

Brennstoffwechsel bei Zementdrehrohröfen – Grundlagen und technische Möglichkeiten

Teil 1: Grundlagen

V. J. Turnell, St. Louis, Missouri/USA

ZUSAMMENFASSUNG

Aufgrund der steigenden Kosten für flüssige und gasförmige Brennstoffe stellen viele Zementwerke ihre Feuerung auf feste Brennstoffe wie Kohle oder Petrolkoks um und reduzieren dadurch ihre Betriebskosten. Der vorliegende Beitrag diskutiert Gesichtspunkte, die bei einem Brennstoffwechsel beachtet werden müssen. Betrachtet werden die chemischen und physikalischen Eigenschaften fester Brennstoffe, ihre Einflüsse auf den Ofenbetrieb, die Auswahl geeigneter Einrichtungen für die Vermahlung und Verfeuerung sowie Sicherheitsaspekte.

SUMMARY

Due to the increasing costs of liquid and gaseous fuels, many cement plants burning these fuels are converting to solid fuels such as coal and petroleum coke as their main fuel to reduce operating costs. This paper discusses various topics that are important when considering fuel changes. Subjects discussed are: the chemical and physical properties of solid fuels, the impact of solid fuels on kiln operation, the selection of appropriate equipment for grinding and firing the solid fuels, and safety considerations.

Fuel changes in cement kiln applications –

basics and technical possibilities
Part 1: Basics

Changement de combustible dans les fours rotatifs à ciment –

fondements et possibilités techniques
Part 1: Fondements

Cambio de combustibles en los hornos rotatorios de cemento –

fundamentos y posibilidades técnicas
Parte 1: Fundamentos

RÉSUMÉ

A cause des coûts croissants des combustibles liquides et gazeux, de nombreuses cimenteries permutent leur chauffage sur des combustibles solides, comme le charbon ou le coke de pétrole et réduisent ainsi leurs coûts d'exploitation. La contribution présente discute des points de vue qui doivent être considérés lors d'un changement de combustible. Ainsi, sont considérés les propriétés chimiques et physiques de combustibles solides, leur influence sur la marche du four, le choix d'équipements appropriés pour le broyage et le chauffage et, aussi, les aspects de sécurité.

RESUMEN

Debido al constante aumento del coste de los combustibles líquidos y gaseosos, muchas fábricas de cemento pasan a utilizar combustibles sólidos, tales como carbón y coque de petróleo, reduciendo de esta manera sus gastos de explotación. En el presente trabajo se comentan algunos aspectos que han de tenerse en cuenta al pasar de un combustible a otro. Se consideran las características químicas y físicas de los combustibles sólidos, su influjo sobre la conducción del horno, la elección de equipos adecuados para la molienda y la combustión así como algunos aspectos de seguridad.

1. Einleitung

Betreiber von Zementwerken suchen immer nach Möglichkeiten zur Reduzierung ihrer Betriebskosten. Eine Möglichkeit dazu besteht in dem Einsatz billigerer Brennstoffe. In einigen Fällen werden dabei flüssige oder gasförmige Brennstoffe durch Kohle, Petrolkoks oder Mischungen aus beiden, in anderen Fällen wird Kohle durch 100 % Petrolkoks oder Mischungen aus Petrolkoks und Kohle ersetzt. Sekundärbrennstoffe wie Reifen, pflanzliche Rückstände, feste oder flüssige Abfälle können ebenfalls ganz oder teilweise an die Stelle fossiler Brennstoffe treten. Der vorliegende Beitrag beschäftigt sich mit der Umstellung auf Kohle, Petrolkoks oder Mischungen aus den beiden Komponenten.

2. Brennstoffeigenschaften

Die Eigenschaften der Brennstoffe haben signifikante Auswirkungen auf die Zementqualität, den Ofenbetrieb und

1. Introduction

Cement plant owners are constantly searching for ways to reduce operating costs at their plants. One potential method of reducing operating costs is to change the current fuel to another that is less expensive. Sometimes coal, petroleum coke or combinations of both replace gaseous or liquid fuels. On other occasions, 100% petroleum coke or combinations of coal and petroleum coke replace coal, or else other combustible materials such as tires, vegetable residues, liquid or solid waste fuels replace or partially replace the fossil fuels. This paper focuses only on fuel changes to coal, petroleum coke and combinations of both.

