### INFLUENȚA UNOR PARAMETRI TERMOTEHNICI ASUPRA DEBITULUI ȘI COMPOZIȚIEI GAZELOR CALDE EVACUATE DIN INSTALAȚIILE DE CLINCHERIZARE THE INFLUENCE OF SOME THERMO-TECHNICAL PARAMETERS ON THE FLOW AND CHEMICAL COMPOSITION OF THE HOT GASES EXHAUSTED FROM THE CLINKERING PLANTS

DOREL RADU\*, ANDREEA DAVID, ZENO GHIZDĂVEŢ

Universitatea POLITEHNICA București, Str. G. Polizu, nr. 1, sect. 1, București, România

Tendința tot mai accentuată de a utiliza combustibili alternativi alături de cei tradiționali în instalațiile de clincherizare ridică o serie de probleme de ordin tehnologic, termotehnic, economic și ecologic. Dacă aspectele tehnologice și economice sunt în mare măsură bine stabilite, din punct de vedere termotehnic nu au fost încă studiate toate modificările survenite în instalația de clincherizare în urma înlocuirii unui tip de combustibil cu un altul.

În acest articol, al doilea dintr-o serie de patru, se evidențiază modul în care anumiți parametri termotehnici influențează debitul și compoziția chimică a gazelor de ardere evacuate în atmosferă. Parametrii termotehnici considerați au fost: productivitatea absolută, temperatura teoretică, gradul de disociere al unor componenți ai gazelor de ardere și coeficientul excesului de aer utilizat la combustie.

Keywords: kilns, hot gases, dissociation, productivity, emissions

#### 1. Introducere

Problema economisirii combustibililor fosili s-a pus pentru prima dată cu pregnanța la nivelul anilor 1970, în legătură cu criza petrolului. La nivel industrial, primele vizate au fost agregatele termice de mare capacitate și (relativ) mari consumatoare de combustibil. Printre acestea și instalațiile de clincherizare.

Aproximativ două decenii mai târziu, comunitatea științifică și tehnică a evidențiat tot mai hotărât rolul negativ al unor componente din gazele de ardere provenite din orice proces de combustie:

> CO<sub>2</sub>, care amplifică aşa-numitul "efect de seră";

- unii oxizi de tip  $NO_x$ ,  $SO_x$ , CO, etc., care reprezintă noxe și accentuează poluarea atmosferei. Și în acest caz, instalațiile de clincherizare au fost vizate.

Răspunsul specialiştilor din industria cimentului, la cele două provocări enunțate, atât în țară, cât și peste hotare s-a axat pe mai multe direcții, dintre care una principală: utilizarea unor combustibili alternativi. The more emphasized tendency to use alternative fuels along with the traditional ones in clinkering plants raises a series of problems regarding technological, thermo-technical, economical and environmental issues. Whereas technological and economical aspects are mostly established, from the thermo-technical point of view, not all changes that occur in a clinkering plant when one fuel is replaced by another one have been studied yet.

In present article, the second from a series of four, it is emphasized the way that certain thermo-technical parameters influence the flow and chemical composition of the hot gases exhausted into the atmosphere. The thermotechnical parameters that were taken into account were: absolute productivity, theoretical temperature, dissociation degree of some components of the hot gases and coefficient of air in excess used for the combustion.

#### 1. Introduction

The issue of saving fossil fuels occurred for the first time in early 1970s, in connection with the oil crises. Industrially, measures were to be taken on high capacity thermal plants which are relatively big fuel consumers. Among these there are the clinkering plants. Approximately two decades later, the scientific and technical community emphasized stronger than ever the negative impact of certain components of the hot gases from any combustion process:

- CO<sub>2</sub>, which amplifies the so called "greenhouse effect";

- some  $NO_x$ ,  $SO_x$ , CO, etc. oxides which represent polluting emissions that affect the atmosphere.

In these circumstances, the clinkering plants were taken into consideration, too.

The answer to these two issues, given by the specialists from the cement industry, both from Romania and abroad, offered various possibilities, the main direction being: the use of alternative fuels.

<sup>\*</sup> Autor corespondent/Corresponding author,

Tel.: +40214023874, e-mail: dorel\_radu1948@yahoo.com

Posibilitatea unor combustibili de a fi folosiți în instalațiile de clincherizare, mai ales atunci când reprezintă deşeuri, este determinată de considerente economice, ecologice și tehnologice, referitoare la necesitatea menținerii calității clincherului și cimentului.

În același timp, sunt relativ puține date în literatura de specialitate referitoare la efectele termo-tehnologice aferente schimbării combustibililor clasici. Este de așteptat ca orice schimbare a tipului sau/și caracteristicilor combustibililor utilizați în instalația de clincherizare să determine unele modificări ale regimului termic, cu influențe directe asupra principalilor indicatori termo-tehnologici ai cuptorului.

Acest articol reprezintă partea a doua a unei lucrări mai ample. În prima parte [1] s-au prezentat o serie de criterii care pot caracteriza capacitatea energetică a combustibililor. În această lucrare se vor evidenția alți parametri, caracteristici procesului de combustie.

Totodată, se evidențiază influența unor parametri termotehnici, asociați procesului de combustie, asupra debitului și compoziției chimice a gazelor de ardere. Stabilirea unor astfel de corelații este necesară pentru a evidenția dacă și în ce mod schimbarea combustibililor arși în instalațiile de clincherizare are implicații asupra unor mărimi termo-tehnologice de performanță ale acestora.

