Supporting document 1

Articles on clogging





VERLAG UND SCHRIFTLEITUNG: BAUVERLAG GMBH., WIESBADEN, KLEINE WILHELMSTRASSE 7 TELEFON: SA.-NR. 39515, FERNSCHREIBER: 04-186792, HERAUSGEBER: MICHAEL SCHIRMER, WIESBADEN

# Reaktionen im Bereich der Ofengase\*)

Kreisläufe flüchtiger Stoffe, Ansätze, Beseitigen von Ringen

Reactions associated with the kiln gases Cyclic processes of volatile substances, coatings, removal of rings

Dok.-Nr. -8162 Polycius A. G

- Dehumenter Literatur-Character

Les réactions dans les gaz du four Les circuits de matières volatiles, croûtages, enlèvement d'anneaux

#### Von F. W. Locher, S. Sprung und D. Opitz, Forschungsinstitut der Zementindustrie, Düsseldorf

#### 1. Einleitung

Der Gasstrom im Zementofen, der dem Brenngutstrom entgegenläuft, enthält außer Brenngutstaub im wesentlichen Alkali-, Schwefel-, Chlorid- und Fluoridverbindungen, die aus verdampften und dissoziierten Bestandteilen des Brennguts und des Brennstoffs durch Reaktion vorwiegend im Ofengas entstanden sind. Reagieren sie mit dem Brenngut oder werden sie in den kälteren Bereichen des Ofens, im Vorwärmer oder in nachgeschalteten Trocknungsanlagen auf dem Brenngut niedergeschlagen, so bilden sie einen "inneren Kreislauf". Werden sie dagegen in den Gasreinigungsanlagen abgeschieden und dann dem Rohstoffgemisch wieder zugesetzt, so entsteht ein geschlossener "äußerer Kreislauf". Der äußere Kreislauf ist unterbrochen, wenn sie mit dem abgeschiedenen Staub verworfen oder mit dem Reingas emittiert werden.

Durch die Kreisläufe werden die betreffenden Bestandteile im Brenngut angereichert. Infolgedessen erhöht sich auch ihre Konzentration im Zementklinker, im Grenzfall auf den Wert, der sich aus der Zusammensetzung des Rohstoffgemisches ohne Verdampfungsverluste errechnen läßt. Die Anreicherung im Brenngut kann dessen Verhalten im Zementofen, insbesondere seine Haftfähigkeit und seine Schmelzeigenschaften, wesentlich verändern und somit zur Bildung unerwünschter Ansätze beitragen. Außerdem ist auch mit einer unmittelbaren Reaktion zwischen den Bestandteilen des Ofengases und dem festen Brenngut zu rechnen, die ebenfalls Ansatzund Ringbildung hervorrufen kann.

ZEMENT-KALK-GIPS - Nr. 1/1972

Die Reaktionen im Ofengas sowie zwischen Ofengas und Brenngut beeinflussen in entscheidendem Maß auch die Emission gasförmiger Verbindungen. Je größer der Anteil ist, der infolge der Reaktionen im Brenngut verbleibt, um so weniger wird emittiert.

Der vorliegende Bericht befaßt sich zunächst mit den Kreisläufen der Alkali-, Schwefel-, Chlorid- und Fluoridverbindungen und geht dabei auch auf die Emission dieser Stoffe ein. Im Anschluß daran werden die Auswirkungen auf den Ofenbetrieb, insbesondere ihre Bedeutung für die Ansatz- und Ringbildung behandelt sowie Maßnahmen zur Verminderung oder Beseitigung von Betriebsstörungen erörtert.

#### 2. Kreisläufe

#### 2.1 Staub

Der Staubgehalt der Ofengase spielt insbesondere dann eine entscheidende Rolle, wenn die Anreicherung der flüchtigen Bestandteile im Ofen und im Vorwärmer durch Eingriffe in deren inneren und äußeren Kreislauf vermindert werden soll. Der innere Kreislauf kann z.B. durch einen Gas-Beipaß herabgesetzt werden, der den Vorwärmer umgeht und den abgesaugten Teilstrom des Ofengases unmittelbar einer besonderen Gasreinigungsanlage zuführt. Die in dem Teilgasstrom enthaltenen kondensierten flüchtigen Bestandteile werden zusammen mit dem Brenngutstaub abgeschieden und anschließend abgeführt. Der äußere Kreislauf kann dadurch unterbunden werden, daß der Staub, in dem die flüchtigen Bestandteile angereichert sind, nach Durchgang des Ofengases durch den Vorwärmer und gegebenenfalls durch die Trocknungs- oder Mahltrocknungsanlage abgeschieden und abgeführt wird.

<sup>\*)</sup> Generalbericht Fachbereich IV, VDZ-Kongreß '71 Verfahrenstechnik der Zementherstellung, Düsseldorf (28. 9. – 1. 10. 1971)

Die Wirksamkeit dieser Maßnahmen und insbesondere ihre Wirtschaftlichkeit verschlechtern sich in starkem Maß mit zunehmendem Rohmehlanteil im Staub, da dann bei gleichbleibender Menge an abzuscheidenden flüchtigen Bestandteilen die insgesamt abzuscheidende Staubmenge steigt. Maßgeblich für die Wirksamkeit von Eingriffen in den inneren oder äußeren Kreislauf sind daher Menge und Zusammensetzung des Staubs im Rohgas vor der Gasreinigungsanlage, wenn der abgeschiedene Staub abgeführt werden soll, oder der Staubgehalt im Ofengas vor Eintritt in den Vorwärmer, wenn eine Beipaß-Anlage betrieben werden soll.

Über Menge und Zusammensetzung des Staubs im Rohgas von Öfen mit Mehl- und Rostvorwärmer nach dem Verlassen der Vorwärmer geben Messungen Aufschluß, die vom Forschungsinstitut der Zementindustrie an verschiedenen Ofenanlagen ausgeführt worden sind. Danach beträgt der auf die Klinkerproduktion bezogene Staubgehalt im Rohgas bei Öfen mit Mehlvorwärmer je nach Wirkungsgrad der Zyklone der obersten Wärmetauscherstufe 48 bis 117 g/kg Kl, bei Öfen mit Rostvorwärmer je nach Durchlässigkeit des Pelletbetts 1 bis 20 g/kg Kl. Bei den Öfen mit Rostvorwärmer werden außerdem in den Zyklonen der Zwischengasentstaubung Staubmengen von 5 bis 18 g/kg Kl abgeschieden. Im Rohgas aus Naßöfen mit Einbauten können Staubmengen wie bei Öfen mit Mehlvorwärmer vorkommen. Ihrer Herkunft entsprechend unterscheiden sich die Stäube auch in ihrer Zusammensetzung. Nach Untersuchungen von S. Sprung 1) liegt der Gehalt an flüchtigen Verbindungen im Rohgasstaub aus Öfen mit Mehlvorwärmer nur zwischen 1 und 2 %, aus Öfen mit Rostvorwärmer jedoch zwischen 22 und 78 %. Die entsprechenden Gehalte in den Stäuben aus der Zwischengasentstaubung liegen im allgemeinen unter diesen zuletzt genannten Werten.

Für Eingriffe in den inneren Kreislauf flüchtiger Bestandteile durch einen Beipaß ist der Staubgehalt im Ofengas vor Eintritt in den Vorwärmer von Bedeutung. Im Rahmen einer Berechnung des thermischen Wirkungsgrads von Mehlvorwärmern hat R. Frankenberger<sup>2</sup>) den Staubgehalt auf 500 bis 1 500 g/kg Kl geschätzt. Messungen, die H. Ritzmann<sup>3</sup>) bei 4 Ofenanlagen in der Abgasleitung zur untersten Doppelzyklonstufe ausführte, ergaben bei einem Entsäuerungsgrad des Staubs von etwa 90 % Staubgehalte von 800 bis 1050 g/kg Kl, die demnach mit den Schätzwerten von Frankenberger gut übereinstimmen. Diese Werte entsprechen einem Staubgehalt von 530 bis 700 g je Nm³ Abgas, wenn eine spezifische Abgasmenge von 1,5 Nm3/kg Kl zugrunde gelegt wird. Die in den Korreferaten von H. Herchenbach sowie von W. Bonn und U. Bosshard beschriebenen Messungen in der Einlaufkammer oberhalb der Ofenachse ergaben wesentlich niedrigere Werte zwischen 20 und 200 g/Nm<sup>3</sup>. oder, auf die Klinkermengen bezogen, zwischen 30 und 300 g/kg Kl. Mit höheren Staubgehalten ist nach Herchenbach nur dann zu rechnen, wenn das Brenngut vor Eintritt in den Ofen erneut vom Abgasstrom erfaßt und wieder in die Abgasleitung mitgerissen wird. Das wird häufig dann beobachtet, wenn sich auf der Einlaufrutsche ein Ansatz gebildet hat, der den Brenngutstrom aufwirbelt. Ähnliche Messungen bei Öfen mit Rostvorwärmer liegen noch nicht vor, es ist jedoch zu erwarten, daß die Staubbelastung wegen der Verformung des Brennguts zu Pellets geringer ist.

Zusammenfassend läßt sich demnach feststellen, daß bei Öfen mit Mehlvorwärmer die Staubbeladung des Gases sowohl vor als auch nach dem Vorwärmer größer und demnach die Wirksamkeit eines Eingriffs in den Kreislauf flüchtiger Bestandteile geringer ist als bei Öfen mit Rostvorwärmer. Die bisher vorliegenden Meßwerte und Erfahrungen lassen es jedoch noch nicht zu, allgemeingültige Richtlinien für den Einbau einer wirksamen Beipaß-Gasabsaugung aufzustellen. Sie ist dort anzubringen, wo die durch Versuche zu ermittelnde geringste Belastung des Gasstroms mit Brenngutstaub vorliegt. Bei künftigen Untersuchungen wird es daher in erster Linie darauf ankommen, die Verteilung von Menge und Zusammensetzung des Staubs über den Querschnitt des Abgasstroms am Ofeneinlauf zu ermitteln.

#### 2.2 Alkalien

Der Alkaligehalt mitteleuropäischer Zementrohmehle ohne Zugabe von Ofenstaub liegt im Bereich zwischen etwa 0,5 und 2,0 Gew.-<sup>0</sup>/<sub>0</sub> für das Kaliumoxyd und zwischen etwa 0,05 und 0,6 Gew.-<sup>0</sup>/<sub>0</sub> für das Natriumoxyd. Das Gewichtsverhältnis Natriumoxyd/Kaliumoxyd beträgt zwischen 1/3 und 1/10, d. h. Kaliumoxyd ist stets im Überschuß vorhanden. In anderen Ländern, z. B. in den USA, kann der Gehalt an Natriumoxyd gleich groß sein wie der Gehalt an Kaliumoxyd oder diesen sogar noch übersteigen.

In den Rohstoffen liegen die Alkalien vorwiegend in den Tonmineralen, im Glimmer und in den Feldspäten vor. Von untergeordneter Bedeutung sind im allgemeinen die im Kalkstein in Form von Salzen enthaltenen sowie die mit dem Heizöl zugeführten Alkalimengen. Steinkohlen können je nach Herkunft und Aschegehalt zwischen 0,8 und 4 Gew.-<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Alkalien (Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O) enthalten.

Beim Erhitzen verdampfen die Alkalien, und zwar das Kaliumoxyd in stärkerem Maß als das Natriumoxyd. Nach C. Goes <sup>4</sup>) beginnt die Verdampfung beim Glimmer und insbesondere bei dem glimmerähnlichen Tonmineral Illit bei niedrigeren Temperaturen als beim Feldspat. Das Entweichen der Alkalidämpfe aus dem Klinker wird durch die Schmelze behindert, die die Porosität der Granalien herabsetzt und infolgedessen den Diffusionswiderstand erhöht. Daher wird im allgemeinen durch Zusätzedie wie z. B. das Eisenoxyd die Bildung der Schmelze erleichtern, das Verdampfen der Alkalien gehemmt. Die Flüchtigkeit der Alkalien wird außerdem durch Sulfate oder andere Schwefelverbindungen im Rohmehl sowie durch Schwefeldioxyd im Ofengas herabgesetzt.

Die Alkalien verdampfen in verstärktem Maß, wenn das Ofengas Wasserdampf enthält, da sich dann anscheinend Alkalihydroxyd bildet <sup>5</sup>), das bei Temperaturen über 1200 °C schon einen Dampfdruck von mehr als 200 Torr aufweist <sup>6</sup>). Aus diesem Grund hat K. Brachthäuser <sup>7</sup>) vorgeschlagen, in den Klinkerkühler bei verminderter Kühlluftmenge Wasser einzudüsen, das nach dem Verdampfen mit der Sekundärluft in den Ofen gelangt und den Wasserdampfgehalt des Ofengases erhöht.

Die Alkaliverdampfung wird außerdem durch Zusatz von Chloriden zum Brenngut gefördert<sup>8,9,10</sup>), da sich dann schon im Brenngut Alkalichloride bilden, die bei Temperaturen über 1000 °C nach den Alkalihydroxyden den höchsten Dampfdruck aller beim Brennen von Zementklinker vorkommenden Alkaliverbindungen besitzen <sup>6</sup>). Darüber hinaus ist auch aufgrund der Gibbsschen freien Bildungsenthalpien <sup>11</sup>) für Alkalichloride mit einer verstärkten Dissoziation bei Temperaturen über 1200 °C zu rechnen.

Im heißen Ofengas liegen die aus dem Brenngut entweichenden Alkaliverbindungen dampfförmig sowohl in dissoziierter als auch in nichtdissoziierter Form vor. Die dissoziierten Alkalien reagieren in kälteren Ofenbereichen unter oxydierenden Bedingungen mit dem ebenfalls im Ofengas vorhandenen Schwefeldioxyd, Kohlendioxyd und Chlorid und bilden Alkalisulfate, -carbonate und -chloride. Die Sulfate entstehen bevorzugt und schon bei hohen Gastemperaturen, da ihre Bildungsenthalpien größer und ihre Dissoziationsdrücke niedriger sind als die der Carbonate und Chloride<sup>12</sup>). Die Alkalicarbonate und -chloride bilden sich daher erst, wenn praktisch kein Schwefeldioxyd mehr zur Verfügung steht und die Gastemperatur auf Werte unter etwa 1200 °C gesunken ist. Die Dämpfe der Alkaliverbindungen kondensieren in weniger heißen Ofenzonen vorwiegend auf dem kälteren Brenngut, und zwar zuerst die Alkalisulfate, bei niedrigerer Temperatur die Alkalicarbonate und zuletzt die Alkalichloride. Die Kondensationsbereiche verschieben sich jedoch, wenn sich die Temperaturverteilung im Ofen ändert, sie können daher durch die Entnahme von Stichproben nur unvollkommen erfaßt werden. Als Folge der Kondensationen können sich die Alkalisalze örtlich anreichern und Salzschmelzen bilden, die die Brenngutteilchen verkitten und dadurch Ansätze hervorrufen. Bevorzugte Orte, an denen solche Kondensationen auftreten, sind der Bereich am Ofeneinlauf, die unterste Stufe eines Mehlvorwärmers und die Heißkammer eines Rostvorwärmers.

Die auf dem Brenngut kondensierten Alkaliverbindungen durchlaufen erneut den Ofen und bilden auf diese Weise einen inneren Kreislauf<sup>4, 13</sup>). Da die Alkalisulfate weniger flüchtig sind, verdampfen sie in der Sinterzone praktisch nicht mehr und verlassen den Ofen mit dem Klinker. Die flüchtigeren Alkalicarbonate und -chloride verdampfen jedoch erneut und treten wieder in den inneren Kreislauf ein. Einen geschlossenen äußeren Kreislauf bilden die Alkalimengen, die die Ofenanlage mit dem Ofenstaub verlassen, in der Gasreinigungsanlage abgeschieden und mit dem Rohmehl vermischt dem Ofen wieder aufgegeben werden.

Nach P. Weber<sup>14</sup>) ergibt sich die Menge der aus dem Brenngut verdampften Alkalien aus der Differenz zwischen den Alkaligehalten im Brenngut am Ofeneinlauf und im Klinker. Die Größe des inneren Kreislaufs wird nach Weber durch den "Kreislauffaktor" gekennzeichnet, der das Gewichtsverhältnis des Alkaligehalts im Brenngut am Ofeneinlauf zum Alkaligehalt im ofenfertigen Rohmehl vor Aufgabe in den Vorwärmer angibt. Er liegt nach Messungen von P. Weber<sup>14</sup>) und von V. J. Viktorenkov und B. V. Volkonskij<sup>15</sup>) bei Öfen mit Mehlvorwärmer zwischen 1,5 und 3,1, bei Öfen mit Rostvorwärmer zwischen 1,0 und 1,8. Demnach wäre der innere Alkalikreislauf bei Öfen mit Mehlvorwärmer im Mittel größer als bei Öfen mit Rostvorwärmer.

Diese Schlußfolgerung trifft jedoch nicht ohne weiteres zu. Mit dem Kreislauffaktor werden nämlich nur die Alkalimengen erfaßt, die den Drehofen mit dem Ofengas verlassen, im Vorwärmer auf dem Brenngut kondensieren und dessen Alkaligehalt erhöhen. Der Kreislauffaktor kennzeichnet daher nur den Kreislauf zwischen Ofen und Vorwärmer, nicht aber den Kreislauf im Drehofen, der für die Ansatz- und Ringbildung von Bedeutung ist. Aus dem gleichen Grund gibt auch die Differenz zwischen dem Alkaligehalt im Brenngut am Ofeneinlauf und im Klinker nicht die Gesamtmenge an verdampften Alkalien an, denn die Alkalien, die in der Sinterzone verdampfen, sich aber vor dem Verlassen des Ofens schon wieder auf dem Brenngut niederschlagen, wirken sich auf den Alkaligehalt des Brennguts am Ofeneinlauf nicht mehr aus.

Weiteren Aufschluß über den Alkalikreislauf geben die Bilanzmessungen von S. Sprung<sup>16</sup>), die inzwischen auf insgesamt 11 Öfen mit Mehlvorwärmer und 10 Öfen mit Rostvorwärmer erweitert worden sind. Bei diesen Untersuchungen wurde nachgewiesen, daß bei Alkaliüberschuß der Schwefel im Klinker ausschließlich als Alkalisulfat gebunden wird und daß der Klinker praktisch keine Alkalicarbonate und -chloride enthält. Der nicht als Alkalisulfat gebundene Anteil der Alkalien war bei Sintertemperatur Bestandteil der Klinkerschmelze. demnach für die Reaktion mit den Bestandteilen des Ofengases nicht verfügbar und daher auch nicht verdampft. Durch Subtraktion dieses im Klinker nicht als Sulfat gebundenen Alkalianteils von der im ofenfertigen Rohmehl enthaltenen Gesamtmenge an Alkalien ergibt sich der Alkalianteil, der mit den Bestandteilen des Ofengases reagieren konnte. Da diese Reaktionen zwar überwiegend, aber nicht ausschließlich im Gasstrom ablaufen, sondern auch unmittelbar am oder im Brenngut, stellt dieser Wert die obere Grenze für die Menge an verdampften Alkalien dar. Wenn die Gesamtmenge der im Kreislauf geführten Alkalien als Sulfat vorliegt, das beim Durchgang durch die Sinterzone praktisch nicht mehr verdampft, gibt dieser Wert nach Abzug der im Rohgasund gegebenenfalls im Zwischengas- und Beipaß-Staub enthaltenen Alkalien die Höchstmenge an Alkalien an, die im Gleichgewicht den inneren Kreislauf bilden kann. Enthält das Brenngut jedoch Alkalichlorid, das in der Sinterzone weitgehend verdampft, so vergrößert sich der Alkalikreislauf etwa um die der Chloridmenge äquivalente Alkalimenge. Das ist insbesondere bei höheren Chloridgehalten zu berücksichtigen, die einen ständig anwachsenden Chloridkreislauf zur Folge haben (Abschnitt 2.4).

Die auf diese Weise an 11 Öfen mit Mehlvorwärmer und 10 Öfen mit Rostvorwärmer ermittelten Werte sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Bei den Untersuchungen, die diesen Werten zugrunde liegen, wurde besonderer Wert auf zuverlässige Mengenmessungen, die Entnahme repräsentativer Proben und sehr genaue chemische Analysen gelegt, um sicher zu stellen, daß die Fehlbeträge der betreffenden Stoffbilanzen 10 %, bezogen auf die Bilanzsumme, in keinem Fall überstiegen.

#### TABELLE 1

Umfang der Reaktion zwischen den Alkalien des Brenngutes mit den Bestandteilen des Ofengases sowie Größe des inneren Alkalikreislaufs

Alkalimenge ( $Na_20 + K_20$ ), berechnet als $K_20$								
	mit den Be des Ofengase	estandteilen es umgesetzt	im inneren Kreislauf, höchstens					
in Gew9/o in g  kg Kl der Alkalimenge im Ofenmehl		in g/kg K′	in Gew°lo der Alkalimenge im Ofenmehl					
11 Öfen mit Mehlvorwärme <del>r</del>	4,7 17,3	38 79	3,9 16,2	33 74				
10 Öfen mit Rostvorwärmer	7,5 18,4	34 95	2,6 14,8	11 88				

Aus den Werten der Tabelle 1 geht hervor, daß sich die beiden Ofensysteme weder im Umfang der Reaktion zwischen den Alkalien des Brennguts und dem Ofengas noch in der Größe des inneren Kreislaufs unterscheiden, d. h. daß die Alkaliverdampfung in der Sinterzone des Drehofens und das "Alkalirückhaltevermögen" der Vorwärmer bei beiden Ofensystemen nicht grundsätzlich verschieden ist. Der innere Kreislauf von Rostvorwärmeröfen wird jedoch um so kleiner, je besser die Durchlässigkeit des Rostbettes ist.

Wesentliche Unterschiede ergeben sich beim äußeren Kreislauf, d. h. bei den Alkalimengen, die sich aus dem Ofensystem abführen lassen. Einen Überblick geben die in Tabelle 2 zusammengestellten Werte der Alkalibilanzen der beiden Ofensysteme. Die im Klinker gebundenen Alkalimengen sind mit im Mittel etwa 14 und 15 g/kg Kl ungefähr gleich groß. Da jedoch bei den Öfen mit Rostvorwärmer die Alkalizufuhr mit dem Rohstoff im Mittel größer ist, ist der prozentuale Anteil an der Bilanzsumme niedriger. Mit dem E-Filterstaub werden bei beiden Ofensystemen etwa gleich große Alkalimengen von im Mittel 0,9 bzw. 1,3 g/kg Kl abgeführt, jedoch beim Ofen mit Mehlvorwärmer mit Staubmengen von 48 bis 117 g/kg Kl gegenüber 1 bis 20 g/kg Kl beim Ofen mit Rostvorwärmer. Beim Rostvorwärmer ist es außerdem möglich, mit dem Zwischengasstaub weitere Alkalimengen von im Mittel 1,0 g/kg Kl auszuscheiden. Ähnliche Werte ergeben sich auch nach P. Weber 14), wenn man die verhältnismäßig hohen Bilanzfehlbeträge, für die keine Begründung angegeben wird, den abgeschiedenen Stäuben

TABELLE 2 Alkalien im Zementklinker und in den Ofenstäuben

	Alkalien (Na <sub>2</sub> 0+ $K_2$ 0), ber. als $K_2$ 0						
	in g <sub>i</sub>	lkg Kl	in der Bilan	°I₀ zsumme			
	Grenz= werte	Mittel= wert	Grenz= werte	Mittel= wert			
<u>11 Öfen mit Mehlvorwärmer</u>							
Klinker	8,3 20,5	13,8	88 95	93			
E–Filterstaub 48 117 g/kg kl Beipass–Staub (1 Ofen) 0,5 g/kg kl	0,5 2,2 (0,2)	0,9	4 9 (1)	в			
<u>10 Öfen mit Rostvorwärmer</u>							
Klinker	11,4 20,5	15,3	64 93	82			
E-Filterstaub 1 20 g/kgKl	0,2 3,3	7,3	1	7			
Zwischengasstaub 5 18 g/kg kl Beipass–Staub (2 Öfen) i.M. 11 g/kg kl	0,3 2,9 2,3 6,9	1,0 4,6	29 1021	4 15			

zurechnet. Die Wirksamkeit einer Beipaß-Anlage ist bei den bisher untersuchten 2 Öfen mit Rostvorwärmer größer als bei 1 Ofen mit Mehlvorwärmer. Für ein endgültiges Urteil reicht jedoch die Zahl der bisher untersuchten Öfen noch nicht aus. Nähere Angaben über eine der auch in dieser Aufstellung berücksichtigten Anlagen sind in dem Korreferat von H. Ihlefeldt enthalten.

#### 2.3 Schwefel

In den Zementrohstoffen liegt der Schwefel überwiegend als Sulfat und Sulfid, in den Brennstoffen auch in organischer Bindung vor. Beim Erhitzen auf Temperaturen über 1000 °C und bei Luftüberschuß bildet sich daraus Schwefeldioxyd, das in das Ofengas übergeht.

Die schon im Abschnitt 2.2 angeführten Untersuchungen an 21 deutschen Zementöfen ergaben im Rohmehl, das z.T. zurückgeführten Rohgasstaub enthielt, Schwefelgehalte von etwa 0,5 bis 11 g  $SO_3/kg$  Kl. Mit dem Brennstoff wurden bei Verwendung besonders schwefelreichen Heizöls Schwefelmengen von höchstens 6 g  $SO_3/kg$  Kl eingebracht. Das Erdgas, das bei einigen untersuchten Ofenanlagen als Brennstoff verwendet wurde, enthielt keinen Schwefel. Aus Gründen der Zementqualität war es dann erforderlich, den Schwefelgehalt des Rohmehls durch Zusatz von Calciumsulfat zu erhöhen.

Das beim Brennen entstehende Schwefeldioxyd reagiert in erster Linie mit den verdampften Alkalien, aber auch mit den noch im Brenngut in fester Form vorhandenen Alkalien unter Bildung von Alkalisulfat. Aus den Untersuchungen von S. Sprung<sup>16</sup>) sowie aus den Messungen von H. Ritzmann<sup>17</sup>) geht hervor daß das Schwefeldioxyd außerdem in Gegenwart von Sauerstoff vom Calciumcarbonat des Brenngutes sowie von dem daraus beim Brennen entstehenden Calciumoxyd in Form von Calciumsulfat gebunden wird. Die Reaktion mit Calciumcarbonat läuft nach Untersuchungen von B. Lünser und H. Hohmann<sup>18</sup>) auch an austrocknenden Rohmehlpellets sowie insbesondere in Mahltrocknungsanlagen ab, wo durch die Zerkleinerung ständig neue reaktionsfähige Oberflächen entstehen. Das geht sowohl aus dem Korreferat von H. Hatano als auch aus den Veröffentlichungen von H. Hohmann und H. Huckauf<sup>19, 20</sup>) hervor. Dabei spielt auch die fördernde Wirkung des Wasserdampfs eine wesentliche Rolle <sup>16</sup>, <sup>19</sup>, <sup>20</sup>). Durch die Reaktionen des Schwefeldioxyds mit den Alkalien, mit Calciumoxyd und Calciumcarbonat im Ofen, im Vorwärmer sowie beim Mahlen und Trocknen entstehen Schwefelkreisläufe.

Der innere Schwefelkreislauf wird bei Alkaliüberschuß in erster Linie durch die Reaktion mit den Alkalien verursacht, die praktisch ausschließlich im Drehofen abläuft. Die dabei entstehenden Alkalisulfate werden, soweit sie dampfförmig vorliegen, vorwiegend noch im Drehofen, z.T. aber auch in den Vorwärmern auf dem Brenngut niedergeschlagen, durchlaufen erneut den Ofen und die Sinterzone und verlassen dann mit dem Klinker den Ofen. Die Reaktion des Schwefeldioxyds mit dem Calciumoxyd läuft vorwiegend im Ofen, die Reaktion mit dem Calciumcarbonat auch im Vorwärmer und insbesondere in den Trocknungsanlagen oder im Verdampfungskühler ab. Das dabei gebildete Calciumsulfat wird dann in der Sinterzone wieder unter Bildung von Schwefeldioxyd zersetzt. Bei hohen Schwefeldioxydgehalten im Ofengas, die dann auftreten, wenn der Alkaligehalt des Brennguts nicht ausreicht, um die gesamte eingebrachte Schwefelmenge als Alkalisulfat zu binden, können auch Calciumsulfat oder andere daraus gebildete Sulfatverbindungen die Sinterzone unzersetzt durchlaufen.

Über die Größe des äußeren Schwefelkreislaufs und über die Möglichkeiten, ihn zu beeinflussen, geben die in Tabelle 3 zusammengestellten Ergebnisse der 21 Ofenuntersuchungen Aufschluß. Sie zeigen, daß sich bei den 10 Öfen mit Rostvorwärmer im E-Filter- und Zwischengasstaub trotz geringerer Staubmengen wesentlich größere Schwefelmengen (im Mittel 2,0 g/kg Kl) abführen lassen als bei den Öfen mit Mehlvorwärmer (im Mittel 0,6 g/kg Kl).

TABELLE 3 Schwefel im Zementklinker und in den Ofenstäuben, Emission von Schwefeldioxyd

	gebunde	gebundener Schwefel, ben als SO3				0 <sub>2</sub> nabgas
	in g   kg Kl		in % .der Bilanzsumme			in % der
	Grenz <b>-</b> werte	Mittel= wert	Grenz= werte	Mittel= in wert mg/Nm <sup>3</sup>		Bilanz = summe
<u>11 Öfen mit Mehlvorwärmer</u>					im Ro nach dem V 01200	hgas forwärmer 022
Klinker E-Filterstaub 48 117g/kg kl Beipass-Staub (70fen) 0,5 g/kg kl	2,9 13,4 0 1,8	6,7 . 0,6	67 94 1 13 (0,5)	84 7	im Rei mit Mahi odu Verdampfu 0 140	ingas itrockng. er ngskühler 02,5
<u>10 Öfen mit Rostvorwärmer</u> Klinker E-Filterstaub 1 20 g/kg Kl Zwischengasstaub 5 18 g/kg Kl Beipass-Staub (2 Öfen) i.M. 11 g/kg Kl	2,1 12,6 0,2 2,2 0,2 1,4 1,4 2,2	7,7 1,1 0,9 1,8	38 89 2 28 2 14 24 25	70 11 9 25	im Rei 0 480	ngas 012

Die Werte der beiden letzten Spalten von Tabelle 3 geben die jeweils über mehrere Stunden gemessene Emission von gasförmigem Schwefeldioxyd wieder. Danach kann der SO<sub>2</sub>-Gehalt im Rohgas von Öfen mit Mehlvorwärmer bis zu 1200 mg/Nm3 betragen. Er sinkt jedoch auf Werte bis max. 140 mg/Nm<sup>3</sup> ab, wenn das Abgas zum Trocknen der Rohstoffe verwendet oder zur Verbesserung der Staubabscheidung in einem Verdampfungskühler angefeuchtet wird. Dem entsprechen auch die Ergebnisse aller bisher ausgeführten Laboratoriums- und Betriebsmessungen 16, 19, 20) (s. auch das Korreferat von H. Hatano), bei denen sich übereinstimmend ergab, daß das im Rohgas eines Ofens mit Mehlvorwärmer enthaltene Schwefeldioxyd in der nachgeschalteten Mahltrocknungsanlage bis auf einen kleinen Rest vom Zementrohmehl gebunden wird.

Maßgeblich für die Verminderung der Schwefeldioxydkonzentration im Ofengas ist bei Alkaliüberschuß in erster Linie die Reaktion mit den Alkalien des Brennguts. Als Schwefeldioxyd kann mit dem Abgas höchstens nur der Anteil des in den Ofen eingebrachten Schwefels ausgetragen werden, der infolge einer nicht vollständig ablaufenden Reaktion nicht in Form von Alkalisulfat gebunden werden kann. Um Aufschluß über die Größe dieses Anteils zu erhalten, wurde in Bild 1 für die untersuchten Ofenanlagen die in Alkalisulfat umgesetzte Alkalimenge des Brennguts in Abhängigkeit von den gesamten Schwefeleinnahmen der Öfen aus Ofenmehl und Brennstoff jeweils in mol/kg Kl dargestellt. Vollständiger Umsatz des dem Ofen aufgegebenen Schwefels wird dann durch gleich große Alkali- und Schwefelmengen gekennzeichnet, dargestellt durch die gestrichelt gezeichnete Gerade. Die Abweichung der Meßpunkte von dieser Geraden ist nur gering. Das bedeutet, daß praktisch der gesamte Schwefel als Alkalisulfat gebunden wird.

Ę.

Die statistische Auswertung der Meßergebnisse ergab einen linearen Zusammenhang mit einem Korrelationskoeffizienten von 0,96. Die entsprechende ausgezogene Regressionsgerade weicht jedoch von der Geraden, die den vollständigen Umsatz angibt, etwas ab. Aus der Abweichung, die in erster Linie durch die Meßpunkte bei hohen Schwefeleinnahmen über 0,1 mol/kg Kl oder etwa 8 g SO<sub>3</sub>/kg Kl erzwungen wird, geht hervor, daß größere Schwefelmengen nicht mehr vollständig als Alkalisulfat gebunden werden können, weil entweder die Verweilzeit im Ofen nicht ausreicht oder der Alkaliüberschuß nicht mehr groß genug ist.

Aufgrund dieses Zusammenhangs zwischen Schwefeleinnahmen und verfügbarer Alkalimenge ist es möglich, bei Änderungen der Roh- und Brennstoffzusammensetzung die Auswirkung auf die SO<sub>2</sub>-Emission und bei Neuanlagen den im ungünstigsten Fall zu erwartenden SO<sub>2</sub>-Gehalt im Abgas abzuschätzen. Dazu wurde dem Bild 1





der Anteil der Schwefeleinnahmen entnommen, der im statistischen Mittel nicht mehr sicher als Alkalisulfat gebunden werden kann. Für verschiedene spezifische Abgasmengen zwischen 1,4 und 2,0 Nm³/kg Kl wurde daraus der SO<sub>2</sub>-Gehalt des Abgases berechnet und in Bild 2 in Abhängigkeit von den Schwefeleinnahmen dargestellt. Danach läßt sich die zu erwartende Schwefeldioxydkonzentration im Abgas nur aufgrund der mit den Roh- und Brennstoffen zugeführten Schwefelmengen abschätzen. Voraussetzung dafür ist jedoch, daß die für die Reaktion erforderlichen Alkalien immer im Überschuß zur Verfügung stehen, was aber bei den deutschen Rohstoffen praktisch immer der Fall ist. Als wesentliche Schlußfolgerung geht aus Bild 2 hervor, daß die Verwendung schwefelreicherer Brennstoffe sich überhaupt erst dann auf die SO2-Emission auswirken kann, wenn dadurch die gesamten Schwefeleinnahmen auf über 0,1 mol/kg Kl oder 8 g SO<sub>3</sub>/kg Kl ansteigen.



Bild 2: SO<sub>2</sub>-Emission von Zementöfen mit Mehlund Rostvorwärmer

#### 2.4 Chlorid

Der Chloridgehalt in den Rohmehlen der deutschen Zementindustrie liegt im allgemeinen zwischen etwa 0,01 und 0,1 Gew.- $^{0}/_{0}$ , sofern das Rohmehl keinen Ofenstaub enthält. Er kann jedoch auch in einer Lagerstätte stark schwanken und dann auf Werte über 0,3 Gew.- $^{0}/_{0}$  ansteigen. Die Brennstoffe Öl und Erdgas enthalten nur sehr wenig oder kein Chlorid. Der Chloridgehalt der Kohle liegt im allgemeinen zwischen 0,01 und 0,1 Gew.- $^{0}/_{0}$ , bei aschereichen Kohlen kann er jedoch nach G. Mussgnug<sup>21</sup>) auf Werte bis 0,4 Gew.- $^{0}/_{0}$  ansteigen.

Das beim Erhitzen des Brennguts und beim Verbrennen des Brennstoffs frei werdende Chlorid reagiert entweder noch im Brenngut oder nach dem Verdampfen im Ofengas mit den Alkalien unter Bildung von Alkalichlorid. Die bei hoher Temperatur dampfförmigen Alkalichloride kondensieren beim Abkühlen auf dem Brenngut vorwiegend im Bereich des Ofeneinlaufs und im Vorwärmer, da bei etwa 800 °C ihr Dampfdruck nahezu gleich Null ist. Über das Verhalten des Chlorids bei diesen Kreislaufvorgängen geben die vom Forschungsinstitut der Zementindustrie an 8 Öfen mit Mehlvorwärmer und 7 Öfen mit Rostvorwärmer ausgeführten Untersuchungen Aufschluß. Die wesentlichen Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengestellt. Sie zeigen, daß zwischen 10 und 53 %, im Mittel 21 bis 26% des in den Ofen eingebrachten Chlorids mit dem Klinker ausgetragen wird. Das entspricht, auf den Klinker bezogen, einer Chloridmenge von im Mittel etwa 0,1 g/kg Kl. Die im Staub enthaltenen Chloridmengen sind bei den Öfen mit Rostvorwärmer trotz der wesentlich geringeren Staubmengen etwa dop-

 TABELLE 4

 Chlorid im Zementklinker und in den Ofenstäuben

	Chlorid Cl-					
	in g/	lkg Kl	in % der Bilanzsumme			
	Grenz= werte	Mittel= wert	Grenz= werte	Mittel= wert		
8 Öfen mit Mehlvorwärmer						
Klinker	0,040 0,239	0,100	74 33	26		
E-Filterstaub 48 117 g/kgKl Beipass-Staub (10fen) 0,5 g/kgKl	0,008 0,235 (0,097 <b>)</b>	0,088	6 32 (15)	74		
7 Öfen mit Rostvorwärmer						
Klinker	0,080 0,110	0,087	10 53	21		
E-Filterstaub 1 20 g/kg Kl	0,042 0,362	0,170	9 53	32		
zwischengusstaub 5 18 g/kgKl Beipass–Staub (10fen) 11 g/kgKl	0,077 0,093 (0,110)	0,050	4 21 (28)	10		

pelt so groß wie bei den Öfen mit Mehlvorwärmer. Eine Verminderung des äußeren Chloridkreislaufs durch Abführen des entsprechend chloridreichen Staubs ist daher nur bei den Öfen mit Rostvorwärmer wirtschaftlich vertretbar. Durch den Beipaß, der bei einem Ofen mit Mehlvorwärmer 5 bis 7 %, bei einem Ofen mit Rostvorwärmer 15 % der Ofenabgase erfaßte, wurde bei beiden Öfen der Chloridkreislauf deutlich vermindert.

Bei diesen Versuchen ergab sich als kennzeichnendes Merkmal, daß in fast allen Fällen die mit Klinker und Staub ausgetragenen Chloridmengen wesentlich kleiner waren als die dem Ofen mit den Roh- und Brennstoffen aufgegebenen Chloridmengen. Diese Fehlbeträge auf der Ausgabenseite der Bilanzen sind wegen ihrer Größe nicht als Analysenfehler zu deuten. Daher ist anzunehmen, daß diese Chloridmengen im Ofen bleiben und einen sich durch weitere Chloridzufuhr ständig vergrößernden Kreislauf bilden, der zu Chloridanreicherungen und infolgedessen zu Betriebsstörungen durch Ansatz- und Ringbildung führt.

#### 2.5 Fluorid

Das Fluorid beteiligt sich ähnlich wie die anderen flüchtigen Bestandteile an Kreislaufvorgängen im Zementofen, ruft jedoch im allgemeinen keine Störungen hervor. Der Fluoridgehalt der Rohmehle liegt zwischen 0,02 und 0,07 Gew.- $^{0}/_{0}$ . Kohle enthält bis 0,02, Heizöl bis 0,002 Gew.- $^{0}/_{0}$  Fluorid  $^{22}$ ).

