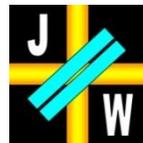


Éléments volatils (Cl, S, Alcalins) dans les systèmes de fours à ciment



Josef Waltisberg

dipl.Ing. ETH

Eichhaldenweg 23

CH-5113 Holderbank / Switzerland

josef@waltisberg.com

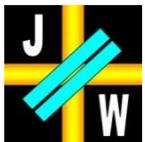




1

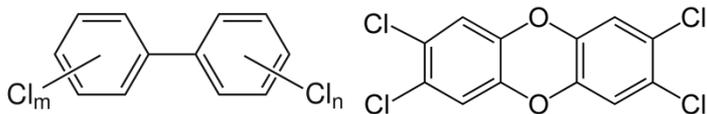
Le problème de chlore

Remarque: La plupart des composés de brome sont volatils
Comportement similaire → cycle → clinker
Voir «Les éléments fluor, brome et iode dans un four à ciment»

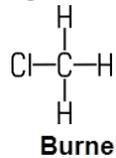


Le problème de chlore

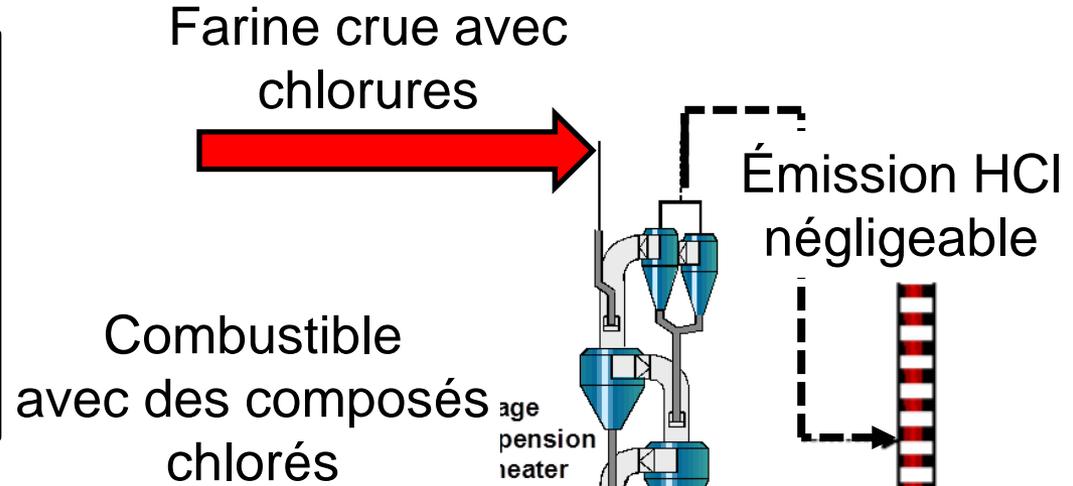
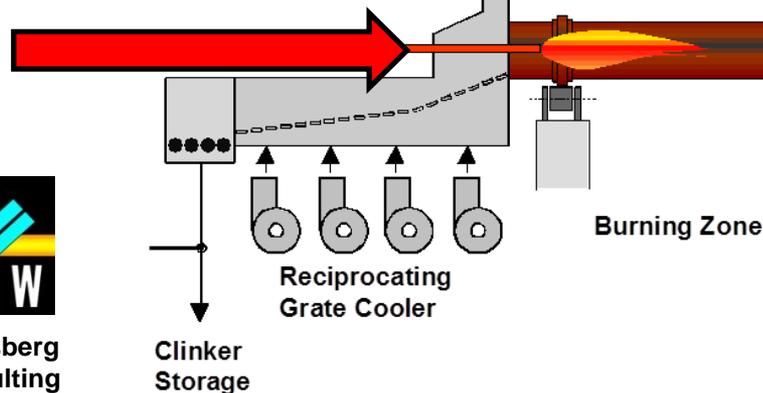
L'alimentation avec de chlore n'est pas un problème d'émission mais un problème d'opération du four



Combustible avec des composés chlorés



Burner



Farine crue avec chlorures
Combustible avec des composés chlorés

Age pension reater

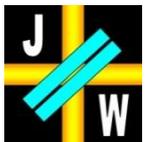
Émission HCl négligeable

Zone de problème
Accumulation
Blocages

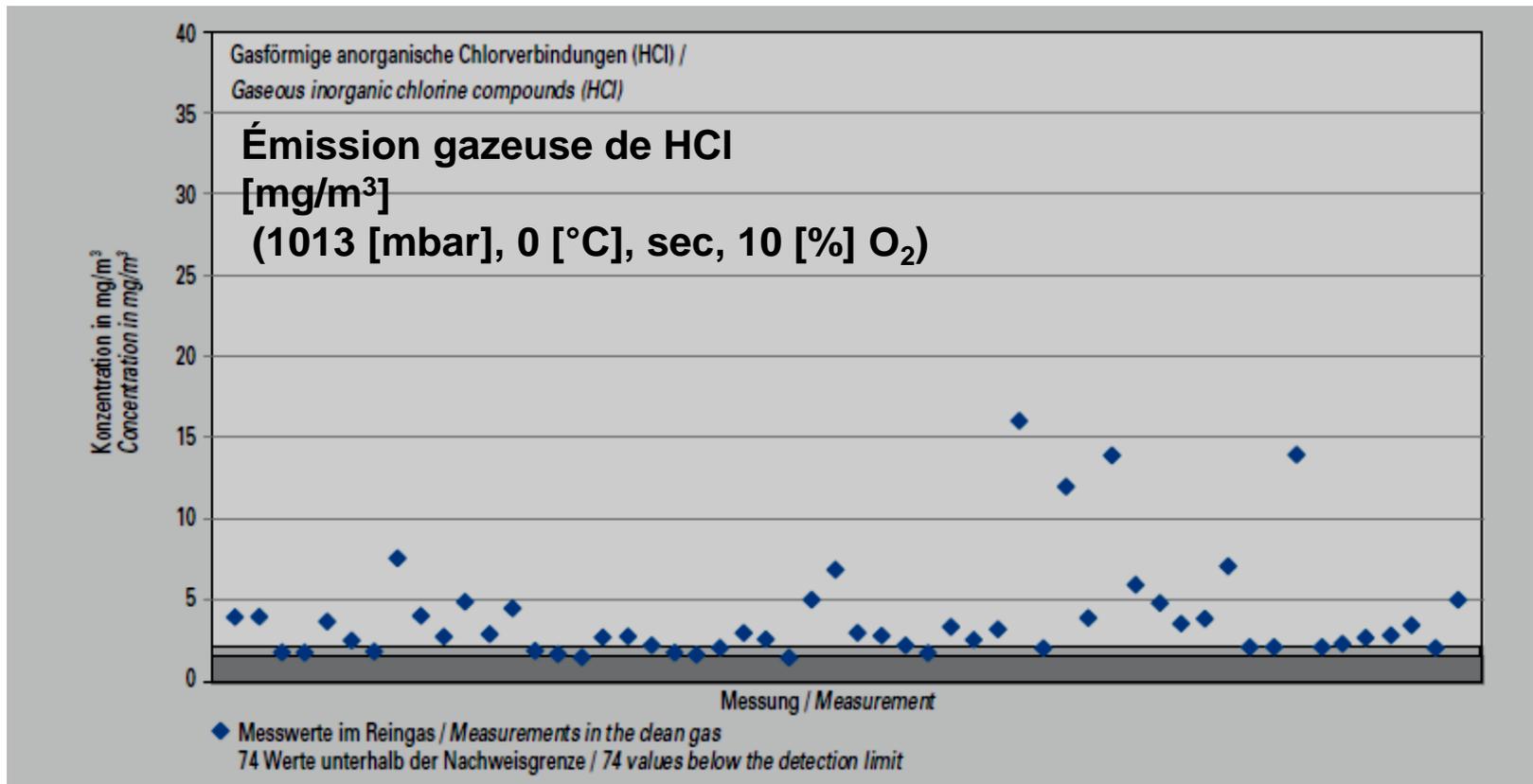


2

**Émission de HCl
Éléments volatils
Accumulation, blocages**



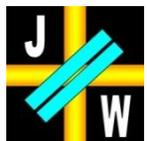
Émission de HCl



2015 - Mesures en Allemagne (VDZ)

