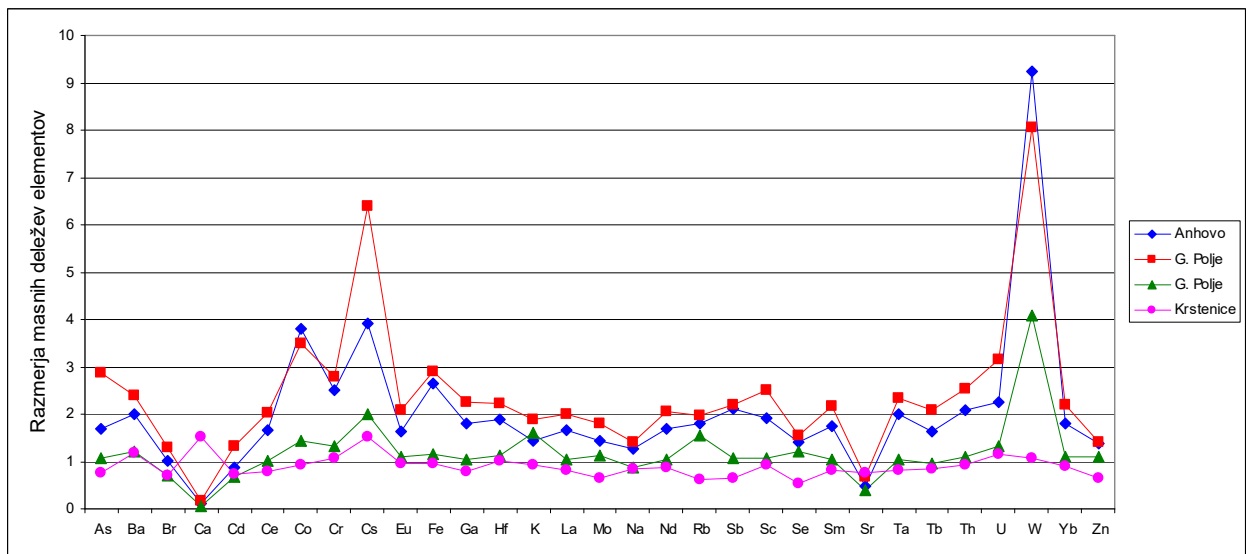
Slike 33–35 kažejo, da so bile masni deleži živega srebra povečani predvsem na lokacijah G. Polje, Anhovo, Morsko in Močila, kar potrjuje rezultate opisane že v predhodnem poglavju. Podobni vzorci so bili vidni tako za *in-situ* kot za izpostavljene lišaje. Pri izpostavljenih lišajih je lepo vidno naraščanje masnih deležev skozi časovna obdobja (3, 6 in 12) m. Glede masnih koncentracij elementarnega Hg v zraku je vidno, da so le-te sorazmerno nizke, le v prvih meritvah je bilo vidno povišanje v kraju Morsko. V času meritev je veter vlek v smeri od dimnika do merilnega mesta, zato lahko to povišanje pripišemo trenutnemu vplivu emisije Hg iz cementarne (opis tudi v 4.2.2). Meritve Hg so se izvajale na merilnih mestih v okolici cementarne, ne pa v sami cementarni, zato v cementarni ni opazno povišanje masne koncentracije živega srebra v zraku.

4.2.2 Multielementna analiza lišajev, iz katere so razvidne korelacije med merilnimi mesti

Na lišajih, ki so bili uporabljeni za analize živega srebra, so bile izvedene tudi multielementne analize z metodo k_0 -INAA. Multielementne analize lišajev lahko obravnavamo kot prstne odtise, ki odražajo značilne vplive okolja, v katerem lišaj živi. Na osnovi obdelave podatkov multielementnih analiz ter primerjav z rezultati biomonitoringa živega srebra so bile določene podobnosti (oz. korelacij) med rezultati dobljenimi na posameznih merilnih mestih ter določena merilna mesta, kjer so bili vplivi cementarne najbolj izraziti. Obenem so bili rezultati v pomoč pri določanju dodatnih vplivov cementarne in drugih dejavnosti na okolje. Podatki multielementnih analiz lišajev so podani v prilogi 9.

4.2.2.1 Multielementna analiza lišajev *in-situ*

Za opredelitev vpliva cementarne na elementno sestavo lišajev *in-situ* in primerjavo z lokalno referenco Nekovo (izven področja neposrednega vpliva cementarne) so bila izračunana razmerja masnih deležev elementov v lišajih *in-situ* za posamezna mesta glede na Nekovo (povprečni masni delež). Ta razmerja so predstavljena na sliki 36. Rezultati multielementne analize k_0 -INAA za lišaje *in-situ* so predstavljeni v tabeli 21.



Slika 36: Razmerja masnih deležev glavnih elementov ter elementov v sledovih za zvrsti lišajev *in-situ* glede na povprečne masne deleže elementov v Nekovem (dve različni vrsti lišaja, lokalna referenca)

Tabela 21: Rezultati, dobljeni s k_0 -INAA metodo za lišaje *in-situ*, nabrane v bližini cementarne (mg/kg \pm negotovost) ter povprečje vseh meritev referenčnih lišajev, ki so bili nabrani na Pokljuki in uporabljeni za izpostavitve. Najbolj značilni elementi, ki so lahko povezani s cementarno, so označeni krepko. Za vzorec A6 sta bili izvedeni dve paralelni meritvi, predstavljeno je aritmetično povprečje rezultatov

Lokacija:	Anhovo	G. Polje	G. Polje	Krstenice	Nekovo	Nekovo	Pokljuka*
Lišaj	<i>X. parietina</i>	<i>X. parietina</i>	<i>X. parietina</i>	<i>P. subrudecta</i>	<i>P. subrudecta</i>	<i>F. caperata</i>	<i>P. furfuracea</i>
As	1,01 \pm 0,04	1,72 \pm 0,07	0,64 \pm 0,03	0,46 \pm 0,03	0,58 \pm 0,03	0,63 \pm 0,03	0,32
Ba	23,4 \pm 1,1	28,3 \pm 1,3	14,4 \pm 0,8	14,0 \pm 0,7	10,8 \pm 0,7	12,8 \pm 0,8	9,64
Br	11,3 \pm 0,4	14,1 \pm 0,5	7,79 \pm 0,28	7,84 \pm 0,3	12,7 \pm 0,4	9,33 \pm 0,33	11,1
Ca	3493 \pm 228	4955 \pm 276	2063 \pm 163	46031 \pm 1615	18705 \pm 657	41395 \pm 1464	5051
Cd	0,46 \pm 0,09	0,71 \pm 0,11	0,36 \pm 0,06	0,39 \pm 0,08	0,57 \pm 0,14	0,51 \pm 0,13	0,27
Ce	3,66 \pm 0,13	4,48 \pm 0,16	2,27 \pm 0,08	1,77 \pm 0,07	2,07 \pm 0,08	2,35 \pm 0,09	1,03
Co	1,49 \pm 0,06	1,37 \pm 0,05	0,56 \pm 0,02	0,37 \pm 0,02	0,35 \pm 0,01	0,44 \pm 0,02	0,24
Cr	14,1 \pm 0,5	15,8 \pm 0,6	7,45 \pm 0,26	6,03 \pm 0,22	5,77 \pm 0,21	5,49 \pm 0,20	2,41
Cs	0,86 \pm 0,03	1,41 \pm 0,05	0,44 \pm 0,02	0,34 \pm 0,01	0,20 \pm 0,01	0,24 \pm 0,01	0,155
Eu	0,07 \pm 0,01	0,08 \pm 0,01	0,04 \pm 0,01	0,04 \pm 0,01	0,04 \pm 0,01	0,04 \pm 0,01	0,02
Fe	3200 \pm 112	3497 \pm 125	1409 \pm 49	1157 \pm 41	1132 \pm 40	1289 \pm 46	495
Ga	1,04 \pm 0,13	1,29 \pm 0,14	0,59 \pm 0,09	0,46 \pm 0,06	0,54 \pm 0,11	0,61 \pm 0,09	0,23
Hf	0,29 \pm 0,01	0,34 \pm 0,01	0,17 \pm 0,01	0,16 \pm 0,01	0,14 \pm 0,01	0,17 \pm 0,01	0,056
K	4755 \pm 170	6312 \pm 224	5291 \pm 188	3050 \pm 109	2882 \pm 104	3762 \pm 135	3295
La	1,95 \pm 0,07	2,36 \pm 0,08	1,21 \pm 0,04	0,97 \pm 0,04	1,13 \pm 0,04	1,22 \pm 0,05	0,56
Mo	0,55 \pm 0,06	0,69 \pm 0,06	0,43 \pm 0,04	0,25 \pm 0,05	0,33 \pm 0,06	0,44 \pm 0,08	0,24
Na	216 \pm 8	240 \pm 8	149 \pm 5	143 \pm 5	158 \pm 6	182 \pm 6	60,9
Nd	1,62 \pm 0,07	2,00 \pm 0,09	1,01 \pm 0,13	0,86 \pm 0,11	0,94 \pm 0,05	1,01 \pm 0,09	0,51
Rb	13,0 \pm 0,5	14,3 \pm 0,5	11,3 \pm 0,4	4,51 \pm 0,22	7,30 \pm 0,28	7,23 \pm 0,29	18,4
Sb	0,71 \pm 0,03	0,73 \pm 0,03	0,36 \pm 0,01	0,22 \pm 0,01	0,31 \pm 0,01	0,36 \pm 0,01	0,17
Sc	0,76 \pm 0,03	1,00 \pm 0,04	0,43 \pm 0,02	0,37 \pm 0,01	0,37 \pm 0,01	0,43 \pm 0,02	0,16
Se	0,40 \pm 0,02	0,45 \pm 0,03	0,35 \pm 0,02	0,15 \pm 0,02	0,27 \pm 0,02	0,30 \pm 0,03	0,23
Sm	0,32 \pm 0,01	0,39 \pm 0,02	0,19 \pm 0,01	0,15 \pm 0,01	0,17 \pm 0,01	0,19 \pm 0,01	0,096
Sr	11,8 \pm 1,2	15,9 \pm 2,1	9,56 \pm 1,54	18,1 \pm 2,2	20,9 \pm 1,5	27,1 \pm 2,0	13,3
Ta	0,07 \pm 0,004	0,08 \pm 0,004	0,04 \pm 0,003	0,03 \pm 0,004	0,03 \pm 0,002	0,04 \pm 0,003	0,02
Tb	0,04 \pm 0,002	0,05 \pm 0,002	0,03 \pm 0,001	0,02 \pm 0,002	0,02 \pm 0,001	0,03 \pm 0,002	0,01
Th	0,61 \pm 0,02	0,74 \pm 0,03	0,32 \pm 0,01	0,27 \pm 0,01	0,28 \pm 0,01	0,31 \pm 0,01	0,142
U	0,20 \pm 0,01	0,28 \pm 0,01	0,12 \pm 0,01	0,10 \pm 0,01	0,085 \pm 0,01	0,092 \pm 0,01	0,041
W	1,33 \pm 0,06	1,16 \pm 0,05	0,59 \pm 0,04	0,15 \pm 0,02	0,13 \pm 0,03	0,16 \pm 0,02	0,069
Yb	0,15 \pm 0,01	0,18 \pm 0,01	0,09 \pm 0,004	0,07 \pm 0,004	0,07 \pm 0,004	0,09 \pm 0,01	0,04
Zn	90,6 \pm 3,2	93,7 \pm 3,3	73,0 \pm 2,6	42,6 \pm 1,5	52,1 \pm 1,8	80,6 \pm 2,4	43,5

* aritmetično povprečje 5 vzorcev

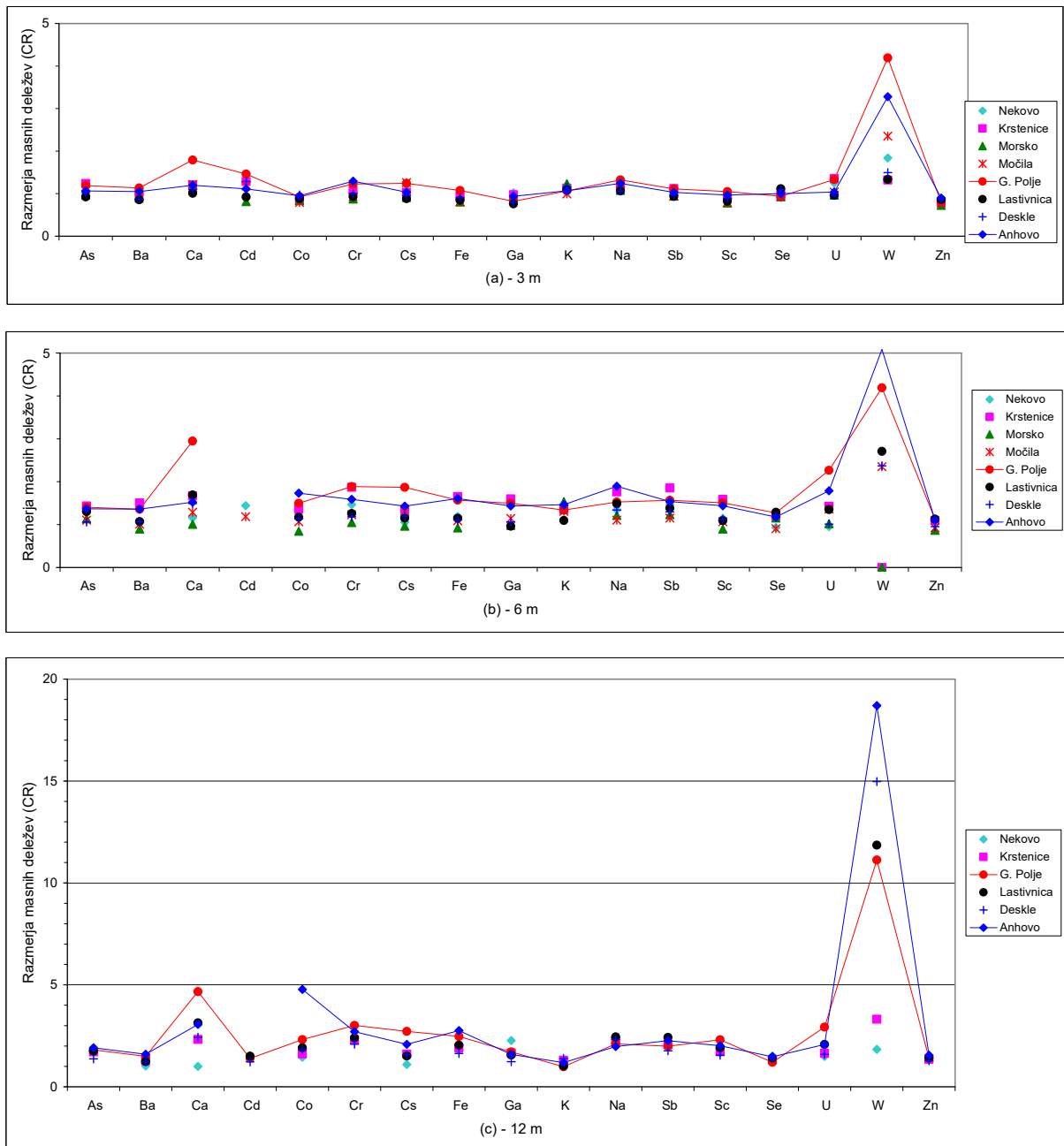
Opomba: Elementi Ag, Cu, Sn in Zr so bili pod mejo detekcije. Hg ni podan, ker je bila bolj natančna analiza izvedena z metodo CV AAS.