2. Fuel properties and characteristics

Fuel properties and characteristics have significant impacts on cement quality, on kiln system operation and de-

English text provided by the author

dessen Konstruktion, die Emissionen aus der Ofenanlage und die Einrichtungen zur Aufbereitung der Brennstoffe. In diesem Abschnitt werden allgemeine Eigenschaften und Charakteristika der unterschiedlichen Brennstoffe dargelegt.

2.1 Gasförmige Brennstoffe

Als gasförmiger Brennstoff kommt in Zementwerken überwiegend Erdgas zum Einsatz, welches hauptsächlich aus Methan besteht. Außerdem enthält es noch geringere Mengen an Ethan, Propan, Butan, Pentan, Kohlendioxid und Stickstoff. **Tabelle 1** gibt die typischen Konzentrationsbereiche für die Bestandteile von Erdgas wieder. Gasförmige Brennstoffe haben gegenüber festen oder flüssigen Brennstoffen Vorteile, wie z.B. einen geringeren Primärluftbedarf oder eine sehr einfache Aufbereitung.

2.2 Brennöle

Brennöle bestehen hauptsächlich aus Mischungen komplexer Kohlenwasserstoffe und geringen Anteilen von Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel, wobei die elementare Zusammensetzung einigermaßen konstant ist. **Tabelle 2** zeigt die Bereiche der chemischen Bestandteile von Brennölen. In Zementanlagen kommen unterschiedliche Brennöle zum Einsatz, im Allgemeinen schwerere Grade (z.B. Nr. 6, Schweröl), die zum Pumpen und Zerstäuben aufgeheizt werden müssen. Flüssige Brennstoffe verdampfen zunächst und verbrennen dann gasförmig. Die Zerstäubung flüssiger Brennstoffe verbessert die Verdampfungsrate, da hierbei kleine Tropfen mit einer hohen spezifischen Oberfläche erzeugt werden [2].

2.3 Kohle

Kohle wird in vier Hauptgruppen unterteilt: Anthrazit, Steinkohle, hochflüchtige Steinkohle und Braunkohle (**Tabelle 3**). In amerikanischen Zementwerken werden hauptsächlich Steinkohle und hochflüchtige Steinkohle eingesetzt. Für die Verwendung in Drehrohröfen muss die Kohle getrocknet und gemahlen werden. Bei der Verbrennung gasen zunächst die flüchtigen Bestandteile aus und verbrennen dann gasförmig. Da der feste Kohlenstoff nicht vergast, muss die Reaktion mit Sauerstoff auf der Oberfläche des Brennstoffpartikels stattfinden [2]. Die Reaktionsoberfläche wird durch das vorausgegangene Ausgasen der flüchtigen Bestandteile vergrößert.

2.4 Petrolkoks

Petrolkoks ist ein Rückstand aus der Erdölraffinerie und steht in vier Grundformen zur Verfügung: pelletiert, granuliert, calciniert und als so genannter „Flexicoke“. Pelletierter Petrolkoks fällt bei der Kolonnendestillation an. Calciniertes Petrolkoks ist pelletierter Petrolkoks, der bei Temperaturen > 1400 °C pyrolysiert wurde und üblicherweise für die Herstellung von Kohleelektroden sowie in metallurgischen Anwendungen eingesetzt wird. Granulierter Petrolkoks wird in einer Wirbelschicht erzeugt und Flexicoke ist granulierter Petrolkoks, der nachfolgend entgast wurde. Pe-

TABELLE 1: Typische Zusammensetzung von Naturgas [1]
TABLE 1: Typical composition of natural gas [1]

Bestandteil Compound	Gehalt [Vol.-%] Content [vol.-%]
Methan/Methane (CH ₄)	86.3 bis/to 95.2
Ethan/Ethane (C ₂ H ₆)	2.5 bis/to 8.1
Propan/Propane (C ₃ H ₈)	0.6 bis/to 2.8
Butan/Butane (C ₄ H ₁₀)	0.13 bis/to 0.66
Pentan/Pentane (C ₅ H ₁₂)	0 bis/to 0.44
Kohlendioxid/Carbon Dioxide (CO ₂)	0 bis/to 1.1
Stickstoff/Nitrogen (N ₂)	0.31 bis/to 2.47

TABELLE 2: Typische Zusammensetzung von Brennölen [3]
TABLE 2: Typical composition of fuel oils [3]

Bestandteil Element or compound	Gehalt [M.-%] Content [wt.-%]
Kohlenstoff/Carbon (C)	83 bis/to 87
Wasserstoff/Hydrogen (H ₂)	10 bis/to 14
Stickstoff/Nitrogen (N ₂)	0.1 bis/to 1.5
Sauerstoff/Oxygen (O ₂)	0.1 bis/to 1.5
Schwefel/Sulfur (S)	0.1 bis/to 5.0

sign, on emissions from the cement kiln system, and on the fuel preparation system. This section describes general fuel properties and characteristics of the different fuels.