# 2. Debitele și compoziția gazelor de ardere din instalația de clincherizare

### 2.1. Relații de calcul

Débitul,  $V_g$  în Nm<sup>3</sup>/kg, clincher, de gaze calde evacuate din schimbătorul de căldură reprezintă debitele de gaze de ardere,  $V_{ga}$ , gaze tehnologice,  $V_{gt}$ , și aer fals,  $V_{af}$ :

$$V_{g} = V_{ga} + V_{gt} + V_{af}$$
(1)

Aerul fals este datorat neetanşeităților existente pe traseul cuptor-(calcinator)-schimbător de căldură. Ponderea acestuia în debitul de gaze calde exhaustate din schimbător diferă de la o instalație la alta și depinde, în principal, de mărimea neetanşeităților și de regimul de presiune din instalație.

Aceste valori pot fi cuprinse între 0.1-0.15Nm<sup>3</sup>/kg.cl., pentru cuptoare cu o productivitate de 3000 t/zi [2]. Un debit de 0.052Nm<sup>3</sup>/h de aer fals determină o creștere a conținutului de oxigen în gazele evacuate de la 4.9 la 6.2% [3].

În ceea ce priveşte compoziția gazelor calde evacuate, prezența aerului fals determină o uşoară creştere a procentelor de  $N_2$ ,  $O_2$  și a produșilor de disociere (CO, NO<sub>x</sub>, OH, etc.), în dauna celorlalți componenți (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O).

Aerul fals pătruns în instalație determină scăderea temperaturii gazelor calde din instalația de clincherizare și implicit a debitului de material The use of certain fuels in clinkering plants, especially wastes, depends on economical, environmental and technological aspects, regarding the quality of clinker and cement, which must not be affected.

At the same time, there are relatively few data in literature on the thermo-technological effects of swapping classic fuels. It is to be expected that any change of the type or/and characteristics of the fuels used in the clinkering plant will determine certain modifications of the thermal regime, with direct influences on the main thermo-technological parameters of the kiln.

Present article represents the second part of a more extensive work. In the first part [1] there were presented a series of criteria which can characterize the energetic capacity of fuels. In this paper, other parameters of comparison will be targeted, parameters that characterize the combustion process.

At the same time, the influence of some thermo-technical parameters, associated to the combustion process, on the flow and chemical composition of the hot gases is pinpointed. Setting this kind of correlations is needed in order to determine if and how the change of the fuels burned in the clinkering plants impact on some of the thermo-technological performance parameters of the kilns.

## 2. The flows and chemical composition of the hot gases from the clinkering plant

#### 2.1. Calculus relations

The flow of hot gases exhausted from the heat exchanger,  $V_g$  in  $Nm^3/kg$  clinker, represents the flows of combustion gases,  $V_{ga}$ , technological gases,  $V_{gt}$ , and false air,  $V_{af}$ .

$$V_{g}=V_{ga}+V_{gt}+V_{af}$$
(1)

The false air enters the clinkering plant from non-sealings on points laying on the kiln-(calciner)-heat exchanger route. The share of false air in the flow of hot gases exhausted from the heat exchanger varies from one installation to another, and mainly depends on the size of the non-sealing and the pressure regime from inside the installation.

These values may vary between 0.1-0.15 Nm<sup>3</sup>/kg.cl., for kilns with a productivity of 3000 t/day [2]. A flow of false air of 0.052Nm<sup>3</sup>/h determines an increase of oxygen in the exhausted gases from 4.9 to 6.2% [3].

Regarding the composition of the hot gases, the presence of false air determines a slow increase of  $N_2$ ,  $O_2$  and dissociation products (CO,  $NO_x$ , OH, etc.), in the detriment of the other components (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O).

In the installation the false air determines the decrease of the temperature of hot gases and, therefore, the decrease of the flow of processed procesat. Pentru a compensa acest neajuns, astfel încât temperatura din zona de sinterizare a cuptorului să nu fie afectată, consumul specific de căldură,  $C_s$ , va crește. Date din literatură sugerează pentru un debit de aer fals de 0,052 m<sup>3</sup>/h, o creștere a consumului specific cu aproximativ 0,8% (25 kJ/kg.clincher pentru un consum teoretic calculat de 3300 kJ/kg.clincher) [3].

Prezența aerului fals în gazele calde care circulă prin instalația de clincherizare este practic inevitabilă (deoarece aceasta lucrează sub depresiune). Totuși, în cazul unor foarte bune etanșeizări, procentul volumetric de aer fals în debitul total de gaze evacuate din schimbătorul de căldură este mic, inclusiv sub aspectul efectului termic. Valorile efective vor fi diferite de la caz la caz, fiind cuprinse în intervalul 5-15%. Atunci când procentul de aer fals nu este cunoscut, în calcule se va considera orientativ un procentaj constant de aer fals de 10%, fără ca astfel să fie afectate concluziile finale.

Debitul de gaze de ardere se calculează în funcție de tipul și compoziția chimică a combustibilului, consumul specific de căldură al instalației,  $C_s$ , și particularitățile constructiv-funcționale ale instalației de clincherizare.

<sup>7</sup> Trebuie facută o clară distincție între debitul și compoziția gazelor de ardere și debitul și compoziția gazelor evacuate din instalație.

În primul caz, se obțin date care caracterizează tipul de combustibil utilizat și procesul de ardere.

În al doilea caz, în plus, se adiționează influența tuturor parametrilor de proces care determină consumul de materii prime și consumul specific de combustibil.

