

ESTUDO DO CALOR DE FORMAÇÃO NAS ETAPAS DE PRODUÇÃO DO CIMENTO PORTLAND COM MINERALIZADORES

Ana Carla de Souza Masselli Bernardo

anacarlazs@unifei.edu.br

Rogério José da Silva

rogeriojs@unifei.edu.br

¹Universidade Federal de Itajubá – UNIFEI, Instituto de Engenharia Mecânica – IEM

Av: BPS, nº 1303, Bairro Pinheirinho – Itajubá – MG.

Resumo: *O clínquer que é o principal composto do cimento Portland é resultado da mistura de matérias-primas como calcário, areia, argila e óxidos de ferro e alumínio que numa proporção adequada formam os compostos C_3A , C_4AF , C_2S e C_3S . Atualmente, como substitutos parciais de tais matérias-primas são empregados resíduos industriais cuja composição química é similar. Para que determinadas reações ocorram, a temperatura deve ser elevada. Na produção de clínquer as matérias-primas que vão formá-lo entram no processo a temperatura inicial de 60°C ou ambiente, e alcançam no final, temperaturas de aproximadamente 1450°C. Devido à temperatura elevada, os combustíveis são criteriosamente selecionados, sendo os mais comuns o coque de petróleo, o carvão mineral e a moinha vegetal. Determinados resíduos com poder calorífico superior a 2800 kJ/kg são empregados ao processo no intuito de reduzir o consumo de combustíveis de fontes não renováveis e também para a diminuição do custo de produção. A técnica que permite a introdução de resíduos como substitutos parciais de matérias-primas ou combustíveis é conhecida como co-processamento. Estudos da década de 90 revelam que determinadas substâncias ou elementos químicos podem apresentar a características mineralizadoras, isto é, tais substâncias são capazes de acelerar as reações, possibilitando a redução no consumo de combustíveis e permitindo que combustíveis de poder calorífico menor possam ser empregados ao processo sem prejuízos à qualidade do produto final. O mineralizador se torna mais vantajoso quando este se encontra na composição de resíduos. O uso de resíduos na produção de cimento Portland é uma realidade em diversos países e sua utilização é uma das alternativas ambientalmente corretas recomendadas por órgãos ambientais. Entretanto, seu emprego deve ser realizado com cautela, pois muitos dos resíduos gerados são constituídos de elementos químicos variados, dentre eles os metais pesados que são uma preocupação tanto de ordem operacional quanto ambiental. Para controlar os limites de emissões, órgãos ambientais criaram resoluções onde os setores industriais, de acordo com sua atividade são obrigados a trabalhar dentro de um limite estipulado para cada poluente. Devido ao processo de produção do cimento Portland ser complexo, determinadas reações só ocorrem em determinadas temperaturas, implicando num consumo específico de calor diferente para cada processo empregado, isto é, além da introdução de matérias-primas, combustíveis e resíduos como substitutos parciais, o tipo de instalação interfere no consumo energia requerida ao processo. Após uma otimização do processo, neste trabalho foi analisado o calor de formação em cada etapa de produção do cimento Portland quando este é produzido com e sem mineralizadores.*

Palavras-chave: *Calor de Formação, Cimento Portland, Resíduos Industriais, Mineralizadores*

1. INTRODUÇÃO

O cimento Portland é resultado da moagem de clínquer, gesso e adições ativas, que na presença de água, reage adquirindo resistência no endurecimento. O clínquer, o principal constituinte do cimento, é obtido a partir de uma mistura de matérias-primas adequadamente dosadas como: calcário, areia, argila e óxidos de ferro e de alumínio; que reagem quimicamente em determinadas temperaturas e se fundem, dando origem a um material granular. O processo de fabricação de cimento Portland demanda muita energia elétrica para a preparação e moagem de matérias-primas e o produto final, e também, um elevado consumo de combustível na produção do clínquer. Além dos combustíveis tradicionais, atualmente, resíduos provenientes de diversos ramos industriais vêm sendo introduzidos nos fornos rotativos das fábricas de cimento como substitutos parciais de combustíveis primários.

Dentre os inúmeros resíduos caracterizados como perigosos e passíveis de serem co-processados existem alguns que apresentam na sua composição compostos inorgânicos, capazes de atuarem como mineralizadores. Tais compostos podem ser óxidos alcalinos, óxidos de metais pesados, cloretos, sulfatos ou fosfatos (Kacimi *et al.*, 2006). O fosfogesso é um destes compostos, sendo um sub-produto do processo de fabricação de fertilizantes. Seu descarte é uma

preocupação mundial, já que este resíduo pode gerar impactos ambientais quando armazenado a céu aberto ou quando descartado em rios ou oceanos.