2.1 Gaseous fuels

The gaseous fuel used in cement plants is typically natural gas. Natural gas is composed mainly of methane. Other components found in smaller proportions are ethane, propane, butane, pentane, carbon dioxide, and nitrogen. **Table 1** provides typical chemical analysis ranges of natural gas. Gaseous fuels have several advantages as compared to liquid and solid fuels, such as lower primary air requirement and very simple processing.

2.2 Fuel oils

Fuel oils are comprised mainly of complex mixtures of hydrocarbons with small amounts of nitrogen, oxygen and sulfur. However, the elemental composition does not vary substantially. **Table 2** provides the typical chemical composition range of fuel oils. Several different fuel oils are used in cement plants; generally, they are the heavier grades such as No. 6 fuel oil which require preheating before they can be pumped and atomized. In cement kiln systems, liquid fuels are atomized to obtain optimized combustion characteristics. During combustion liquid fuels evaporate and the resulting combustible vapors then burn as gases. Atomization of liquid fuels increases the evaporation rate by producing a large number of small liquid particles, which creates a large surface area to volume ratio [2].

TABELLE 3: Einteilung von Kohle
TABLE 3: Coal classification

Art Class	Kohlenstoff (trocken, aschefrei) Carbon (dry ash free basis) [M.-%/wt.-%]	Flüchtige Bestandteile (trocken, aschefrei) Volatile-matter limits (dry ash free basis) [%/wt.-%]	Higher Calorific value limits (feucht, aschefrei) Higher calorific value limits (moist, ash free basis) [kcal/kg]
Anthrazit/Anthracite	86 bis/to 98	0 bis/to 14	
Steinkohle/Bituminous	69 bis/to 86	14 oder größer/or greater	Größer als/greater than 5 833
Hochflüchtige Steinkohle Sub-bituminous			4611 bis/to 6 389
Braunkohle/Lignite			Kleiner als/less than 4611

TABELLE 4: Eigenschaften von Brennstoffen
TABLE 4: Fuel properties

Beschreibung	Naturgas	Brennöl	Kohle	Pelletierter Petrolkoks	Granulierter Petrolkoks
Description	Natural gas	Fuel oil	Coal	Delayed coke [M.-%/wt.-%]	Fluid coke [M.-%/wt.-%]
Asche/Ash	0	0.01 bis/to 0.5 [4]	4 bis/to 15	0.2 bis/to 1.0	0.2 bis/to 0.5
Flüchtige Bestandteile/Volatile matter	Nicht anwendbar Not applicable	hoch/high	30 bis/to 40	8 bis/to 16	2.0 bis/to 6.5
Schwefel/Sulfur	Spuren/Traces	0.1 bis/to 5.0	0.6 bis/to 3.0	2.0 bis/to 7.5	3.5 bis/to 6.5
Mahlbarkeits-Index nach Hardgrove Hardgrove grindability index (HGI)	Nicht anwendbar Not applicable	Nicht anwendbar Not applicable	30 bis/to 60	50 bis/to 90	< 30

trolkoks muss vor seinem Einsatz im Drehofen meist getrocknet und gemahlen werden. Während der Verbrennung findet auch hier zunächst die Entgasung der flüchtigen Bestandteile statt und dann die Reaktion zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff auf den Partikeloberflächen [2].

2.5 Zusammenfassung der Brennstoffe

In **Tabelle 4** sind einige der wichtigsten Brennstoffeigenschaften zusammengefasst. Deutlich wird, dass Kohle die höchsten Aschegehalte und Petrolkoks die höchsten Schwefelgehalte besitzt. Weiter ist zu ersehen, dass calcinierter Petrolkoks den niedrigsten Mahlbarkeits-Index nach Hardgrove hat, also unter den festen Brennstoffen der am schwersten mahlbare ist.