Debitul  $V_{ga}$  de gaze de ardere se calculează cu relația:

$$V_{ga} = (V_{ga} \cdot C_s) / H_i = V'_{ga} \cdot C_s [Nm^3 / kg.clincher]$$
(2)

Debitul de gaze tehnologice se calculează pe baza bilanțurilor de materiale pentru materiile prime, respectiv, a pierderilor la calcinare. Din relațiile (1) și (2) rezultă:

$$V_{g}=V'_{ga}\cdot C_{s}+V_{gt}+V_{af} [Nm^{3}/kg clincher]$$
(3)

În gazele tehnologice  $CO_2$  provenit din descompunerea carbonaților din materiile prime,  $(CO_2)_t$ , reprezintă principalul component. Pentru același sortiment de ciment, valoarea pentru  $(CO_2)_t$ variază într-un interval relativ restrâns de valori  $(0,2-0,25 \text{ Nm}^3 \text{ CO}_2/\text{kg.clincher})$ . [4]

Relația de bilanț parțial pentru  $V_{gt}$  se scrie sub forma:

$$V_{gt} = (CO_2)_t + (H_2O)_t + (X)_t$$
 (4)

material. In order to solve this issue, and so the temperature from the sintering zone of the kiln not be affected, the specific heat consumption,  $C_s$ , will have to increase. Some literature data suggest that for a flow of false air of 0.052 Nm<sup>3</sup>/h, the specific heat consumption will increase with about 0.8% (25 kJ/kg clinker for a theoretical consumption of 3000 kJ/kg. of clinker). [3]

The presence of false air in the hot gases from the clinkering installation is practically inevitable (because the installations work under a given pressure drop). However, in the case of an optimal sealing, the volumetric percentage of false air from the flow of total gases exhausted from the heat exchanger is low and its thermal effect, as well. The values will be different from one case to another, in a range of 5-15%. When the percentage of false air is not known, a constant value of 10% will be considered for the calculation, without affecting the final conclusions.

The flow of hot gases is calculated with respect to the type and chemical composition of the fuel, specific heat consumption of the installation,  $C_s$ , and constructive-functional particularities of the clinkering plant.

A clear distinction must be made between the flow and composition of the combustion gases, and the flow and composition of the gases exhausted from the plant.

In the first case, the data obtained characterize the type of fuel used and the burning process.

In the latter, in addition, there is the influence of all parameters of the process which determine the consumption of raw meal and specific fuel consumption.

The flow of hot gases,  $V_{ga}$ , is calculated with relation:

$$V_{ga} = (V_{ga} \cdot C_s)/H_i = V'_{ga} \cdot C_s [Nm^3/kg.clincher]$$
(2)

where  $V_{ga}$  and  $V'_{ga}$  are the volume in  $Nm^3/Nm^3$  or kg of fuel, and the specific volume in  $Nm^3/MJ$ ;  $H_{i}$ - low calorific value of the fuel, in  $MJ/Nm^3$  or kg fuel, respectively.

The flow of technological gases is calculated using the mass balances of raw meal, and of calcination losses, respectively. From relations (1) and (2) it results that:

$$V_{g}=V'_{ga}\cdot C_{s}+V_{gt}+V_{af} [Nm^{3}/kg clincher]$$
(3)

In technological gases,  $CO_2$  from the decarbonation of raw meal,  $(CO_2)_t$ , represents the main component. For the same cement type, the value of  $(CO_2)_t$  varies within a relatively narrow range (0.2-0.25 Nm<sup>3</sup> CO<sub>2</sub>/kg. clinker). [4]

The relation of the partial balance for  $V_{gt}$  is:

$$V_{gt} = (CO_2)_t + (H_2O)_t + (X)_t$$
 (4)

where  $(H_2O)_t$  represents the water vapors resulted from the raw meal after through chemical

în care (H<sub>2</sub>O)<sub>t</sub> reprezintă vaporii de apă rezultați din materiile prime în urma unor reacții chimice; (X)t – alți produși gazoși de descompunere a materiilor prime (SO<sub>2</sub>, Cl, NO<sub>3</sub>, etc).

Principalele componente gazoase radiative, provenind din combustie,  $(CO_2)_c$  şi  $(H_2O)_c$ , se calculează cu formule similare celei prezentate în relația (2). De exemplu, pentru  $(CO_2)_c$  se folosește relatia:

$$(CO_2)_c = (CO_2 \cdot C_s)H_i = (CO_2)'_c \cdot C_s$$
  
[Nm<sup>3</sup> CO<sub>2</sub>/kg.clincher] (5)

în care CO<sub>2</sub> și (CO<sub>2</sub>)' reprezintă volumul, în Nm<sup>3</sup> CO<sub>2</sub>/Nm<sup>3</sup> sau kg.combustibil, şi respectiv, volumul specific de CO<sub>2</sub>, în Nm<sup>3</sup> CO<sub>2</sub>/MJ, rezultat din combustie.

Cu relațiile (1)-(5) se pot calcula presiunea partială a CO<sub>2</sub>, p<sub>CO2</sub>, precum și raportul  $r=(CO_2)_c/(CO_2)_t$  pentru gazele calde care circulă prin cuptor:

$$p_{CO2} = \{ [(CO_2)'_c \cdot C_s + (CO_2)_t] / [V'_{ga} \cdot C_s + V_{gt} + V_{af}] \} \cdot p_0 (6)$$
  
r=[(CO\_2)'\_c \cdot C\_s] / (CO\_2)\_t (7)

în care p<sub>0</sub> este presiunea gazelor din cuptor care, în calcule inginerești, poate fi asimilată presiunii atmosferice, dată fiind valoarea foarte redusă a depresiunii din instalatie.

#### 2.2. Influența productivității asupra debitului gazelor din instalația de clincherizare

Debitele orare efective de gaze tehnologice exhaustate din instalație sunt influențate de compoziția chimică a amestecului de materii prime și productivitatea absolută a cuptorului.

Debitele orare de gaze de ardere sunt dependente de caracteristicile combustibililor arşi în instalație și consumul specific de căldură, Cs. Acesta din urmă se corelează cu mai mulți parametri constructivi și funcționali ai instalației de clincherizare. Pentru agregate termice asemănătoare, consumul specific de căldură depinde în mod important de productivitatea lor absolută P, în t/24h. Astfel, pe baza datelor de catalog ale unei firme japoneze (procedeul de fabricație RSP [2]) s-a dedus statistic relația:

$$C_s = 1760 + \frac{4190}{p^{0.1334}}$$
 [kJ/kg.cl] (8)

Relația este valabilă pentru productivități ale cuptoarelor cuprinse între 2000 și 8000 t/24h.