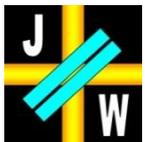
128 valeurs de concentration HCl à partir de mesures de 38 fours rotatifs. 74 ont été inférieures à la limite de détection, qui varie entre 1.5 et 2.1 [mg/m³] en fonction de la mesure.

www.vdz-online.de/en/publications/environmental-data

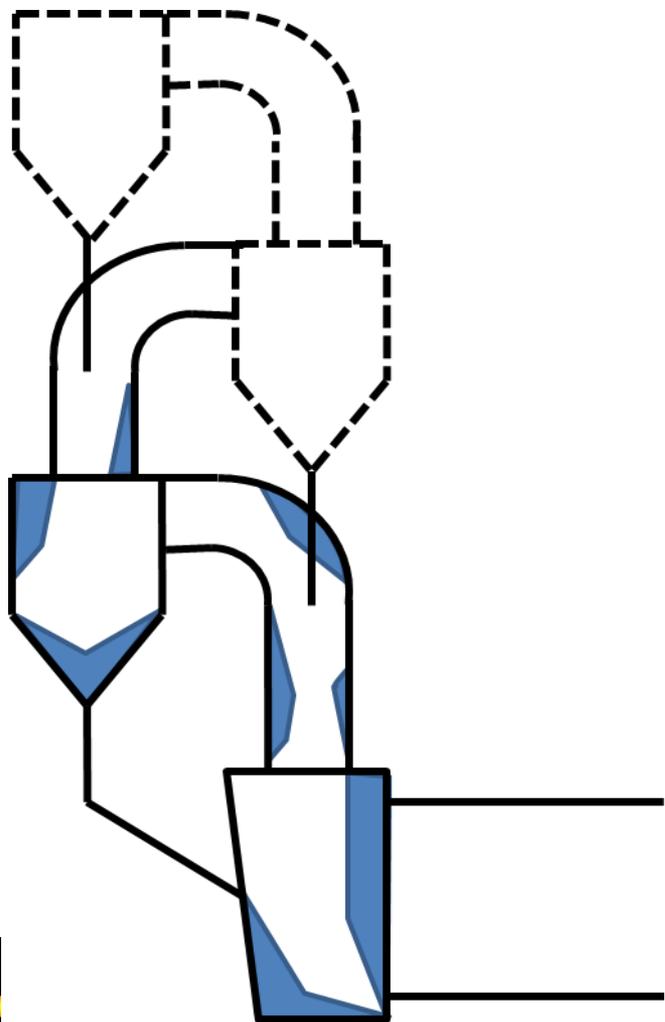


Éléments volatils

- Les alcalins, les composés de soufre et de chlore dans les matières premières (conventionnelles et / ou alternatives) et les combustibles (conventionnels et / ou alternatifs) utilisés pour la production du ciment, sont souvent présents en concentrations élevées. Ils posent souvent des difficultés dans l'opération du four par **formation d'accumulation (incrustations)**.
- Les incrustations provoquent des blocages des cyclones ou des restrictions de la zone d'entrée du four, de sorte que le four doit être arrêté pour le nettoyage
- Les éléments volatils sont:
 - ▶ Soufre SO_3
 - ▶ Potassium K_2O
 - ▶ Sodique Na_2O
 - ▶ Chlore Cl



Le problème du chlore: Incrustations

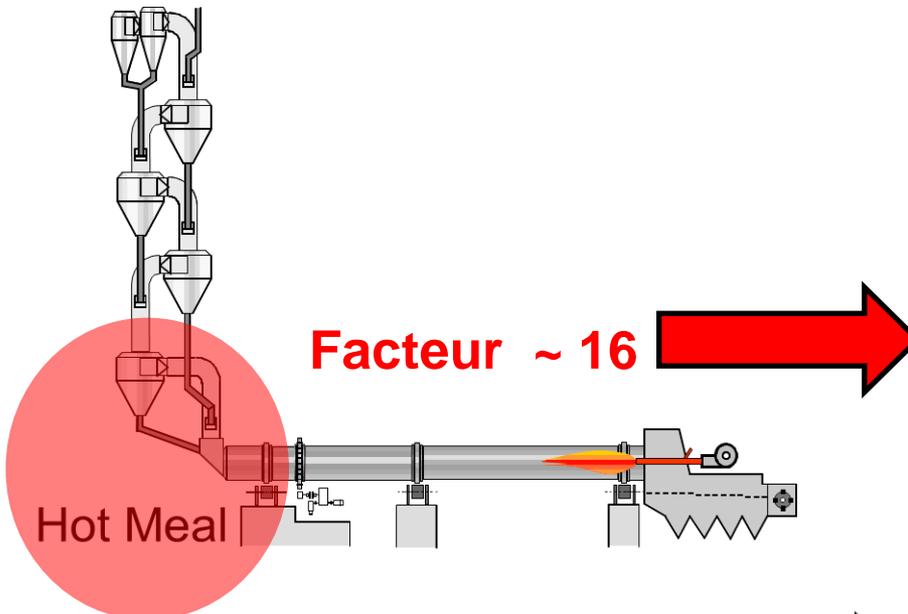


Accumulations (incrustations)
sévères à l'entrée du four

Enrichissement dans le système de four

Problème: Enrichissement élevé à l'entrée du four
(Farine chauffée)

Kiln Feed



	Cru	Farine Chauffée	Clinker
L.O.I. [%]	34.8	4.8	0.35
Analyse (base clinker) [%]			
SiO ₂	20.9	20.5	21.0
Al ₂ O ₃	4.7	4.2	4.9
Fe ₂ O ₃	3.1	3.0	2.9
CaO	65.2	61.2	64.9
MgO	2.5	2.3	2.2
SO₃	0.10	1.56	0.60
K₂O	1.08	2.55	0.85
Na₂O	0.09	0.08	0.08
TiO ₂	0.28	0.28	0.3
Mn ₂ O ₃	0.06	0.06	0.04
P ₂ O ₅	0.08	0.11	0.17
Cl	0.01	1.83	0.02
Total	98.1	97.7	98.0

*) Limit de detection: ~ 0.005 [%]