Aus Untersuchungen, die S. Sprung und H. M. v. Seebach 22) an 11 Öfen mit Mehl- und Rostvorwärmern ausführten, geht hervor, daß 88 bis 98  $^{0}\!/_{0}$  der in den Ofen eingebrachten Fluoridmengen den Ofen mit dem Klinker verlassen. Die auf diese Weise abgeführte Fluoridmenge ist so groß, daß der innere Fluoridkreislauf nicht zu störenden Fluoridanreicherungen führen kann. Die restlichen Fluoridmengen liegen im Staub vor. Je mehr Fluorid mit dem Staub den Ofen verläßt, d. h. je größer der von der Größe des äußeren Staubkreislaufs abhängige äußere Fluoridkreislauf ist, um so geringer ist die prozentuale, auf die Bilanzsumme bezogene Fluoridmenge, die mit dem Klinker abgeführt wird. Das geht aus Bild 3 hervor, das zeigt, daß der im Klinker gebundene Fluoridanteil linear mit steigendem Staubanfall abnimmt. Daraus ergibt sich die Schlußfolgerung, daß das Fluorid im Zementofen ständig an Feststoffe gebunden und eine Emission gasförmiger Fluorverbindungen daher ausgeschlossen ist.



Bild 3: Einbindung von Fluorid durch Reaktionen bei der Herstellung von Zementklinker

# 2.6 Maßnahmen zur Verminderung von Kreisläufen

Durch Verringern des Kreislaufs von Staub und von flüchtigen Verbindungen läßt sich in erster Linie die Neigung zur Bildung von Ansätzen und Ringen vermindern, die einen Rückgang der Ofenleistung zur Folge haben. In manchen Fällen kann dadurch auch die Klinker- und Zementqualität verbessert werden.

Der Kreislauf von Staub kann nach den Angaben im Korreferat von H. Herchenbach durch Verbesserung der Strömungsverhältnisse im Bereich des Ofeneinlaufs vermindert werden. Das läßt sich insbesondere durch Ausbessern von Schäden in der feuerfesten Ausmauerung und durch Beseitigen von Ansätzen erreichen, durch die das Brenngut auf den Einlaufbahnen aufgewirbelt wird. Dadurch kann auch die Wirksamkeit eines Beipasses verbessert werden, da dann die abzuführenden flüchtigen Bestandteile in geringerem Maß durch Staub verdünnt werden. Mit einem verringerten Staubkreislauf im Vorwärmer steigt außerdem die Ofenleistung an, während sich der Wärmeverbrauch sowie der elektrische Energiebedarf vermindern<sup>2, 3</sup>) (s. auch das Korreferat von H. Herchenbach).

Der Umfang der Alkali-, Schwefel- und Chloridkreisläufe hängt im wesentlichen vom entsprechenden Gehalt im Rohstoff ab, der jedoch im allgemeinen nur in sehr engen Grenzen verändert werden kann. Eingriffe in den äußeren Kreislauf durch Abführen von Staub, in dem diese Bestandteile angereichert sind, ist nur dann wirtschaftlich vertretbar, wenn die Staubmengen klein und ihre Gehalte an den abzuführenden Bestandteilen hoch sind. Das ist im allgemeinen nur bei den Öfen mit Rostvorwärmer der Fall. Aus den Bilanzuntersuchungen geht hervor, daß bei diesen Öfen mit abgeschiedenen und verworfenen Staubmengen von höchstens 20 bis 25 g/kg Kl von den aufgegebenen Mengen im Mittel 11 % der Alkalien, 20 % des Schwefels und 42 % des Chlorids abgeführt werden können. Diese Mengen erhöhen sich insbesondere dann wesentlich, wenn die Brenngutschicht auf dem Vorwärmerrost besonders gasdurchlässig ist.

Die abgeführten Stäube werden im allgemeinen nicht weiter verwendet. In besonderen Fällen kann es jedoch noch wirtschaftlich vertretbar sein, die wasserlöslichen flüchtigen Bestandteile auszulaugen und den Rückstand wieder dem Ofen aufzugeben <sup>23, 24</sup>).

Ein Eingriff in den inneren Kreislauf durch Betrieb einer Beipaß-Anlage ist bei höheren Alkali- und Chloridgehalten dann erforderlich, wenn störende Ansätze bei Öfen mit Mehlvorwärmer im Bereich des Ofeneinlaufs und der untersten Zyklonstufe und bei Öfen mit Rostvorwärmer in der Heißkammer auftreten und eine Verminderung des äußeren Kreislaufs wirtschaftlich nicht vertretbar ist oder nicht ausreichen würde. Im allgemeinen kann das der Fall sein, wenn die dem Ofen aufgegebenen Gesamtalkalimengen etwa 20 g K<sub>2</sub>O/kg Kl und die Chloridmengen etwa 0,2 g/kg Kl übersteigen. Die Grenzwerte erhöhen sich, wenn ein Eingriff in den äußeren Kreislauf möglich ist.

Der Betrieb einer Beipaß-Anlage ist insbesondere bei höheren Chloridgehalten erforderlich, da sich dann der Chloridkreislauf ständig vergrößert. Die Zunahme des Chloridkreislaufs, d. h. die auf 1 kg Klinker bezogene Erhöhung der im Ofen verbleibenden Chloridmenge, ergibt sich als Differenz zwischen der mit Rohmehl und Brennstoff zugeführten und der mit Klinker und Staub abgeführten Chloridmenge.

Mit der Zunahme des Chloridkreislaufs steigt der Chloridgehalt im Brenngut am Ofeneinlauf ständig an. Zur Berechnung des Anstiegs in Abhängigkeit von der Zeit wird vorausgesetzt, daß die Chloridkonzentration im zu- und abgeführten Gut konstant ist, der Chloridgehalt des Klinkers demnach nicht von der Größe des inneren Kreislaufs abhängt, daß die gesamte in der Sinterzone verdampfte Chloridmenge im Vorwärmer auf dem Brenngut kondensiert oder mit dem Staub dorthin zurückgeführt wird und daß die Zeit zwischen Verdampfen und Kondensieren klein ist gegenüber der Zeit  $\Lambda$ t, die das Brenngut benötigt, um vom Ort der Kondensation zum Ort der erneuten Verdampfung zu gelangen. Dann ergibt sich für die Berechnung der Chloridkonzentration im Brenngut am Ofeneinlauf in Abhängigkeit von der Zeit folgender Ansatz:

$$\frac{c \mathbf{E}(\mathbf{t}) - c \mathbf{E}(\mathbf{t} - \Delta \mathbf{t})}{\Delta \mathbf{t}} = \frac{c \mathbf{z} \mathbf{u} - c \mathbf{a} \mathbf{b}}{\Delta \mathbf{t}}$$

Darin bedeuten

- $c_{F,(t)} \qquad \begin{array}{c} Chloridkonzentration \ im \ Brenngut \ am \ Ofeneinlauf \\ t \ Stunden \ nach \ Beginn \ des \ Kreislaufs, \ in \ g \ Cl^-/kg \ Kl \end{array} }$
- <sup>C</sup> E (t-\_lt) Chloridkonzentration im Brenngut am Ofeneinlauf (t - ⊿t) Stunden nach Beginn des Kreislaufs, in g Cl<sup>-</sup>/kg Kl
- ∆t Zeit, die das Brenngut benötigt, um vom Ort der Kondensation zum Ort des erneuten Verdampfens zu gelangen, in Stunden
- c <sub>zu</sub> Chloridgehalt im Rohmehl ohne zurückgeführten Staub und im Brennstoff in g Cl<sup>-</sup>/kg Kl
- c <sub>ab</sub> Chloridgehalt im Klinker und im abgeschiedenen und verworfenen Staub, in g Cl<sup>-</sup>/kg Kl.

Setzt man voraus, daß der Anstieg der Chloridkonzentration im zeitlichen Mittel konstant und stetig ist, so ergibt sich

$$\frac{\operatorname{dc} \mathbf{E}(t)}{\operatorname{dt}} = \frac{\operatorname{c} \operatorname{zu} - \operatorname{c}_{ab}}{2 \operatorname{t}}$$

Durch Integration dieser Gleichung erhält man für die Chloridkonzentration c $_{E(t)}$  im Brenngut am Ofeneinlauf zur Zeit t

$$c_{\mathbf{E}(\mathbf{t})} = c_{\mathbf{E}(\mathbf{0})} + \frac{c_{\mathbf{zu}} - c_{\mathbf{ab}}}{4t} \cdot \mathbf{t}$$

Da die Chloridkonzentration c $_{\rm E~(o)}$  zu Beginn der Chloridanreicherung gleich dem im Brenngut und Brennstoff vorliegenden Chloridgehalt c $_{\rm zti}$  ist, ergibt sich

$$\mathbf{c}_{\mathbf{E}(\mathbf{t})} = \mathbf{c}_{\mathbf{zu}} + (\mathbf{c}_{\mathbf{zu}} - \mathbf{c}_{\mathbf{ab}}) \frac{\mathbf{t}}{\Delta \mathbf{t}} \mathbf{bzw}.$$
$$\mathbf{t} = (\mathbf{c}_{\mathbf{E}(\mathbf{t})} - \mathbf{c}_{\mathbf{zu}}) \frac{\mathbf{c}}{\mathbf{c}} \frac{\Delta \mathbf{t}}{\mathbf{zu} - \mathbf{c}_{\mathbf{ab}}}$$

Der Zusammenhang zwischen t und c $_{E(t)}$  ist in Bild 4

für verschiedene Chloridgehalte im Rohmehl zwischen 0,01 und 0,06 Gew.-% dargestellt. Dazu wurde angenommen, daß das Chlorid nur mit dem Rohmehl zugeführt wird und daß je kg Klinker 0,09 g Cl<sup>-</sup> abgeführt werden (Mittelwert nach Tabelle 4). Zur Umrechnung auf Gew.-%, bezogen auf das Gut in dem jeweils vorliegenden Zustand, wurde ein Rohmehl/Klinker-Faktor von 1,600 und ein Brenngut/Klinker-Faktor am Ofeneinlauf von 1,408 zugrunde gelegt. Als Zeit 1/t, die das Brenngut benötigt, um vom Ort der Kondensation zum Ort der Verdampfung zu gelangen und die etwa der Verweilzeit des Guts im Ofen entspricht, wurde 1 Stunde eingesetzt. Da erfahrungsgemäß mit Ansatzbildung zu rechnen ist, wenn der Chloridgehalt im Brenngut am Ofeneinlauf 1,2 bis 1,6 Gew.-% beträgt, läßt sich anhand des Bildes 4 abschätzen, in welchem Zeitabstand mit einer Störung des Ofenbetriebes durch Ansatzbildung zu rechnen ist.

Der kritische Grenzwert und infolgedessen auch der zeitliche Verlauf der Ansatzbildung hängen außerdem von verschiedenen anderen Einflußgrößen ab. Nach den Angaben im Korreferat von H. Schlüter ist z. B. die Neigung zur Ansatzbildung geringer, wenn durch konstruktive Maßnahmen in dem entsprechenden Bereich des Vorwärmers das Gas so geführt wird, daß ein Aufprallen des chloridreichen Staubs auf die Wandungen vermieden wird.

ZEMENT-KALK-GIPS - Nr. 1/1972



Bild 4: Zeitlicher Anstieg der Chloridkonzentration im Brenngut am Ofeneinlauf als Folge des inneren Kreislaufs bei Öfen mit Mehl- und Rostvorwärmer ohne Beipaß und ohne Chloridabfuhr mit abgeschiedenem Staub

Rohmehl/Klinker-Faktor 1,600 kg/kg Brenngut/Klinker-Faktor 1,408 kg/kg abgeführte Chloridmenge 0,09 g Cl-/kg Kl ⊿t (~Verweilzeit des Brennguts im Ofen) = 1 Std.

Bei Chloridgehalten im Rohmehl von mehr als 0,010 bis 0.015 Gew.-0/0 (entsprechend etwa 0,2 g Cl<sup>-</sup>/kg Kl) ist nach den vorliegenden Untersuchungen insbesondere bei Öfen mit Mehlvorwärmer der Betrieb einer Beipaß-Anlage nicht mehr zu umgehen. Der Beipaß ist dann so anzubringen, daß das abgesaugte Ofengas möglichst wenig Brenngutstaub, aber möglichst viel Chlorid enthält. Der günstigste Entnahmeort hängt von den jeweiligen Strömungsverhältnissen ab, er kann nur durch Versuche ermittelt werden. Nach Angaben im Korreferat von W. Bonn und U. Bosshard ist es zweckmäßig, bei großen Öfen mit Zwillingswärmetauschern die Beipaß-Öffnung im Dach der Übergangskammer anzuordnen. Außerdem sollte der Beipaß mit dem dazu gehörenden, für einen hohen Entstaubungsgrad von > 99% bemessenen Staubabscheider so ausgelegt werden, daß bis zu 10 %, in Extremfällen bis zu 15 % des Ofenabgases abgeführt werden können und daß die Teilgasmenge auch Änderungen des Chloridgehalts im Rohstoff während des laufenden Betriebs angepaßt werden kann.

Der Betrieb einer Beipaß-Anlage zur Senkung des inneren Alkali- und gleichzeitig auch des Schwefelkreislaufs ist aus betrieblichen Gründen nur dann erforderlich, wenn der Alkalihaushalt des Ofens größer als etwa 20 g K<sub>2</sub>O/kg Kl ist. H. Ihlefeldt teilt in seinem Korreferat mit, daß es in einem solchen Fall möglich war, an einem Ofen mit Rostvorwärmer mit einem Beipaß, über den etwa 15% des Abgases abgeführt wurden, Ansatzbildungen in der Heißkammer und Verkrustungen des Brennguts auf dem Rost zu vermeiden. Dadurch wurde die Ofenleistung erhöht, der spezifische Wärmeverbrauch gesenkt und zugleich der Alkaligehalt des Klinkers von fast 2,2 Gew.-% (K<sub>2</sub>O+Na<sub>2</sub>O) auf etwa 1,6 Gew.-% verringert.

In diesem Fall diente der Teilgasabzug in erster Linie dazu, Betriebsstörungen durch Alkalianreicherungen zu vermeiden. Dabei ließ sich auch der Alkaligehalt des Klinkers in begrenztem Umfang senken. Die bisher vorliegenden Erfahrungen mit Beipaß-Anlagen deuten aber darauf hin, daß es mit wirtschaftlich vertretbarem Aufwand kaum möglich sein wird, nur mit Hilfe einer Beipaß-Anlage einen alkaliarmen Klinker auch aus alkalireichen Rohstoffen herzustellen, und zwar auch dann nicht, wenn durch Zusatz von Calciumchlorid zum Rohmehl, durch Erhöhung des Wassergehalts im Ofengas und durch Verringerung des Schwefelhaushalts die Alkaliverdampfung wesentlich erhöht wird. Erfolgreicher könnten andere Verfahren sein, die bisher aber noch nicht werksmäßig erprobt worden sind. So wurde z. B. vorgeschlagen, den inneren Alkalikreislauf ohne Teilgasabzug dadurch zu verringern, daß die Alkaliverbindungen auf besonderen Kondensationsflächen niedergeschlagen werden, die kontinuierlich durch gereinigte Flächen ersetzt werden <sup>25, 26, 27</sup>). Am wirkungsvollsten dürften die Maßnahmen sein, die getrennte Heizgasströme zum Vorheizen und zum Sintern verwenden, wobei die Abgase des Sinterofens nicht mehr mit dem Rohmehl in Berührung kommen. Entweder sintert man mittels stark sauerstoffangereicherter Luft und verwendet lediglich die Kühlerabluft zur Vorheizung<sup>28</sup>) oder man calciniert und sintert in zwei getrennten Brennstufen<sup>29</sup>).

#### 3. Störende Ansätze und Ringe

#### 3.1 Auftreten, Zusammensetzung

Ansätze und Ringe verengen stellenweise den Querschnitt des Ofens, behindern somit den Durchgang des Brennguts und erhöhen den Strömungswiderstand für die Rauchgase. Die Folge davon ist eine geringere Förderleistung des Abgasventilators und dementsprechend eine geringere Ofenleistung.

Über die Häufigkeit des Auftretens von störenden Ansätzen im Drehofen gibt Tabelle 5 Aufschluß, in der die Ergebnisse einer Auswertung von 78 Beobachtungen an verschiedenen Drehöfen in der Bundesrepublik zusammengestellt sind. Daraus geht hervor, daß ein Ofenbetrieb ohne störende Ansätze die Ausnahme ist.

 TABELLE 5

 Häufigkeit der Bildung störender Ansätze im Drehofen

Häufigkeit	Anteil
öfter als einmal je Monat	70 º/o
seltener als einmal je Woche aber öfter als einmal je Monat	40 º/o
seltener als einmal je Monat	19 %
unregelmäβig	19 ºlo
keine Störungen	12 ºIo

Störende Ansätze entstehen bevorzugt in den beiden unteren Stufen der Mehlvorwärmer, an den Wänden und an der Decke der Heißkammer von Rostvorwärmern, im Bereich des Ofeneinlaufs von Öfen mit Vorwärmer sowie an der Einlaufrutsche des Klinkerkühlers. Außerdem werden häufig Ansätze auf den Schaufeln der Abgas- und Zwischengasventilatoren beobachtet. Ringe können sich in allen Drehöfen bilden, und zwar Mehlringe in der Calcinierzone, Sinterringe am Beginn und Klinkerringe am Ende der Sinterzone. Bei langen Naßöfen kommen außerdem Schlammringe in der Trockenzone vor. Gelegentlich wird auch das Auftreten von Brenngutkugeln beobachtet, die einen Durchmesser bis 1 m erreichen und anscheinend in der Calcinierzone aller Drehöfen entstehen können.

Einen Überblick über die Häufigkeit des Auftretens von Ansatzringen im Bereich von Sinter- und Calcinierzone, die die hauptsächliche Ursache von Betriebsunter-



Bild 5: Lage der Ansatzringe im Drehofen

brechungen sind, gibt Bild 5. Darin sind 129 Beobachtungen an 70 verschiedenen Öfen zusammengefaßt. Die Lage der Ringe wird durch die auf den inneren Ofendurchmesser bezogene Entfernung vom Ofenauslauf gekennzeichnet. Am häufigsten treten danach Sinterringe am Beginn der Sinterzone auf. In ihrer Lage überschneiden sie sich mit den Mehlringen, die sich vorwiegend am Ende der Calcinierzone bilden. Die Überschneidung wird durch Unterschiede in der Länge der Sinterzone bei verschiedenen Öfen hervorgerufen.

Die Mehlringe in der Calcinierzone erreichen insbesondere bei großen Öfen mit Mehlvorwärmer, deren Durchmesser 4,5 m übersteigt, Längen von über 15 m. Die Sinterringe am Anfang der Sinterzone können bis zu 1,5 m dick werden. Sie engen gelegentlich den freien Ofenquerschnitt auf 50% ein, ohne den Ofenbetrieb wesentlich zu behindern. Die Flanken dieser Ringe sind meist unterschiedlich geneigt, und zwar ist der flache Anstieg zur Flamme hin gerichtet.

Über die Zusammensetzung der Ansätze und Ringe finden sich Angaben im Schrifttum. Eingehende Untersuchungen, deren Ergebnisse noch nicht veröffentlicht sind, wurden in den letzten Jahren auch im Forschungsinstitut der Zementindustrie ausgeführt. Danach ergibt sich folgender Zusammenhang:

Die Ansätze in den Bereichen der Ofenanlage, in denen das Ofengas schon auf Temperaturen unter etwa 500°C abgekühlt ist, bestehen vorwiegend aus dem noch nicht wesentlich veränderten Brenngut mit mehr oder weniger großen Anreicherungen von Alkalisulfat und Alkalichlorid. Das gilt insbesondere für die Ansätze auf den Ventilatorschaufeln<sup>30</sup>) und für die Schlammringe in langen Naßöfen<sup>31</sup>).

Die Ansätze in den Vorwärmern und im Einlaufbereich der zugehörigen Drehöfen bei Gastemperaturen bis etwa 1100°C enthalten noch Rohmehlbestandteile, die aber durch das Erhitzen schon verändert sind, meistens größere Mengen an Alkalisulfaten und -chloriden<sup>21</sup>) sowie Calciumsulfat in Form von Anhydrit und ein komplexes Kaliumcalciumsulfat mit der Formel  $2CaSO_4 \cdot K_2SO_4$ . Außerdem wurde Spurrit festgestellt, ein Calciumcabonatsilicat mit der Formel  $2(2CaO \cdot SiO_2) \cdot CaCO_3$  und sogenannter Sulfatspurrit, das dem Spurrit entsprechende Calciumsulfatsilicat mit der Formel  $2(2CaO \cdot SiO_2) \cdot CaSO_4$ . Diese Ansätze sind zunächst meist porös, werden aber mit zunehmender Verweilzeit im Ofen dicht und hart, wobei auch ihr Gehalt an Alkalichlorid zunehmen kann<sup>21</sup>).

Die Mehlringe am Ende der Calcinierzone bei Gastemperaturen von 1100 bis 1400°C und Guttemperaturen von 800 bis 1200°C enthalten überwiegend keine Rohmehlbestandteile mehr, ausgenommen etwas Calcit. Der Gehalt an Kohlendioxyd kann bis zu 10 Gew.- % betragen, freies CaO tritt gelegentlich auf. Der Gehalt an Alkalien übersteigt meist nicht die für den Klinker üblichen Werte, ausgenommen thermisch wenig belastete Öfen. Anreicherungen von Sulfat wurden jedoch häufig festgestellt<sup>32</sup>). Mit Hilfe röntgenographischer Untersuchungen lassen sich die Klinkerverbindungen sowie Spurrit und Sulfatspurrit nachweisen<sup>32</sup>). Gelegentlich tritt auch das Kaliumcalciumsulfat auf.

Die Mehlringe sind im allgemeinen porös und weich, an dem der Flamme zugewandten Ende gelegentlich dicht und hart. In großen Drehöfen mit Mehlvorwärmer ist meistens nur das Einlaufende dieser Ringe weich, der Hauptabschnitt mit Längen bis zu 20 m jedoch sehr hart.

Die Zusammensetzung der Sinter- und Klinkerringe entspricht im allgemeinen der des Klinkers. Ein Sonderfall sind die Sinterringe in Drehöfen, die mit aschereicher Kohle beheizt werden. Ihre chemische Zusammensetzung liegt zwischen der des Klinkers und der der Kohlenasche. Infolgedessen können sie anstelle des Tricalciumsilicats Gehlenit 2CaO  $\cdot$  Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  $\cdot$  SiO<sub>2</sub> enthalten. Die Sinter- und Klinkerringe sind immer ziemlich hart. Wenn sie aus feinkörnigen Partikeln bestehen, sind sie im allgemeinen dicht, wobei dann ein schichtförmiger Aufbau zu erkennen ist. Wenn sie einen hohen Anteil grober Klinkerkörner aufweisen, sind sie meistens grobporig.

Die Brenngutkugeln sind ähnlich wie der Klinker zusammengesetzt, sie haben aber häufig einen höheren Silicatmodul<sup>33.34</sup>) und einen höheren Gehalt an CaO.

#### 3.2 Ursachen der Ansatzbildung

Nach H. Rumpf <sup>35</sup>) läßt sich das Ansetzen fester Teilchen an Wandungen auf folgende Ursachen zurückführen:

- 1. Feuchtigkeitshaftung und
- 2. Schmelzhaftung als Folge der Oberflächenspannung dünner benetzender Flüssigkeitsfilme,
- 3. Oberflächenhaftung durch die an der Oberfläche wirksamen Anziehungskräfte,
- 4. Haftung infolge elektrostatischer Aufladung,
- 5. Haftung durch Verfilzen faser- oder leistenförmiger Stoffe.

Für die Bildung der Ansätze in Vorwärmern und Öfen, die hier in erster Linie interessieren, kommen von den genannten Ursachen nur die Schmelzhaftung, die Oberflächenhaftung und die Verfilzung in Betracht.

Die Ansätze in den Vorwärmern und im Einlaufbereich der zugehörigen Drehöfen zeichnen sich durch einen hohen Gehalt an Alkalisulfaten und -chloriden aus. In den entsprechenden Mehrstoffsystemen aus Kaliumsulfat, Calciumsulfat und Kaliumchlorid liegen die niedrigsten eutektischen Schmelztemperaturen im Bereich zwischen 650 und 700°C. Die im Ofengas enthaltenen Alkalisulfate und Chloride scheiden sich daher bei ihrer Kondensation als Schmelze ab, die mit Brenngut und Ofenstaub eine zusammenhängende Masse bilden kann. Nach den Untersuchungen von H. Ritzmann<sup>17</sup>) ist anzunehmen, daß dünne Filme solcher Schmelzen auf den Partikeln des Rohmehls auch dessen Fließfähigkeit verschlechtern und zu Verstopfungen in Mehlvorwärmern führen können.

Auf ähnliche Weise ist auch die Bildung der Sinterund Klinkerringe im Bereich der Sinterzone zu deuten, wo bei Temperaturen über 1300°C die aluminatferritische Klinkerschmelze das Haften bewirken kann. Das geht insbesondere auch aus den Laborversuchen von K. Konopicky <sup>36</sup>) und aus Betriebsbeobachtungen von G. Mussgnug <sup>37</sup>) hervor, bei denen immer dann eine verstärkte Neigung zur Ansatzbildung festgestellt wurde, wenn sich die Menge der Schmelze erhöhte. Das kann nach R. Alègre<sup>38</sup>) und E. Vogel <sup>39</sup>) auch durch das Auftreffen der Kohlenasche auf den Klinker bewirkt werden.

Das Entstehen der Mehlringe am Ende der Calcinierzone kann nicht ohne weiteres auf die Wirkung einer Schmelze zurückgeführt werden, da die Guttemperatur unter der Bildungstemperatur der Klinkerschmelze liegt und Alkalianreicherungen meist nicht festgestellt wurden. Gemeinsames Kennzeichen dieser Mehlringe ist aber anscheinend das Auftreten von Spurrit oder Sulfatspurrit, d.h. von festen Silicaten, die Carbonat oder Sulfat enthalten. Nach Untersuchungen von A. Amafuji und Mitarbeitern<sup>40, 41, 42</sup>) sowie von F. Becker und W. Schrämli<sup>43</sup>) ist es wahrscheinlich, daß diese festen Verbindungen die Ursache der Ringbildung sind. Die Verfestigung wäre demnach auf das Verfilzen der anscheinend leistenförmigen Kristalle zurückzuführen. Diese Vermutung wird auch durch mikroskopische Beobachtungen gestützt, über die A. Kozlowski in seinem Korreferat berichtet.

Das der Flamme zugewandte Ende des Mehlringes ist häufig gesintert, enthält Tricalciumsilicat und kommt daher in seiner Zusammensetzung dem Klinker nahe, obwohl die Guttemperatur in diesem Ofenbereich 1200°C nicht überschreitet. Es ist möglich, daß es sich dabei um nachträgliche Veränderungen des bereits bestehenden Mehlringes durch Auftreffen der heißen und mit Klinkerstaub belandenen Ofengase handelt. Andererseits ist nicht auszuschließen, daß an dieser Stelle infolge zeitweilig veränderter Brennbedingungen, möglicherweise mit Beteiligung von Klinkerstaub, ein Sinterring entstand, hinter dem sich das Brenngut staut. Die dann dickere Brenngutschicht kann noch unzersetztes Calciumcarbonat oder auch Sulfat enthalten und infolgedessen erst die Bildung von Spurrit oder Sulfatspurrit ermöglichen. Die Spurritbildung wäre dann nicht Ursache, sondern eine Folge der Ringbildung.

#### 3.3 Vermeiden von störenden Ansätzen

Maßnahmen zur Vermeidung störender Ansätze sind vielfach beschrieben worden. Sie ergeben jedoch wegen der unterschiedlichen Betriebsverhältnisse kein einheitliches Bild. Aus diesem Grund lassen sich hier nur wenige allgemeingültige Richtlinien angeben, die aber, wie z.B. die Korreferate von S. Buzzi, K.-H. Elle, A. Kozlowski und M. Künnecke zeigen, im Einzelfall als Ausgangspunkt für die Wahl von Abhilfemaßnahmen dienen können.

Wesentliche Voraussetzung für eine möglichst geringe Neigung zur Bildung störender Ansätze ist ein gleichmäßiger Ofenbetrieb. Das betrifft in erster Linie Zusammensetzung, Mahlfeinheit und Aufgabemenge des Brennguts sowie die Zuteilung des Brennstoffs. Die Neigung zur Ansatzbildung nimmt außerdem ab, wenn die Staubbeladung des Ofengases vermindert wird. Für die verschiedenartigen Ansätze in den einzelnen Ofenbereichen lassen sich kurz zusammengefaßt folgende Hinweise geben:

Die Ansatzbildung in den Vorwärmern und im Bereich des Ofeneinlaufs, die auf der Bildung von Alkalisulfatund Alkalichloridschmelzen beruht, nimmt ab, wenn die entsprechenden Kreisläufe vermindert werden.

Mehlringe mit hohem Spurritgehalt lassen sich nach F. Becker und W. Schrämli<sup>43</sup>) durch Verbessern des Wärmeübergangs vor der Calcinierzone vermeiden, da dann weniger unzersetztes Calciumcarbonat in den Ofenbereich gelangt, in dem sich der Spurrit bilden kann. Im Gegensatz dazu lassen sich nach G. Witols<sup>44,45</sup>) sulfatreiche Ringe in einem Naßofen, die wahrscheinlich Sulfatspurrit enthalten, durch eine Verschlechterung der thermischen Brenngutvorbereitung vermeiden, und zwar durch Verwendung eines wasserreicheren Schlamms, Entfernen eines Teils der Füllkörper im Schlammvorwärmer und durch eine höhere Ofenleistung. Gleichzeitig wurde jedoch zur Verbesserung der Verbrennung die Ölvorwärmung von 110°C auf 160°C erhöht, der Silicatmodul angehoben und der Eisenoxydgehalt gesenkt.

Zur Vermeidung von Sinterringen ist in erster Linie der Schmelzanteil im Klinker zu vermindern, d.h. der Silicatmodul und der Kalkstandard zu erhöhen. Bei Kohlefeuerung ist eine ascheärmere Kohle zu verwenden. Über die Auswirkung anderer betrieblicher Maßnahmen, wie z.B. Änderung der Feuerungsverhältnisse und der Brenngutvorbereitung finden sich im Schrifttum keine übereinstimmenden Angaben.

Klinkerringe werden durch Zurückverlegen der Flamme vermieden, so daß sich eine höhere Klinkertemperatur am Ofenauslauf einstellt. Dadurch verlagert sich allerdings der Klebebereich des Klinkers in den Kühlereinlauf. Die dann auftretenden Ansätze auf der Kühlereinlaufrutsche können durch wassergekühlte Platten weitgehend verhindert werden. Diese Platten verursachen jedoch einen Wärmeverlust von 10 bis 20 kcal/kg Kl.

#### 3.4 Beseitigen störender Ansätze

Wenn sich Ansätze gebildet haben, die den Ofenbetrieb behindern, so müssen sie mechanisch beseitigt werden. Dazu stehen folgende Hilfsmittel zur Verfügung <sup>46</sup>):

Mit dem Hochdruckwasserstrahl lassen sich Ansätze zerschneiden. Das Wasser tritt mit einem Druck von 500 kp/cm<sup>2</sup> aus einer Düse mit 2 mm Durchmesser aus, die mit einem Spritzrohr an den Ring herangeschoben wird. Der Niederdruckwasserstrahl mit einem Druck von 20 bis 60 kp/cm<sup>2</sup> wird im allgemeinen nur noch selten angewendet. Ansatzringe, die nicht immer an derselben Stelle entstehen, können durch Beschießen mit einer Industriekanone beseitigt werden. Die Geschosse sind etwa 85 g schwer und bestehen aus einer Bleilegierung. Beim Cardox-Verfahren wird der Ansatz durch gasförmiges Kohlendioxyd abgesprengt, das mit hoher Geschwindigkeit aus den Bohrungen des Cardox-Rohres austritt und den Ansatz vom Mauerwerk abdrücken soll. Das Verfahren eignet sich nur zum Beseitigen solcher Ansätze, die sich stets im selben Ofenbereich bilden, da dazu Blechmantel und Mauerwerk durchbohrt sein müssen.

Maßgeblich für die Wahl des Verfahrens sind Art und Beschaffenheit des zu entfernenden Ansatzes und seine Lage im Ofen. Ansätze im Mehlvorwärmer lassen sich von Hand durch Abstoßen mit langen Stahlstangen oder durch Ausblasen mit Preßluft beseitigen. Werden die Preßluftdüsen fest eingebaut, so ist nach Angaben im Korreferat von C. Itashiki und Y. Shioya (Fachbereich III) Handarbeit nicht erforderlich. Diese Arbeiten können bei laufendem Betrieb mehrmals je Tag ausgeführt werden. Die Heißkammer des Rostvorwärmers sowie die Ofeneinlaufkammer werden meist mit Preßlufthämmern gereinigt. Da diese Arbeiten nur bei stillgesetztem Ofen ausgeführt werden können, ergeben sich Betriebsunterbrechungen von einigen Stunden. Gelegentlich läßt sich dazu auch der Hochdruckwasserstrahl verwenden.

Mehlringe am Ende der Calcinierzone können im allgemeinen nur mit dem Cardox-Verfahren beseitigt werden. Gelegentlich ist auch ein Beschuß mit der Industriekanone erfolgreich, jedoch werden zu weiche Ringe von den Geschossen durchschlagen, an zu harten Ringen prallen die Geschosse infolge des kleinen Auftreffwinkels ab.

Sinterringe am Eingang der Sinterzone werden sowohl durch Beschuß mit der Industriekanone als auch mit dem im allgemeinen wirtschaftlicheren Cardox-Verfahren entfernt. Bei nicht zu großer Entfernung vom Ofenauslauf können sie auch durch den Hochdruckwasserstrahl erreicht werden. Wird jedoch der Ring verfehlt und die dahinter im allgemeinen frei liegende Mauerung getroffen, sind Schäden kaum zu vermeiden.

Klinkerringe am Ofenauslauf werden im allgemeinen ohne Betriebsunterbrechung mit dem Hochdruckwasserstrahl entfernt.

Alle Maßnahmen zur Beseitigung von Ansätzen können Schäden an der Ausmauerung hervorrufen, insbesondere dann, wenn der Ansatz sehr fest haftet, z.B. infolge chemischer Reaktion mit den Bestandteilen des Mauerwerks. In diesem Fall wird entweder der Ansatz nicht vollständig abgelöst oder es wird die äußere Schicht der Ausmauerung mit abgesprengt. Aus diesem Grund kann es von Vorteil sein, in den Ofenbereichen, in denen mit der Bildung von unerwünschtem Ansatz zu rechnen ist, solche feuerfesten Steine zu verwenden, die mit den Bestandteilen des Ansatzes möglichst wenig reagieren können. Wirkt z.B. die Klinkerschmelze wesentlich bei der Entstehung der ersten Ansatzschicht mit, so können Steine auf Magnesit- oder Chrommagnesitbasis vorteilhafter als Steine auf Tonerdebasis sein. Ein objektiver Nachweis der ansatzabweisenden Wirkung von Spezialsteinen steht jedoch noch aus. Daher können weitergehende Empfehlungen für die Wahl der Steinsorte noch nicht gegeben werden.

#### Zusammenfassung

Der Gasstrom im Zementofen enthält außer Brenngutstaub im wesentlichen Alkalisulfate, Alkalichloride und Calciumfluorid, die nach dem Verdampfen aus dem Brenngut durch Reaktion vorwiegend im Ofengas entstanden sind. Reagieren sie mit dem Brenngut oder werden sie in den kälteren Bereichen des Ofens, im Vorwärmer oder in nachgeschalteten Trocknungsanlagen auf dem Brenngut niedergeschlagen, so bilden sie einen inneren Kreislauf. Werden sie dagegen in den Gasreinigungsanlagen abgeschieden und dann dem Brenngut wieder zugesetzt, so entsteht ein geschlossener äußerer Kreislauf. Der äußere Kreislauf ist unterbrochen, wenn sie mit dem abgeschiedenen Staub verworfen werden.

Bilanzuntersuchungen an 11 Öfen mit Mehlvorwärmer und 10 Öfen mit Rostvorwärmer ergaben, daß bei den Ofensystemen der innere Alkali- und Schwefelkreislauf etwa gleich groß ist. Etwa gleiche Alkali- und Sulfatmengen werden auch mit dem E-Filterstaub abgeschieden, jedoch beim Ofen mit Mehlvorwärmer mit Staubmengen von 50 bis 117 g/kg Klinker gegenüber Staubmengen bis 20 g/kg Klinker beim Ofen mit Rostvorwärmer. Für die Emission von Schwefeldioxyd ist die Reaktion mit den Alkalien maßgeblich. Aus den Chloridbilanzen ging hervor, daß der innere Chloridkreislauf ständig größer wird, wenn der Chloridgehalt im Rohmehl 0,01 bis 0,015 Gew.-% übersteigt. In solchen Fällen kann der Betrieb einer Beipaß-Anlage erforderlich werden, wenn eine Verminderung des äußeren Kreislaufs wirtschaftlich nicht vertretbar ist oder nicht ausreicht. Das Fluorid wird überwiegend im Klinker gebunden. Gasförmige Fluoride treten nicht auf.

Störende Ansätze bilden sich vorwiegend in den Vorwärmern, Mehlringe in der Calcinierzone, sowie Sinterund Klinkerringe am Beginn und am Ende der Sinterzone. Für die Ansatzbildung in den Vorwärmern sind Schmelzen aus Alkalisulfaten und Alkalichloriden verantwortlich. Kennzeichen vieler Mehlringe ist das Auftreten von Spurrit (Calciumcarbonatsilicat) und "Sulfatspurrit" (Calciumsulfatsilicat). Es ist jedoch noch nicht geklärt, ob diese Verbindungen die Ursache der Ringbildung sind, wobei ein Verfilzen der leistenförmigen Kristalle für den Zusammenhalt verantwortlich sein kann, oder ob sie die Folge eines Sinterringes sind, für dessen Entstehen zeitweilig veränderte Brennbedingungen verantwortlich sein können. Ursache der Sinter- und Klinkerringe ist die aluminatferritische Klinkerschmelze.

Störende Ansätze und Ringe als Folge von Alkalisulfatund Alkalichloridanreicherungen lassen sich durch Verringern der entsprechenden Kreisläufe vermeiden, Sinterund Klinkerringe durch Vermindern des Schmelzanteils im Klinker. Wesentliche Vorraussetzung für eine möglichst geringe Neigung zur Bildung störender Ansätze ist außerdem ein gleichmäßiger Ofenbetrieb.

Zum Beseitigen störender Ansätze und Ringe haben sich das Zerschneiden mit Hoch- oder Niederdruckwasserstrahl, das Abschießen mit der Industriekanone und das Absprengen mit dem Cardox-Verfahren bewährt.

#### Summary

The gas stream in the cement kiln contains, in addition to dust from the process material, mainly alkali sulphates, alkali chlorides and calcium fluoride which, after vaporisation from the material, have been formed by reaction predominantly in the kiln gas. If they react with the material or if they are precipitated on the material in the colder parts of the kiln, in the preheater or in the drying plants installed after the kiln, they will form an internal cycle. On the other hand, if they are precipitated in the gas cleaning installation and are then returned to the process, a closed external cycle will develop. The external cycle will be broken if the substances in question are discarded with the dust collected in the precipitator.