În tabelul 1 se prezintă valorile de catalog pentru Cs, cele calculate cu relația (8), precum și abaterile relative înregistrate.

Pe baza compozitiei chimice a materiilor prime și a dozajului din amestecul de materii prime se generează în schimbătorul de căldură și cuptorul rotativ următoarele volume de gaze tehnologice:

-  $(CO_2)_t = 0,2667 \text{ Nm}^3/\text{kg.cl};$ -  $(H_2O)_t = 0.022$  Nm<sup>3</sup>/kg.cl;

$$V_{gt} = 0,2887 \text{ Nm}^3/\text{kg.cl.}$$

reactions; (X)<sub>t</sub> – other gaseous products resulted from the decomposition of the raw meal (SO<sub>2</sub>, Cl, NO<sub>3</sub>, etc.).

The main radiative gaseous compounds, resulted from the combustion,  $(CO_2)_c$  and  $(H_2O)_c$ , are calculated with relations similar to relation (2). For example, for  $(CO_2)_c$  the relation used is:

 $(CO_2)_c = (CO_2 \cdot C_s)H_i = (CO_2)'_c \cdot C_s$ [Nm<sup>3</sup> CO<sub>2</sub>/kg.clincher] (5)

where  $CO_2$  and  $(CO_2)'$  represents the volume, in Nm<sup>3</sup> CO<sub>2</sub>/Nm<sup>3</sup> or kg fuel, and the specific volume of CO<sub>2</sub>, in Nm<sup>3</sup> CO<sub>2</sub>/MJ, resulted from the combustion, respectively.

The partial pressure of CO<sub>2</sub>,  $p_{CO2}$ , as well as the ratio  $r=(CO_2)_c/(CO_2)_t$  for the hot gases from the kiln can be calculated using relations (1)-(5):

$$p_{CO2} = \{ [(CO_2)'_c \cdot C_s + (CO_2)_t] / [V'_{ga} \cdot C_s + V_{gt} + V_{af}] \} \cdot p_0 (6)$$

$$r = [(CO_2)'_c \cdot C_s] / (CO_2)_t (7)$$

where  $p_0$  is the pressure of the gases from the kiln, which in engineering calculation can be assumed to atmospheric pressure, due to the low value of the pressure drop in the kiln.

#### 2.2. The influence of the productivity on the flow of gases in a clinkering plant

The effective hourly flows of technological exhausted from the installation are gases influenced by the chemical composition of the raw meal and by the absolute productivity of the kiln.

The hourly flows of combustion gases depend on the characteristics of the fuels burned in the installation and on the specific heat consumption, C<sub>s</sub>. The specific heat consumption is correlated with many constructive and functional parameters of the clinkering plant. For similar thermal aggregates, the specific heat consumption depends on their absolute productivity P, in t/24h. Therefore, considering the data from the catalogue of a Japanese manufacturer (the RSP fabrication process [2]), the following relation was statistically established:

$$C_s = 1760 + \frac{4190}{D}$$
 [kJ/kg.cl] (8)

This relation is applicable to kilns with productivities between 2000 and 8000 t/24h.

Table 1 presents the catalogue data for Cs, the values calculated with relation (8), as well as the relative deviation.

On the basis of the chemical composition and dosage of the raw meal, the following volumes of technological gases are generated in the heat exchanger and rotary kiln:

-  $(CO_2)_t = 0.2667 \text{ Nm}^3/\text{kg.cl};$ 

-  $(H_2O)_t = 0.022$  Nm<sup>3</sup>/kg.cl; -  $V_{gt} = 0.2887$  Nm<sup>3</sup>/kg.cl.

The fuel used is black oil [2], with a low calorific value of H<sub>i</sub>=40588 kJ/kg. After the combustion, for each kilogram of black oil, there will result hot gases containing: (CO2)c=1.58 Combustibilul utilizat este păcura [2], cu puterea calorifică inferioară H<sub>i</sub>=40588 kJ/kg. În urma arderii rezultă, pentru fiecare kg de păcură, gaze de ardere conținând:  $(CO_2)_c=1.58 \text{ Nm}^3/\text{kg};$  $(H_2O)_c=1.31 \text{ Nm}^3/\text{kg};$   $(SO_2)_c =0.02 \text{ Nm}^3/\text{kg};$   $(N_2)_c$ =8.48 Nm $^3/\text{kg};$  V<sub>ga</sub>=11.39 Nm $^3/\text{kg}$ . aerul fals este V<sub>af</sub>=0.12Nm $^3/\text{kg}$ .

În tabelul 2 se prezintă centralizat valorile pentru componenții de interes din gazele evacuate din schimbătorul de căldură  $Nm^{3}/kg;$   $(H_{2}O)_{c}=1.31$   $Nm^{3}/kg;$   $(SO_{2})_{c}=0.02$   $Nm^{3}/kg;$   $(N_{2})_{c}=8.48$   $Nm^{3}/kg;$   $V_{ga}=11.39$   $Nm^{3}/kg;$  the false air is  $V_{af}=0.12Nm^{3}/kg.$ 

Table 2 presents the values of the important components of the hot gases exhausted from the heat exchanger.

Figures 1 and 2 show the influence of the productivity on the ratio between the volume of combustion gas and the volume of technological gas for  $CO_2$ , and  $H_2O$ , respectively.