Tabelle 5 zeigt einige Charakteristika der festen Brennstoffe, die zur Beschreibung des Abbrennverhaltens herangezogen werden [5]. Die Verbrennungsgeschwindigkeit ist beispielsweise gekennzeichnet durch den Druckanstiegsgradienten K_{St} . K_{St} ist probenabhängig und hängt u.a. von der Mahlfeinheit ab. Mit abnehmender Partikelgröße nimmt K_{St} zu.

3. Der Einfluss des Brennstoffwechsels auf die Zementqualität

In diesem Abschnitt werden einige Auswirkungen eines Brennstoffwechsels auf die Zementqualität betrachtet.

3.1 Ascheinflüsse

Brennstoffaschen haben Auswirkungen auf die mineralogische Zusammensetzung und die Gehalte der Klinkerhauptphasen Tricalciumsilikat, Dicalciumsilikat, Tricalciumaluminat und Tetracalciumaluminatferrit. Die Gehalte dieser Phasen bestimmen die Eigenschaften des Zements, wie z.B. die Festigkeitsentwicklung, die Verarbeitbarkeit und die Farbe. Jede Änderung der Klinkerphasen wird die Zementeigenschaften beeinflussen, d.h. zur Beibehaltung gleicher Zementeigenschaften dürfen die Klinkerminerale nicht verändert werden. Im Folgenden wird der Einfluss eines Brennstoffwechsels auf die Klinkerphasen am Beispiel einer Umstellung von Erdgas auf Kohle dargestellt. Jeder Brennstoffwechsel, der die chemische Zusammensetzung der Aschen oder den Eintrag von Aschen in das Ofensystem verändert, bringt einen Einfluss auf die Klinkerbestandteile mit sich, was Maßnahmen zur Korrektur nach sich zieht. In **Tabelle 6** sind typische Konzentrationsbereiche für Be-

2.3 Coal

Coal is classified by rank into four major groups: anthracite, bituminous, sub-bituminous, and lignite (**Table 3**). Bituminous and sub-bituminous coals are generally used in American cement plants. In cement kiln systems the coal has to be dried and ground before firing. During combustion, volatile matter in coal evaporates and then burns in gaseous form. However, the fixed carbon does not evaporate so the oxygen has to react with carbon on the surface of the coal particles [2]. Evaporation of the volatile matter also increases the surface area available for reaction with oxygen.

2.4 Petroleum coke

Petroleum coke is a byproduct from the oil refining industry and exists in four basic forms, delayed coke (green coke), calcined coke, fluid coke and "flexicoke". Delayed coke is a byproduct of the delayed coker process. Calcined coke is delayed coke that has been pyrolyzed above 1400°C, and is usually used in the production of carbon electrodes for metallurgical applications. Fluid coke is produced in a fluid bed coking process, and flexicoke is produced using a fluid bed coking process with a gasification step added. In most cement kiln applications, petroleum coke also has to be dried and ground before firing. During combustion, the volatile matter in petroleum coke also evaporates, and then the reaction between carbon and oxygen takes place at the surface of the petroleum coke particles [2].

2.5 Summary of fuels

Table 4 Fuel Properties summarizes some of the most important properties of fuels. From this table, it is apparent that coal typically has the highest ash content and petroleum coke has the highest sulfur content. It is also apparent that fluid coke has the lowest Hardgrove grindability index, which makes it the most difficult to grind of the solid fuels.

Table 5 provides some typical values for solid fuels that are used to predict the combustion characteristics [5]. For example, the rate of pressure rise, K_{St} , provides an indication of the speed of combustion. The values of K_{St} are sample specific and are dependent on several parameters including the fuel fineness. K_{St} increases when the size of the fuel particle decreases.

TABELLE 5: Eigenschaften fester Brennstoffe
TABLE 5: Solid fuel properties

Material	Durchschnittliche Partikelgröße Average particle size [µm]	Minimale Konzentration in der Flamme Minimum flame concentration [g/m³]	Druckanstiegsgradient K_{St} Pressure rise gradient K_{St} [bar · m/s]
Braunkohle/Lignite	32	60	151
Steinkohle/Bituminous coal	24	60	129
Petrolkoks/Petroleum coke	15	125	47

TABELLE 6: Typische Zusammensetzung von Kohleaschen [6]
TABLE 6: Typical coal ash chemistry range [6]

Bestandteil Element	Gehalt [M.-%] Content [wt.-%]
SiO ₂	20 bis/to 60
Al ₂ O ₃	10 bis/to 35
Fe ₂ O ₃	5 bis/to 35
CaO	1 bis/to 20
MgO	0.3 bis/to 4
TiO ₃	0.5 bis/to 2.5
Na ₂ O und/and K ₂ O	1 bis/to 4
SO ₃	0.1 bis/to 12

standteile von Kohleaschen dargestellt und **Tabelle 7** zeigt die Zusammensetzungen der Rohstoffe Kalkstein, Ton und Brennstoffasche, die in diesem Beispiel verwendet wurden.