Material balance investigations on 11 kilns with suspension preheaters and 10 with grate-type preheaters revealed that in these kiln systems the internal alkali and sulphur cycles are approximately equal. Also, approximately equal amounts of alkali and sulphate are precipitated with the dust in the electrostatic precipitators, but in the case of the kiln with suspension preheater the dust quantities involved are 50-117 g per kg of clinker, as compared with up to  $20 \, g$  per kg for the kiln with grate-type preheater. The reaction with the alkalies is of decisive importance with regard to sulphur dioxide emission. From the chloride balances it emerged that the internal chloride cycle becomes steadily greater if the chloride content of the raw meal exceeds 0.01-0.015 % by weight. In such cases it may become necessary to make use of a bypass system, if it is not economically justifiable to reduce the external cycle or if that is inadequate as a corrective measure. The fluoride is combined mainly in the clinker. Gaseous fluorides do not occur.

Objectionable coatings are formed more especially in the preheaters, meal rings are formed at the end of the calcining zone, and sinter and clinker rings affect the beginning and the end of the sintering zone. Coatings in the preheaters are due to molten matter from alkali sulphates and alkali chlorides. Many meal rings are characterised by the presence of spurrite (calcium carbonate silicate) and "sulphate spurrite" (calcium sulphate silicate). It has, however, not yet been clarified whether these compounds are the cause of ringing - in which case an interlocking of the lath-shaped crystals may cause the cohesion - or whether they arise in consequence of a sinter ring whose formation may be due to temporarily altered burning conditions. The sinter and clinker rings are caused by the aluminoferritic molten phase of the clinker.

Objectionable coatings and rings which are formed in consequence of increased concentrations of alkali sulphates and alkali chlorides can be obviated by appropriate reduction of the cycles in question, while sinter and clinker rings can be obviated by reduction of the proportion of fusible matter in the clinker. An important further condition for minimising the tendency to form objectionable coatings is proper regular running of the kiln.

Methods which have proved effective for the removal of coatings and rings in kilns are cutting up such accretions with high or low-pressure water jets, dislodging them with a gun or destroying them by explosive action with the Cardox process.

#### Résumé

A part les poussières de matière de cuisson, le flux des gaz à l'intérieur du four à ciment contient principalement des sulfates et des chlorures alcalins ainsi que du fluorure de calcium. Ceux-ci se sont formés par réaction surtout au sein des gaz du four après évaporation dans la matière. Si ces matériaux produisent une réaction avec la matière de cuisson, où ils se condensent sur la matière dans les zones plus froides du four, dans le préchauffeur ou dans le séchoir en aval, ils engendrent un circuit interne. Mais s'ils sont extraits du dépoussiérage et ajoutés de nouveau à la matière de cuisson, on obtient un circuit fermé externe. Le circuit externe est ouvert, s'ils sont rejetés avec les poussières éliminées.

Des analyses de bilans sur 11 fours à échangeurs de chaleur et 10 fours à préchauffeurs à grille ont montré que les circuits internes des alcalis et du soufre sont de même importance dans ces deux systèmes de fours. L'électrofiltre élimine à peu près les mêmes quantités d'alcalis et de sulfates avec la différence que cela se produit avec des quantités de poussières de 50 à 117 g/kg de clinker dans le cas du four à préchauffeur de farine crue alors qu'il n'y a que 20 g/kg de clinker dans le cas du four à préchauffeur à grille. La réaction avec les alcalis est responsable des émissions d'anhydride sulfureux. Les bilans des chlorures ont montré que le circuit interne des chlorures s'accroît sans cesse lorsque la teneur en chlorures de la farine crue excède 0,01 à 0,015 % en poids. Dans ces cas, la mise en service d'un bypass peut devenir nécessaire, lorsqu'une diminution du circuit externe n'est pas acceptable du point de vue rentabilité, ou encore si cette dernière solution s'avère insuffisante. Le fluorure est principalement combiné dans le clinker. On ne trouve pas de fluorure à l'état gazeux.

Des dépôts gênants se forment surtout dans les préchauffeurs, alors que des anneaux de farine se produisent à la fin de la zone de cuisson. Enfin, des anneaux de matières vitrifiées et de clinker se fixent au début et à la fin de la zone de clinkérisation. Des phases liquides de sulfates et de chlorures alcalins sont responsables de la formation de dépôts à l'intérieur des préchauffeurs. Dans de nombreux cas, la formation des anneaux de farine est signalée par l'apparition de spurrite (silicocarbonate calcique) et de "sulfatespurrite" (silicosulfate calcique). Toutefois, on ne sait pas encore si ces combinaisons sont la cause de la formation des anneaux, dans quel cas un feutrage des cristaux en forme de baguettes pourrait faire que la matière attache, ou si elles resultent de la formation d'un anneau de vitrification provoqué par une modification temporaire des conditions de cuisson. Quant aux anneaux de matière vitrifiée et de clinker, c'est la phase liquide alumino-ferritique du clinker qui en est responsable.

Les dépôts gênants engendrés par des concentrations de sulfates et de chlorures alcalins peuvent être évités par l'affaiblissement des circuits correspondants. Réduire la phase liquide dans le clinker revient à éviter les anneaux de matière vitrifiée et de clinker. Une marche régulière du four peut être considérée comme une condition pour atteindre une tendance aussi faible que possible à la formation de dépôts gênants.

Pour l'enlèvement de ces dépôts et anneaux de matière, on obtient de bons résultats par découpage au moyen du jet d'eau à haute ou à basse pression, par le tir au canon industriel ou encore par sautage à l'aide du procédé Cardox.

#### Schrifttum

- Sprung, S.: Die chemische und mineralogische Zusammensetzung von Zementofenstaub. Tonind.-Ztg. 90 (1966), 441-449.
- 2) Frankenberger, R.: Einfluß der Staubkreisläufe auf die Wirksamkeit von Rohmehlvorwärmern. Zement-Kalk-Gips 23 (1970), 254-262.
- 3) Ritzmann, H.: Der Einfluß von Staubkreisläufen auf den Wärmeverbrauch von Drehofenanlagen mit Rohmehlvorwärmer. Zement-Kalk-Gips 24 (1971), 576-580.
- 4) Goes, C.: Über das Verhalten der Alkalien beim Zementbrennen. Schriftenreihe der Zementindustrie, Heft 24, Verein Deutscher Zementwerke e. V., 1960.
- 5) Dietzel, A., und Merker, L.: Verdampfung aus geschmolzenem Glas. Travaux du IV<sup>e</sup> Congrès International du Verre, Paris (1956), 87-92.

- 6) Stull, D. R.: Vapor pressure of pure substances. Ind. & Eng. Chem. 39 (1947), 517-550.
- 7) Brachthäuser, K.: Verfahren zur Gewinnung eines im wesentlichen alkalifreien Ofenaustrages beim Brennen von schwerflüchtige Alkalien enthaltenden Mineralien. Auslegeschrift 1 209 040 (1964).
- <sup>9</sup>) Harris, Ph. H., und Frohnsdorff, G.: Verfahren zum Entfernen von Alkalien aus Zementrohstoffen. Offenlegungsschrift 1446 990 (1964).
- Holden, E. R.: Reduction of alkalies in portland cement Use of calcium chloride. Ind. & Eng. Chem. 42 (1950), 337-341.
- Woods, H.: Removing alkalies by heating with admixtures. Rock Products 45 (1942) Nr. 2, S. 66-68.
- 11) D'Ans, J., und Lax, E.: Taschenbuch für Chemiker und Physiker, 3. Auflage. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York (1967).
- <sup>12</sup>) Kröger, C., und Stratmann, J.: Dampf- und Zersetzungsdrücke einiger an der Glasschmelze beteiligter Alkaliverbindungen. Glastechn. Ber. 34 (1961), 311-320.
- 13) W e b e r, P.: Wärmeübertragung im Drehofen unter Berücksichtigung der Kreislaufvorgänge und Phasenneubildung. Dissertation, Clausthal 1959; Zement-Kalk-Gips, Sonderausgabe Nr. 9 (1960).
- 14) Weber, P.: Alkaliprobleme und Alkalibeseitigung bei wärmesparenden Trockendrehöfen. Zement-Kalk-Gips 17 (1964), 335-344.
- <sup>15</sup>) Viktorenkov, V. J., und Volkonskij, B. V.: Der Alkalikreislauf in Öfen mit Zyklonvorwärmern (russ.). Cement (Leningrad) 31 (1965) Nr. 6, S. 12-14.
- <sup>16</sup>) Sprung, S.: Das Verhalten des Schwefels beim Brennen von Zementklinker. Schriftenreihe der Zementindustrie, H. 31, Beton-Verlag, Düsseldorf 1964; Tonind.-Ztg. 89 (1965), 124-130.
- 17) Ritzmann, H.: Kreisläufe in Drehofensystemen. Zement-Kalk-Gips 24 (1971), 338-343.
- <sup>18</sup>) L ünser, B., und Hohmann, H.: Über das Verhalten von Zementrohmehl-Granalien bei der Trocknung in einer SO<sub>2</sub>haltigen Ofenatmosphäre. Wiss. Zeitschr. Arch. Bauw. Weimar 5 (1968), 661-666.
- 19) Hohmann, H., und Huckauf, H.: Kalkstein-Mahltrocknungsanlagen zur Entfernung von SO<sub>2</sub> aus Ab- und Rauchgasen. Chem. Techn. 19 (1967), 553-557.
- 20) Hohmann, H.: Verfahren und Vorrichtung zur Entfernung von Schwefeldioxid und -trioxid aus Rauch- bzw. Abgasen. Offenlegungsschrift 1669315 (1967).
- 21) Mussgnug, G.: Beitrag zur Alkalifrage in Schwebegaswärmetauscheröfen. Zement-Kalk-Gips 15 (1962), 197-204.
- 22) Sprung, S., und v. Seebach, H. M.: Fluorhaushalt und Fluoremission von Zementöfen. Zement-Kalk-Gips 21 (1968), 1-8.
- <sup>23)</sup> Jurganov, N. N., Safonov, N. A., und Brodkina, E. R.: Verfahren zur Herabsetzung des Alkalikreislaufs bei Staubrückführung in den Drehofen (russ.). Cement (Leningrad) 32 (1966) Nr. 1, S. 10-11.
- <sup>24</sup>) Bade, E.: Verfahren zum Reduzieren des Alkalikreislaufs bei Zementbrennanlagen, insbesondere solchen mit Rostvorwärmern. Patentschrift 1 174 681 (1962).

- 25) Prüssing, C.: Verfahren zum Absondern von Alkalien aus Rauchgasen von Zementbrennöfen und Zementbrennanlage zum Durchführen des Verfahrens. Offenlegungsschrift 1 471 365 (1961).
- 26) N. N.: Einrichtung zur fortlaufenden Ausscheidung der Alkalien aus den Abgasen eines Zementofens. Auslegeschrift 1 813 762 (1968).
- 27) N. N.: Verfahren und Vorrichtung zur Verminderung des Alkaligehalts von Zementklinker. Auslegeschrift 1 471 279 (1961).
- 28) Weber, P.: Verfahren zur Herstellung von Zement mit niedrigem Alkaligehalt im Drehrohrofen. Auslegeschrift 1 303 170 (1964).
- 29) zur Strassen, H.: Verfahren zur Herstellung eines alkaliarmen Zements. Patentschrift 1 471 115 (1964).
- 30) Kirsch, J.: Der Betrieb von Wärmetauscheröfen. Zement-Kalk-Gips 23 (1970), 269-276.
- 31) Köberich, F.: Über Klinkerbrennen in langen Naßöfen. Zement-Kalk-Gips 9 (1956), 89-97.
- 32) S u n d i u s, N., und P e t e r s o n, O.: Doppelvereinigung von Sulfat und Silikat aus sogenannten Sulfatringen in Limhamn. Radex-Rundschau (1960), 100-103.
- <sup>33</sup>) Pfrunder, V. R., und Wickert, H.: Entmischungserscheinungen in einem Zement-Drehofen. Zement-Kalk-Gips 21 (1968), 516-517.
- 34) G i m b o r g, E. M.: Die Bildung von Materialzusammenballungen in Drehöfen und ihre Bekämpfung (russ.). Cement (Leningrad) 34 (1968) Nr. 6, S. 19-20.
- 35) Rumpf, H.: Über das Ansetzen von Teilchen an festen Wandungen. VDI-Zeitschrift 99 (1957), 576-578.
- 36) Konopicky, K.: Beitrag zur Frage der Ansatzbildung in Drehrohröfen. Zement-Kalk-Gips 4 (1951), 240-245.
- 37) Mussgnug, G.: Ansatzbildung im Zementdrehofen und Futterhaltbarkeit. Zement-Kalk-Gips 1 (1948), 41-46.
- 38) A l è g r e, R.: Formation et suppression des anneaux de cendres dans les fours rotatifs à ciment. Revue des Matériaux de Construction (1958) Nr. 509, S. 33—44.
- 39) Vogel, E.: Die Ascheaufnahme im Drehofen. Silikattechnik 11 (1960), 572-574.
- 40) O n o, Y., A m a f u j i, M., und O k u m u r a, T.: Double salt from sulfate rings adheared to the wall of rotary kiln. (Japan. mit engl. Zus.). J. Res. Onoda Cement Co. 17 (1965) Nr. 66, S. 245-259.
- 41) A m a f u j i, M., T s u m a g a r i, A., und H i t a, T.: The ring or dust forming minerals produced by the gas-solid reaction in cement kiln. Review of the 21. General Meeting, Tokyo 1967. The Cement Association of Japan, Tokyo 1968, S. 70-73.
- <sup>42</sup>) A m a f u j i, M., und T s u m a g a r i, A.: Formation of double salt in cement burning. Proceedings of the Fifth International Symposium on the Chemistry of Cement, Tokyo 1968. Volume I: Chemistry of cement Clinker, Tokyo 1969, S. 136-156.
- 43) Becker, F., und Schrämli, W.: Build-up of rings caused by spurite formation. Cement and Lime Manufacture 42 (1969), 91-94.
- 44) W i t o l s, G.: Die Bekämpfung von Sulfatringen im Drehofen. Zement-Kalk-Gips 12 (1959), 18—20.
- 45) W i t o l s, G.: Die Bekämpfung von Sulfatringen im Drehofen. Zement-Kalk-Gips 15 (1962), 205–207.
- 46) O p i t z, D.: Das Entfernen störender Ansätze in Zementöfen. Zement-Kalk-Gips 22 (1969), 132–135.

**Portland Cement Association** 

# Research and Development Information

5420 Old Orchard Road • Skokie, IL 60077-1083 • Fax (708) 966-9781 • (708) 966-6200

PCA R&D Serial No. 1996

# Kiln Exit Build-Ups: Study of Alkali and Sulfur Volatilization

by Presbury B. West

© Portland Cement Association 1995

## Significance and Use

This report presents the results of laboratory and literature review work from a Portland Cement Association, General Technical Committee, Associate Member-sponsored research project on kiln exit build-ups. The report provides guidance on cement kiln processes that affect the formation of kiln exit build-ups, with particular emphasis on alkali and sulfur volatilization. ٠.

This report will not be published on a formal basis. However, the report is being made available in this format to expedite transfer of the information to the membership. This report has been made available to the PCA General Technical Committee, the General Promotion Committee, the American Portland Cement Alliance, and staff. It will not be announced to the general public.

## Keywords

alkali bypass, alkali cycles, alkali volatility, cement manufacture, kiln exit build-ups, portland cement, precalciners, preheaters, sulfur cycles, sulfur volatility

## KILN EXIT BUILD-UPS: STUDY OF ALKALI AND SULFUR VOLATILIZATION

by

#### Presbury B. West\*

#### ABSTRACT

This report contains a bibliography of articles on cement kiln processes that affect the formation of kiln exit build-ups. Articles are included on the following topics: alkali, chlorine, and sulfur cycles, dust cycles, air blasters, by-pass systems, mathematical models of cyclic processes, and volatility of alkalies, chlorine, and sulfur. The citations came from a computer literature search and are supplemented with other references found in the PCA library. Many of the citations include either an abstract or a list of keywords.

Experimental work is reported on volatility of alkalies and sulfur from kiln feeds and 4th stage materials. Alkalies and sulfur are key components of kiln gases which react to form build-ups. Samples from three preheater and three precalciner kilns were studied. Volatility of alkalies and sulfur is usually less for 4th stage materials than for kiln feeds. Fourth stage materials from precalciners generally have lower alkali and sulfur volatility than similar materials from preheater kilns. It is concluded that increases of the sulfur-alkali molar ratio may cause the observed decreases in volatility. Potassium is more volatile than sodium for both kiln feeds and 4th stage materials. Addition of sulfates, changing the molar ratio of SO<sub>3</sub> -Na<sub>2</sub>O alkali equivalent to near 1.0, decreases the volatility of both sulfur and alkalies.

Thermal gravimetric experiments using kiln feeds indicated that calcination was not affected by the presence of 5% coal. Another series of experiments investigated the effect of oxygen on calcination; results were inconclusive. Future work is suggested on the effect of reducing conditions on volatilization, and testing models of cyclic phenomena in cement kilns.

Keywords: alkali bypass, alkali cycles, alkali volatility, cement manufacturing, kiln exit build-ups, portland cement, precalciners, preheaters, sulfur cycles, sulfur volatility.

#### SCOPE

This report describes the experiments performed and discusses the results of those experiments. In this project, the volatility of alkalies and sulfur was evaluated as well as the differences in their volatility between kiln feeds and fourth stage materials, because of their importance in modeling internal cycles in cement kilns. The differences of these same volatilities between preheater and precalciner kiln samples were also examined. The effect of reducing conditions and especially the presence of coal on the calcination of kiln feeds was the

<sup>\*</sup> Senior Scientist, Construction Technology Laboratories, Inc. (CTL) 5420 Old Orchard Road, Skokie, IL 60077 (Phone 708-965-7500 x231, Fax 708-965-6541)

focus of another series of experiments in this project. Results from these experiments are presented in graphs and tables in this report. Conclusions and recommendations for future work are also presented.

A computer literature search was performed during the earlier phases of this work; in this report the results of this search, along with several other citations, are presented as a bibliography. The complete raw data from the experiments are not included here, but is available as an appendix (PCA R&D Serial No. 1996a) upon request.

## LITERATURE SEARCH AND BIBLIOGRAPHY

The literature was searched through the Dialog Information Retrieval Service that allows the searcher to examine entries in several hundred different database files. This search examined engineering, technology, chemical, and government databases that contained references to cement and cement kilns. The most useful database files were the Chemical Abstracts file and the combined Engineering Index and Ei Engineering Meetings files. The search resulted in 39 citations in the former and 55 citations in the latter database files. Sixty-three citations were also generated from a multiple file search of seven government and technology databases. These citations were then screened and 92 relevant citations selected and finally edited before entering them in the bibliography (See Bibliography at end of report). Some citations include abstracts, some have keywords or references to Chemical Abstract Service(CAS) numbers for compounds cited in the text, but all have the basic bibliographic information. In addition, the bibliography includes fourteen references in standard format that were located through the Portland Cement Association(PCA) library abstract files.

Table 1 lists the Dialog files that were searched. Individual searches varied somewhat from file to file but search strategies included using the following keywords in various combinations: preheater, precalciner, dust, plug, build-up, alkali, sulfur, cycle(s), and volatility.

## TABLE 1 DIALOG FILES SEARCHED, DIALOG FILE NUMBER IN PARENTHESES

CA Search (Chemical Abstracts)	(399)
Compendex (Engineering Index)	(8 and 165)
Conference Papers Index	(77)
Current Technology Index	(142)
DOE Energy	(103 and 104)
ISMEC (Information Service in Mechanical Engineering)	(14)
NTIS (National Technical Information Service)	(6)
Soviet Technology	(270)
Japanese Technology	(582)

## SAMPLE DESCRIPTIONS

Samples were received from six U.S. cement kilns. Each set of samples included a kiln feed sample, a clinker sample, and either fourth stage material or discharge to the kiln feed shelf. The six sets of samples represented three preheater kilns, two precalciner kilns, and a preheater kiln modified with a riser duct burner. In grouping the kilns for analysis of behavior, this last

kiln was placed in the precalciner group (as PC-2) because of the high calculated degree of decarbonization (>80%) between feed and fourth stage material. Oxide analysis by X-ray fluorescence (XRF) was obtained for all samples and they were also analyzed for total chloride and fluoride content. Some samples also received thermogravimetric analysis (TGA) and differential thermal analysis (DTA). Some plants sent in additional samples of other materials. Table 2 indicates the sample description supplied by each plant and the sample number assigned by the laboratory.

Samples PDM536, PDM545, and PDM550 will be referred to as feed materials in this report. These feed materials at some plants are called raw meal and contain little or no return dust (or recycled kiln dust). Samples with a PH at the top of the column are from preheater kilns and with a PC at the top of the column are from precalciner kilns with the exception of PC-2 as noted above. Samples PDM533, PDM537, PDM540, PDM543, PDM547, and PDN088 will be referred to as kiln feeds in the discussion below. Five of these six samples contain return dust (dust recycled directly, or by blending electrostatic precipitator or baghouse dust) except for PDN088 from PC-1. This plant did not supply such a sample.

## TABLE 2 DESCRIPTION OF SAMPLES RECEIVED FOR STUDY

Kiln Type	PC-2	<b>PH-1</b>	PH-2	PH-3	PC-3	PC-1
Plant Sample Descriptions						
Raw Mill				PDM545		
Feed to Kiln Silo		PDM536				
Kiln Feed w/o Baghouse Dust					PDM550	PDN088
Kiln Feed	PDM533	PDM537	PDM540	PDM543	PDM547	
4th Stage Material / Discharge	PDM534	PDM538	PDM541	PDM544	PDM548	PDN089
Clinker	PDM535	PDM539	PDM542	PDM546	PDM551	PDN090
Kiln Baghouse Dust					PDM549	
By-Pass Dust						PDN120

#### EXPERIMENTAL DESCRIPTION

## Static Volatilization Tests

The fourth stage materials and kiln feed materials were studied in a series of static volatilization experiments. Ten grams of powdered material were spread over the bottom of each large platinum dish (approximately 200 ml capacity) and placed in a C/M furnace (high temperature furnace made by C/M Furnaces, Inc., Bloomfield, N.J.) preheated to 1450° C. Three dishes of the same material were placed in the furnace with an air atmosphere and then individually removed 10, 20, and 30 minutes later. All samples were analyzed for oxides by XRF. All samples in the row labeled kiln feed and sample PDN088, a kiln feed without return dust that is normally blended in for the final feed, were tested and compared. In preliminary experiments feed materials PDM536 for kiln PH-1, PDM545 for kiln PH-3, and PDM550 for kiln PC-3

(feeds without return dust) were used in the static volatilization tests but later replaced by kiln feeds PDM537, PDM543, and PDM547, respectively. The latter three samples were considered better candidates for comparison because all three kiln feeds were taken at the same point in the process.

### **Dynamic Furnace Volatilization Tests**

The six kiln feeds were also analyzed in volatilization experiments with the CTL dynamic kiln furnace. Previous experiments in the Clinker Structure and Grindability project (CTL 405090) indicated even a small flow of gas through the tube at clinkering temperatures stripped the samples of almost all sulfur and alkalies. Consequently, these experiments were performed in air with no flow applied. Thermal convection caused some flow to occur and this could not be avoided. Samples were placed in the cylindrical platinum crucible and positioned at the center of the furnace that was programmed to stabilize at 200° C, then increase at 30° C/min until the furnace reached 1450° C and held for 15 minutes. The samples were then removed from the furnace and left to cool rapidly in the air. Three series of experiments evaluated the relative sodium and potassium volatility and, indirectly, the effect of alkali-to-sulfate ratio changes on volatility. The first series used the original kiln feeds; the other two series used samples made by addition of sulfates to the kiln feeds. One series had 2.18% added potassium sulfate and the other had 1.77% added sodium sulfate, which in both cases increased the percent SO<sub>3</sub> 1% by weight. This also resulted in clinker-like material that approximated alkali and sulfur levels in commercial clinker.

#### **Thermal Analysis Tests**

Selected samples were analyzed with DuPont 9900 thermal analysis equipment at Northwestern University. DTA experiments were performed in nitrogen flowing at a rate of 30 cc/min while the temperature was increased steadily at 20° C/min to a maximum of 1100° C. TGA experiments were also run in a nitrogen flow of about 30 cc/min. The temperature profile was isothermal for 20 minutes at 40° C then increased at 20° C/min until the temperature reached 1100° C where it was held for 30 minutes. Samples of pure calcium carbonate, kiln feed PDM533 and feed material PDM536 were tested. Then, 5% coal was added to the samples and the mixtures tested. One series of experiments was performed with sample PDM536 using TGA and different proportions of nitrogen and oxygen with a total gas flow of 40 cc/min. In the four experiments, the gas was 100% nitrogen in one case and, in two other cases, it was 10% and 20% oxygen with the balance nitrogen and in the last case 100% oxygen was used.

### **RESULTS AND DISCUSSION**

#### Static Volatilization Tests

An initial series of experiments involved feed material samples from PH1, PH3, and PC3 (PDM536, PDM545, and PDM550, respectively) that were essentially kiln feeds without return dust. These samples were designated by the plants as feed to kiln silo, raw mill, and kiln feed without baghouse dust, respectively. Later, the kiln feed samples from these three plants (PDM537, PDM543, and PDM547) were tested and compared to the kiln feeds from the other three plants(PDM533, PDM540, and PDN088), as these six samples were deemed the more consistent set for comparison.

In this report, samples used for evaluation and comparison are, for the most part, the kiln feeds with return dust as delivered to the top of the preheater and called kiln feeds by the plants. Oxide analyses of the 10-, 20-, and 30-minute volatilization samples were compared to the original material and expressed as relative percentages remaining for Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, SO<sub>3</sub>, and Na<sub>2</sub>O alkali equivalent (AEqv). All comparison plots in this report use these values except where molar ratios were plotted.

#### Feed Materials

The feed materials and kiln feeds from kilns PH1, PH3, and PC3 all have low chloride levels, similar loss-on-ignition, and similar oxide analyses, differing only through the presence or absence of a small amount of recycled kiln dust. All the feeds without return dust completely volatilized SO<sub>3</sub> within ten minutes, while the kiln feeds with return dust had 23% to 42% SO<sub>3</sub> remaining. Figure 1, a plot of Na<sub>2</sub>O alkali equivalent remaining over time, shows all feeds without return dust had anywhere from 6% to 20% less AEqv remaining. Selected data is in Table 3 and the calculated percentages remaining for AEqv (plotted in Figure 1) and the individual oxides are shown in Table 4. Differences between pairs of samples from the same kilns at each time period remain similar, as indicated by the parallel lines in the figure. Data in Table 4 show the percentage of K<sub>2</sub>O remaining is very similar to the percentage of AEqv remaining, while the percentage of Na<sub>2</sub>O remaining was greater and there was more scatter. The relative volatilities did not appear to follow any trend corresponding to sample analysis for SO<sub>3</sub>, the SO<sub>3</sub>/AEqv molar ratio, or the amount of chloride (see Table 3). The difference of volatility is substantial, considering the similarity of chloride levels and oxide analyses for the pairs and the small amount of return dust usually blended into kiln feeds.

#### Kiln Feeds

Kiln feeds are the samples that contain return dust (i.e. recycled kiln dust) with the exception of PDN088 from kiln PC1. This plant did not submit a kiln feed with return dust. In the following figures, although results are grouped as preheater samples (PDM537, PDM540, and PDM543) and precalciner samples (PDM533, PDM547, and PDN088), there should be little difference between them except for the small amount of return dust entrained in the raw feed and the mineralogy of the components. Percentage Na<sub>2</sub>O alkali equivalent remaining versus time is plotted in Figure 2. The volatility of alkali does not appear to vary with the amount of chloride (see Table 5), but at 10, 20, and 30 minutes there is a relationship to the percent SO3 remaining in the heated sample (see Table 5). The percentage of remaining alkali, from greatest to least, is roughly the same order as the analyzed amount of SO3 in the heated residue at each time interval. Volatility of alkalies does not appear to vary regularly with either initial SO<sub>3</sub> analysis or SO<sub>3</sub>/AEqv molar ratio. Sample PDM540 from PH2 initially has almost no sulfur and is an exception to this observation. The percentage of K<sub>2</sub>O remaining, as shown in Figure 3, exhibits a similar volatilization behavior as the AEqv shown in Figure 2, which may be expected since the starting materials all contain more potassium than sodium. Oxide analyses for sodium are all less than 0.21%, and so some degree of data scatter is observed. The percentage of Na<sub>2</sub>O remaining in Figure 4 shows considerable data scatter and a substantially lower volatility than for potassium. Percentages of Na2O remaining at 100% or greater (a highly unlikely event) result from differences between Na2O analysis of initial and volatilized material of 0.05% by mass or less. Analytical results are sufficiently precise for larger differences but, in this case not knowing which analysis was not accurate, the data was used as reported. The summarized data used to plot Figures 2, 3, and 4 appears in Table 6. Percentages remaining in Table 6 were calculated from the oxide analyses in Table 5, which also contains the SO3/AEqv molar ratio for each sample and chloride analyses of the original kiln feeds.

## Fourth Stage Materials

Volatility of fourth stage materials was measured after 10, 20, and 30 minutes at 1450° C, and the results were quite similar to volatilization of kiln feeds. Volatilization of sulfur and sodium indicates a considerable amount of data scatter with no apparent trends. Potassium volatilization is very similar to volatilization of Na<sub>2</sub>O alkali equivalent. Selected data from the oxide analyses are shown in Table 7 and the percentage remaining in Table 8. Figure 5 has the percentage alkali remaining plotted against elapsed time. Percentages remaining for the 4th stage materials are slightly greater than for the corresponding kiln feeds from the same kilns (see Figure 2). This suggests fourth stage materials may have lower alkali volatility.

The order of volatility is the same for kiln feeds and 4th stage materials with one exception, and that is for the material from kiln PC2. Kiln feed PDM533 has the greatest alkali volatility of the six samples and the 4th stage material PDM534 has the next to lowest alkali volatility. This change may be explained partly by the large change that occurs on calcination of PDM533 to the SO<sub>3</sub>/AEqv molar ratio primarily because the sample lost almost all its sulfur. The change of this ratio from 1.0 to less than 0.2 is much larger than the change of ratio for the other five samples, as can be seen in Figure 6 (plotted from data in Table 5). In the kiln, of course, the alkali and sulfur volatilized from the kiln feed is replaced by sulfur (mostly from the fuel) and alkali condensed from the hot kiln gases on the relatively cooler kiln feed forming the 4th stage material. The behavior of the recondensed sulfur and alkalies in the volatilization experiment is substantially different from the changes of the SO<sub>3</sub>/AEqv molar ratio over the thirty minutes of volatilization. Data in Table 7 plotted in Figure 7 shows that this ratio calculated for the 4th stage materials is considerably more constant.

Although differences between kiln feed and 4th stage material for samples from PC2 is greater than for other kiln samples, it does indicate the direction of change for most samples. Apparently alkali volatility is less for fourth stage materials than for kiln feeds and also may be less for 4th stage materials from precalciners versus that from preheaters. Figure 5 shows there is less remaining alkali for all the preheater samples than for the precalciner samples, with one exception. Sample PDM548 has less remaining alkali, which probably is due largely to the 1.02% chloride in the sample. This is more chloride than for either of the other two precalciner samples.

#### Kiln Feeds and Fourth Stage Materials

The change of volatility is easier to see when comparing the two materials from the same kiln as pairs. For preheaters, these pairs exhibit greater alkali equivalent volatility for kiln feeds of PH1 and PH2, and little change for PH3 (see Figure 8). The difference between kiln feed and fourth stage material is clearer for the percentage of remaining potassium (see Figure 9).

The pairs for precalciners also exhibit greater volatility of equivalent alkalies from the kiln feeds for two of the kilns, PC1 and PC2, and equal volatility for samples from PC3 (Figure 10). The volatility of fourth stage material PDM548 from kiln PC3 probably is high because it contains 1.02% chloride. Potassium volatility, as expected, is very similar to the volatility of equivalent alkalies. Sulfur volatility is also greater from kiln feeds compared to 4th stage materials. Sodium volatility is difficult to interpret because of the amount of data scatter (Figure 11), but for all these samples sodium volatility is less than potassium volatility. Data plotted in Figures 8, 9, 10, and 11 can be found in Tables 6 and 8.

#### **Dynamic Kiln Furnace Volatilization**

Dynamic kiln furnace (DKF) volatilization tests were conducted for only one period of time and time trends were not examined. The effect of the molar ratio of SO<sub>3</sub> to Na<sub>2</sub>O alkali equivalent was examined for the kiln feed samples, kiln feeds with added Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, and kiln feeds with added K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. For comparison, the six kiln feed volatilizations at 20 minutes in the static furnace tests were also plotted. The SO<sub>3</sub>/AEqv molar ratio changes as the volatilization proceeds, so percentages were plotted using the molar ratio calculated from the average of initial and final amounts of SO<sub>3</sub> and alkali.

Figure 12 shows the percentage of SO<sub>3</sub> remaining versus the average SO<sub>3</sub>/AEqv molar ratio and indicates volatilization is greater in the DKF experiments than in the static furnace tests. There also appears to be a maximum of remaining SO<sub>3</sub> roughly between 0.3 and 0.6 of the SO<sub>3</sub>/AEqv molar ratio for the kiln feeds without additions. Both additions increased the initial SO<sub>3</sub> by 1%. The results indicate the greater volatility of sodium compared to potassium and also the stabilizing of SO<sub>3</sub> in the clinker by a balance of alkali. Added sulfates may behave differently than recondensed sulfates of the kind found in 4th stage material. Therefore, it is not certain that the latter materials would exhibit a maximum of remaining SO<sub>3</sub> at the higher ratio value.

The percentage of  $K_2O$  remaining shown in Figure 13 exhibits a similar maximum for the kiln feeds without additions. There is also an apparent increase in the remaining percent  $K_2O$  at higher SO<sub>3</sub>/AEqv molar ratio for the samples with added potassium sulfate. Percent remaining AEqv also exhibits a maximum (Figure 14) but it is not as clearly defined as for the other cases. The addition of sulfate increases the ratio unless it is already near 1.0, and this appears to increase the percentage of remaining alkalies. Data for the DKF volatilization tests are shown in Tables 9 and 10. The top half of Table 9 has data for both the original kiln feeds (Initial %) and these materials after the DKF tests (Final %). The bottom half of Table 9 has data for the kiln feeds with added Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and the top half of Table 10 has data for the kiln feeds with added K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. The bottom of Table 10 repeats the 0- and 20-minute static furnace results from Tables 5 and 6 in the same format as the DKF results to make comparisons easier. Results of oxide analyses by XRF appear on the left side and percentages remaining (data used for Figures 12, 13, and 14) calculated from the oxide analyses appears on the right side of both Tables 9 and 10.

#### Thermal Analysis Tests

The effect of coal addition on calcination was investigated using thermal gravimetric analysis (TGA). Differential thermal analysis (DTA) was also performed on most of these samples. After weight loss was determined for coal over the temperature range of interest, TGA was performed on calcium carbonate, a feed material from kiln PH1 (PDM536), and a kiln feed from PC2 (PDM533). Proportionate weight losses of the individual materials were combined to obtain a calculated value for the expected weight loss from blended samples of 5% coal and 95% calcareous sample. Temperatures were the maximum gradient obtained from the derivative curve and are close to the point of 50% weight loss. Data is shown in Table 11.

Only one of the three samples with coal shows a lower temperature of decomposition; this does not seem to be convincing evidence that coal (or carbon) decreases the calcination temperature. The actual weight loss slightly exceeds the calculated weight loss for all three samples. This may be due to a small amount of oxygen in the nitrogen gas causing a loss of carbon as carbon dioxide.

SAMPLES	CaCO3	PDM533	PDM536	
DECOMPOSITION TEMPERATURE * C	823	828	822	
SAMPLES W	TTH 5% C	OAL		
DECOMPOSITION TEMPERATURE ° C	825	825 814		
WEIGHT LOSSES OF	SAMPLES	WITH COAL	Ĺ	
CALCULATED	42.40 %	34.25 %	34.37 %	
ACTUAL	42.58 %	34.65 %	34.75 %	

#### TABLE 11 DATA FROM TGA EXPERIMENTS

TGA experiments to determine whether the ratio of nitrogen to oxygen affected the calcination temperature of sample PDM536 were inconclusive. The data indicated the order from lowest to highest temperature at maximum gradient was essentially the same order as the sample weights from lowest to highest. This may be a spurious connection, but in any event the reproducibility and precision of the data are not sufficient to allow any conclusions to be made based on this data.

## CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS

From the data presented for kiln materials with and without return dust, and the comparisons of kiln feed and 4th stage materials from both preheaters and precalciners, a volatilization trend can be seen. Kiln feed with return dust and 4th stage materials in most cases have lower potassium, AEqv, and sulfur volatility. In addition, the 4th stage data as shown in Figure 5 indicate AEqv volatility seems to be greater in preheater kilns and lower in precalciner kilns. Potassium volatility is generally greater than sulfur and sodium volatility. This is clearly shown for kiln feeds in Figures 3 and 4 and Table 6, but it appears to be true for the 4th stage materials as well.

Comparison of the percent  $K_2O$  and  $SO_3$  for kiln feeds and 4th stage materials in Tables 5 and 7 shows that the amounts in 4th stage materials have increased substantially and the increase is greater for the percent SO<sub>3</sub>. This also causes the SO<sub>3</sub>/AEqv molar ratio to increase as shown in Figure 7 and compared to Figure 6. Fourth stage materials for the precalciners also all have greater molar ratios than for preheaters after 10 minutes. Alkali chlorides, hydroxides, and oxides are all more volatile than alkali sulfates (Taylor). The former compounds are frequently in or formed from kiln feeds but in fourth stage materials with greater amounts of sulfur the alkalies will be in the form of alkali sulfates, the least volatile form of alkali in the system.

The volatility of evaporable material, for instance  $K_2O$ , from the 4th stage material will be a combination of the volatility of the  $K_2O$  from the kiln feed fraction and the volatility of the recycled  $K_2O$  fraction. The higher  $SO_3/AEqv$  molar ratio of the 4th stage material implies more of the potassium is in the sulfate form in the material and therefore the volatility will be lower than for the kiln feeds. Similar arguments can be made for sulfur and so sulfur volatility also is expected to be lower from 4th stage materials than from kiln feeds. Fourth stage materials from precalciners are also likely to have lower potassium and sulfur volatility than materials from preheaters since the  $SO_3/AEqv$  molar ratio is greater which shifts the chemical equilibrium toward formation of more potassium sulfate. These changes may explain the apparent lower

volatility observed in the data for fourth stage materials versus kiln feeds and fourth stage precalciner materials versus preheater materials.

Chloride was not a controlled variable but its presence, especially at high levels, increases volatility as shown by the sample of PDM548 for kiln PC3 (Figure 5). Alkali volatility can be suppressed to some degree by the presence of sulfur. The dynamic kiln furnace data, with sulfates added to kiln feeds, indicate this phenomenon (Figures 12, 13 and 14). A substantial amount of sulfur is probably present as alkali sulfates, so monitoring the SO<sub>3</sub>/AEqv molar ratio will track the chemical balance. If the ratio is low, it will indicate there is a potential for high alkali volatility. Volatility was quite variable as plotted against SO<sub>3</sub>/AEqv molar ratio, and even when substantially changed by sulfate addition, differences of volatility persisted. Checking the samples individually, it appears some samples behaved similarly at both high and low values of the ratio. This probably is due partially to differences of mineralogy between samples, and particularly, minerals that contain sodium and potassium. These are usually minerals found in the clay and shale components of raw feed.