Neste trabalho foi investigada a introdução do resíduo fosfógeno na produção de cimento Portland como mineralizador, no intuito de conhecer as reações que ocorrem quando este é colocado em substituição parcial da matéria-prima.

2. CIMENTO PORTLAND

Em quantidades adequadas, matérias-primas como calcário, areia, argila e óxidos de ferro e alumínio são misturadas e aquecidas para gerar o clínquer. Para se obter o clínquer, as matérias-primas passam por um processo de britagem, dosagem e moagem antes de serem misturadas. Este último para reduzir a granulometria e permitir a obtenção de uma mistura pulverizada, e ainda, um processo de homogeneização, antes de sua alimentação no forno. Através das matérias-primas são formados os compostos C_3A , C_4AF , C_2S e C_3S , que garantem a qualidade do produto final. Além da porcentagem de matéria-prima, as condições de temperaturas são fundamentais para que as reações químicas possam ser desencadeadas no processo de produção de cimento Portland, conhecido como processo de clínquerização. Em geral, as temperaturas requeridas num processo de fabricação de cimento Portland vão de 60 a 1450°C (Silva, 1994). Para atingir tais temperaturas, os combustíveis primários mais utilizados são: o coque de petróleo, o carvão mineral, o carvão vegetal, o gás natural e o óleo combustível. As matérias-primas são moídas e armazenadas para serem introduzidas na torre de ciclones, onde começa o processo de fabricação de cimento Portland. Ao entrar na torre de ciclones as matérias-primas sofrem um processo de aquecimento, devido à transferência de calor dos gases formados durante a combustão no interior do forno rotativo para os sólidos. Ao final do forno, a matéria-prima que entrou sólida, passa para o estado sólido-líquido, líquido, e por fim, sofre um resfriamento brusco, para retornar ao estado sólido e manter a composição química adquirida. Após esta etapa, o clínquer recebe a adição de 2 a 4% de Carbonato de cálcio (gesso), que atuará como um retardador de pega do cimento (Rehan e Nehdi, 2005). Além da adição de gesso, outras adições como escórias de alto forno, filler e materiais pozolânicos podem ser empregados para gerar os diversos tipos de cimento Portland disponíveis no mercado. As etapas de produção de uma planta de cimento Portland bem como o esquema de um forno rotativo de produção de clínquer, com torre de ciclones e precalcinador com ar terciário e resfriador de grelhas, é mostrado nas Figuras (1) e (2) respectivamente.

