

# Formazione e tecniche per il controllo dell'anidride solforosa e di altri composti solforati nei sistemi di forni per cemento

## PREMESSA

Questo rapporto analizza i fattori chimici e fisici che regolano la generazione di anidride solforosa ( $\text{SO}_2$ ), la sua trasformazione in altri composti di zolfo e la rimozione degli ossidi di zolfo all'interno del sistema del forno per cemento. Lo zolfo nei forni per cemento proviene sia dall'alimentazione del forno che dal combustibile del forno. La forma dello zolfo è determinata dalla posizione in cui avviene la generazione di  $\text{SO}_2$  nella zona del forno. Lo zolfo presente nel combustibile viene ossidato nella zona di combustione o nel calcinatore e viene facilmente rimosso dalla calce reattiva presente nel forno. Lo zolfo alimentato nel forno può assumere diverse forme, come zolfo elementare, composti organici di zolfo, solfuri (solfuri semplici o polisolfuri, come le piriti) o solfati. Quando è presente sotto forma di solfato, di solito non si trasforma in  $\text{SO}_2$ , ma lascia il sistema del forno con il clinker. Quando è presente in una qualsiasi delle altre forme, può essere ossidato a  $\text{SO}_2$ . Sono state valutate diverse tecniche di controllo, tra cui la rimozione intrinseca di  $\text{SO}_2$  nei forni rotanti, la rimozione intrinseca di  $\text{SO}_2$  mediante mulini grezzi in linea, modifiche al processo, iniezione di reagenti secchi, iniezione di farina calda, assorbimento nella torre di condizionamento dei gas e scrubber  $\text{SO}_2$  a umido.

## INTRODUZIONE

Questa presentazione esamina i fattori chimici e fisici che influenzano la generazione di anidride solforosa ( $\text{SO}_2$ ), la sua trasformazione in altri composti di zolfo e la rimozione degli ossidi di zolfo all'interno del sistema dei forni per cemento Portland. Lo zolfo nei forni per cemento proviene sia dall'alimentazione del forno che dal combustibile utilizzato. La forma dello zolfo è determinata nella zona in cui si verifica la generazione di  $\text{SO}_2$ .

Lo zolfo presente nel combustibile viene ossidato nella zona di combustione o nel calcinatore e viene facilmente rimosso dalla calce reattiva presente nel forno. Lo zolfo introdotto nel forno può assumere diverse forme, come zolfo elementare, composti organici dello zolfo, solfuri (solfuri semplici o polisolfuri, come le piriti) o solfati. Quando si trova sotto forma di solfato, di solito non si trasforma in  $\text{SO}_2$ , ma piuttosto lascia il sistema del forno con il clinker. Quando si presenta in una delle altre forme, viene ossidato a  $\text{SO}_2$ , generalmente nell'intervallo di temperatura di 300-600 °C.

Nel caso specifico della linea di cottura di Ragusa, aumentando la temperatura dei cicloni in uscita dalla torre di preriscaldamento, si osserva una riduzione della formazione di  $\text{SO}_2$  al camino. Tuttavia, va notato che superare la temperatura di uscita di 330 °C potrebbe risultare controproducente dal punto di vista dei consumi specifici, che aumenterebbero:

1. Nella zona di combustione,  $\text{SO}_2$  e solfati alcalini sono le forme più stabili; I solfati alcalini di solito rimangono con il clinker nella zona di cottura zone,
2. Nella zona di transizione superiore, i solfati diventano relativamente più stabili
3. La zona di calcinazione ha condizioni ottimali per la cattura di  $\text{SO}_2$
4. Nelle zone di preriscaldamento e essiccazione, la cattura di  $\text{SO}_2$  è più lenta
5. I mulini della macinazione della farina da cemento in linea, per la loro bassa temperatura di esercizio, sono spesso usati come scrubber di  $\text{SO}_2$  altamente efficienti per l'abbondanza del calcare e delle grandi superfici di contatto tra gas e polvere di calcare generata dalla stessa macinazione.
6. Di solito ci sarà anche una certa rimozione di  $\text{SO}_2$  da parte della torre di condizionamento dei gas provenienti dal forno, mentre il resto viene emesso nell'atmosfera.

Sebbene la cattura di SO<sub>2</sub> da parte della calce diventi sempre più favorevole al diminuire della temperatura, la velocità della reazione diminuisce. È il risultato di questi due fattori opposti che determina quanto dell'SO<sub>2</sub> viene effettivamente catturato all'interno del processo. Altrettanto importante per la reazione di cattura è la natura del materiale di lavaggio: l'idrato di calcio è molto più efficiente del calcare. I dati della letteratura rivelano che i forni a preriscaldatore e calcinatore generalmente emettono meno SO<sub>2</sub> rispetto ai forni lunghi a causa dell'interazione più intima tra l'alimentazione e il gas nella linea di cottura. Questa interazione è inoltre più efficiente dal punto di vista energetico, grazie all'equipaggiamento con preriscaldatore a sospensione. Un altro fattore importante è l'eccesso di ossigeno (O<sub>2</sub>). Basse quantità di O<sub>2</sub>, come nell'aria di combustione, sono spesso correlate con elevate emissioni di SO<sub>2</sub>. Viene anche discusso l'effetto del rapporto alcali/zolfo sulla circolazione dello zolfo e, quindi, sulle emissioni e sulla cuocibilità (o sulla facilità di formazione del silicato tricalcico) dell'alimentazione del forno. Questi parametri giocano un ruolo importante, poiché una miscela più facile da cuocere si tradurrà in una minore volatilità dello zolfo dal clinker. Il cloro si combina chimicamente con gli alcali, i quali potrebbero favorire la riduzione della circolazione dello zolfo. Molte delle conclusioni presentate nella relazione sono state formulate o rafforzate da esperienze in impianti di produzione di cemento operativi che attualmente gestiscono problemi di emissioni di SO<sub>2</sub>. Le tecniche di controllo delle emissioni di SO<sub>2</sub> rientrano in tre grandi categorie: rimozione tipica da parte del processo, modifiche del processo e tecnologie di lavaggio dell'SO<sub>2</sub>. I sistemi di macinazione ed essiccazione delle materie prime che utilizzano tutti o parte dei gas del forno per l'essiccazione effettuano una sostanziale rimozione di SO<sub>2</sub> a causa della natura stessa del processo. Le modifiche nella conduzione del processo possono ridurre la quantità di SO<sub>2</sub> generata, mentre le tecnologie di lavaggio catturano il SO<sub>2</sub> dopo che è stato generato. A titolo di esempio, l'abbassamento della temperatura alla base della torre di condizionamento nello stabilimento di Ragusa favorisce in modo evidente la diminuzione di SO<sub>2</sub> nei gas emessi dal camino. Con l'interazione tra le materie prime e il gas del forno, si genera una rimozione di SO<sub>2</sub> compresa tra il 40% e il 99% dello zolfo immesso nel sistema. La letteratura suggerisce che il 50% - 70% della SO<sub>2</sub> rimanente sarà rimosso dai gas di scarico quando passa attraverso il mulino del crudo. Alcuni forni possono potenzialmente ridurre la quantità di SO<sub>2</sub> generata attraverso modifiche al processo di produzione, come cambi di apparecchiature, modifica delle procedure operative e/o cambi di materie prime o combustibili. Le modifiche alle apparecchiature che possono ridurre le emissioni di SO<sub>2</sub> per alcuni sistemi di forni includono l'installazione di un sistema di bruciatori che consente una migliore efficienza della combustione del combustibile e/o evita l'impatto della fiamma sulle materie prime. Un'ulteriore modifica per ridurre le emissioni di SO<sub>2</sub> per alcuni forni con una torre di preriscaldatore multistadio è una migliore distribuzione dell'alimentazione della farina per distribuire meglio il flusso nel condotto e migliorare pertanto la superficie di contatto tra il materiale e i gas tra i due cicloni degli stadi inferiori. Le modifiche operative che possono ridurre le emissioni di SO<sub>2</sub> includono una disposizione appropriata dei bruciatori per fornire l'O<sub>2</sub> necessario per una combustione efficiente e l'orientamento della fiamma. Va notato che le condizioni ossidanti nella zona di combustione che limitano le emissioni di SO<sub>2</sub> sono favorevoli alla generazione di ossidi di azoto (NO<sub>x</sub>) nel forno rotante. La sostituzione delle materie prime può ridurre le emissioni di anidride solforosa. Se una materia prima contiene solfuro di zolfo, zolfo organico o carbonio, la sostituzione con un'altra materia prima che non contiene questi composti riduce le emissioni di SO<sub>2</sub>. Ad esempio, l'argilla proveniente da Scicli, analizzata attraverso campioni prelevati allo scarico dei cicloni, mostra una significativa quantità di solfuri. Se un singolo componente della materia prima contiene minerali contenenti solfuro, la sua sostituzione può ridurre al minimo le emissioni di SO<sub>2</sub> nella maggior parte dei casi. Se un singolo componente della materia prima contiene carbonio responsabile della decomposizione dei solfati in SO<sub>2</sub>, la sua sostituzione può ridurre sostanzialmente le emissioni di SO<sub>2</sub>. Infine, se lo zolfo (e il cloruro) sono presenti non in equilibrio con il rapporto stechiometrico rispetto agli alcali, riducendo l'input di zolfo (e/o cloruro) al sistema o aumentando l'input alcalino nel sistema si può ridurre le emissioni di SO<sub>2</sub>. Tuttavia, la sostituzione di una materia prima con un'altra potrebbe non essere economicamente fattibile e l'aumento dell'apporto alcalino potrebbe non essere possibile a causa dei limiti di qualità del prodotto per la concentrazione totale di alcali

nel cemento. Le tecnologie di lavaggio per catturare l' $\text{SO}_2$  dopo la generazione nella linea di cottura possono essere suddivise in quattro classi: iniezione di reagenti secchi, iniezione di farina calda, assorbitore di spray dryer a calce/calcare e scrubber a umido. L'efficienza complessiva di cattura dello zolfo dipende dal tipo di assorbente iniettato, dalla temperatura della zona di iniezione, dalla finezza dell'assorbente e dal tempo di permanenza. Un esempio di sistema di reagenti secchi è l'aggiunta di idrossido di calcio ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) all'alimentazione del forno o la sua iniezione nel condotto ascendente tra i due cicloni superiori di un preriscaldatore. L'efficienza di rimozione per un sistema di reagenti secchi è compresa tra il 20% e l'85% dell' $\text{SO}_2$  nei gas di scarico. Un sistema di iniezione di farina calda utilizza materiale calcinato dal sistema del forno come fonte di calce ( $\text{CaO}$ ) per l'assorbimento di  $\text{SO}_2$ . I forni che utilizzano questi sistemi hanno dimostrato una riduzione di  $\text{SO}_2$  nell'intervallo 0% - 30%. Un sistema di essiccazione a spruzzo di calce/calcare o l'iniezione di una soluzione di calce o calcare nella torre di condizionamento del preriscaldatore porta a un'efficienza di rimozione di  $\text{SO}_2$  compresa tra il 50% e il 90%.