There is a potential for lower alkalies and sulfur in the gas phase if calcination temperature could be reduced. If the principal components of build-ups - alkalies and sulfur - could be reduced, then there would be less build-up. The presence of coal with kiln feeds was examined in the TGA experiments, but the results did not indicate any significant decrease of calcination temperature. In another series of experiments, the effect of the partial pressure of oxygen was examined using different nitrogen-to-oxygen ratios. There was considerable scatter in the data and it did not appear that the proportion of oxygen affected the calcination temperature.

Some of the literature in the bibliography after review confirmed some of the findings in this project while others contained excellent practical suggestions for build-up control. Some buildup problems can be addressed by changes to the preheater design such as connection angles and pipe curvature. Other control practices include the use of air-actuated blasters. These were not within the scope of this project; the emphasis was on the variation of the chemistry and other variables of the process that might be controlled. Practical and sound guidelines relating to adjustment of the SO<sub>3</sub>/AEqv molar ratio and proper ranges for chloride, sulfur, and alkali levels to minimize build-ups were described by Unland (1985). He states that plugging problems may be expected if total input from fuel and kiln feed exceed 10 to 20 g of alkalies/kg clinker, 10 to 30 g SO<sub>3</sub>/kg clinker, and/or 0.2 to 0.5 g Cl/kg clinker. Higher values generally apply to plants with secondary firing. Fourth stage material also can be monitored and buildups usually will not be a problem if chloride content is less than 0.1 to 0.15 g/kg kiln shelf material, SO<sub>3</sub> content is less than 0.35g/kg kiln shelf material, and the concentration of all chlorides, sulfates, and alkali carbonates is less than 40g/kg kiln shelf material. Unland also discusses the usefulness of the chloride corrected SO<sub>3</sub>/AEqv molar ratio of the kiln gas phase for predicting build-up tendencies. Excess alkali gives a ratio value below one associated with soft coatings, excess SO<sub>3</sub> (ratio greater than 1) is associated with hard coatings, and near the equilibrium value of 1, medium hard coatings are expected.

Discussions of the effect of water, sulfur, and added chloride are presented by von Seebach (1983). Two additional variables are discussed by Goldmann, Kreft and Schuette (1981) who point out that as levels of oxygen at the kiln feed inlet decrease below 3%, then SO<sub>2</sub> concentrations increase. Their second point refers to a condition that may be the easiest to control, and that is, unburned carbon mixed with the load in the kiln. This can be decreased with proper burner pipe alignment, coal fineness, and good fuel-air mixing. They state that between 900 and 1000° C, carbon and calcium sulfate will react to release sulfur dioxide in the following manner:

 $4CaSO_4 + 2C = 4CaO + 2CO_2 + 4SO_2$ 

Sulfur dioxide is removed efficiently by the preheater and contributes to both the sulfur cycle and formation of build-ups. This effect of carbon on sulfates is confirmed in the work reported by Garcia and Bonifay (1986). Stable operation of the kiln and avoidance of dusty kiln conditions is also discussed by Unland (1985) and others. Dust has a high surface area and provides a surface for adsorption and reaction of alkalies, sulfur, and chlorides. Once combined with the dust, these contaminants are carried to the preheater in the kiln gases and contribute to the circulating contaminant load and may increase build-up formation. Dust reduction is clearly an important part of reducing the potential for build-ups. Another possible strategy for reducing alkali, sulfur, and chloride volatilization is a change in raw mix design to increase the clinker liquid phase. This decreases volatilization and substantially reduces the contribution of reactions, such as the one between carbon and anhydrite mentioned above.

Cyclic phenomena, including chloride, alkali, and sulfur cycles, are important for an understanding of the variables associated with kiln exit build-ups. Various investigators have modeled the cyclic phenomena with mathematical approaches in order to understand and predict the behavior of cement kilns. One of the earliest models is contained in a lengthy article by Weber (1960). This work was extended to kilns with preheaters by Ritzmann (Aug. 1971 and Dec. 1971) and then modified to model bypass systems (Goldmann, Kreft and Schuette, 1981 and Kreft, 1982). In these articles, the combination of the model, laboratory data, and plant data led the authors to conclude that volatilization factor for recycled material was greater than for kiln feeds. Decreased volatilization of recycled materials was recognized by von Seebach (1983) in his discussion of bypass effectiveness for preheaters and precalciners. Subsequent models have addressed alkali and sulfur cycles in kiln systems with high chlorine input (Kreft, 1985).

Future work on kiln exit build-ups should include some laboratory work, however, evaluation of complete kiln systems and the accuracy of current models in predicting their behavior should be the major focus of the work. Laboratory work evaluating reducing conditions and the effect on fourth stage materials using simulated kiln atmosphere with various amounts of carbon monoxide would be valuable. This would be an addition to similar published studies using carbon in the material or varying oxygen levels. It is likely to indicate that reducing conditions cause increased volatility of the alkalies and sulfur, and would document the severity of the problem condition.

There are models that claim to predict the behavior of kilns but they are rather complex to use for analysis of a kiln. Several kilns - probably four at the most - should be chosen, and sufficient information and samples acquired to fully characterize the kilns, their cyclic loads, and their tendency for build-up formation. The kilns chosen should have experienced moderate to heavy build-up problems. Kilns with relatively common design should be selected; avoid unusual or specially designed kilns. Information from the plant and the kiln samples would be used to evaluate the existing models and determine the models' ability to predict kiln behavior. The model that is judged best for predicting kiln materials and behavior should be used in a guidance document. A final project document would include a detailed guide on applying the model to a kiln. It would include information and sample analyses necessary to use the model for a kiln. Most important, a step-by-step example of the calculations necessary to apply the model to a kiln should be included. The example would be drawn from data acquired in earlier tasks of the project.

## **GLOSSARY OF ABBREVIATIONS**

AEqv	Sodium oxide (Na <sub>2</sub> O) alkali equivalent
CKD	Cement kiln dust
CTL	Construction Technology Laboratories, Inc.
DKF	Dynamic kiln furnace
DTA	Differential thermal analysis
PC	Precalciner
PH	Preheater
TGA	Thermal gravimetric analysis
XRF	X-ray fluorescence

### ACKNOWLEDGEMENTS

The research reported in this paper (PCA R&D Serial No. 1996) was conducted at Construction Technology Laboratories, Inc. with the sponsorship of the Portland Cement Association's General Technical Committee (GTC) Subcommittee D - Manufacturing Process and Associate Members under CTL Project Nos. CR6324, 400808, 400720, 050231, 407105, 050360, 050495. The contents of the report reflect the views of the author who is responsible for the facts and accuracy of the data presented. The contents do not necessarily reflect the views of the GTC Subcommittee D - Manufacturing Process, Associate Members, or the Portland Cement Association.

# TABLE 3 VOLATILIZATION OF FEED MATERIALS AND KILN FEEDS

PDM536 KF TO SILO PH-1	MASS PERCENT % SO3 % Na2O % K2O % Alk Equiv SO3/AEqv Ratio % Chloride	0 minutes 0.39 0.15 0.79 0.67 0.451 0.035	10 minutes 0.00 0.06 0.19 0.19 0	20 minutes 0.00 0.03 0.04 0.05 0	30 minutes 0.00 0.01 0.00 0.01 0
PDM537	% SO3	0.38	0.09	0.10	0.10
KILN FEED	% Na2O	0.13	0.14	0.11	0.12
PH-1	% K2O	0.86	0.25	0.09	0.03
	% Alk Equiv	0.69	0.30	0.18	0.14
	% Chloride	0.426	0.232	0.43	0.553
PDM545	% SO3	0.43	0.00	0.00	0.00
RAW MILL	% Na2O	0.20	0.19	0.17	0.14
PH-3	% K2O	0.90	0.26	0.10	0.01
	% Alk Equiv	0.79	0.36	0.23	0.15
	SO3/AEqv Ratio	0.421	0	0	0
	% Chloride	0.022			
PDM543	% SO3	0.41	0.12	0.14	0.12
KILN FEED	% Na2O	0.16	0.21	0.18	0.17
PH-3	% <b>K2</b> O	1.01	0.45	0.25	0,11
	% Alk Equiv	0.82	0.50	0.34	0.25
	SO3/AEqv Ratio	0.387	0.186	0.319	0.372
	% Chloride	0.026			
PDM550	% SO3	0.00	0.00	0.00	0.00
KILN FEED	% Na2O	0.02	0.03	0.03	0.02
W/O DUST	% K2O	0.40	0.10	0.02	0.00
PC-3	% Alk Equiv	0.29	0.09	0.04	0.02
	SO3/AEqv Ratio	0	0	0	0
	% Chloride	0.005			
PDM547	% SO3	0.12	0.05	0.05	0.05
KILN FEED	% Na2O	0.05	0.04	0.04	0.04
WITH DUST	% K2O	0.51	0.18	0.09	0.02
PC-3	% Alk Equiv	0.38	0.16	0.09	0.05
	SO3/AEqv Ratio	0.244	0.242	0.43	0.774
	% Chloride	0.035			

12

## TABLE 4 FEED MATERIALS AND KILN FEEDS, PERCENTAGE REMAINING

RELATIVE	PERCENT	0	minutes	10	minutes	20	minutes	30	minutes
PDM536	% SO3		100		0.00		0.00		0.00
KF TO SILO	% Na2O		100		40.00		20.00		6.67
PH-1	% K2O		100		24.05		5.06		0.00
	% Alk Equiv		100		28.36		7.46		1.49
PDM537	% SO3		100		23.68		26.32		26.32
KILN FEED	% Na2O		100		107.69		84.62		92.31
PH-1	% K2O		100		29.07		10.47		3.49
	% Alk Equiv		100		43.48		26.09		20.29
PDM545	% SO3		100		0.00		0.00		0.00
RAW MILL	% Na2O		100		95.00		85.00		70.00
PH-3	% K2O		100		28.89		11.11		1.11
	% Alk Equiv		100		45.57		29.11		18.99
PDM543	% SO3		100		29.27		34.15		29.27
KILN FEED	% Na2O		100		131.25		112.50		106.25
PH-3	% K2O		100		44.55		24.75		10.89
	% Alk Equiv		100		60.98		41.46		30.49
PDM550	% SO3		100		0.00		0.00		0.00
KILN FEED	% Na2O		100		150.00		150.00		100.00
W/O DUST	% K2O		100		25.00		5.00		0.00
PC-3	% Alk Equiv		100		31.03		13.79		6.90
PDM547	% SO3		100		41.67		41.67		41.67
KILN FEED	% Na2O		100		80.00		80.00		80.00
WITH DUST	% K2O		100		35.29		17.65		3.92
PC-3	% Alk Equiv		100		42.11		23.68		13.16

•\_

## TABLE 5 VOLATILIZATION OF KILN FEEDS

PDM533 PC-2	MASS PERCENT % SO3 % Na2O % K2O % Alk Equiv SO3/AEqv Ratio % Chloride	0 minutes 1.23 0.17 1.17 0.95 1.002 0.013	10 minutes 0.13 0.15 0.24 0.30 0.335	20 minutes 0.02 0.11 0.04 0.14 0.111	30 minutes 0.02 0.09 0.01 0.10 0.155
PDM537	% SO3 % Na2O	0.38 0.13	0.09 0.14	0.10 0.11	0.10 0.12
PH-1	% K20	0.86	0.25	0.09	0.03
	% Alk Equiv	0.69	0.30	0.18	0.14
	SO3/AEqv Ratio % Chloride	0.426 0.037	0.232	0.43	0.553
PDM540	% SO3	0.01	0.00	0.00	0.00
	% Na2O	0.21	0.19	0.17	0.12
PH-2	% K2O	0.54	0.12	0.03	0.00
	% Alk Equiv	0.57	0.27	0.19	0.12
	SO3/AEqv Ratio % Chloride	0.014 0.025	0	0	0
PDM543	% SO3	0.41	0.12	0.14	0.12
	% Na2O	0.16	0.21	0.18	0.17
PH-3	% K2O	1.01	0.45	0.25	0.11
	% Alk Equiv	0.82	0.50	0.34	0.25
	SO3/AEqv Ratio % Chloride	0.387 0.026	0.186	0.319	0.372
PDM547	% SO3	0.12	0.05	0.05	0.05
	% Na2O	0.05	0.04	0.04	0.04
PC-3	% K2O	0.51	0.18	0.09	0.02
	% Alk Equiv	0.38	0.16	0.09	0.05
	SO3/AEqv Ratio % Chloride	0.244 0.035	0.242	0.43	0.774
PDNO88	% SO3	0.46	0.10	0.12	0.13
	% Na2O	0.17	0.21	0.19	0.17
PC-1	% <b>K2</b> O	1.12	0.55	0.34	0.21
	% Alk Equiv	0.90	0.57	0.41	0.31
	SO3/AEqv Ratio % Chloride	0.396 0.009	0.136	0.227	0.325

## TABLE 6 KILN FEEDS PERCENTAGE REMAINING

RELATIVE	PERCENT	0 minutes	10 minutes	20 minutes	30 minutes
PDM533	% SO3	100	10.57	1.63	1.63
	% Na2O	100	88.24	64.71	52.94
PC-2	% K2O	100	20.51	3.42	0.85
	% Alk Equiv	100	31.58	14.74	10.53
PDM537	% SO3	100	23.68	26.32	26.32
	% Na2O	100	107.69	84.62	92.31
PH-1	% <b>K2</b> O	100	29.07	10.47	3.49
	% Alk Equiv	100	43.48	26.09	20.29
PDM540	% SO3	100	0.00	0.00	0.00
	% Na2O	100	90.48	80.95	57.14
PH-2	% <b>K2</b> O	100	22.22	5.56	0.00
	% Alk Equiv	100	47.37	33.33	21.05
PDM543	% SO3	100	29.27	34.15	29.27
	% Na2O	100	131.25	112.50	106.25
PH-3	% K2O	100	44.55	24.75	10.89
	% Alk Equiv	100	60.98	41.46	30.49
PDM547	% SO3	100	41.67	41.67	41.67
	% Na2O	100	80.00	80.00	80.00
PC-3	% K2O	100	35.29	17.65	3.92
	% Alk Equiv	100	42.11	23.68	13.16
PDNO88	% SO3	100	21.74	26.09	28.26
	% Na2O	100	123.53	111.76	100.00
PC-1	% K2O	100	49.11	30.36	18.75
	% Alk Equiv	100	63.33	45.56	34.44

# TABLE 7 VOLATILIZATION OF 4TH STAGE MATERIAL

	MASS PERCENT	0 minutes	10 minutes	20 minutes	30 minutes
PDM534	% SO3	2.16	1.57	1.07	0.78
	% Na2O	0.19	0.12	0.11	0.08
PC-2	% K2O	1.48	1.10	0.73	0.54
	% Alk Equiv	1.16	0.84	0.59	0.44
	SO3/AEqv. Ratio	1.442	1.447	1.404	1.372
	% Chloride	0.053			
PDM538	% SO3	1.60	1.01	0.66	0.43
	% Na2O	0.22	0.15	0.13	0.11
PH-1	% K2O	2.00	1.04	0.63	0.44
	% Alk Equiv	1.53	0.83	0.54	0.40
	SO3/AEqv. Ratio	0.81	0.942	0.946	0.832
	% Chloride	1.19			
PDM541	% SO3	1.65	0.86	0.49	0.30
	% j <b>va2</b> O	0.26	0.24	0.20	0.17
PH-2	% K2O	1.11	0.54	0.27	0.14
	% Alk Equiv	0.99	0.60	0.38	0.27
	SO3/AEqv. Ratio	1.29	1.11	0.998	0.86
	% Chloride	0.387			
PDM544	% SO3	1.37	0.75	0.45	0.21
	% Na2O	0.19	0.19	0.17	0.15
PH-3	% K2O	1.33	0.75	0.41	0.22
	% Alk Equiv	1.06	0.68	0.44	0.29
	SO3/AEqv. Ratio	1.001	0.854	0.792	0.561
	% Chloride	0.138			
PDM548	% SO3	2.51	1.05	0.57	0.29
	% Na2O	0.05	0.04	0.04	0.03
PC-3	% K2O	1.07	0.33	0.18	0.08
	% Alk Equiv	0.75	0.26	0.16	0.08
	SO3/AEqv. Ratio	2.591	3.126	2.758	2.806
	% Chloride	1.02			
PDNO89	% SO3	1.76	1.59	1.35	1.00
	% Na2O	0.17	0.25	0.23	0.21
PC-1	% K2O	1.95	1.13	0.87	0.65
	% Alk Equiv	1.45	1.00	0.80	0.64
	SO3/AEqv. Ratio	0.94	1.231	1.306	1.21
	% Chloride	0.424			

-

# TABLE 8 4TH STAGE MATERIAL PERCENTAGE REMAINING

RELATIVE PERCENT		0 minutes	10 minutes	20 minutes	30 minutes
PDM534	% SO3	100	72.69	49.54	36.11
	% Na2O	100	63.16	57.89	42.11
PC-2	% K2O	100	74.32	49.32	36.49
	% Alk Equiv	100	72.41	50.86	37.93
PDM538	% SO3	100	63.13	41.25	26.88
	% Na2O	100	68.18	59.09	50.00
PH-1	% K2O	100	52.00	31.50	22.00
	% Alk Equiv	100	54.25	35.29	26.14
PDM541	% SO3	100	52.12	29.70	18.18
	% Na2O	100	92.31	76.92	65.38
PH-2	% <b>K2</b> O	100	48.65	24.32	12.61
	% Alk Equiv	100	60.61	38.38	27.27
PDM544	% SO3	100	54.74	32.85	15.33
	% Na2O	100	100.00	89.47	78.95
PH-3	% K2O	100	56.39	30.83	16.54
	% Alk Equiv	100	64.15	41.51	27.36
PDM548	% SO3	100	41.83	22.71	11.55
	% Na2O	100	80.00	80.00	60.00
PC-3	% K2O	100	30.84	16.82	7.48
	% Alk Equiv	100	34.67	21.33	10.67
PDNO89	% SO3	100	90.34	76.70	56.82
	% Na2O	100	147.06	135.29	123.53
PC-1	% K2O	100	57.95	44.62	33.33
	% Alk Equiv	100	68.97	55.17	44.14

17

## TABLE 9 VOLATILIZATION OF KILN FEEDS IN DYNAMIC KILN FURNACE

SELECTED OXIDE ANALYSIS BY XRF						PERCENTAGE REMA	INING FR	OM DKF V	OLATILIZ	ATION OF	KILN FEEI	DS PDN088 DKF20 100.00 21.74 100.00 100.00 8.93 100.00 26.67 0.40 0.32 0.38 N088(Na) DKF08 100.00 45.21 100.00 9.82 100.00 9.82 100.00 56.65 0.67	
As is Kiln Feeds After-Test Material	PDM533 DKF15	PDM537 DKF16	PDM540 DKF17	PDM543 DKF18	PDM547 DKF19	PDN088 DKF20	As is Kiln Feeds After Test Material	PDM533 DKF15	PDM537 DKF16	PDM540 DKF17	PDM543 DKF18	PDM547 DKF19	PDN088 DKF20
	1 22	0.28	0.01	0.41	0.12	0.46	Initial % SO3	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
Final % SO3	0.10	0.30	0.01	0.41	0.12	0.40	Final % SO3	8.13	5 26	0.00	7.32	0.00	21 74
	0.10	0.02	0.00	0.00	0.00			••	•••	•.••			
Initial % Na2O	0.17	0.13	0.21	0.16	0.05	0.17	Initial % Na2O	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
Final % Na2O	0.14	0.12	0.17	0.16	0.05	0.17	Final % Na2O	82.35	92.31	80.95	100.00	100.00	100.00
Initial % K2O	1.17	0.86	0.54	1.01	0.51	1.12	Initial % K2O	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
Final % K2O	0.04	0.02	0.01	0.02	0.01	0.10	Final % K2O	3.42	2.33	1.85	1.98	1.96	8.93
Inilial % Alk. Equiv.	0.95	0.69	0.57	0.82	0.38	0.90	Initial % Alk. Equiv.	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
Final % Alk. Equiv.	0.16	0.13	0.18	0.17	0.05	0.24	Final % Alk. Equiv.	16.84	18.84	31.58	20.73	13.16	26.67
SO3/Alk.Eq. Ratio (I)	1.00	0.43	0.01	0.39	0.24	0.40	SO3/Alk.Eq. Ratio (I)	1.00	0.43	0.01	0.39	0.24	0.40
SO3/Alk.Eq. Ratio (F)	0.48	0.12	0.00	0.14	0.00	0.32	SO3/Alk.Eq. Ratio (F)	0.48	0.12	0.00	0.14	0.00	0.32
SO3/Alk.Eq Ratio (Av	0.93	0.38	0.01	0.34	0.22	0.38	SO3/Alk.Eq Ratio (Avç	0.93	0.38	0.01	0.34	0.22	0.38
Na2SO4, +1.77%	M533(Na)	M537(Na)	M540(Na)	M543(Na)	M547(Na)	N086(Na)	Na2SO4, +1.77%	M533(Na)	M537(Na)	M540(Na)	M543(Na)	M547(Na)	N088(Na)
After Test Material	DKF03	DKF04	DKF05	DKF06	DKF07	DKF08	After Test Material	DKF03	DKF04	DKF05	DKF06	DKF07	DKF08
Initial % SO3	2.23	1,38	1.01	1.41	1.12	1.46	Initial % SO3	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
Final % SO3	0.66	0.49	0.35	0.52	0.22	0.66	Final % SO3	38.57	35.51	34.65	36.88	19.64	45.21
Initial % Na2O	0.94	0.90	0.98	0.93	0.82	0.94	Initial % Na2O	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
Final % Na2O	0.78	0.70	0.72	0.78	0.58	0.88	Final % Na2O	82.98	77.78	73.47	83.87	70.73	93.62
Initial % K2O	1.17	0.86	0.54	1.01	0.51	1.12	Initial % K2O	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
Final % K2O	0.24	0.07	0.01	0.10	0.01	0.11	Final % K2O	20.51	8.14	1.85	9.90	1.96	9.82
Initial % Alk. Equiv.	1.71	1.47	1.34	1.59	1.16	1.68	Initial % Alk. Equiv.	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
Final % Alk. Equiv.	0.94	0.75	0.72	0.84	0.57	0.95	Final % Alk. Equiv.	54.98	51.16	53.92	52.68	49.33	56.65
SO3/Alk.Eq. Ratio (I)	1.01	0.73	0.59	0.68	0.75	0.67	SO3/Alk.Eq. Ratio (I)	1.01	0.73	0.59	0.68	0.75	0.67
SO3/Alk.Eq. Ratio (F)	0.71	0.51	0.38	0.48	0.30	0.54	SO3/Alk.Eq. Ratio (F)	0.71	0.51	0.38	0.48	0.30	0.54
SO3/Alk.Eq Ratio (Av	ç 0.90	0.65	0.51	0.61	0.60	0.62	SO3/Alk.Eq Ratio (Avç	0.90	0.65	0.51	0.61	0.60	0.62

**\*** ..

ŧ

а, Ц

## TABLE 10 VOLATILIZATION OF KILN FEEDS IN DYNAMIC KILN FURNACE

٠

na -

SELECTED OXIDE ANALYSIS BY XRF							PERCENTAGE REMA	<b>AINING FR</b>	OM DKF V	OLATILIZ	ATION OF	KILN FEEI	)S
K2SO4, +2.18% After Test Material	M533(K) DKF09	M537(K) DKF10	M540(K) DKF11	M543(K) DKF12	M547(K) DKF13	N088(K) DKF14	K2SO4, +2.18% Alter Test Material	M533(K) DKF09	M537(K) DKF10	M540(K) DKF11	M543(K) DKF12	M547(K) DKF13	N088(K) DKF14
Initial % SO3	2.23	1.38	1.01	1.41	1.12	1.46	Initial % SO3	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
Final % SO3	1.04	0.82	0.43	1.35	0.38	0.80	Final % SO3	46.64	59.42	42.57	95,74	33.93	54.79
Initial % Na2O	0.17	0.13	0.21	0.16	0.05	0.17	Initial % Na2O	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
Final % Na2O	0.15	0.11	0.17	0.20	0.04	0.19	Final % Na2O	88.24	84.62	80.95	125.00	80.00	111.76
Initial % K2O	2.35	2.04	1.72	2.19	1.69	2.30	Initial % K2O	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
Final % K2O	0.90	0.77	0.34	1.36	0.38	0.83	Final % K2O	38.30	37.75	19.77	62.10	22.49	36.09
Initial % Alk. Equiv.	1.72	1.47	1.34	1.60	1.16	1.68	Initial % Alk. Equiv.	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
Final % Alk. Equiv.	0.74	0.62	0.40	1.09	0.29	0.73	Final % Alk. Equiv.	43.12	42.11	29.81	68.08	24.96	43.36
SO3/Alk.Eq. Ratio (I)	1.01	0.73	0.58	0.68	0.75	0.67	SO3/Alk.Eq. Ratio (I)	1.01	0.73	0.58	0.68	0.75	0.67
SO3/Alk.Eq. Ratio (F)	1.09	1.02	0.83	0.96	1.01	0.85	SO3/Alk.Eq. Ratio (F)	1.09	1.02	0.83	0.96	1.01	0.85
SO3/Alk.Eq Ratio (Avg	1.03	0.81	0.64	0.79	0.80	0.72	SO3/Alk.Eq Ratio (Avç	1.03	0.81	0.64	0.79	0.80	0.72
Static Furnace	PDM533	PDM537	PDM540	PDM543	PDM547	PDN088	Static Furnace	PDM533	PDM537	PDM540	PDM543	PDM547	PDN088
After Test Material	M533-20	M537-20	M540-20	M543-20	M547-20	N088-20	After Test Material	M533-20	M537-20	M540-20	M543-20	M547-20	N088-20
Initial % SO3	1.23	0.38	0.01	0.41	0.12	0.46	Initial % SO3	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
Final % SO3	0.02	0.10	0.00	0.14	0.05	0.12	Final % SO3	1.63	26.32	0.00	34.15	41.67	26.09
Inilial % Na2O	0.17	0.13	0.21	0.16	0.05	0.17	Initial % Na2O	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
Final % Na2O	0.11	0.11	0.17	0.18	0.04	0.19	Final % Na2O	64.71	84.62	80.95	112.50	80.00	111.76
Initial % K2O	1.17	0.86	0.54	1.01	0.51	1.12	Initial % K2O	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
Final % K2O	0.04	0.09	0.03	0.25	0.09	0.34	Final % K2O	3.42	10.47	5.56	24.75	17.65	30.36
Initial % Alk. Equiv.	0.95	0.69	0.57	0.82	0.38	0.9	Initial % Alk. Equiv.	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
Final % Alk. Equiv.	0.14	0.18	0.19	0.34	0.09	0.41	Final % Alk. Equiv.	14.74	26.09	33.33	41.46	23.68	45.56
SO3/Alk.Eq. Ratio (I)	1.00	0.43	0.01	0.39	0.24	0.40	SO3/Alk.Eq. Ratio (i)	1.00	0.43	0.01	0.39	0.24	0.40
SO3/Alk.Eq. Ratio (F)	0.11	0.43	0.00	0.32	0.43	0.23	SO3/Alk.Eq. Ratio (F)	0.11	0.43	0.00	0.32	0.43	0.23
SO3/Alk Eq. Ratio (Av	( 0. <del>0</del> 9	0.43	0.01	0.37	0.20	0.34	SO3/Alk.Eq Ratio (Ave	0.89	0.43	0.01	0.37	0.28	0.34

i₹ - q.≛



FIG. 1 Na2O ALKALI EQUIVALENT REMAINING FROM KILN FEEDS






FIG. 5 Na2O ALKALI EQUIVALENT REMAINING FROM 4th STAGE MATERIALS

22

۰.

à,



FIG. 6 MOLAR SO3/ALKALI EQUIVALENT RATIO FOR KILN FEEDS



FIG. 7 MOLAR SO3/ALKALI EQUIVALENT FOR 4th STAGE MATERIALS



a\*

24



FIG. 10 Na2O ALKALI EQUIVALENT REMAINING FROM PRECALCINERS







26

# •



۴

FIG. 13 K20 REMAINING VERSUS AVERAGE SO3/ALKALI EQUIVALENT RATIO



FIG.14 Na2O ALKALI EQUIVALENT REMAINING VS. AVERAGE SO3/ALKALI EQUIVALENT RATIO

# BIBLIOGRAPHY

### В

83019052 V11N4

Composition of waste heat boiler build-ups in cement kiln systems Bhatty, M.S.Y.

Portland Cement Assoc., Skokie, IL

ASME/JSME Thermal Engineering Conference 8315010 Honolulu, HI 20-24Mar 83 American Society of Mechanical Engineers (ASME) Heat Transfer Division; Japan Society of Mechanical Engineers (JSME)

1983, Proceedings in 4 volumes: ASME Order Dep., P.O. Box 3199, Grand Central Station, New York, NY 10163 USA, Vol. 1 = Book No. I0158A; Vol. 2 = Book No. I0158B; Vol. 3 = Book No. I0158C; Vol. 4 = Book No. I0158D. Price: \$50/vol.

# B

Bhatty, M.S.Y., "Prevention of Build-ups in Cement Kiln Systems, Projects CR7594/4330 (MPC) and HR7160/4330, Portland Cement Association (June 1985).

# B

Biege, N. W. and Parsons, L.J., "By-Pass Systems for Preheater and Flash Calciner Kilns," Pit and Quarry, pp. 91-97 (July 1978).

# B

Biege, N. W. and Parsons, L. J., "The Theory and Development of Bypass Systems for Preheaters and Flash Calciner Kiln Systems," I.E.E.E.Cement Industry Technical Conference, Omaha, NE (May 1977)

# B

78114795 CA: 78(18)114795d JOURNAL Cycles of some volatile compounds in cement kilns. III. Wet process AUTHOR(S): Bucchi, Renato; Gandini, Pier A. LOCATION: "Italcementi SpA", Bergamo, Italy JOURNAL: Chim. Ind. (Milan) DATE: 1972 VOLUME: 54 NUMBER: 12 PAGES: 1097-102 CODEN: CINMAB LANGUAGE: English IDENTIFIERS: volatile compd cycle cement kiln, sodium compd cement kiln cycle, potassium compd cement kiln cycle, sulfur compd cement kiln cycle CAS REGISTRY NUMBERS:

1313-59-3 12136-45-7 cycles, in cement wet-process kilns

7446-11-9 properties, cycles, in cement wet-process kilns

# В

75143622 CA: 75(24)143622p JOURNAL

Cycles of some volatile compounds in cement kilns. I. Theoretical considerations AUTHOR(S): Bucchi, R.; Gandini, P. A.

LOCATION: Italcementi S.p.A., Bergamo, Italy

JOURNAL: Chim. Ind. (Milan) DATE: 1971 VOLUME: 53 NUMBER: 9 PAGES:

819-24 CODEN: CINMAB LANGUAGE: English

IDENTIFIERS: cement prodn volatiles

#### B

75143621 CA: 75(24)143621n JOURNAL

Cycles of some volatile compounds in cement kilns. II. Experimental results and their interpretation

AUTHOR(S): Bucchi, R.; Gandini, P. A.

LOCATION: Italcementi S.p.A., Bergamo, Italy

JOURNAL: Chim, Ind. (Milan) DATE: 1971 VOLUME: 53 NUMBER: 9 PAGES:

825-33 CODEN: CINMAB LANGUAGE: English

IDENTIFIERS: cement prodn volatiles

#### С

Carlsen, H., "The Behavior of Alkalies in Cement Raw Materials During the Burning Process," Annual Cement Industry Operations Seminar (Sponsored by Rock Products), Chicago, IL (November 1965).

#### С

00875568 Monthly No: EI7911085079 E.I. Yearly No: EI79011693 PRESENT STATE OF PRECALCINING PROCESSES - A COMPARATIVE APPROACH Cooke, Peter H.

Lafarge Consult Ltd, Montreal, Que

Source: IEEE Cem Ind Tech Conf Pap 21st, Tarpon Springs, Fla, May 20-24, 1979. Publ by IEEE (Cat n 79CH1442-31A), New York, NY, 1979 24 p

CODEN: ICIPDM

Language: ENGLISH

Journal Announcement: 7911 The precalciner pyroprocess has become the predominant kiln system beingordered and installed by the U. S. Cement Industry by the end of 1970's. In view of its rapid acceptance, the paper examines four major area of kiln operation, comparing the precalciner system to the conventional suspension preheater: Energy Consumption; Formation of Build-up; Reduction of Alkali; Operating Stability. Several differences are commented on, which should be considered when applying precalciner technology, e. g. the apparent reduction in the coefficient of volatilization of the volatile compounds and its effect on the formation of build-up and the production of low alkali clinker. A rapid review of current precalciner configurations is also included.

# D

78013189 v6n2
Volatiles in cement kiln systems
Danoe, T.
FL Smidth Co, Inc, Cresskil, NJ.
American Ceramic Society 30th Pacific Coast Regional Meeting A774140
Los Angeles, California 29 Oct-2 Nov 77
American Ceramic Society--Pacific Coast Region
Abstracts in "Ceramic Bulletin" Vol. 56, No. 9 (Sept 1977), \$3.50:
American Ceramic Society, 65 Ceramics Dr., Columbus, OH 43214.

#### D

93209218 CA: 93(22)209218s JOURNAL Alkali cycles in dry-process cement plants with secondary firing AUTHOR(S): Danowski, W.; Kieser, J. LOCATION: Weimar, Fed. Rep. Ger. JOURNAL: ZKG, Zem.-Kalk-Gips, Ed. B DATE: 1980 VOLUME: 33 NUMBER: 6 PAGES: 303-5 CODEN: ZKGBD9 ISSN: 0341-0560 LANGUAGE: German IDENTIFIERS: alkali cycle control cement

### D

90141422 CA: 90(18)141422j CONFERENCE PROCEEDING Theoretical and practical results in studying permitted alkali loads in dry cement burning systems

5

AUTHOR(S): Danowski, W.; Kieser, J.

LOCATION: VEB Zementanlagenbau Dessau, Dessau, E. Ger. JOURNAL: Szilikatip. Szilikattud. Konf., (Proc.), 12th EDITOR: Schneider, Laszlo (Ed), DATE: 1977 VOLUME: 1, PAGES: 425-33 CODEN: 40CHAJ LANGUAGE: German PUBLISHER: CMKDK, Budapest, Hung IDENTIFIERS: volatile component cycle cement burning DESCRIPTORS: Cement... clinker, burning of, parameters for alkali loading in Alkalies... loading of, in cement clinker burning, parameters for

### D

Dance, T., and Steuch, H. E., "Behavior of Volatile Matter in Cement Kiln Systems," F. L. Smidth & Co., 1977 (presented at American Ceramic Society, 30th Pacific Coast Regional Meeting, October 31, 1977).

### D

87089455 CA: 87(12)89455u JOURNAL

Circuit behavior of volatile components in dry-firing installations for cement clinker AUTHOR(S): Danowski, Waldemar; Strobel, Ulrich

LOCATION: VEB Zementanlagenbau, Dessau, E. Ger.

JOURNAL: Silikattechnik DATE: 1977 VOLUME: 28 NUMBER: 2 PAGES: 40-3 CODEN: SITKA7 LANGUAGE: German

IDENTIFIERS: cement burning volatile component cycle, chlorine cycle cement burning, potassium cycle cement burning, sulfur cycle cement burning CAS REGISTRY NUMBERS:

7440-09-7 7704-34-9 7782-50-5 analysis, detn. of, in volatile component cycle in cement burning

# D

00599062 Monthly No: EI7702007923 E.I. Yearly No: EI77011370 Investigating Alkali Loads in Burning Installations Operating by the Dry Process. ALKALIBELASTBARKEITS UNTERSUCHUNGEN IN

TROCKENBRENNANLAGEN.

Danowski, W.; Strobel, U.

Source: Zement-Kalk-Gips v 29 n 10 Oct 1976 p 458-462

CODEN: ZMKGAL ISSN: 0044-3905

Language: GERMAN

Journal Announcement: 7702

During a 72 days long-term test, made in two cement-burning installations equipped with shaft preheaters and operating by the dry process (clinker throughput rate 1500 t/day each), the intake of volatile components K//2O, Na//2O, SO//3 and Cl was systematically increased

from 2 -- 10% by adding precipitated dusts from other plants. 9 refs. In German with English abstract.

#### D

Davis, P., and Longman, P. A., "Design and Experience with Bypasses for Chloride, Sulfate and Alkalis," Proceedings of the 19th International Cement Seminar, Rock Products, pp. 25-30 (December 1983)

#### F

91008756 CA: 91(2)8756a CONFERENCE PROCEEDING

Experience with an alkali-sulfur cycle in two-stage preheater kiln

AUTHOR(S): Frankenberger, R.; Matejka, J.

LOCATION: Johannesburg, S. Afr.

JOURNAL: Verfahrenstech. Zementherstellung, VDZ-Kongr. DATE: 1979

PAGES: 328-31 CODEN: 40NSA5 LANGUAGE: English German MEETING DATE: 77 PUBLISHER: Bauverlag GmbH, Wiesbaden, Ger

DESCRIPTORS:

Cement... clinkers, sulfur decrease in kilns in manuf. of, by alkali-low shale in raw mix Shale, alkali-low... in cement raw mix for sulfur decrease in kilns

Kilns, cement... sulfur decrease in, by alkali-contg. shales in raw mixes CAS REGISTRY NUMBERS:

7704-34-9 uses and miscellaneous, removal of, in cement clinker burning, by alkali-contg. shale in raw mix

#### F

00123746 Monthly No: EI71X010473

Effect of dust cycles on the efficiency of raw meal preheaters.

Einfluss der Staubkreislaeufe auf die Wirksamkeit von Rohmehlvorwaermern.

FRANKENBERGER, R.

Source: Zement-Kalk-Gips v 23 n 6 June 1970 p 254-62

CODEN: ZMKGA ISSN: 0044-3905

Language: GERMAN

Journal Announcement: 71X0

The enthalpy- temperature functions required for the calculation of the thermal efficiencies and the caloric grades are determined by means of second- degree approximation equations for numerical values. The effect exercised upon the exit temperatures of gas and meal by the combustion gas quantity, by the dust quantities circulating in the preheater, and by the temperature level at which the preheater functions are shown. The temperature and the enthalpy of the material at the kiln inlet are reduced and the specific fuel heat consumption increases by about 30 kcal/kg of dust. 9 refs. In German.

### F

02351323 Monthly No: EIM8711-077345

ELLESTADITE FORMATION CAUSING BUILD-UP IN THE PREHEATER SYSTEM OF CEMENT KILNS.

Fundal, Erling

F. L. Smidth & Co, Copenhagen, Den

Conference Title: Proceedings of the Eighth International Conference on Cement Microscopy.

Conference Location: Orlando, FL, USA Conference Date: 1986 Apr 7-10

#### E.I. Conference No.: 09541

Source: Proceedings of the International Conference on Cement Microscopy 8th. Publ by Int Cement Microscopy Assoc, Duncanville, TX, USA p 197-211 CODEN: PICMEZ

### G

Garcia, J. G. and Bonifay, W. E., "Reduction of Clinker Alkali,  $SO_x$  and  $NO_x$  Emission from Preheater Kilns, Paper Presented at the General Technical Committee Meeting of the Portland Cement Association, Tampa, FL (September 1986).

# G

761514 COO-4929-2

Use of Precalciners to Remove Alkali from Raw Material in the Cement Industry. Quarterly Technical Progress Report, November 1978-January 1979 Gartner, E. M.

Portland Cement Association, Skokie, IL. Construction Technology Labs. Sponsor: Department of Energy.