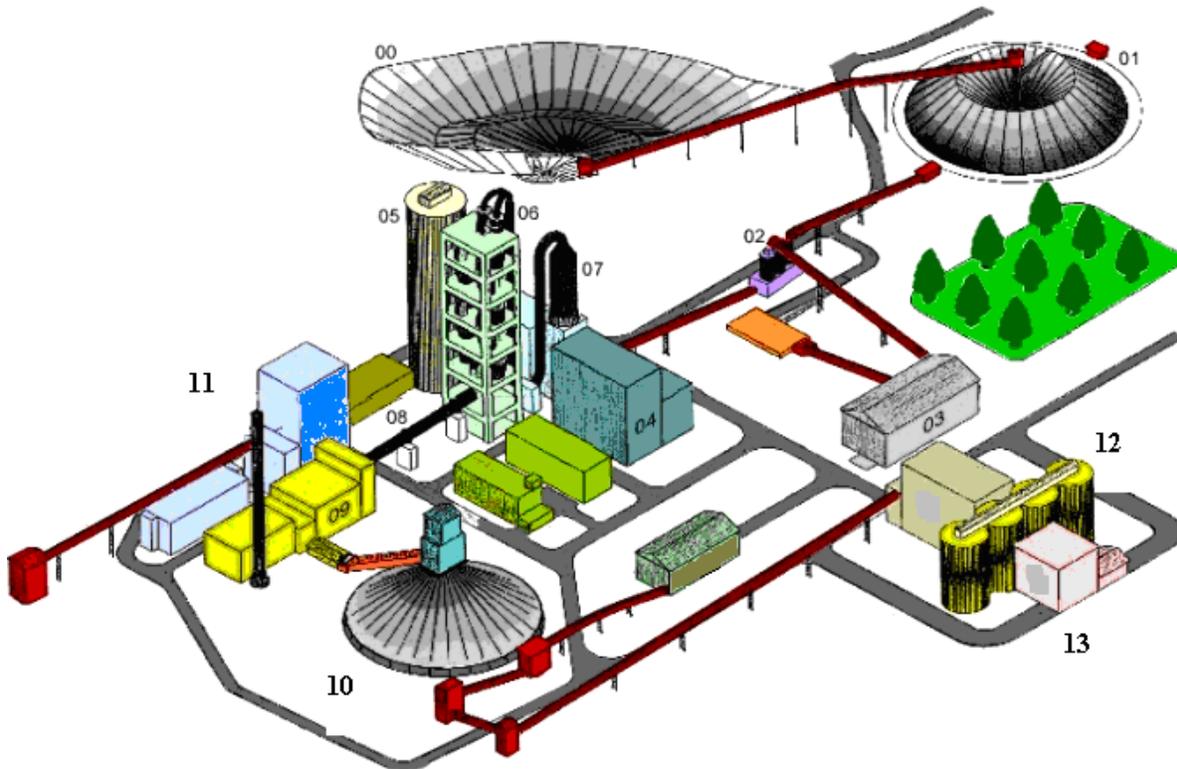


Figura 1- Etapas de Produção de Cimento Portland: 00- Depósito Natural de Minério, 01- Depósito de Calcário; 02 e 03- Depósito de Aditivos; 04- Moinho de Cru; 5- Depósito de Matérias-Primas; 06- Torre de Ciclones; 07- Pré-Aquecedores; 08- Forno Rotativo; 09- Resfriador de Clínquer; 10- Depósito de Clínquer e Gesso; 11- Combustíveis; 12- depósito de cimento Portland; 13- Expedição.

Fonte: (energymanagertraining, 2007)

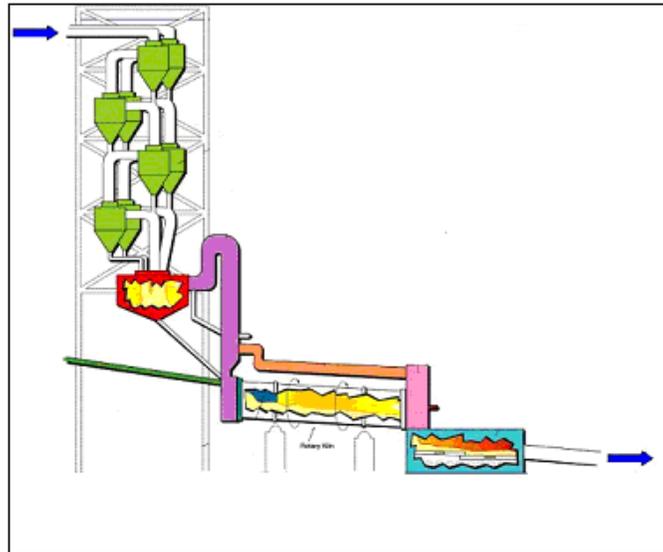


Figura 2- Esquema de um forno rotativo de produção de clínquer para a fabricação de cimento Portland

Na produção de cimento Portland, além das condições de temperatura e mistura de matéria-prima, para se produzir cimento com um menor consumo de energia, deve-se conhecer os módulos de Sílica (MS), de Alumina (MA) e o fator de Saturação da Cal (FSC) da mistura.

Módulo de Sílica (MS): O Módulo de Sílica influencia diretamente na queima da matéria-prima, na granulometria do clínquer e na fase líquida do processo. Segundo a literatura, o módulo de sílica da mistura de matérias-primas convencionais deve variar entre 2,3 e 2,7. O módulo de Sílica é calculado utilizando a Eq. (1):

$$MS = \frac{SiO_2}{Al_2O_3 + Fe_2O_3} \quad (1)$$

Onde SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 são porcentagens de Sílica, óxidos de alumínio e ferro respectivamente.

Módulo de Alumina (MA): O módulo de alumina é uma relação entre a quantidade de Al_2O_3 e Fe_2O_3 contida na matéria-prima. Seu valor deve ficar entre 1,3 a 2,7 para obter uma queima perfeita das matérias-primas convencionais. O módulo de Alumina pode ser calculado pela seguinte equação:

$$MA = \frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3} \quad (2)$$

Fator de Saturação da Cal (FSC): Este módulo representa o quanto de Óxido de Cálcio pode reagir com os demais óxidos e gerar C_3S no clínquer. Seu valor deve ficar entre 90 a 100%. Além dos componentes já mencionados anteriormente, para calcular o FSC é necessário conhecer a porcentagem de óxido de cálcio na matéria-prima.

$$FSC = \frac{100CaO}{2,8SiO_2 + 1,1Al_2O_3 + 0,7Fe_2O_3} \quad (3)$$

Embora os limites dos módulos são estipulados de modo a reduzir o consumo de combustível, quando se usa resíduos, os limites podem sofrer alterações.