## PARTE I. INTRODUZIONE AI MECCANISMI DI FORMAZIONE DELL'ANIDRIDE SOLFOROSA

Lo zolfo nei forni per cemento proviene dall'alimentazione della farina al forno e dal combustibile del forno. La forma dello zolfo presente nell'alimentazione del forno determina la zona nel forno in cui si verificherà la generazione di anidride solforosa ( $\text{SO}_2$ ). Questo rapporto esamina i fattori chimici e fisici che regolano la generazione di  $\text{SO}_2$ , la sua trasformazione in altri composti di zolfo e la rimozione degli ossidi di zolfo all'interno dei sistemi dei forni per cemento. Inoltre, fornisce indicazioni sui principi che regolano la formazione dello zolfo e alcune delle misure che possono essere adottate per ridurre le emissioni.

Nella Parte II di questo rapporto, intitolata "Tecnologie di controllo dell'anidride solforosa", vengono esaminate le tecniche di controllo e vengono identificate e descritte le tecnologie applicabili ai forni per cemento Portland. Per descrivere accuratamente i principi di formazione, trasformazione e rimozione di  $\text{SO}_2$ , lo studio è suddiviso nelle seguenti sezioni:

*Parte I: Meccanismi di formazione dell'anidride solforosa:*

- Il cemento Portland e il suo processo di produzione
- Forme di zolfo nel sistema del forno per cemento
- Emissione di zolfo

*Parte II: Tecnologie di controllo dell'anidride solforosa:*

- Potenziali tecniche di controllo dell' $\text{SO}_2$
- Valutazione delle tecniche di controllo dell' $\text{SO}_2$  applicabili ai forni per cemento

Questo approccio suddiviso offre una struttura chiara e organizzata per affrontare in dettaglio i diversi aspetti del processo, dalla formazione dell'anidride solforosa alle possibili soluzioni di controllo delle emissioni.

## IL CEMENTO PORTLAND E IL SUO PROCESSO PRODUTTIVO

Sebbene le parole "cemento" e "calcestruzzo" siano comunemente usate in modo intercambiabile, il cemento Portland è effettivamente uno degli ingredienti che compongono il calcestruzzo. Il calcestruzzo, un ampiamente utilizzato materiale da costruzione, è costituito da una miscela che include circa il 10-20% di cemento, unito a ghiaia, sabbia e acqua. Inoltre, nelle moderne miscele di calcestruzzo, possono essere impiegati altri materiali come additivi chimici o minerali, tra cui ceneri volanti, scorie d'altoforno o fumi di silice. L'acqua induce l'idratazione del cemento, che si solidifica in una massa solida e duratura. La resistenza alla compressione del calcestruzzo dipende principalmente dal rapporto acqua-cemento della miscela. Maggiore è la quantità di cemento e minore è il contenuto di acqua della miscela, maggiore sarà la resistenza alla compressione, a condizione che la miscela mantenga una fluidità adeguata.

Il cemento Portland è ottenuto da una miscela di materie prime naturali. Tipicamente, l'80% della miscela grezza è costituito da calcare, che fornisce calcio sotto forma di carbonato di calcio ( $\text{CaCO}_3$ ). Le restanti materie prime possono includere scisto, argilla e/o sabbia come fonti di silice, insieme a piccole quantità di allumina e ferro. In alcuni impianti di produzione, vengono utilizzati sottoprodotti industriali come ceneri volanti e scorie d'acciaio per

aumentare la disponibilità di materiali.

Il processo di produzione del cemento avviene esclusivamente in forni rotativi negli Stati Uniti, in Europa e in altre nazioni sviluppate. I moderni forni rotativi per cemento sono cilindri in acciaio rotanti rivestiti con materiale refrattario, con lunghezze comprese tra 50 e oltre 200 metri e diametri da 3 a 7,5 metri. La miscela di materie prime, conosciuta come farina cruda, viene introdotta nell'estremità leggermente rialzata del forno. Mentre il forno ruota lentamente, la farina scende lungo la sua lunghezza verso la fiamma situata nell'estremità inferiore del forno.

L'alta temperatura della fiamma nella zona di combustione riscalda la farina fino a una temperatura di circa 1.500 °C, al fine di trasformare chimicamente il  $\text{CaCO}_3$  e minori quantità di silice, allumina e ferro contenuti nelle materie prime in grumi o sfere di materiale chiamate "clinker". Per riscaldare la farina artificiale, la fiamma è alimentata da carbone polverizzato, coke di petrolio polverizzato, gas naturale, petrolio e/o materiali riciclati bruciati per il recupero di energia.

Il clinker cade dal forno nella griglia di raffreddamento, dove l'aria immessa con dei ventilatori raffredda rapidamente il materiale, congelando così la sua struttura cristallina. L'aria riscaldata dalla griglia di raffreddamento viene utilizzata per la combustione nel forno (aria secondaria) e nella torre dei cicloni. Alcuni forni sono dotati di una tubazione che porta direttamente una parte dell'aria nel calcinatore; tale tubo viene denominato aria terziaria. Il clinker raffreddato viene stoccato nei silos e successivamente macinato con una piccola quantità di gesso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , che agisce come regolatore di presa del cemento). Vengono aggiunte altre materie prime nella macinazione al fine di variare le caratteristiche chimiche per la resistenza agli agenti atmosferici.

Un forno con precalcinatore di solito ha una serie di cicloni il cui scopo è quello di essiccare e innalzare la temperatura della farina. La precalcinazione è una zona di combustione secondaria situata nella torre di preriscaldamento. Il calore derivante dalla combustione del combustibile in questa zona completa quasi la prima reazione chimica importante. La calcinazione è la decomposizione del  $\text{CaCO}_3$  in anidride carbonica ( $\text{CO}_2$ ) e ossido di calcio ( $\text{CaO}$ ).

Come verrà discusso più dettagliatamente in seguito, gli alcali e lo zolfo vaporizzano parzialmente quando esposti alle temperature molto elevate nella zona di cottura del forno. In caso di elevato contenuto di alcali e zolfo nelle materie prime, in alcuni forni con preriscaldatore e precalcinatore possono accumulare questi materiali nel sistema del forno, in particolare nel calcinatore, creando incrostazioni da rimuovere con la pompa voma. Se questi composti non vengono rimossi dal sistema, con il clinker, possono creare accumuli o accrescimenti indesiderati nel precalcinatore. Il passaggio attraverso il preriscaldatore consente una cattura molto efficiente di questi elementi e la successiva reintroduzione nel forno.

Le materie prime vengono calcinate e inviate, all'interno dell'ambiente ossidante del forno; il  $\text{CaO}$  viene combinato con silice, allumina e ferro per formare i quattro composti principali che costituiscono il 90-95% del clinker di cemento in peso. Questi composti sono mostrati nella tabella 1 con le loro formule chimiche e le abbreviazioni dell'industria del cemento.

Tabella 1. Principali composti nel clinker di cemento Portland

NOME	FORMULA CHIMICA	ABBREVIAZIONE NELL'IDUSTRIA DEL CEMENTO
Silicato tricalcico	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	$\text{C}_3\text{S}$
Silicato bicalcico	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	$\text{C}_2\text{S}$
Alluminato tricalcico	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{C}_3\text{A}$
Alluminato ferrico tetracalcico	$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{C}_4\text{AF}$

Nella cementeria di Ragusa, i gas caldi prodotti dal forno della linea di cottura vengono impiegati per essiccare le materie prime destinate alla produzione della farina artificiale, successivamente macinata nel mulino del crudo. Questo design assicura un'interazione ravvicinata tra il flusso di gas e le materie prime

Diverse attrezzature e zone della torre di preriscaldamento possono definire un forno. In questo documento, vengono illustrate le seguenti 7 fasi:

1. **Essiccazione a temperature di vaporizzazione dell'acqua a 100°C.**
2. **Evaporazione dell'acqua di cristallizzazione.**
3. **Rilascio chimico dell'acqua combinata dai minerali argillosi a una temperatura di 550°C.**
4. **Portare le materie prime alla temperatura di calcinazione, circa 800°C.**
5. **Zona di calcinazione:** Questa è la fase in cui le materie prime subiscono il processo di calcinazione, durante il quale la CO<sub>2</sub> viene liberata dal CaCO<sub>3</sub> e dal carbonato di magnesio (MgCO<sub>3</sub>) presenti nell'alimentazione del forno. Il processo di calcinazione avviene nell'intervallo di temperatura compreso tra 800 e 850°C.
6. **Zona di transizione superiore:** Questa è la parte del forno in cui la temperatura della materia prima oscilla tra 900 e 1.250°C. Qui, viene completata la calcinazione della restante farina. Una parte del CaO reagisce con la silice, l'allumina e il ferro. Fisicamente, la zona di transizione è la porzione del forno tra la zona di calcinazione e la zona di clinkerizzazione.
7. **Zona di combustione:** La regione in cui le materie prime raggiungono una temperatura di 1.250-1.510°C è definita come la zona di clinkerizzazione. In questa fase, si verificano le fasi finali della formazione del composto del clinker, alcune delle quali sono reazioni esotermiche.

## FORME DI ZOLFO NEL SISTEMA DEI FORNI PER CEMENTO

A seconda della temperatura, del livello di ossigeno in eccesso (O<sub>2</sub>), del livello di alcali, del livello di cloruro, della presenza di monossido di carbonio (CO) e/o di altre specie riducenti, e di una serie di altri fattori di controllo, le forme di zolfo nelle diverse zone del sistema del forno per cemento possono variare considerevolmente. Il destino dello zolfo in un sistema di forni per cemento è determinato sia da considerazioni energetiche (termodinamica) che da velocità di reazione (cinetica). Alcune delle variabili sono controllabili, mentre altre potrebbero richiedere un'attenzione particolare. Questa sezione del rapporto si concentrerà sulle singole zone del sistema di piro lavorazione e sulle forme di zolfo presenti, decomposte o formate.