Tabelle 8 zeigt den Einfluss eines Brennstoffwechsels auf die Klinkerzusammensetzung am Beispiel einer Drehrohr-ofenanlage mit Vorwärmer und **Tabelle 9** das gleiche für eine Ofenanlage, die nach dem Nassverfahren arbeitet. In diesen Beispielen wurde der spezifische Wärmeverbrauch für den Vorwärmerofen mit 750 kcal/kg Kli und für den Nassofen mit 1500 kcal/kg Kli angenommen. Der untere Heizwert beträgt 7 400 kcal/kg Kohle und der Ascheanteil 9,3 M.-%. Die Spalte „Erdgasfeuerung“ zeigt die Klinkerzusammensetzung vor dem Brennstoffwechsel, die Spalte „Kohlefeuerung unkorrigiert“ die Klinkerzusammensetzung nach dem Brennstoffwechsel ohne Korrektur der Rohmischung und die Spalte „Kohlefeuerung korrigiert“ die Klinkerzusammensetzung mit korrigierter Rohmischung.

3.2 Einfluss des Schwefels

Wird mit einem Brennstoffwechsel auch der Schwefeleintrag in das System geändert, so muss dies entsprechend berücksichtigt werden. Zunächst ist es jedoch hilfreich, die Herkunft des Schwefels und die daraus entstehenden Konsequenzen zu betrachten. Schwefel wird mit dem Rohmehl

TABELLE 7: Typische Zusammensetzung von Rohmaterialien
TABLE 7: Typical raw material compositions

Bestandteil Compound	Kalkstein Limestone [M.-%/wt.-%]	Ton Clay [M.-%/wt.-%]	Brennstoffasche Fuel ash [M.-%/wt.-%]
SiO ₂	3.89	70.03	51.32
Al ₂ O ₃	1.93	17.17	10.19
Fe ₂ O ₃	0.93	5.00	16.11
CaO	91.19	4.25	10.30
Andere/Other	2.06	3.55	12.08

3. Effect of fuel change on cement quality

This section discusses some of the effects of fuel change on cement quality.

3.1 Ash effects

Fuel ash has an effect on the potential clinker mineral phases, tricalcium silicate, dicalcium silicate, tricalcium aluminate and tetracalcium aluminoferrite. The percentage of each of these mineral phases determines the properties of the cement made from the clinker, such as the cement strength development, workability and color. A change to any of these mineral phases will modify the cement properties; to maintain similar cement properties it is therefore important not to alter the clinker minerals. This section presents an example of the effect of a fuel change on the clinker mineral phases caused by a fuel change from natural gas to coal. However, any fuel change that modifies the ash chemistry or ash input to the cement kiln system will have an effect on the clinker compounds unless corrections are made. **Table 6** provides the range of coal ash elements or compounds that will be found in coal, and **Table 7** shows the chemical compositions of the limestone, clay and fuel ash that are used in this example.

TABELLE 8: Einfluss des Brennstoffwechsels auf die Klinkerzusammensetzung bei einer Ofenanlage mit Calcinator
TABLE 8: Effect of fuel change on clinker composition for a preheater kiln system

Klinkerbestandteil [M.-%] Clinker component [wt.-%]	Feuerung mit Naturgas Natural gas fired	Feuerung mit Kohle (ohne Korrektur) Coal fired (uncorrected)	Feuerung mit Kohle (mit Korrektur) Coal fired (corrected)
Kalkstein/Limestone	72.3	71.6	72.1
Ton/Clay	27.7	27.5	27.0
Brennstoffasche/Fuel ash	0	0.9	0.9
Alit/Alite	60	55.3	60.0
Belit/Belite	18.4	22.8	18.3
Aluminat/Aluminate	12.8	12.7	12.5
Ferrit/Ferrite	6.3	6.7	6.6
Silikatmodul/Silica ratio	2.71	2.68	2.68