L.O.I. = Perte au feu



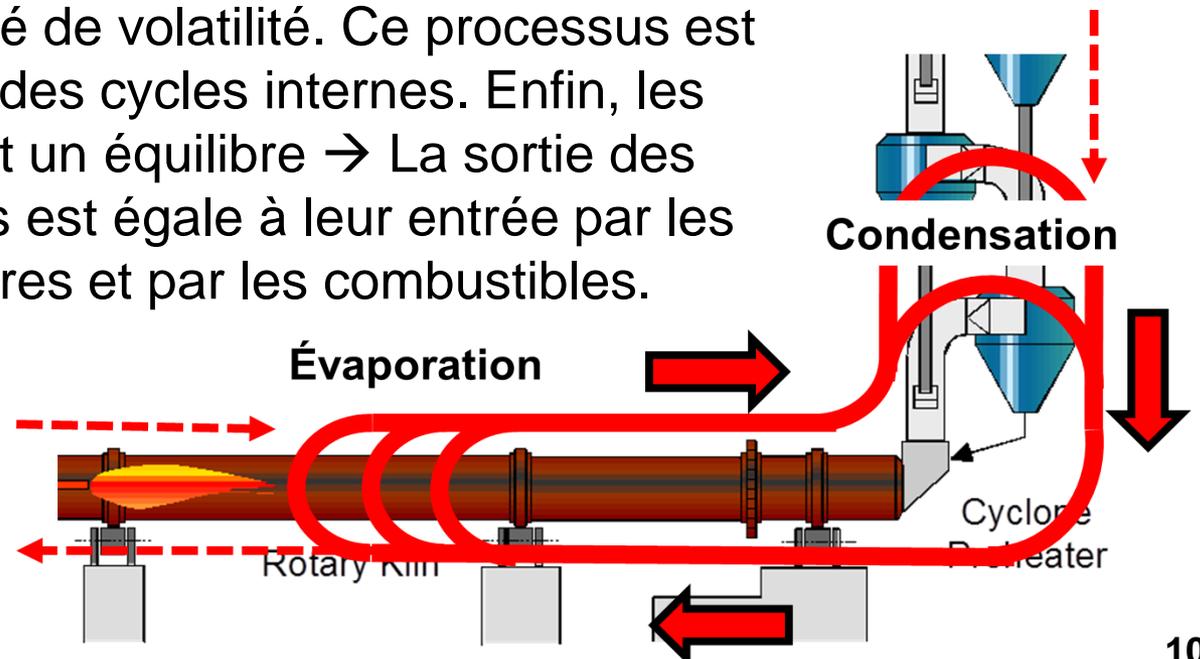
3

**Éléments volatils
Ordre d'affinité,
Cycles et enrichissement**



Circulation des éléments volatils

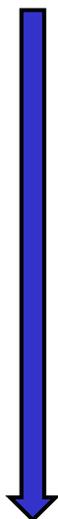
- Selon le degré de volatilité, les éléments volatils évaporent dans la zone de cuisson du four et ils sont transportés par les gaz à des zones plus froides, où ils condensent principalement sur la farine et en partie aussi sur murs environnants.
- Ensuite, ils reviennent avec la farine dans la zone de cuisson où ils ré-évaporent (en partie) en fonction du degré de volatilité. Ce processus est répété et établit des cycles internes. Enfin, les cycles atteignent un équilibre → La sortie des éléments volatils est égale à leur entrée par les matières premières et par les combustibles.



Éléments volatils - Table d'affinité

haute

Priorité



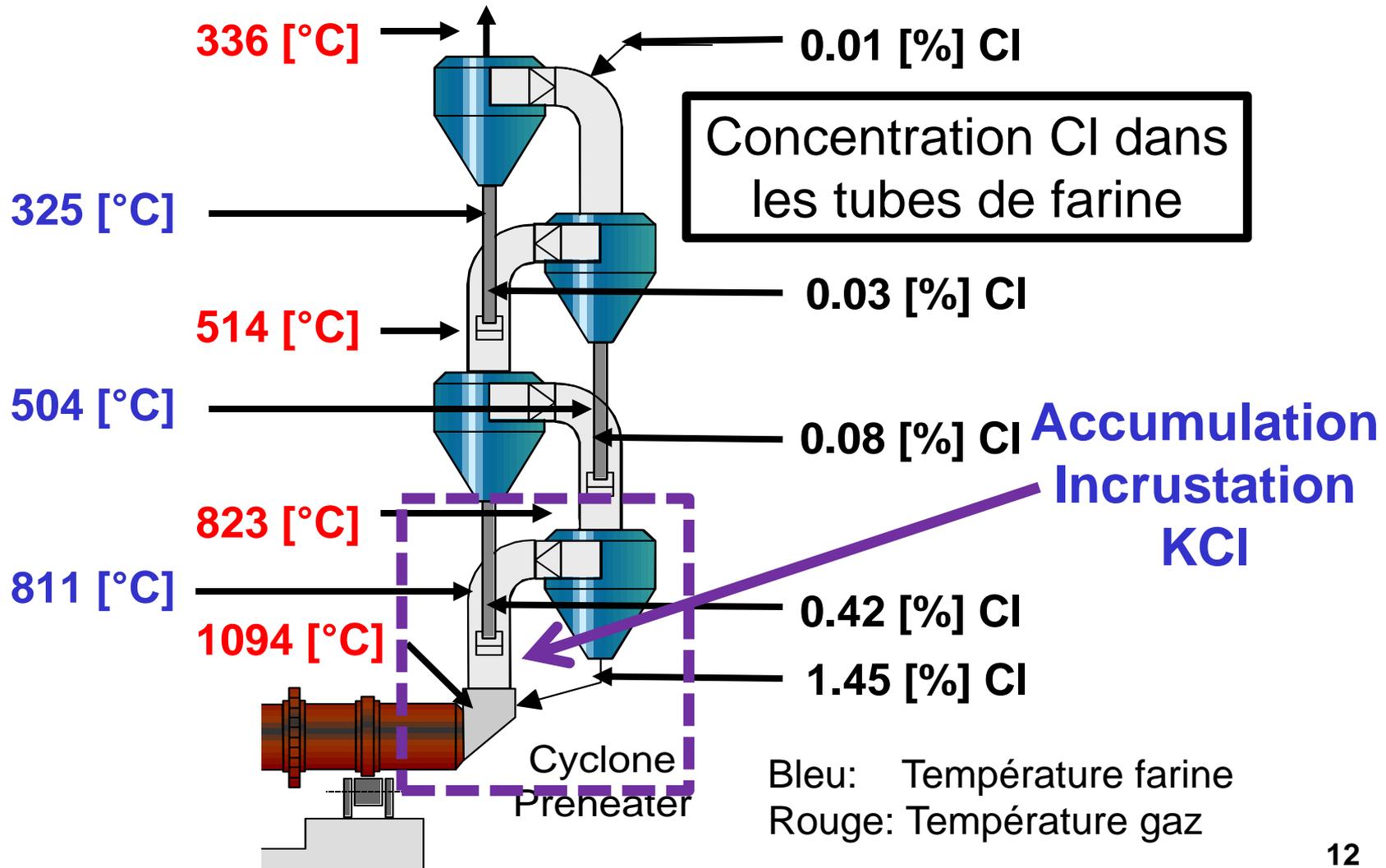
Chlore	Alcalins	Soufre	CO ₂	Ca / CaO	
Réaction plus rapide Cl + Alcalins					KCl, NaCl
Cl excès →				Réaction	CaCl ₂
	Alkali excès → Réaction avec soufre				K ₂ SO ₄ Na ₂ SO ₄
	Alkali excès →		Réaction		K ₂ CO ₃ Na ₂ CO ₃
		Sulfur excès →		Réaction	CaSO ₄



Profils de chlore typiques (Mesure ponctuelle)

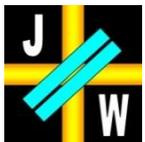
Emission par la cheminée:

< 2 [mg/m³_N]