## MATERIE PRIME

Nelle materie prime, lo zolfo può esistere sotto forma di solfuri metallici, composti organici dello zolfo, zolfo elementare o solfati. I solfuri presenti nell'alimentazione del forno sono solitamente solfuri di ferro, principalmente pirite e marcasite (entrambi FeS<sub>2</sub>), e altri sono monosolfuri (tipicamente FeS) appartenenti al gruppo della pirrotite. Tutti questi solfuri si formano in condizioni di riduzione durante la formazione del deposito, e qualsiasi materia organica inclusa sarà simultaneamente pirolizzata. In depositi calcarei di questo tipo, un contenuto di carbonio di circa lo 0,2-0,4% può indicare la presenza di composti solforati

ridotti. Una porzione di zolfo che entra sotto forma di composti organici di zolfo o solfuri può essere trasformata in  $\text{SO}_2$ . I solfuri, come la pirite, vengono ossidati nell'intervallo di temperatura 300-600°C. I solfati più comunemente presenti nelle materie prime sono il gesso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) e l'anidrite ( $\text{CaSO}_4$ ), che sono stabili a temperature inferiori a quelle prevalenti nella zona di combustione del forno. In generale, lo zolfo che entra nel forno nelle materie prime sotto forma di solfati tenderà ad essere mantenuto all'interno del sistema dei forni. Si afferma che in quasi tutti i casi le emissioni di  $\text{SO}_2$  sono quasi indipendenti dall'apporto di zolfo del combustibile o dal ricircolo del solfato tra forno e preriscaldatore. Le emissioni di  $\text{SO}_2$  nei cementifici sembrano essere strettamente correlate esclusivamente alla quantità di solfuri nelle materie prime. Una parte dei solfuri forma  $\text{SO}_2$  durante l'ossidazione a temperature comprese tra 400-600 °C, preferibilmente nello stadio II del ciclone.

Si è scoperto che la maggior parte dello zolfo introdotto (70-95%) in un forno per cemento non viene emesso come gas, ma viene tipicamente eliminato nel processo. Indicano anche che uno dei principali fattori che influenzano l'emissione di  $\text{SO}_2$  è la quantità di solfuri e zolfo organico nell'alimentazione del forno. Per esempio un impianto con torre di preriscaldamento che ha registrato elevate emissioni di  $\text{SO}_2$ . Quando l'impianto è stato progettato e costruito, era stato previsto che l'equivalente solfato degli alcali nella miscela sarebbe stato legato e non emesso, e che circa la metà del solfato rimanente sarebbe stato legato sotto forma di solfato di calcio. Le emissioni effettive erano considerevolmente più alte del previsto, a causa della fonte piritica dello zolfo. L'impianto ha scoperto che l'idrossido di calcio era l'agente di lavaggio più efficace per rimuovere questa  $\text{SO}_2$  e che era efficace quando veniva aggiunto all'alimentazione del forno. Aggiungerlo al mulino della farina o alla torre di condizionamento era meno efficace. In nessun caso l'efficienza era alta. Si è ritenuto importante essere vicini al punto di rugiada dei gas per ottenere un'efficace cattura dello zolfo a temperature significativamente inferiori alla calcinazione. Nell'intervallo di temperatura caratteristico degli stadi superiori del preriscaldatore, il calcio è in gran parte sotto forma di carbonato di calcio. L'unica calce calcinata ( $\text{CaO}$ ) normalmente presente è quella trasportata dai gas di combustione dalle regioni più calde dei forni. Il carbonato di calcio è noto per essere un materiale di lavaggio a secco relativamente inefficiente per  $\text{SO}_2$  a temperature inferiori a circa 600 °C. La velocità della reazione è lenta, in particolare in assenza di acqua, e il tempo di ritenzione nel sistema del forno prima dell'emissione dal camino è piuttosto breve. Di conseguenza, sono possibili emissioni di  $\text{SO}_2$  molto elevate; valori di 1.400-1.700 milligrammi per metro cubo normale ( $\text{mg}/\text{Nm}^3$ ) (500-600 ppm) con picchi a 3.000  $\text{mg}/\text{Nm}^3$  (1.050 ppm) questi valori sono stati trovati in una cementeria svizzera. Lo zolfo organico e lo zolfo elementare sono meno comuni dello zolfo piritico nelle materie prime del cemento. La presenza di carbonio organico nelle materie prime è un'indicazione che i composti organici dello zolfo sono probabili. Quando sono presenti composti organici dello zolfo, essi si comportano in modo simile alle piriti, ossidandosi a basse temperature, rendendo difficile la rimozione della conseguente  $\text{SO}_2$ . Esistono alcune prove aneddotiche che suggeriscono che tali composti di zolfo possono essere ossidati a  $\text{SO}_2$  anche a temperature ancora più basse rispetto alle piriti. In sintesi, le forme di zolfo presenti nelle materie prime sono solfuri (come la pirite), solfati (come il gesso), composti organici dello zolfo e, molto raramente, zolfo elementare.

## COMBUSTIBILE

Le forme di zolfo presenti nei combustibili sono le stesse di quelle nelle materie prime: solfati, solfuri e zolfo organico. Tuttavia, la forma dello zolfo nei combustibili raramente influisce sulle emissioni di SO<sub>2</sub>, poiché i combustibili vengono bruciati nella zona di combustione del forno o nel calcinatore. L'SO<sub>2</sub> prodotto nella zona di combustione del forno può essere facilmente eliminato nella zona di calcinazione o combinato con alcali nelle zone di combustione o di transizione. Le eccezioni più significative a questa regola si verificano se:

- La combustione viene effettuata in condizioni di riducenti, (si produce un prodotto di qualità inferiore).
- La zona di cottura è eccezionalmente calda, il che può verificarsi in forni che hanno farine con cuocibilità molto dura (miscele che richiedono temperature elevate nella zona di combustione).
- Vi è un sostanziale eccesso di zolfo (+ cloro) rispetto agli alcali presenti nella farina di alimentazione del forno. (Questa situazione non si verifica normalmente a meno che non sia inevitabile, poiché ha un impatto negativo sulla qualità del clinker).

## MOLINO DEL CRUDO

Nel processo di macinazione della farina nel mulino, si generano costantemente superfici fresche di calcare (CaCO<sub>3</sub>) per una potenziale reazione con il SO<sub>2</sub>. Nei molini, l'umidità relativa è spesso elevata, e la temperatura durante la fase di macinazione scende frequentemente al di sotto dei 200°C, aumentando così l'efficienza della reazione.

Questa combinazione di condizioni è particolarmente favorevole per la rimozione del SO<sub>2</sub>, nonostante la bassa temperatura e la relativa lentezza della velocità di reazione associata a questa temperatura. Concludono che quando il forno è dotato di un mulino del crudo, si recupera una considerevole quantità di SO<sub>2</sub>. Questo viene eliminato sotto forma di bisolfito di calcio Ca(HSO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, successivamente ossidato nel forno a formare acido solforico e solfato di calcio. Si sostiene che, con eccesso di zolfo nella fase gassosa del forno, è ancora possibile ridurre le emissioni di SO<sub>2</sub> a meno di 160 mg/Nm<sup>3</sup> se i gas di scarico vengono fatti passare attraverso un'unità di essiccazione/macinazione. L'SO<sub>2</sub> reagisce con la calcite per formare CaSO<sub>4</sub>, e questa reazione viene accelerata dall'alto contenuto di vapore acqueo. Il livello di umidità dei gas potrebbe avvicinarsi al punto di rugiada nel mulino grezzo. Rose e Brentrup [1995] forniscono una misura quantitativa dell'efficienza del mulino grezzo nel lavaggio del SO<sub>2</sub>, presentata nella Tabella 2. Si ritiene che il mulino rimuova parte del biossido di azoto (NO<sub>2</sub>) dai gas e quantità significative di ammoniaca (NH<sub>3</sub>). In questo caso, il mulino grezzo ha eliminato oltre il 61% del SO<sub>2</sub>.

Table 2. Emissions as a Function of Raw Mill Operation [Rose and Brentrup, 1995]

MOLECOLA	Emissioni con Molino fermo mg/Nmc	Emissioni con molino in marcia mg/Nmc
SO <sub>2</sub>	1.465	560
NO <sub>2</sub>	2.695	2.495
NH <sub>3</sub>	80	20

## Torre di preriscaldamento

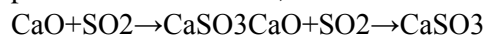
Mentre il mulino della farina è notevolmente efficace nella rimozione di SO<sub>2</sub> mediante CaCO<sub>3</sub>, la zona di preriscaldamento del forno, soprattutto nella parte a temperatura più bassa, mostra una minore efficienza. Questo fenomeno è attribuibile agli effetti combinati di bassa umidità relativa e temperatura. In questa fase, non si generano nuove superfici calcaree, e le quantità di CaO o Ca(OH)<sub>2</sub>, entrambi più efficaci del CaCO<sub>3</sub>, sono molto limitate. Una serie di test di laboratorio dimostrando che nell'intervallo di temperatura tra 400 e 500 °C, l'SO<sub>2</sub> reagisce con il CaCO<sub>3</sub> formando CaSO<sub>4</sub>. La velocità di reazione aumenta con l'aumentare della temperatura e della superficie specifica della calcite (da 1.300 a 8.200 cm<sup>2</sup>/g). La presenza di vapore acqueo migliora significativamente la reazione.

L'energia di attivazione può essere determinata dalla dipendenza dalla temperatura della costante di velocità di reazione. Risulta essere di 27,9 kcal/mol per la conversione di SO<sub>2</sub> in CaSO<sub>4</sub> in atmosfere secche, ma si riduce a 18,7 kcal/mol per un'atmosfera contenente il 2% di vapore acqueo in volume. È evidente che il vapore acqueo catalizza positivamente la reazione di SO<sub>2</sub> con il CaCO<sub>3</sub>. Tuttavia, si sottolinea che nelle fasi superiori del preriscaldatore, nell'intervallo di temperatura tra 300 e 600 °C, le condizioni di assorbimento per il SO<sub>2</sub> derivante dall'ossidazione delle pirite sono scarse, a causa della bassa temperatura e della presenza di solo carbonato di calcio come reagente.

Nonostante ciò, gli stadi superiori del preriscaldatore non devono essere considerati completamente inefficaci. Si è scoperto che il preriscaldatore ha eliminato il 70% del SO<sub>2</sub> liberato dalla pirite. Il solfito di calcio, prodotto iniziale della reazione, è stato efficacemente ossidato nel preriscaldatore e nel forno sopra i 450 °C, riducendo al minimo i livelli di SO<sub>2</sub> da questa fonte. Gli ossidi di calce o alcalini liberati appena generati rimuovono efficacemente la maggior parte del SO<sub>2</sub> che si riforma nel forno e viene riportato nuovamente al preriscaldatore.