4.2.2.2 Multielementna analiza izpostavljenih lišajev

Za določitev masnih deležev posameznih elementov v ozadju, je bila izvedena multielementna analiza petih steljk lišaja *P. furfuracea* različnih mas (1,5–4 g) nabranih na Pokljuki – zaledna regija; (opomba: za en vzorec sta bili opravljeni dve vzporedni analizi zaradi preverjanja variabilnosti znotraj zvrsti). Za vsak element so bila izračunana povprečja ter standardne deviacije (v %). Ta povprečja so bila uporabljena za začetne masne deleže lišajev, uporabljenih za izpostavitve. Iz rezultatov je bilo ugotovljeno, da je variabilnost znotraj zvrsti, ki vključuje starost in velikost posameznih steljk lišaja, med 8 % (Sr, Br) in 31 % (Ca, Zn) ter tako pade znotraj sprejemljive lokalne variabilnosti 30–35 % (Gailey et al. 1985).

Rezultati, dobljeni po (3, 6 in 12) m izpostavljenosti, so predstavljeni grafično na sliki 37 kot razmerja masnih deležev med posameznimi elementi v izpostavljenih presajenih lišajih ter

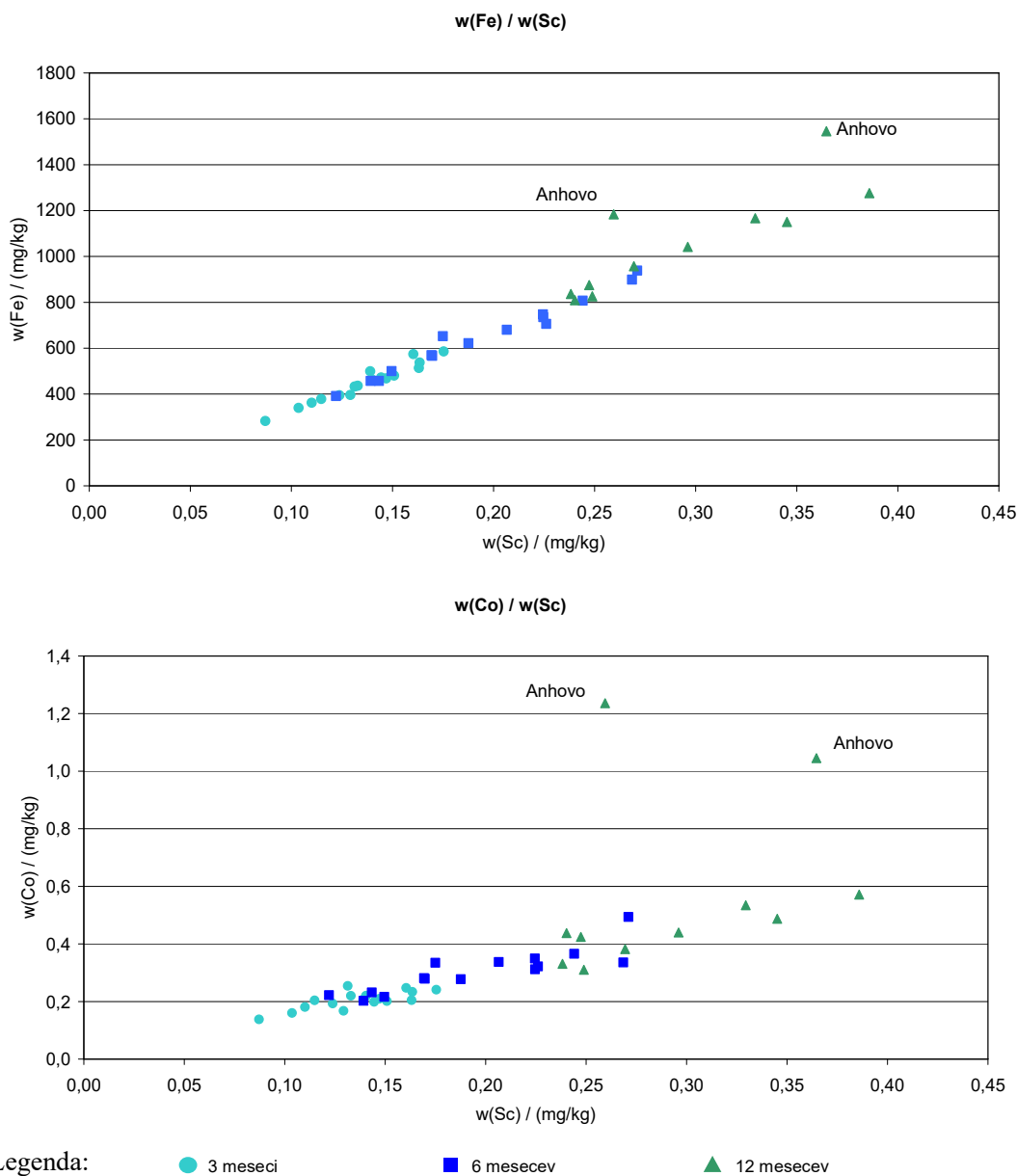
začetnimi vrednostmi v teh lišajih. Začetne vrednosti so bile izračunane kot povprečje prvih pet vzorcev lišajev iz Pokljuke, ki so bili primerne velikosti za izpostavitve. Predstavljeni so le elementi, ki so najbolj značilni za cementarne (VDZ, 2001; European Commission, 2001; European Commission, 2010) ter elementi, pri katerih so bila ta razmerja največja.



Slika 37: Razmerja masnih deležev (CR) za izbrane glavne elemente ter elemente v sledovih v presajenih lišajih po (a) 3 m, (b) 6 m in (c) 12 m izpostavitve glede na začetne masne deleže v lišajih nabranih na Pokljuki. S črtami sta označeni dve najbolj reprezentančni mesti (G. Polje in Anhovo)

Da bi ugotovili, kateri od elementov, ki so se vezali v lišaje, izvirajo iz antropogenih virov, so bili rezultati multielementnih analiz izpostavljenih lišajev normalizirani na skandij, Sc. Skandij je dober normalizacijski element za opazovanje obremenitve lišajev z vzorci zemlje in prahu (Horvat et al., 2000) in kaže antropogene vplive v obravnavanem področju.

Normalizacijska grafa za Fe in Co sta podana na sliki 38. Vsi normalizacijski grafi na element Sc so podani v prilogi 10.



Slika 38: Normalizacijski grafi za Fe in Co glede na Sc v izpostavljenih lišajih

Diskusija o rezultatih multielementnih analiz lišajev je podana v poglavju 4.3.4.

4.2.2.3 Statistična analiza rezultatov multielementne analize

V nadaljevanju so podani rezultati statistične obdelave podatkov z izbranimi statističnimi metodami, katerih namen je bil predvsem ugotoviti, na katerih merilnih mestih se kažejo na lišaje podobni okoljski vplivi. Opis metod je podan v poglavju 3.3.5.

Uporabljene so bile naslednje baze podatkov:

- multielementna analiza lišajev *in-situ* iz okolice cementarne,
- multielementna analiza izpostavljenih lišajev po 12 mesecih izpostavljenosti.

Baze podatkov so bile urejene za posamezne analize na ta način, da so omogočale ustrezne izračune v programu STATISTICA. Za izračun korelacij in združevanje v skupine na osnovi razdalje so bile urejeni objekti (vzorci lišajev) v stolpce, vrednosti vrstic so bili masni deleži posameznih elementov. Za izvedbo analize PCA je bilo obratno, objekti (vzorci lišajev) so bili zapisani v vrsticah, vrednosti spremenljivk (stolpci) pa so bili masni deleži elementov.

4.2.2.3.1 Korelacije med multielementnimi analizami lišajev

V tabeli 22 je podana korelacijska matrika med rezultati multielementne analize 12 mesecev izpostavljenih lišajev.

Tabela 22: Korelacijska matrika med rezultati multielementne analize lišajev izpostavljenih 12 mesecev

	NEK	KRS	G P	LAST	DES	ANH
NEKOVO (NEK)	1,00	0,95	0,85	0,89	0,95	0,91
KRSTENICE (KRS)	0,95	1,00	0,98	0,99	1,00	0,99
G. POLJE (G_P)	0,85	0,98	1,00	1,00	0,98	0,99
LASTIVNICA (LAST)	0,89	0,99	1,00	1,00	0,99	1,00
DESKLE (DES)	0,95	1,00	0,98	0,99	1,00	0,99
ANHOVO (ANH)	0,91	0,99	0,99	1,00	0,99	1,00

Korelacijska matrika za lišaje *in-situ* je bila izdelana z rezultati multielementne analize vseh razpoložljivih vzorcev v okolici cementarne. Rezultati so prikazani v tabeli 23.

Tabela 23: Korelacijska matrika med rezultati multielementne analize lišajev *in-situ*

	ANH	G_P	G_P	KRST	NEK	NEK	NEK
ANHOVO (ANH_A1)	1,00	1,00	0,93	0,55	0,63	0,58	0,57
G. POLJE (G_P_A2)	1,00	1,00	0,94	0,60	0,67	0,62	0,62
G. POLJE (G_P_A3)	0,93	0,94	1,00	0,39	0,47	0,41	0,41
KRSTENICE (KRST_A4)	0,55	0,60	0,39	1,00	1,00	1,00	1,00
NEKOVO (NEK_A5)	0,63	0,67	0,47	1,00	1,00	1,00	1,00
NEKOVO (NEK_A6A)	0,58	0,62	0,41	1,00	1,00	1,00	1,00
NEKOVO (NEK_A6B)	0,57	0,62	0,41	1,00	1,00	1,00	1,00

4.2.2.3.2 Analiza glavnih komponent (PCA) multielementnih analiz lišajev *in-situ*

Metoda analize PCA je opisana v poglavju 3.3.5. Multielementne analize lišajev niso bile najbolj reprezentančni podatki za izvedbo analize PCA (npr. normalna porazdelitev podatkov ni najboljša), zato rezultate lahko razumemo le kot možno indikacijo posameznih skupin lišajev, ne moremo pa jih uporabljati kot izključne kriterije za interpretacijo multielementnih analiz. Boljše ocene dajejo izračuni razmerij masnih deležev, normalizacija na Sc ter ostali dve statistični metodi. V tabeli 24 so predstavljene uteži (»loadings«) v novem koordinatnem sistemu, sestavljenem iz štirih novih komponent (osi, spremenljivk), izračunane za masne deleže posameznih elementov v lišajih *in-situ*. Uteži, večje od 0,7 so poudarjene. V tabeli 25 so predstavljene vrednosti komponent multielementnih analiz vzorcev lišajev *in-situ*. Uporabljena je bila metoda rotacije imenovana »varimax raw«, ki jo program uporablja v primeru, da so vhodni podatki izmerjene vrednosti (prvotni oz. surovi podatki). PCA analize ne podajamo za izpostavljene lišaje, ker so bile multielementne analize vseh izpostavljenih lišajev so bile zelo dobro korelirane.

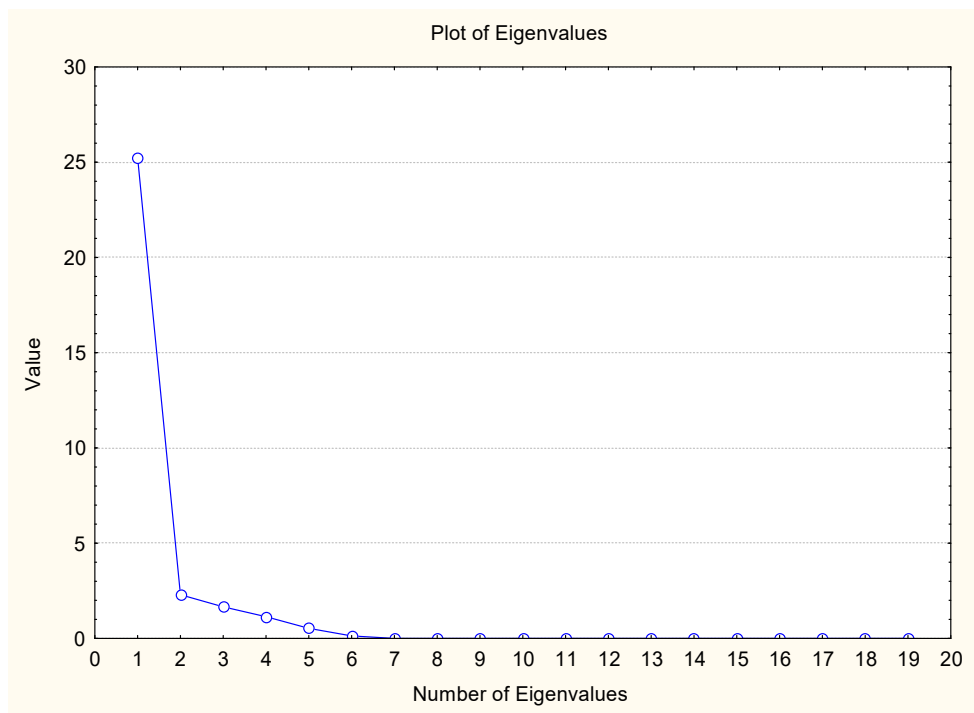
Tabela 24: Uteži multielementnih analiz lišajev *in-situ*, izračunane z metodo PCA

	Komponenta 1	Komponenta 2	Komponenta 3	Komponenta 4
As	0,955681	0,051478	0,165057	0,149916
Au	-0,018720	0,814704	-0,291620	0,481752
Ba	0,935481	0,289087	-0,094260	0,128379
Br	0,824496	-0,310920	0,318365	-0,208050
Ca	-0,544170	-0,583490	-0,517700	-0,042840
Ce	0,954984	0,130863	0,048225	0,256064
Co	0,886566	0,357037	-0,127700	0,191914
Cr	0,931359	0,349685	-0,029540	0,091554
Cs	0,936734	0,269750	0,046117	0,074356
Eu	0,954711	0,184914	0,033092	0,188695
Fe	0,943417	0,268429	-0,081570	0,164083
Ga	0,967294	0,121044	0,039174	0,203766
Hf	0,949976	0,230259	-0,064550	0,190805
Hg	0,326962	-0,004790	-0,914870	-0,072180
K	0,674089	0,418342	0,309584	0,424821
La	0,967309	0,133010	0,045655	0,207666
Mo	0,846535	0,071822	0,183147	0,493741
Na	0,922961	-0,120310	-0,071050	0,350237
Nd	0,973223	0,139458	0,027662	0,169238
Rb	0,763769	0,431351	0,316811	0,335398
Sb	0,916744	0,205442	-0,009640	0,295722
Sc	0,970187	0,153074	0,009608	0,165205
Se	0,723351	0,204059	0,355802	0,527014
Sm	0,966943	0,141936	0,042380	0,206521
Sr	-0,273070	-0,933080	-0,169890	0,142238
Ta	0,943617	0,186839	-0,027830	0,245233
Tb	0,969477	0,071789	0,002010	0,225370
Th	0,963190	0,215261	-0,021980	0,159029
U	0,946617	0,262104	0,018519	0,094167
Yb	0,941332	0,169959	-0,021710	0,281665
Zn	0,615997	0,047225	0,067704	0,777424