Feb 79 32p

Languages: English

NTIS Prices: PC A03/MF A01 Journal Announcement: GRAI8013; NSA0500 Country of Publication: United States

Contract No.: EM-78-C-02-4929

The attached reports deal with the results of: (1) a literature survey on the general topics of alkali volatilization and heat transfer in cement manufacturing systems, (2) a survey of online gas analysis techniques for alkalies, sulfur and chlorine, and (3) a series of hightemperature burns of selected ground argillaceous minerals with various chloride-containing admixtures. Little further information regarding the volatility of alkalies in pure minerals was found. The survey of on-line gas analysis techniques for alkalies, etc., has shown that no techniques have as yet been developed to the stage where they can be used in cement kiln system. However, developments in this area might be expected to occur rapidly in the next few years. The experimental work has been successful in showing that the combined addition of CaCO sub 3 and CaCl sub 2 to several of the minerals enhances alkali volatility at 1000 exp 0 C relative to addition of CaCl sub 2 alone, although the degree of alkali loss rarely exceeds about 50%. The greatest success was achieved with the feldspars, which also performed well with additions of a MgCl sub 2 /NH sub 4 Cl mixture. The illite and muscovite results generally were more difficult to interpret. The kaolin and montmorillonite actually showed gains in alkali content in many of the burns, probably due to a weakness in the experimental method. As a result, future experiments will, where possible, be conducted in a tube furnace, in a flowing gas stream, to avoid sample contamination. Further work will also include the use of FeCl sub 3 and HCl vapors in controlled atmospheres. (ERA citation 05:008792)

# G

743372 COO-4929-3
Use of Precalciners to Remove Alkalies from Raw Materials in the Cement Industry. Quarterly Technical Progress Report, February--April 1979
Gartner, E. M.
Portland Cement Association, Skokie, IL.
Sponsor: Department of Energy.
May 79 14p
Languages: English NTIS Prices: PC A02/MF A01 Journal Announcement: GRAI8004; NSA0400 Country of Publication: United States

Contract No.: EM-78-C-02-4929

Laboratory tests designed to evaluate the volatility of alkalies in finely-ground argillaceous minerals are reported. A method used to determine the sintering points of these minerals is described. In addition to six pure minerals which were studied, argillaceous materials which are more typical of cement-plant raw feed components were studied. The conclusions of this report are: at 1000 exp 0 C, a combination of CaCO sub 3 and CaCl sub 2 additives enables volatilizion in one-half hour up to about 50% of the total alkali from high-alkali feldspars. However, much less alkali was lost from the typical cement plant raw materials under the same conditions; the atmosphere in which the experiment was conducted may have a significant effect on the results, especially if there is S present in the system. Absence of O can lead to decomposition of normally involatile alkali sulfates. Fe Cl sub 3, may be lost from the sample. Losses are greatest in the absence of CaO and water vapor; sintering points of the pure minerals are above 1200 exp 0 C. Therefore, there is little danger of their sintering at 1000 exp 0 C, the presence of fluxing agents such as CaCl sub 2 may cause some sticking: and the use of vapor-phase compounds such as FeCl sub 3 and HCl is not an effective means of volatilizing alkalies under test conditions of (1000 exp 0 C for 30 minutes). (ERA citation 04:052007)

#### G

577209 ERA-05:008792, EDB-80:016731

Use of precalciners to remove alkali from raw material in the cement

industry. Quarterly technical progress report, November 1978-January 1979 Gartner, E.M.

Portland Cement Association, Skokie, IL (USA). Construction Technology Labs. Feb 1979. 32 p.

Report No.: COO-4929-2

Contract No.: EM-78-C-02-4929

Journal Announcement: EDB8002

Availability: Dep. NTIS, PC A03/MF A01.

Document Type: Report

Language: English

Subfile: ERA (Energy Research Abstracts); TIC (Technical Information Center) Country of Publication: United States

The attached reports deal with the results of: (1) a literature survey on the general topics of alkali volatilization and heat transfer in cement manufacturing systems, (2) a survey of online gas analysis techniques for alkalies, sulfur and chlorine, and (3) a series of hightemperature burns of selected ground argillaceous minerals with various chloride-containing admixtures. Little further information regarding the volatility of alkalies in pure minerals was found. The survey of on-line gas analysis techniques for alkalies, etc., has shown that no techniques have as yet been developed to the stage where they can be used in cement kiln system. However, developments in this area might be expected to occur rapidly in the next few years. The experimental work has been successful in showing that the combined addition of CaCO/sub 3/ and CaCl/sub 2/ to several of the minerals enhances alkali volatility at 1000/sup 0/C relative to addition of CaCl/sub 2/ alone, although the degree of alkali loss rarely exceeds about 50%. The greatest success was achieved with the feldspars, which also performed well with additions of a MgCl/sub 2//NH/sub 4/Cl mixture. The illite and muscovite results generally were more difficult to interpret. The kaolin and montmorillonite actually showed gains in alkali content in many of the burns, probably due to a weakness in the experimental method. As a result, future experiments will, where possible, be conducted in a tube furnace, in a flowing gas stream, to avoid sample contamination. Further work will also include the use of FeCl/sub 3/ and HCl vapors in controlled atmospheres.

G

532774 ERA-04:052007, EDB-79:112239

Use of precalciners to remove alkalies from raw materials in the cement industry. Quarterly technical progress report, February--April 1979

Gartner, E.M.

Portland Cement Association, Skokie, IL (USA)

May 1979. 14 p.

Report No.: COO-4929-3

Contract No.: EM-78-C-02-4929

Journal Announcement: EDB7910

Availability: Dep. NTIS, PC A02/MF A01.

Document Type: Report

Language: English

Subfile: ERA (Energy Research Abstracts); TIC (Technical Information Center)

Country of Publication: United States

Laboratory tests designed to evaluate the volatility of alkalies in

finely-ground argillaceous minerals are reported. A method used to determine the sintering points of these minerals is described. In addition to six pure minerals which were studied, argillaceous materials which are more typical of cement-plant raw feed components were studied. The conclusions of this report are: at 1000/sup 0/C, a combination of CaCO/sub 3/ and CaCl/sub 2/ additives enables volatilizion in one-half hour up to about 50% of the total alkali from high-alkali feldspars. However, much less alkali was lost from the typical cement plant raw materials under the same conditions; the atmosphere in which the experiment was conducted may have a significant effect on the results, especially if there is S present in the system. Absence of O can lead to decomposition ofnormally involatile alkali sulfates. Fe Cl/sub 3/, may be lost from the sample. Losses are above 1200/sup 0/C. Therefore, there is little danger of their sintering at 1000/sup 0/C, the presence of fluxing agents such as CaCl/sub 2' may cause some sticking: and the use of vapor-phase compounds such as FeCl/sub 3/ and HCl is not an effective means of volatilizing alkalies under test conditions of (1000/sup 0/C for 30 minutes).

G

00162077 Monthly No: EI71X048017

Cement kiln capacities, heat consumption, and an alkali rejective suspension preheater. GIESKIENG, D. H.

Source: Cem Technol v 1 n 2 Mar-Apr 1970 p 53-7

G

107222134 CA: 107(24)222134p JOURNAL Alkali cycle in a cement-burning installation AUTHOR(S): Ghestem, Gerard LOCATION: Fabr. Lille, Fives-Cail Babcock, Fr. JOURNAL: Cem.-Hormigon DATE: 1987 VOLUME: 58 NUMBER: 644 PAGES: 649-66 CODEN: CMHOAF ISSN: 0008-8900 LANGUAGE: Spanish SECTION: CA258001 Cement, Concrete, and related Building Materials IDENTIFIERS: kiln cement precalciner bypass, alkali cycle cement kiln

#### G

95119918 CA: 95(14)119918g JOURNAL

The sulfur cycle in cement kilns

AUTHOR(S): Glasser, Frederic P.

LOCATION: Dep. Chem., Univ. Aberdeen, Old Aberdeen, Scot.,

JOURNAL: Semento Gijutsu Nenpo DATE: 1980 NUMBER: 34 PAGES: 20-3 CODEN: SGNEAD ISSN: 0370-9914 LANGUAGE: Japanese

SECTION: CA058000 Cement and Concrete Products

IDENTIFIERS: review sulfur cycle cement kiln

DESCRIPTORS: Cement... burning of, sulfur cycle in

CAS REGISTRY NUMBERS:

7704-34-9 properties, distribution of, in cement kiln

# G

01106308 Monthly No: EI8204027121 E.I. Yearly No: EI82012555 CYCLIC PHENOMENA OF SULPHUR IN CEMENT KILNS.

Goldmann, W.; Kreft, W.; Schuette, R.

Krupp Polysius, Beckum, Ger

Source: World Cement Technology v 12 n 9 Nov 1981 p 424-427, 429-430

CODEN: WCTEDS ISSN: 0308-8855

Language: ENGLISH

Journal Announcement: 8204

The paper describes the behavior of sulfur during the cement clinker burning process and presents formulas for the calculation of the concentration in the clinker and the quantity of the constituents absorbed out of the gas phase in the preheater. 6 refs.

#### G

96090606 CA: 96(12)90606m JOURNAL

Cyclic phenomena of sulfur in cement kilns

AUTHOR(S): Goldmann, W.; Kreft, W.; Schuette, R.

LOCATION: Krupp Polysius A.-G., Beckum, Fed. Rep. Ger.

JOURNAL: World Cem. Technol. DATE: 1981 VOLUME: 12 NUMBER: 9 PAGES:

424-7, 429-30 CODEN: WCTEDS ISSN: 0308-8855 LANGUAGE: English

IDENTIFIERS: sulfur compd cement manuf

DESCRIPTORS: Cement... sulfur compds. cycles in manuf. of

CAS REGISTRY NUMBERS:

7704-34-9D compds., in cement manuf.

### G

79075796 v7n9

Phase transformation and clinker formation in a suspension preheater kiln Gouda, G. R.

Fuller Co., Catasauqua, PA

American Ceramics Society 81st Annual Meeting and Exposition 792 2210

Cincinnati, Ohio 29 Apr-2 May 79

American Ceramic Society

Abstracts (Eng) in "Ceramics Bulletin," Mar 79 issue, available 15 Mar 79, \$3.50: AmCeramSoc, 65 Ceramic Dr., Columbus, OH 43214.

Descriptors: PHASE; TRANSFORMATION; CLINKER; SUSPENSION; HEAT

G

257502 ERA-02:038325, EDB-77:095591
Elimination of water pollution by recycling cement plant kiln dust. Final report
Greening, N.R.; Miller, F.M.; Weiss, C.H.; Nagao, H.
Portland Cement Association, Skokie, IL (USA)
Jul 1976. 69 p.
Report No.: PB-259080
Journal Announcement: EDB7706
Availability: NTIS, PC A04/MF A01.
Language: English
Subfile: ERA (Energy Research Abstracts); NTS (NTIS)

Country of Publication: United States

Excessive amounts of alkalies can have deleterious effects upon the process of cement manufacture and the product. Normally much of the alkali present in cement raw materials is volatilized in the cement kiln and condenses on the particles of kiln dust which are carried out of the kiln by the combustion gases. Air pollution control devices, such as electrostatic precipitators and fabric filters, collect this dust. If it is subsequently returned to the kiln, an equilibrium circulating load of alkali is established. When this load is too high, serious kiln 'ring' formation can occur, which often leads to problems with operational continuity, as the alkalies alternately vaporize and condense. It is often necessary to discard at least a portion of the kiln dust. This disposal also represents poor land use, and can create a water pollution problem because of leachable alkali salts. This study reports on the determination of the feasibility of separation of cement plant kiln dust, into fractions which are alkali-rich and alkali-poor, by fluidized bed and flame-spray methods. The parameters varied were: The feeding system and fluidizing arrangement, the portion of the system designed for alkali entrapment, the dust collection mechanism, the temperature of the flame and collection system, and the collecting medium itself. (GRA)

#### Η

Hawkins, P., "Alkali Behavior in a Suspension Preheater Using a Gas By-pass - Practical Experience at the Rillito Installation," presented at the I.E.E.E. Meeting, Gucson, AZ (May 1976).

#### Η

02020887 Monthly No: EI8609080674 E.I. Yearly No: EI86014442

USE OF CARBON MONOXIDE AND OTHER GASES FOR PROCESS CONTROL. Hansen, Eric R.

Ash Grove Co, Overland Park, KS, USA

Source: IEEE Transactions on Industry Applications v IA-22 n 2 1986 p 338-344 CODEN: ITIACR ISSN: 0093-9994

CODEN: TTACK ISSN: 009

Language: ENGLISH

Journal Announcement: 8609

The application of the analysis of trace gas emissions downstream of the process dust filters in a precalciner kiln as a means of controlling the air-fuel ratio is described. This application eliminated the need for a high-temperature probe in the kiln as the kiln excess-air requirement is determined and controlled based on carbon monoxide, nitrogen oxide, and sulfur dioxide concentrations downstream of the bypass dust filter. Control of the excess air in the precalciner is also based on the carbon monoxide concentration downstream of the preheater dust collector. Control by carbon monoxide has shown considerable advantages over the traditional technique of control based on oxygen analysis. These advantages include: simplification of sampling, increased kiln productivity and efficiency, better operator response to analyzer information, precise combustion control showing promise for reducing nitrogen-oxide emission, and control of clinker quality. 4 refs.

Identifiers: AIR-FUEL RATIO CONTROL; ANALYSIS OF TRACE GAS EMISSIONS; PRECALCINER KILN; NITROGEN OXIDE

#### Η

02083760 Monthly No: EIM8604-021336

USE OF CARBON MONOXIDE AND OTHER GASES FOR PROCESS CONTROL. Hansen, Eric R.

KHD Humboldt Wedag, West Ger

Conference Title: Twenty-Seventh IEEE Cement Industry Technical Conference. Conference Location: New Orleans, LA, USA Conference Date: 1985 May 20-23 Sponsor: IEEE Industry Applications Soc, Cement Industry Committee, New York, NY, USA.

E.I. Conference No.: 07744

Source: IEEE Cement Industry Technical Conference (Paper) 27th. Publ by IEEE, New York, NY, USA Available from IEEE Service Cent (Cat n 85CH2169-1), Piscataway, NJ, USA 15p

CODEN: ICIPDM ISSN: 0731-4906

Language: English

Journal Announcement: 8604

The author describes the application of the analysis of trace gas emissions downstream of the process dust filters in a precalciner kiln as a means of controlling the air-to-fuel ratio. This application is shown to eliminate the need for a high-temperature probe in the kiln since the kiln excess air requirement is determined and controlled based on carbon monoxide, nitrogen oxide, and sulfur dioxide concentrations downstream of the bypass dust filter. Control of the excess air in the precalciner is also based on the carbon monoxide concentration downstream of the preheater dust collector. Control by carbon monoxide has shown considerable advantages over the traditional technique of control based on oxygen analysis. 4 refs.

Η

01320560 Monthly No: EI8301003624 E.I. Yearly No: EI83050431 CHARACTERIZATION OF U. S. CEMENT KILN DUST. Haynes, Benjamin W.; Kramer, Gary W. Bur of Mines, Avondale, Md, USA Source: Inf Circ US Bur Mines 8885 1982 22p CODEN: XIMIAL ISSN: 0096-1914

#### Η

FN- DIALOG COMPENDEX FILE 8 AN- 02216084 AN- <EI MONTHLY> EI8706059282 TI- OPERATING EXPERIENCE WITH THE EXTRACTION OF CALCINED RAW MEAL FROM PREHEATER INSTALLATIONS. AU- Henkel, F. SO- ZKG Int Engl Transl v 38 n 12 Dec 1986 p 44 PY- 1986 CO- ZIETE6 LA- ENGLISH TC- E; (Economic/Cost Data/Market Survey); G; (General Review)

### JA- 8706

AB- On entry into the rotary kiln the cement raw meal from a preheater without secondary firing is already about 40 per cent calcined. When secondary firing is applied, this figure rises to close on 100 per cent. Calcination releases CaO, which in part is combined directly as C//2S or spurrite, C//4AF and C//1//2A//7. In addition, calcined raw meals contain salts such as KCl or alkali calcium sulfate which participate in cyclic processes in the kiln system. Such meals possess hydraulic activity which resembles that of hydraulic or eminently hydraulic lime. They can accordingly be used in the same way as such lime or as additives to plastering and masonry cements, in blended cements or as insulating materials for hydraulically bound base courses or as fillers. The development of the method of extracting the calcined meal from the preheater and the first application thereof at the Eiberg cement plant are described. Furthermore, new methods are outlined which moreover enable the heat contained in the meal to be recuperated for the burning process. (Edited author abstract)

### Η

**FN- DIALOG COMPENDEX FILE 8** AN- 02313485 AN- <EI MONTHLY> EI8709091597 TI- SOPHISTICATED AIR BLASTERS AND PROGRAMMABLE CONTROLS TO PREVENT MATERIAL BUILD-UP. AU-Hughes, Graham | CS- Linemann Halflo Ltd, Engll SO- World Cement v 18 n 3 Apr 1987 p 98-991 PY-1987 CO- WOCEDRI SN-0263-6050 LA- ENGLISH TC-G; (General Review) JA-8709 AB- The new precalciner four-stage preheater kiln proposed by Blue Circle Industries for installation at its Cauldon works has a theoretical capacity three times greater than those

installation at its Cauldon works has a theoretical capacity three times greater than those replaced, but the increased output of clinker means that there is a related increase in the throughput of raw meal, creating a greater possibility of this material build-up. Incorporating sophisticated air blasters and programmable controls has brought the highest levels of engineering excellence and operating performance to this field. Incorporating a ceramic fiber gasket and its reportedly unique 'air curtain' system in the design of the air blaster probe reduced the transmitted heat temperatures, limited the effect of meal penetration and restricted the passage of gases into the internal tube, thereby creating a totally reliable solution that is free from irregular maintenance problems. The programmable logic controller provided a similar reduction in the amount of time needed to alter the control philosophy; this was achieved by simple modifications to the program based on Blue Circle's own practical experience.!

H

FN- DIALOG COMPENDEX FILE 8 AN- 02351312 AN- <EI MONTHLY> EIM8711-077334 TI- PANEL ON KILN-BUILDUPS. AU- Hung Cheni CS- Canada Cement Lafarge Ltd, Montreal, Que, Cani CT- Proceedings of the Eighth International Conference on Cement Microscopy. CL- Orlando, FL, USA CD- 1986 Apr 7-10

SP- Int Cement Microscopy Assoc, Duncanville, TX, USA

SO- Proceedings of the International Conference on Cement Microscopy 8th.

Publ by Int Cement Microscopy Assoc, Duncanville, TX, USA p 71-72

PY- 1986

CO- PICMEZI CN- 09541

LA- English

LA 0711

JA- 8711

¥

AB- Kiln-buildups commonly include ring formations between a burning zone and a calcining zone, coatings or balls in a chain zone, and scales in a kiln riser duct, a preheater cyclone, and on I. D. fan blades. These materials could severely restrict normal flows of kiln gases and kiln charge to the extent that steady kiln operations are no longer possible. The unavoidable consequences are loss of production and inconsistent clinker qualities. The mechanisms of kiln buildups are summarized.

## Η

02087952 Monthly No: EIM8604-026252

APPLICATION OF DTA AND TGA TO TROUBLE-SHOOTING OF THE PORTLAND CEMENT BURNING PROCESS.

Hung Chen

Canada Cement Lafarge Ltd, Central & Research Lab, Belleville, Ont, Can Conference Title: Thermal Analysis, Proceedings of the Seventh

International Conference.

Conference Location: Kingston, Ont, Can Conference Date: 1982 Aug 22-28 E.I. Conference No.: 05650

Source: v 2. Publ by John Wiley & Sons, Chichester, Engl and New York, NY, USA p 1303-1309

ISBN: 0-471-26245-5

Language: English

Journal Announcement: 8604

DTA and TGA have been widely used to study cement hydration and the thermal reactivities of raw materials or raw mixes. However, they have rarely been used in trouble-shooting of the above mentioned process problems. The special emphasis of this paper is on the analysis of spurite, i. e. Ca//5 (SiO//4)//2CO//3 or 2C//2S. CaCO//3 in cement chemists' notations, and the determination of the melting/freezing points and the volatility of the problem compounds. This information is essential in understanding the operational problems caused by volatile recirculation.24 refs.

I

01978485 Monthly No: EI8606045978 E.I. Yearly No: EI86014429

STUDY ON ALKALI FLOW IN PREHEATER ROTARY KILNS.

Ioganson, A. K.; Fraiman, L. S.; Solovushkov, N. Ye.

Source: Tsement n 1 Jan 1986 p 16-17

CODEN: TSMTAC ISSN: 0372-1736

Language: RUSSIAN

Document Type: JA; (Journal Article) Treatment: G; (General Review); N;

(Numeric/Statistical); X; (Experimental)

Journal Announcement: 8606

The article presents results of a study on alkali flow in rotary preheater kilns. The study is done for the use of raw materials with higher contents of alkali metal sulfates and

chlorides. The calculations of their volatility coefficients are presented and their effect on heat consumption discussed. 4 refs. In Russian.

۶

Identifiers: FLOW OF ALKALIES; PREHEATER CEMENT KILNS; ALKALI VOLATILITY; HEAT CONSUMPTION

#### I

104173273 CA: 104(20)173273k JOURNAL Study of circulation of alkalies in a rotary kiln with a heat exchanger AUTHOR(S): Ioganson, A. K.; Fraiman, L. S.; Solovushkov, N. E. LOCATION: GIPROTSEMENT, USSR JOURNAL: Tsement DATE: 1986 NUMBER: 1 PAGES: 16-17 CODEN: TSMTAC ISSN: 0041-4867 LANGUAGE: Russian DESCRIPTORS: Cement... clinker, compn. of, kiln design effect on

Kilns, cement... volatility of alkalies in, magnesium oxide effect on

CAS REGISTRY NUMBERS:

1313-59-3 12136-45-7 properties, volatility of, in cement raw-material flour, magnesium oxide effect on

7446-11-9 16887-00-6 uses and miscellaneous, circulation of, in cement kiln system, design effect on

1309-48-4 uses and miscellaneous, in cement raw-material flour, volatility of alkalies in relation to

### J

97097173 CA: 97(12)97173x JOURNAL

Relationship between clinkering reactions and alkali evaporation in portland cement kilns at high temperature

AUTHOR(S): Johansen, V.; Christensen, N. H.

LOCATION: F. L. Smidth Co., Copenhagen, Den.

JOURNAL: Epitoanyag DATE: 1982 VOLUME: 34 NUMBER: 4 PAGES: 155-8

CODEN: EPITAA ISSN: 0013-970X LANGUAGE: Hungarian

SECTION:

DESCRIPTORS:

Sulfates, uses and miscellaneous... alkali evapn. in cement burning in relation to

Cement ... burning of, effect of alkalies and sulfates on

Alkalies... evapn. of, in cement burning

Air pollution... in cement burning, by volatile alkalies

CAS REGISTRY NUMBERS:

7664-93-9D alkali metal salts, in burning of cement clinker, evapn. of alkalies in relation to 12141-48-9 14981-10-3 formation of, in cement clinker burning, effect of

alkalies and sulfates on

1313-59-3 12136-45-7 uses and miscellaneous, in cement burning

# J

104038781 CA: 104(6)38781j JOURNAL Alkali reduction in a precalciner kiln AUTHOR(S): Jones, G. D.; Hansen, E. R. LOCATION: KS, USA JOURNAL: Zem.-Kalk-Gips, Ed. B DATE: 1985 VOLUME: 38 NUMBER: 10 PAGES: 593-4 CODEN: ZKGBD9 ISSN: 0341-0560 LANGUAGE: English IDENTIFIERS: clinker cement precalciner kiln, kiln cement alkali volatilization

### DESCRIPTORS:

Kilns, cement...

precalciner, alkali volatilization from

Alkalies...

volatilization of, from cement clinker precalciner kilns

#### Κ

02025410 Monthly No: EI8610093182 E.I. Yearly No: EI86014440 Volatiles Circulation in a Preheater and Precalciner Rotary Kiln. TSIRKULYATSIYA LETUCHIKH SOEDINENII VO VRASHCHAYUSHCHEISYA PECHI STEPLOOBMENNIKAMI I DEKARBONIZATOROM. Khodorov, E. I.; Korol'kov, A. V.

Source: Tsement n 1 Jan 1984 p 13-15

CODEN: TSMTAC ISSN: 0372-1736

Language: RUSSIAN

Document Type: JA; (Journal Article) Treatment: G; (General Review) Journal Announcement: 8610

The authors present a mathematical model for the circulation of volatile compounds in a rotary cement kiln with heat exchangers and calciner. The model is based on the alkali content of the cement making raw materials. 5 refs. In Russian.

Descriptors: \*CEMENT PLANTS--\*Kilns; KILNS--Rotary; VAPORS--Condensation; HEAT EXCHANGERS--Mathematical Models; ALKALI METAL COMPOUNDS--Evaporation; CEMENT--Raw Materials

### Κ

100143970 CA: 100(18)143970k JOURNAL

Circulation of volatile compounds in a rotary kiln with heat exchangers and a precalciner AUTHOR(S): Khodorov, E. I.; Korol'kov, A. V.

LOCATION: Vses. Alyum.-Magnievii Inst., Leningrad, USSR

JOURNAL: Tsement DATE: 1984 NUMBER: 1 PAGES: 13-15 CODEN: TSMTAC ISSN: 0372-1736 LANGUAGE: Russian

IDENTIFIERS:

heat exchanger scaling prevention bypass, volatile compd bypass rotary kiln DESCRIPTORS:

Heat-exchange apparatus...

cement kiln, scale prevention in, by recirculating volatile compds., bypass for

Cement...

clinkering of, combustion gases from, recirculation of volatile compds. in, heat exchanger scale formation by, bypass for prevention of

Combustion gases...

from cement clinkering, recirculation of volatile compds. in, heat exchanger scale formation by, bypass for prevention of

Scale(coating)...

prevention of, in cement kiln heat exchangers, by recirculating volatile compds., bypass for

CAS REGISTRY NUMBERS:

7782-50-5 uses and miscellaneous, in cement clinkering, recirculation of, heat exchanger scale formation by, bypass for prevention of

1313-59-3 7446-11-9 12136-45-7 uses and miscellaneous, in cement clinkering, recirculation of volatilized, heat exchanger scale formation by, bypass for prevention of

### Κ

00123695 Monthly No: EI71X010312 Problems in the operation of preheater kilns. Der Betrieb von Waermetauscheroefen. KIRSCH, J. Source: Zement-Kalk-Gips v 23 n 6 June 1970 p 269-76 CODEN: ZMKGA ISSN: 0044-3905

# K

00470734 Monthly No: EI7508050441 E.I. Yearly No: EI75009953

OUTLINE OF ISHIKAWAJIMA-HARIMA HEAVY INDUSTRY - SUSPENSION-

HEATER FLASH-FURNACE CLINKER BURNING PROCESS.

Kobayashi, Toshihiro

Ishikawajima-Harima Heavy Ind, Tokyo, Jpn

Source: IEEE Transactions on Industry Applications v IA-11 n 3 May-Jun 1975 p 308-313 CODEN: ITIACR ISSN: 0093-9994 5

Language: ENGLISH

Journal Announcement: 7508

The suspension-preheater flash-furnace (SF) process for cement clinkering introduces a calcining flash furnace operating as an integral portion of a suspension preheater, rotary kiln, and clinker cooler system. Preheated raw meal from the suspension preheater is calcined in the flash furnace to 80 to 90 percent decarbonation. The capacity of the SF rotary kiln is increased thereby, since its function is limited to sintering rather than sintering and calcining. The flash furnace incorporates vortex flow to accomplish the mixing of fuel, raw meal, and gases. Effective distribution within the flash furance limits temperature gradients and eliminates localized elevated temperatures that might otherwise lead to coating and material build-up. Hot combustion gases are recovered from the clinker cooler for use in the flash furnace. An orifice in the kiln gas exit duct serves to balance the parallel gas flows through the kiln and secondary air duct. Operating pressures and temperatures are described. The smaller size of the rotary kiln used in the SF process leads to extended refractory life as demonstrated by operating experience. The SF process is adaptable to the control of internal alkali, sulfur, and chlorine cycles through a gas bypass and through a unique material withdrawal arrangement from the flash furnace. Existing plants may be modified to incorporate the SF process.

# Κ

Kohanowski, F. I., "Second-Generation Precalcining with Bypass Alternatives for Alkali Control," Proceedings of the 14th International Cement Seminar, Rock Products (December 1978).

# K

107182196 CA: 107(20)182196b JOURNAL

The interruption of material cycles, taking account of integrated further utilization in the cement plant

AUTHOR(S): Kreft, W.

LOCATION: Ennigerloh, Fed. Rep. Ger.

JOURNAL: Zem.-Kalk-Gips, Ed. B DATE: 1987 VOLUME: 40 NUMBER: 9 PAGES: 447-50 CODEN: ZKGBD9 ISSN: 0341-0560 LANGUAGE: German IDENTIFIERS: emission cement plant cycle interruption, quality cement plant cycle interruption, alkali cycle cement plant, sulfur cycle cement plant, chlorine cycle cement plant, cadmium cycle cement plant, lead cycle cement plant

# DESCRIPTORS:

Cement...

manuf. of, trace material cycles in, interruption of, for quality improvement Bases, uses and miscellaneous... recirculation of, in cement manuf., interruption of, material

cycles in relation to

CAS REGISTRY NUMBERS:

7439-92-1 7440-43-9 7704-34-9 7782-50-5 uses and miscellaneous, recirculation of, in cement manuf., interruption of, material cycles in relation to

#### Κ

02012205 Monthly No: EI8609080669 E.I. Yearly No: EI86014435

ALKALI AND SULPHUR VAPORIZATION IN CEMENT KILNS IN THE PRESENCE OF HIGH CHLORINE INTAKE LEVELS.

Kreft, W.

Source: Zement-Kalk-Gips, v 37 n 8 Aug 1985 p 259-260

CODEN: ZKGBD9 ISSN: 0722-4400

Language: ENGLISH

Document Type: JA; (Journal Article) Treatment: G; (General Review)

Journal Announcement: 8609

In many kiln plants the use of coal and raw materials with high chlorine content gives rise to coating problems which are due to cyclic processes. The influence of chlorine on the volatility of alkali and sulphur was investigated by means of systematic balance measurements performed on five Dopol kiln plants. The results show that the alkali and sulphur cycles increase with increasing chlorine intake. Balances and cycles are described and represented. (Edited author abstract) 6 refs.

#### Κ

01388009 Monthly No: EI8309071533 E.I. Yearly No: EI83011411

Method for the Advance Calculation of Cyclic Phenomena in Rotary Cement Kiln. METHODE ZUR VORAUSBERECHNUNG VON SCHADSTOFFKREISLAEUFEN IN ZEMENTOEFEN.

Kreft, W.

Source: Zement-Kalk-Gips, v 35 n 9 Sept 1982 p 456-459

CODEN: ZKGBD9 ISSN: 0722-4400

Language: GERMAN

Journal Announcement: 8309

A mathematical model for the advance calculation of cyclic phenomena involving noxious substances (alkali, sulfur and chlorine) in rotary cement kilns is described. The development of an external dust cycle which raises the original concentration of these substances in the raw meal is taken into account. It is shown how the model can be applied to the assessment of the material in the design stage of the plant. 3 refs. In German with English abstract.

#### Κ

98112603 CA: 98(14)112603d JOURNAL Methods for precalculation of contaminant circulation in cement kilns AUTHOR(S): Kreft, W. LOCATION: Beckum, Fed. Rep. Ger. JOURNAL: Zem.-Kalk-Gips, Ed. B DATE: 1982 VOLUME: 35 NUMBER: 9 PAGES: 456-9 CODEN: ZKGBD9 ISSN: 0341-0560 LANGUAGE: German IDENTIFIERS: sulfur contaminant cement kiln, alkali contaminant cement

kiln, chlorine contaminant cement kiln

DESCRIPTORS: Kilns, cement... contaminants circulating in, model for precalcg. Alkalies... in cement kiln cycles, model for precalcg.

CAS REGISTRY NUMBERS:

7704-34-9 7782-50-5 uses and miscellaneous, in cement kiln cycles, model for precalcg.

ş

### Κ

01749188 Monthly No: EI8504025252 E.I. Yearly No: EI85013798 Calcining Cement Raw Materials in the Circulating Fluidized Bed at the La Nouvelle Plant, France.

CALCINIEREN VON ZEMENTROHMEHL IN DER 'ZIRKULIERENDEN WIRBELSCHICHT IM WERK PORT LA NOUVELLE/FRANKREICH.

Kuehle, K.

Source: Zement-Kalk-Gips, v 37 n 5 May 1984 p 219-225

CODEN: ZKGBD9 ISSN: 0722-4400 ISBN: 0-8412-0890-5

Language: GERMAN

Document Type: JA; (Journal Article) Treatment: A; (Applications); X; (Experimental) Journal Announcement: 8504

A circulating fluidized bed (CFB) was commissioned as a calciner at the Port La Nouvelle works of Ciments Lafarge France. The CFB differs substantially from the concurrent reactors otherwise employed in the precalcining process. These differences are explained. In operating tests with the system, high-grade as well as low-grade (high-ash) coal were fired. Operational troubles occurred frequently during the trial stage. More particularly, high alkali chloride cycles caused blockages in the kiln system. The operating mode with the CFB and low-grade fuel was more economical than conventional kiln operation. 8 refs. In German with English abstract.

# $\mathbf{K}$

02334223 Monthly No: EI8711108941

KINETICS OF DECARBONIZATION OF RAW MEALS AND COMBUSTION OF SOLID FUELS IN PRECALCINERS.

Kupper, Detlef; Tiggsbaeumeker, Peter, Von Seebach, Michael

Krupp Polysius, Beckum, West Ger

Source: Ciments, Betons, Platres, Chaux n 765 Feb 1987 p 95-103

CODEN: CBPCDD ISSN: 0397-006X

# L

83120125 CA: 83(14)120125e JOURNAL

Chemical effect of additives on the processes preceding clinker formation. Natural volatile additives

AUTHOR(S): Luginina, I. G.; Luginin, A. N.; Shaposhnikova, M. A.; Klassen, V. K. LOCATION: Kazakh. Chem.-Technol. Inst., Chimkent, USSR

JOURNAL: Silikattechnik DATE: 1973 VOLUME: 24 NUMBER: 11 PAGES: 374-7 CODEN: SITKA7 LANGUAGE: German

IDENTIFIERS: cement clinker formation volatile additive, chloride

additive cement clinker, sulfate additive cement clinker, carbonate additive cement clinker DESCRIPTORS:

Cement... clinkers, calcium carbonate-silica hypothetical reaction products in firing of CAS REGISTRY NUMBERS:

584-08-7 reactions of, with calcium carbonate and silica in cement clinker firing, hypothetical products from

7631-86-9 reactions, with calcium carbonate and alkalies, in cement

clinker firing, hypothetical products from 497-19-8 7757-82-6 7778-80-5 reactions, with calcium carbonate and silica, in cement clinker firing, hypothetical products from 471-34-1 reactions, with silica and alkalies, in cement clinker firing, hypothetical products from

# Μ

961503 N83-13644/0
An Assessment of Gas-Side Fouling in Cement Plants
Marner, W. J.
Jet Propulsion Lab., Pasadena, CA.
Corp. Source Codes: 014828000; JJ574450
Sponsor: National Aeronautics and Space Administration, Washington, DC.
Report No.: NAS 1.26:169513; JPL-PUB-82-83; NASA-CR-169513
Sep 82 109p
Sponsored in Part by Doe.
Languages: English
NTIS Prices: PC A06/MF A01 Journal Announcement: GRAI8309; STAR2104
Country of Publication: United States

The cement industry is the most energy-intensive industry in the United States in terms of energy cost as a percentage of the total product cost. An assessment of gas-side fouling in cement plants with special emphasis on heat recovery applications is provided. In the present context, fouling is defined as the buildup of scale on a heat-transfer surface which retards the transfer of heat and includes the related problems of erosion and corrosion. Exhaust gases in the cement industry which are suitable for heat recovery range in temperature from about 100 to 1300 K, are generally dusty, may be highly abrasive, and are often heavily laden with alkalies, sulfates, and chlorides. Particulates in the exhaust streams range in size from molecular to about 100 micrometers in diameter and come from both the raw feed as well as the ash in the coal which is the primary fuel used in the cement industry. The major types of heat-transfer equipment used in the cement industry include preheaters, gas-to-air heat exchangers, waste heat boilers, and clinker coolers. At the present time, the trend in this country is toward suspension preheater systems, in which the raw feed is heated by direct contact with the hot kiln exit gases, and away from waste heat boilers as the principal method of heat recovery. The most important gas-side fouling mechanisms in the cement industry are those due to particulate, chemical reaction, and corrosion fouling.

Μ

00638208 Monthly No: EI7707046618 E.I. Yearly No: EI77011400

Effect of Sulfur and Alkalies in Lime Kilns.

DIE WIRKUNG DES SCHWEFELS UND DER ALKALIEN IN DEN KALKOEFEN.

Michalek, Z.; Pospisil, J.; Pospisil, Z.

Source: Zement-Kalk-Gips v 30 n 1 Jan 1977 p 26-33

CODEN: ZMKGAL ISSN: 0044-3905

Language: GERMAN

Journal Announcement: 7707

The results of theoretical and experimental research on the effect of volatile harmful constituents in lime kilns are reported. The industrial experience and laboratory tests give information on the causes and the mechanism of coating formation in lime kilns and indicate possibilities for technical solutions which will obviate the negative effect of the harmful constituents on lime kiln operation. 11 refs. In German with English abstract.

Μ

01483902 Monthly No: EI8401000837 E.I. Yearly No: EI84015283 Intensification of the Process of Clinker Formation in Limestone-basalt Raw Material Mixtures by Additions of Phosphogypsum.

INTENSIFIKATSIYA PROTSESSA KLINKERÖOBRAZOVANIYA V IZVESTNYAKOVO-BAZAL'TOV YKH SYR'EVYKH SMESYAKH DOBAVKAMI FOSFOGIPSA.

Myasnikova, E. A.; Gumen, V. S.; Rushelyuk, V. F.; Chervonaya, L. A. Kievskii Polytechnical Inst, Kiev, USSR

Source: Khimicheskaya Tekhnologiya (Kiev) n 3 (129) May-Jun 1983 p 28-30 CODEN: KHMTA6 ISSN: 0368-556X

Language: RUSSIAN

Journal Announcement: 8401

The use of phosphogypsum as a mineralizer makes it possible to increase the output of cement furnaces by 2 to 4% and to reduce the calcining temperature, which increases the stability of the furnace lining and reduces the fuel consumption. The presence of [SO//4] \*\*2\*\* MINUS ions in the mixture leads to a decrease in the volatility of the alkalis. Alkalis in the presence of [SO//4] \*\*2\*\* MINUS ions pass more rapidly into the solution, as a result of which the process of hydration of cement occurs at a higher rate during the initial periods of the hardening. 3 refs. In Russian.

3

N

FN- DIALOG COMPENDEX FILE 8 AN- 02285285 AN- <EI MONTHLY> EI8707066205 TI- TESTS RELATING TO THE USE OF SOLID FUELS WITH LOW VOLATILE CONTENT IN PRECALCINER KILNS. AU- Narang, K. C. SO- ZKG Int Engl Transl v 38 n 8 Aug 1986 p 321-323 PY- 1986 CO- ZIETE6 LA- ENGLISH TC- G; (General Review) JA- 8707

AB- With the development of precalcining technology it has become possible to use relatively low-grade and unconventional fuels. Some of these arise as waste products in other industries and have only a low volatile content, as in petroleum coke and coke breeze. These waste materials have a high calorific value and yet a relatively low ash content, but because of their low volatile content they had previously been utilized only to a limited extent, e. g., in combination with coal. Up to 35 per cent of low-volatile fuel can be fired in a cement plant without resulting in increased fuel energy consumption. Low-volatile fuels are comparatively hard and must, because of their composition, be ground very fine (5 percent retained on the 90 micron sieve). The capital cost of the fuel preparation equipment can be reduced with these fuels because no elaborate safety or monitoring devices are needed and the exhaust air from the clinker cooler can be utilized for drying them. The grinding and firing system should be properly suited to the fuel in question. (Edited author abstract) 16 refs.]