L'efficacia della cattura è evidente dal fatto che una riduzione del rapporto tra alcali e zolfo da 1,0 a soli 0,4 ha portato a un aumento dell'8% delle emissioni di SO<sub>2</sub>. Il vantaggio dei forni a preriscaldatore e calcinatore è che il contatto tra i gas di scarico e il materiale in ingresso è molto più efficiente rispetto ai forni lunghi.

Per la rimozione di SO<sub>2</sub>, si è dimostrato che CaO dovrebbe essere più efficace di CaCO<sub>3</sub>. Ha mostrato che il SO<sub>2</sub> reagisce facilmente con gli ossidi alcalini o alcalino-terrosi in presenza di acqua per formare sali. In presenza di CaO secco, la reazione si verifica solo sopra i 300 °C nel modo seguente:



In sintesi, nella zona di preriscaldamento, i solfuri presenti nella farina vengono ossidati a SO<sub>2</sub>. Parte dell'SO<sub>2</sub> generato in questa zona e parte dell'SO<sub>2</sub> del processo di combustione saranno eliminati dal CaCO<sub>3</sub> nell'alimentazione del forno, insieme a piccole quantità di CaO libero che vengono riportate dalle zone più calde attraverso i gas di combustione.

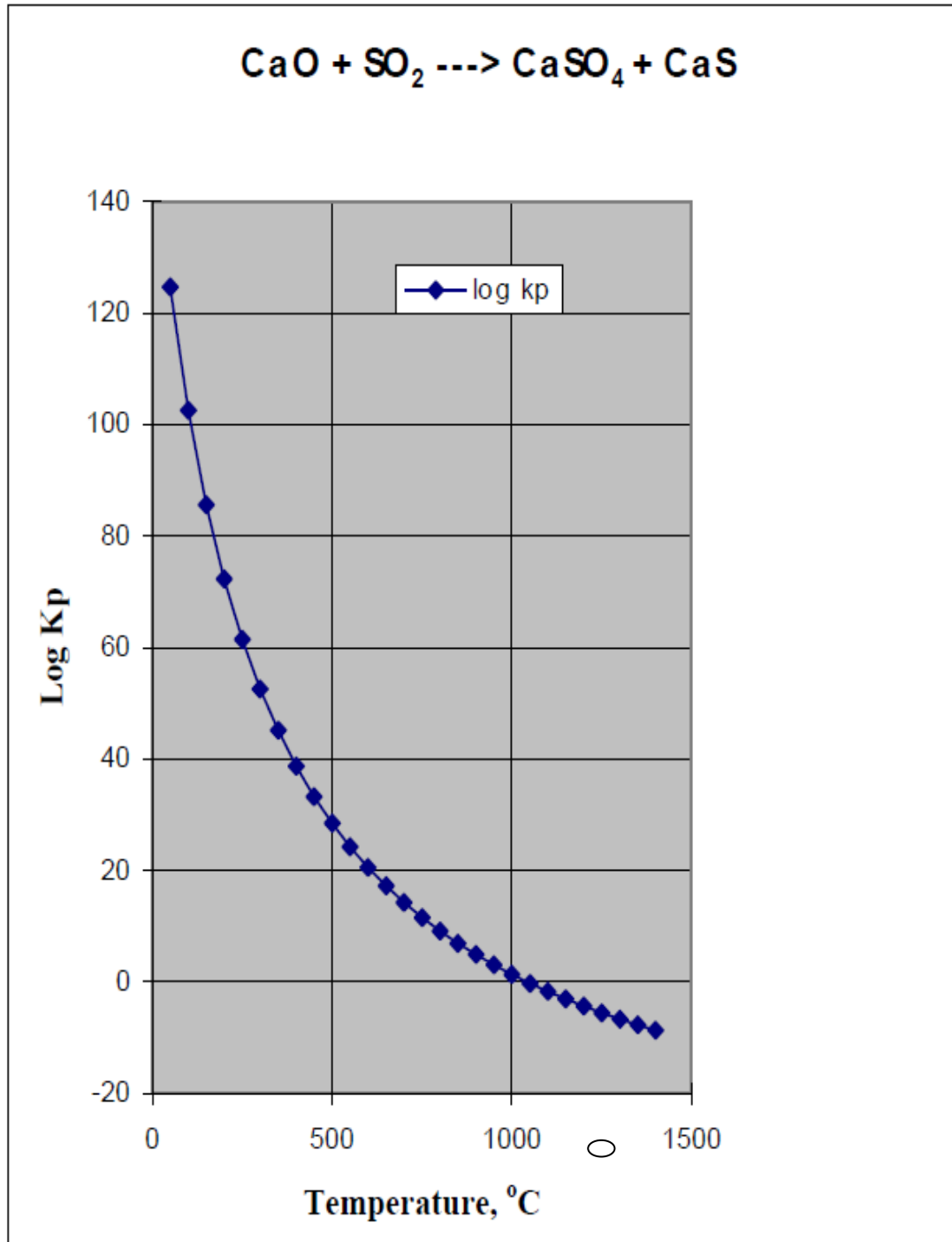
## Zona di Calcinazione

La zona di calcinazione emerge come il luogo ottimale per il recupero a secco di SO<sub>2</sub>, poiché il CaO appena generato dimostra una reattività significativa nei confronti di SO<sub>2</sub> in questa regione, caratterizzata da una velocità di reazione elevata e un favorevole equilibrio termodinamico. La reazione raggiunge l'ottima lita sia in termini di velocità che di equilibrio nell'intervallo 800-950 °C, tipico degli



stadi ciclonici del preriscaldatore inferiore. I forni di preriscaldamento e calcinazione presentano emissioni di SO<sub>2</sub> notevolmente inferiori rispetto ai forni lunghi, grazie all'intimo contatto tra i gas di uscita del forno e la farina cruda nei cicloni e nei condotti montanti. In pratica, il condotto montante e gli stadi ciclonici inferiori si comportano come letti fluidizzati. L'efficienza risultava superiore quando si utilizzava una serie ciclonica come camera di reazione piuttosto un apparato stazionario. Sono state condotte una serie di misurazioni sull'equilibrio di reazione tra calce libera e SO<sub>2</sub> per generare solfato di calcio e solfuro di calcio. Questa è la reazione favorita quando l'eccesso di O<sub>2</sub> è molto basso. I risultati sono riportati nella Figura 1.

FIGURA 1



Equilibrium constant vs. temperature for the scrubbing of SO<sub>2</sub> by CaO from Silikattechnik 9 [E. Vogel, 1958, p. 361, 449, 502]

Dove il valore di  $\log K_p$  è zero, le reazioni dirette e inverse sono ugualmente favorevoli. È evidente che sopra i 1.045 °C, il solfato di calcio tenderà a decomporsi, mentre al di sotto di questa temperatura, la reazione di cattura è più favorevole. Tuttavia, la reazione è lenta al di sotto di circa 500 °C, confermando ulteriormente che la zona di calcinazione è la posizione ottimale per la rimozione di SO<sub>2</sub>.

La decomposizione del solfato di calcio è influenzata anche dall'eccesso di ossigeno nei gas di scarico e, viceversa, dalla concentrazione di CO. Pertanto, il lavaggio di SO<sub>2</sub> nella zona di calcinazione è fortemente influenzato da questi parametri. In un forno con processo a secco, un ambiente riducente non aumenta necessariamente le emissioni di SO<sub>2</sub>, ma possono verificarsi notevoli problemi di processo a causa dei depositi di solfato all'ingresso del forno, nel condotto calcinante e nei cicloni. Un abbassamento dell'ossigeno all'ingresso del forno dal 2% all'1,0-1,5% ha comportato un aumento delle emissioni di SO<sub>2</sub> di circa 50-800 ppm. Il rapporto molare zolfo/alcali era 1,0; gli alcali erano dello 0,6% nel clinker.

Per quanto riguarda il ciclo dello zolfo e il recupero dello zolfo nella zona di calcinazione, si sottolinea che l'entità di questa fase in un'atmosfera ossidante è soggetta a un importante parametro di controllo: il tempo necessario affinché la farina passi attraverso un intervallo di temperatura ristretto, a contatto intensivo con i gas del forno rotante contenenti SO<sub>2</sub>. L'intervallo di temperatura in questione è determinato dalla composizione dell'alimentazione del forno e dalla distribuzione granulometrica delle particelle, nonché dalla pressione parziale di CO<sub>2</sub> nel gas del forno. Nel trattare i fenomeni ciclici della cattura dello zolfo e dell'evoluzione dello zolfo nei forni a preriscaldatore/calcinatore, un risultato interessante in questa fase della discussione è che il contenuto di KCl della farina è inferiore a quello calcolato e il contenuto di K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> è più alto. Ciò tenderebbe a fornire supporto al meccanismo di generazione di HCl dalla reazione di SO<sub>2</sub> e KCl in presenza di ossigeno e vapore acqueo. Questa reazione è stata confermata in laboratorio. Nella zona di calcinazione, una parte dell'SO<sub>2</sub> può essere formata dalla combustione di combustibile in un calcinatore o nella zona di calcinazione. Se la zona di calcinazione funziona in condizioni riducenti, una certa quantità di solfato di calcio può essere decomposta per dare CaO e SO<sub>2</sub>.

## ZONA ALTA DI TRANSIZIONE

La zona di transizione superiore, sebbene breve, riveste un ruolo centrale in alcune significative reazioni chimiche associate allo zolfo. Calcoli e misurazioni termodinamiche hanno dimostrato che all'aumentare della temperatura, le specie ridotte diventano più stabili e i solfuri possono persistere nel clinker. Aumentando la pressione parziale di ossigeno, i solfiti diventano più stabili (sebbene sempre meno stabili a temperature più elevate), e l'SO<sub>2</sub> continua a essere prominente nella fase di vapore. Con ulteriore aumento dell'ossigeno, si verificano stabilizzazioni dei solidi solfati, dei solfati fusi e del gas SO<sub>3</sub>. Come precedentemente dimostrato, il lavaggio di SO<sub>2</sub> da parte della calce non è più particolarmente favorevole in questa zona. Tuttavia, i solfati alcalini e i solfati alcalini/calcio sono molto stabili. L'anidride solforosa si combina con gli alcali per formare composti come solfato di potassio (K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), solfato di sodio (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), langbeinite di calcio (2CaSO<sub>4</sub> • K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) e aftitalite (3K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> • Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

Le stabilità relative di vari composti contenenti zolfo nel forno per cemento, in funzione della temperatura, sono mostrate nella Figura 2, che rappresentata come un grafico del logaritmo della pressione di vapore di decomposizione delle fasi di solfato in funzione della temperatura reciproca.