Tabela 25: Vrednosti komponent multielementnih analiz lišajev *in-situ*, izračunane z analizo PCA

	Komponenta 1	Komponenta 2	Komponenta 3	Komponenta 4
Anh A1	0,857783	0,982935	-1,016780	0,319803
G. Pol A2	1,888223	-0,225000	0,583933	-0,029430
G. Pol A3	-0,846660	1,520484	1,218597	0,505705
Krst A4	-0,622780	0,336719	-1,331390	-1,335030
Nekovo A5	-0,274580	-0,735930	1,101119	-1,385450
Nekovo A6a	-0,409480	-1,293620	-0,298470	0,752860
Nekovo A6b	-0,592510	-0,585580	-0,257010	1,171549

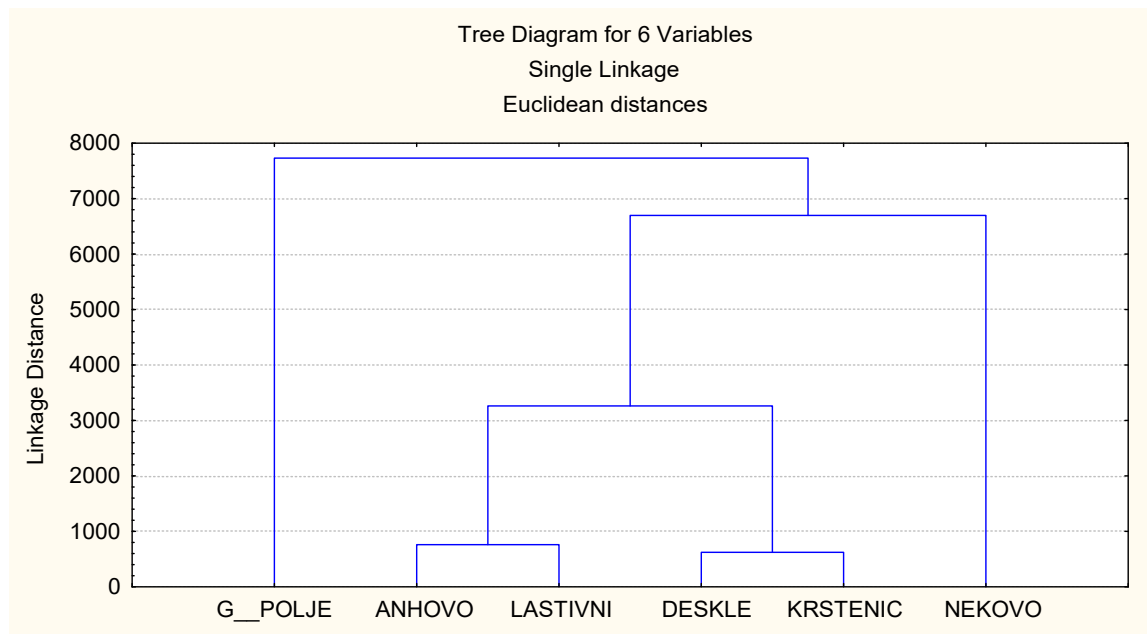
Izračun tako imenovanih »eigenvalues« pokaže, da je v prvi zajete 81,4 % celotne variance, v drugi 7,4 %, v tretji 5,4 % in v četrti 3,7 %. Preostala varianca je zajeta v nadaljnjih komponentah. To pomeni, da je večina variance zajeta v prvi komponenti. Zajem variance pri izračunu zaporednih komponent prikazuje tudi graf na sliki 39.



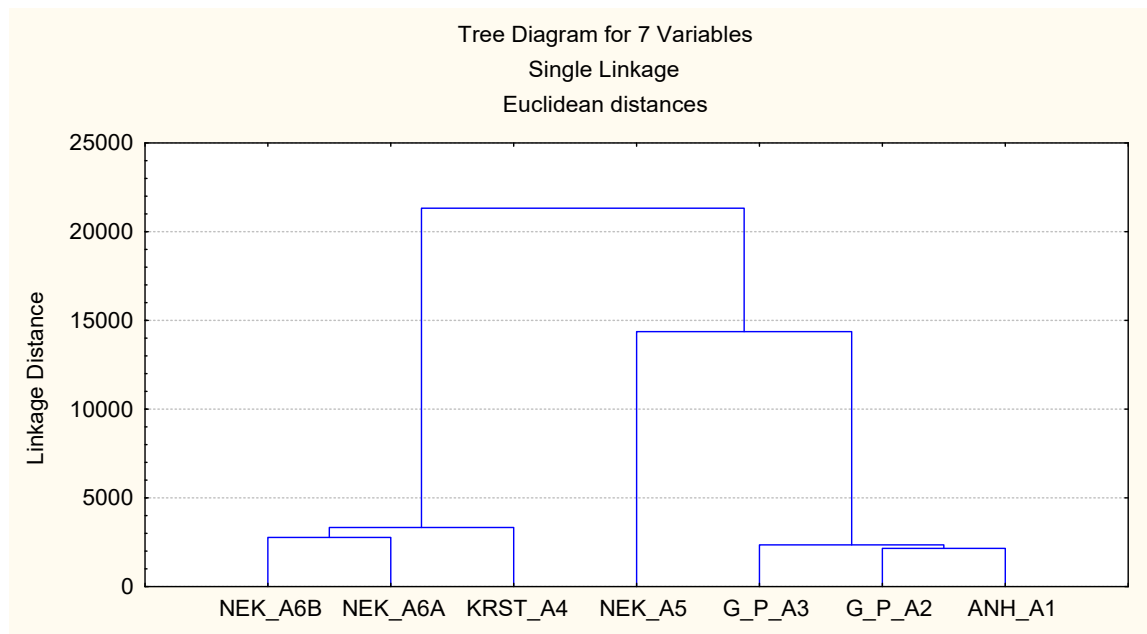
Slika 39: Prikaz zajema variance pri izračunu glavnih komponent

4.2.2.3.3 Združevanje v skupine na osnovi razdalje med objekti z metodo najbližjih sosedov

Klasifikacijsko drevo za multielementne analize lišajev, ki so bili izpostavljeni 12 m, je prikazano na sliki 40, za multielementne analize *in-situ* lišajev pa na sliki 41.



Slika 40: Klasifikacijsko drevo multielementnih analiz lišajev, izpostavljenih 12 mesecev



Slika 41: Klasifikacijsko drevo multielementne analize lišajev *in-situ*

4.2.2.4 Diskusija rezultatov multielementnih in statističnih analiz

Masni deleži vseh elementov v lišajih *in-situ* v okolici Salonita Anhovo so bili znotraj območij, o katerih so poročali za *H. physodes* iz drugih regij v Sloveniji in so bili tudi skladni z izsledki tako-imenovanega faktorja Hg, okarakteriziranega z nekaterimi zemeljskimi elementi (skandij, Sc, cesij, Ce, lantan, La, samarij, Sm, tibilisij, Tb, torij, Th, uran, U, železo, Fe) v zahodnem delu Slovenije (Jeran et al., 1996 in 2002).

Elementna sestava lišaja *X. parietina* (tabela 21), ki je bil dominantna zvrst makro lišajev na dveh lokacijah (Anhovo in G. Polje), se pomembno razlikuje od sestave drugih dveh zvrsti (*P. subrudecta*, *F. caperata*), ki so bile najdene v Krstenicah in Nekovem. Namreč, masni deleži skoraj vseh elementov, kot so arzen, As, krom, Cr, kobalt, Co, cesij, Cs, železo, Fe, kalij, K, robidij, Rb, antimon, Sb, skandij, Sc, torij, Th, uran, U, volfram, W, skupaj z lantanidnimi elementi, so bili skoraj za faktor 2 višji od elementov v drugih dveh zvrsteh, medtem ko je bil masni delež kalcija, Ca za faktor 10 nižji. To pomeni, da na vezavo elementov v lišaje bistveno vplivajo tudi zvrsti lišajev.

Kot lahko vidimo iz slike 33, so naslednji elementi pokazali najvišja razmerja masnih deležev ($CR > 3$) glede na primerjalno lokalno referenco Nekovo: cezij, Cs (G. Polje, Anhovo), kobalt, Co (G. Polje, Anhovo) in volfram, W (G. Polje, Anhovo). Povečana razmerja masnih deležev (blizu 3) so se pokazala tudi za naslednje elemente: uran, U (G. Polje), arzen, As (G. Polje), krom, Cr in železo, Fe (G. Polje, Anhovo). Povečana CR v krajih G. Polje in Anhovo so lahko povezana tudi s specifikami lišaja na teh dveh mestih (*X. parietina*). Kateri elementi so lahko posledica emisij iz cementarne, je bilo bolj razvidno iz rezultatov aktivnega biomonitoringa s presajenimi lišaji.

Slika 37, ki podaja CR za presajene lišaje po 3, 6 in 12 mesecih izpostavljenosti glede na začetne vrednosti v lišajih *P. furfuracea* iz Pokljuke, kaže, da je kalcij, Ca, ki je eden od glavnih elementov iz karakterističnih materialov iz cementarne, najbolj povečan v G. Polju kot posledica usedanja prašnih usedlin. Drugi povečan element je volfram, W; po 12 mesecih pa je v Anhovem opazen tudi večji porast kobalta, Co. Ostali elementi kažejo naraščanje masnih razmerij s časom izpostavljenosti. Masno razmerje blizu 3 so po 12 mesecih dosegli tudi elementi: Cr (G. Polje) ter Fe (Anhovo), cesij, Cs (G. Polje) ter uran, U (G. Polje), kar je podobno, kot je bilo opaženo pri lišajih *in-situ* glede na lokalno referenco Nekovo.

Za večino elementov normalizacija na Sc ni pokazala posebnih deviacij od linearnih normalizacijskih krivulj, razen za Co in Fe v Anhovem, Ga v Nekovem in W v Anhovem in Desklah, kar pomeni, da vezavo teh elementov v lišaje lahko pripišemo antropogenim virom emisij.

Fe je eden od glavnih elementov v cementu in klinkerju in se lahko emitira iz različnih delov procesa ter tudi iz drugih dejavnosti, ki temeljijo na cementu (betonski izdelki, vlaknocementni izdelki). Dodaten ne-lokalni material se dodaja v mlin surovin za povečanje

vsebnosti Fe v surovini. Rezultati kažejo, da Co, ki kaže enake deviacije kot Fe in je povečan na istem mestu, izvira iz istega vira kot Fe. Eden od manjših možnih virov Fe, ki pa je sicer omejen v zaprte prostore in se nahaja v bližini merilnega mesta Anhovo, so pigmenti za barvanje vlaknocementnih in betonskih izdelkov, vendar je vpliv tega vira le malo verjeten. Tako lahko oba elementa (Fe, Co) pripišemo vplivu cementarne oz. z njo povezanih dejavnosti.

W je element, katerega masni delež je zelo nizek, vendar kaže največji porast po 12 mesecih v Anhovem (CR okrog 18) ter Desklah (CR okrog 15), več kot 10 krat je povečan tudi na ostalih mestih (Lastivnica, G. Polje). Glede na publikacije (Jeran et al. 1996 in 2002) W v Sloveniji lahko pripišemo kovinski in jeklarski industriji. V Anhovem masni delež W v izpostavljenih lišajih doseže nivo, ki ga najdemo tudi v lišajih *in-situ* in je najbrž posledica neke specifične aktivnosti v tej regiji. W v lišajih ne moremo zanesljivo povezati s katerimkoli virom iz cementarne. Ga je zanimivo povečan le na Nekovem (lokalna referenca), verjetno zaradi neke lokalne specifikke, ki pa je ni bilo možno identificirati.

Nekaterih elementov, ki so lahko značilni za cementarne (npr. Pb, Ni, V, Tl), se ne da slediti z metodo k_0 -INAA, vendar je iz spremljanja teh elementov v prašnih usedlinah v okolici cementarne v preteklih letih (v okviru sodelovanja s Kemijskim inštitutom Ljubljana) razvidno, da so njihovi masni deleži nizki. Med značilnimi elementi se velikokrat pojavljajo Cr, Zn in Cd, ki pa v normalizaciji na Sc niso pokazali posebnosti in tudi ne izrazitega dviga masnih deležev skozi posamezna obdobja izpostavljenosti. Pri ugotavljanju $CR > 3$ so nekoliko izstopali še Cr, Cs, U, As, vendar jih ne moremo zanesljivo povezati z vplivom cementarne. Nekateri elementi so lahko vezani tudi v obliki topnih soli, zato je možno njihovo izluževanje skozi daljša časovna obdobja in tako v okviru te študije trendov ne moremo učinkovito spremljati – npr. Zn in Ni (Adamo et al., 2003).

Korelacijska matrika multielementnih analiz 12 mesecev izpostavljenih lišajev (tabela 22) kaže dobre korelacije med multielementnimi analizami lišajev na vseh merilnih mestih. Najboljše korelacije nastopajo med: Deskle – Krstenice, Anhovo – Lastivnica in G. Polje – Lastivnica. Najslabši korelaciji pa sta med: Nekovo – G. Polje in Nekovo – Lastivnica. Korelacije kažejo, da je najmanjši vpliv cementarne viden na lokaciji Nekovo in največji na merilnih mestih G. Polje in Lastivnica. To je v soglasju z rezultati podanimi v predhodnih poglavjih za živo srebro.

Lišaji *in-situ* kažejo šibkejše korelacije med multielementnimi analizami kot izpostavljeni lišaji (tabela 23), kar je lahko posledica tudi različnih zvrsti lišajev. Korelacije med lišaji, ki so bili nabrani na istih lokacijah, so zelo dobre za Nekovo. Rezultati se delno razlikujejo od rezultatov analiz Hg. Dobre korelacije so med multielementnimi analizami na naslednjima mestoma: Krstenice – Nekovo ter Anhovo – G. Polje.

Vrednosti komponent (tabela 25), izračunanih z metodo PCA, pokažejo na naslednje glavne skupine multielementnih analiz lišajev *in-situ*: prva komponenta je značilna za Anhovo

in G. Polje, druga za Anhovo in G. Polje, tretja za Nekovo (A5) in četrta za oba vzporedna lišaja iz Nekovega (A6). Uteži posameznih elementov (tabela 24) kažejo, da komponento 1 zaznamujejo skoraj vsi elementi, komponento 2 elementa Au in Sr, komponento 3 je značilen Hg, za komponento 4 pa Zn.

Če rezultate povežemo z značilnostmi lišajev ter njihovih podlag, lahko povzamemo naslednje:

- komponenti 1 in 2 povezujeta multielementni analizi lišajev *in-situ* iz lokacij Anhovo in G. Polje. Na obeh lokacijah je bil prisoten lišaj *Xanthoria Parietina*, podlage pa so bile delno različne (glej tabelo 19);
- komponenti 3 in 4 združila rezultate multielementnih analiz na lokaciji Nekovo. Na tej lokaciji sta bila nabrana lišaja *Punctelia subrudecta* in *Flavoparmelia caperata* na podlagah *Prunus domestica*.