Tabelul 1

Comparație între valorile Cs de catalog și cele calculate / Comparison between the catalogue and the calculated values of Cs

Productivitate / Productivity	Cs catalog / Cs catalogue	Cs calculate / Cs calculated	٤ <sub>r</sub>
[t/24h]	[kJ/kg.cl]	[kJ/kg.cl]	[%]
2000	3336	3331	0.14
3000	3244	3251	-0.23
4000	3185	3197	-0.37
5000	3148	3156	-0.27
6000	3122	3124	-0.04
7000	3106	3097	0.28
8000	3089	3074	0.47

Tabelul 2

Volumul diversilor componenți în gazele calde evacuate din schimbătorul de căldură The volume of various components of the hot gases exhausted from the heat exchange

The volume of various components of the hot gases exhausted from the heat exchanger							
Productivitatea cuptorului	Volumul diversilor componenți / Volumes of various components						
Productivity of the rotary kiln	[Nm <sup>3</sup> /kg.cl]						
[t/24h]	(CO2)c	(CO2)t	(H2O)c	(H2O)t	(SO2)c	(N2)c	
2000	0.1277	0.2667	0.1059	0.022	0.001616	0.6853	
3000	0.1246	0.2667	0.1033	0.022	0.001577	0.6686	
4000	0.1225	0.2667	0.1015	0.022	0.001550	0.6573	
5000	0.1209	0.2667	0.1002	0.022	0.001530	0.6487	
6000	0.1196	0.2667	0.0992	0.022	0.001514	0.6420	
7000	0.1186	0.2667	0.0983	0.022	0.001501	0.6364	
8000	0.1177	0.2667	0.0976	0.022	0.001490	0.6316	

În figurile 1 și 2 este prezentată grafic influența productivității asupra raportului dintre volumul de gaz rezultat din combustie și volumul de gaz tehnologic pentru  $CO_2$  și, respectiv,  $H_2O$ .

Se observă că atât în cazul  $CO_2$ , cât și în cazul  $H_2O$ , creșterea productivității duce la micșorarea lentă a raportului  $(CO_2)_c/(CO_2)_t$  și, respectiv a  $(H_2O)_c/(H_2O)_t$ . Acest lucru se explică



Fig. 1 - Influența productivității asupra raportului dintre CO<sub>2</sub> rezultat din combustie şi CO<sub>2</sub> tehnologic / The influence of the productivity on the ratio between CO<sub>2</sub> from combustion and technological CO<sub>2</sub>.





It can be observed that in both  $CO_2$  and  $H_2O$  cases, the increase of productivity leads to a slow decrease of the ratio  $(CO_2)_c/(CO_2)_t$  and  $(H_2O)_c/(H_2O)_t$ , respectively. This is based on the fact that with the increase of productivity, the volume of gases resulted from the decomposition of the raw meal, per kg clinker unit, remains constant. At the same time, the specific heat

prin faptul că o dată cu creșterea productivității volumul de gaze rezultate în urma descompunerii materiilor prime, raportat la unitatea de clincher, rămâne constant. În același timp consumul specific scade, prin urmare scade și volumul de gaze de ardere raportat la unitatea de clincher.

Rezultă că aportul de  $CO_2$  rezultat în urma arderii în volumul total de  $CO_2$  este de aproximativ de două ori mai mic decât acela de  $CO_2$  tehnologic. În cazul discutat se poate trage concluzia că indiferent de productivitate se poate considera orientativ că o treime din  $CO_2$  total provine din combustie, restul reprezentând  $CO_2$  tehnologic.

În context se poate aprecia că deși arderea combustibililor în instalația de clincherizare contribuie la debitele mari de CO<sub>2</sub> evacuate în atmosferă, efectul de poluare mai important (practic dublu) este legat de particularitățile tehnologice ale procesului de obținere a clincherului (compoziția chimică a materiilor prime).

Schimbarea tipului de combustibil pare a nu modifica în mod important această concluzie.

În figurile 3 și 4 este reprezentată grafic influența productivității cuptorului asupra volumelor totale de CO<sub>2</sub> și, respectiv, H<sub>2</sub>O care sunt evacuate din instalația de clincherizare, raportate la kg.clincher.



Fig. 3 - Dependența de productivitate a volumului de CO<sub>2</sub> total evacuat din instalația de clincherizare / *The total volume* of CO<sub>2</sub> exhausted from the plant with respect to the productivity.

Din figurile 3 și 4, în corelație cu figurile 1 și 2 se observă că, o dată cu creșterea productivității, are loc o scădere a volumelor totale de  $CO_2$  și respectiv, H<sub>2</sub>O rezultate în urma procesului de clincherizare.

Trebuie totuși remarcat că modificările nu sunt importante.

În mod reciproc, debitele V totale de  $CO_2$ și H<sub>2</sub>O, exprimate în Nm<sup>3</sup>/24h, care sunt evacuate din instalație prezintă o tendință de creștere pe măsură ce productivitatea cuptorului este mai mare. Aceste dependențe sunt exprimate de relațiile:

$$V_{CO2}^{\circ}=0,453\cdot10^{2,99}\cdot\mathsf{P}^{0,99}$$
 (9)

consumption decreases, and therefore, the volume of combustion gases per kg clinker decreases as well.

It results that in the total volume of  $CO_2$ , the share of  $CO_2$  resulted from the combustion is approximately two times smaller than the technological  $CO_2$ . In this case, the conclusion that can be drawn is that irrespective the productivity, it can be considered that a third of the total  $CO_2$  results from the combustion, the rest being technological  $CO_2$ .

In this context it can be concluded that though the combustion of fuels in clinkering plants contributes to the high flows of  $CO_2$  exhausted in the atmosphere, the greater polluting effect (practically double) depends on the technological particularities of the fabrication process of clinker (chemical composition of the raw meal).

The change of fuel does not seem to modify in a significant way this conclusion.

Figures 3 and 4 show the influence of the kiln's productivity on the total volumes of  $CO_2$ , and respectively  $H_2O$  exhausted from the plant, per clinker unit.