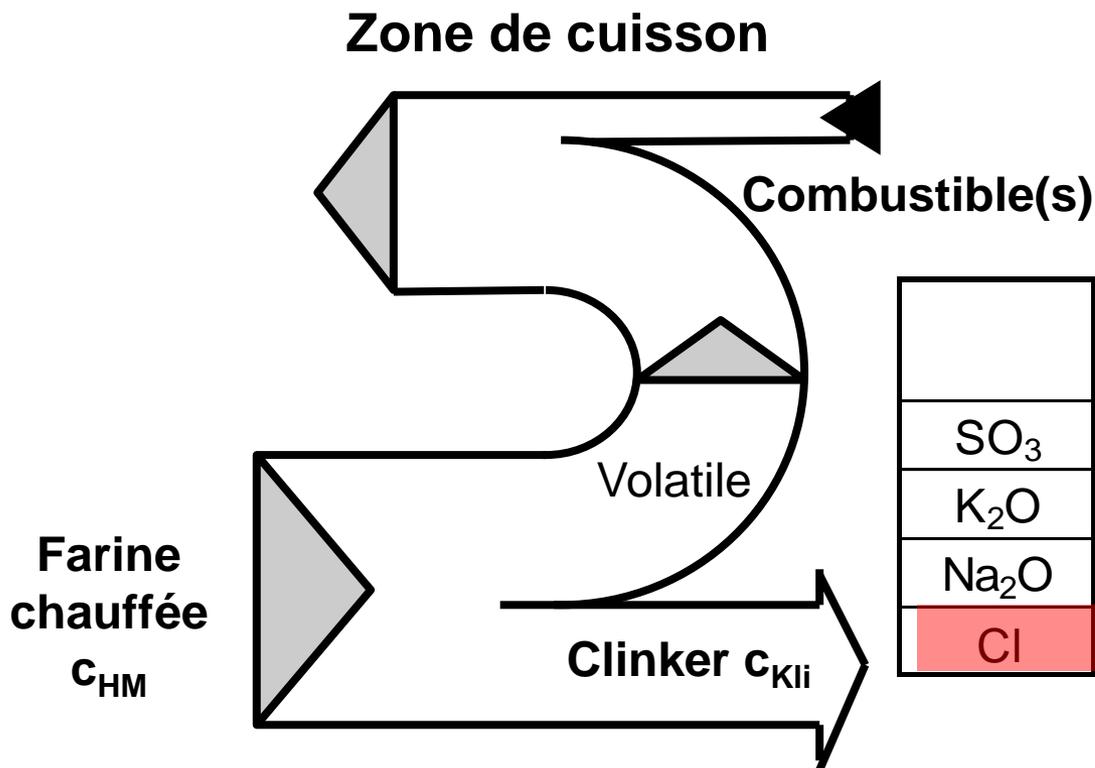


4

**Volatilité des alcalins,
du chlore et du soufre**



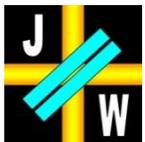
Volatilité des éléments



$$\varphi = 1 - \frac{C_{Kli}}{C_{HM}}$$

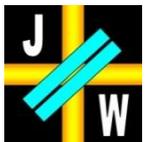
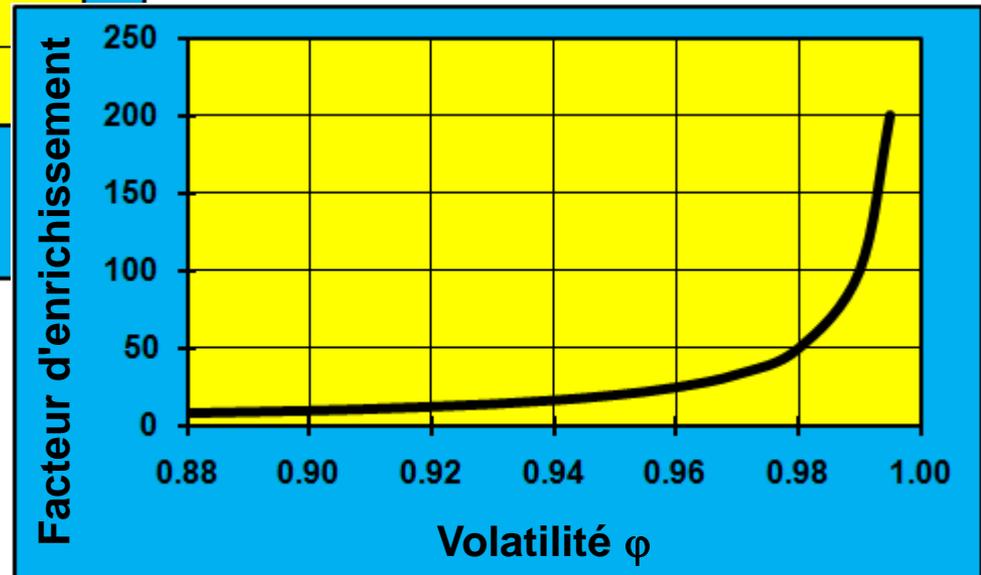
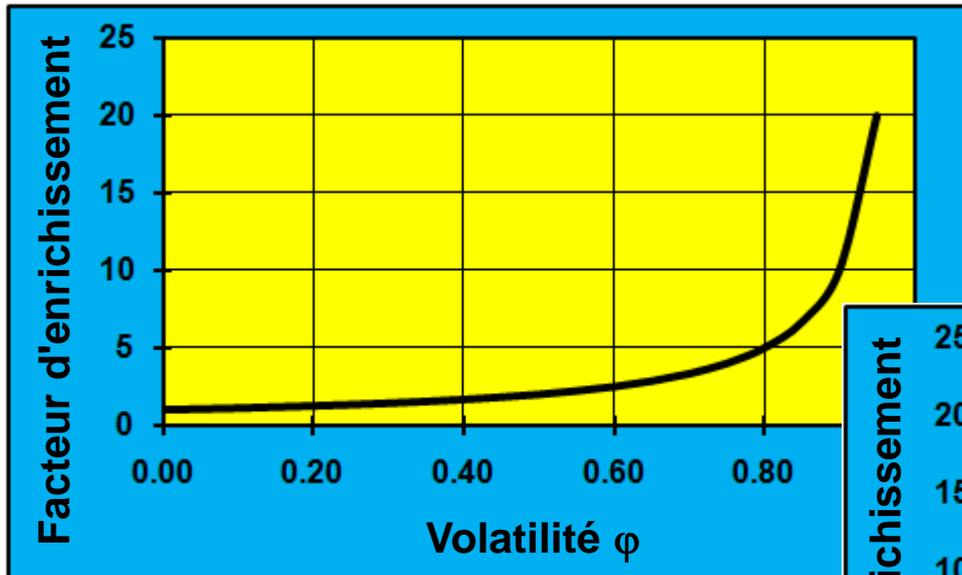
	Farine chauffée	Clinker	Volatilité φ
SO ₃	1.56	0.60	0.62
K ₂ O	2.55	0.85	0.67
Na ₂ O	0.08	0.08	0.00
Cl	1.83	0.02	0.99

Haute volatilité de Cl
Affinité élevée entre S et K



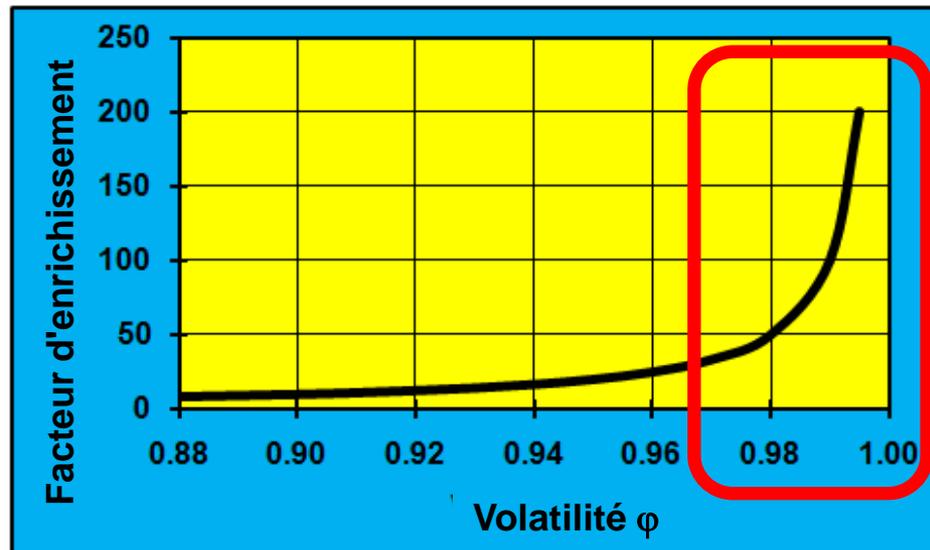
Enrichissement théorique (exemple)

Facteur \sim Concentration Farine chauffée / Concentration entrée
(Entrée = cru + combustible (s) [kgX / kg Cli])



Volatilité des chlorures

- Les chlorures libérés pendant le chauffage de la farine et la cuisson réagissent avec les alcalins pour former le chlorure alcalin. Cette réaction a lieu soit dans la farine, soit, après vaporisation, dans le gaz du four.
- A une température de 1200 à 1300 [° C], les chlorures (KCl, NaCl, CaCl₂) sont déjà volatilisés dans une large mesure. Aux températures de la zone de cuisson, ils sont presque entièrement volatilisés, de sorte que le facteur de volatilité total est d'environ **0.97 à 1.00**, c'est-à-dire qu'une petite partie quitte le four avec le clinker.