A temperature più basse (1.000 °C), l'ordine numerico delle pressioni crescenti è:

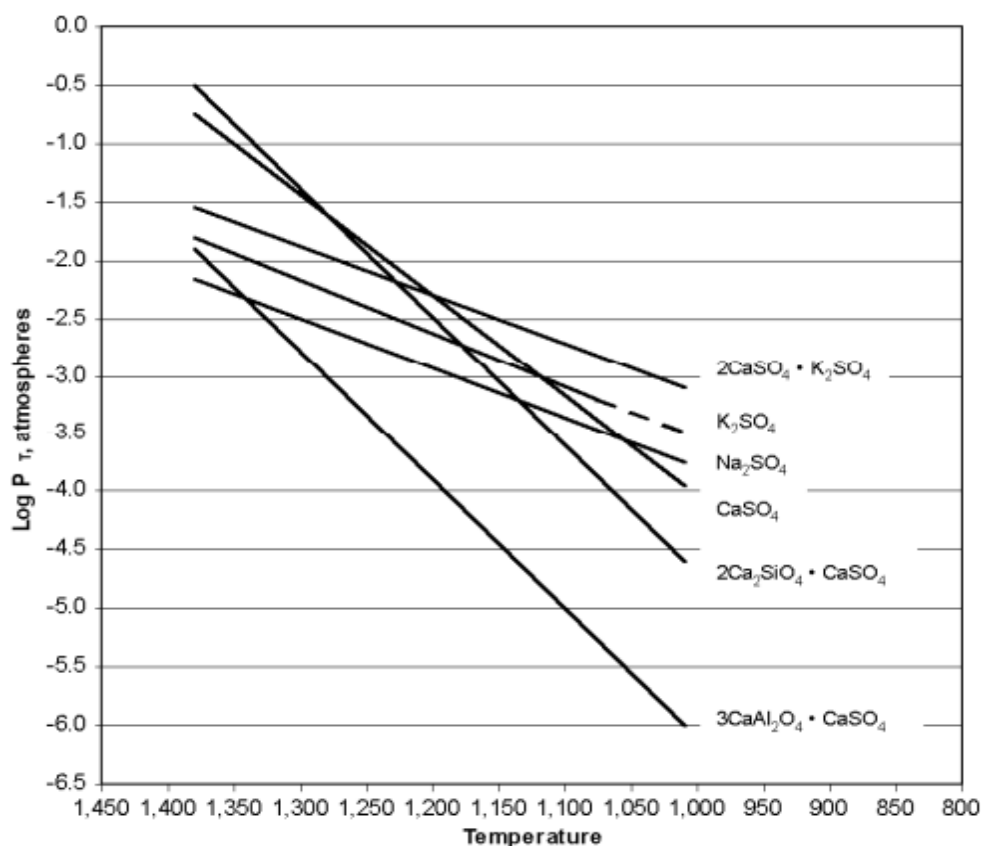


È comunque a 1400°C



All'aumentare della temperatura nella zona di transizione superiore, il solfato di calcio e lo sperrito di solfato, così come il solfoalluminato di calcio, vengono gradualmente destabilizzati rispetto alle fasi contenenti alcali

FIGURA 2



]

Come già menzionato, la reazione di decomposizione dell'anidrite può verificarsi sia nella zona di transizione superiore che nella zona di combustione, a seconda dei livelli di ossigeno in eccesso, della temperatura e della presenza di monossido di carbonio (CO). L'anidrite è stabile termodinamicamente fino a circa 1.450 °C e anche oltre, in presenza di ossigeno, poiché la dissociazione è controllata cinematicamente. In presenza di livelli di CO pari a 2.000 ppm, la decomposizione inizia sopra i 1.000 °C, con conseguente aumento significativo delle concentrazioni di SO<sub>3</sub> nello stadio IV. Il CO ha un effetto analogo sulla dissociazione dei solfati alcalini, ma a temperature più elevate. In sintesi, nella zona di transizione superiore, alcuni intermedi contenenti zolfo, come lo sperone solfato e possibilmente l'anidrite, possono decomporsi generando SO<sub>2</sub>, a seconda dei livelli di ossigeno in eccesso e della presenza di CO. Inoltre, parte dell'SO<sub>2</sub> può legarsi agli ossidi alcalini o di calcio.

## Zona di clinkerizzazione

Come suggerito in precedenza, la volatilità e la circolazione dello zolfo, così come la quantità di zolfo rimosso nel forno, sono influenzate da diverse variabili. Tra queste variabili rientra la cuocibilità della farina alimentata al forno. In caso di farina di difficile cottura, è necessario aumentare la temperatura nella zona di clinkerizzazione per completare la formazione di C3S, il che porta a una maggiore volatilizzazione di alcali e zolfo nella linea di cottura. Inoltre, a temperature superiori a 1.250 °C, la decomposizione dell'anidrite, se presente, aumenta rapidamente. Sebbene la presenza di SO<sub>2</sub> e ossigeno nel gas del forno, insieme a un breve tempo di permanenza, sopprima queste reazioni, i processi si verificano comunque.

L'importanza del livello e del tipo di alcali per la volatilità dello zolfo non può essere sottovalutata. Si sono condotte misurazioni di laboratorio e sul campo per valutare questo problema. Il contenuto di alcali e zolfo dei forni studiati è stato presentato come un equilibrio alcali-zolfo, dal quale è stato possibile calcolare il grado di conversione delle reazioni tra alcali e SO<sub>2</sub> nella fase gassosa del forno e nel ciclo interno. Circa il 74-78% degli alcali viene vaporizzato dall'alimentazione della farina nel forno con forni con torre di preriscaldamento in sospensione. Nella fase gassosa del forno, gli ossidi alcalini reagiscono con la SO<sub>2</sub> rilasciata dalla dissociazione dei solfati alcalino-terrosi e dalla combustione del combustibile, formando solfati alcalini che costituiscono la maggior parte del ciclo alcalino interno e dello zolfo.

Dalla costante di equilibrio per la decomposizione dei solfati alcalini e alcalino-terrosi, e dai test microscopici di osservazione ed estrazione, emerge che i solfati alcalini sono le fasi contenenti zolfo più stabili e lasceranno il forno con il clinker. Il contenuto di SO<sub>2</sub> dei gas di scarico dipende dal rapporto molare tra alcali e zolfo; quando gli alcali sono in eccesso, le emissioni di SO<sub>2</sub> sono estremamente basse. D'altra parte, se la fase gassosa del forno contiene un eccesso di zolfo, le emissioni di SO<sub>2</sub> aumenteranno. Esiste quasi una relazione lineare tra il rapporto alcali/SO<sub>3</sub> nella fase gassosa del forno e la percentuale di zolfo emesso come SO<sub>2</sub>.

Inoltre, sia gli alcali che lo zolfo sono più volatili quando non sono combinati come solfati alcalini. Lo zolfo in eccesso rispetto agli alcali è sempre più volatile di quello in difetto rispetto agli alcali, e gli alcali in eccesso rispetto allo zolfo sono più volatili degli alcali bilanciati dallo zolfo. Un'ulteriore conferma dell'importante interdipendenza delle volatilità alcaline e dello zolfo, e della cuocibilità dell'alimentazione del forno, studi riferiscono che i solfati alcalini circolano in gran parte non decomposti nel forno e vengono infine scaricati con il clinker.

A causa della sua decomposizione nella zona di sinterizzazione, il solfato di calcio forma un sistema di ricircolo, che a concentrazioni più elevate porta alla formazione di solfati e sali fusi. Dove ci sono pressioni parziali sufficientemente elevate di SO<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>, buona granulazione, facile cuocibilità e una fiamma corta con combustione morbida, il solfato di calcio può lasciare la zona di sinterizzazione non decomposto. Un ulteriore fattore che controlla la volatilizzazione di alcali e zolfo è il contenuto di cloruro. Chiaramente, la presenza di cloro lega il potassio come cloruro di potassio volatile (KCl). Qualsiasi potassio rimanente formerà K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, dopo il quale lo zolfo in eccesso, presumibilmente sotto forma di CaSO<sub>4</sub>, avrà una volatilità molto più elevata. La quantità di zolfo che può essere scaricata con il clinker da un impianto di forni rotanti è principalmente influenzata dalla pressione parziale di SO<sub>2</sub> nella zona di combustione.

La pressione parziale dipende dalla quantità di zolfo che entra nel forno attraverso il bruciatore principale e dalla quantità di zolfo nel ciclo tra forno e preriscaldatore. Ciò significa che, indipendentemente dal grado di solfatizzazione dei materiali in ingresso, l'emissione di SO<sub>2</sub> dall'impianto può essere modificata dal controllo del ciclo dello zolfo tra forno e preriscaldatore. Le indagini mostrano anche che anche con rapporti alcali/zolfo superiori a uno, parte dello zolfo fornito al forno viene scaricato con il gas pulito, dando luogo ad un aumento delle emissioni di SO<sub>2</sub>. La causa di questa emissione deve essere che l'incorporazione di zolfo negli alcali è impedita nel forno a causa di grandi quantità di cloruro nei gas del forno. Ciò significa che la pressione parziale di SO<sub>2</sub> nel forno deve essere aumentata se si vuole evitare un aumento delle emissioni di SO<sub>2</sub> in situazioni con cicli di cloruro elevati. Allo stesso tempo, la popolazione di atomi di ossigeno dovrebbe essere piccola per evitare le condizioni che portano alla generazione di NO<sub>x</sub>. Per fare ciò, gli autori raccomandano che i volatili del carbone vengano rilasciati in un'atmosfera povera di ossigeno. Pertanto, il getto di carbone avrà una bassa velocità dell'aria primaria e sarà riscaldato alla devolatilizzazione attraverso una penetrazione parziale

## Riassunto delle zone

Si sintetizza la formazione e l'assorbimento di SO<sub>2</sub> nelle diverse zone del forno, come illustrato nella Tabella 7. Queste reazioni riassumono, in linea di massima, le discussioni precedenti, con l'eccezione delle azioni del CO sui solfati destabilizzanti, della decomposizione termica dell'anidrite e della formazione e decomposizione di intermedi solfatati come lo sperone solfato o il solfoalluminato di calcio.