TABELLE 9: Einfluss des Brennstoffwechsels auf die Klinkerzusammensetzung bei einer nach dem Nassverfahren arbeitenden Ofenanlage
TABLE 9: Effect of fuel change on clinker composition for a wet process kiln system

Klinkerbestandteil [M.-%] Clinker component [wt.-%]	Feuerung mit Naturgas Natural gas fired	Feuerung mit Kohle (ohne Korrektur) Coal fired (uncorrected)	Feuerung mit Kohle (mit Korrektur) Coal fired (corrected)
Kalkstein/Limestone	72.3	70.9	71.9
Ton/Clay	27.7	27.2	26.2
Brennstoffasche/Fuel ash	0	1.9	1.9
Alit/Alite	60.0	50.6	60.0
Belit/Belite	18.4	27.1	18.2
Aluminat/Aluminate	12.8	12.6	12.3
Ferrit/Ferrite	6.3	7.1	7.0
Silikatmodul/Silica ratio	2.71	2.66	2.64

und dem Brennstoff in das Ofensystem eingetragen. Rohmehl- und Brennstoffschwefel kann in elementarer Form, als organisch gebundener Schwefel, als Sulfid (einfache Sulfide wie Pyrite oder auch Polysulfide) oder als Sulfat [7] vorliegen.

Die Reaktionen des Schwefels in Zementdrehrohröfen sind komplex und unterliegen mehreren Einflussfaktoren, wie der Art der Schwefelbindung, den Verweilzeiten bei verschiedenen Temperaturen und der Anwesenheit anderer Verbindungen wie CaCO_3 , CaO , K_2O , Na_2O , O_2 u.a. Je nach Schwefelverbindung und deren örtlicher Position im Ofensystem kann Schwefel als gasförmiges Schwefeldioxid, Natriumsulfat, Kaliumsulfat und Calciumsulfat vorliegen. Das Schwefeldioxid wird mit den Ofenabgasen emittiert, Sulfatverbindungen verlassen den Ofen mit dem Klinker oder den Filterstäuben.

Der mit dem Brennstoff eingebrachte Schwefel verlässt das Ofensystem üblicherweise im Klinker und – falls vorhanden – mit dem Bypassstaub. In Ofenanlagen mit Wärmetauschern hat der Brennstoffschwefel daher nur einen geringen Einfluss auf die SO_2 -Emissionen im Abgas. In Nass- und langen Trockenöfen wird der Brennstoffschwefel dagegen teilweise auch mit den Abgasen als SO_2 ausgetragen, sofern im Ofen eine oxidierende Atmosphäre vorliegt.

Zwei Beispiele sollen die Größenordnung der Schwefelzunahme bei einem Brennstoffwechsel verdeutlichen. **Tabelle 10** zeigt dies für eine Umstellung von 100 % Erdgas auf 100 % Petrolkoks für einen Nass- und einen Vorwärmerofen mit Calcinator. Die meisten Zementnormen limitieren den SO_3 -Äquivalent-Gehalt des Zements, um einer Langzeitexpansion vorzubeugen [8]. Der US-Standard für Portlandzement legt diese Begrenzung auf 2,3 bis 4,5 M.-% fest, je nach Zementart und deren Gehalt an Tricalciumaluminat [9]. Diese Begrenzung bezieht sich auf den gesamten SO_3 -Gehalt im Zement, also die Summe aus dem im Klinker enthaltenen SO_3 und dem SO_3 aus dem Sulfatträger. Wenn höhere SO_3 -Gehalte zu einer Verbesserung der Zementeigenschaften führen, so ist dies zulässig, solange die Expansion dieses Zementes unter Wasser 0,02 % nach 14 Tagen nicht überschreitet. **Tabelle 11** zeigt die z.Zt. gültigen maximalen SO_3 -Gehalte für Portlandzemente in den USA.

Sowohl der Sulfatgehalt als auch die Sulfatform im Zement bestimmen die Erstarrungseigenschaften. Die Dissoziationsrate von CaSO_4 in Ca^{2+} und SO_4^{2-} muss auf die Rate eingestellt werden, mit der Al^{3+} -Ionen aus dem Aluminat während der Anfangsphasen der Zementhydratation in die flüssige Phase eintreten. Da die Dissoziationsrate von Anhydrit geringer als die von Dihydrat oder Halbhdyrat ist, ist es wichtig, die verschiedenen Sulfate im richtigen Verhältnis einzustellen. Wenn z.B. die Dissoziationsrate von Anhydrit zu niedrig wird, kann schnelles Erstarren auftreten [10]. Im Allgemeinen wird ein Erfahrungswert von 1,5 bis 2,0 % SO_3 -Äquivalent im Klinker angestrebt, um Abbindeprobleme zu vermeiden.