Rapport molaire alcalin-soufre (Alk/SO₃)

- Fondamentalement, les Alk₂SO₄ sont peu volatiles, alors que le CaSO₄ est très volatil. Par conséquent, le critère le plus important pour la volatilité totale du soufre est le rapport molaire entre les alcalis (Alk) et le soufre (SO₃) lui-même, corrigé par le chlore:

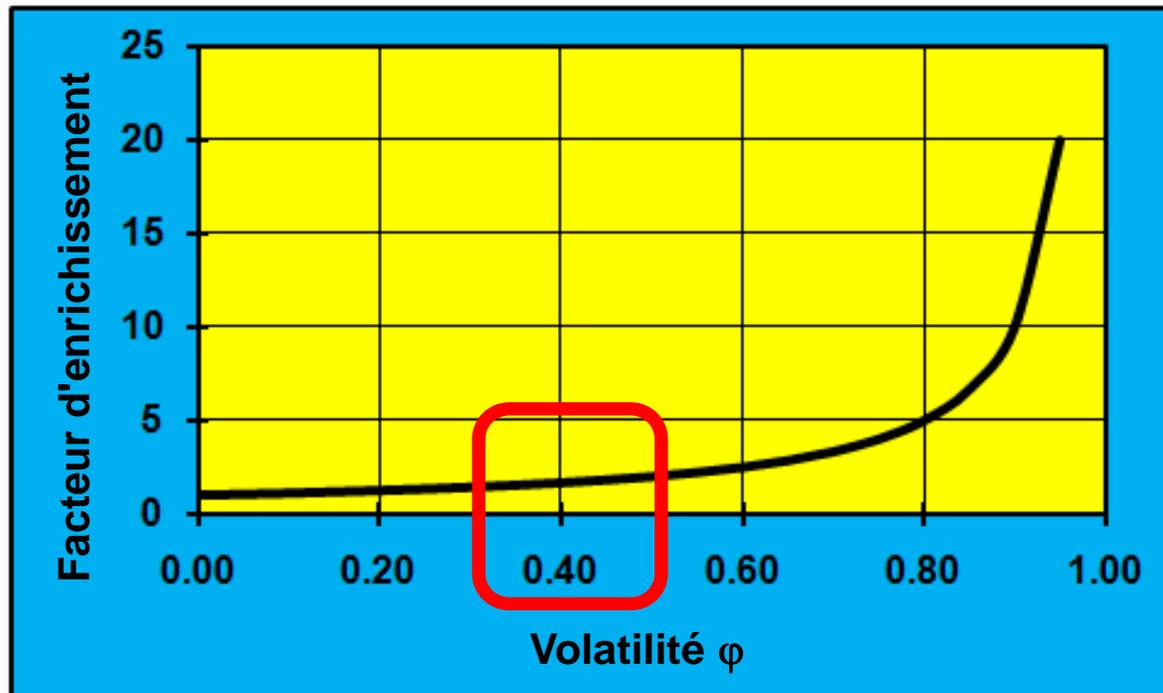
$$\frac{\text{Alk}}{\text{SO}_3} = \frac{\frac{\text{K}_2\text{O}}{94} + \frac{\text{Na}_2\text{O}}{62} - \frac{\text{Cl}}{71}}{\frac{\text{SO}_3}{80}}$$

Valeur souhaitable entre 0.8 et 1.2; Optimum: 1.2



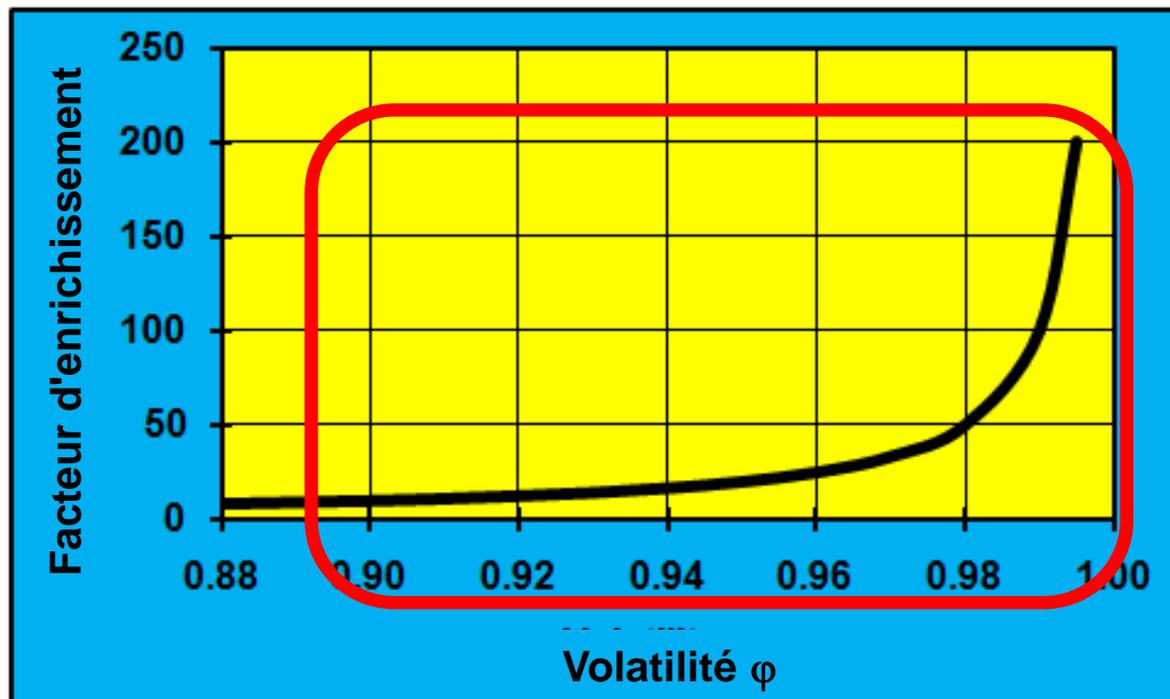
Rapport molaire alcali-soufre (Alk/SO_3)

- La valeur souhaitable du rapport alcali-soufre est environ 1.2 (entre 0.8 et 1.2).
- S'il existe suffisamment d'alcalins à combiner avec l'apport total de soufre (à partir des matières premières aussi bien que du combustible), la volatilité φ totale du soufre est entre **0.3 et 0.5**
→ Faible facteur d'enrichissement.



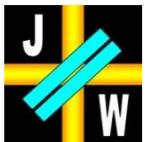
Rapport molaire alcalin-soufre (Alk/SO₃)

- S'il y a un surplus de soufre sur les alcalins, le CaSO₄ très volatil est formé. Sa volatilité est approximativement $\varphi = 0.9$, mais peut augmenter jusqu'à $\varphi = 1$, en fonction des conditions de fonctionnement du processus de combustion
→ Enrichissement élevé est possible.



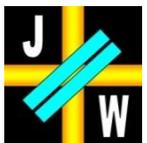
5

**Valeurs indicatives
pour l'apport d'alcalins,
de chlore et de soufre**



Le chlore - l'élément le plus critique

- Le chlore est de loin l'élément de circulation le plus important en ce qui concerne l'utilisation de combustibles alternatifs.
- L'apport maximal de chlore du combustible alternatif dépend des facteurs suivants:
 1. (Type de four) *)
 2. Alimentation avec chlore
 3. Cycle de soufre
- Pour définir la concentration maximale acceptable de chlore pour un certain type de combustible alternatif, il faut tout d'abord évaluer la situation réelle du four (équilibre des éléments circulants) sans combustible alternatif.