Iz tega bi bilo moč sklepati, da največ variance lahko zajamemo na merilnih mestih, na katerih se kaže največji vpliv cementarne (Anhovo, G. Polje) in sicer je to zajeto v komponenti 1. V okviru te variance imamo podobne vplive na lišajih iste vrste, verjetno zaradi podobnih adsorpcijskih lastnosti. Ostali dve komponenti sta manj pomembni, ker združujeta bistveno manj variance. Iz tega bi lahko predpostavili, da je pri adsorpcijskih sposobnostih bolj pomembna vrsta lišaja kot podlaga, vendar bi za potrditev potrebovali več podatkov. Do podobnih zaključkov so prišli že nekateri avtorji, npr. Bargagli (1998) je pripisal naravo absorpcije vrstam lišajev, medtem ko pomembnejših vplivov podlage (drevesa) ni ugotovil.

Metoda združevanja na osnovi razdalje pri izpostavljenih lišajih (slika 40) pokaže dve osnovni skupini: v prvi skupini je G. Polje najbolj specifično mesto, v drugi skupini pa je to Nekovo, kar pomeni, da sta ti dve mesti glede na rezultate multielementne analize najbolj oddaljeni oz. najbolj različni. V ostalih podskupinah so vsa preostala mesta. Rezultat je podoben kot pri korelacijski analizi.

Združevalna metoda za lišaje *in-situ* (slika 41) uredi v eno skupino vzorec iz Nekovega ter vzorca iz G. Polja in Anhovega, v drugo skupino pa ostale vzorce iz Nekovega ter Krstenic. Ponovno (z izjemo enega odstopajočega vzorca Nekovo) dobimo povezave med multielementnimi analizami lišajev odvzetih na mestih: Nekovo – Krstenice, Anhovo – G. Polje.

Statistične analize dajejo podobne rezultate, ki se ujemajo z rezultati, dobljenim z analizami živega srebra in normalizacijo elementov na Sc. Ugotovljena je podobnost rezultatov na merilnih mestih G. Polje in Anhovo. Mesto, na katerem se je pokazal najmanjši vpliv cementarne, je bilo Nekovo.

Rezultati multielementnih analiz lišajev ter statističnih analiz pomenijo, da so v okolici

cementarne elementi precej enakomerno razpršeni, kar je lahko v tem območju pričakovano, saj cementarna v glavnem uporablja zaledne naravne materiale iz istega območja in ima zato le šibek vpliv glede na naravno ozadje. Elementi, ki vstopajo iz naravnega bazena v cementarno, se v majhnem delu reemitirajo in tako vračajo v naravo. Del teh elementov se vgradi v proizvod. Dodatne emisije elementov lahko izvirajo iz goriv, v katerih so lahko vgrajeni nekateri elementi, vendar je goriv bistveno manj (okrog desetino množine surovin), podvržena pa so strogi vhodni kontroli, s katero cementarna nadzoruje tudi njihovo sestavo. Drugi manjši viri so lahko promet, druge dejavnosti v isti regiji (proizvodnja betonskih in vlaknocementnih izdelkov) in dimni plini v kurilni sezoni. Pri prometu, ki v tej regiji ni zelo intenziven, gre za izpuhe, obenem pa tudi za prašenje – ponovno materialov iz lokalnih virov. Posledično se ni dalo identificirati nobenega drugega elementa, ki bi bil v lišajih povišan in bi ga lahko pripisali izključno vplivu cementarne.

4.3 Identifikacija vrzeli v znanju na področju živega srebra v cementni industriji

Tematika živega srebra je bila predmet obširnih študij, vendar so v cementarnah še vedno nekatere teme, ki še niso bile dovolj raziskane. Število publikacij povezanih z živim srebrom v cementarnah, je relativno nizko, veliko izsledkov, povezanih s to tematiko, poteka le znotraj projektov, diskusij ter direktnih/osebni povezav med cementarnami in posameznimi institucijami, zato niso objavljene. Diskusija o živem srebru v cementarnah se je v zadnjih letih začela bolj intenzivno razvijati, med drugim zaradi izsledkov nekaterih strateških študij, ki so pokazale, da cementarne prispevajo precejšen delež k globalnim emisijam živega srebra.

Doktorska naloga je pokazala na nekatere procese živega srebra v cementarnah, ki jim bo v bodoče potrebno posvetiti dodatno pozornost in vanje usmeriti nadaljnje študije.

Zlasti pomemben je razvoj zanesljivih modelov za simulacijo procesov živega srebra znotraj proizvodnje cementnega klinkerja. Doslej je bil razvit le en začetni model (Senior et al. 2010) za simulacijo procesov Hg v cementarni. Za izdelavo natančnejših modelov bo potrebno preučiti predvsem tiste dele procesa, ki bistveno prispevajo k negotovosti napovedovanja. To terja vrsto raziskav, ki so navedene po padajočem prioriteten vrstnem redu:

- razvoj tehnologij, s katerimi je možna prekinitev krogotokov živega srebra znotraj proizvodnega procesa v točkah, kjer je živo srebro skoncentrirano, pretok materiala pa minimalen;
- sposobnost odstranjevanja živega srebra z običajnimi čistilnimi napravami (prašnimi filtri) – reakcije in procesi v hladilnem stolpu ter absorpcija in odstranjevanje Hg v filtru;
- raziskave reakcij oksidacije živega srebra v posameznih delih procesa ter kinetika teh reakcij (posebno zanimivi deli so: izmenjevalnik toplote, hladilni stolpi in filtri, mlin petrol koksa / premoga);
- vplivi tehnoloških parametrov na reakcije živega srebra v sistemu;
- vrsta in jakost vezave živega srebra na delce različnih materialov v procesu z uporabo selektivne ekstrakcije – frakcionacije (Kocman in Horvat, 2004);
- vplivi mineralnih dodatkov ali drugih aditivov na reakcije živega srebra v procesu ter na speciacijo;
- nastanek stabilnih živosrebrnih silikatov v sistemu cementne peči ter analitika teh oblik;
- optimizacija obratovanja mlina surovin, povratnega toka filtrskega prahu in drugih parametrov obratovanja z namenom omejitve večjih nihanj živega srebra v procesu;

- razvoj in uporaba primernih in hitrih metod za meritve in analize živega srebra v procesu.

Na podlagi zanesljivega modela bi bilo možno simulirati tudi ekonomičnost posameznih tehnologij za zmanjševanje emisij Hg iz cementarn. Med pomembnimi možnostmi zmanjševanja emisij Hg iz cementarne v Salonitu Anhovo ocenjujemo kot najbolj obetavne:

1. izgradnja mimo-toka za filterni prah tako, da je speljan v končni proizvod (cement) in se ne vrača v sistem peči, kar pomeni odstranjevanje živega srebra iz vročega dela proizvodne linije, ter na ta način zmanjševanje masnih tokov znotraj procesa ter zniževanje emisije;
2. optimizacija temperature v sistemu filtra z namenom zmanjševanja emisije Hg, tako da na tem delu temperaturo držimo čim nižjo, npr. z optimalnim sistemom hlajenja v hladilnem stolpu;
3. uvedba ustreznih kontrolnih analiznih metod za nadzor nad uporabo surovin in goriv v cementarni z namenom preprečevanja vnosa večje količine živega srebra v sistem.

5 Zaključki

Proces proizvodnje cementa je glede na procese živega srebra zelo zapleten, če ga primerjamo z nekaterimi drugimi stacionarnimi termičnimi procesi (npr. termoelektrarne in sežigalnice). Posebej zapleteno je kroženje ter vmesno skladiščenje zaloga živega srebra v notranjih fazah proizvodnega procesa, kar lahko bistveno vpliva na masne bilance živega srebra znotraj procesa. Uporabljena metodologija je dala dovolj podatkov, da smo dobili vpogled v procese in obnašanje živega srebra v tem procesu.

Surovine so bile v Salonitu Anhovo ovrednotene kot največji vir živega srebra v procesu in so glede na masno bilanco za leto 2006 predstavljale okrog 60 % vhodnega živega srebra. Goriva so predstavljala okrog 40 % in sicer petrol koks 31 % (8,3 kg Hg), gume 10 % (2,6 kg Hg) in odpadno olje 0,4 % (0,1 kg Hg). Ostali vhodi (zrak, hladilna voda) so prispevali manj kot 1 %. Celokupni vnos živega srebra v sistem je bil 27 kg. Ustrezna vhodnih materialov in zlasti alternativnih goriv, ki so zadnje čase vse bolj v uporabi, je zato prva stopnja nadzora nad vhom živega srebra v proces.

Letna emisija Hg v Salonitu Anhovo je bila ocenjena na povprečno 10 kg v letu 2006 na osnovi meritev v tej študiji ter na maksimalno 24 kg Hg na leto na osnovi vseh meritev v okviru študije ter rednih meritev v okviru obratovalnega monitoringa. Ocena maksimalne emisije temelji tudi na možnosti, da bi se iz emitiral ves Hg iz surovin in goriv brez tistega Hg, ki se vgradi v klinker. V Sloveniji je bila skupna emisija v letu 2005 ocenjena na 413,8 kg (AMAP/UNEP, 2008), od tega pa je bila emisija iz cementarn 17,6 kg. Iz tega lahko zaključimo, da bi bil delež obeh cementarn 4,3 % ter delež cementarne Salonit Anhovo 2,3 % v skupnih antropogenih emisijah živega srebra v Sloveniji.

Delež plinaste frakcije Hg(g) v celotnem emitiranem Hg(t) je bil v povprečju 92 % v direktnem načinu (obratovanje brez mlinov surovin) in 89 % v kombiniranem načinu. Ostalo je bil Hg(p). Deleži posameznih vrst Hg (glede na tretje obdobje meritev v procesu) so bili v povprečju: 65,7 % Hg²⁺(g), 34,0 % Hg⁰(g) in 0,3 % Hg(p), kar je bilo izračunano iz podatkov o meritvah posameznih oblik Hg v emitiranem plinu v tretjem obdobju meritev. V plinasti frakciji Hg(g) je bil delež Hg²⁺(g) 83 % v direktnem načinu ter 51 % v kombiniranem načinu. Masne koncentracije celotnega, plinastega in reaktivnega, živega srebra so bile višje v direktnem načinu kot v kombiniranem načinu. Celotna emisija živega srebra Hg(t) je bila v povprečju višja za 17 % v direktnem načinu obratovanja kot v kombiniranem. Prevladujoča oblika v notranjih delih procesa je bil partikularni Hg(p), ki je bil pred izpustom učinkovito odstranjen v čistilni napravi (filtru trdnih delcev).

Letna ter delne masne bilance živega srebra so bile izračunane iz izbranih nizov podatkov. Z uporabljenimi podatki so bile razlike med vhodi in izhodi v letni bilanci 11–45 %. Boljše ujemanje je s podatki, izmerjenimi pri direktnem obratovanju. Emisija Hg v letni bilanci je bila v območju 40–70 % vhodov, v klinkerju pa je bilo 10 %. Podobne rezultate so dobili tudi drugi avtorji. V delnih masnih bilancah je dobro ujemanje v filtrirni napravi ter pri povratnem toku filtrskega prahu. Izmenjevalnik s pečjo je pokazal podobno sliko kot letna masna bilanca. Razlike med vhodi in izhodi v masnih bilancah lahko pripišemo variabilnosti med posameznimi (trenutnimi) meritvami, ki kažejo le na trenutno stanje, ter tudi vplive skladišč v vmesnih fazah, ki delujejo kot zalogovniki Hg (silosi laporne moke in silos filtrskega prahu). Rezultati so med drugim pokazali tudi na nekatere problematične meritve, npr. Hg(p) v zelo prašnih pogojih ter meritve Hg v kompleksnih vzorcih klinkerja. Predstavljena je možna uporaba masnih bilanc za izvajanje projekcij emisij živega srebra iz goriv v primerjavi z metodologijo, ki jo predvideva specifikacija SRF (CEN/TR 15508:2006) za izvajanje projekcij emisij za alternativna goriva.

Emitirani masni tokovi Hg so bili v območju 0,1–2,4 g/h, medtem ko so bili notranji tokovi do 20 g/h na eni liniji, celo z nekaterimi višjimi konicami. Opredeljene so bile točke v procesu, v katerih nastopajo maksimalni masni tokovi Hg ter minimalni pretoki materiala. Takšni točki sta odvzem filtrskega prahu na čistilni napravi ter iztok plina iz izmenjevalnika toplote (M1). V teh točkah se lahko iz procesa odstrani znatne količine Hg ob majhnem odvzemu materiala, kar bi lahko v bodoče bistveno pripomoglo k zmanjšanju emisije živega srebra, saj je na takšnih mestih odstranitve živega srebra iz procesa lahko bolj obvladljiva kot v razmerah nizkih koncentracij na izpustu iz sistema.

V procesu proizvodnje cementnega klinkerja je bilo identificiranih in opisanih več krogotokov živega srebra ter procesov, zaradi katerih nastopajo. Masni tokovi živega srebra znotraj procesa so bili zelo povečani kot posledica stalnega vračanja Hg v proces. Kot dopolnitev opisa posameznih krogotokov živega srebra v procesu proizvodnje cementa je bila izdelana modelna shema, na kateri so predstavljeni možni procesi in reakcije živega srebra v proizvodnji cementnega klinkerja (priloga 8). Opisi procesov in kroženja živega srebra lahko pomagajo pri nadaljnjem razvoju modelov živega srebra v cementarni, katerih razvoj je šele v začetni fazi.

Meritve Hg so bile izpeljane na dveh različnih vrstah filtrov (vrečasti in elektrostatski). Ugotovljeno je bilo, da je bilo odstranjevanje živega srebra v modernem vrečastem filtru zelo učinkovito za vse oblike živega srebra – plinaste in partikularne. Delež odstranitve partikularnega Hg(p) z novimi vrečastimi filtri je bil 100 %, Hg(g) so ti filtri odstranili 90–94 %. Ta delež je bil za Hg⁰(g) 94–98 % in za Hg²⁺(g) 79–86 %. Primer je bil izračunan za izbran primer cementarne in primer meritev. Za drugačne tehnološke postopke ter visoke emisije se lahko vzorec spremeni.

Ugotovljeno je bilo tudi, da je zaradi visokega deleža emitiranega plinastega reaktivnega Hg²⁺(g) lokalno odlaganje pomembno in da prostorsko razporeditev živega srebra skozi

časovna obdobja lahko učinkovito opazujemo z metodami biomonitoringa.

Masne koncentracije elementarnega živega srebra v zunanjem zraku v okolici cementarne so bile nizke (večinoma pod 10 ng/m^3) na vseh merilnih mestih. Ugotovljen je bil rahel padajoči trend v odvisnosti od razdalje emisijskega vira, vendar korelacije med masno koncentracijo Hg^0 ter razdaljo niso bile izrazite. Direktnih povezav med akumulacijo Hg v izpostavljenih lišajih ter količinami padavin nismo ugotovili, mogoče tudi zaradi precej enakomerne porazdelitve padavin v posameznih obdobjih in blagih pogojev, tudi v zimskem času. Hg se v glavnem adsorbira iz plinaste faze, zato tudi ni bila ugotovljena korelacija med adsorpcijo ter količinami prašnih usedlin. Prav tako ni bilo ugotovljenega dovolj jasnega vpliva sezone (temperature) na akumulacijo Hg, vendar gre na tem območju za vplive Sredozemlja in so temperature skozi vse leto sorazmerno visoke.