Table 7. Formation and Removal of SO<sub>2</sub> in the Various Zones of the Cement Kiln [Nielsen, 1991]

Part of plant	SO <sub>2</sub> formation	SO <sub>2</sub> absorption
Raw mill and precipitator	NA	$\text{CaCO}_3 + \text{SO}_2 \rightarrow \text{CaSO}_3 + \text{CO}_2$
Preheating zone	$\text{Sulfides} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Oxides} + \text{SO}_2$ $\text{Organic S} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_2$	$\text{CaCO}_3 + \text{SO}_2 \rightarrow \text{CaSO}_3 + \text{CO}_2$
Calcining zone	$\text{Fuel S} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_2$	$\text{CaO} + \text{SO}_2 \rightarrow \text{CaSO}_3$ $\text{CaSO}_3 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{CaSO}_4$
Burning zone	$\text{CaSO}_4 + \text{C} \rightarrow \text{SO}_2 + \text{CO}$ $\text{Fuel S} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_2$	$\text{Na}_2\text{O} + \text{SO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4$ $\text{K}_2\text{O} + \text{SO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_4$ $\text{CaO} + \text{SO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{CaSO}_4$

Una quantità limitata di SO<sub>2</sub> può anche essere assorbita nel depolveratore. Nel caso in cui si impieghi un filtro a maniche per depolverare i gas di combustione provenienti dal forno, l'efficienza può risultare leggermente superiore rispetto a quella di un precipitatore, anche se non sono reperibili documenti che supportino questa conclusione intuitiva. La rimozione del solfuro di idrogeno in questa fase è principalmente attribuibile al contatto ravvicinato tra gas e particelle, nonché all'alta umidità relativa del processo.

## Formazione di altri composti contenenti zolfo

La principale fonte di preoccupazione riguardo alla presenza di zolfo durante le operazioni nei forni da cemento è rappresentata dall'SO<sub>2</sub>, che costituisce di gran lunga il composto più stabile dello zolfo in condizioni ossidanti ad alta temperatura. Un altro ossido di zolfo di rilevanza potenziale è il triossido di zolfo (SO<sub>3</sub>), che può formarsi a partire da SO<sub>2</sub> mediante reazione con l'ossigeno. A temperature medio-basse, inferiori a circa 750°C, la reazione di SO<sub>2</sub> con l'ossigeno molecolare è favorevole dal punto di vista energetico, ma si tratta di una reazione molto lenta; il meccanismo ad alta velocità coinvolge la reazione con gli atomi di ossigeno. Di conseguenza, questa è solitamente una reazione post-combustione. Solo l'1-10% della frazione di SO<sub>2</sub> si converte in SO<sub>3</sub> nelle turbine a gas. La ragione principale per cui non si forma più SO<sub>3</sub> nei forni da cemento è legata al fatto che, sebbene la reazione sia favorevole, è estremamente lenta.

La neutralizzazione di eventuali quantità di SO<sub>3</sub> da parte di materiali alcalini come il CaO o gli ossidi alcalini eliminerà l'SO<sub>3</sub> formato dall'equilibrio, il che avrà anche l'effetto di aumentare il grado di ossidazione. Come già sottolineato, sebbene l'SO<sub>2</sub> sia la forma più stabile di zolfo alle alte temperature, i solfati sono più stabili dei solfiti a quasi tutte le temperature.

Un'altra classe di composti solforati spesso presenti nei gas di scarico dei cementifici sono i solfati di ammonio. Questo gruppo di composti, rappresentato dalla formula (NH<sub>4</sub>)<sub>x</sub>H(2-x)SO<sub>4</sub>, con x variabile tra 0,5 e 1,5, si forma normalmente dalla reazione di acqua e SO<sub>2</sub> o SO<sub>3</sub> con ammoniaca, generalmente derivata da materie prime. Questi composti sono in parte responsabili del distacco dei pennacchi visibili che si osservano provenire dalle ciminiere dei cementifici. Il valore di x, ovvero il grado di neutralizzazione dell'acido solforico, dipende dal rapporto tra SO<sub>3</sub> e ammoniaca nell'effluente. Le

emissioni di SO<sub>3</sub>, acido solforico e solfati di ammonio dipendono da molti degli stessi fattori che influenzano le emissioni di SO<sub>2</sub>. I primi due composti sono acidi forti, quindi è essenziale garantire che i materiali alcalini reagiscano prontamente con essi quando entrano in contatto. La difficoltà nel garantire il contatto con la nebbia di acido solforico risiede nel fatto che si tratta di una nebbia, non di un gas, e quindi il processo di lavaggio dipende dal contatto da particella a particella con un agente di lavaggio alcalino. Questo tipo di contatto è difficile da ottenere nel flusso dei fumi. La prova di ciò si riscontra nell'osservazione che l'attacco acido ha danneggiato le ciminiere a valle degli scrubber umidi. I sali di ammonio di solito si formano in particelle aerosol di dimensioni molto ridotte, nell'intervallo delle dimensioni della luce visibile (0,3-0,7 µm). Una concentrazione relativamente bassa di tali particelle può causare un'apprezzabile opacità al di sopra della ciminiera. In casi estremi, il riscaldamento dell'effluente potrebbe essere efficace nel ridurre l'umidità relativa, consentendo al pennacchio di disperdersi prima di raggiungere il punto di condensazione.

### Riduzione delle specie di zolfo

Altri composti solforati che suscitano preoccupazione e che possono essere presenti nei gas di scarico dei cementifici sono le specie ridotte derivanti dai composti organici solforati delle materie prime, espulsi durante le fasi a bassa temperatura (<500 °C) del forno o in condizioni riducenti durante la combustione. Questi composti sono agenti riducenti così potenti che normalmente non sopravviverebbero se lo zolfo fosse derivato dal combustibile; pertanto, la loro eliminazione richiede di solito la sostituzione del componente che li genera nella farina artificiale. Se il componente incriminato può essere introdotto nel sistema di pirolisi a una temperatura più elevata, potrebbe essere possibile convertire lo zolfo in SO<sub>2</sub>. Come già suggerito in precedenza, alcuni dei principali fattori che contribuiscono alle emissioni di SO<sub>2</sub> includono il contenuto di specie di zolfo ridotte nell'alimentazione del forno e l'efficienza limitata dei sistemi di lavaggio di alcuni forni. Anche le condizioni locali di riduzione nel forno o la mancanza di un intimo contatto tra i gas di scarico e l'alimentazione possono contribuire alle emissioni di SO<sub>2</sub>. Inoltre, l'ossidazione dei solfuri a SO<sub>2</sub> può avvenire a temperature talmente basse da rendere inadeguata la rimozione da parte del calcare presente.

## VALUTAZIONE DELLE TECNOLOGIE DI CONTROLLO DELL'ANIDRIDE SOLFOROSA APPLICABILI AI FORNI PER CEMENTO

Sebbene il passaggio a un combustibile con una concentrazione di zolfo inferiore sia spesso utilizzato per ridurre le emissioni di SO<sub>2</sub> nelle centrali termiche, questo metodo non è generalmente altrettanto efficace nel ridurre le emissioni di SO<sub>2</sub> dai sistemi di produzione delle linee cottura per la produzione del clinker. Come presentato in precedenza, le emissioni di SO<sub>2</sub> dai forni per cemento Portland sono quasi indipendenti dallo zolfo del combustibile o dal ricircolo del solfato tra il forno e il preriscaldatore. Piuttosto, le emissioni di SO<sub>2</sub> dei forni per cemento dipendono da altri parametri:

Gli impianti di produzione del clinker e i sistemi di essiccazione e macinazione delle materie prime nei cementifici di Portland trattano grandi quantità (centinaia di tonnellate all'ora) di calcare polverizzato e calce. La rimozione è intrinseca di SO<sub>2</sub> nei sistemi di pirolavorazione che producono clinker di cemento. Come descritto in precedenza in questa relazione, l'SO<sub>2</sub> viene efficacemente lavato dalla calce a 800-950 °C, con la maggior parte dei forni che hanno ampie zone con queste condizioni. I forni da cemento hanno grandi quantità di calcare polverizzato e calce di nuova creazione, altamente reattiva, presente in continuo nel sistema della torre di preriscaldamento. Le condizioni adatte per un efficiente lavaggio della SO<sub>2</sub> esistono intrinsecamente nei sistemi di forni per cemento. In effetti, si potrebbe descrivere una linea di produzione di clinker di cemento come un enorme sistema di lavaggio a secco di calcare/calce SO<sub>2</sub> con un rapporto stechiometrico tra reagente e SO<sub>2</sub> che, nella maggior parte dei casi, è maggiore di 100 a 1. Da questi ricercatori, l'efficienza intrinseca di rimozione dell'SO<sub>2</sub> nei sistemi di forni di preriscaldamento varia da un minimo del 38% a un massimo del 98,8%. La gamma di efficienze di rimozione intrinseche è ampia perché i tipi di forno variano, l'equilibrio chimico tra zolfo e alcali nelle materie prime varia sostanzialmente e la forma chimica dello zolfo nelle materie prime può variare in modo significativo.

Rimozione intrinseca di SO<sub>2</sub> da parte di mulini del crudo in linea. Molti impianti di produzione di cemento utilizzano un mulino in linea per essiccare e macinare le materie prime. Un mulino in linea utilizza tutti o gran parte dei gas di

scarico della linea di cottura per fornire energia per essiccare le materie prime. La combinazione di elevate concentrazioni di umidità del flusso di gas e superfici calcaree di nuova creazione, costantemente prodotte dalla macinazione continua, crea condizioni favorevoli per l'adsorbimento di SO<sub>2</sub> da parte di CaCO<sub>3</sub>.

Concentrazione di ossigeno nella zona di combustione. Come notato in precedenza in questo articolo, la concentrazione di O<sub>2</sub> e, soprattutto, la concentrazione di CO, hanno una forte influenza sulla stabilità degli alcali e dei solfati di calcio nella zona di combustione. Concentrazioni più elevate di ossigeno tendono a stabilizzare i solfati. Se esistono condizioni ossidanti alle alte temperature (1.450 °C) che si trovano nelle zone di combustione dei forni da cemento, lo zolfo tenderà ad essere trattenuto nel clinker come solfati alcalini, solfato di calcio o solfati combinati calcio/alcali piuttosto che essere emesso come SO<sub>2</sub>. Tuttavia, in presenza di tracce di CO (2.000 ppm), la decomposizione dei solfati può iniziare a temperature più basse (1.000 °C) che si tradurranno in un aumento delle concentrazioni di SO<sub>2</sub>. In precedenza è stato sottolineato che il CO è un agente riducente efficiente per riconvertire i solfati in SO<sub>2</sub> e che l'effetto del CO sulla stabilità del solfato di calcio è molto più forte di quello del solo ossigeno. Le condizioni ossidanti nella zona di combustione di un forno che produce clinker di cemento sono una condizione necessaria per la produzione di clinker di qualità, sebbene possano esistere condizioni di riduzione transitorie. Di conseguenza, garantire l'esistenza di condizioni ossidanti nella zona di combustione, che migliorano anche la qualità del clinker, ridurrà al minimo le emissioni di SO<sub>2</sub>. Garantire condizioni di ossidazione nella zona di combustione richiede un'adeguata preparazione del combustibile solido e un'adeguata modellazione e controllo della fiamma. Questa tecnologia è oggi ampiamente praticata nel settore. Per alcuni impianti, potrebbe essere necessario un ammodernamento del sistema di combustione del combustibile per garantire l'ossidazione. Le condizioni sono continuamente mantenute nella zona di combustione. Inoltre, sono essenziali analizzatori di gas O<sub>2</sub> e CO, SO<sub>2</sub> affidabili e accurati all'uscita del forno. Si raccomandano analizzatori di monossido di carbonio in fase gassosa che misurano nell'intervallo di concentrazione parti per milione (ppm) (ad es. 0-5.000 ppmv CO). Il controllo della concentrazione di O<sub>2</sub> e CO, SO<sub>2</sub> nella zona di combustione è una tecnica di controllo applicabile a tutti i forni rotativi che producono clinker di cemento. È particolarmente applicabile ai forni di processo a umido e a secco lunghi. Con i forni di preriscaldamento e preriscaldatore/calcinatore, l'SO<sub>2</sub> generato nella zona di combustione sarà normalmente lavato in modo efficiente dall'intimo contatto dei gas di scarico del forno con la calce appena creata negli stadi di preriscaldamento inferiori. Tuttavia, va notato che le condizioni ossidanti nella zona di combustione sono favorevoli per una maggiore generazione di NO<sub>x</sub> in qualsiasi forno rotante.