*) Seuls les fours (fours modernes) avec des échangeurs de chaleur traités

Limite d'alimentation pour le chlore

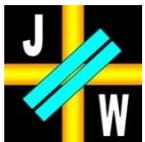
Fours avec cyclone préchauffer et sans by-pass de chlore

Les limites suivantes sont exprimées en «apport total de chlore à base de clinker [mg Cl / kg clinker]»

Chlore provenant de la matière première et du (des) combustible(s) classique(s) et /ou alternatif(s)

**Four avec préchauffeur (avec ou sans calcinateur)
< ~ 300 [mgCl/kg Clinker]**

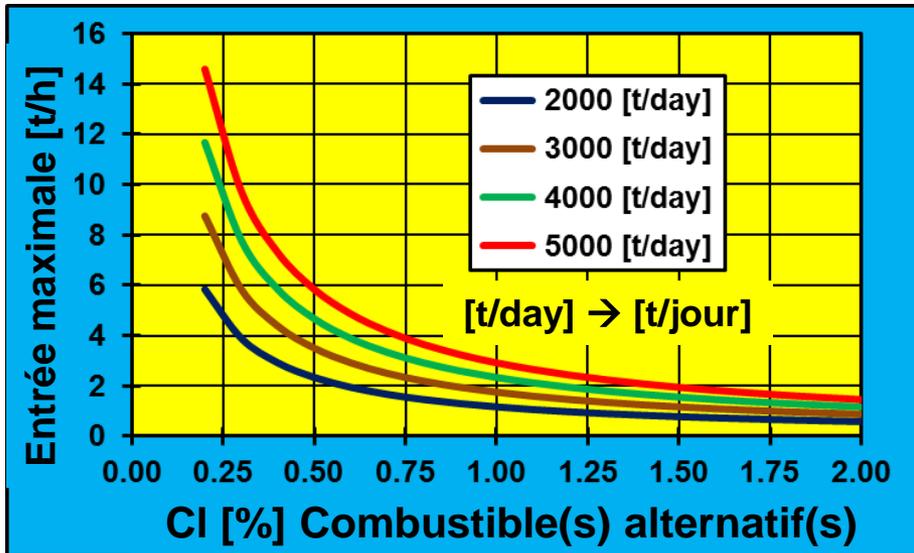
(selon le cycle du soufre, contrôle de l'enrichissement à l'entrée du four)



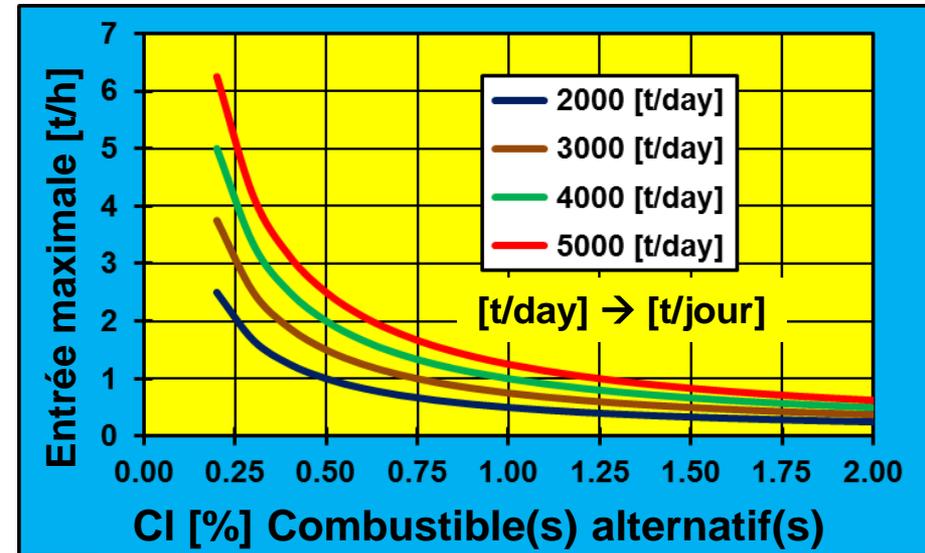
Alimentation maximale - Exemple

- Cl-Limite: 300 [g/t Cli]
- Cl-contenu cru: 100/150 [gCl/t]
- Cycle de soufre: négligeable
- Comb.conventionnel: négligeable

Farine crue: 100 [g/t] (0.010 [%])



Farine crue: 150 [g/t] (0.015 [%])



Problème: Incertitude des valeurs mesurées!



By-pass de Chlore

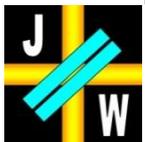
La réduction du cycle de chlore avec un système de by-pass

Une partie du gaz à l'entrée du four est extrait et la poussière enrichie est éliminé du système

Cheminée ou connexion à la cheminée principale

By-pass

Extraction de poussière enrichi



Limites d'alimentation pour le chlore

Four avec cyclone préchauffeur et avec by-pass

Les limites suivantes sont exprimées en «apport total de chlore à base de clinker [mg Cl / kg clinker]»

- 1.) ~ < 300 [mg Cl/kg clinker]
- 2.) Supplémentaires pour 1 [%] de by-pass:
→ +100 [mg Cl/kg clinker]

(selon cycle du soufre, le contrôle de l'enrichissement à l'entrée du four)

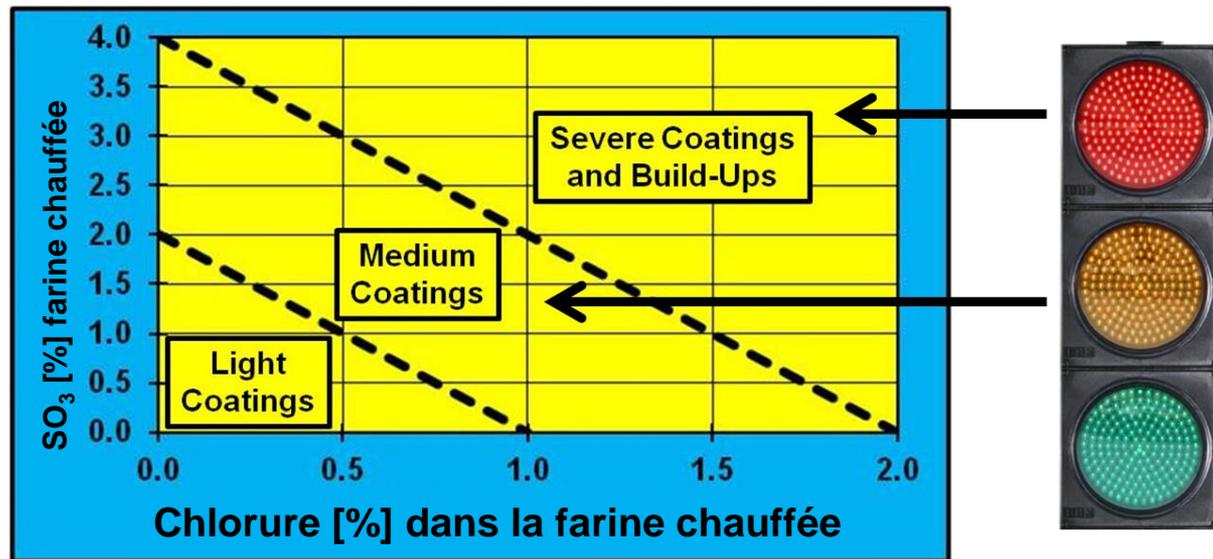
Attention:

Si la poussière du by-pass est mélangé dans le ciment, la limite maximale dans le ciment (habituellement Cl <0,1%) doit être respectée.



Le chlore et le soufre

Les limites indiquées dépendent également de l'apport de soufre. D'après l'expérience, on sait que certaines concentrations dans la farine chauffée ne doivent pas être dépassées. Le graphique suivant montre la relation entre l'enrichissement en chlore et en soufre.