Izkazalo se je, da lahko aktivni biomonitoring z lišaji *P. furfuracea* uspešno uporabljamo za časovno in prostorsko spremljanje odlaganja živega srebra v bližini cementarne, tudi v primeru specifik cementarne, kot so: nizke do srednje emisije Hg, prevladujoča plinasta reaktivna oblika (Hg^{2+}), nizke masne koncentracije Hg^0 v zraku, razgiban teren ter specifični vetrovni pogoji. Občutljivost uporabljenih raziskovalnih metod je bila zadostna, da je zaznala vsak pomemben odziv na posameznih merilnih mestih ter časovne in prostorske trende, vendar bi bilo v bodoče verjetno bolj primerno izbrati za izvedbo biomonitoringa zvrst lišajev, ki ima višjo odpornost na alkalnost.

Merilna mesta z največjim odzivom na emisije živega srebra cementarne so bila določena na osnovi masnih razmerij in korelacij med obratovalnim časom peči in masnimi koncentracijami Hg v lišajih. Ta mesta ležijo v bližini glavnega izpusta iz peči ter v smeri prevladujočih vetrov. Primerna so za nadaljnje ocenjevanje odlaganja živega srebra iz cementarne v okolje.

Linearni trend na grafu, ki prikazuje relacijo med obratovalnim časom peči in masnimi koncentracijami Hg v izpostavljenih lišajih na teh merilnih mestih, so pokazale visoke korelacijske koeficiente (R^2). Najpomembnejša ugotovitev je, da so bile emitirane količine Hg v jasni linearni korelaciji z masnimi deleži Hg v lišajih, izpostavljenih za 3, 6 in 12 mesecev. Korelacije med vezavo Hg v lišajih ter obratovalnim časom peči (emisijo) so potrdile, da uporabljeno metodo lahko razvijemo v sistem monitoringa, ki dopolnjuje monitoring z instrumentalnimi metodami. Merilno negotovost je potrebno minimirati s programiranimi in natančnimi postopki vzorčenja in analiz.

S statistično analizo rezultatov multielementne analize lišajev *in-situ* in izpostavljenih lišajev je bilo potrjeno, da sta najbolj podobni mesti G. Polje in Anhovo, ki sta tudi sicer pokazali največji odziv v okviru biomonitoringa. Glede na meritve prahu PM10 v zraku, ki jih spremljamo z obstoječo merilno mrežo, bi predvidoma tudi merilno mesto Morsko pripadalo tej skupini, vendar tega ni bilo mogoče potrditi, ker ni bilo na razpolago preživelih lišajev.

Najmanj podobni (oddaljeni) sta bili mesti Nekovo in G. Polje. Rezultati multielementne analize *in-situ* in izpostavljenih lišajev so pokazali, da je vpliv cementarne na povečevanje (akumulacijo) drugih elementov v okolju nizek, ker večina uporabljenih materialov prihaja iz naravnega ozadja (surovine). Povečani so bili le nekateri elementi, ki jih lahko povežemo z materiali iz procesa (Ca, Fe, Co), ter W, ki pa ga nismo mogli direktno povezati z vplivom cementarne.

Visokotemperaturni industrijski procesi lahko pomembno prispevajo k onesnaženju s toksičnimi elementi, zato je pomembno spremljati vplive teh procesov na okolje. Rezultati te študije so zelo pomembni za cementarno Salonit Anhovo. Vsaka sprememba pri uporabi goriv, surovin ali tehnologije lahko pomeni spremembo emisij, pri spremljanju teh vplivov si lahko učinkovito pomagamo s preprostimi in stroškovno ugodnimi metodami, kot sta tudi biomonitoring ter projekcije emisij. V prihodnosti bo to še bolj pomembno zaradi naraščajoče uporabe alternativnih goriv ter sekundarnih surovin v cementarnah, saj s tovrstnimi opazovanji lahko izključimo njihove negativne učinke na okolje.

Kot je razvidno iz novejših zbirk podatkov živega srebra (AMAP/UNEP, 2008; Munthe et al., 2010), se cementarne vzpenjajo na lestvici pomembnih virov emisij živega srebra, saj emisije iz cementarn naraščajo. Prav tako se zastruje zakonodaja glede emisij živega srebra, zato bo v bodoče potrebno tej tematiki posvečati še več pozornosti in storiti vse (tudi sprejeti preventivne ukrepe), da bodo cementarne emisije omejile. Če je emitiran masni pretok živega srebra večji od 2,5 g/h, bo v bodoče (po letu 2011) v skladu z novo zakonodajo o emisijah snovi v zrak iz nepremičnih virov onesnaževanja potrebno kontinuirano merjenje živega srebra na izpustu iz peči ter ocenjevanje kakovosti zunanega zraka. To pomeni meritve živega srebra v zunanjem zraku v obdobju enega leta oz. najmanj 6 mesecev na dveh merilnih mestih v okolici vira emisije. Zaradi teh zahtev, ki pomenijo za cementarne in tudi za druge stacionarne vire emisij zelo velike stroške, sta razvoj in uporaba zanesljivih metod za kontinuirano merjenje in nadzor emisij ter zanesljiv okoljski nadzor s stroškovno zanimivimi in kvantitativnimi metodami, med katere sodi tudi biomonitoring, še posebej zanimiva.

Cementarna Salonit Anhovo je imela v obdobju študije sorazmerno nizke oz. zmerne emisije živega srebra, ki se lahko s povečanjem kapacitet ali spremembami v tehnologiji ter sestavi goriv povečajo. Zato v bodoče že načrtuje nekatere preventivne ukrepe, kot so mimoto filtrskega prahu v končni proizvod (cement). Priporočljiva je tudi uvedba kontinuiranih meritev, ker bolje sledijo celotni dinamiki emisije. Kontinuirane meritve živega srebra ter njegovih posameznih oblik v različnih fazah procesa bi lahko izboljšale rezultate masnih bilanc, ker bi zajele celotno dinamiko ter odzivne čase. Na notranjih merilnih mestih bi to bilo možno le z razvojem primerne merilne metode, prilagojene visokim temperaturam ter visokim masnim koncentracijam prahu. Obratovalni monitoring emisije Hg v glavnem vključuje le merjenje celotnega živega srebra, vendar bi bila meritve speciacije živega srebra zelo pomemben podatek o prispevku emisije h globalnim ali lokalnim onesnaženjem. Ravno tako je pomemben vidik v bodoče tudi zagotavljanje konstantne sestave vhodnih materialov (surovine, goriva) ter primerna analizna metoda spremljanja živega srebra v njih.

V okviru študije so bile opredeljene tudi nekatere teme, ki še vedno predstavljajo vrzeli v poznavanju problema živega srebra v povezavi s cementarnami in predstavljajo izziv za nadaljnje raziskave. Poglobljene študije bo potrebno izpeljati za globlje razumevanje procesov v posameznih delih proizvodnega procesa, posebno v mlinu premoga, toplotnem izmenjevalniku (ciklonih) ter v hladilnem stolpu in filtru. To bi lahko prispevalo k boljšemu načrtovanju tehnologije zmanjševanja emisij živega srebra ter tudi vodenju samega procesa. Vsaka cementarna je specifična glede na uporabljeno tehnologijo, goriva in surovine, zato lahko med posameznimi primeri nastanejo razlike. V bodočih študijah je potrebno slediti tem specifikam ter pozornost usmeriti na dodatna področja, na katera je opozorila ta študija.

6 Zahvale

Doktorsko delo sem opravila v sodelovanju podjetja Salonit Anhovo z Inštitutom Jožef Stefan ter Mednarodno podiplomsko šolo Jožefa Stefana.

Najprej se želim zahvaliti mentorici prof. dr. Mileni Horvat za vso njeno podporo, pomoč in usmerjanje pri mojem delu. Iskreno se zahvaljujem dr. Jožetu Kotniku za vso pomoč pri izvedbi meritev ter pripravi in prikazu podatkov. Dr. Tomažu Vuku se iskreno zahvaljujem za podporo, sodelovanje in diskusijo, predvsem v tehnološkem delu naloge. Zahvaljujem se tudi vsem sodelavcem Inštituta Jožef Stefan, ki so s svojo pomočjo pri meritvah, pripravi vzorcev, laboratorijskih preiskavah, diskusijo in kritičnimi pripombami pripomogli k tem dosežkom, zlasti: dr. Zvonki Jeran za pomoč na področju biomonitoringa, dr. Radojku Jaćimoviću za izvedbo multielementnih analiz lišajev, dr. Andreju Stergaršku za sodelovanje pri procesnem delu naloge ter ge. Vesni Fajon, dr. Janji Tratnik in dr. Tanji Mrak za pomoč pri izvedbi preiskav vzorcev. Zahvaljujem se vsem sodelavcem iz Salonita Anhovo, ki so s svojim sodelovanjem pri usmerjanju procesov, odvzemu, pripravi in preiskavah vzorcev, urejanju podatkov in oblikovanju slikovnih gradiv pomagali pri realizaciji študije: g. Radošu Kuku, g. Romanu Lazarju, g. Mitji Berlotu, ge. Magdi Gabrijelčič, ge. Tatjani Pešič, ge. Silvani Lazar, g. Zdenku Ivančiču, g. Klemenu Staniču, ge. Mirjam Košuta, g. Antonu Fabjanu, g. Brankotu Paravanu in ge. Natali Krašček. Hvala tudi ge. Ireni Sajovic za pomoč pri citiranju virov.

Iskrena hvala vsem sodelavcem Mednarodne podiplomske šole Jožefa Stefana – zlasti dekanu prof. dr. Robertu Blincu in glavnemu tajniku prof. dr. Aleksandru Zidanšku za razumevanje težav pri opravljanju raziskav ob polni delovni obremenitvi v industriji - ter ostalim sodelavcem za tehnično pomoč.

Hvala strokovni komisiji, ki je s kritičnim ocenjevanjem dela pripomogla k višji kvaliteti pripravljene disertacije.

Posebna zahvala gre vodstvu Salonita Anhovo, generalnemu direktorju g. Jožetu Fundi in tehničnemu direktorju g. Ivanu Vidiču, ki mi je omogočilo opravljati doktorsko nalogo in mi pri tem nudilo vso moralno in finančno podporo.

Iskrena hvala mojim dragim družinskim članom, ki so me pri delu vzpodbujali in podpirali.

Še posebej pa se želim zahvaliti prof. dr. Aleksandri Kornhauser Frazer, ker je vzpodbudila nastanek teh raziskav, povezala industrijo in akademsko sfero, vedno znala na najbolj učinkovit način usmerjati aktivnosti in me tudi osebno bogatila.

Najlepša hvala tudi vsem drugim sodelavcem, ki so na kakršenkoli način pripomogli k realizaciji naloge.

7 Literatura in viri

- Adamo, P.; Giordano, S.; Vingiani, S.; Castaldo Cobianchi, R.; Violante, P. Trace element accumulation by moss and lichen exposed in bags in the city of Naples (Italy). *Environmental Pollution* **122(1)**, 91–103 (2003).
- AMAP. *Assessment report: Arctic pollution issues. Arctic monitoring and assessment programme*. 859 str. (AMAP, Oslo, 1998).
- AMAP/UNEP. *Technical background report to the global atmospheric mercury assessment*. 164 str. (AMAP, UNEP Chemicals, Oslo, 2008). <http://www.amap.no> (dostop: februar 2010).
- Ariya, P. A.; Khalizov, A. F.; Gidas, A. Reaction of gaseous mercury with atomic and molecular halogens: Kinetics, products studies and atmospheric implications. *Journal of Physical Chemistry* **106(32)**, 7310–7320 (2002).
- Armstrong, R. A. The influence of calcium and magnesium on the growth of the lichens *Parmelia saxatilis* and *Xanthoria parietina* on slate substrates. *Environmental and Experimental Botany* **30(1)**, 51–57 (1990).
- Awitor, K. V.; Bernard, L.; Coupat, B.; Fournier, J. P.; Verdier, P. Measurement of mercurous chloride vapor pressure. *New ournal of Chemistry* **24**, 399–401 (2000).
- Balarama, M. V.; Krishna, D.; Karunasagar, D.; Arunachalam, J. Sorption characteristics of inorganic, methyl and elemental mercury of lichens and mosses: Implication of biogeochemical cycling of mercury. *Journal of Atmospheric Chemistry* **49(1–3)**, 317–328 (2004).
- Bargagli, R.; Cateni, D.; Nelli, L.; Olmastroni, S.; Zagarese, B. Environmental impact of trace element emissions from geothermal power plants. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* **33(2)**, 172–181 (1997).
- Bargagli, R. *Trace elements in terrestrial plants. An ecophysiological approach to biomonitoring and biorecovery*. 324 str. (Springer, Berlin, 1998).
- Bari, A.; Rosso, A.; Minciardi, M. R.; Troiani, F.; Piervittori, R. Analysis of heavy metals in atmospheric particulates in relation to their bioaccumulation in explanted *Pseudovernia furfuracea* thalli. *Environmental Monitoring and Assessment* **69(3)**, 205–220 (2001).
- Bergamaschi, L.; Rizzio, E.; Giaveri, G.; Loppi, S.; Gallorini, M. Comparison between the accumulation capacity of four lichen species transplanted to a urban site. *Environmental Pollution* **148(2)**, 468–476 (2007).
- Bhatty J. I. *Role of Minor elements in cement manufacture and use. Research and Development Bulletin RD109T*. 48 str. (Portland Cement Association, Skokie, 1995).
- Branquinho, C.; Gaio–Oliveira, G.; Augusto, S.; Pinho, P.; Maguas, C.; Correia, O. Biomonitoring spatial and temporal impact of atmospheric dust from a cement industry. *Environmental Pollution* **151(2)**, 292–299 (2008).
- Calasans, C.; Malm, O. Elemental mercury contamination survey in a chlor-alkali plant by the use of transplanted Spanish moss, *Tillandsia usneoides* (L.). *The Science of The Total Environment* **208(3)**, 165–177 (1997).
- Carpi, A.; Weinstein, L. H.; Ditz, D. W. Bioaccumulation of mercury by Sphagnum moss