Figures 3 and 4, in correlation with figures 1 and 2, show that with the increase of the productivity the total volumes of  $CO_2$ , and  $H_2O$ ,



Fig. 4 - Dependența de productivitate a volumului de H<sub>2</sub>O total evacuat din instalația de clincherizare / The total volume of H<sub>2</sub>O exhausted from the plant with respect to the productivity.

respectively, resulted from the clinkering process decrease. It must be underlined that the changes are not significant.

Mutually, the total flows, V<sup> $\cdot$ </sup>, of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O exhausted from the installation, expressed in Nm<sup>3</sup>/24h, increase with the increase in the productivity. These correlations are expressed by the following relations:

$$V_{H20}^{\circ}=0.453 \cdot 10^{2.99} \cdot P^{0.99}$$
(9)  
$$V_{H20}^{\circ}=0.184 \cdot 10^{2.96} \cdot P^{0.96}$$
(10)

The increase of these flows with the increase of the productivity will implicitly generate an increase of the flows of hot gases and dust. The dust filters used in clinkering plants, extremely

#### V<sup>-</sup><sub>H2O</sub>=0,184·10<sup>2,96</sup>·P<sup>0,96</sup> (10)

Creșterea acestor debite practic proporțional cu productivitatea cuptorului va genera implicit o creștere a debitelor de gaze calde evacuate și de praf antrent. Evitarea poluării atmosferei cu praf este strâns legată de eficienta instalatiei de desprăfuire, deosebit de performante la acest moment.

#### 3. Disocierea parțială a gazelor de ardere

Împreună compozitia chimică. cu temperatura gazelor de ardere reprezintă un parametru important care caracterizează arderea combustibililor. El influențează direct procesul de disociere parțială a unor componenți gazoși, determinând în final debitul de noxe evacuate din instalație.

#### 3.1. Temperatura gazelor de ardere

La arderea combustibililor se pot defini mai multe temperaturi. Temperatura care interesează în practică este temperatura pirometrică sau temperatura reală a gazelor de ardere,  $\Theta_{\alpha a}$ , calculată cu relația [5]:

$$\Theta_{ga} = \frac{H_i + q_{jz} - q_{dis} - q_p}{V_{ga} \cdot c_{pg}} \quad [^{\circ}C] \quad (11)$$

în care: Hi este puterea calorifică inferioară a combustibilului; q<sub>fiz</sub> – căldura fizică a combustibilului și a comburantului (aerului de ardere); q<sub>dis</sub> – căldura consumată cu reacțiile de disociere parțială a unor componenți ai gazelor de ardere ; q<sub>p</sub>- căldura pierdută în afara spațiului de ardere (în mediu); V<sub>ga</sub> – volumul de gaze de ardere; c<sub>pg</sub>- căldura specifică medie a gazelor de ardere, la temperatura  $\Theta_{qa}$ ,

Dacă procesul de ardere este considerat ideal adiabatic (qp=0), din relația (11) rezultă temperatura teoretică,  $\Theta_t$ . Dacă q<sub>p</sub>=0 și q<sub>dis</sub>=0, cu calculează relatia (11)se temperatura calorimetrică, Θ<sub>cal</sub>. În condițiile în care combustibilul și comburantul se consideră la temperatura 0°C,  $\Theta_t$ depinde doar de natura și compoziția chimică a combustibilului. În tabelul 3 se indică Ot pentru câtiva dintre combustibilii fosili mai des folositi în industrie [5].

efficient at present, are closely related to the caution of polluting the atmosphere.

#### 3. Partial dissociation of the hot gases

Along with the chemical composition, the temperature of the hot gases is an important parameter which characterizes the burning of fuels. This temperature influences directly the partial dissociation process of some gaseous components, and determines in the end the flow of emissions exhausted from the plant.

#### 3.1. The temperature of the hot gases

During the combustion of fuels several temperatures can be defined. In practice, the most important temperature is the pyrometric temperature or the real temperature of the hot gases,  $\Theta_{qa}$ , calculated with this relation [5]:

$$\Theta_{ga} = \frac{H_i + q_{fz} - q_{dis} - q_p}{V_{ga} \cdot c_{pg}} \quad [^{\circ}C] \quad (11)$$

where: H<sub>i</sub> is the low calorific value of the fuel; q<sub>fiz</sub> - physical heat of the fuel and of the comburent (combustion air); q<sub>dis</sub> the heat consumed for the partial dissociation reactions of some components of the hot gases;  $q_p$  - the heat lost outside the kiln (in the environment);  $V_{qa}$  – the volume of hot gases; cpg - average specific heat of the hot gases at temperature  $\Theta_{aa}$ .

If the burning process is considered ideal adiabatic  $(q_p=0)$ , from relation (11) results the theoretical temperature,  $\Theta_{t}$ . If  $q_{p}=0$  and  $q_{dis}=0$ , with relation (11) can be calculated the calorimetric temperature,  $\Theta_{cal}$ . When the fuel and the oxidant are considered at 0°C,  $\Theta_t$  depends only on the nature and chemical composition of the fuel.

Table 3 presents  $\Theta_t$  for some of the fossil fuels most used in industry [5].

#### 3.2. The dissociation of the hot gases

The hot gases resulted from combustion, at temperatures above 1000°C, undergo a certain amplification of the dissociation processes of some dissociation components. The process is influenced by the pressure inside the burning space and by the temperature of the hot gases. Tabelul 3

Temperatura teoretică a unor combustibili / Theoretical temperature of some fuels

Combustibili / Fuels	Temperatura teoretică / Theoretical temperature , $\Theta_t[^\circ C]$
Cărbune brun / Coal	1800-2100
Metan / <i>Methane</i>	2040
Păcură / Black oil	2000
Gaze natural / Natural gas	2020

#### 3.3. Disocierea gazelor de ardere

Gazele de ardere rezultate în timpul combustiei prezintă la temperaturi de peste 1000°C o intensificare a proceselor de disociere a unor componenti. Procesul de disociere este influentat

Some of the reactions that occur in the hot gases resulted from the combustion of methane with air at atmospheric pressure are [5]:  $CO_2 \leftrightarrow CO + \frac{1}{2}O_2$ 

de presiunea din spațiul de ardere și depinde de temperatura gazelor de ardere.