Evitare l'impatto della fiamma. Come notato in precedenza, l'ossigeno svolge un ruolo nel controllo della SO<sub>2</sub>, ma la dipendenza è più debole di quanto si potrebbe immaginare. L'effetto del CO è molto più forte. Il CO è un potente agente riducente per CaSO<sub>4</sub> alle temperature di interesse in un sistema di forni per cemento (1.300-2.100 °C). In aria con temperature superiori a 1.700 °C, CaSO<sub>4</sub> tenderà a decomporsi in SO<sub>2</sub> e CaO. Con lo 0,1% di O<sub>2</sub>, la temperatura alla quale CaSO<sub>4</sub> si decompone si riduce di circa 200 °C. Tuttavia, l'effetto del CO sulla stabilità del CaSO<sub>4</sub> è molto più forte di quello del solo ossigeno. La letteratura suggerisce che C o CO reagisce con CaSO<sub>4</sub> per formare CaS e CO<sub>2</sub> a temperature inferiori a 1.100 °C ma che a temperature più elevate, come nella zona di combustione, si forma SO<sub>2</sub>. L'SO<sub>2</sub> osservata è principalmente il risultato della riduzione della zona di combustione e si osserva che le emissioni di SO<sub>2</sub> sono correlate con le condizioni di riduzione localizzate nella zona di combustione. "È stato riscontrato che l'impatto della fiamma nella zona calda ha avuto un effetto importante sulle emissioni di SO<sub>2</sub> dal forno"

Evitare l'impatto della fiamma sul clinker nella zona di combustione può ridurre al minimo le emissioni di SO<sub>2</sub>. Verranno generate condizioni riducenti localizzate e i solfati di clinker saranno ridotti a SO<sub>2</sub> piuttosto che rimanere nel clinker se il carburante impatta sul clinker nella zona di combustione. Queste condizioni possono verificarsi anche se la concentrazione totale di ossigeno può essere sufficiente per bruciare completamente tutto il combustibile introdotto nella zona di combustione e l'ossigeno in eccesso viene misurato all'estremità di alimentazione del forno. Inoltre, con l'impatto della fiamma sul clinker, la temperatura superficiale del clinker può diventare abbastanza alta da decomporre termicamente i sali di solfato. Garantire che l'impatto della fiamma sul clinker sia evitato richiede un'adeguata preparazione del combustibile solido e un'adeguata modellazione e controllo della fiamma. Questa tecnologia è la stessa descritta per garantire che le condizioni ossidanti siano mantenute nella zona di combustione con i seguenti punti aggiuntivi. Il posizionamento del tubo del bruciatore nel forno è fondamentale. Anche con i moderni sistemi di preparazione e combustione del combustibile, se il tubo del bruciatore viene diretto nel clinker, si possono produrre condizioni di riduzione localizzate. Inoltre, possono verificarsi condizioni di riduzione localizzate se le particelle di combustibile solido non riescono a bruciare completamente prima di cadere nel clinker. Questa

condizione può verificarsi quando le particelle di carburante sono troppo grandi o vengono iniettate nella zona di combustione a una velocità troppo bassa. La corretta combustione delle singole particelle di carburante dipende dalle caratteristiche del combustibile, come la volatilità, il grado di miscelazione aria/carburante e molti altri fattori che esulano dallo scopo di questo rapporto. Evitare l'impatto della fiamma sul clinker è una tecnica di controllo applicabile a tutti i forni rotativi che producono clinker di cemento. Per alcuni impianti, potrebbe essere necessario un ammodernamento del sistema di combustione del combustibile per garantire che le condizioni di ossidazione siano mantenute in modo continuo nella zona di combustione. Le emissioni di SO<sub>2</sub> dai forni rotativi che producono clinker di cemento in condizioni ossidanti sono quasi indipendenti dall'apporto di zolfo del combustibile. Come discusso in precedenza in questo articolo, le emissioni di SO<sub>2</sub> dai forni sono strettamente correlate alla quantità di solfuro, come la pirite, nell'alimentazione del forno e al rapporto molare tra zolfo totale e alcali totali immessi nel sistema. La concentrazione di SO<sub>2</sub> nei gas di uscita del forno dipende dal rapporto molare tra alcali e zolfo; quando gli alcali sono in eccesso, le emissioni di SO<sub>2</sub> saranno normalmente basse. Se la fase gassosa del forno contiene un eccesso di zolfo, le emissioni di SO<sub>2</sub> aumenteranno. Inoltre, l'alimentazione del forno contenente carbonio può causare direttamente emissioni di SO<sub>2</sub>. L'alimentazione del forno contenente carbonio potrebbe causare emissioni di SO<sub>2</sub> secondo la seguente reazione:



Il cementificio di RMC Pacific a Santa Cruz, in California, è costituito, tra le altre attrezzature, da un forno di preriscaldamento a quattro stadi con un calcinatore e un molino in linea. Dopo la costruzione dell'impianto, i test di conformità ambientale condotti hanno rilevato che il limite di emissioni di SO<sub>2</sub> di 73 kg all'ora non veniva rispettato. RMC ha quindi intrapreso un'indagine dettagliata sulle cause delle eccessive emissioni di SO<sub>2</sub> e sui potenziali metodi per ridurle. RMC ha condotto indagini approfondite e ha scoperto che le materie prime contenevano quantità variabili di zolfo piritico. Il calcare conteneva un po' di pirite; tuttavia, non è stato possibile estrarre selettivamente il calcare per evitare la pirite. Anche la cava di scisto è stata testata e si è scoperto che lo scisto di colore marrone chiaro aveva meno pirite dello scisto di colore grigio. Quando è stato utilizzato lo scisto tan, le emissioni di SO<sub>2</sub> sono state ridotte. Tuttavia, l'offerta di scisto marrone chiaro è diventata il fattore limitante per la durata della cava, riducendo la durata prevista della cava di nove anni. Pertanto, il cambio delle materie prime può ridurre le emissioni di SO<sub>2</sub>. Se una materia prima contiene zolfo piritico o zolfo organico, la sostituzione di un'altra materia prima che contiene meno di questi composti ridurrà le emissioni di SO<sub>2</sub>. Se l'apporto di zolfo è in eccesso molare rispetto all'apporto di alcali nel sistema, la riduzione dell'apporto di zolfo o l'aumento dell'apporto di alcali può ridurre le emissioni di SO<sub>2</sub> trattenendo più zolfo nel clinker sotto forma di solfati alcalini. Lo zolfo tenderà ad essere trattenuto nel clinker se le materie prime consentono temperature di clinkerizzazione leggermente ridotte e se la zona di combustione è controllata per raggiungere queste temperature leggermente ridotte. Infine, l'alimentazione del forno contenente carbonio può produrre condizioni riducenti che generano emissioni di SO<sub>2</sub>. La sostituzione di un componente di una materia prima per ridurre le emissioni di SO<sub>2</sub> può comportare riduzioni delle emissioni che vanno dallo 0 al 100%. Se un singolo componente della materia prima contiene minerali contenenti zolfo, la sua sostituzione eliminerà, o quasi eliminerà, le emissioni di SO<sub>2</sub> nella maggior parte dei casi. Se un singolo componente della materia prima contiene carbonio e il carbonio è responsabile della decomposizione dei solfati in SO<sub>2</sub>, la sua sostituzione può ridurre sostanzialmente le emissioni di SO<sub>2</sub>. Infine, se lo zolfo (e il cloruro) è presente in eccesso di alcali su base molare, la riduzione dell'apporto di zolfo al sistema o l'aumento dell'apporto di alcali al sistema può ridurre le emissioni di SO<sub>2</sub>. Tuttavia, la sostituzione di una materia prima con un'altra materia prima potrebbe non essere economicamente fattibile. Inoltre, l'aumento dell'apporto di alcali potrebbe non essere possibile a causa delle specifiche di qualità del prodotto cementizio sulla concentrazione totale di alcali nel cemento.



## Srubbers per Anidride Solforosa

Come già esposto in precedenza in questo articolo, la rimozione del SO<sub>2</sub> formata nella linea cottura è strettamente legata alle temperatura. A temperature elevate (>1.050°C), la rimozione risulta inefficace a causa di un equilibrio poco favorevole. Alle basse temperature (200-350°C), la reazione è eccessivamente lenta, rendendo l'iniezione di agenti alcalini poco efficace per assorbire l' SO<sub>2</sub>. Tuttavia, la reazione diventa favorevole e sufficientemente veloce nell'intervallo di temperatura compreso tra 800 e 950 °C. L'idrossido di calcio può dimostrarsi efficace anche a temperature più basse grazie alla sua elevata superficie. La temperatura ottimale per l'efficienza della cattura dello zolfo è compresa tra 800 e 900 °C. La calce idrata ad alta finezza risulta più efficiente di CaO a bassa finezza, e un tempo di permanenza più lungo è utile per massimizzare l'efficacia.

Se i gas di scarico del forno vengono raffreddati e umidificati quasi fino a saturazione, si può ottenere una rimozione molto efficiente del SO<sub>2</sub>. Tuttavia, potrebbe generarsi un fango che richiede opportune procedure di smaltimento. L'assorbimento di anidride solforosa da parte della calce idrata mostra un'efficienza molto elevata sia a basse temperature (<65°C) che ad alte temperature (>480°)]. L'efficienza massima teorica per la rimozione di SO<sub>2</sub> da parte di Ca(OH)<sub>2</sub> sarebbe a 50°C.