- near a municipal solid waste incinerator. *Journal of the Air and Waste Management Association* **44(5)**, 669–672 (1994).
- Cigale, M.; Disdarevič, T.; Režun, B.; Likar, J.; Čadež, J.; Horvat, M.; Kotnik, J.; Janež, J.; Pisk, A. Monitoring vplivnega območja Rudnika živega srebra Idrija po končanih zapiralnih delih. V: *Posvetovanje rudarskih in geotehnoških strokovnjakov ob »40. Skoku čez kožo«*. 89–95 (Univerza v Ljubljani, Naravoslovnotehniška fakulteta, Slovensko rudarsko društvo inženirjev in tehnikov - SRDIT, Ljubljana, 2007).
- Conti, M. E.; Ceccheti, G. Biological monitoring: lichens as bioindicators of air pollution assessment – a review. *Environmental Pollution* **114(3)**, 471–492 (2001).
- EPA. SW-846 Method 7473: Mercury in solids and solutions by thermal decomposition, amalgamation, and atomic absorption spectrometry. <http://www.epa.gov/SW-846/pdfs/7473.pdf> (dostop: 2007).
- European Commission. *Integrated pollution prevention and control reference document on best available techniques in the cement and lime manufacturing industries*. 127 str. (European Commission, Brusseles, 2001) [BREF].
- European Commission. *Communication from the Commission to the Council and the European Parliament: Community strategy concerning mercury*. 11 str. (European Commission, Brusseles, 2005).
- European Commission. *Integrated pollution prevention and control reference document on best available techniques in the cement and lime manufacturing industries*. 495 str. (European Commission, Brusseles, 2010) [BREF].
- Fernández, J. A.; Aboal J. R.; Carballeira, A. Use of native and transplanted mosses as complementary techniques for biomonitoring mercury around an industrial facility. *The Science of The Total Environment* **256(2–3)**, 151–161 (2000).
- Fernández, J. A.; Aboal J. R.; Carballeira, A. Identification of pollution sources by means of moss bags. *Ecotoxicology and Environmental Safety* **59(1)**, 76–83 (2004).
- Fukuzaki, N.; Tamura, R.; Hirano, Y.; Mizushima, Y. Mercury emission from a cement factory and its influence on the environment. *Atmospheric Environment* **20(12)**, 2291–2299 (1986).
- Futsaeter, G. UNEP Governing Council 25th decision on »chemicals management, including mercury«. V: *Mercury emissions from coal 6th workshop MEC6*, 15 str. (MEC6, Ljubljana, Slovenija, 2009) [predstavitev na srečanju ekspertov].
- Gabrijelčič, M. *Ocenjevanje zadrževalnih časov dimnih plinov v peči in kalcinacijskem kanalu peči Skale II*. 2 str. (Salonit Anhovo, d.d., Anhovo, 2006) [interno poročilo z dne 18.4.2006].
- Gailey, F. A. Y.; Smith, G. H.; Rintoul, L. J.; Lloyd, O. L. I. Metal deposition patterns in central Scotland, as determined by lichen transplants. *Environmental Monitoring and Assessment* **5(3)**, 291–309 (1985).
- Garty, J.; Karary, Y.; Harel, J. The impact of air pollution on the integrity of cell membranes and chlorophyll in the lichen *Ramalina duriaei* (De Not.) Bagl. transplanted to industrial sites in Israel. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* **24(4)**, 455–460 (1993).
- Garty, J. Lichens as biomonitors for heavy metal pollution. V: Markert, B. (ed.) *Plants as biomonitors: Indicators for heavy metals in the terrestrial environment*. 193–263 (VHC, Weinheim, 1993).
- Glavič, P. Mednarodni standardi – veličine in enote. International standards – quantities and units. *Materiali in tehnologije* **37(1-2)**, 79–84 (2003a).

- Glavič, P. Mednarodni standardi – veličine in enote. *Acta Chimica Slovenica* **50**, 80–93 (2003b).
- Gossman, D. Precalciner cement kiln mercury (Hg) emission control (GCI Tech Notes 2007 12, 2). <http://www.gcisolutions.com/gcitrn0207.htm> (dostop: februar 2008).
- Gossman, D. Cement kiln mercury (Hg) emission issues (GCI Tech Notes 2006, 11, 12). <http://www.gcisolutions.com/gcitrn1206.html> (dostop: januar 2008).
- Grönlund, R.; Edner, H.; Svanberg, S.; Kotnik, J.; Horvat, M. Mercury emissions from the Idria mercury mine measured by differential absorption lidar techniques and a point monitoring spectrometer. *Atmospheric Environment* **39(22)**, 4067–4074 (2005).
- Hawksworth, D. L.; Rose, F. *Lichens as pollution monitors*. 60 str. (Edward Arnold, London, 1976).
- Hines, M. E.; Horvat, M.; Faganeli, J. Mercury biogeochemistry in the Idrija river, Slovenia, from above the mine into the Gulf of Trieste. *Environmental Research* **83(2)**, 129–139 (2000).
- Horvat, M.; Zvonarič, T.; Stegnar, P. Optimization of a wet digestion method for the determination of mercury in blood by cold vapour absorption spectrometry (CV AAS). *Vestnik Slovenskega kemijskega društva* **33(4)**, 475–486 (1986).
- Horvat, M.; Lupšina, V.; Pihlar, B. Determination of total mercury in coal fly ash by gold amalgamation cold vapour atomic absorption spectrometry. *Analytica Chimica Acta* **243**, 71–79 (1991).
- Horvat, M.; Covelli, S.; Faganeli, J.; Logar, M.; Mandić, V.; Rajar, R.; Širca, A.; Žagar, D. Mercury in contaminated coastal environments; a case study: The Gulf of Trieste. *The Science of the Total Environment* **237–238**, 43–56 (1999).
- Horvat, M.; Jeran, Z.; Špirič, Z.; Jaćimović, R.; Miklavčič, V. Mercury and other elements in lichens near the INA Naftaplin gas treatment plant, Molve, Croatia. *Journal of Environmental Monitoring* **2(2)**, 139–144 (2000).
- Horvat, M.; Jereb, V.; Fajon, V.; Logar, M.; Kotnik, J.; Faganeli, J.; Hines, M. E.; Bonzongo, J. C. Mercury distribution in water, sediment and soil in the Idrijca and Soča river systems. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis* **2(3)**, 287–296 (2002).
- Horvat, M.; Kontić, B.; Kotnik, J.; Ogrinc, N.; Jereb, V.; Logar, M.; Faganeli, J.; Rajar, R.; Širca, A.; Petkovšek, G.; Žagar, D.; Dizdarevič, T. Remediation of mercury polluted sites due to mining activities. *Critical Reviews in Analytic Chemistry* **33(4)**, 291–296 (2003).
- HyperLab 2002 System. *Installation and quick start guide* (HyperLabs Software, Budapest, 2002).
- Ikigura, J. R.; Akagi, H. Lichens as a good bioindicator of air pollution by mercury in small-scale gold mining areas, Tanzania. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* **68(5)**, 699–704 (2002).
- Jaćimović, R. *Analiza uporabe reaktorja Triga Mark II za ko-metodo aktivacijske analize, Doktorska disertacija*. 137 str. (Univerza v Ljubljani, Fakulteta za matematiko in fiziko, Ljubljana, 2003).
- Jalkanen, L.; Mäkinen, A.; Häsänen, E.; Juanoja, J. The effect of large anthropogenic particulate emissions on atmospheric aerosols, deposition and bioindicators in the eastern Gulf of Finland region. *The Science of the Total Environment* **262(1–2)**, 123–136 (2000).
- Jeran, Z.; Byrne, A. R.; Batič, F. Transplanted epiphytic lichens as biomonitors of air-contamination by natural radionuclides around the Žirovski vrh uranium mine, Slovenia. *Lichenologist* **27(5)**, 375–385 (1995).
- Jeran, Z.; Jaćimović, R.; Batič, F.; Smodiš, B.; Wolterbeek, H. Th. Atmospheric heavy metal

- pollution in Slovenia derived from results for epiphytic lichens. *Fresenius` Journal of Analytical Chemistry* **354(5–6)**, 681–687 (1996).
- Jeran, Z.; Jaćimović, R.; Batič, F.; Mavsar, R. Lichens as integrated air pollution monitors. *Environmental Pollution* **120(1)**, 107–113 (2002).
- Johansen, V. C.; Hawkins, G. J. *Mercury speciation in cement kilns: A literature review, PCA R&D Serial No. 2567*. 16 str. (Portland Cement Association, Skokie, 2003).
- Johansson, K., Bergbäck, B., Tyler, G. Impact of atmospheric long range transport of lead, mercury and cadmium on the Swedish forest environment. *Water, Air & Soil Pollution: Focus* **1(3–4)**, 279–297 (2001).
- Yoshiie, R.; Naruse, I. Fundamentals on homogeneous reaction behaviours of elemental mercury. V: *GCHT–7 Conference*. 8 str. (GCHT, Newcastle, 2008).
- Khalizov, A. F.; Viswanathan, B.; Larregaray, P.; Ariya, P. A. Theoretical study on the reactions of Hg with halogens: Atmospheric implications. *The Journal of Physical Chemistry* **107(33)**, 6360–6365 (2003).
- Kocman, D.; Horvat, M. Mercury fractionation in contaminated soils from Idrija mercury mine region. *Journal of Environmental Monitoring* **6(8)**, 696–703 (2004).
- Košuta, M.; Bizjak, M. Kakovost zraka v okolici Salonita Anhovo. V: *Varstvo zraka v Sloveniji*. 111–119 (Zavod za tehnično izobraževanje, Ljubljana, 2000).
- Kotnik, J.; Horvat, M. *Izhodišča za izdelavo analize onesnaženosti z živim srebrom in predlog ukrepov na podlagi direktiv Evropske Unije: IJS–DP–8290*. 91 str. (IJS, Ljubljana, 2000) [poročilo za Ministrstvo za okolje in prostor].
- Kotnik, J.; Ljubič Mlakar, T.; Horvat, M.; Jeran, Z.; Jaćimović, R.; Mrak, T.; Žižek, S.; Gibičar, D. *Živo srebro v gorivnem krogu cementarne Salonit Anhovo: IJS–DP–9247*. 19 str. (IJS, Ljubljana, 2005).
- Kotnik, J.; Ljubič Mlakar, T.; Horvat, M.; Jeran, Z.; Jaćimović, R.; Mrak, T.; Žižek, S.; Gibičar, D.; Fajon, V. *Poročilo o meritvah živega srebra v procesu proizvodnje cementnega klinkerja Salonit Anhovo, zaključno poročilo: IJS–DP–9632*. 83 str. (IJS, Ljubljana, 2007).
- Kudo, A.; Turner, R. R. Mercury contamination of Minamata bay: Historical overview and progress towards recovery. V: *Mercury contaminated sites: Characterization, risk assessment and remediation*. 141–157 (Springer Verlag, Berlin, 1999).
- Landis, M. S.; Vette, A. F.; Keeler, G. J. Atmospheric deposition to Lake Michigan during the Lake Michigan mass balance study. *Environmental Science and Technology* **36(21)**, 4518–4524 (2002).
- Lazar, S., Reščič, L. *Poročilo o preiskavi št. P–001–HG–06/01, Razvojni projekt: Živo srebro v procesu proizvodnje cementnega klinkerja in nadzor emisij*. 14 str. (Salonit Anhovo, Anhovo, 2006) [interno poročilo z dne 20.3.2006].
- Lindberg, S. E.; Wallschlager, D.; Prestbo, E. M.; Bloom, N. S.; Price, J.; Reinhart, D. Methylated mercury species in municipal waste landfill gas sampled in Florida, USA. *Atmospheric Environment* **35(23)**, 4011–4015 (2001).
- Ljubič Mlakar, T.; Horvat, M.; Kotnik, J.; Jeran, Z.; Vuk, T.; Mrak, T.; Fajon, V.; Jaćimović, R. Mercury in the system of cement clinker production and emissions control. V: *8th International Conference on mercury as a global pollutant*. str. 202 (DEStech Publications, Madison, Wisconsin, 2006a) [poster].
- Ljubič Mlakar, T.; Vuk, T.; Gabrijelčič, M.; Košuta, M. Uporaba sekundarnih energentov v cementarni. V: *Zbornik predavanj strokovnega posvetovanja Gospodarjenje z odpadki`06*.

- 87–93 (Zavod za tehnično izobraževanje, Ljubljana, 2006b).
- Ljubič Mlakar, T.; Horvat, M.; Vuk, T.; Stergaršek, A.; Kotnik, J.; Tratnik, J.; Fajon, V. A study of mercury species and the mass balance in the cement clinker production indicating potentials for mercury emission control. V: *GCHT–7 conference*. 15 str. (GCHT, Newcastle, 2008).
- Ljubič Mlakar, T.; Horvat, M.; Vuk, T.; Stergaršek, A.; Kotnik, J.; Tratnik, J.; Fajon, V. The role of fules on mercury mass flows in the process of cement clinker production. V: *Mercury emissions from coal 6th workshop MEC6*, 25 str. (MEC6, Ljubljana, 2009a) [predstavitev na srečanju ekspertov].
- Ljubič Mlakar, T.; Vuk, T. Alternativna goriva v cementni industriji – možnosti in omejitve. V: Kortnik, J. (ed.) *Zbornik 10. strokovnega posvetovanja z mednarodno udeležbo Gospodarjenje z odpadki – GzO`09*. 56–71 (NTF, Nova Gorica, 2009b).
- Ljubič Mlakar, T.; Horvat, M.; Vuk, T.; Stergaršek, A.; Kotnik, J.; Tratnik, J.; Fajon, V. Mercury species, mass flows and processes in a cement plant. *FUEL* **89(8)**, 1936–1945 (2010).
- Ljubič Mlakar, T.; Horvat, M.; Kotnik, J.; Jeran, Z.; Vuk, T.; Mrak, T.; Fajon, V. Biomonitoring with epiphytic lichens as a complementary method for the study of mercury contamination near a cement plant. *Environmental Monitoring and Assessment*. DOI: 10.1007/s10661-010-1825-5.
- Lodenijs, M. Dry and wet deposition of mercury near a chlor-alkali plant. *The Science of The Total Environment* **213(1–3)**, 53–56 (1998).
- Lupšina, V.; Horvat, M.; Jeran, Z.; Stegnar, P. Investigation of mercury speciation in lichens. *Analyst* **117(3)**, 673–675 (1992).
- Marion, A–M.; Laneve, M. D.; Grauw, A. D. Study of the leaching behaviour of paving concretes: quantifications of heavy metal content in leachates issued from tank test using demineralized water. *Cement and Concrete Research* **35(5)**, 951–957 (2005).
- Markert, B. (ed.). *Plants as biomonitors: Indicators for heavy metals in the terrestrial environment*. 245 str. (VHC, Weinheim, 1993).
- Mason, R. P.; Fitzgerald, W. F.; Morel, M. M. The biogeochemical cycling of elemental mercury: Anthropogenic influences. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **58(15)**, 3191–3198 (1994).
- Mason, R. Mercury emissions from natural sources and their importance in the global mercury cycle. V: Pirrone N.; Mason R. (ed.) *Mercury fate and transport in the global atmosphere: Measurements, models and policy implications*. 173–191 (UNEP Global Mercury Partnership, Institute of Atmospheric Pollution Research, Rome, 2008).
- McGee, S. US regulatory update. V: *Mercury emissions from coal 6th workshop MEC6*. 18 str. (MEC6, Ljubljana, 2009) [predstavitev na srečanju ekspertov].
- Ministrstvo za okolje in prostor, Agencija RS za okolje. *Meritve onesnaženosti zraka v Morskem pri Kanalu ob Soči v obdobju maj – junij 2004* (MOP, ARSO, Ljubljana, 2004).
- Ministrstvo za okolje in prostor, Hidrometeorološki zavod Republike Slovenije. *Poročilo o meritvah in ocena onesnaženosti zraka v okolici tovarne Salonit Anhovo*. 86 str. (MOP, Hidrometeorološki zavod, Ljubljana, 1995).
- Munthe, J.; Kondbom, K.; Arnell, J.; Pacyna, J.; Sundseth, K.; Pacyna, E.; Panasiok, D.; Wilson, S.; Maxon, P. *Study on mercury-emitting sources, including emissions trends and cost and effectiveness of alternative control measures, »UNEP Paragraph 29 study«, Zero draft report*. 47 str. (UNEP–Chemicals, Geneva, 2010).
- Pacyna, J.; Wilson, S.; Steenhuisen, F. Spatially distributed inventories of global