Câteva din reacțiile care au loc în gazele de ardere rezultate la combustia cu aer a metanului la presiunea atmosferică sunt [5] :

$$CO_2 \leftrightarrow CO + \frac{1}{2}O_2 \tag{12}$$

 $H_2O \leftrightarrow H_2 + \frac{1}{2}O_2 \tag{13}$ 

$$H_2O \leftrightarrow OH^{+1/2}H_2 \tag{14}$$

 $\begin{array}{ll} H_2 \leftrightarrow 2H & (15) \\ O_2 \leftrightarrow 2O & (16) \end{array}$ 

 $\frac{1}{2}N_2 + \frac{1}{2}O_2 \leftrightarrow NO \tag{17}$ 

Acest proces, fiind unul endoterm, consumă o parte din entalpia gazelor de ardere, ceea ce implică în final o diminuare a temperaturii acestora. În plus, apariția de CO și  $NO_x$  în gazele de ardere accentuează caracterul poluant al gazelor exhaustate din instalație. Procesul de disociere este dependent de temperatură, fiind favorizat de creșterea acesteia.

Compoziția chimică a gazelor de ardere ținând cont de disociere se calculează folosind o serie de relații, reprezentând bilanțuri parțiale masice, cuprinse într-un model matematic prezentat în lucrarea [5].

Rezolvarea acestui model presupune cunoașterea constantelor de echilibru ale reacțiilor de disociere considerate, care la rândul lor se explicitează în funcție de temperatură. În final, rezultă:

- volumul gazelor de ardere;
- compoziția gazelor de ardere disociate ;
- căldura de disociere a gazelor de ardere, Q<sub>dis</sub>;
- temperatura teoretică, Θ<sub>t</sub>.

Toate aceste mărimi care sunt definitorii pentru caracterizarea procesului de combustie pot fi urmărite în dependența lor în raport și cu alte mărimi asociate arderii: coeficientul excesului de aer, utilizarea suplimentară de  $O_2$  drept comburant, etc. Aici prezintă interes evidențierea influenței temperaturii gazelor de ardere, respectiv a coeficientului excesului de aer utilizat la ardere asupra compoziției gazelor de ardere cu focalizare asupra componenților care reprezintă emisii poluante.

În mod concret aplicația se face considerând drept combustibil gazul metan. Chiar și în acest caz, relativ mai simplu, compoziția chimică de echilibru pentru gazele de ardere, ținând cont de disocierea unor componenți, se stabilește pe baza a peste douăzeci de reacții. Totuși, cele mai importate sunt cele prezentate în relațiile (12)-(17).

Rezolvarea modelului matematic constituit pe baza acestor relații a condus la o serie de rezultate din care unele sunt prezentate în figurile 5-8. În simulare temperaturile aerului și combustibilului au fost considerate 30°C. Datele prezentate corelează presiunea parțială a unor

$H_2O \leftrightarrow H_2 + \frac{1}{2}O_2$	(13)
---	------

 $H_2O \leftrightarrow OH + \frac{1}{2}H_2 \tag{14}$ 

 $H_2 \leftrightarrow 2H$  (15)

 $O_2 \leftrightarrow 2O$  (16)

 $\frac{1}{2}N_2 + \frac{1}{2}O_2 \leftrightarrow NO$  (17)

This process is endothermic and uses a part of the hot gases' enthalpy, and therefore there is a decrease of the hot gases temperature. Moreover, CO and NO<sub>x</sub> resulted in the hot gases amplify the polluting effect of the gases exhausted from the plant. The dissociation process depends on temperature, being amplified by its increasing.

Taking into account the dissociation process, the chemical composition of the hot gases can be calculated using a series of relations, partial mass balances, gathered in a mathematical model given in paper [5].

Solving this model implies knowledge of the equilibrium constants of the considered dissociation reactions, which depend on the temperature. Finally, there are obtained:

- the volume of the hot gases;

- the composition of the dissociated hot gases;

- the dissociation heat of the hot gases,  $\mathsf{Q}_{\mathsf{dis}}\,;$ 

- the theoretical temperature,  $\Theta_t$ .

All these parameters which are fundamental on characterizing the combustion process can be analyzed through their correlation to other parameters associated to combustion: coefficient of excess air, use of supplemental oxygen etc. It is important to emphasize the influence of the temperature of the hot gases, and of the coefficient of excess air, respectively, on the composition of the hot gases, underlining the components which represent polluting emissions.

Practically, the application uses methane gas as fuel. Even in this case, which is simpler, the equilibrium chemical composition of the dissociated hot gases is set using more than 20 relations. However, the most important relations are those presented in relations (12)-(17).

The solving of mathematical model based on these relations lead to a series of results, some of them being presented in figures 5-8. In simulation, the temperatures of air and fuel was considered  $30^{\circ}$ C. The given data correlate partial pressure of some components of the hot gases with the theoretical temperature,  $\Theta_t$ . It is emphasized that volumetric fractions (equivalent through partial pressures p) for CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O and CO increase with the increase of  $\Theta_t$ . For NO the correlation is inversely.

The variation of the temperature of the hot gases (for a given fuel) is generated by the values of the coefficient of air in excess. At a higher excess of air, temperature  $\Theta_t$  is lower.

The increase of  $\Theta_t$  with approximately 100K, as a result of increasing the coefficient of air

D. Radu, A. David, Z. Ghizdăveţ / Influenţa unor parametri termotehnici asupra debitului şi compoziţiei gazelor calde evacuate din instalaţiile de clincherizare



Fig. 5 - Influența temperaturii teoretice asupra presiunii parțiale a CO / The influence of the theoretical temperature on the partial pressure of CO.