Per quanto riguarda l'iniezione di reagente secco, che il Ca(OH)<sub>2</sub> l'agente di lavaggio più efficace quando aggiunto direttamente all'alimentazione del forno. Aggiungerlo al mulino grezzo o alla torre di condizionamento non risultava altrettanto efficace. Tuttavia, in nessun caso l'efficienza è stata elevata. Avere i gas vicino al punto di rugiada ha migliorato l'efficacia.

L'aggiunta di calce viva o calce idrata nel condotto montante tra i due cicloni superiori può produrre un'efficienza di rimozione di SO<sub>2</sub> del 50% con un rapporto CaO/SO<sub>2</sub> di 2,5:1, mentre un'efficienza di rimozione del 70% richiedeva un rapporto di 4:1. L'introduzione di calce nella torre di condizionamento (a secco) è molto meno efficace, mostrando al massimo un'efficienza di rimozione del 20%. Il rapporto Ca/S per la calce idrata utilizzata per catturare SO<sub>2</sub> dipendeva dalle proprietà della calce idrata e dalle condizioni di reazione. La finezza, la qualità e la fabbricazione dell'additivo possono causare differenze fino al 30% nella capacità di assorbimento di SO<sub>2</sub> della calce idrata.

Per quanto riguarda l'iniezione secca di Ca(OH)<sub>2</sub> l'efficienze di rimozione di SO<sub>2</sub> variabili tra il 55% e il 65% con un rapporto stechiometrico CaO/SO<sub>2</sub> tra 40:1 e 50:1. La rimozione più elevata di SO<sub>2</sub> è stata dell'80%, ottenuta iniettando Ca(OH)<sub>2</sub> nel molino. L'idrossido di calcio è stato scaricato pneumaticamente da un camion direttamente nel molino, ottenendo un rapporto stechiometrico CaO/SO<sub>2</sub> indeterminato ma molto elevato. Un'analoga riduzione delle emissioni di SO<sub>2</sub> è stata osservata in diversi impianti che utilizzano l'iniezione di Ca(OH)<sub>2</sub> nel condotto del gas fino ai cicloni superiori del preriscaldatore.

Per quanto riguarda Krupp Polysius Polydesox, Polysius ha sviluppato un processo di rimozione dell'SO<sub>2</sub> chiamato processo "Polydesox", utilizzando calce idrata aggiunta al montante tra il primo e il secondo stadio di preriscaldamento o nel recipiente di preriscaldamento del secondo stadio in cui si forma SO<sub>2</sub> dalle piriti. Polysius dichiara efficienze di rimozione dell'SO<sub>2</sub> fino all'85% per questo sistema. In sintesi, l'aggiunta di Ca(OH)<sub>2</sub> nel preriscaldatore mostra efficienze di rimozione dell'SO<sub>2</sub> comprese tra il 20% e l'85% nei gas di scarico del preriscaldatore.

La Fuller Company, ha sviluppato e brevettato un sistema "De-SO<sub>x</sub> Cyclone" per ridurre le emissioni di SO<sub>2</sub> in un forno di calcinazione. Una parte dei gas viene prelevata dall'uscita del calcinatore da un ciclone situato vicino al montante tra i due stadi superiori del preriscaldatore. L'uscita del gas del ciclone è convogliata all'ingresso del ciclone di fase II (dall'alto) dove lo zolfo piritico nell'alimentazione del forno si sta decomponendo in SO<sub>2</sub>. La farina, contenente calce appena prodotta, viene scaricata nel condotto di uscita del secondo stadio. Fuller dichiara un'efficienza di rimozione dell'SO<sub>2</sub> del 25-30% con un rapporto molare tra CaO e SO<sub>2</sub> di 5 – 6: 1

## CONCLUSIONI

### **Controllo incrostazione nella torre.**

Per gestire le incrostazioni nella torre di calcinazione risulta indispensabile l'ausilio di una sonda che misuri all'ingresso forno la quantità di SO<sub>2</sub> nel gas al fine di agire tempestivamente sui valori di conduzione.

## BIBLIOGRAPHY

- Bonn, W., and Hasler, R., "Verfahren und Erfahrung einer Rohstoffbedingten SO<sub>2</sub>-Emission im Werk Untervaz der Bündner Cementwerke (Methods and Experience Relating to the Reduction of SO<sub>2</sub> Emissions Caused by Raw Materials at the Untervaz Plant of Bündner Cementwerke) ," *Zement-Kalk-Gips* 43, No. 3, 1990, pp.139-143.
- Borgholm, H.E., "Successful Utilization of Heat Recovery and Desulphatization Plant at Aalborg Portland," *World Cement*, November 1993, pp. 2-8.
- Choi, G. S. and Glasser F. P., "The Sulphur Cycle in Cement Kilns: Vapour Pressures and Solid-Phase Stability of the Sulphate Phases", *Cement and Concrete Research*, Vol. 18, 367-374, 1988.
- Garcia, J. G., and Bonifay, W.E., "Reduction of Clinker Alkali, SO<sub>x</sub> and NO<sub>x</sub> Emission from Preheater Kilns" *General Technical Committee Meeting*, Portland Cement Association, Tampa, FL, September 17, 1986.
- Goldmann, W. Kreft, W. and Schütte, R. "Cyclic Phenomena of Sulfur in Cement Kilns", *World Cement Technology*, November 1981, 424 FORMATION/SCRUB.
- Greer, W.L., "SO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> Control-Compliance with Environmental Regulations," *30<sup>th</sup> IEEE Cement Industry Technical Conference*, Quebec City, Quebec, May, 1988, pp. 251 – 259.
- Hansen, E.R., "The Use of Carbon Monoxide and other Gases for Process Control", *IEEE Technical Conference*, 1985
- Hansen, E.R., "Panel Discussion, 'Reduction of Clinker Alkali and SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> Emissions from Preheater Kilns'", *Portland Cement Association GTC Fall Meeting*, September, 1986.
- Hawkins, G.J., *Personal Communication*, Portland Cement Association, Skokie, IL, USA, April 2001.
- Hunter, S.C., "Formation of SO<sub>3</sub> in Gas Turbines", *ASME Publication 81-GT-42*, American Society of Mechanical Engineers, May, 1981.
- Kreft, W., "Alkali and Sulfur Vaporization in Cement Kilns in the Presence of High Chlorine Intake Levels", *Zement-Kalk-Gips* 1985 (8) pp.418-422.
- Lowes, T.M. and Evans, L.P., Auswirkung der Brennerbauart und der Betriebsparameter auf die Flammenform, den Wärmeübergang, NO<sub>x</sub>, und SO<sub>3</sub>-Kreisläufe (The Effect of Burner Design and Operating Parameters on Flame Shape, Heat Transfer, NO<sub>x</sub> and SO<sub>3</sub> Cycles), *Zement-Kalk-Gips* 1993 (12) 761-768.
- Miller, F. M., *Laboratory Study of the Reaction of Kiln Feed Chlorides with Sulfur Dioxide and Oxygen*, PCA Report, May 2, 1997.
- Nielsen, P.B., "Die SO<sub>2</sub>- und NO<sub>x</sub>-Emissionen bei modernen Zementdrehofen-Anlagen mit Blick auf zukünftige Verordnungen (SO<sub>2</sub> and NO<sub>x</sub> Emissions from Modern Cement Kilns with a View to Future Regulations)," *Zement-Kalk-Gips* Vol. 44, No. 9, 1991, pp.

- Nielsen, P.B., and Jepsen, O.L., "The Formation of SO<sub>x</sub> and NO<sub>x</sub> in Various Pyroprocessing Systems," *World Cement*, December 1990, pp. 528-537.
- Pott, G., "Reducing Emissions at Slite", *World Cement*, Vol. 30, No. 8, August, 1999, pp. 49-54.
- Ritzmann, H., "Kreisläufe in Drehofensystemen (Cyclic Phenomena in Rotary Kiln Systems), *Zement-Kalk-Gips*, No. 8, 1971, pp. 338-343.
- Rose, D. and Brentrup, L., "Effektive Emissionsminderung bei Einsatz von Sekundärstoffen im Schweizerischen Zementwerk Siggenthal (Effective Emission Reduction when Using Secondary Materials at the Siggenthal Cement Works in Switzerland), *Zement-Kalk-Gips* 1995 (4), pp. 204-214.
- Rother, W. and Rose, D., "Possibilities of SO<sub>2</sub> Reduction in the Cement Industry by Sorption Processes", *Cemtech International Cement Conference*, April 8-11, Prague, Czech Republic, 1991.
- Roy, Kimberly A., "Slurry injection process simultaneously removes SO<sub>x</sub> and NO<sub>x</sub>", *Hazmat World*, February 1992, pp 84-85.
- Schmidt, K.D., Gardeik, H.O., and Ruhland, W., "Process Engineering Influences on SO<sub>2</sub> Emission from Rotary Kiln Plants, Results of Long-Term Investigations" *Zement-Kalk-Gips* 39, No. 4, 1986, pp. 110-116.
- Schütte, R. "Möglichkeiten der Entstehung und Minderung von SO<sub>2</sub> – Emissionen in Zementwerken (Possibilities of Formation and for Reduction of SO<sub>2</sub> Emissions in Cement Plants)", *Zement-Kalk-Gips* 1989, No.3, pp. 128-133.
- Sheth, S.H., "SO<sub>2</sub> Emissions History and Scrubbing System – Santa Cruz Plant, California, RMC Lonestar", *33<sup>rd</sup> IEEE Cement Industry Conference*, Mexico City, Mexico, May, 1991.
- Sprung, S., "Das Verhalten des Schwefels beim Brennen von Zementklinker, (The Content of Sulfur and its Effect on the Burning of Cement Clinker)", *Schriftenreihe der Zementindustrie*, Heft 31, 1964.
- Steuch, H.E., and Johansen, V., "Some Facts on SO<sub>2</sub> Emissions," *Rock Products*, Vol. 94, No. 6, 1991, pp. 65-71.
- United States Environmental Protection Agency, *Compilation of Air Pollutant Emission Factors*, 5th ed. (the "AP-42 Document"), United States Government Printing Office, Washington, DC, USA, 1995..
- Vogel, E., "Zum Problem der Stauringsbildung in Zementdrehöfen (Considerations on the Problem of the Formation of Rings in Cement Kilns)," *Silikattechn.* 9, 1958, pp. 361, 449, and 502.
- Wolter, A., "Improvements of Cement Pyroprocess with Special Emphasis on Environmental Protection," *29<sup>th</sup> IEEE Cement Industry Technical Conference*, May, 1987, pp. 395-413.