N

89094120 CA: 89(12)94120b JOURNAL Structure and properties of halogen-containing melts and clinkers AUTHOR(S): Nikol'skii, E. A.; Timashev, V. V.; Osokin, A. P.; Ivashchenko, S. I. LOCATION: USSR JOURNAL: Tr. Mosk. Khim.-Tekhnol. Inst. DATE: 1976 VOLUME: 92, PAGES: 92-5 CODEN: TMKIAT ISSN: 0371-9723 LANGUAGE: Russian IDENTIFIERS: halogen volatility cement clinker

DESCRIPTORS:

Cement... clinkers, halogen volatility in formation of Halogens... volatility of, in cement clinker formation

#### P

00788359 Monthly No: EI7901002575 E.I. Yearly No: EI79038671

NEW LOOK AT EVAPORATIVE GAS COOLING AND CONDITIONING IN THE CEMENT INDUSTRY.

Petersen, H. Hogh

F. L. Smidth & Co, Copenhagen, Den

Source: IEEE Cem Ind Tech Conf Pap 20th, Roanoke, Va, May 15-18 1978. Publ by IEEE (Cat N 78CH1307-8 IA), New York, NY, 1978 16 p

CODÉN: ICIPDM

Language: ENGLISH

Journal Announcement: 7901

Increasing emphasis is being laid on maintaining clean stacks under all operational phases at the cement plant-ups or shutdowns of cement and raw mills or unstable clinker cooler operation, unsatisfactory precipitator performance might, however, be experienced. The influence on precipitator performance of the most important operating parameters: gas flow, temperature and moisture content and dust resistivity is reviewed. It is demonstrated how it is possible to control precipitator performance, strated how it is possible to control precipitator performance, by control of operating conditions, during startups of cement mills, during change-over phases for preheater kilns with conditioning tower and raw mill, and during fluctuating clinker cooler operation. 4 refs.

Descriptors: \*GASES--\*Purification; ELECTROSTATIC DEVICES; CEMENT PLANTS --Equipment

#### P

01071449 Monthly No: EI8108063697 E.I. Yearly No: EI81012229 Kinetic Behavior in the Evaporation of Volatile Compounds.

BEITRAG ZUR KINETIK BEI DER VERDUNSTUNG FLUECHTIGER

VERBINDUNGEN.

Petersen, I. F.

Source: Zement-Kalk-Gips v 34 n 2 Feb 1981 p 80-82

CODEN: ZMKGAL ISSN: 0044-3905

Language: GERMAN

Journal Announcement: 8108

The evaporation of a volatile component during isothermal burning of a clinker nodule is described by means of a simple model for controlled diffusion through the gas phase in the pore system of the nodule. The model is based on experimental data, and the influence of different parameters on evaporation is discussed. 3 refs. In German with English abstract.

Descriptors: \*CEMENT--\*Manufacture; MATHEMATICAL MODELS; CHEMICAL REACTIONS--Reaction Kinetics; EVAPORATION

# Ρ

95066731 CA: 95(8)66731g JOURNAL

Contribution to the kinetics during the evaporation of volatile compounds AUTHOR(S): Petersen, I. F.

LOCATION: Copenhagen, Den.

JOURNAL: ZKG, Zem.-Kalk-Gips, Ed. B DATE: 1981 VOLUME: 34 NUMBER: 2 PAGES: 80-2 CODEN: ZKGBD9 ISSN: 0341-0560 LANGUAGE: German IDENTIFIERS: clinker burning volatilization model DESCRIPTORS:

Cement... clinker, burning of, evapn. of volatile compds. in, model for Simulation model... of evapn. of volatile compds. in cement clinker burning Evaporation... of volatile compds., in cement clinker burning, model for

#### P

105231470 CA: 105(26)231470f JOURNAL

Removal of alkalies and heavy metals from a preheater tower by a combined cement grinding-drying and bypass system

AUTHOR(S): Pisters, H.; Bach, W.; Focken, E.

LOCATION: Beckum, Fed. Rep. Ger.

JOURNAL: Zem.-Kalk-Gips, Ed. B DATE: 1986 VOLUME: 39 NUMBER: 10 PAGES: 569-70 CODEN: ZKGBD9 ISSN: 0341-0560 LANGUAGE: German IDENTIFIERS: alkali accumulation kiln cycle, metal accumulation kiln cycle DESCRIPTORS:

Alkalies...

accumulation of, in cement kiln cycles, decrease of

Metals, heavy, uses and miscellaneous...

accumulation of, in cement kiln cycles, prevention of, bypass system for Kilns, rotary...

bypass system for, for alkali and heavy metal accumulation prevention

#### Р

105065281 CA: 105(8)65281y JOURNAL

Manufacture of cement clinker with its content of volatile components controlled by gas bypass

AUTHOR(S): Popescu, Constantin; Antonescu, Constanta

LOCATION: Inst. Cercet. Project. Pentru Ind. Liantilor Azbocimentul., Bucurest, Rom.

JOURNAL: Mater. Constr. (Bucharest) DATE: 1986 VOLUME: 16 NUMBER: 1 PAGES: 31-7 CODEN: MCTIBU ISSN: 0253-0201 LANGUAGE: Romanian IDENTIFIERS: clinker cement kiln gas bypass DESCRIPTORS:

Cement...

clinker, volatiles control in manuf. of, by kiln gas bypass Kilns,cement...

gas bypass in, for clinker volatiles content control

#### P

106142978 CA: 106(18)142978f JOURNAL

Volatility and circulation of fluorine and sulfur during calcining of fluorinated clinkers AUTHOR(S): Ptitsyn, V. V.; Pisareva, G. I.; Solov'eva, O. I.; Tyukova, V.A. LOCATION: USSR

JOURNAL: Tr. VNII Tsement. Prom-sti DATE: 1985 NUMBER: 83 PAGES: 21-6 CODEN: D3RAPP LANGUAGE: Russian CITATION: Ref. Zh., Khim. 1986, Abstr. No. 24M307

IDENTIFIERS: sulfur fluorine volatilization clinker calcination

DESCRIPTORS:

Cement... clinkers, fluorinated, calcination of, volatilization of fluorine and sulfur in CAS REGISTRY NUMBERS: 7704-34-9 7782-41-4 reactions, volatilization of, in calcination of fluorinated cement clinkers

#### R

01081050 Monthly No: EI8112097439 E.I. Yearly No: EI81012230 ROLE OF VOLATILES IN CEMENT CLINKER BURNING AND KILN OPERATION. Raina, S. J.; Viswanathan, V. N. Cem Res Inst of India, New Delhi Source: Transactions of the Indian Ceramic Society v 39 n 1 Jan-Feb 1980 p 1-9 CODEN: TICSAP ISSN: 0371-750X Language: ENGLISH Journal Announcement: 8112 Generally, volatiles create cycles which ultimately lead to build-ups in preheaters, rings in kilns in addition to causing occasional damage to refractory linings. Apart from reviewing the different aspects of the problem in detail, a case study has been reported on the presence of excessive amounts of alkali in raw materials, the ring problem and

suggested remedies. 12 refs.

# R

96204421 CA: 96(24)204421e JOURNAL Role of volatiles in cement clinker burning and kiln operation AUTHOR(S): Raina, S. J.; Viswanathan, V. N. LOCATION: Cem. Res. Inst. India, New Delhi, 110 049, India JOURNAL: Trans. Indian Ceram. Soc. DATE: 1980 VOLUME: 39 NUMBER: 1 PAGES: 1-9 CODEN: TICSAP ISSN: 0371-750X LANGUAGE: English IDENTIFIERS: kiln ring formation prevention DESCRIPTORS:

Kilns, cement, rotary... ring formation in, causes and prevention of CAS REGISTRY NUMBERS:

12011-57-3 formation of rings of, in cement rotary kilns, prevention of

# R

91111704 CA: 91(14)111704f CONFERENCE PROCEEDING

Problems of electrostatic dust precipitation from high alkali chloride

exit gases from gas bypasses of suspension preheater kilns

AUTHOR(S): Ramesohl, H.

LOCATION: Cologne, Fed. Rep. Ger.

JOURNAL: Verfahrenstech. Zementherstellung, VDZ-Kongr. DATE: 1979

PAGES: 560-3 CODEN: 40NSA5 LANGUAGE: English German MEETING DATE: 77

PUBLISHER: Bauverlag GmbH, Wiesbaden, Ger

IDENTIFIERS: review electrostatic dust pptn kiln, cement kiln dust pptn

review, chloride dust pptn kiln review

DESCRIPTORS:

Kilns, cement... electrostatic dust pptn. from, alkali chlorides in gas in relation to Alkalies... Chlorides, occurrence... in cement kiln flue gases, dust electrostatic pptn. in relation to

Precipitation, electric... of dust, from cement kiln flue gases, alkali chlorides in relation to

R

01102744 Monthly No: EI8203018491 E.I. Yearly No: EI82012534 New Methods of Evaporative Gas Cooling and Conditioning in the Cement Industry. NEUE WEGE DER VERDAMPFUNGSKUEHLUNG UND KONDITIONIERUNG VON ABGASEN IN DER ZEMENTINDUSTRIE.

Raring, D. L.

Source: Zement-Kalk-Gips v 34 n 10 Oct 1981 p 491-498 CODEN: ZMKGAL ISSN: 0044-3905

Language: GERMAN

Journal Announcement: 8203

The paper discusses an improved evaporative conditioning method and identifies cement plant problems where it may be most beneficial. The paper also presents some discussion regarding the relationship of conditioning towers on suspension preheater exhaust gases and electrostatic precipitator performance concluding that, in this special case, dust conditioning is more important than gas conditioning. 8 refs. In German with English abstract. 7

# R

00715700 Monthly No: EI7805031633 E.I. Yearly No: EI78011011 Operating Results of Modern Precalcining Plants. BETRIEBSERGEBNISSE MODERNER VORKALZINIERANLAGEN. Ritzmann, H. Source: Zement-Kalk-Gips v 30 n 12 Dec 1977 p 607-609 CODEN: ZMKGAL ISSN: 0044-3905 Language: GERMAN Journal Announcement: 7805

The principal operating results obtained with three precalcining plants are reported. Two of these operate with planetary coolers, one with a traveling-grate cooler. The plants were operated with 30-50% fuel input into the preheater during the investigations. Effects on the clinker particle grading, the alkali and sulphur cycles, the CO content in the exit gas, the content of free CaO in the clinker, the preheater exit gas temperature and the degree of calcination of the raw meal at the kiln inlet are described. In German with English abstract.

# R

00246103 Monthly No: EI72X050547

Effect of dust cycles on the heat consumption of rotary kiln plants with raw meal preheaters. Der Einfluss von Staubkreislaeufen auf den Waermeverbrauch von Drehofenanlagen mit Rohmehlvorwaermer.

RITZMANN, H.

Source: Zement-Kalk-Gips v 24 n 12 Dec 1971 p 576-80

CODEN: ZMKGA ISSN: 0044-3905

Language: GERMAN

Journal Announcement: 72X0

The relation between different values of dust precipitation efficiency in the preheater system and the fuel consumption of the plant as a whole is calculated by using a computer program, whose construction is described, and on the basis of dust measurements and measurements of dust precipitation efficiencies in small- scale tests and in actual industrial installations. In German.

# R

Ritzmann, H. "How to Keep Alkalies from Stealing Preheater Efficiency," Rock Products, pp. 66-69, (February 1974).

# R

00243011 Monthly No: EI72X046821 Cyclic phenomena in rotary kiln systems. Kreislaeufe in Drehofensystemen. RITZMANN, H. Source: Zement-Kalk-Gips v 24 n 8 Aug 1971 p 338-43 CODEN: ZMKGA ISSN: 0044-3905 Language: GERMAN Journal Announcement: 72X0

In laboratory investigations the temperature dependence of the reaction between SO//2 and cement raw meal was studied. The adsorption line for the recirculating alkali, sulfur and chlorine compounds was determined from the results of measurements obtained from Lepol and Dopol kilns. The effect of accumulations of alkalies, chlorine and sulfur in cyclic behavior patterns upon the flow capacity is demonstrated with reference to model tests with moistened raw meal. The effect of increasing sulfur content in the fuel upon the fusion temperature and the quantity of adsorbed phase is calculated in a example. 7 refs. In German.

# R

00715703 Monthly No: EI7805031635 E.I. Yearly No: EI78011029

Operating Results with the ZAB Preheater at the Eichsfelder Cement Plant at Deuna under High Alkali and Chloride Loads.

BETRIEBSERGEBNISSE MIT DEM ZAB-VORWAERMER IM EICHSFELDER ZEMENTWERK DUENA UNTER DEN BEDINGUNG HOHER ALKALI- UND CHLORIDBELASTUNGEN.

Roessner, P.; Feige, F.; Danowski, W.; Kieser, J.

Source: Zement-Kalk-Gips v 30 n 12 Dec 1977 p 616-617

CODEN: ZMKGAL ISSN: 0044-3905

Language: GERMAN

Journal Announcement: 7805

The quantitative concentration values, the cyclic behavior and the specific mechanism of preheating raw meal with a high proportion of volatile constituents in this type of plant are discussed. 8 refs. In German with English abstract.

# R

00567753 Monthly No: EI7609058213 E.I. Yearly No: EI76009562 Results Obtained with Supplementary Firing in the Preheater of a 1000 t/day Rotary Kiln. ERGEBNISSE MIT EINER ZUSATZFEUERUNG IM WAERMETAUSCHER EINES 1000-T/D-DREHOFENS.

Ruessemeyer, H.

Source: Zement-Kalk-Gips v 29 n 5 May 1976 p 198-201

CODEN: ZMKGAL ISSN: 0044-3905

Language: GERMAN

Journal Announcement: 7609

In a 1000 tpd Buehler-Miag preheater kiln plant a supplementary oil-fueled booster firing system in the shaft operating as a counter-current stage was tested. A supplementary heat input rate of 30-38% was used, whereby a 65% degree of calcination was obtained. It was found that supplementary firing in some respects has a considerable effect on the cyclic processes of the volatile constituents. In German with English abstract.

S

77024202 CA: 77(4)24202h JOURNAL

Reduction of alkali and chlorine cycles in the suspension preheater kiln

AUTHOR(S): Schlueter, H.

LOCATION: Brunswick, Ger.

JOURNAL: Zem.-Kalk-Gips DATE: 1972 VOLUME: 25 NUMBER: 1 PAGES: 20-2 CODEN: ZMKGAL LANGUAGE: German

**S**.:

7

IDENTIFIERS: cement kiln alkali cycle, clogging preheater cement kiln DESCRIPTORS:

Kilns... cement, suspension preheater clogging by alkalies in

Alkalies... volatility of, in cement kilns, suspension preheater clogging in relation to

#### S

105101602 CA: 105(12)101602q JOURNAL

Reduction of alkali buildups in suspension preheaters by the use of zirconium silicate-based linings

AUTHOR(S): Schmidt, H. J.; Driscoll, B. E.

LOCATION: Montreal, PQ, Can.,

JOURNAL: Zem.-Kalk-Gips, Ed. B DATE: 1986 VOLUME: 39 NUMBER: 7

PAGES: 405-7 CODEN: ZKGBD9 ISSN: 0341-0560 LANGUAGE: German

IDENTIFIERS: aluminum zirconium silicate refractory, lining cement kiln, alkali, preheater cement kiln lining, alkali resistance zircon refractory

DESCRIPTORS:

Kilns, cement... alkali buildup in preheater for, refractory for control of Refractories...

aluminum zirconium silicate, in cement kiln preheaters, for alkali buildup control Linings, refractory...

aluminum zirconium silicate, in cement kiln preheaters, for alkali buildup prevention Alkali-resistant materials... zircon linings, for cement kiln preheater

CAS REGISTRY NUMBERS:

14940-68-2 refractories, in cement kiln preheater linings, for alkali buildup prevention

# S

02166008 Monthly No: EI8702012043

INHIBITOR EFFECT OF VAPORIZED SALTS ON PULVERIZED COAL FIRING IN PRECALCINING INSTALLATIONS.

Schulz, W.; Kremer, H.; Rodenhauser, F.

Source: Zement-Kalk-Gips, v 38 n 4 Apr 1986 p 107-108

CODEN: ZKGBD9 ISSN: 0722-4400

Language: ENGLISH

Document Type: JA; (Journal Article) Treatment: A; (Applications); X; (Experimental) Journal Announcement: 8702

The firing of solid fuels in precalciner installations for cement clinker production has greatly increased in recent years. Experience with such installations, especially those operating with high alkali cycles, has revealed a distinctly retarded burnout of the coal. The inhibiting action of alkali metal salts in pulverized form due to heterogeneous gas-solids effects in flames has already long been known. On the other hand, with the long sojourn times of the coal at a relatively high temperature level in the precalciner homogeneous gaseous effects must acquire greater influence because the alkali metal salts which have vaporized in the rotary kiln are partly still present in vapor form. The influence of salt vapors on the combustion of pulverized coal was the object of experimental research.

#### S

01544330 Monthly No: EI8407062739 E.I. Yearly No: EI84015463 KILN FUEL: RICE HULLS, WASTE OIL.

Segal, Robert

Genstar Cement & Lime Co, Redding, Calif, USA

Source: Rock Products v 87 n 4 Apr 1984 p 42-43

CODEN: ROPRA5 ISSN: 0035-7464

Language: ENGLISH

Journal Announcement: 8407

A northern California cement and lime plant burns rice hulls and wood chips as supplementary fuel, with wastes supplying up to 50 percent of Btu requirement. Problems resulting from the use of these waste fuels included the formation of ash rings in the burning zone and buildup problems in the precalciner. Measures taken to alleviate these problems are described.

Descriptors: \*CEMENT PLANTS--\*Kilns; KILNS--Fuels; FUELS--Refuse Derived Fuels; BIOMASS--Applications

#### S

0083508 EIM8302-010189

ALKALIS IN CLINKER: ORIGIN, CHEMISTRY, EFFECTS.

Skalny, J.; Klemm, W. A.

Martin Marietta Corp, Baltimore, Md, USA

Conference Title: Defects and Crack Initiation in Environment-Sensitive Fracture Conference Location: Newcastle upon Tyne, Engl Conference Date: 1981 Jan 12-14 Sponsor: Met Soc, Mater Eng Comm, London, Engl; Darling and Hodgson Ind Holdings Ltd; ICE, London, Engl; Murray and Roberts Ltd; 13; etal

Source: Publ by CSIR, Natl Build Res Inst, Pretoria, S. A. fr p s252/1, 10 1981 E.I. Conference No.: 01530

Language: English

Descriptors: \*CEMENT--\*Manufacture

Identifiers: ALKALI-RAW FEED INTERACTIONS; EFFECT ON PROCESSING PARAMETERS; CLINKER CHEMISTRY; CHEMISTRY AND MINERALOGY OF ALKALI COMPOUNDS IN CLINKER; BEHAVIOR OF ALKALI COMPOUNDS IN STRUCTURAL CONCRETE; COMPOSITION; SOLUBILITY; CHANGES IN PYROPROCESSING TECHNOLOGY; USE OF COAL AS PRIMARY FUEL; ALKALI PRESENT IN FORM OF SULPHATES

S

01785403 Monthly No: EI8508063816 E.I. Yearly No: EI85013915 Reactions of Poorly Volatile Trace Elements in Cement Clinker Burning. REAKTIONEN SCHWER VERDAMPFBARER SPURENELEMENTE BEIM BRENNEN VON ZEMENTKLINKER. Sprung, S.; Kirchner, G.; Rechenberg, W. Forschungsinstatt der Zementindustrie, Duesseldorf, West Ger Source: Zement Kalk-Gips, v 37 n 10 Oct 1984 p 513-518 CODEN: ZKGBD9 ISSN: 0722-4400 Language: GERMAN Document Type: JA; (Journal Article) Treatment: G; (General Review); X; (Experimental) Journal Announcement: 8508 With the aid of balance and emission measurements the behavior of the trace elements As, Be, Cr, Ni and V during the cement burning process were investigated. It was found that these elements, like the chief elements Ca, Si, Al, Fe and Mg, are non-volatile or poorly volatile and are therefore incorporated for the greater part in the clinker and dust of the external cycle. Emission is slight, amounting to not more than 0. 05 per cent of the internal balance total. 21 refs. In German.

ŧ

7

S

102066676 CA: 102(8)66676f JOURNAL

Reactions of poorly volatile trace elements in cement clinker burning AUTHOR(S): Sprung, S.; Kirchner, G.; Rechenberg, W. LOCATION: Forschungsinst., Zementind., Duesseldorf, Fed. Rep. Ger. JOURNAL: Zem.-Kalk-Gips, Ed. B DATE: 1984 VOLUME: 37 NUMBER: 10 PAGES: 513-18 CODEN: ZKGBD9 ISSN: 0341-0560 LANGUAGE: German IDENTIFIERS: trace element pollution cement manuf DESCRIPTORS:

Air pollution... by trace elements, from cement clinker burning Trace elements... reactions of, in cement clinker burning, air pollution in relation to

Cement... trace element air pollution by manuf. of

CAS REGISTRY NUMBERS:

7439-92-1 7440-02-0 7440-38-2 7440-41-7 7440-47-3 7440-62-2 7440-66-6 reactions, reactions of, in cement clinker burning, air pollution in relation to

S

01277084 Monthly No: EIM8302-010190

ALKALI REDUCTION IN CEMENT KILNS.

Svendsen, Jorgen

F. L. Smidth & Co, Valby, Den

Conference Title: Defects and Crack Initiation in Environment-Sensitive Fracture Conference Location: Newcastle upon Tyne, Engl Conference Date: 1981 Jan 12-14 Sponsor: Met Soc, Mater Eng Comm, London, Engl; Darling and Hodgson Ind Holdings Ltd; ICE, London, Engl; Murray and Roberts Ltd; 13; etal

E.I. Conference No.: 01530

Source: 2 S252/2, 11p

Language: English

Document Type: PA; (Conference Paper)

Journal Announcement: 8302

Descriptors: \*CEMENT--\*Manufacture

Identifiers: VOLATILE COMPOUNDS; POTASSIUM; SODIUM; SULPHUR; CHLORIDE; EVAPORATION AND CONDENSATION; TEMPERATURE CHANGES IN KILNS; MATHEMATICAL MODELS; VARIOUS KILN DESIGNS; ALKALI REDUCTION IN CLINKER; REDUCTION OF RISK OF ALKALI-AGGREGATE REACTION

### Т

91215629 CA: 91(26)215629b JOURNAL Volatility of chlorides and fluorides during clinker production AUTHOR(S): Timasheva, V. V.; Bol'shov, V. V.; Sofinskii, P. I.; Nikol'skii, E. A. LOCATION: USSR JOURNAL: Tr. - Mosk. Khim.-Tekhnol. Inst. im. D. I. Mendeleeva DATE: 1978 VOLUME: 100, PAGES: 39-42 CODEN: TMKIAT ISSN: 0371-9723 LANGUAGE: Russian IDENTIFIERS: halogen volatilization cement firing DESCRIPTORS: Cement,portland... clinkers, halogen volatilization in firing of Halogens... volatilization of, in cement clinker firing CAS REGISTRY NUMBERS:

CAS REGISTRT NUMBERS.

7784-18-1 formation of, in cement clinker firing

7446-70-0P 7789-75-5P 10043-52-4P preparation, formation of, in cement clinker firing

#### Τ

•

÷

86077662 CA: 86(12)77662a JOURNAL

Volatility of alkali materials from raw materials and mixtures for Portland cement clinkers AUTHOR(S): Teoreanu, Ion; Puri, Annemari; Georgescu, Maria

LOCATION: Inst. Politeh. Bucuresti, Bucharest, Rom.

JOURNAL: Mater. Constr. (Bucharest) DATE: 1975 VOLUME: 5 NUMBER: 2

PAGES: 55-7 CODEN: MCTIBU LANGUAGE: Romanian

IDENTIFIERS: clinker cement alkali volatility

DESCRIPTORS:

Cement... clinkers, alkali volatility in

Sulfates, properties... volatility of alkalies in cement clinkers in relation to Alkalies... volatility of, in cement clinkers

### Т

00535547 Monthly No: EI7605029339 E.I. Yearly No: EI76009447 Cycle of Volatile Substances in Rotary Kilns for Portland Cement Clinker. KREISLAUF FLUECHTIGER STOFFE IN ZEMENT-DREHOEFEN. Teoreanu, I.; Puri, A.

Source: Zement-Kalk-Gips v 28 n 9 Sep 1975 p 377-379

CODEN: ZMKGAL ISSN: 0044-3905

Language: GERMAN

Journal Announcement: 7605

Using four relatively easy determinable quantities, the author establishes four cyclic factors for the volatile substances in the kiln system and shows how the accumulation of such substances can be continuously tracked and localized. The importance of the various process engineering factors with regard to the cyclic phenomena is pointed out. 4 refs. In German with English abstract.

Descriptors: \*CEMENT--\*Manufacture; CEMENT PLANTS--Kilns; KILNS--Rotary Identifiers: VOLATILE SUBSTANCES; PORTLAND CEMENT CLINKER

#### Т

84064549 CA: 84(10)64549c JOURNAL

Cycle of volatile substances in rotary kilns for portland cement clinker

AUTHOR(S): Teoreanu, I.; Puri, A.

LOCATION: Bucharest, Rom.

JOURNAL: Zem.-Kalk-Gips DATE: 1975 VOLUME: 28 NUMBER: 9 PAGES: 377-9 CODEN: ZMKGAL LANGUAGE: German

IDENTIFIERS: cement kiln volatile substance, sodium oxide cement kiln,

potassium oxide cement kiln, sulfur trioxide cement kiln, chloride cement kiln DESCRIPTORS:

Kilns... cement rotary, volatile substance accumulation monitoring in

# CAS REGISTRY NUMBERS:

1313-59-3 12136-45-7 16887-00-6 accumulation of, in cement rotary kilns, monitoring of 7446-11-9 uses and miscellaneous, accumulation of, in cement rotary kilns, monitoring of

÷

۰. چ

### U

Unland, G. J., "Preheater Plugs Can Be Avoided," Rock Products, 88(2), pp. 32A-32E (February 1985).

### V

00596373 Monthly No: EI7701000204 E.I. Yearly No: EI77002332

INTERNATIONAL CONFERENCE ON AIR POLLUTION.

Various authors

Dep van Gesondheid van S Afr

Source: Int Conf on Air Pollut, Univ of Pretoria, S Afr, Apr 26-29 1976 Sponsored by Dep van Gesondheid van S Afr (S. 121), 1976 var pagings

Language: ENGLISH

Journal Announcement: 7701

Fifty-three papers by various authors are presented. The topics discussed are: air pollution control in sugar industry, minimum emission in coal burning, radioactive release, supercharging of small Diesel engines, ore dust, land reclamation and photogrammetry, catalytic incineration, metals

contamination, future energy resources, mine dumps, copper ore treatment, arc welding, pollutants dispersion modeling, corrosion, asbestos cement, gas cleaning, iron and steel industry, cement kilns, process industries, cement plants, hydrogen sulfide removal, desulfurization, decomposition of

chemicals, atmospheric ventilation, damp kilns, remote sensing, volatile substances, smokeless boiler-incinerators, automotive emissions, smoke control, submerged arc furnace fumes, stainless steel in emission control, legislation, carbon dioxide, bag filters, Diesel smokes, climatology, town planning and air pollution, dilution prediction, mercury concentration, and trace elements in the atmosphere. Selected papers are indexed separately.

V

105010941 CA: 105(2)10941h JOURNAL

Evaporation of alkalies in calcination of portland cement clinker. (Part I) AUTHOR(S): Vogel, Erich

LOCATION: VEB Zementwerke, Bernburg, Ger. Dem. Rep.

JOURNAL: Baustoffindustrie DATE: 1985 VOLUME: 28 NUMBER: 6 PAGES:

165-8 CODEN: BAUIAZ ISSN: 0005-6812 LANGUAGE: German

IDENTIFIERS: alkali evapn cement calcination

DESCRIPTORS:

Cement...

raw meal, potassium oxide volatility in, heating and sulfate effect on CAS REGISTRY NUMBERS:

13814-70-5 102726-13-6 formation of, in cement raw meal, alkali evapn. in relation to

1312-76-1 4195-60-2 11137-59-0 102115-99-1 102726-27-2 formation of, in cement raw meal, potassium oxide volatility in relation to

584-08-7 in cement raw meal, potassium evapn. in relation to

12136-45-7 properties, evapn. of, in cement raw meal, heating and sulfate effect on

7446-11-9 uses and miscellaneous, in cement raw meal, alkali evapn. in

relation to

7778-80-5 13397-24-5 uses and miscellaneous, in cement raw meal, potassium evapn. in relation to

#### V

2

÷

Von Seebach, Michael, "Comparison of Bypass Effectiveness Between Pyroprocessing Systems with and without Precalciners," Proceedings of the 19th International Cement Seminar, Rock Products (December 1983).

#### W

Weber, P., "Heat Transfer in Rotary Kilns with Due Regard to Cyclic Processes and Phase Formation," Zement-Kalk-Gips, (English Version) Special Issue No. 9, (1963)

### W

103075365 CA: 103(10)75365b JOURNAL Mathematical model of volatile component circulation in a rotary kiln

AUTHOR(S): Werynska, Anna

LOCATION: Inst. Przem. Wiazacych Mater. Budow., Opole, Pol.

JOURNAL: Cem.-Wapno-Gips DATE: 1984 NUMBER: 11-12 PAGES: 351-7

CODEN: CMWGAW ISSN: 0366-7200 LANGUAGE: Polish

IDENTIFIERS: cement manuf volatile component model, balance volatile

component cement model

DESCRIPTORS:

Cement...

manuf. of, volatile components circulastion in, model for Process simulation, physicochemical...

of volatile components circulation, in cement clinker manuf.

Coal treatment...

wastes from, in cement clinker manuf., volatile components circulation in rotary furnace in relation to

#### W

01272852 Monthly No: EIM8301-005946

ESTIMATING VÓLATILE COMPOUNDS IN PRECALCINER KILNS. Wilson, Joe

Bendy Eng Co, Earth City, Mo, USA

Conference Title: 23rd IEEE Cement Industry Technical Conference.

Conference Location: Lancaster, Pa, USA Conference Date: 1981 May 10-14

Sponsor: IEEE Ind Appl Soc, New York, NY, USA

E.I. Conference No.: 01342

Source: IEEE Cement Industry Technical Conference (Paper) 23rd. Publ by IEEE, New York, NY, USA. Available from IEEE Serv Cent (Cat n 81CH1651-9), Piscataway, NJ, USA 13p

CODEN: ICIPDM

Language: English

Journal Announcement: 8301

Identifiers: VOLATILE COMPOUNDS; DRYING; WASTE HEAT UTILIZATION; PRECALCINER KILN SYSTEMS; COMBUSTION PROCESS; CALCULATION METHODS; CYCLIC PHENOMENA
W

02083758 Monthly No: EIM8604-021334

EFFECT OF THE BURNING PROCESS ON THE PRODUCTION OF LOW ALKALI CEMENT.

Wolter, Albrecht; Hansen, Eric R.

KHD Humboldt Wedag, West Ger

Conference Title: Twenty-Seventh IEEE Cement Industry Technical Conference. Conference Location: New Orleans, LA, USA Conference Date: 1985 May 20-23 Sponsor: IEEE Industry Applications Soc, Cement Industry Committee, New York, NY, USA. ŝ

7

15

E.I. Conference No.: 07744

Source: IEEE Cement Industry Technical Conference (Paper) 27th. Publ by IEEE, New York, NY, USA Available from IEEE Service Cent (Cat n 85CH2169-1), Piscataway, NJ, USA 19p

CODEN: ICIPDM ISSN: 0731-4906

Language: English

Journal Announcement: 8604

The problem of alkali vaporization in precalciner kilns is discussed on the basis of tests carried out at Ash Grove Cement in Louisville, Nebraska. In this new production line, it was found that low-alkali cement could be produced in a preheater/precalciner plant with tertiary air duct and bypass takeoff without changing the raw materials. To do this, four conditions must be met. These are: (1) the fuel ratio between kiln and precalciner must be quite flexible; (2) the sintering zone must be designed to take high thermal loads; (3) the retention time within the sintering zone must be as long as possible; and (4) in order to avoid dust circulation, i. e., to keep the bypass dust quantity low, the gas velocity through the kiln must be kept low. 4 refs.

Identifiers: LOW-ALKALI CEMENT; ALKALI VAPORIZATION; PRECALCINER KILNS; KILN/PRECALCINER FUEL RATIO

## Y

82144241 CA: 82(22)144241v JOURNAL

Kinetics of the volatilization of alkalies during heating in relation to the density of raw-material briquets

AUTHOR(S): Yanev, I. P.; Butt, Yu. M.; Timashev, V. V.

LOCATION: USSR

JOURNAL: Tr. Mosk. Khim.-Tekhnol. Inst. DATE: 1973 VOLUME: 76, PAGES: 125-7 CODEN: TMKIAT LANGUAGE: Russian

IDENTIFIERS: alkali clinker cement volatilization, density briquet alkali oxide clinker, sodium oxide clinker cement, potassium oxide clinker cement DESCRIPTORS:

Cement... clinkers of portland, kinetics of alkali evapn. in relation to briquet d. for

Briquets... for cement clinkering, kinetics of alkali evapn. in relation to d. in

Alkalies... in cement clinkering briquets, kinetics of evapn. in relation to d. of

Kinetics, reaction... of evapn., of alkalies, d. of cement clinkering briquets in relation to CAS REGISTRY NUMBERS:

1313-59-3 12136-45-7 in cement clinkering briquets, kinetics of evapn. in relation to d. of

Report to

Portland Cement Association 5420 Old Orchard Road Skokie, Illinois 60077-1083

# KILN EXIT BUILD-UPS: STUDY OF ALKALI AND SULFUR VOLATILIZATION

# **APPENDIX**

# RAW DATA

by

Presbury B. West

PCA R&D Serial No. 1996a

Submitted by

CONSTRUCTION TECHNOLOGY LABORATORIES, INC. 5420 Old Orchard Road Skokie, IL 60077

December 30, 1994

[Project# CR6324, 400808, 400720, 050231, 407105, 050360, 050495]

## KILN EXIT BUILD-UPS: STUDY OF ALKALI AND SULFUR VOLATILIZATION

by

Presbury B. West\*

# ABSTRACT

This report contains a bibliography of articles on cement kiln processes that affect the formation of kiln exit build-ups. Articles are included on the following topics: air blasters, by-pass systems, alkali, chlorine, and sulfur cycles, dust cycles, mathematical models of cyclic processes, and volatility of alkalies, chlorine, and sulfur. The citations came from a computer literature search and are supplemented with other references found in the PCA library. Many of the citations include either an abstract or a list of keywords.

Experimental work is reported on volatility of alkalies and sulfur from kiln feeds and 4th stage materials. Alkalies and sulfur are key components of kiln gases which react to form build-ups. Samples from three preheater and three precalciner kilns were studied. Volatility of alkalies and sulfur is usually less for 4th stage materials than for kiln feeds. Fourth stage materials from precalciners generally have lower alkali and sulfur volatility than similar materials from preheater kilns. It is concluded that increases of the sulfur to alkali molar ratio may cause the observed decreases in volatility. Potassium is more volatile than sodium for both kiln feeds and 4th stage materials. Addition of sulfates, changing the molar ratio of SO<sub>3</sub> to Na<sub>2</sub>O alkali equivalent to near 1.0, decreases volatility of both sulfur and alkalies.

Thermal gravimetric experiments using kiln feeds indicated calcination was not affected by the presence of 5% coal. Another series of experiments investigated the effect of oxygen on calcination; results were inconclusive. Future work is suggested on the effect of reducing conditions on volatilization and testing models of cyclic phenomena in cement kilns.

Keywords: alkali bypass, alkali cycles, alkali volatility, cement manufacturing, kiln exit build-ups, portland cement, precalciners, preheaters, sulfur cycles, sulfur volatility.

<sup>\*</sup> Senior Scientist, Construction Technology Laboratories, Inc. (CTL) 5420 Old Orchard Road, Skokie, IL 60077 (phone 708-965-7500 x231, fax 708-965-6541)

# APPENDIX

# RAW DATA

# PART I

# Data from Samples as Received

CONSTRUCTIONTECHNOLOGYLABORATORIESINC5420OLD ORCHARD ROAD, SKOKIE, IL 60077-1030Phone: (312) 965-750Telex:9102401569CTL.SKOTelefag: (312) 965-6541Easylink: 6220017

CTL PROJECT No.: 400808 CLIENT: MPC SAMPLES SUBMITTED BY: PB WEST

DATE ANALYZED: 01/24/8
ANALYST: Sebestian Gady
CHECKED BY: Jolinne Dolle

#### CHEMICAL ANALYSIS

(all values are weight percent)

Client's No.:	KLN FD	KLN FD	KFD/KBGH.DU	KFD/ASH	GRO 4TH ST ASHG
CTL's No.:	PDM 537	PDM 543	FDM 547	PDN 088	PDN 089
ANALYTE					
SiO2	13.52	13.74	13.95	16.37	23.11
A I 2 O 3	2.49	2.52	2.47	3.03	4.28
Fe 203	1.77	2.36	2.53	1.96	2.77
CaO	42.62	40.94	41.70	39.68	56.51
MgO	1.79	3.06	3.11	2.76	3.97
503	. 24	. 26	. 08	. 30	1.67
Na 20	. 08	. 10	. 0 3	. 1 1	. 16
K20	. 5 5	. 65	. 33	· . 73	1.85
Ti 02	. 12	. 11	. 0 9	. 14	. 20
P205	.01	. 0 4	. 00	. 0 2	. 04
Mn 2 0 3	.03	.05	.06	. 0 4	. 06
SrO	. 03	. 00	. 01	.05	. 07
L.O.I.	36.03	35.90	35.47	34.64	5.37
TOTAL	99.28	99.74	99.82	99.85	100.05
Ca as CaCO3	76.06	73.08	74.43	70.82	100.85

NOTES: 1. This analysis represents specifically the sample(s) identified above. 2. Samples were prepared by 5:1 fusion at 1000 C with Li2B407 and analyzed by X-ray fluorescence spectrometry. 3. Original data stored on diskette 'FD52' in file 'XF012689.A02'.

 Geological materials are dried at 110 C before analysis. All other materials are reported on 'as-received' basis, except as noted.