- anthropogenic emissions of mercury to the atmosphere (AMAP, Oslo, 2005).
[http://amap.no/Resources/HgEmissions/Hginventory Main.html](http://amap.no/Resources/HgEmissions/Hginventory>Main.html) (dostop: februar 2010).
- Pacyna, E. G.; Pacyna, J. M.; Fudala, J.; Stzelecka–Jastrzab, E., Hlawiczka, S., Panasiuk, D. Mercury emissions to the atmosphere from anthropogenic sources in Europe in 2000 and their scenarios until 2020. Anthropogenic mercury emission inventory for 2000. *Science of the Total Environment* **370(1)**, 147–156 (2006a).
- Pacyna, E. G.; Pacyna, J. M.; Steenhuisen, F.; Wilson, S. Global anthropogenic mercury emission inventory for 2000. *Atmospheric Environment* **40(22)**, 4048–4063 (2006b).
- Pacyna, E. G.; Pacyna, J. M.; Sundseth, K.; Munthe, J.; Kindbom, K.; Wilson, S. Global emission of mercury to the atmosphere from anthropogenic sources in 2005 and its future projection until 2020. V: *Mercury emissions from coal 6th workshop MEC6*. 18 str. (MEC6, Ljubljana, 2009) [predstavitev na srečanju ekspertov].
- Pal, B.; Ariya, P. A. Gas-phase HO* – initiated reactions of elemental mercury: Kinetics, product studies, and atmospheric implications. *Environmental Science & Technology* **38(21)**, 5555–5566 (2004).
- Paravan, B. *Shematska predstavitev procesa proizvodnje cementnega klinkerja* (Salonit Anhovo, Anhovo, 2001).
- Patrakka, I.; Rajamäki, T. Continuous Mercury Monitoring. *World Cement*, **41(5)**, 62–68 (2010).
- Pirrone, N.; Wichmann-Fiebig, M.; Ahrens, R.; Pacyna, J. M.; Borowiak, A.; Boffeta, P.; Hansen, J. C.; Grandjean, P.; Ehrlich, H. C.; Petersen, G.; Horvat, M.; Berregård, L.; Fernández, R.; Santos–Alves, S. G.; Ramos Diaz, M. C.; Munthe, J.; Barregards, L. *Ambient air pollution by mercury (HG): Position paper*. 218 str. (Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg, 2001).
- Pirrone, N.; Cinnirella, S.; Streets, D. G.; Feng, X.; Mukherjee, A. B.; Leaner, J.; Telmer, K.; Mason, R.; Friedli, H. R.; Finkelman, R.; Stracher, G. Global mercury emissions to the atmosphere from natural and anthropogenic sources. V: Pirrone, N.; Mason, R. (ed.) *Mercury fate and transport in the global atmosphere: Measurements, models and policy implications*. 37 str. (UNEP Global Mercury Partnership, Institute of Atmospheric Pollution Research, Rome, 2008).
- Prestbo, E. M.; Bloom, N. Mercury speciation adsorption (MESA) method for combustion flue gas: Methodology, artifacts, intercomparison, and atmospheric implications. *Water, Air & Soil Pollution* **80(1–4)**, 145–158 (1995).
- Prestbo, E. M.; Tokos, J. J. S. Mercury speciation in coal combustion flue gas: MESA method. V: *Air & Waste Management Association's 90th Annual Meeting & Exhibition* (Air and Waste Management Association, Toronto, 1997).
- Rayamäki, T.; Salomaa, I. Solving the practical challenges in developing a mercury CEM: System manufacturer's viewpoint. V: *Mercury emissions from coal 6th workshop MEC6*. 16 str. (MEC6, Ljubljana, 2009) [predstavitev na srečanju ekspertov].
- Raynolds, J. P.; Jeris, J. M.; Theodore, L. *Handbook of chemical and environmental engineering calculations*. 948 str. (John Wiley & Sons, Hoboken, 2007).
- Rea, A. W.; Lindberg, S. E.; Keeler, G. J. Assessment of dry deposition and foliar leaching of mercury and selected trace elements based on washed foliar and surrogate surfaces. *Environmental Science and Technology* **34(12)**, 2418–2425 (2000).
- Rea, A. W.; Lindberg, S. E.; Keeler, G. J. Dry deposition and foliar leaching of mercury and selected trace elements in deciduous forest throughfall. *Atmospheric Environment* **35(20)**, 3453–3462 (2001).

- Renzoni R.; Ullrich C.; Belboom S.; German A. *Mercury in the cement industry: Report 2009-07-12 – Mercury draft final*. 89 str. (CEMBUREAU – CSI, University of Liège, Applied Sciences Faculty, Laboratory of Industrial Chemistry, Liège, 2009).
- Russell Bullock O. Jr.; Brehme, K. A.; Mapp, G. R., Lagrangian modelling of mercury: air emission, transport and deposition: An analysis of model sensitivity to emissions uncertainty. *The Science of the Total Environment* **213(1-3)**, 1–12 (1998).
- Schäfer, S.; Hoenig, V. Operational factors affecting the mercury emissions from rotary kilns in the cement industry. *ZKG International* **54(22)**, 591–600 (2001).
- Schneider, M.; Oerter, M.; Limiting and determining mercury emissions in the cement industry. *ZKG International* **53(3)**, 121–130 (2000).
- Schreiber, R. J.; Kellet, C. D.; Joshi, N. *Inherent mercury controls within the portland cement kiln system: PCA R&D serial no. 2841*. 21 str. (Portland Cement Association, Skokie, 2005).
- Schuhmacher, M.; Domingo, J. L. J. L.; Garreta, J. Pollutants emitted by a cement plant: Health risks for the population living in the neighborhood. *Environmental Research* **95**, 198–206 (2004).
- Senior, C.; Sarofim, A.; Eddings, E. Behaviour and measurement of mercury in cement kilns. V: *Cement Industry Technical Conference: Conference Record. IEEE-IAS/PCA*. 233–248 (PCA, Dallas, 2003).
- Senior, C. Modeling and behaviour of mercury in solid–fuel combustion systems: Boilers and cement kilns. V: *Mercury emissions from coal 4th experts meeting MEC4*. 21 str. (MEC4, Tokyo, 2007).
- Senior, C.; Christopher, J. Montgomery; Sarofim, A. Transient model for behaviour of mercury in portland cement kilns. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **49(3)**, 1436–1443 (2010).
- Sholupov, S.; Pogarev, S.; Ryzho, V.; Mashyanov, N.; Stroganov, A. Zeeman atomic absorption spectrometer RA–915+ for direct determination of mercury in air and complex matrix samples. *Fuel Processing Technology* **85(6-7)**, 473–485 (2004).
- Sloof, J. E. Lichens as quantitative biomonitors for atmospheric trace-element deposition, using transplants. *Atmospheric Environment* **29(1)**, 11–20 (1995).
- Sommar, J.; Feng, X.; Lindqvist, O. Speciation of volatile mercury species present in digester and deposit gases. *Applied Organometallic Chemistry* **13(6)**, 441–447 (1999).
- Sommar, J.; Gårdfeldt, K.; Strömberg, D.; Feng, X. A kinetic study of the gas phase reaction between the hydroxyl radical and atmospheric mercury. *Atmospheric Environment* **35(17)**, 3049–3054 (2001).
- STATISTICA for Windows (Volume III): Statistics II, 2nd Edition*. 781 str. (StatSoft, Tulsa, 1995).
- Szczepaniak, K.; Biziuk, M. Aspects of the biomonitoring studies using mosses and lichens as indicators of metal pollution. *Environmental Research* **93(3)**, 221–230 (2003).
- Taylor, H.F.W. *Cement chemistry*, 2nd Edition. 480 str. (Thomas Telford Services, London, 1997).
- Telmer K.; Vega M. Knowledge gaps in mercury pollution from gold mining. V: Pirrone, N.; Mason, R. (ed.) *Mercury fate and transport in the global atmosphere: Measurements, models and policy implications* (UNEP, Geneva, 2008).
- Travnikov, O.; Ryaboshapko, A. Modelling of mercury hemispheric transport and depositions. V: *EMEP/MSC-E TechnicalReport 6/2002* (Meteorological Synthesizing

Centre - East, Moscow, 2002).

Tuba, Z.; Csintalan, Z. The use of the moss transplantation technique for bioindication of heavy metal pollution. V: Markert, B. (ed.) *Plants as biomonitors*. 403–411 (VCH Publishers, Weinheim, 1993).

Turšič J.; Grgić, I.; Kovačević, M.; Ogorevc, B.; Fabricijo, M.; Košuta, M.; J. Markič, J.; Stanič, K.; Ljubič Mlakar, T. *Meritve koncentracij kovin v prašnih usedlinah in anorganskih vlaken v zraku okolice Salonita Anhovo za leto 2005, Letno poročilo – 1. del, A – Onesnaženost okolja: KI DP-2360*. 42 str. (Kemijški inštitut, Ljubljana, 2006).

Turšič J.; Grgić, I.; Radič, H.; Ogorevc, B.; Fabricijo, M.; Košuta, M.; Markič, J.; Stanič, K.; Ljubič Mlakar, T. *Meritve koncentracij kovin v prašnih usedlinah in anorganskih vlaken v zraku okolice Salonita Anhovo za leto 2006, Letno poročilo – 1. del, A – Onesnaženost okolja: KI DP-2396*. 25 str. (Kemijški inštitut, Ljubljana, 2007).

UNEP. *Global mercury assessment*. 270 str. (UNEP–Chemicals, Geneva, 2002).

UNEP. *The global atmospheric mercury assessment: Sources, emissions and transport*. 44 str. (UNEP–Chemicals, Geneva, 2008).

UNEP. Decision 25/5: Chemicals management, including mercury. *V: Report of the Governing Council*. 18–23 (UN, New York, 2009).

US EPA. EPA-452/R-97-005. Fate and transport of mercury in the environment. V: *Mercury study report to Congress: Volume 3*. 376 str. (US EPA, Washington DC, 1997). <http://www.epa.gov/ttncaaa1/t3/reports/volume3.pdf> (dostop: julij 2007).

US EPA. Clean air act (US EPA, Washington DC, 2008). <http://www.epa.gov/air/caa/> (dostop: maj 2010).

User's Manual KAYZERO/SOLCOI® Version 5a software package, KAYZERO/SOLCOI for reactor neutron activation analysis (NAA) using the k₀ standardization method (DSM Research, Geleen, Budapest, 2003). [developed at the INW-RUG, Gent (B) and the KFKI]

USGS. Minerals yearbook. U.S. Geological survey (2004). <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/myb.html> (dostop: april 2009).

VDZ (Verein Deutscher Zementwerke). *Trace elements in German standard cements*. 12 str. (VDZ, Düsseldorf, 2001).

VDZ (Verein Deutscher Zementwerke). Environmental protection in cement manufacture. V: *Activity report 2003–2005*, 40–61 (VDZ, Düsseldorf, 2006a).

VDZ (Verein Deutscher Zementwerke). Environmental compatibility of cement and concrete. V: *Activity report 2003–2005*, 128–137 (VDZ, Düsseldorf, 2006b).

Vette, A. F.; Landis, M. S.; Keeler, G. J. Deposition and emission of gaseous mercury to and from Lake Michigan during the Lake Michigan mass balance study (July, 1994 – October, 1995). *Environmental Science and Technology* **36(21)**, 4525–4532 (2002).

Vingiani, S.; Adamo, P.; Giordano, S. Sulphur, nitrogen and carbon content of *Sphagnum capillifolium* and *Pseudevernia furfuracea* exposed in bags in the Naples urban area. *Environmental Pollution* **129(1)**, 145–158 (2004).

Viskari, E. L.; Rekilä, R.; Roy, S.; Lehto, O.; Ruuskanen, J.; Kärenlampi, L. Airborne pollutants along a roadside: Assessment using snow analyses and moss bags. *Environmental Pollution* **97(1-2)**, 153–160 (1997).

Vosteen, B.; Beyer, J.; Konefke, R.; Ulrich, R.P.E. Chlorine and bromine based mercury abatement in waste combustion – mercury retention in the catalyst bed of a tail–end–SCR. V: *GCHT–7 Conference*. 20 str. (GCHT, Newcastle, 2008).

Wolterbeek, B. Biomonitoring of trace element air pollution: principles, possibilities and

- perspectives. *Environmental Pollution* **120(1)**, 11–21 (2002).
- Wolterbeek, H. Th.; Verburg, T. G. Judging survey quality: Local variances. *Environmental Monitoring and Assessment* **73(1)**, 7–16 (2002).
- Weisweiler, W.; Keller, A. The problem of gaseous emissions of mercury in cement plants. *ZKG International* **45(12)**, 319–322 (1992).
- Zavod za zdravstveno varstvo, Inštitut za varstvo okolja. *Emisije snovi v zrak iz peči za klinker Skale (izpust CS1) v podjetju Salonit Anhovo, d.d. – prve občasne meritve v letu 2005*. 48 str. (ZZV, IVO, Maribor, 2005a).
- Zavod za zdravstveno varstvo, Inštitut za varstvo okolja. *Emisije snovi v zrak iz peči za klinker Skale (izpust CS1) v podjetju Salonit Anhovo, d.d. – druge občasne meritve v letu 2005*. 36 str. (ZZV, IVO, Maribor, 2005b).
- Zavod za zdravstveno varstvo, Inštitut za varstvo okolja. *Emisije snovi v zrak iz peči za klinker Skale (izpust CS1) v podjetju Salonit Anhovo, d.d. – prve občasne meritve v letu 2006*. 40 str. (ZZV, IVO, Maribor, 2006).
- Zavod za zdravstveno varstvo, Inštitut za varstvo okolja. *Emisije snovi v zrak iz peči za klinker Skale (izpust CS1) v podjetju Salonit Anhovo, d.d. – druge občasne meritve v letu 2006*. 41 str. (ZZV, IVO, Maribor, 2007).
- Zavod za zdravstveno varstvo, Inštitut za varstvo okolja. *Emisije snovi v zrak iz peči za klinker Skale (izpust CS1) v podjetju Salonit Anhovo, d.d. – prve in druge občasne meritve v letu 2007*. 48 str. (ZZV, IVO, Maribor, 2008a).
- Zavod za zdravstveno varstvo, Inštitut za varstvo okolja. *Emisije snovi v zrak iz peči za klinker Skale (izpust CS1) v podjetju Salonit Anhovo, d.d. – prve občasne meritve v letu 2008*. 36 str. (ZZV, IVO, Maribor, 2008b).
- Zavod za zdravstveno varstvo, Inštitut za varstvo okolja. *Emisije snovi v zrak iz peči za klinker Skale (izpust CS1) v podjetju Salonit Anhovo, d.d. – druge občasne meritve v 2008*. 40 str. (ZZV, IVO, Maribor, 2009).
- Zupan, J. *Kemometrija in obdelava eksperimentalnih podatkov*. 368 str. (Inštitut Nove revije, zavod za humanistiko in Kemijski inštitut Ljubljana, Ljubljana, 2009).