2.1 Mineralizadores

Por definição, mineralizadores são elementos químicos ou substâncias químicas capazes de diminuir a temperatura na fase líquida e acelerar a taxa de reações que ocorrem na fase sólida, dentro da fase líquida ou na interface sólido-líquido. Estas etapas são primordiais para se obter o clínquer (Kolovos *et al.* 2001). Como resultados principais do uso de mineralizadores na produção de cimento pode-se ressaltar:

- Mudanças na reatividade e queimabilidade das matérias-primas;
- Formação de novas fases em quantidades alteradas;
- Alteração das propriedades do cimento;
- Diferença na atividade de hidratação;
- Oportunidade de conservar energia.

Além das vantagens descritas anteriormente, a aceleração das reações nas fases líquida, sólida e sólida-líquida, permitem uma diminuição da temperatura e consequentemente um menor consumo de combustível.

Dentre os elementos ou substâncias estudadas e consideradas mineralizadoras, estão: fluorita (CaF_2), carbonato de cálcio (CaSO_4), fluossilicatos, fluoretos alcalinos (NaF e KF), óxidos alcalinos, terrosos e de metais pesados como CdO , ZnO e PbO (Kacimi *et al.* 2006; Benarchid e Rogez, 2005; Barros *et al.*, 2004; Puertas *et al.* 1996).

Embora tais elementos ou substâncias tenham sua eficiência comprovada como mineralizadores, o custo elevado de determinadas substâncias tornam seu uso inviável. Para solucionar tal problema, pesquisadores investigam substâncias que tenham função mineralizadora em resíduos (Kacimi *et al.* 2006).

O grande problema do uso de mineralizadores provenientes de resíduos é que, dependendo da sua composição, este pode ser limitado, pois elementos voláteis podem ser emitidos para a atmosfera (Kolovos *et al.* 2001).

Atualmente, as indústrias cimenteiras enfrentam um grande problema: o custo do cimento Portland no mercado. Para permanecerem concorrentes no mercado atual, as indústrias cimenteiras trabalham com lucro pequeno. O uso de mineralizadores decorrente de resíduos pode representar uma diminuição do custo final do produto e consequentemente um alívio para a indústria.

Raina e Janakiraman (1998) afirmam que o uso de CaF_2 e CaSO_4 na quantidade de 0,5 a 1,0% de cada substância apresenta resultados promissores na diminuição da temperatura de clínquerização.

Segundo Puertas *et al.* (1996), trabalhos em escala de laboratório indicam que mineralizadores como CaF_2 e CaSO_4 utilizados em conjunto para fabricar cimento branco melhoram a queima do clínquer.

Mohr e Glasser, (1992) estudaram a influência dos componentes considerados traços no cimento. O uso de mineralizadores em fornos verticais para produção de cimento foi estudado por Raina and Janakiraman (1998). Puertas *et al.* (2002) investigaram o efeito do par CaF_2 e CaSO_4 em cimento branco.

Dentre as substâncias conhecidas como mineralizadoras, o resíduo fosfogesso vem sendo investigado para tal uso.

O ácido fosfórico (H_3PO_4) usado na fabricação de fertilizantes fosfatados pode ser obtido por dois processos. Um é o processo de forno elétrico, que utiliza energia elétrica para produzir o fósforo elementar. O outro se refere ao processo úmido que usa o ataque químico com ácido sulfúrico (H_2SO_4). Neste último, usado em 90% da produção, a rocha fosfática, composta basicamente de apatita ($(\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2)$), é tratada com ácido sulfúrico e água, produzindo fosfogesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), ácido fosfórico e ácido fluorídrico (HF).

Segundo Kacimi *et al.* (2006), o resíduo fosfogesso contém inúmeras impurezas como: Co, V, As, Cu, Cr, Pb, Ni, Hg, Cd, F e PO_4 , e outros tóxicos, encontrados na matéria-prima ou produzidos durante o tratamento. Sendo assim, seu descarte é problemático, pois pode gerar danos ao solo e aos sistemas aquáticos (Santos, 2001).