Accumulation

- faible:** Presque pas d'accumulation, nettoyage fréquemment
- moyenne:** Nettoyage régulier; fréquence \pm une fois par couche de travail
- forte:** Nettoyage permanent; partiellement arrêt du four



Valeurs indicatives pour l'entrée

Limites de l'alimentation totale (farine crue et combustibles)

(Base: clinker)

Cl < 0.03 % → Cas normal, pas de problèmes

> 0.05 % → Forte accumulation
dépendent du cycle du soufre

SO₃ < 0.5 % → Cas normal, pas de problèmes

> 1.25 % → Forte accumulation

K₂O < 1.0 % → Cas normal, pas de problèmes

> 1.5 % → Problèmes d'accumulation, en fonction du
rapport molaire alcalin / soufre

Na₂O

Peu volatil

→ Aucun problème dû à la recirculation de Na₂O



6

**Remplacement du charbon
par coke de pétrole (petcoke)
ou par pneus**



Influence des combustibles sur le rapport Alk / S

Remplacement partiel du charbon par pneus ou par coke de pétrole (petcoke)

Four avec préchauffeur; Consommation de chaleur: 3.5 [MJ/kg Cl_i]

	CV [MJ/kg]	K ₂ O [%]	Na ₂ O [%]	SO ₃ [%]
Farine crue		0.40	0.10	0.50
Charbon	28.0	2.30	0.70	2.00
Petcoke	30.0	0.50	0.10	10.00
Pneu	28.0	0.07	0.03	2.50

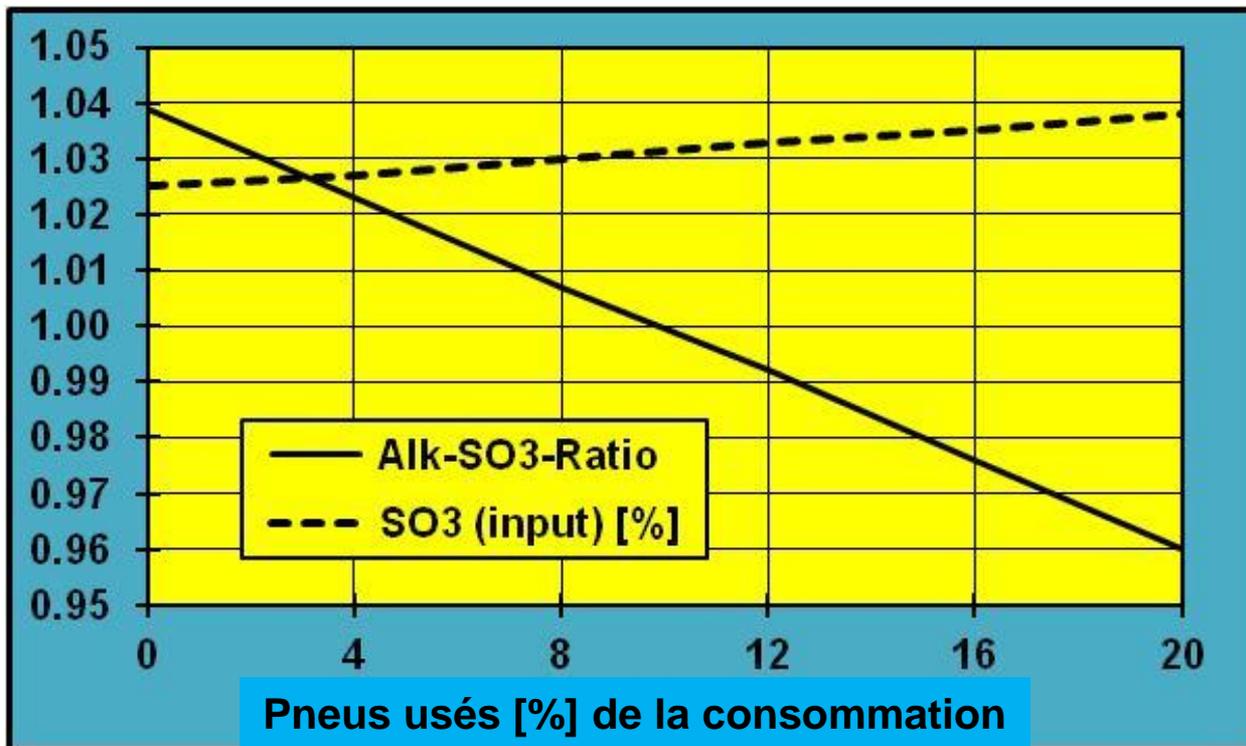
Cl négligeable



Influence of Alternative Fuels on Alk/S-Ratio

Exemple n°1; Pneus usés

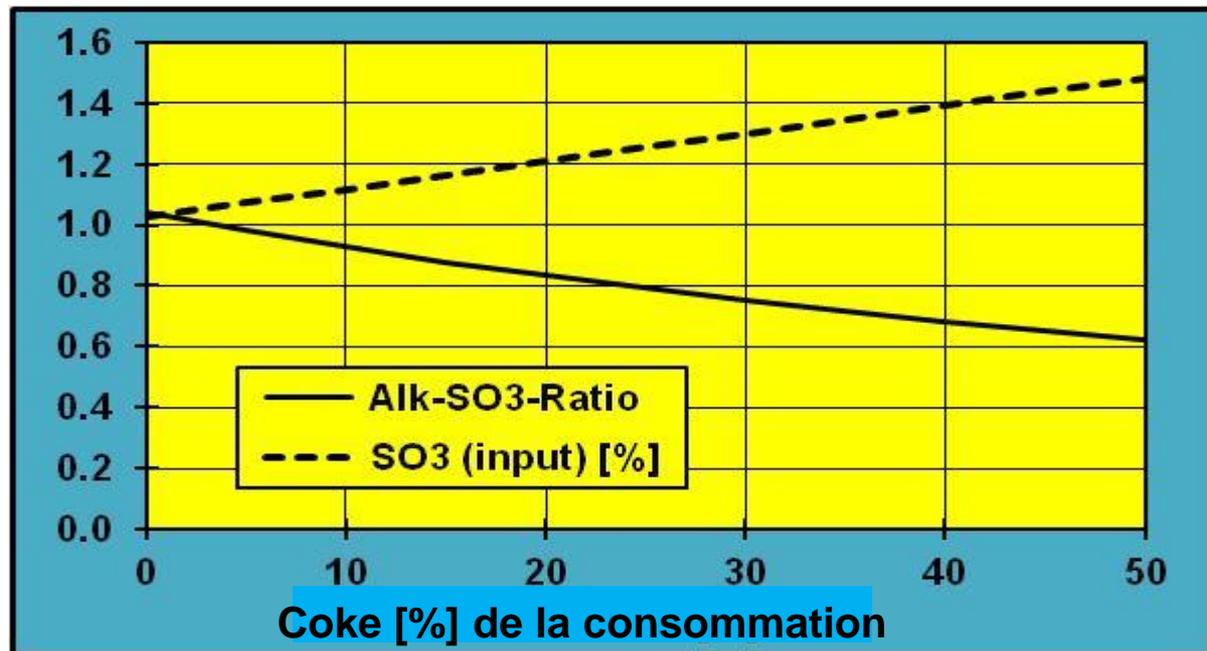
- Aucun changement significatif du rapport Alk-SO₃ et de l'alimentation de soufre
- On ne peut pas attendre à une influence sur les cycles de soufre s'il y a suffisamment d'oxygène dans la zone à l'entrée du four.