Kazalo slik

Slika 1: Prikaz, kako živo srebro iz naravnih in antropogenih virov prehaja v ekosistem in vpliva na ljudi (UNEP, 2008)	5
Slika 2: Prikaz kroženja živega srebra v okolju (Pojasnilo: slika je pripravljena na osnovi prikaza kroženja živega srebra v dokumentu UNEP (2002) ter prikaza procesa potovanja dimnih plinov iz peči v cementarni (Paravan, 2001).....	6
Slika 3: Prikaz masne bilance globalnega kroženja živega srebra v predindustrijski dobi ter v sedanjosti, izračunane z »box« modelom (UNEP, 2008).....	8
Slika 4: Prikaz vstopa različnih oblik živega srebra v organizem ter vplivov na zdravje (viri: WHO, 2008; WHO/UNEP, 2008)	9
Slika 5: Prostorska razporeditev mase globalnih emisij živega srebra v letu 2000 (Pacyna et al., 2005, http://amap.no/resources/Hgemissions/Hginventorymain.html).....	12
Slika 6: Primerjava antropogenih emisij v zrak iz različnih sektorjev v letih 1995, 2000 in 2005 (AMAP/UNEP, 2008, str. 54).....	14
Slika 7: Lokacija cementarne Salonit Anhovo.....	33
Slika 8: Povprečna vetrovna roža na lokaciji Salonita Anhovo (Ministrstvo za okolje in prostor, 1995).....	33
Slika 9: Prikaz celotne proizvodne linije za proizvodnjo cementa (Paravan, 2001) ter točk odvzema materialov iz procesa.....	35
Slika 10: Prikaz proizvodnje cementnega klinkerja v Salonitu Anhovo (Paravan, 2001) – osrednji del procesa, v katerem je potekala raziskava procesov kroženja živega srebra	36
Slika 11: Prikaz vzorčevalnih točk v procesu proizvodnje cementnega klinkerja (oznake so podane v seznamu oznak ter v tabeli 9).....	39
Slika 12: Prikaz odvzema reprezentančnih vzorcev surovin iz kamnoloma Rodež.....	41
Slika 13: Lokacije izvajanja biomonitoringa z epifitskimi lišaji v okolici cementarne ter oznaka glavnih smeri vetrov. Lokacija lokalnega referenčnega merilnega mesta je nakazana s puščico	42
Slika 14: Sistem za MESA metodo vzorčenja živega srebra v dimnih plinih (Prestbo in Bloom, 1995).....	44
Slika 15: Vzorčevalni sistem za ročno gravimetrično metodo vzorčenja prašnih delcev v dimnih plinih (1 – vstopna šoba, 2 – vzorčevalna sonda, 3 – filter, 4 – naprava za uravnavanje pretoka, 5 – črpalka, 6 – merilnik volumna prečrpanega plina, 7 – merilnik pretoka vzorca, 8 – ločevalnik vode, 9 – merilnik temperature v odvodniku, 10 – merilnik efektivnega statičnega tlaka, 11 – merilnik diferencialnega tlaka, 12 – merilnik hitrosti plina, 13 – merilnik vlažnosti plina, 14 – termometer za meritev temperature v plinomeru, 15 – merilnik efektivnega statičnega tlaka na plinomeru) (Kotnik et al., 2007).....	45
Slika 16: Masne koncentracije posameznih oblik Hg v dimnih plinih v tretjem obdobju meritev in vzorčenja (a) vse oblike Hg ter (b) Hg ⁰ (g) in Hg ²⁺ (g) oblika– kumulativni graf.....	58
Slika 17: Povprečna letna masna bilanca Hg, ki temelji na letnih količinah 2006 ter povprečnih meritvah celotnega Hg(t).....	63
Slika 18: Grafične in numerične predstavitve delnih masnih bilanc v tretjem vzorčevalnem obdobju - masni bilanci čistilne naprave za odpraševanje dimnih plinov	65
Slika 19: Grafična in numerična predstavitev delne masne bilance v tretjem vzorčevalnem obdobju - masna bilanca sistema peči	66
Slika 20: Grafične in numerične predstavitve delnih masnih bilanc v tretjem vzorčevalnem obdobju - masni bilanci na mlinu surovin ter pri povratnem toku filtrskega prahu.....	67

Slika 21: Shematska predstavitev procesa proizvodnje cementnega klinkerja, vzorčevalnih mest (● – materiali, ■ – plini), tipični (okvirni) masni tokovi Hg (črna linija – trdni materiali, siva linija – filtrski prah, prekinjena linija – dimni plini; vrednosti so podane v kvadratih spodaj za pline in zgoraj za trdne materiale) ter oznake (v elipsah, razlaga oznak je podana v seznamu oznak in v tabeli 9). Procesi kroženja Hg so označeni s črtkanimi večjimi elipsami. Podatki za masne pretoke Hg so podani kot vsota za obe proizvodni liniji.....	69
Slika 22: Prikaz izračunanega povprečnega tedenskega masnega toka Hg v silos laporne moke, ki nastane pri povratnem toku filtrskega prahu v laporno moko. Izračun temelji na najpogostejšem obratovalnem režimu mlinov surovin (obe proizvodni liniji)	70
Slika 23: Primeri relacij med temperaturo v ciklonih toplotnega izmenjevalnika ter (a) Hg in (b) klorom v laporni moki (prvo obdobje meritev in vzorčenja)	73
Slika 24: Procesi kroženja živega srebra v sistemu cementne peči. Z rdečimi puščicami je označen tok dimnih plinov. Elipsi predstavljata območja, v katerih nastopi kroženje živega srebra	76
Slika 25: a. Procesi kroženja živega srebra v mlinu surovin; b. Procesi kroženja živega srebra pri povratnem toku filtrskega prahu v surovino (H); Z rdečimi puščicami je označen tok dimnih plinov. Zelena puščica pomeni dodaten dotok svežega (zunanjega) zraka v sistem. Elipsi predstavljata območji, v katerih nastopi kroženje živega srebra.....	76
Slika 26: Procesi kroženja živega srebra v filtrirni napravi ter s filtrskim prahom. Z rdečimi puščicami je označen tok dimnih plinov. Elipsa predstavlja območje, v katerem nastane kroženje živega srebra.....	77
Slika 27: Procesi kroženja živega srebra zaradi delovanja mlina premoga/PK. Z rdečimi puščicami je označen tok dimnih plinov. Elipsi predstavljata območja, v katerih nastane kroženje živega srebra.....	77
Slika 28: Odvisnost masne koncentracije Hg ⁰ v zunanjem zraku od razdalje od dimnika v prvih meritvah (26. maj 2005).....	82
Slika 29: Masni deleži celotnega Hg, določeni z metodo CV AAS v lišajih <i>in-situ</i> v okolici cementarne ter začetni masni delež Hg v lišajih, nabranih na Pokljuki (povprečje dveh reprezentančnih lišajev). Zvrsti dreves so označene z zvezdico*, zvrsti lišajev so označene z različnimi vzorci	83
Slika 30: Razmerja med masnimi deleži živega srebra v izpostavljenih lišajih po (3, 6 in 12) mesecih izpostavitve in začetnim masnim deležem Hg v lišajih nabranih na Pokljuki (CR)	84
Slika 31: Primerjava korelacij med masnimi deleži Hg a) v izpostavljenih lišajih <i>Hypogymnia physodes</i> v Molve (industrija predelave zemeljskega plina – MOL, CPS) ter v Idriji (Horvat et al., 2000, črne pike) ter b) v <i>P. furfuracea</i> okrog cementarne v Anhovem (ta študija, rdeče pike), izpostavljenimi 6 m, ter masnimi koncentracijami Hg ⁰ v zraku	85
Slika 32: Relacija med masnimi deleži Hg v presajenih lišajih na treh najbolj reprezentančnih merilnih mestih (G. Polje, Anhovo, Krstenice) in obratovalnimi urami peči. Začetna točka je postavljena na začetni masni delež Hg (124 ng/g).....	86
Slika 33: Prostorska porazdelitev masnih koncentracij živega srebra v izpostavljenih lišajih v okolici cementarne po (3, 6 in 12) m izpostavitve	88
Slika 34: Prostorska porazdelitev masnih koncentracij elementarnega živega srebra v zraku (26. 5. 2005, 17. 1. 2006 in 13. 10. 2006), izmerjenih s prenosnim instrumentom Lumex Zeeman Mercury Analyzer RA-915+	89
Slika 35: Prostorska porazdelitev masnih deležev živega srebra v lišajih <i>in-situ</i> v bližini cementarne	90
Slika 36: Razmerja masnih deležev glavnih elementov ter elementov v sledovih za zvrsti lišajev <i>in-situ</i> glede na povprečne masne deleže elementov v Nekovem (dve različni vrsti lišaja, lokalna referenca)	91
Slika 37: Razmerja masnih deležev (CR) za izbrane glavne elemente ter elemente v sledovih v presajenih lišajih po (a) 3 m, (b) 6 m in (c) 12 m izpostavitve glede na začetne masne deleže v lišajih nabranih na Pokljuki. S črtami sta označeni dve najbolj reprezentančni mesti (G. Polje in Anhovo).....	93
Slika 38: Normalizacijski grafi za Fe in Co glede na Sc v izpostavljenih lišajih	94
Slika 39: Prikaz zajema variance pri izračunu glavnih komponent	97
Slika 40: Klasifikacijsko drevo multielementnih analiz lišajev, izpostavljenih 12 mesev.....	98
Slika 41: Klasifikacijsko drevo multielementne analize lišajev <i>in-situ</i>	98

Kazalo tabel

Tabela 1: Nekateri osnovni podatki o živem srebru in nekaterih njegovih spojinah (Pirrone et al., 2001)	2
Tabela 2: Celotne globalne emisije živega srebra glede na vire emisij (Pirrone et al., 2008, str. 29).....	12
Tabela 3: Ocena globalnih antropogenih emisij živega srebra v letu 2005 v t/a (Munthe et al., 2010, str. 10)	13
Tabela 4: Antropogene emisije živega srebra v Evropi (brez Rusije) v letu 2000 v t/a (Pirrone et al., 2008, str. 22; izhaja iz reference Pacyna et al., 2006a)	14
Tabela 5: Pregled metod kontinuiranega merjenja živega srebra v emitiranih dimnih plinih (Schneider in Oerter, 2000).....	21
Tabela 6: Pregled ključne vsebine nekatere osnovne zakonodaje, ki ureja področje živega srebra v cementarnah	25
Tabela 7: Pregled opravljenega vzorčenja, meritev in preiskav v okviru študije.....	38
Tabela 8: Obdobja meritev in vzorčenja, načini obratovanja in filtrirne naprave.....	40
Tabela 9: Vrste odvzetih vzorcev iz procesa, povprečni masni deleži Hg v odvzetih vzorcih (N – število vzorcev) iz vseh obdobj vzorčenja ter metode vzorčenja.....	54
Tabela 10: Rezultati analiz Hg v izbranih vzorcih surovin osnovnih komponent iz glavnega kamnoloma Rodež v bližini cementarne (slika 12).....	54
Tabela 11: Povprečne vrednosti meritev posameznih oblik Hg v dimnih plinih na treh izbranih točkah v procesu proizvodnje cementnega klinkerja.....	57
Tabela 12: Masne koncentracije celotnega Hg v dimnem plinu (emisiji), izmerjene v okviru rednega obratovalnega monitoringa (ZZV, IVO, 2005, 2006, 2007, 2008)	57
Tabela 13: Povprečni masni deleži in razmerja posameznih oblik Hg na različnih merilnih mestih.....	57
Tabela 14: Prispevki Hg iz posameznih vhodnih materialov v povprečni letni masni bilanci (MB).....	71
Tabela 15: Projekcije emisij zaradi uporabe posameznih goriv (100 %) na osnovi izračunov po metodologiji za SRF ter na osnovi rezultatov povprečne letne masne bilance (MB), če upoštevamo razmerje, ki nastopi med vtoki in iztoki v tej bilanci.....	71
Tabela 16: Kapaciteta odstranjevanja Hg na filtru FF, izračunana kot delež odstranjenega masnega toka Hg.....	74
Tabela 17: Značilnosti posameznih obdobj aktivnega biomonitoringa z izpostavljenimi lišaji	80
Tabela 18: Količine prašnih sedimentov v g/m ² v posameznih zaporednih obdobjih biomonitoringa.....	81
Tabela 19: Vzorci lišajev <i>in-situ</i>	82
Tabela 20: Masni deleži Hg, izmerjeni z metodo CV AAS v izpostavljenih lišajih po (3, 6 in 12) mesecih izpostavljenosti. Rezultati so izraženi v ng/g suhe snovi in kot aritmetična sredina, izračunana iz vseh razpoložljivih meritev. Začetni povprečni masni delež je bil 124 ng/g	84
Tabela 21: Rezultati, dobljeni s k ₀ -INAA metodo za lišaje <i>in-situ</i> , nabrane v bližini cementarne (mg/kg ± negotovost) ter povprečje vseh meritev referenčnih lišajev, ki so bili nabrani na Pokljuki in uporabljeni za izpostavitev. Najbolj značilni elementi, ki so lahko povezani s cementarno, so označeni krepko. Za vzorec A6 sta bili izvedeni dve paralelni meritvi, predstavljeno je aritmetično povprečje rezultatov.....	92
Tabela 22: Korelacijska matrika med rezultati multielementne analize lišajev izpostavljenih 12 mesecev.....	95
Tabela 23: Korelacijska matrika med rezultati multielementne analize lišajev <i>in-situ</i>	95
Tabela 24: Uteži multielementnih analiz lišajev <i>in-situ</i> , izračunane z metodo PCA	96

Tabela 25: Vrednosti komponent multielementnih analiz lišajev *in-situ*, izračunane z analizo PCA97

Kazalo enačb

E 1: Pearsonov korelacijski koeficient	(1)	50
E 2: Standardna deviacija argumenta	(2)	50
E 3: Varianca za argumente (vrednosti) znotraj populacije	(3)	51
E 4: Evklidična razdalja	(4)	51
E 5: Preračun masnih koncentracij na normirane pogoje	(5)	56
E 6: Preračun masnih koncentracij na pogoje pri 10 % kisika	(6)	56

Priloge

1. Seznam objav avtorice doktorske disertacije v povezavi z temo doktorske naloge ter življenjepis
2. Seznam zakonodaje ter standardov na področju živega srebra, upoštevanih v tej raziskavi
3. Tehnološka shema procesa proizvodnje cementa
4. Navodilo sodelavcem v cementarni o sodelovanju pri raziskavi v okviru disertacije
5. Rezultati meritev živega srebra – podatki o živem srebru v materialih, lišajih in dimnih plinih
6. Podatki o trajnih meritvah emisij dimnih plinov iz peči (izpis iz računalniškega sistema)
7. Procesni parametri - primeri
8. Shema procesov živega srebra v proizvodnji cementnega klinkerja
9. Rezultati multielementnih analiz lišajev z metodo k_0 -INAA
10. Normalizacija elementov v izpostavljenih lišajih v okolici cementarne na Sc