5420 Old Orchard Road, Skokie, Illinois 60077-1030 Phone: 708/965-7500 Fax: 708/965-6541

# XRF DATA CORRECTION FROM AS IS TO IGNITED BASIS

KEB PROJECT, 1989 Proj # 400808, XRF Dated 01/26/89

XRF "as is" Data reported in the Chemical Analysis Report

	PDM 537	PDM 543	PDM 547	PDN 088	PDN 089
	Kiln Feed	Kiln Feed	Kiln Feed	Kiln Feed 4	th Stage Mat'l
SiO2	, 13.52	13.74	13.95	16.37	23.11
A12O3	2.49	2.52	2.47	3.03	4.28
Fe2O3	1.77	2.36	2.53	1.96	2.77
CaO	42.62	40.94	41.70	39.68	56.51
MgO	1.79	3.06	3.11	2.76	3.97
SO3	0.24	0.26	0.08	0.30	1.67
Na2O	0.08	0.10	0.03	0.11	0.16
K20	0.55	0.65	0.33	0.73	1.85
TiO2	0.12	0.11	0.09	0.14	0.20
P2O5	0.01	0.04	0.00	0.02	0.04
Mn2O3	0.03	0.05	0.06	0.04	0.06
SrO	0.03	0.00	0.01	0.05	0.07
LOI	36.03	35.90	35.47	34.64	5.37
TOTAL	99.28	99.73	99.83	99.85	100.05

## XRF Data corrected to an Ignited basis

	PDM 537 PDM 543 PDM 5		PDM 547	PDN 088	PDN 089	
	Kiln Feed	Kiln Feed	Kiln Feed	Kiln Feed 4	th Stage Mat'l	
SiO2	21.13	21.44	21.62	25.05	24.42	
AI2O3	3.89	3.93	3.83	4.64	4.52	
Fe2O3	2.77	3.68	3.92	3.00	2.93	
CaO	66.62	63.87	64.62	60.72	59.71	
MgO	2.80	4.77	4.82	4.23	4.20	
SO3	0.38	0.41	0.12	0.46	1.76	
Na2O	0.13	0.16	0.05	0.17	0.17	
K2O	0.86	1.01	0.51	1.12	1.95	
TiO2	0.19	0.17	0.14	0.21	0.21	
P2O5	0.02	0.06	0.00	0.03	0.04	
Mn2O3	0.05	0.08	0.09	0.06	0.06	
SrO	0.05	0.00	0.02	0.08	0.07	
TOTAL	98.87	99.58	99.74	99.77	100.05	
Alkali as Na2O	0.69	0.82	0.38	0.90	1.46	

<u></u>TL

Construction Technology Laboratories, inc. - Skokie

Los Angeles

# CONSTRUCTIONTECHNOLOGYLABORATORIESINC5420OLD ORCHARD ROAD, SKOKIE, IL 60077-1030Phone: (312) 965-750Telex:9102401569CTL.SKOTelefax: (312) 965-6541Easylink: 6220017

PROJECT No.: CR6324 CLIENT: M.F.COMM.OF GTC SAMPLES SUBMITTED BY: F.WEST

DATE ANALYZED: 08/15/8: ANALYST: Sebestion adige CHECKED BY:

### CHEMICAL ANALYSIS

# (all values are weight percent)

Client's No.:. CTL's No.:	KILN FEED PDM-533	F KILN FEED PDM-536	F KILN FEED I PDM-540	F KILN FEED PDM-545	F KILN FEED F PDM-550
ANALYTE					
Si02	20.67	21.74	22.07	21.12	22.08
A I 2 O 3	4.23	3.85	3,93	3.78	3.82
Fe203	2.72	2.89	2.84	3.75	3.96
CaO	64.27	66.59	67.68	63.79	64.31
MgO	3.73	2.54	1.42	4.99	4.50
503	1.23	. 39	. O 1	. 43	. 0 0
N320	. 17	. 1 5	. 21	. 20	. 0 2
K20	1.17	. 79	. 54	. 90	. 40
Ti 02	. 23	. 2 5	. 25	. 22	. 20
P205	. 1 4	.05	. 12	. 0 8	. 03
Mn 203	. 76	.06	.05	. 08	. 10
SrO	. 05	. 07	. 04	. 0 2	. 04
L.O.I.	. 00	. 0 0	. 0 0	. 00	.00
TOTAL	99.37	99.38	99.16	99.35	99.47
Total Alkalies as Nat	.95	. 67	. 57	. 79	. 2 9

Insoluble Residue

Free CaO

## CALCULATED COMPOUNDS (per ASTM C 150-85a)

C3S	66	73	75	65	61	
CCS	10	7	7	11	17	
СЗА	8	6	7	4	4	
C4AF	8	9	9	12	12	
s = (C4AF+C2F)	0	0	0	0	0	

NOTES: 1. This analysis represents specifically the sample(s) identified above.

2. Samples for oxide analysis were fused at 1000 C with Li2B4O7.

3. Original data stored on diskette 'FD21' in file 'XF081588.A03'.

4. X-Ray Fluorescence oxide analysis meets the precision and accuracy requirements for rapid methods per ASTM C 114-85. Most recent re-qualification date is 3 February 1988.

CONSTRUCTIONTECHNOLOGYLABORATORIESINC5420OLD ORCHARD ROAD, SKOKIE, IL 60077-1030Phone: (312) 965-750:Telex:9102401569CTL.SKOTelefax: (312) 965-6541Easylink: 6220017

PROJECT No.: CR6324 CLIENT: M.P.COMM.OF GTC SAMPLES SUBMITTED BY: P.WEST DATE ANALYZED: 08/15/8: ANALYST: Sebestion to dif CHECKED BY:

#### CHEMICAL ANALYSIS

(all values are weight percent)

Client's No.: CTL's No.:	KILN FEED F FDM-533	KILN FEED F FDM-536	F KILN FEED PDM-540	F KILN FEED F PDM-545	KILN FEED F PDM-550
ANALYTE					
SiO2	13.29	13.93	14.25	13.50	14.24
A1203	2.72	2.47	2.54	2.42	2.47
Fe2O3	1.75	1.85	1.83	2.40	2.56
CaO	41.31	42.68	43.70	40.77	41.47
MgO	2.40	1.63	. 92	3.19	2.90
ŠO3	. 79	. 25	. 00	. 2.7	. 00
Na 20	. 11	. 09	. 1 4	. 1 3	. 0 1
K 2 O	. 75	. 51	. 35	. 58	. 26
Ti 02	. 14	. 16	. 16	. 14	. 1 3
P205	. 09	. 0 3	. 08	. 0 5	. 02
Mn 203	. 49	. 0 4	.03	05	. 0 7
SrO	. 0 3	.05	. 02	. 01	. 0 3
L.O.I.	35.73	35.91	35.44	36.08	35.51
TOTAL	99.60	99.60	99.46	99.59	99.66
Total Alkalies as Nal	. 6 1	. 43	. 37	. 51	. 18
Inscluble Residue					
Free CaO					
CALCULATED CO	OMPOUNDS (pe	r ASTM C 150	)-85a)		
C3S	4 2	46	49	42	40
C2S	ó	5	4	7	1 1
CJA	5	4	4	3	2
C4AF	5	6	5	7	8
ss(C4AF+C2F	) 0	0	· 0	0	0
NOTES: 1. This	analysis rep	resents spec	cifically th	he sample(s) i	dentified above
2. Sample	es for oxide	analysis we	ere fused at	t 1000 C with	Li2B407.
3. Origi:	nal data sto	red on diske	ette 'FD21'	in file 'XF08	1588.A03'.
4. X-Ray	Fluorescenc	e oxide anal	lysis meets	the precision	and accuracy
requi	rements for	rapid method	is per ASTM	C 114-85. Mo	st recent
re-qu:	alífication -	date is 3 Fe	bruary 1988	3.	

# CONSTRUCTIONTECHNOLOGYLABORATORIESINC5420OLD ORCHARD ROAD, SKOKIE, IL 60077-1030Phone: (312) 965-750(Telex:9102401569CTL.SKOTelefax: (312) 965-6541Easylink: 6220017(

PROJECT No.: CR6324 CLIENT: MPC OF GTC SAMPLES SUBMITTED BY: P.WEST DATE ANALYZED: 08/18/8 ANALYST: Sebastion Polize CHECKED BY J. D. Delles

## CHEMICAL ANALYSIS

.

(all values are weight percent)

Client's No.: CTL's No.:	CALCINED K FDM-534	I CALCINED K PDM-538	I CALCINED PDM-541	KI CALCINED KI PDM-544	CALCINED KI PDM-548
ANALYTE					
SiO2	21.01	25.65	21.78	19.66	21.47
AI2O3	4.24	3.85	3.86	3.85	3.89
Fe203	2.79	3.80	2.53	3.50	3.75
CaO	62.84	59.63	66.33	64.30	62.10
MgQ	3.76	2.31	1.41	4.96	4.34
503	2.16	1.60	1.65	1.37	2.51
Na 20	. 19	. 2 2	. 2.6	. 19	.05
K20	1.48	2.00	1.11	1.33	1.07
Ti 02	. 22	. 25	. 2.4	. 2 2	. 20
P205	. 1 3	. 05	. 12	0 9	. 0.4
Mn 203	. 75	. 06	.05	. 0.8	. 10
SrO	.05	. 07	.04	. 0 2	04
L.O.I.	. 0 0	. 00	. 00	. 00	. 0 0
					,
TOTAL	99.62	99.49	99.38	9958	99.56
Total Alkalies as No	1.16	1.53	. 9 9	1.06	. 7 5
Insoluble Residue					
Free CaO					
CALCULATED (	OMPOUNDS (p	er ASTM C 15	0-85a)		
C3S	55	10	68	75	4 9
C2S	19	66	11	Q	2 5
C3A	7	5	7	5	5
C4AF	9	12	8	11	1 1
ss(C4AF+C2B	·> 0	0	0	0	0
NOTES: 1. This 2. Samp 3. Origi 4. X-Ray requi requi	analysis re es for oxid nal data st Fluorescen rements for alification	presents spe e analysis w ored on disk ce oxide ana rapid metho date is 3 F	cifically th ere fused at ette 'FD21' lysis meets ds per ASTM ebruary 1988	he sample(s) i t 1000 C with in file 'XF08 the precisior C 114-85. Mo 8.	dentified above Li2B407. 31888.A04'. and accuracy ost recent
5. Value	s for TiO2	and P205 are	added to A	1203 when the	cement

compounds are calculated.

CONSTRUCTIONTECHNOLOGYLABORATORIESINC5420OLD ORCHARD RCAD, SKOKIE, IL 60077-1030Phone: (312) 965-750(Telex:9102401569CTL.SKOTelefax: (312) 965-6541Easylink: 6220017(

PROJECT No.: CR6324 CLIENT: MPC OF GTC SAMPLES SUBMITTED BY: P.WEST

1

DATE ANALYZED: 08/18/8: ANALYST: Sebastian Pudiyane CHECKED BY:

## CHEMICAL ANALYSIS

(all values are weight percent)

Client's No.: CTL's No.:	CALCINED C FDM-534	KI CALCINED KI PDM-538	CALCINED K	I CALCINED KI PDM-544	CALCINED KI PDM-548
ANALYTE					
SiO2	19.59	22.85	18,10	15.14	20.04
A I 2 O 3	3.95	3.43	3,21	2.97	3.63
Fe203	2.60	3.39	2.10	2.70	3.50
CaO	58.57	53.12	55.13	49.52	57.95
MgO	3.50	2.06	1.17	3.82	4.05
SO3	2.01	1.42	1.37	1.05	2.34
Na 20	. 18	. 1 9	. 21	. 15	. 04
K 2 O	1.37	1.78	. 92	1.02	1.00
Ti 02	. 21 ·	. 2 2	. 20	17	. 1 9
F2Q5	. 1 2	. 0 5	. 10	.07	. 04
Mn 203	.70	. 0 5	. 04	.06	.09
SrQ	. 04	. 0.6	.03	. 0 1	. 04
L.O.I.	6.80	10.92	16.89	22.98	6.68
TOTAL	99.65	99.54	99.48	99.68	99.59
Total Alkalies as Na	1.08	1.37	. 8 2	. 82	70
Inscluble Residue					
free CaG					
CALCULATED C	OMPOUNDS (	per ASTM C 150-	-85a)		
C3S	51	9	56	58	4.6
C 2 S	18	59	10	0	23
CSA	7	ન	6	4	4
C4AF	8	10	6	8	11
ss(C4AF+C2F	• • • •	0	0	0	` 0
NOTES: 1. This	analysis r	epresents spec	ifically the	e sample(s) to	dentified above
2. Sampl	es for oxid	ie analvsis wer	te fused at	1000 C with 1	Li28407
3. Origi	nal data si	tored on diske	tte 'FD21'	in file 'XF08	1888.A04'.
4. X-Ray	Fluorescen	nce oxide analy	sis meets	the precision	and accuracy
requi	rements for	r rapid method:	5 per ASTM (	C 114-85. Mos	st recent
re-qu	alification	n date is 3 Fel	oruary 1988		
5. Value	s for TiO2	and P205 are a	added to Al	203 when the d	cement
compo	unds are ca	alculated.			

# CONSTRUCTIONTECHNOLOGYLABORATORIESINC5420OLD ORCHARD ROAD, SKOKIE, IL 60077-1030Phone: (312) 965-750(Telex:9102401569CTL.SKOTelefax: (312) 965-6541Easylink: 6220017(

PROJECT No.: CR6324 CLIENT: MPC (PCA) SAMPLES SUBMITTED BY: P.WEST DATE ANALYZED: 09/09/88 ANALYST: Seberstian Padya CHECKED BY: J. D. Delles

### CHEMICAL ANALYSIS

-------

### (all values are weight percent)

Client's No.:	CLINKER	CLINKER	CLINKER	CLINKER	CLINKER
CTL's No.:	PDM-535	PDM-539	PDM-542	PDM-546	PDM-551
ANALYTE					
5i02	21.34	22.59	21.89	22.68	22.49
A1203	4.41	4.05	3.81	4.30	4.24
Fe203	2.99	2.89	3.02	3.91	3.98
CaO	63.85	65.26	67.19	62.09	63.70
MgO	3.85	2.79	1.40	4.77	4.41
503	. 5 5	. 3 3	. 45	. 39	. 08
Na 20	. 19	. 1 3	. 21	. 21	. 0 5
K20	1.00	. 60	. 54	. 96	. 26
Ti 02	. 23	. 26	. 24	. 24	. 22
P205	.13	. 0 5	. 1 1	09	. 04
Mn 2 0 3	. 78	. 06	. 06	. 09	. 11
SrO	. 05	. 07	. 04	. 0 2	. 05
L.O.I.	. 24	. 2 3	. 29	. 22	. 31
TOTAL	99.61	99.30	99.26	99.98	99.93
Total Alkalies as Na	20.85	. 5 3	. 57	. 85	. 2 2
Insoluble Residue					
free CaO					

## CALCULATED COMPOUNDS (per ASTM C 150-85a)

C3S	60	60	73	43	52	
C 2 S	16	20	8	33	2 5	
C3A	8	7	6	6	5	
C4AF	9	9	9	12	12	
ss(C4AF+C2F)	0	0	0	0	Q	

NOTES: 1. This analysis represents specifically the sample(s) identified above.

2. Samples for oxide analysis were fused at 1000 C with Li2B4O7.

3. Original data stored on diskette 'FD22' in file 'XF090988.A05'.

4. X-Ray Fluorescence oxide analysis meets the precision and accuracy requirements for rapid methods per ASTM C 114-85. Most recent re-qualification date is 3 February 1988.

CONSTRUCTIONTECHNOLOGYLABORATORIESINC5420OLD ORCHARD ROAD, SKOKIE, IL 60077-1030Phone: (312) 965-750(Telex:9102401569CTL.SKOTelefax: (312) 965-6541Easylink: 6220017(

PROJECT No.: 400808 CLIENT: MPC SAMPLES SUBMITTED BY: PB WEST

DATE ANALYZED: 01/26/8 ANALYST: Sebaglian Jadiye CHECKED BY June Delle

#### CHEMICAL ANALYSIS

(all values are weight percent)

Client's	No.:	CLINK/ASHGR
CTL's No.	<u>:</u>	PDN 090

#### ANALYTE

SiO2	23.34
A I 2 O 3	4.63
. Fe203	3.10
CaO	62.32
MgO	4.17
SO3	. 4 5
Na 20	. 18
K 2 O	. 76
Ti 02	. 31
P205	.06
Mn 2 O 3	. 08
SrO	. 1 0
L.O.I.	. 08
TOTAL	99.60

Total Alkalies as Na2O

Insoluble Residue

Free CaO

CALCULATED COMPOUNDS (per ASTM C 150-85a)

68

C3S	37
C2S .	39
СЗА	8
C4AF	9
ss(C4AF+C2F)	0

NOTES: 1. This analysis represents specifically the sample(s) identified above.
2. Samples for oxide analysis were fused at 1000 C with Li2B407.
3. Original data stored on diskette 'FD21' in file 'XF012689.A03'.
4. X-Ray Fluorescence oxide analysis meets the precision and accuracy requirements for rapid methods per ASTM C 114-85. Most recent re-qualification date is 3 February 1988.
5. Values for TiO2 and P205 are added to Al203 when the cement compounds are calculated.



5420 Old Orchard Road, Skokie, Illinois 60077-1030 Phone: 708/965-7500 Fax: 708/965-6541

1

Client:	PCA/MPC	CTL Project No .:	CR6324
Project:	Kiin Exit Build-ups	Analyst:	A. H. Malen
		Approved: J.	B. Delles
Submitter:	P. B. West	Date: 9/3	B/88

# REPORT of CHLORIDE ANALYSIS

Sample Identification		Determined
CTL ID	Description	(wt% of sample)
DD16674	DO2 Ath Stree Manufal	0.052
PDM 534	PC2 - 4th Stage Material	0.053
PDM 538	PHI - 4th Stage Discharge	1.19
PDM 541	PH2 - 4th Stage Material	0.387
PDM 544	PH3 - 4th Stage Material	0.138
PDM 548	PC3 - 4th Stage Discharge	1.02

This is a copy of a handwritten report.



A-9

# construction technology laboratories, inc.

5420 Old Orchard Road, Skokie, Illinois 60077-1030 - Phone 312/965-7500 Telex 9102401569 CTL.SKO • Easylink: 62200170 • Facsimile 312/965-6541

Date:.	01-27-89
Submitter.	MPC
Project:	

CTL Project No .: 400808 CTL Project Mgr.: P. West Analyst: Bill Rebel 914 Approved: JoAnne Delles

Calculated

wt% of cement

total water-soluble

# **Report of Chloride Analysis**

Determined

Sample Identification

<u>CTL ID</u>	<u>Client</u>	<u>ID</u>	Description	<u>wt% of sample</u> total water-soluble
PDM533			kiln feed	0.013
PDM535			clinker	<0.003
PDM536	feed	to	kiln silo	0.035
PDM537	feed	to	kiln	0.037
PDM539			clinker	0.007
PDM540			kiln feed	0.025
PDM542			kiln clinker	<0.003
PDM543			kiln feed	0.026
PDM545			raw mill	0.022
PDM546			clinker	0.003
PDM547	kiln	feed	w/ kiln baghous	se 0.035
PDM550	kiln	feed	w/o baghouse du	ust 0.006

NOTES:

1. This analysis represents specifically the samples submitted.

2. Analysis by potentiometric titration with silver nitrate (modified ASTM C 114)



# construction technology laboratories, inc.

5420 Old Orchard Road, Skokie, Illinois 60077-1030 • Phone 312/965-7500 Telex 9102401569 CTL.SKO • Easylink: 62200170 • Facsimile 312/965-6541

Date:.	01-27-89
Client:	MPC
Submitter:	
Project:	

CTL Project No.: 400808 CTL Project Mgr.: P. West Analyst: Bill Rebel & Approved: Johnne Delles

Calculated

wt% of cement

total water-soluble

# **Report of Chloride Analysis**

Sample Identification

	Client ID	Description
PDM551	clinker	#2 kiln
PDN088	kiln feed	ash grove
PDN089	4th stag <del>e</del>	ash grove
PDN090	clinker	ash grove

total water-soluble 0.004 0.009 0.424 0.003

Determined

wt% of sample

NOTES:

1. This analysis represents specifically the samples submitted.

2. Analysis by potentiometric titration with silver nitrate (modified ASTM C 114)



5420 Old Orchard Road, Skokie, Illinois 60077-1030 Phone: 708/965-7500 Fax: 708/965-6541

Client:	PCA/MPC	CTL Project No	b.: 400808
Project:	Kiln Exit Build-ups	Analyst:	D. J. Broton
Submitter:	P. B. West	Approved: Date:	H. M. Kanare 2/16/89

# REPORT of FLUORIDE ANALYSIS

Sample Ider	<u>itification</u>	ppm by weight
CTLID	Description	Fluoride
PDM 533	PC2 - Kiln Feed	23.6
PDM 534	PC2 - 4th Stage Material	49.5
PDM 535	PC2 - Clinker	26.9
PDM 536	PH1 - Feed to Kiln Silo	18.3
PDM 537	PH1 - Feed to Kiln	19.1
PDM 538	PH1 - 4th Stage Discharge	41.6
PDM 539	PH1 - Clinker	28.2
PDM 540	PH2 - Kiln Feed	17.4
PDM 541	PH2 - 4th Stage Material	33.9
PDM 542	PH2 - Clinker	27.3
PDM 543	PH3 - Kiln Feed	13.9
PDM 544	PH3 - 4th Stage Material	11.6
PDM 545	PH3 - Raw Mill	12.6
PDM 546	PH3 - Clinker	19.4
PDM 547	PC3 - Kiln Feed w/Baghouse Dust	20.9
PDM 548	PC3 - 4th Stage Discharge	50.8
PDM 550	PC3 - Kiln Feed w/o Baghouse Dust	28.9
PDM 551	PC3 - Clinker (#2 Kiln)	34.6
PDN 088	PC1 - Kiln Feed w/o Baghouse Dust	18.8
PDN 089	PC1 - 4th Stage Material	51.3
PDN 090	PC1 - Clinker	33.7

This is a copy of a handwritten report.



# APPENDIX

# RAW DATA

# PART II

# Data from Static Volatilization Tests

CONSTRUCTION TECHNOLOGY LABORATORIES INC 5420 OLD ORCHARD ROAD, SKOKIE, IL 60077-1030 Phone: (312) 965-750( Telex: 9102401569 CTL.SKO Telefax: (312) 965-6541 Easylink: 6220017(

PROJECT No.: CR6324 CLIENT: MPC OF GTC SAMPLES SUBMITTED BY: P.WEST DATE ANALYZED: 08/23/89 ANALYST: Seberstian Padio CHECKED BY: Junne B, Sel

# CHEMICAL ANALYSIS

(all values are weight percent)

Client's No.:	CLINKER	CLINKER	CLINKER
CTL's No.:	M533-10	M533-20	533-30

ANALYTE

SiOZ	20.92	21.04	20.99
A I 2 O 3	4.21	4.27	4.31
Fe203	2.75	2.75	2.76
CaO	64.78	65.28	65.02
MgO	3.78	3.80	3.81
503	. 1 3	. 0 2	. 02
Na 20	. 15	. 11	. 0 9
K20	24	.04	. 01
TiO2	. 22	. 2 2	. 2 2
P205	. 14	. 1 4	. 14
Mn 2 0 3	. 78	. 78	. 78
SrO	. 0 5	.05	. 05
L.O.I.	. <b>o</b> o	. 8 2	. 8 4
		<b>-</b> -	
TOTAL	99.12	99.32	99.04
Total Alkalies as Na20	.30	. 14	. 10

Insoluble Residue

Free CaO

CALCULATED COMPOUNDS (per ASTM C 150-85a)

·			
C35	70	71	6 9
C25	7	7	8
C3A	8	7	8
C4AF	8	9	9
ss(C4AF+C2F)	0	0	0

NOTES: 1. This analysis represents specifically the sample(s) identified above.

2. Samples for oxide analysis were fused at 1000 C with Li2B407. 3. Original data stored on diskette 'FD21' in file 'XF082388.A02'.

 X-Ray Fluorescence oxide analysis meets the precision and accuracy requirements for rapid methods per ASTM C 114-85. Most recent re-qualification date is 3 February 1988.

#### CONSTRUCTION TECHNOLOGY LABORATORIES INC 5420 OLD ORCHARD ROAD, SKOKIE, IL 60077-1030 Phone: (312) 965-750( Telex: 9102401569 CTL.SKO Telefax: (312) 965-6541 Easylink: 6220017(

PROJECT No.: CR6324 CLIENT: MPC (PCA) SAMPLES SUBMITTED BY: P.WEST DATE ANALYZED: 08/26/88 ANALYST: Sebastian Reduper CHECKED BY: Ganne B. Sell

## CHEMICAL ANALYSIS

## ------(all values are weight percent)

Client's No.:	CLINKER	CLINKER	CLINKER
CTL's No.:	M536-10	M536-20	M536-30

### ANALYTE

G + 0.2	71 75	21 80	21 03
5102	21.75	21.80	21.93
A 1 2 O 3	3.81	3.82	3.85
Fe203	2.86	2.84	Z.90
CaO	65.88	66 12	66.60
MgO	2.52	2.53	2.55
503	. 0 0	. 0 0	. 00
Na 20	. 06	. 03	. 01
K 2 O	. 19	. 04	. 0 0
Ti 02	, 25	. 2 5	. 2 5
P205	. 0 5	. 06	. 06
Mn 203	06	. 06	. 0.6
SrO	. 07	. 08	. 07
L.O.I.	1.29	1.14	. 83
			<b>-</b> =
TOTAL	98.79	98.76	99.12
Total Alkalies as Na20	. 1 9	. 0 5	. 0 1

Insoluble Residue

Free CaO

CALCULATED COMPOUNDS (per ASTM C 150-85a)

C35	72	72	72
C2S	8	8	8
C3A	6	6	6
C4AF	9	9	9
ss(C4AF+C2F)	٥	0	Q

NOTES: 1. This analysis represents specifically the sample(s) identified above.

2. Samples for oxide analysis were fused at 1000 C with Li2B407. 3. Original data stored on diskette 'FD21' in file 'XF082688.A02'.

4. X-Ray Fluorescence oxide analysis meets the precision and accuracy requirements for rapid methods per ASTM C 114-85. Most recent

re-qualification date is 3 February 1988.

# CONSTRUCTIONTECHNOLOGYLAEORATORIESINC5420OLD ORCHARD ROAD, SKOKIE, IL 60077-1030Phone: (312) 965-7500Telex:9102401569CTL.SKOTelefax: (312) 965-6541Easylink: 6220017

PROJECT No.: CR6324 CLIENT: MPC (PCA) SAMPLES SUBMITTED BY: P.WEST DATE ANALYZED: 08/29/8 ANALYST Sebeestion Podiy CHECKED BY: J. B. Delles

## CHEMICAL ANALYSIS

# (all values are weight percent)

Client's No.:	CLINKER	CLINKER	CLINKER
CTL's No.:	540-10	M540-20	M540-30

ANALYTE

5102	21 94	21 00	71 01
	21.70	4	21.71
A1203	3.93	3.85	· 3.95
Fe203	2.86	2.84	Z.83
CaO	66.75	67.08	66.92
MgC	1.44	1.43	1.43
503	. 0 0	. 00	. 00
Na 20	. 19	. 17	. 1 2
K 2 O	. 1 2	. 0 3	. 00
TiO2	. 2 5	. 25	. 2.4
P205	. 1 3	. 13	. 15
Mn 203	. 0 5	. 0 5	. 0.6
SrO	.04	. 04	. 04
L.O.I.	1.12	. 76	1.09
TOTAL	98.84	98.61	98.73
Total Alkalies as Na20	. 27	. 19	. 1 2

#### Insoluble Residue

Free CaO

## CALCULATED COMPOUNDS (per ASTM C 150-85a)

C3S	72	74	73
C2S	9	7	8
СЗА	6	6	7
C4AF	9	9	9
ss(C4AF+C2F)	0	0	0

NOTES 1. This analysis represents specifically the sample(s) identified above.

2. Samples for oxide analysis were fused at 1000 C with Li2B4O7.

3. Original data stored on diskette 'FD21' in file 'XF082988.A02'.

4. X-Ray Fluorescence oxide analysis meets the precision and accuracy requirements for rapid methods per ASTM C 114-85. Most recent re-qualification date is 3 February 1988.

# CONSTRUCTIONTECHNOLOGYLABORATORIESINC5420OLD ORCHARD ROAD, SKOKIE, IL 60077-1030Phone: (312) 965-750(Telex:9102401569CTL.SKOTelefax: (312) 965-6541Easylink: 6220017

PROJECT No.: CR6324 CLIENT: MPC (PCA) SAMPLES SUBMITTED BY: P.WEST DATE ANALYZED: 08/31/8: ANALYST: Sebestian Padiye CHECKED BY: J. B. Selles

## CHEMICAL ANALYSIS

# (all values are weight percent)

Client's No.: .	CLINKER	CLINKER	CLINKER
CTL's No.:	M545-10	M545-20	M545-30

#### ANALYTE

SiO2	21.27	21.38	21.23
AI203	3.94	3.84	3.84
Fe203	3.82	3.83	3.80
CaO	63.44	63.70	63.56
MgO	4.89	4.92	4.93
SO3	. 0 0	. 0 0	. 00
Na 20	. 19	. 17	. 1 4
K 2 O	. 26	. 10	. 01
Ti 02	. 22	. 2 2	. 2 3
P205	. 0 8	. 08	. 09
Mn 203	.08	. 08	. 0 8
SrO	. 0 2	. 0 2	. 0 2
L.O.I.	1.06	1.24	1.28
TOTAL	99.27	99.59	99.22

Total Alkalies as Na20 . 36

Insoluble Residue

Free CaO

CALCULATED COMPOUNDS (per ASTM C 150-85a)

C3S	63	64	64
C2S	14	13	12
CJA	5	4	5
C4AF	12	12	12
ss(C4AF+C2F)	0	0	0

NOTES: 1. This analysis represents specifically the sample(s) identified above.

.15

2. Samples for oxide analysis were fused at 1000 C with Li2B407.

3. Original data stored on diskette 'FD21' in file 'XF083188.A04'. 4. X-Ray Fluorescence oxide analysis meets the precision and accuracy

. 2 3

requirements for rapid methods per ASTM C 114-85. Most recent re-qualification date is 3 February 1988.

#### CONSTRUCTION TECHNOLOGY LABORATORIES INC 5420 OLD ORCHARD ROAD, SKOKIE, IL 60077-1030 Telex: 9102401569 CTL.SKO Telefax: (312) 965-6541 Easylink: 62200170

PROJECT No.: CR6324 CLIENT: MPC (PCA) SAMPLES SUBMITTED BY: P.WEST DATE ANALYZED: 09/01/88 ANALYST: Se bastion of diper CHECKED BY: J.B. Delles

## CHEMICAL ANALYSIS

(all values are weight percent)

Client's No.:	CLINKER	CLINKER	CLINKER
CTL'S No.:	M350-10	M550-20	M550 - 30

ANALYTE

Si02	21.83	21.96	21.95
A1203	3.94	3.83	3.83
Fe203	3.95	3.96	3.93
CaO	63.55	63.81	63.72
MgO	4.50	4.53	4.52
<b>SO</b> 3	. 0 0	. 00	. 00
Na 20	. 0 3	. 03	. 0 2
K2O	. 10	. 02	. 00
TiO2	. 20	. 20	. 1 9
P205	. 0 4	. 05	. 06
Mn 2 0 3	. 11 **	. 1 1	. 11
SrO	. 04	. 04	. 04
L.O.I.	1.19	. 95	. 98
*			
TOTAL	99.47	99.48	99.35

Total Alkalies as Na20

Insoluble Residue

Free Ca0

### CALCULATED COMPOUNDS (per ASTM C 150-85a)

. 0 9

.04

C35	59	59	59
C2S	18	1 9	19
. C3A	4	4	4
C4AF	12	12	12
ss(C4AF+C2F)	0	0	0

NOTES: 1. This analysis represents specifically the sample(s) identified above.

2. Samples for oxide analysis were fused at 1000 C with Li2B407.

3. Original data stored on diskette 'FD21' in file 'XF090188.A03'.

4. X-Ray Fluorescence oxide analysis meets the precision and accuracy requirements for rapid methods per ASTM C 114-85. Most recent re-qualification date is 3 February 1988.

. 0 2

# CONSTRUCTIONTECHNOLOGYLABORATORIESINC5420OLD ORCHARD ROAD, SKOKIE, IL 60077-1030Phone: (312) 965-750(Telex:9102401569CTL.SKOTelefax: (312) 965-6541Easylink: 6220017(

PROJECT No.: CR6324 CLIENT: MPC (PCA) SAMPLES SUBMITTED BY: P.WEST DATE ANALYZED: 08/25/88 ANALYST: Sebustian Vadiyor CHECKED BY: Johnse B, Nell

## CHEMICAL ANALYSIS

# (all values are weight percent)

Client's No.: -	CLINKER	CLINKER	CLINKER
CTL's No.:	M534-10	M534-20	M534-30

#### ANALYTE

SiO2	21.09	21.22	21.34
A1203	4.38	4.44	4.36
Fe203	2.77	2.79	2.83
CaO	63.07	63.60	63.86
MgO	3.78	3.84	3.86
SO3	1.57	1.07	. 78
Na 20	. 12	. 1 1	. 08
K 2 O	1.10	. 7 3	. 54
Ti 02	. 23	. 2 2	. 2 2
P205	. 1 3	. 14	. 14
Mn 203	. 76	. 76	. 77
SrO	.05	.05	. 05
L.O.I.	. 82	. 6 6	. 69
TOTAL	99.86	99.63	99.51

Total Alkalies as Na20

Insoluble Residue

Free CaO

CALCULATED COMPOUNDS (per ASTM C 150-85a)

. 84

. 59

C3S	56	58	60
C2S	18	17	16
CJA	8	8	8
C4AF	9	9	9
ss(C4AF+C2F)	Ø	0	0

NOTES: 1. This analysis represents specifically the sample(s) identified above.

. 44

2. Samples for oxide analysis were fused at 1000 C with Li2B407.

3. Original data stored on diskette 'FD21' in file 'XF082588.A02'.

4. X-Ray Fluorescence oxide analysis meets the precision and accuracy requirements for rapid methods per ASTM C 114-85. Most recent re-qualification date is 3 February 1988.

# CONSTRUCTIONTECHNOLOGYLABORATORIESINC5420OLD ORCHARD ROAD, SKOKIE, IL 60077-1030Phone: (312) 965-7500Telex:9102401569CTL.SKOTelefax: (312) 965-6541Easylink: 62200170

PROJECT No.: CR6324 CLIENT: MPC (PCA) SAMPLES SUBMITTED BY: P.WEST DATE ANALYZED: 08/26/88 ANALYST: Schaftian Baiyan CHECKED BY: J. B. Delles

## CHEMICAL ANALYSIS

(all values are weight percent)

Client's No.: .	CLINKER	CLINKER	CLINKER
CTL's No.:	538-10	M538-20	M538-30

ANALYTE

SiO2	25.77	26.01	26.34
A I 2 O 3	3.76	3.79	3.80
Fe203	3.86	3.82	3.86
CaO	60.28	60.75	61.21
MgO	2.32	2.31	2.33
SO3	1.01	. 66	. 43
Na 20	. 15	. 1 3	. 1 1
K20	1.04	. 63	. 44
TiO2	. 25	. 2 5	. 2 5
P205	. 0 5	. 0 5	. 05
Mn 2 0 3	.06	. 06	. 0 6
SrO	. 07	.07	. 07
L.O.I.	. 78	. 87	. 5 0
TOTAL	99.40	99.39	99.47

. 54

Insoluble Residue

Total Alkalies as Na20

CALCULATED COMPOUNDS (per ASTM C 150-85a)

. 83

C3S	13	15	15
C2S	64	63	64
C3A	4	4	4
C4AF	12	12	12
ss(C4AF+C2F)	0	0	0

NOTES: 1. This analysis represents specifically the sample(s) identified above.

. 40

2. Samples for oxide analysis were fused at 1000 C with Li2B407.

3. Original data stored on diskette 'FD21' in file 'XF082688.A05'. 4. X-Ray Fluorescence oxide analysis meets the precision and accuracy

requirements for rapid methods per ASTM C 114-85. Most recent re-qualification date is 3 February 1988.

Free CaO

# CONSTRUCTIONTECHNOLOGYLABORATORIESINC5420OLD ORCHARD ROAD, SKOKIE, IL 60077-1030Phone: (312) 965-7500Telex:9102401569CTL.SKOTelefax: (312) 965-6541Easylink: 62200170

PROJECT No.: CR6324 CLIENT: MPC (PCA) SAMPLES SUBMITTED BY: P.WEST

DATE ANALYZED: 08/31/88 ANALYST: Sebestion Padige CHECKED BY: 9. 0. Delles

## CHEMICAL ANALYSIS

(all values are weight percent)

ent's	No.: -	CLINKER	CLINKER	CLINKER

CTL's	No.:	M541-10	M541-20	M541-30

## ANALYTE

Cli

SiOZ	21.76	21.89	22.06
A I 2 O 3	4.01	3.98	3.99
Fe203	2.54	2.66	2.56
CaO	65.97	66.51	66.79
MgO	1.42	1.43	1.44
SO3	. 86	. 49	. 30
Na 2 G	. 24	. 20	. 17
K20	. 54	. 27	. 14
Ti O 2	. 24	. 2 4	. 2 4
P205	. 13	. 1.3	. 15
Mn 2 0 3	.05	. 0 5	. 0 5
SrO	. 0 4	. 04	. 04
L.OII.	. 8 ć	1.27	1.26
TOTAL	98.65	99.15	99.20

Total Alkalies as Na20 .60

Insoluble Residue

Free CaO

CALCULATED COMPOUNDS (per ASTM C 150-85a)

C3S	67	69	70
C2S	12	11	11
СЗА	7	7	7
C4AF	8	8	8
ss(C4AF+C2F)	0	0	0

NOTES: 1. This analysis represents specifically the sample(s) identified above.

. 27

2. Samples for oxide analysis were fused at 1000 C with Li2B407.

3. Original data stored on diskette 'FD21' in file 'XF083188.A03'.

4. X-Ray Fluorescence oxide analysis meets the precision and accuracy requirements for rapid methods per ASTM C 114-85. Most recent

re-qualification date is 3 February 1988. 5. Values for TiO2 and P2O5 are added to AI2O3 when the cement compounds are calculated.

. 38

# CONSTRUCTIONTECHNOLOGYLABORATORIESINC5420OLD ORCHARD ROAD, SKOKIE, IL 60077-1030Phone: (312) 965-7500Telex:9102401569CTL.SKOTelefax: (312) 965-6541Easylink: 62200170

PROJECT No.: CR6324 CLIENT: MPC (PCA) SAMPLES SUBMITTED BY: P.WEST DATE ANALYZED: 08/30/88 ANALYST Schastic Todiy CHECKED BY: J.B. Dellas

## CHEMICAL ANALYSIS

# (all values are weight percent)

Client's No.: 🕓	CLINKER	CLINKER	CLINKER
CTL'S No.:	M544-10	M544-20	M544-30

### ANALYTE

SiO2	19 69	19.97	20.10
A1203	3.77	3.92	4.00
Fe203	3.58	3.59	3.55
CaO	63.68	64.64	64.51
MgO	4.91	5.00	4.98
503	. 75	. 4 5	. 21
Na 20	. 19	. 17	. 1 5
K 2 O	. 75	. 41	. 22
Ti 02	. 22	. 2 3	. 2 3
P205	. 10	. 10	. 11
Mn 203	.09	. 09	.09
SrÖ	. 02	. 0 2	. 02
L.O.I.	1.55	1.11	. 91
TOTAL	99.30	99.69	99.07

Total Alkalies as Na20 .68

#### Insoluble Residue

Free CaO

### CALCULATED COMPOUNDS (per ASTM C 150-85a)

. 44

C 3 S	75	76	75
C2S	0	0	1
C3A	5	5	5
C4AF	11	11	11
ss(C4AF+C2F)	0	0	0

NOTES: 1. This analysis represents specifically the sample(s) identified above.

2. Samples for oxide analysis were fused at 1000 C with Li2B4O7.

. 29

3. Original data stored on diskette 'FD21' in file 'XF083088.A02'. 4. X-Ray Fluorescence oxide analysis meets the precision and accuracy

requirements for rapid methods per ASTM C 114-85. Most recent re-qualification date is 3 February 1988.