Table 8 shows the effect on clinker composition after the main fuel has been changed in a preheater kiln system, and **Table 9** shows the effect on clinker composition after the main fuel has been changed in a wet process system. In these examples, the specific fuel consumption is 750 kcal/kg of clinker for the preheater kiln system and 1500 kcal/kg of clinker for the wet process system. The fuel net heating value is 7400 kcal/kg coal and the ash content is 9.3 %. The column titled “Natural Gas Fired” shows the clinker compounds prior to the fuel change. The column titled “Coal Fired (Uncorrected)” shows the potential clinker compounds for uncorrected kiln feed chemistry, and the column titled “Coal Fired (corrected)” shows the potential clinker compounds if the kiln feed chemistry is corrected.

3.2 Sulfur effects

The behavior of sulfur in a cement kiln system is an important subject when considering a fuel change that will change the sulfur input to the cement kiln system. Before discussing the effects of changing the sulfur input to the cement kiln system, it is helpful to describe the sources of sulfur and their typical behavior in cement kiln systems. Sulfur enters the cement kiln system in the kiln feed and in the fuel. Kiln feed and fuel sulfur may be in the form of elemental sulfur, organic sulfur compounds, sulfides (either simple sulfides such as pyrites or polysulfides), or sulfates [7]

The reactions involving sulfur in a cement kiln are complex and are influenced by many variables, such as the sulfur compound forms, retention times at various temperatures, availability of other compounds such as CaCO_3 , CaO , K_2O , Na_2O , O_2 and others. Depending on the sulfur compound and its location in a cement kiln system, sulfur may exit the kiln system as gaseous sulfur dioxide or as sodium sulfate, potassium sulfate, and calcium sulfate. The sulfur dioxide gases are emitted to the atmosphere with the other kiln exhaust gases. The sulfate compounds exit the kiln in the clinker product or in the kiln system vent dust.

Fuel sulfur entering preheater kiln systems usually exits the kiln in the clinker and in the preheater bypass dust (of kiln systems equipped with a preheater bypass). Fuel sulfur therefore usually has little effect on the SO_2 emissions from preheater kiln systems. On the other hand, fuel sulfur entering wet process kilns and dry process long kilns also exits the kiln partially as SO_2 in the kiln exhaust gases, provided an oxidizing atmosphere is maintained in the kiln.

Two examples are given to show the potential magnitude of sulfur increase caused by a fuel change. **Table 10** shows the effects of changing from 100 % natural gas to 100 %

TABELLE 10: Zunahme des Schwefelgehalts bei einem Brennstoffwechsel
TABLE 10: Increase in sulfur content on changing fuel

Beschreibung Description	Maßeinheit Unit	Ofenanlage nach dem Nassverfahren Wet process kiln system	Ofenanlage mit Calcinator Preheater-calciner kiln system
Brennstoffverbrauch Fuel consumption	[kcal/kg Kli] [kcal/kg clinker]	1500	750
Heizwert Fuel heating value	[kcal/kg Petrolkoks] [kcal/kg petroleum coke]	8400	8400
Schwefelgehalt Sulfur content	[M.-%] [%]	6.0	6.0
S Steigerung S increase	[kg S/kg Kli] [kg S/kg clinker]	1.1 %	0.5 %
SO_2 -äquivalente Steigerung SO_2 equivalent increase	[kg SO_2 /kg Kli] [kg SO_2 /kg clinker]	2.1 %	1.1 %
SO_3 -äquivalente Steigerung SO_3 equivalent increase	[kg SO_3 /kg Kli] [kg SO_3 /kg clinker]	2.7 %	1.3 %

TABELLE 11: Maximal zulässige SO₃-Gehalte für Portlandzemente in den USA
TABLE 11: Maximum permissible SO₃ content for Portland cements in the USA

Beschreibung Description	Typ I und IA Type I and IA	Typ II und IIA Type II and IIA	Typ II und IIIA Type III and IIIA	Typ IV und V Type IV and V
SO ₃ -Maximum bei Aluminatgehalt 8 M.-% oder weniger SO ₃ maximum for aluminate content of 8 % or less	3.0	3.0	3.5	2.3
SO ₃ -Maximum bei Aluminatgehalt mehr als 8 M.-% SO ₃ maximum for aluminate content of more than 8 %	3.5	nicht anwendbar not applicable	4.5	nicht anwendbar not applicable