Influence of Alternative Fuels on Alk/S-Ratio

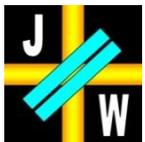
Exemple n°2: Coke de pétrole

- Changement significatif du rapport Alk-SO₃ → Sur-sulfatation
- Augmentation de la volatilité du soufre avec augmentation de la quantité de coke de pétrole
- L'apport de plus de 15 à 20 [%] de coke de pétrole provoque des problèmes sévères dans le four
- Contre-attaques: Limitation du pétrole; Correction de la farine crue



7

**Exemple
Combustion de plastique
dans un four**



Exemple: Combustion du plastique



Waltisberg Consulting

Input of Alternative Fuel

Preheater Kiln without Bypass

The **total Chlorine Input** into a Kiln without CI-Bypass shall not exceed a defined Limit
Calculation: Possible Replacement of Fossil by Alternative Fuel(s)

KILN

Heat Consumption of Kiln	3.32	[MJ/kg Clinker]	
Raw Meal/Clinker Factor	1.57	[--]	Normal 1.60

MAXIMUM CHLORINE INTO KILN SYSTEM

Total Chlorine Input Limit	200	[g/t Clinker]	between 300 and 500 [g/t Clinker]
----------------------------	-----	---------------	-----------------------------------

CHLORINE IN RAW MATERIAL

Cl Content in Raw Meal	50	[ppm]	normal: 0 < content < 200 [ppm]
------------------------	----	-------	---------------------------------

CHLORINE IN FOSSILE FUEL(S)

Fossil Fuel(s)			
- Cl Content	100	[ppm]	
- Calorific Value	29.5	[MJ/kg Fuel]	If Value < 1 --> No Cl from fossil Fuels

CHLORINE IN ALTERNATIVE FUEL (AF)

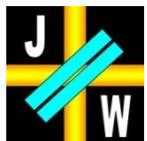
Alternative Fuel(s)			
- Cl Content	8000	[ppm]	between 5000 and 10'000 [ppm]
- Calorific Value	12.0	[MJ/kg AF]	

MAXIMUM PORTION OF ALTERNATIVE FUEL(S)

- AF [%] of total Heat Input	4.99	[%]	[%] of heat input
- Mass of Fossil Fuel(s)	0.1069	[kg/kg Clinker]	
- Mass of Alternative Fuel(s)	0.0138	[kg/kg Clinker]	

Hypothèse conservatrice
à cause du soufre

Entrée calculée: 5.0 [%]
2800 [t Cl / jour]
~ 1,6 [t Plastique/ h]



Waltisberg Consulting

Combustion du plastique: Rapport Alk/S



Waltisberg Consulting

Input of Alternative Fuel

Preheater Kiln

Calculation: Influence of an Alternative Fuel
Base: 100 [%] Fossil Mixture

KILN

Heat Consumption of Kiln	3.32
Raw Meal/Clinker Factor	1.57

[MJ/kg Clinker]

[---] Normal 1.50 - 1.60

DEFINITION OF RAW MATERIAL

- K ₂ O	0.42
- Na ₂ O	0.16
- SO ₃	0.41
- Cl	0.005

Alimentation: 1.3 [t/h]
→ 4.0 [%]

DEFINITION OF FOSSIL FUELS

- Quantity	96.0	
- Caloric Value	29.5	
- K ₂ O	1.23	
- Na ₂ O	0.31	
- SO ₃	1.76	
- Cl	0.01	

[%] (without Alternative Fuel; Sum = 100 [%])

[MJ/kg]

[%]

[%]

[%]

[%]

DEFINITION OF ALTERNATIVE FUEL

- Quantity	4.0
- Caloric Value	12.0
- K ₂ O	0.06
- Na ₂ O	0.00
- SO ₃	0.21
- Cl	0.80

[%]

[MJ/kg]

[%]

[%]

[%]

[%]

Changement de rapport
non essentiel

ALKALI-SO₃-RATIO

w/o AF	With AF
1.233	1.222

[---]



Waltisberg
Consulting

Combustion plastique - Volatilité

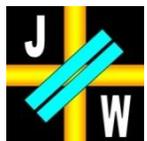
$$\varphi = 1 - \frac{C_{\text{Cli}}}{C_{\text{HM}}} \quad C_{\text{Cli}} = C_{\text{Input}}$$

Sans plastic:

■ Chlore:	0.009 [%] Entrée	(calcul)
	0.42 [%] Farine chauffée	(mesure)
	0.979 Volatilité	
■ Soufre (SO ₃):	0.842 [%] Entrée	(calcul)
	1.53 [%] Farine chauffée	(mesure)
	0.450 Volatilité	

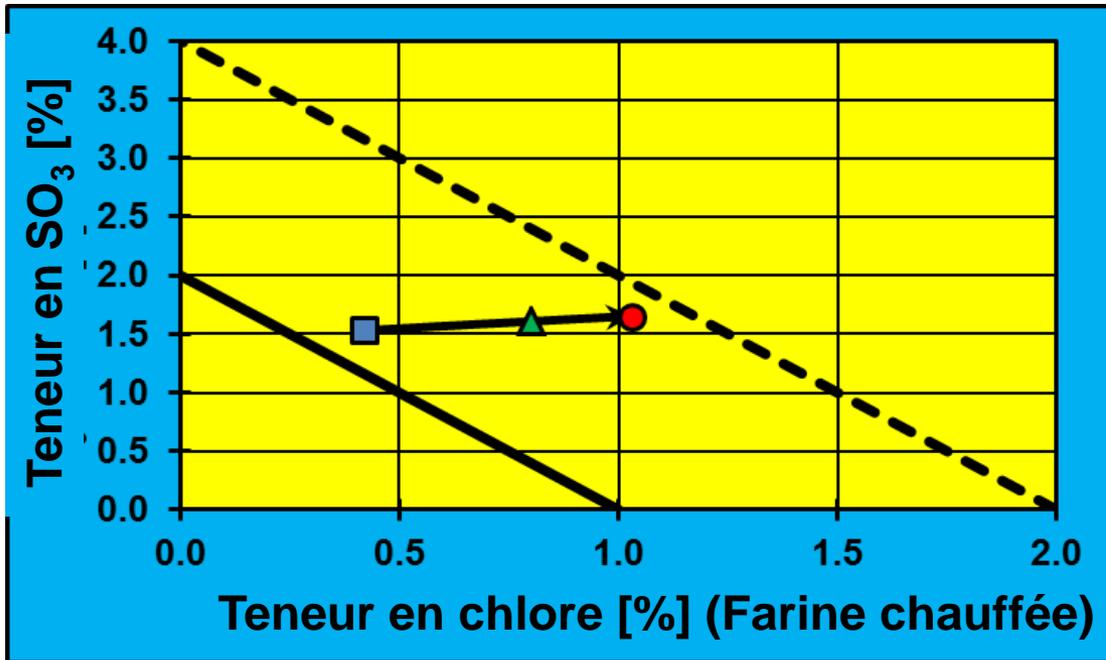
Avec plastic:

■ Chlore:	0.018 [%] Entrée	(calcul)
	1.03 [%] Farine chauffée	(mesure)
	0.983 Volatilité	
■ Soufre (SO ₃):	0.836 [%] Entrée	(calcul)
	1.65 [%] Farine chauffée	(mesure)
	0.507 Volatilité	



Combustion plastique

Changements dans la farine chauffée

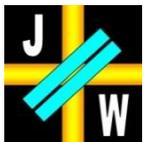


Bleu: sans plastique
Rouge: avec plastique
~ 0,8 [%] CI (exemple calculé)
Vert: avec du plastique
<0,5 [%] CI

Information de l'usine:

Sans plastique: faible tendance à l'accumulation; Nettoyage tous les deux / trois jours

Avec le plastique: une tendance plus importante à l'accumulation;
Point rouge: nettoyage au moins tous les période de travail (8 [h])



Combustion plastique

Changements dans la farine chauffée

- **Contre-réaction:**

Essai avec du plastique de teneur en Cl < 0,5 [%]
Moins d'accumulation; Opération acceptable
Aucune enquête détaillée disponible

- **Quantité calculée:** 1.3 [t plastique/h]

Production: 2'800 [t/jour] (116.7 [t/h])

- **Cl avec plastique:**

Avec 0.8 [%] dans le plastique → 178 [gCl/t clinker]

Avec 0.5 [%] dans le plastique → 145 [gCl/t de clinker]