Fig. 6 - Influența temperaturii teoretice asupra presiunii parțiale a  $CO_2$  / The influence of the theoretical temperature on the partial pressure of  $CO_2$ 

componenți ai gazelor de ardere în funcție de temperatura  $\Theta_t$ . Se relevă că fracțiile volumetrice (echivalente prin presiunile parțiale p) pentru CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O şi CO înregistrează o creștere pe măsură ce  $\Theta_t$  este mai mare. Pentru NO dependența este în sens invers.

Variația temperaturii gazelor de ardere (pentru un combustibil dat) este generată de valorile coeficientului excesului de aer. La un exces mai mare de aer, temperatura  $\Theta_t$  este mai mică.

Creșterea temperaturii  $\Theta_t$  cu circa 100K, ca urmare a modificării coeficientului excesului de aer de la 1 la 1,12 determină modificări mici ale conținutului de CO<sub>2</sub> (8,2-8,5%) și moderate (16,7-18,2%) pentru vaporii de apă.

Pentru componenții CO și NO variațiile sunt mai importante, pentru  $\Theta_t$ =2120-2220K. Astfel, se înregistrează modificări de trei, respectiv două ori a presiunilor parțiale pentru CO și NO. Cu toate acestea valorile procentuale ale acestor componenți în gazele de ardere se situează sub 1%, fiind sensibil mai mic în gazele calde evacuate din instalație. Rezultă că în cazul gazului metan, dar și a altor combustibili (inclusiv alternativi) arși în instalația de clincherizare nu se generează probleme de poluare a mediului datorită emisiilor gazoase [6].



Fig. 7 - Influența temperaturii teoretice asupra presiunii parțiale a H<sub>2</sub>O / The influence of the theoretical temperature on the partial pressure of H<sub>2</sub>O.



Fig. 8 - Influența temperaturii teoretice asupra presiunii parțiale a NO / The influence of the theoretical temperature on the partial pressure of NO.

in excess from 1 to 1.12, determines slight changes of the  $CO_2$  content (8.2-8.5%), and moderate (16.7-18.2%) changes of the water vapors content.

For CO and NO the variations are more important, for  $\Theta_t$ =2120-2220K. Thus, the partial pressures of CO and NO increase three, and two times, respectively. Anyway, the percentages of these two components in the hot gases are under 1%, and much lower in the total gases exhausted from the plant. Therefore, for methane gas and other fuels burned in the clinkering plant as well (including alternative fuels), there are no issues regarding the pollution of the environment with gaseous emissions [6].

#### 4. Conclusions

In this paper, it was emphasized the influence of some thermo-technological parameters (absolute productivity, theoretical temperature, coefficient of excess air, dissociation degree of some gaseous components) on the combustion process, and therefore on the flow and chemical composition of the hot gases

At the same time it is underlined the way

#### 4. Concluzii

În această lucrare se evidențiază influența unor parametri termo-tehnologici (productivitatea absolută, temperatura teoretică, coeficientul excesului de aer, gradul de disociere al unor componenți gazoși) asupra procesului de combustie, implicit asupra debitului și compoziției chimice a gazelor de ardere.

Se relevă totodată modul în care parametrii considerati influentează procesul de combustie, respectiv ponderea volumetrică a unor emisii gazoase. Rezultatele indică faptul că în instalațiile de clincherizare (relativ) moderne arderea combustibililor nu afectează în mod pregnant mediul înconjurător, deoarece numai o treime din volumul total de CO2 exhaustat în atmosferă provine din combustie, în timp ce un volum semnificativ mai mare (aproximativ dublu) de CO<sub>2</sub> este generat în urma descompunerii materiilor prime.

#### REFERENCES

 D. Radu, Z. Ghizdăveţ, and A. David, Comparative evaluation criteria for thermo-chemical potential of fuels. Implications în the cement industry, Romanian Journal of Materials, 2009, **39** (4), 326. that the considered parameters influence the combustion process, and the volume share of some gaseous emissions, respectively. The results show that in (relatively) modern clinkering plants the combustion of fuels does not affect the environment in an important way, as only a third of the total volume of  $CO_2$  exhausted into the atmosphere derives from the combustion, while a significantly higher volume of  $CO_2$  is generated from the decarbonation of the raw meal.

2. xxx, The catalog of Onoda Company, 1990.

- 3. G.Locher, Mathematical models for the cement clinker burning process, ZKG International, 2002, (7), 25.
- Z. Ghizdăveţ, and D.Radu, Methods of mathematical modeling applied to the cement industry, MatrixRom Publishing House, Bucharest, 2008.
- 5. I.Teoreanu, Termo-technological installations, Technical Publishing House, Bucharest, 1979.
- G.Niculae, Wastes co-incineration in the clinker kilns at Carpatcement Holding – impact on emissions and on clinker quality, Romanian Journal of Materials, 2006, 36, (1), 42.

#### 

#### MANIFESTĂRI ȘTIINȚIFICE / SCIENTIFIC EVENTS

### THE INTERNATIONAL CONFERENCE ON FUTURE CONCRETE

#### November 1-3, 2010, DOHA, QATAR

Advanced Construction Technology Services (ACTS) announced the international conference on Future Concrete, which will take place in Doha, Qatar on November 1-3, 2010

The Event will present opportunities to the Middle Eastern construction companies to meet together and with international experts in various fields, to follow up the most recent developments in Concrete Technology.

Attendees will be exposed to latest advances and breakthrough in concrete technology, the latest information about the Green Concrete Competition, and to papers in the following topics:

- Concrete of the 21 century
- Innovative construction materials and practices
- Serviceability and Sustainability
- Environmentally Responsible Construction
- Green Concrete

Contact: http://www.actsconferences.com/index.html