Ofensysteme mit Vorwärmern können den Einsatz eines Vorwärmerbypasses erfordern, um den Gehalt an Calciumsulfat im Klinker auf ein akzeptables Maß zu senken. Der Schwefel wird dann als gasförmiges SO₂ mit dem Bypassgas und als Sulfat mit den Bypassstäuben abgeführt. Nass- und lange Trockenöfen erlauben üblicherweise nur eine begrenzte Kontrolle des Klinkersulfatgehalts. Höhere Sinterzontemperaturen und niedrigere O₂-Gehalte im Ofenlauf reduzieren zwar das Klinkersulfat, führen allerdings zu höheren SO₂-Emissionen im Ofenabgas, was aus umwelttechnischen Gründen meist nicht akzeptabel ist.

Literaturverzeichnis/Literature

- [1] Perry, R., Green, D. W.: Perry's Chemical Engineers' Handbook, Seventh Edition, Table 27-8.
- [2] North American Combustion Handbook, Volume I: Combustion, Fuels, Stoichiometry, Heat Transfer, Fluid Flow, Third Edition, p. 6.
- [3] Avallone, E. A., Baumeister III, Th.: Marks' Standard Handbook for Mechanical Engineers, Ninth Edition, pp. 7-19.
- [4] Perry, R. H., Green, D. W.: Perry's Chemical Engineers' Handbook, Seventh Edition, p. 27-9.
- [5] NFPA 68, Guide for Venting of Deflagration, 1994 Edition, Table E-2.
- [6] Perry, R. H., Green, D. W.: Perry's Chemical Engineers' Handbook, Seventh Edition, p. 27-6.
- [7] Miller, F. M., Young, G. L., von Seebach, M.: Formation and Techniques for Control of Sulfur Dioxide and Other Sulfur Compounds in Portland Cement Kiln Systems, Draft of the U. S. Portland Cement Association R&D, Serial No. 2460.
- [8] Hewlett, P. C.: Chemistry of Cement and Concrete, Fourth Edition, p. 31.
- [9] Standard Specification for Portland Cement, U.S. ASTM C150-95a, Table 1, Standard Chemical Requirements.
- [10] Hewlett, P. C.: Lea's Chemistry of Cement and Concrete, Fourth Edition, p. 273.

petroleum coke in a wet process system and a preheater kiln system. Most cement quality standards have limits for the SO₃ (equivalent) content of the cement to prevent long-term expansion characteristics [8]. The Standard Specification for Portland Cement [9] in the United States limits the SO₃ to 2.3 to 4.5 % depending on the type of cement and the tricalcium aluminate content. These limits relate to the total SO₃ content of cement, which includes SO₃ derived from clinker as well as from gypsum. There are cases where the cement properties can be improved by exceeding the SO₃ limits. In these cases, it is permissible to exceed the limits provided it has been demonstrated that cement with the increased SO₃ content will not develop expansion in water exceeding 0.02 % at 14 days. **Table 11** lists the current sulfate content limits for Portland cements in the USA.

The total sulfate content and the form that the sulfate exists in the cement effect the setting properties of the cement. The dissolution rate of CaSO₄ into Ca²⁺ and SO₄²⁻ must be adjusted to the rate at which Al³⁺ ions from the tricalcium aluminate enter the liquid phase during the initial phases of cement hydration. Since the dissolution rate of anhydrite is slower than that of dihydrate and hemihydrate, it is important to have the different sulfates in the appropriate ratio. If the dissolution of anhydrite is too low, then a flash set may occur [10]. In general, experience has shown that the sulfate content, as SO₃, in clinker should not exceed about 1.5 to 2.0 % in order to avoid cement-setting problems.

Preheater kiln systems may require a preheater bypass system to lower the calcium sulfate in the clinker to an acceptable level. The sulfur will then exit as gaseous SO₂ in the bypass gases and as sulfates in the bypass dust. Wet process kiln systems and long dry kiln systems typically have limited control on the sulfates content in clinker. By increasing the burning zone temperature and lowering the kiln exit gas oxygen content it may be possible to lower the sulfates content in the clinker, but this leads to higher SO₂ emissions in the kiln exhaust gas, which is usually not acceptable because of environmental concerns.