No intuito de amenizar a quantidade de fosfogesso nos pátios de indústrias de fertilizantes, este resíduo vem sendo investigado para ser introduzido como matéria-prima secundária em fornos rotativos de cimento (Kacimi *et al.* 2006).

A seleção e o uso de mineralizadores em escala comercial são a princípio para melhorar a qualidade do clínquer, isto é, aumentar a formação de C_3S , diminuir o consumo de combustível ou promover o uso de combustíveis menos nobres ao processo. Tais medidas implicam numa redução de resíduos dispostos no meio ambiente e também na redução de custo de produção.

2.2 Calor de Formação

A entalpia de um composto no estado padrão é a sua entalpia de formação. Essa entalpia é a energia liberada ou absorvida quando o composto é formado. A entalpia de formação é normalmente determinada pela aplicação de procedimentos da termodinâmica estatística usando dados observáveis de espectroscopia.

Calor de formação de um composto é a variação de entalpia dos elementos que compõem o composto, ou seja, para conhecer o calor de formação de um dado composto, basta conhecer a variação da entalpia dos elementos que formam o composto e a temperatura em que ele ocorre.

A entalpia de formação dos compostos têm por parâmetros padrões a temperatura em 298 K (que correspondem a 25 °C) e pressão de 1 atm. Nestas condições, variação de entalpia ou cálculo do calor de formação é a energia liberada ou absorvida na síntese, isto é, na formação de um mol do composto químico em estudo adquiridas à partir do cálculo de entalpia das substâncias simples que irão formar o composto.

A variação de entalpia das substâncias compostas é calculada a partir da substância elementar em sua forma estável e na temperatura que se deseja conhecer o calor de formação. O estudo do calor de formação na produção de cimento Portland visa conhecer a quantidade de calor gerado nas faixas de temperaturas em que ocorrem as principais reações que irão dar origem ao clínquer. A entalpia pode ser calculada pela seguinte fórmula:

$$\Delta h = AT + B \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + C \cdot 10^5 \cdot T^{-1} + D \quad (4)$$

Onde: Δh é a variação de entalpia; A, B, C e D são os coeficientes tabelados para cada elemento ou composto químico na temperatura que se deseja conhecer a entalpia (Carvalho *et. al.*, 1977); T é a temperatura do processo.

Alem da variação de entalpia, o calor de formação é obtido pela soma do cálculo do calor de reação de cada composto envolvido na mistura para obter o clínquer.

3. MODELAGEM DO CALOR DE FORMAÇÃO NA PRODUÇÃO DE CIMENTO PORTLAND

De acordo com o tipo de planta de cimenteira, as temperaturas iniciais podem oscilar, isto é, de acordo com o processo de moagem da farinha, estas podem entrar no processo à temperatura ambiente (aproximadamente 25°C) ou à temperatura de 60°C.

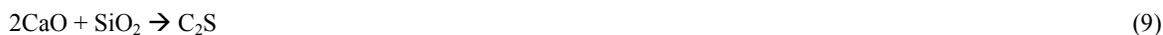
As principais reações que devem ocorrer para se ter ao término do processo cimento são a formação de Aluminato tricálcico (C₃A), Ferroaluminato tetracálcico (C₄AF) e os Silicatos Dicálcico (C₂S) e tricálcico (C₃S). Para que os compostos descritos possam se formar, as temperaturas do processo devem atingir aproximadamente (1450°C), considerando um sistema operando em condições normais. Quando o sistema recebe substâncias mineralizadoras como parte de matérias-primas, estas reações ocorrem numa temperatura inferior, variando de acordo com a cinética de cada substância envolvida. Estudo como o de Raina e Janakiraman (1998), mostram que a temperatura de formação pode reduzir em até 100°C com o uso de mineralizadores.

Neste trabalho não foi considerado um sistema de pré-calcinador, mas sim uma pré-queima na torre de ascensão de um preaquecedor de 4 estágios, pois junto com a introdução de matérias-primas foram introduzidos dois resíduos industriais e o resíduo fosfogesso. Estes resíduos, embora não tenham poder calorífico elevado, liberam calor que contribui para um aumento das reações de decarbonatação do CaCO₃. A composição da matéria-prima tradicional, os resíduos como substitutos de matérias-primas bem como os combustíveis tradicionais e oriundos de resíduos estão apresentados na tabela 1.