# CONSTRUCTIONTECHNOLOGYLABORATORIESINC5420OLD ORCHARD ROAD, SKOKIE, IL 60077-1030Phone: (312) 965-7507Telex:9102401569CTL.SKOTelefax: (312) 965-6541Easylink: 6220017

PROJECT No.: CR6324 CLIENT: MPC (PCA) SAMPLES SUBMITTED BY: P.WEST DATE ANALYZED: 09/01/88 ANALYST: Departion Policy CHECKED BY: J. D. Delles

## CHEMICAL ANALYSIS

# (all values are weight percent)

Client's No.: 🗤	CLINKER	CLINKER	CLINKER
CTL'S No.:	M548-10	M548-20	M548-30

## ANALYTE

Si02	21.61	21.91	22.00
A1203	3.97	3.95	4.05
Fe203	3.76	3.82	3.78
CaO	62.73	63.35	63.50
MgO	4.42	4.51	4.52
503	1.05	. 57	. 29
Na 20	. 04	. 04	.03
K 2 O	. 33	. 18	. 08
Ti O2	. 20	. 20	. 20
P205	. 0 4	. 0 5	. 0.6
Mn 2 0 3	. 10	. 10	. 10
SrO	.04	. 04	. 04
L.O.I.	1.39	. 94	. 8 5
TOTAL	99.69	99.66	99.50

. 16

Total Alkalies as Na2O

Insoluble Residue

Free CaO

CALCULATED COMPOUNDS (per ASTM C 150-85a)

. 26

C35	55	56	56
C2S	20	21	21
СЗА	5	5	5
C4AF	12	12	12
ss(C4AF+C2F)	0	0	0

NOTES: 1. This analysis represents specifically the sample(s) identified above.

2. Samples for oxide analysis were fused at 1000 C with Li2B407.

. 0.8

3. Original data stored on diskette 'FD21' in file 'XF090188.A02'.

4. X-Ray Fluorescence oxide analysis meets the precision and accuracy requirements for rapid methods per ASTM C 114-85. Most recent re-qualification date is 3 February 1988.

CONSTRUCTIONTECHNOLOGYLABORATORIESINC5420OLD ORCHARD ROAD, SKOKIE, IL 60077-1030Phone: (312) 965-750Telex:9102401569CTL.SKOTelefax: (312) 965-6541Easylink: 6220017

PROJECT No.: 400800 Client: MPC OF PCA Samples submitted by: Dr.P.B.West DATE ANALYZED: 07/25/8 ANALYST: James Almes CHECKED BY: J. B. Delles

## CHEMICAL ANALYSIS

(all values are weight percent)

Client's No.:	N088-10M H	N088-20M K	N088-30M M
CTL'S No.:	N 088	N 088	N 088

ANALYTE

5107	25 30	75 53	75 40
	20.00	20.00	20.00
A1203	4.54	4.61	4.64
Fe203	3.22	3 11	3.24
CaO	60.68	60.78	61.05
MgO	4.09	4.14	4.12
SO3	. 10	. 1 2	. 13
Na 20	. 21	. 19	. 17
K 2 O	. 5 5	. 34	. 21
Ti 02	. 28	. 28	. 28
P205	.07	. 0 7	. 07
Mn 2 0 3	. 0 8	. 0 8	. 0 8
SrO	. 10	. 10	. 10
L.O.I.	. 52	. 58	. 60
TOTAL	99.72	99.93	100.29
Total Albalies as Na2O	. 57	. 4 1	. 3 1

#### Insoluble Residue

Free CaO

CALCULATED COMPOUNDS (per ASTM C 150-85a)

C3S	17	15	16
C2S	60	62	61
СЗА	8	8	8
C4AF	10	9	10
ss(C4AF+C2F)	0	0	0

NOTES: 1. This analysis represents specifically the sample(s) identified above.

2. Samples for oxide analysis were fused at 1000 C with Li2B407.

3. Original data stored on diskette 'FD27' in file 'XF072589,A02'.

 X-Ray Fluorescence oxide analysis meets the precision and accuracy requirements for rapid methods per ASTM C 114-85. Most recent re-qualification date is 3 February 1988.

 CONSTRUCTION
 TECHNOLOGY
 LABORATORIES
 INC

 5420
 OLD ORCHARD ROAD, SKOKIE, IL 60077-1030
 Phone: (312) 965-750(

 Telex:
 9102401569
 CTL.SKO
 Telefax: (312) 965-6541
 Easylink: 6220017

PROJECT No.: 400800 CLIENT: MPC OF PCA SAMPLES SUBMITTED BY: DR.P.B.WEST DATE ANALYZED: 07/25/8 ANALYST: Jameed Humed CHECKED BY: J.B. Dellos

## CHEMICAL ANALYSIS

(all values are weight percent)

Client's No.:	N089-10M H	N089-20M K	N089-30M M
CTL'S No.:	N 089	N 089	N 089

ANALYTE

Si02 24.52 24.71 24.94 AI203 4.62 4.67 4.77 Fe203 3.14 3.16 2.82 60.76 59.90 60.25 CaO MgO 4.12 4.13 4.16 S03 1.59 1.35 1.00 Na 2 0 . 25 . 23 . 21 K 2 O 1.13 .87 . 65 . 27 . 28 TiO2 . 28 P205 . 09 . 09 . 08 Mn 2 0 3 . 08 . 08 . 08 SrO . 10 . 10 . 10 . 38 L.O.I. . 35 . 34 -----\_ \_ \_ \_ \_ \_\_\_\_\_ \_\_\_\_\_ TOTAL 100.17 100.32 100.19 Total Alkalies as Na20 1,00 . 80 . 64

Insoluble Residue

Free CaO

CALCULATED COMPOUNDS (per ASTM C 150-85a)

C3S	15	16	17
C2S	59	59	59
C 3 A	8	8	9
C4AF	9	10	9
ss(C4AF+C2F)	0	0	0

NOTES: 1. This analysis represents specifically the sample(s) identified above.

2. Samples for oxide analysis were fused at 1000 C with Li2B407.

3. Original data stored on diskette 'FD27' in file 'XF072589.A03'.

4. X-Ray Fluorescence oxide analysis meets the precision and accuracy requirements for rapid methods per ASTM C 114-85. Most recent re-qualification date is 3 February 1988.

CONSTRUCTIONTECHNOLOGYLABORATORIESINC5420OLD ORCHARD ROAD, SKOKIE, IL 60077-1030Phone: (312) 965-750.Telex:9102401569CTL.SKOTelefax: (312) 965-6541Easylink: 6220017

PROJECT No.: 400800 CLIENT: MPC OF PCA SAMPLES SUBMITTED EY: DR.P.B.WEST DATE ANALYZED: 07/26/8 ANALYST: James Ahmed CHECKED BY: J.B. Della

### CHEMICAL ANALYSIS

(all values are weight percent)

Client's No.:	PDM543-10M	PDM543-20M	PDM543-30M
CTL's No.:	PDM543-10M	PDM543-20M	PDM543-30M

#### ANALYTE

5 i O 2	21.67	21.64	21.72
A I 2 O 3	3.92	3.92	3.99
Fe203	3.84	3.83	3.83
CaO	63.48	63.43	64.03
MgO	4.74	4.75	4.79
sõs	. 12	. 14	. 12
Na 20	. 21	. 18	. 17
K 2 O	. 45	. 25	. 11
TiO2	. 23	. 2 3	. 2 3
P205	. 10	. 10	. 10
Mn 2 O 3	. 09	. 09	. 0 9
SrO	. 02	. 02	. 02
L.O.I.	. 74	. 63	. 58
TOTAL	99.62	99.21	99.80
Total Alkalies as Na20	. 50	. 34	25

#### insoluble Residue

Free CaO

CALCULATED COMPOUNDS (per ASTM C 150-85a)

C 3 S	59	60	61
C2S	18	17	16
C3A	5	5	5
C4AF	12	12	12
ss(C4AF+C2F)	0	0	0

NOTES: 1. This analysis represents specifically the sample(s) identified above.

2. Samples for oxide analysis were fused at 1000 C with Li2B407.

3. Original data stored on diskette 'FD27' in file 'XF072689.A03'.

4. X-Ray Fluorescence oxide analysis meets the precision and accuracy requirements for rapid methods per ASTM C 114-85. Most recent re-qualification date is 3 February 1988.

CONSTRUCTIONTECHNOLOGYLABORATORIESINC5420OLD ORCHARD ROAD, SKOKIE, IL 60077-1030Phone: (312) 965-750Telex:9102401569CTL.SKOTelefax: (312) 965-6541Easylink: 6220017

PROJECT No.: 400800 CLIENT: MPC OF FCA SAMPLES SUBMITTED BY: DR.F.B.WEST DATE ANALYZED: 07/26/8" ANALYST: Januar Almand CHECKED BY: JBDelles

## CHEMICAL ANALYSIS

(all values are weight percent)

Client's No.:	*PDM537-10M	* PDM537-20M	PDM537-30M
CTL's No.:	PDM537-10M	PDM537-20M	PDM537-30M

ANALYTE

5 i O 2	21.43	21.30	21.72
A 1 2 O 3	3.77	3.88	3.91
Fe 2 0 3	3.07	3.08	3.05
- CaO	65.99	66.04	66.89
MgO	2.85	2.88	2.90
SO3	. 08	. 09	. 10
Na 20	. 17	. 1 3	. 1 2
K 2 O	. 25	. 0 9	. 03
Ti 02	. 2 4	. 2 5	. 2 5
P205	. 07	. 0.6	. 06
Mn 2 0 3	.06	. 06	. 06
SrO	. 07	. 07	. 07
L.O.I.	. 72	. 68	. 5 2
TOTAL	98.78	98.63	99.69
Total Alkalies as Na20	. 33	. 19	. 1 4

#### Insoluble Residue

Free CaO

\* Data unacceptable, disks relapped; see report dated 7/27/89 CALCULATED COMPOUNDS (per ASTM C 150-85a)

C3S	74	74	74
C 2 S	6	5	6
СЗА	6	6	6
C4AF	9	9	9
ss(C4AF+C2F)	0	0	0

NOTES: 1. This analysis represents specifically the sample(s) identified above.

2. Samples for oxide analysis were fused at 1000 C with Li2B4O7.

Original data stored on diskette 'FD27' in file 'XF072689.A02'.

 X-Ray Fluorescence oxide analysis meets the precision and accuracy requirements for rapid methods per ASTM C 114-85. Most recent re-qualification date is 3 February 1988.

CONSTRUCTIONTECHNOLOGYLABORATORIESINC5420OLD ORCHARD ROAD, SKOKIE, IL 60077-1030Phone: (312) 965-750(Telex:9102401569CTL.SKOTelefax: (312) 965-6541Easylink: 6220017

PROJECT No.: 400800 CLIENT: MPC OF PCA SAMPLES SUBMITTED BY: DR.P.B.WEST DATE ANALYZED: 07/26/8 ANALYST: Junied Aluned CHECKED BY: J. B. Delles

#### CHEMICAL ANALYSIS

(all values are weight percent)

Client's No.:	*PDM547-20M	PDM547-30M
CTL's No.:	PDM547-20M	PDM547-30M

#### ANALYTE

SiO2	21.58	21.68
A I 203	4.01	3.96
Fe2O3	3,94	3.35
CaO	63.63	64.33
MgO	4.69	4.83
SO3	. 04	. 0 5
Na 20	. 04	. 04
K 2 O	. 0 9	. 02
<b>TiO2</b>	. 19	. 20
P205	. 04	. 04
Mn 2 0 3	. 1 1	. 10
SrO	. 04	. 0 4
L.O.I.	. 5 0	. 5 3
TOTAL	98.90	99.17
Total Alkalies as Na2O	. 10	. 0 5

# Insoluble Residue

Eree CaO

\*Data unacceptable, disks relapped; see report dated 7/27/89 CALCULATED COMPOUNDS (per ASTM C 150-85a)

	C3S	61	64
·	C2S	16	14
	СЗА	5	5
	C4AF	12	10
	ss(C4AF+C2F)	0	0

NOTES: 1. This analysis represents specifically the sample(s) identified above.

2. Samples for oxide analysis were fused at 1000 C with Li2B4O7.

- 3. Original data stored on diskette 'FD27' in file 'XF072689.A04'.
- 4. X-Ray Fluorescence oxide analysis meets the precision and accuracy requirements for rapid methods per ASTM C 114-85. Most recent re-qualification date is 3 February 1988.
- 5. Values for TiO2 and P2O5 are added to Al2O3 when the cement compounds are calculated.

CONSTRUCTIONTECHNOLOGYLABORATORIESINC5420OLD ORCHARD ROAD, SKOKIE, IL 60077-1030Phone: (312) 965-750(Telex:9102401569CTL.SKOTelefax: (312) 965-6541Easylink: 6220017

PROJECT No.: 400800 CLIENT: MPC OF PCA SAMPLES SUBMITTED BY: DR.P.B.WEST

DATE ANALYZED: 07/27/8 ANALYST: Janual Ahmed. CHECKED BY: J.B. Delles

#### CHEMICAL ANALYSIS

(all values are weight percent)

Client's No.: CTL's No.:

io.: \*PDM537-10M \*PDM537-20M PDM547-10M \*PDM547-20M

ANALYTE

SiO2	21.72	21.60	21.53	21.92
A1203	3.81	3.75	3.93	3.99
Fe203	3.05	3.07	3.72	3.89
CaO	65.99	65.68	62.76	63.95
MgQ	2.86	2.85	4.60	4.76
503	. 09	. 10	. 0 5	. 05
Na 20	. 14	. 11	. 0.4	.03
K 2 O	. 25	. 0 9	. 18	. 09
Ti 02	. 2 5	. 2 5	. 19	. 20
P205	. 07	. 06	. 0 4	. 04
Mn 2 0 3	. 06	. 06	. 10	. 10
SrO	.07	. 07	. 0 4	. 04
L.O.I.	. 72	. 68	2.13	. 50
		<b></b> -		
TOTAL	99.08	98.39	99.31	99.57
Total Alkalies as Na2O	. 30	. 18	. 16	. 0 9

Insoluble Residue

Free CaO

\*Data from relapped disks replaces data from 7/26/89

CALCULATED COMPOUNDS (per ASTM C 150-85a)

C3S	72	71	59	60
C2S	8	8	17	18
C3A	6	6	5	5
C4AF	9	9	11	12
ss(C4AF+C2F)	0	0	0	0

NOTES: 1. This analysis represents specifically the sample(s) identified above.

2. Samples for oxide analysis were fused at 1000 C with Li2B407.

3. Original data stored on diskette 'FD27' in file 'XF072789.A03'.

 X-Ray Fluorescence oxide analysis meets the precision and accuracy requirements for rapid methods per ASTM C 114-85. Most recent re-qualification date is 3 February 1988.

# APPENDIX

# RAW DATA

# PART III

# Data from Dynamic Furnace Volatilization Tests



5420 Old Orchard Road, Skokie, Illinois 60077-1030 Phone: 708/965-7500 Fax: 708/965-6541

Client:	PCA	CTL Project	t No.: 407105
Project:	Cement analysis	CTL Proj. M	Igr.: J. B. Delles
Submitter:	Dr. Presbury West, CTL	Analyst: Approved:	Don Broton Di J. B. Delles 98

## REPORT OF CHEMICAL ANALYSIS

Client's Sample ID: DKF-03 CTL Sample ID: 903794

Analyte	Weight %
Si02	21.18
A1203	4.24
Fe203	2.69
CaO	64.81
MgO	3.73
S03	0.86
Na2O	0.78
кго	0.24
TiO2	0.23
P205	0.15
Mn203	0,76
SrD	0.05
LOI	0,45
Total	100,17

## Alkalies as Na20 0.94

Calculated Compounds per ASTM C 150-89

C3S	65
C2S	11
СЗА	8
C4AF	8
ss(C4AF + C2F)	

Notes:	1.	This analysis represents specifically the sample submitted.
	2.	Oxide analysis by X-ray fluorescence spectrometry. Samples
		fused at 1000 C with Li2B407.
	з.	Values for TiO2 and P2O5 are added to the A12O3 when the
		compounds are calculated, in accordance with ASTM C 150.
	4.	X-Ray Fluorescence oxide analysis meets the precision and
		accuracy requirements for rapid methods per ASTM C 114-89.
		Most recent re-qualification date is 22 August 1991.





5420 Old Orchard Road, Skokie, Illinois 60077-1030 Phone: 708/965-7500 Fax: 708/965-6541

Client: Project: Submitter:	PCA Cement analysis Dr. Presbury West, CTL	CTL Project CTL Proj. Ma Analyst: Approved:	No.: 407105 gr.: J. B. Delles Don Broton )/2 J. B. Delles
	2	Approved: Date:	J. B. Delles 900

## REPORT OF CHEMICAL ANALYSIS

Client's Sample ID: CTL Sample ID:	DKF-04 903795	
	Analyte	Weight %
	SiO2 A12O3 Fe2O3 CaO MgO SO3 Na2O K2O TiO2 P2O5 Mn2O3 SrO LOI Total	21.65 3.85 2.97 66.61 2.80 0.49 0.70 0.25 0.07 0.25 0.06 0.07 0.23 99.83

#### Alkalies as Na20 0.75

## Calculated Compounds per ASTM C 150-89

C3S	73
C2S	7
CBA	6
C4AF	9
ss(C4AF + C2F)	

Notes:	1.	This analysis represents specifically the sample submitted.
	2.	Oxide analysis by X-ray fluorescence spectrometry. Samples
		fused at 1000 C with Li2B407.
	з.	Values for TiO2 and P2O5 are added to the A12O3 when the
		compounds are calculated, in accordance with ASTM C 150.
	4.	X-Ray Fluorescence oxide analysis meets the precision and
		accuracy requirements for rapid methods per ASTM C 114-89.
		Most recent re-qualification date is 22 August 1991.


Client:	PCA	CTL Project	No.: 407105
Project: Submitter:	Cement analysis Dr. Presbury West (T)	CTL Proj. Mgr	J. B. Delles
		Approved: C Date:	J. B. Delles ( 8) 8/27/91

# REPORT OF CHEMICAL ANALYSIS

Client's Sample II CTL Sample ID:	D: DKF-05 903796	
	Analyte	Weight %
• •	SiO2	22.15
	A1203	3.78
	Fe203	2.80
	CaO	67.51
	MgO	1.43
	503	0.35
	Na2O	0.72
	к20	0.01
	TiO2	0.23
	P205	0.13
	Mn203	0.05
	SrQ	0.04
	LOI	0.51
	Total	99.72

Alkalies as Na20 0.72

C35	74
C2S	8
C3A	6
C4AF	9
ss(C4AF + C2F)	

Notes:	1. This analysis represents specifically the sample submitted.		
	2. Oxide analysis by X-ray fluorescence spectrometry. Samples fused at 1000 C with Li28407		
3. Values for TiO2 and P2O5 are added to the Al2O3 whe compounds are calculated, in accordance with ASTM C			
	accuracy requirements for rapid methods per ASTM C 114-89.		
	Most recent re-qualification date is 22 August 1991.		



Client:	PCA	CTL Project	No.: 407105
Submitter:	Dr. Presbury West, CTL	Analyst: Approved:	J. B. Delles
		Date:	8/27/91

#### REPORT OF CHEMICAL ANALYSIS

Client's Sample ID: CTL Sample ID:	DKF-06 903797	
	Analyte	Weight %
	SiO2	21.57
	A1203	3.88
	Fe203	3.76
	CaO	64.03
	MgO	4.61
	S03	0,52
	Na2O	0.78
	к20	0.10
	TiO2	0.23
	P205	0.11
	Mn203	0.10
	SrO	0.02
	LOI	0.12
	Total	99.82

### Alkalies as Na20 0.84

C3S	62
C2S	15
CBA	5
C4AF	11
ss(C4AF + C2F)	

Notes:	1. This analysis represents specifically the sample submitted.
	2. Oxide analysis by X-ray fluorescence spectrometry. Samples
	fused at 1000 C with Li2B407.
	3. Values for TiO2 and P2O5 are added to the A12O3 when the
	compounds are calculated, in accordance with ASTM C 150.
	4. X-Ray Fluorescence oxide analysis meets the precision and
	accuracy requirements for rapid methods per ASTM C 114-89.
	Most recent re-qualification date is 22 August 1991.





Client: Project: Submitter:	PCA Cement analysis Dr. Presbury West, CTL	CTL Projec CTL Proj. - Analyst: Approved: Dato:	ct No.: 407105 Mgr.: J. B. Delles Don Broton 33 J. B. Delles	
		Date:	8/2//91	

#### REPORT OF CHEMICAL ANALYSIS

Client's	Sample	ID:	DKF-07
CTL Sam	ple ID:		903798

Analyte	Weight %
SiO2	21.60
A1203	3.91
Fe203	3.85
CaO	64.26
MgO	4.62
503	0.22
Na2O	0.58
K20	<0.01
TiO2	0.20
P205	0.04
Mn203	0.10
Sr0	0.05
LOI	0.29
Total	99.70

Alkalies	as	Na2O	0.57

#### Calculated Compounds per ASTM C 150-89

C3S	63
C2S	14
СЗА	4
C4AF	12
ss(C4AF + C2F)	

Notes:
1. This analysis represents specifically the sample submitted.
2. Oxide analysis by X-ray fluorescence spectrometry. Samples fused at 1000 C with Li2B407.
3. Values for TiO2 and P205 are added to the Al2O3 when the compounds are calculated, in accordance with ASTM C 150.
4. X-Ray Fluorescence oxide analysis meets the precision and accuracy requirements for rapid methods per ASTM C 114-89. Most recent re-qualification date is 22 August 1991.





Client:	PCA	CTL Project	No.:	407105
Project:	Cement analysis	CTL Proj. M	gr <b>.:</b>	J. B. Delles
Submitter:	Dr. Presbury West, CTL	Analyst: Approved: Date:	Don Brot J. B. Del 8/27/91	les 000

#### REPORT OF CHEMICAL ANALYSIS Client's Sample ID: DKF-08 CTL Sample ID: 903799 Analyte Weight % Si02 25.24 A1203 4.54 Fe203 3.17 CaO 60.88 MgO 4.06 S03 0.66 Na20 0.88 к20 0.11 Ti02 0.29 P205 0.08 Mn203 0.08 SrO 0.11 LOI 0.10 Total 100.17 Alkalies as Na20 0.95

Calculated Compounds per ASTM C 150-89

0.00

	633	17	
	C2S	60	
	C3A	8	
	C4AF	10	
	ss(C4AF + C2F)		
Notes:	1. This analysis represents sp	pecifically the sample submitted.	
	2. Dxide analysis by X-ray flu fused at 1000 C with Li2E	orescence spectrometry. Sample 3407.	5
	3. Values for TiO2 and P2O5 a compounds are calculated,	ire added to the A1203 when the in accordance with ASTM C 150.	
	4. X-Ray Fluorescence oxide a accuracy requirements for	nalysis meets the precision and - rapid methods per ASTM C 114-8	39
	Most recent re-qualificat:	ion date is 22 August 1991.	

17





Client:	MPC	CTL Project No.: 4	07105
Project:	Cement analysis	CTL Proj. Mgr.: Dr	r. West
Submitter:	Dr. Presbury West	Analyst: Don Broton Approved: J. B. Delles	600
		Date: 9/12/91	IJ.

	REPORT OF CHEMICAL	ANALYSIS	
Client's Sample ID: CTL Sample ID:	DKF 09 903855		
	Analyte	Weight %	
· ·	SiO2 A12O3 Fe2O3 CaO MgO	20.88 4.16 2.68 65.48 3.79	
	Na20 K20 Ti02 P205 Mn203 Sr0 L0I Total	0.15 0.90 0.22 0.16 0.73 0.05 0.37	
	Alkalies as Na20	0.74	

	C3S C2S C3A C4AF ss(C4AF + C2F)	71 7 7 8	
Notes:	<ol> <li>This analysis represents</li> <li>Oxide analysis by X-ray f fused at 1000 C with Li</li> <li>Values for TiD2 and P205 compounds are calculate</li> <li>X-Ray Fluorescence oxide accuracy requirements f Most recent re-qualifica</li> </ol>	specifically the sample submitted. luorescence spectrometry. Samples 2B407. are added to the Al2O3 when the d, in accordance with ASTM C 150. analysis meets the precision and for rapid methods per ASTM C 114-89 ation date is 22 August 1991.	7.





Client:	MPC	CTL Project No.: 40710	05
Project:	Cement analysis	CTL Proj. Mgr.: Dr.	West
Submitter:	Dr. Presbury West	Analyst: Don Broton D Approved: J. B. Delles	

	REPORT OF CHEMICAL	ANALYSIS
Client's Sample ID: CTL Sample ID:	DKF 10 903856	
	Analyte	Weight %
	SiO2 A12O3 Fe2O3 CaO MgO SO3 Na2O K2O TiO2 P2O5 Mn2O3 SrO LOI Total	21.63 3.77 2.89 67.01 2.79 0.82 0.11 0.77 0.24 0.06 0.06 0.07 0.35 100.59
	Alkalies as Na2D	0.62

	C3S	75	
	C2S	6	
	СЗА	6	
	C4AF	9	
	55(C4AF + C2F)		
Notes:	1. This analysis represents sp 2. Oxide analysis by X-ray flu fused at 1000 C with Li2P	ecifically the sample subm orescence spectrometry. S	itted. Samples
	3. Values for TiO2 and P2O5 a compounds are calculated,	ire added to the A1203 whe in accordance with ASTM C	n the 150.
	4. X-Ray Fluorescence oxide a accuracy requirements for Most recent re-qualificat	nalysis meets the precisior - rapid methods per ASTM C ion date is 22 August 1991.	n and ; 114-89.



Client: Project: Submitter:	MPC Cement analysis Dr. Presbury West	CTL Project CTL Proj. M Analyst: Approved:	; No.: gr.: Don Broton J. B. Delle	407105 Dr. West
		Date:	9/12/91	0

# REPORT OF CHEMICAL ANALYSIS

Client's Sample ID: CTL Sample ID:	DKF 11 903857	
	Analyte	Weight %
	Si02	22.30
	A1203	3.85
,	Fe203	2.74
	CaO	68.24
	MgD	1.41
	503	0.43
	Na2O	0,17
	к20	0.34
	TiO2	0.23
	P205	0,14
	Mn203	0,06
	SrO	0.04
	LOI	0.44
	Total	100.38

Alkalies as Na2O

# Calculated Compounds per ASTM C 150-89

C3S	75
C2S	7
СЗА	7
C4AF	8
ss(C4AF + C2F)	

0.40

Notes:	1.	This analysis represents specifically the sample submitted.
	г.	Oxide analysis by X-ray fluorescence spectrometry. Samples
		I CISEC AL TOOO C MILLI LIEDIOV
	з.	Values for TiO2 and P2O5 are added to the Al2O3 when the
		compounds are calculated, in accordance with ASTM C 150.
	4.	X-Ray Fluorescence oxide analysis meets the precision and
		accuracy requirements for rapid methods per ASTM C 114-89. Most recent re-qualification date is 22 August 1991.



Client:	MPC	CTL Project	t No.:	407105
Project:	Cement analysis	CTL Proj. M	lgr.:	Dr. West
Submitter:	Dr. Presbury West	Analyst:	Don Brot	ton 252
		Date:	9/12/91	nes an

#### REPORT OF CHEMICAL ANALYSIS

Client's Sample ID: CTL Sample ID:	DKF 12 903858	
	Analyte	Weight %
	SiO2 A12O3 Fe2O3 CaO MgO SO3 Na2O K2O TiO2 P2O5 Mn2O3 SrO LOI Total	21.24 3.85 3.68 63.19 4.58 1.35 0.20 1.36 0.23 0.11 0.09 0.02 0.22 100.12
	Alkalies as Na2O	1.09

C3S	59
C2S	17
СЭА	5
C4AF	11
55(C4AF + C2F)	

Notes:	1.	This analysis represents specifically the sample submitted.
	г.	Oxide analysis by X-ray fluorescence spectrometry. Samples
		fused at 1000 C with Li2B407.
	з.	Values for TiO2 and P2O5 are added to the Al2O3 when the
		compounds are calculated, in accordance with ASTM C 150.
	4.	X-Ray Fluorescence oxide analysis meets the precision and
		accuracy requirements for rapid methods per ASTM C 114-89.
		Most recent re-qualification date is 22 August 1991.



Client:	MPC	CTL Project	No.: 407105	
Project:	Cement analysis	CTL Proj. Mg	jr.: Dr. Weg	st
Submitter:	Dr. Presbury West	Analyst:	Don Broton Des	
	/	Approved:	J. B. Delles ADP	•
		Date:	9/12/91 (/	

	REPORT OF CHEMICAL	ANALYSIS
Client's Sample ID: CTL Sample ID:	DKF 13 903859	
	Analyte	Weight %
	SiO2 A12O3 Fe2O3 CaO MgO SO3 Na2O K2O TiO2 P2O5 Mn2O3 SrO LOI Total	21.72 3.84 3.82 64.76 4.64 0.38 0.04 0.38 0.20 0.04 0.10 0.04 0.10 0.04 0.31
	Alkalies as Na2O	0.29

	C3S	65
	C2S	14
_	CBA	4
	C4AF	12
	ss(C4AF + C2F)	
Notes:	1. This analysis represents	specifically the sample submitted.
	2. Oxide analysis by X-ray fused at 1000 C with Li	fluorescence spectrometry. Samples 28407.
	3. Values for TiO2 and P2O5 compounds are calculate	are added to the A1203 when the d, in accordance with ASTM C 150.
	4. X-Ray Fluorescence oxide accuracy requirements f Most recent re-qualifica	analysis meets the precision and For rapid methods per ASTM C 114-89. ation date is 22 August 1991.



Client:	MPC	CTL Project	. No.:	50231
Project:	Cement analysis	CTL Proj. M	gr.:	Dr. West
Submitter:	Dr. Presbury West	Analyst:	Don Brot	ton R
	· .	Approved:	J. B. Del	lles glo
		Date:	9/12/91	//

#### REPORT OF CHEMICAL ANALYSIS

Client's Sample ID: CTL Sample ID:	DKF 14 903860	
	Analyte	Weight %
	SiO2 A12O3 Fe2O3 CaO MgO SO3 Na2O K2O TiO2 P2O5 Mn2O3 SrO LOI Total	24.21 * 4.55 3.30 60.03 4.06 0.80 0.19 0.83 0.28 0.07 0.07 0.09 0.11 0.16 78.68

Al	kalies a	łs	N	a20	0.73
×	Beyond	οι	ı۲	calibration	range

	C3S	20	
	C2S	54	
-	CBA	7	
	C4AF	10	
	ss(C4AF + C2F)	<b>~</b>	
Notes:	1. This analysis represents sp	ecifically the sample submit	ted.
	2. Oxide analysis by X-ray flu fused at 1000 C with Li2E	orescence spectrometry. Sa 407.	mples
	3. Values for TiO2 and P2O5 a compounds are calculated,	re added to the A1203 when in accordance with ASTM C	the 150.
	4. X-Ray Fluorescence oxide an accuracy requirements for Most recent re-qualificati	alysis meets the precision rapid methods per ASTM C on date is 22 August 1991.	and 114-89.



Client:	MPC	CTL Project	No.: 407105
Project:	Cement analysis	CTL Proj. Mgi	r.: Dr. West
Submitter:	Dr. Presbury West	Analyst: Approved: Date:	Don Broton DF3D J. B. Delles JDD 9/12/91

	REPORT OF CHEMICAL	ANALYSIS	
Client's Sample ID: CTL Sample ID:	DKF 15 903932		
	Analyte	Weight %	
4	SiO2 A1203	21 <b>.</b> 24 4 <b>.</b> 22	
	Fe203	2.76	
	CaO	66.61	
	MgO	3.86	
	503	0.10	
	Na2O	0.14	
	K20	0.04	
	TiO2	0.22	
	P205	0.15	
	Mn203	0.74	
	SrO	0.05	
		0.11	
	Total	100.24	
	Alkalies as Na2O	0.16	
Calculated Compounds	per ASTM C 150-89		
	C3S	75	
	C2S	5	
-	СЗА	7	
	C4AF	8	

Notes:	1. This analysis represents specifically the sample submitted.
	2. Oxide analysis by X-ray fluorescence spectrometry. Samples fused at 1000 C with Li2B407.
	3. Values for TiO2 and P2O5 are added to the Al2O3 when the compounds are calculated, in accordance with ASTM C 150.
	4. X-Ray Fluorescence oxide analysis meets the precision and accuracy requirements for rapid methods per ASTM C 114-89. Most recent re-qualification date is 22 August 1991.

ss(C4AF + C2F)

-----

C	T	L

Client:	MPC	CTL Project No.:	407105
Project:	Cement analysis	CTL Proj. Mgr.:	Dr. West
Submitter:	Dr. Presbury West	Analyst: Don Bro	oton And
	·	Date: 9/12/91	

#### REPORT OF CHEMICAL ANALYSIS

Client's Sample ID: CTL Sample ID:	DKF 16 903 <b>93</b> 3	
	Analyte	Weight %
	Si02	21.78
	A1203	3.96
	Fe203	3.04
	CaO	67.84
	MgO	2.86
	503	0.02
	Na2O	0.12
	K20	0.02
	TiO2	0.24
	P205	0.06
	Mn203	0,07
	SrQ	0.07
	LOI	0.19
	Total	100.26
		_
	Alkalies as Na2O	0.13

C3S	78
C2S	4
СЭА	6
C4AF	9
ss(C4AF + C2F)	

Notes:	1. This analysis represents specifically the sample submitted.
	2. Oxide analysis by X-ray fluorescence spectrometry. Samples
	fused at 1000 C with Li2B407.
	3. Values for TiO2 and P2O5 are added to the Al2O3 when the
	compounds are calculated, in accordance with ASTM C 150.
	4. X-Ray Fluorescence oxide analysis meets the precision and
	accuracy requirements for rapid methods per ASTM C 114-89.
	Most recent re-gualification date is 22 August 1991.
	· · ·

# (TL

5420 Old Orchard Road, Skokie, Illinois 60077-1030 Phone: 708/965-7500 Fax: 708/965-6541

Client:	MPC	CTL Projec	t No.:	407105
Project:	Cement analysis	CTL Proj. M	1gr.:	Dr. West
Submitter:	Dr. Presbury West	Analyst: Approved:	Don Bro J. B. De	ton ADD

#### REPORT OF CHEMICAL ANALYSIS

Client's Sample ID: CTL Sample ID:	DKF 17 903 <b>93</b> 4	
	Analyte	Weight %
	SiO2 A12O3 Fe2O3 CaO MgO SO3 Na2O K2O TiO2 P2O5 Mn2O3 SrO LOI Total Alkalies as Na2O	22.25 4.03 2.83 68.98 1.40 0.00 0.17 0.01 0.24 0.13 0.05 0.04 0.14 100.28 0.18

C3S	78
C2S	5
СЭА	7
C4AF	9
55(C4AF + C2F)	-چين بنگ فلس

Notes:	1. This analysis represents specifically the sample submitted.
	2. Oxide analysis by X-ray fluorescence spectrometry. Samples
	fused at 1000 C with Li2B407.
	3. Values for TiO2 and P2O5 are added to the Al2O3 when the
	compounds are calculated, in accordance with ASTM C 150.
	4. X-Ray Fluorescence oxide analysis meets the precision and
	accuracy requirements for rapid methods per ASTM C 114-89.
	Most recent re-qualification date is 22 August 1991.





Client: Project: Submitter:	MPC Cement an Dr. Presbu	alysis ury West	CTL Project CTL Proj. Mo Analyst: Approved: Date:	No.: jr.: Don Broto J. B. Delle 9/12/91	407105 Dr. West n 287 25 400
		REPORT OF CHEMICA	L ANALYSIS		
Client's Sam CTL Sample	nple ID: ID:	DKF 18 903935			· ·
		Analyte	Weight %	-	
		SiO2 A12O3 Fe2O3 CaO MgO SO3 Na2O K2O TiO2 P2O5 Mn2O3 SrO LOI Total Alkalies as Na2O	21.63 3.97 3.89 64.98 4.70 0.03 0.16 0.02 0.23 0.10 0.07 99.83		
Calculated	Compounds	per ASTM C 150-89			
		C35 C25 C3A C4AF ss(C4AF + C2F)	66 13 5 12		
Notes:	1. This ar 2. Oxide a fused 3. Values compo 4. X-Ray accur	alysis represents s analysis by X-ray f d at 1000 C with Lia for TiO2 and P2O5 bunds are calculated Fluorescence oxide acy requirements f	specifically luorescence 28407. are added to d, in accorda analysis mee or rapid met	the sample spectromet o the A120 nce with A ts the pre nods per A	submitted. ry. Samples 3 when the STM C 150. ccision and STM C 114-89.

# (TL

#### 5420 Old Orchard Road, Skokie, Illinois 60077-1030 Phone: 708/965-7500 Fax: 708/965-6541

Client:	MPC	CTL Projec	t No.:	407105
Project:	Cement analysis	CTL Proj. M	1gr <b>.:</b>	Dr. West
Submitter:	Dr. Presbury West	Analyst: Approved: Date:	Don Bro J. B. De 9/12/91	elles $\mathcal{YDP}$

#### REPORT OF CHEMICAL ANALYSIS Client's Sample ID: **DKF 19** CTL Sample ID: 903936 Weight % Analyte 21.77 Si02 3.99 A1203 Fe203 3.95 CaO 65.14 4.66 MgO 0.00 S03 0.05 Na20 K20 0.01 **Ti02** 0.20 P205 0.04 Mn203 0.11 0.04 SrO 0.15 LOI Total 100.10

#### Alkalies as Na20 0.05

66
13
5
12

Notes:	1. This analysis represents specifically the sample submitted.				
	2. Oxide analysis by X-ray fluorescence spectrometry. Samples				
	fused at 1000 C with Li2B407.				
	3. Values for TiO2 and P2O5 are added to the Al2O3 when the compounds are calculated, in accordance with ASTM C 150.				
	4. X-Ray Fluorescence oxide analysis meets the precision and accuracy requirements for rapid methods per ASTM C 114-89. Most recent re-qualification date is 22 August 1991.				

5420 Old Orchard Road, Skokie, Illinois 60077-1030 Phone: 708/965-7500 Fax: 708/965-6541 MPC Client: CTL Project No.: Cement analysis CTL Proj. Mgr.: Project: Don Broton Dfz Submitter: Dr. Presbury West Analyst: Approved: J. B. Delles  $\mathcal{G}$ 

#### REPORT OF CHEMICAL ANALYSIS

Date:

407105

9/12/91

Dr. West

Client's Sample ID: CTL Sample ID:	DKF 20 903937	
	Analyte	Weight %
•	SiO2	24.26 *
	A1203	4.66
	Fe203	3.32
	CaO	60.84
	MgD	4.12
	S03	0.10
	Na2D	0.17
	K20	0.10
	TiD2	0.28
	P205	0.07
	Mn203	0.09
	SrO	0.11
	LOI	0.10
	Total	98.22

Alkalies as Na20 0.24 \*Beyond our calibration range

Calculated Compounds per ASTM C 150-89

C3S	25
C2S	51
CBA	8
C4AF	10
55(C4AF + C2F)	

Notes:

1. This analysis represents specifically the sample submitted. 2. Oxide analysis by X-ray fluorescence spectrometry. Samples fused at 1000 C with Li2B407.

3. Values for TiO2 and P2O5 are added to the A12O3 when the compounds are calculated, in accordance with ASTM C 150.

4. X-Ray Fluorescence oxide analysis meets the precision and accuracy requirements for rapid methods per ASTM C 114-89. Most recent re-qualification date is 22 August 1991.

CTL

Construction Technology Laboratories, Inc. · Skokie Seattle/Tacoma Los Angeles

# APPENDIX

# RAW DATA

# PART IV

# TGA and DTA Experimental Data

مر



.



















. . .

.







•••