Tabela 01: Composição química dos constituintes na produção de cimento Portland

Variáveis	Cinzas (%)	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	Cl	PCI (kJ/kg)
X ₁ - Calcário	-	48,94	5,83	1,39	0,62	0,83	0,36	0,78	0,44	0	-
X ₂ - Argila	-	3,13	53,67	22,00	6,48	1,22	0,21	2,94	0,23	0	-
X ₃ - Areia	-	0,94	92,22	3,61	3,36	0,23	0,01	0,02	0,01	0	-
X ₄ - Óxido de Ferro	-	0,75	3,53	1,89	90,18	0,20	0,23	0,10	0,04	0	-
X ₅ - Carvão Mineral	7,73	0,51	4,21	1,50	0,99	0,09	0,60	2,06	1,26	0,03	20557
X ₆ - Coque de Petróleo	2,59	0,677	0,84	0,47	0,42	0,132	0,20	0,80	1,05	0,02	35064
X ₇ - Mix de Torre	84,43	10,41	42,03	16,35	12,25	2,64	1,38	1,90	0,08	0,082	-
X ₈ - Resíduo de Alumínio	74,14	5,01	18,23	44,03	2,69	3,02	11,05	0,55	0,33	0,07	-
X ₉ - Fosfogesso	-	23,87	0,84	0,04	0,39	0,03	0	0	0	0	-
X ₁₀ - Plásticos	49,83	8,56	7,69	7,17	12,10	1,53	0,77	0,24	0	0	-
X ₁₁ - Moinha de Carvão	29,31	5,82	16,39	2,39	2,81	0,29	0,15	3,0	0,27	0,12	25267

De acordo com a temperatura em que se encontram tais substâncias, as reações descritas pelas Eqs. (5) a (10) são formadas no processo de fabricação de cimento Portland.



As reações (5) e (6) ocorrem nas temperaturas de 600°C e 800°C respectivamente. As reações descritas em (7) e (8) ocorrem na temperatura de 1100°C. A temperatura necessária para ocorrer a reação em (9) é de 1200°C. A reação descrita em (10) depende da formação do C₂S, descrita em (9), e esta é influenciada pelo mineralizador existente no

processo. Baseado na literatura (Emmanuelson *et al.*, 2003), a introdução de fosfogesso permite que na temperatura de 1300°C ocorra a formação de C_3S . Já no processo convencional, isto é sem mineralizador, esta reação ocorre na temperatura de 1400°C. Tais reações somente ocorrem se a quantidade de matéria-prima for adequada e se a temperatura for elevada. Na tabela 02 é apresentada as faixas de temperaturas utilizadas para a realização do cálculo de calor de formação na produção de cimento. O calor de reação de cada composto é apresentada na tabela 03.

Tabela 02: Faixas de temperaturas utilizadas para a realização do cálculo de calor de formação na produção de cimento Portland

Temperatura com Fosfogesso (°C)	Temperatura sem Fosfogesso (°C)
60 a 660	60 a 660
660 a 800	660 a 800
800 a 1200	800 a 1200
1200 a 1300	1200 a 1450

Tabela 03: Calor de reação dos compostos envolvidos na produção de cimento Portland

Reações	Calor de Reação (kJ/kg)
$MgCO_3 \rightarrow MgO + CO_2$	1.766
$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$	1.188
$3CaO + Al_2O_3 \rightarrow C_3A$	- 715
$4CaO + Al_2O_3 + Fe_2O_3 \rightarrow C_4AF$	- 528
$2CaO + SiO_2 \rightarrow C_2S$	-15
$3CaO + SiO_2 \rightarrow C_3S$	- 84

Sendo o cálculo realizado com o resíduo fosfogesso, que segundo Kacimi *et. al.* (2006) é um resíduo com propriedades mineralizadoras, o cálculo foi realizado considerando o uso deste resíduo com temperatura final de 1350°C, uma vez que este por ser mineralizador, consegue aumentar a velocidade de reação das substâncias que entram no forno.

O alto custo de energia, bem como, o elevado consumo de combustível requerido no processo de clínquerização, representa um problema para a indústria cimenteira. Na intenção de diminuir o custo final de produção, o desenvolvimento de novas tecnologias vem sendo realizado pela indústria de cimento. Atualmente, existem várias técnicas alternativas para se produzir cimento. Dentre as inovações estão os processos de fornos rotativos com pré-calcinadores. Nestes sistemas, as matérias-primas passam em torres de ciclones, que funcionam como separadores e trocadores de calor, já que o pré-calcinador está queimando combustível secundário, favorecendo assim o processo de descarbonatação da matéria-prima, isto é, a reação ocorre na faixa de temperatura entre 800 e 900°C, menor que a máxima temperatura de chama do forno, que é em torno de 2000°C. Neste processo, o consumo de energia é bem menor do que em outros processos (Szabó *et al.*, 2006). Além de diminuir o consumo de energia, o uso de pré-calcinadores apresenta as seguintes vantagens:

- A combustão que ocorre é em temperatura menor e portanto permite o uso de combustíveis secundários, isto é, com baixo poder calorífico;
- Diminui a emissão de NOx térmico, já que este se forma em temperaturas elevadas.

Considerando a temperatura em que ocorrem as reações, um estudo da variação de entalpia foi realizado. A entalpia ou calor contido (denominado como H ou ΔH) é a descrição do potencial termodinâmico do sistema.

Para a realização dos cálculos de calor de reação de cada substância, cálculos como porcentagem de entrada de matéria-prima, resíduos, combustíveis foram realizados no intuito de se obter a quantidade de cada composto ou elemento químico na unidade de kmol/s. Para se obter estes dados foram adotadas as seguintes condições de produção:

- Forno rotativo de cimento com entrada em via seca;
- Produção de clínquer de 26,62 kg/s;
- Temperatura Inicial de 60°C;
- MS variando entre 2,7 e 3,10
- MA variando entre 1,85 a 3,50
- FSC variando entre 95,7 a 107,8.

Devidos à unidade dos dados de entrada, os resultados obtidos da Equação (4) serão obtidos em kJ/s ou kW.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Para a realização dos cálculos, foi utilizado um aplicativo matemático. Os resultados do balanço de massa mostram que a adição de fosfogesso como substituto parcial de matérias-primas resulta numa redução da temperatura de clinquerização em 100°C, sem afetar a qualidade final do produto.

A redução da temperatura na produção de cimento implica em uma redução do consumo de combustível e conseqüentemente no custo final de produção. Além de permitir uma aplicabilidade ao resíduo fosfogesso, favorecendo a sua disposição final de maneira ambientalmente correta, conforme recomendam as leis ambientais vigentes.

Como o sistema considerado não possui pré-calcinadores, os resultados se diferem somente quando a temperatura atinge acima de 800°C, isto é, quando a matéria-prima se encontra dentro do forno rotativo. Nas temperaturas inferiores os resultados são iguais.

Tabela 04: Resultados Obtidos do Calor de Reação no Cimento com e sem Resíduos

Faixa de temperatura	Farinha com Mineralizador (kJ/s)	Farinha sem Mineralizador (kJ/s)
60 a 660°C	49.660	49.660
660 a 800°C	53.380	53.380
800 a 1200°C	2.253	2.253
1200 a 1350°C	16.870	-
1200 a 1450°C	-	27.370
Total	122.220	132.663

5 CONCLUSÕES

O emprego do resíduo fosfogesso como matéria-prima secundária atua como mineralizador conforme a literatura já demonstrava. Os resultados apresentados na Tabela (4) vêm confirmar através do cálculo de variação de entalpia e calor de formação que, embora a introdução seja em quantidade pequena, os mineralizadores aceleram as reações químicas e com isso diminuem a quantidade de combustível e permitem o uso de combustíveis menos nobres, ou seja, com menor poder calorífico.

6 AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais – FAPEMIG pelo suporte financeiro.

7 REFERÊNCIAS

- Carvalho, J. L. R.; Assis, P. S.; Figueira, R. M.; Camilo, R. D.; Campos, V. F. “Dados Termodinâmicos para Metalurgistas”. Universidade Federal de Minas Gerais. Departamento de Engenharia Metalúrgica. Belo Horizonte, 1997.
- Barros, A. M.; Tenório, J. A. S.; Espinosa, D.C.R.. “Evaluation of the incorporation ratio of ZnO, PbO and CdO into cement clinker”. *Journal of Hazardous Materials B112*, p. 71-78, 2004.
- Bernachid, My. Y.; Rogez, J.. ”The effect of Cr₂O₃ and P₂O₅ additions on the phase transformations during the formation of calcium sulfoaluminate C₄A₃S”. *Cement and Concrete Research* 35, p. 2074-2080, 2005.
- Emmanuelson, A.; Hansen, S.; Viggh, E.. “A comparative study of ordinary and mineralised Portland cement clinker from two different production units Part I: Composition and hydration of the clinkers”. *Cement and Concrete Research* 33 1613–1621, 2003.
- Kacimi, L.; Simom-Masseron, A.; Ghomari, A.; Derriche, Z. “Reduction of clinkerization temperature by using phosphogypsum”. *Journal of Hazardous Materials* 137 129-137, 2006.
- Kolovos, K., Tvisilis, S., Kakali, G., “SEM Examination of Clinkers Containing Foreign Elements”. *Cement and Concrete Composites*. Vol 27, pp. 163 – 170, 2005.
- Mohr, G. k.; Glasser, F. P. “Mineralizers, modifiers and activators in the clinkering process”. 9th International Congress on the Chemistry of Cement, 1992.
- Puertas, F.; Blanco-Varela, M. T.; Vásquez, T.; Palomo, A.. “Influence of sand nature on burnability of white cement raw mixes made using CaF₂ and CaSO₄, fluxing/Mineralizer pair”. *Cement and Concrete Research*, 26, p. 1361-1367, 1996.
- Raina, K.; Janakiraman, L. K.. “Use of Mineralizer in Black Meal Process for Improved Clinkerization and Conservation of Energy”. *Cement and Concrete Research* 28, 1093-1099, 1998.
- Rehan, R.; Nehdi, M.. “Carbon dioxide emissions and climate change: policy implications for the cement industry”. *Environmental Science & Policy* 8 105–114, 2005.

- Santos, A. R.. “Análise Termoeconômica do Processo de Transformação Química do Fosfogesso em Torta Carbonatada ou Torta Hidróxido”. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Itajubá - MG, Brasil, 2001.
- Silva, R. J.. “Análise energética de plantas de produção de Cimento Portland”. Tese de Doutorado. Universidade de Campinas - UNICAMP. Faculdade de Engenharia Mecânica. Campinas-SP. Brasil, 1994.
- Szabó, L.; Hidalgo, I.; Ciscar, J. C.. “CO₂ emission trading within the European Union and Annex B countries: the cement industry case”. Energy Policy 34 72-87 (2006).

8 DIREITOS AUTORAIS

Os autores são os únicos responsáveis pelo conteúdo do material impresso incluído no seu trabalho.



VI CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA MECÂNICA
VI NATIONAL CONGRESS OF MECHANICAL ENGINEERING
18 a 21 de agosto de 2010 – Campina Grande – Paraíba - Brasil
August 18 – 21, 2010 – Campina Grande – Paraíba – Brazil

STUDY OF FORMATION HEAT IN THE PORTLAND CEMENT PRODUCTION WITH MINERALIZERS

Ana Carla de Souza Masselli Bernardo

anacarlazs@unifei.edu.br

Rogério José da Silva

rogeriojs@unifei.edu.br

¹Universidade Federal de Itajubá – UNIFEI, Instituto de Engenharia Mecânica – IEM

Av: BPS, nº 1303, Bairro Pinheirinho – Itajubá – MG.

Abstract. *The clínquer that is the main composed of the Portland cement is resulted of the mixture of raw materials as limestone, clay and oxides of iron and aluminum that form the compositions C_3A , C_4AF , C_2S and C_3S in an appropriate proportion. Nowadays, industrial residues are used as secondary raw materials in the production process. So that certain reactions happen, the temperature should be high. The raw materials enter in the process in the initial temperature of $60^\circ C$ and they reach temperatures of $1450^\circ C$ approximately. Due to the high temperature, the fuels are selected, being the most common the petroleum coke and the mineral coal. Residues with calorific power superior to 2800 kJ/kg they are used as secondary fuels. The introduction of residues allows the reduction in the consumption of source fuel no renewable. The technique that allows the introduction of residues as partial substitutes of raw materials or fuels is known as co-processing. Previous studies show that certain substances or chemical elements can present to mineralizers characteristics. The mineralizers increase the speed of the reactions and it reduces the consumption of fuel. The use of residues in the cement production Portland is a reality in several countries. The co-processing technique is an alternative correct environmental. However, his use should be accomplished with caution. Many residues possess heavy metals in his composition. To control the limits of emissions, environmental organs created rigorous laws. Due to the process of Portland cement production to be complex, certain reactions they only happen in certain temperatures, implicating in a specific heat consumption of different for each employed process. The process can vary with the type of installed plant. After an optimization of the process, in this work the formation heat was analyzed in each stage of the Portland cement production when this is produced with and without mineralizers.*

Keywords: *Formation Heat, Portland Cement, Industrial Waste, Mineralizers.*