MODELAGEM TERMODINÂMICA DO CLÍNQUER PORTLAND RICO EM FERRITA CONTENDO RESÍDUO DE CATALISADOR CATALÍTICO

Thermodynamic modelling of high-ferrite Portland clinker containing spent fluid catalytic cracking catalyst

Ana Rita Damasceno Costa
Universidade Federal da Bahia | Salvador, Bahia | rita.damasceno@ufba.br

Samile Raiza Carvalho Matos
Universidade Federal do Sul da Bahia | Teixeira de Freitas, Bahia | samilercm@gmail.com

Roberta de Souza da Paixão
Universidade Federal da Bahia | Salvador, Bahia | robertapaixao@ufba.br

Wagner Viana Bielefeldt
Universidade Federal do Rio Grande do Sul | Porto Alegre, Rio Grande do Sul | wagner.viana@ufrgs.br

Ana Paula Kirchheim
Universidade Federal do Rio Grande do Sul | Porto Alegre, Rio Grande do Sul | anapaula.k@ufrgs.br

Jardel Pereira Gonçalves
Universidade Federal da Bahia | Salvador, Bahia | jardelpg@ufba.br

Resumo

Este estudo analisou a evolução das fases do clínquer Portland rico em ferrita (HFPC) durante a fabricação e os efeitos do coprocessamento do resíduo de catalisador (SFCC) na clinquerização. O processo foi simulado utilizando a modelagem termodinâmica, variando a composição prevista do clínquer em sistemas de referência e contendo SFCC. A relação $C_2(A,F)/C_3(A,F)$ formada na clinquerização do HFPC dobrou durante o resfriamento, aprimorando a estabilidade do C_4AF. O incremento do teor de C_3A previsto e o coprocessamento do SFCC otimizaram a dissolução do CaO, aumentando o teor de C_3S no clínquer. A modelagem termodinâmica ampliou a compreensão sobre o uso do SFCC e seus efeitos na fabricação do HFPC, podendo ser aplicada a outros materiais alternativos coprocessados na indústria.

Palavras-chave: Modelagem termodinâmica; Clínquer Portland rico em ferrita; Clinquerização.

ABSTRACT

This study analysed the phase evolution of high-ferrite Portland clinker (HFPC) during manufacturing and the effects of co-processing spent fluid catalytic cracking catalyst (SFCC) on clinkering. The process was simulated using thermodynamic modelling, varying the predicted clinker composition in reference systems and containing SFCC. The $C_2(A,F)/C_3(A,F)$ ratio formed in the clinkering of HFPC doubled during cooling, improving the stability of C_4AF. The predicted C_3A content increment and the SFCC co-processing optimized the CaO dissolution, increasing the clinker C_3S content. Thermodynamic modelling has broadened the understanding of SFCC utilization and its effects on HFPC manufacturing. It also can be applied to other alternative raw materials co-processed in the industry.

Keywords: Thermodynamic modelling; High-ferrite Portland clinker; Clinkering.

1 INTRODUÇÃO

O clínquer Portland rico em ferrita (HFPC) é um material com elevado teor de cálcio aluminoferrita (~20%) e quantidades limitadas de silicato dicálcico (C_2S) e aluminato tricálcico (C_3A) (HUANG et al., 2019). O HFPC apresenta uma distribuição de fases que promove a diminuição do calor de hidratação e elevada resistência à abrasão, à tração na flexão e ao ataque por sulfatos e cloretos (ZHANG et al., 2022). Sendo, portanto, utilizado em diversas aplicações, incluindo concretos de grandes volumes, expostos à água do mar, para pavimentação ou revestimento de poços de petróleo.

O resíduo de catalisador de craqueamento catalítico (SFCC) é um subproduto do processo de craqueamento catalítico em leito fluidizado em unidades de refino de petróleo (NGUYEN et al., 2018). Devido às elevadas quantidades de Al_2O_3 e SiO_2, o SFCC pode ser utilizado como um potencial substituto parcial das matérias-primas na fabricação de cimentos ricos em aluminoferrita, como o HFPC, permitindo o coprocessamento do resíduo para utilização na própria indústria geradora (DE OLIVEIRA et al., 2022; MATOS et al., 2022). No entanto, o coprocessamento do SFCC no HFPC é uma questão ainda inexplorada na literatura.

A modelagem termodinâmica permite analisar o efeito dos elementos minoritários de matérias-primas alternativas, considerando a influência nas fases e estabilidade do clínquer, no teor de fase fundida, nas fases de transição e na reatividade potencial do cimento (HANEIN; GLASSER; BANNERMAN, 2020). A modelagem foi utilizada para simulações de equilíbrio do clínquer em estudos prévio, avaliando os efeitos de óxidos minoritários e mineralizadores adicionados à farinha crua (HÖKFORS et al., 2015; TAZUDDIN; AIYER; CHATTERJEE, 2020). Nesse sentido, o presente trabalho tem como objetivo analisar a evolução das fases do HFPC durante a fabricação e os efeitos do coprocessamento do SFCC nesse sistema. Para tanto, o processo foi simulado por meio da modelagem termodinâmica, variando a composição prevista do clínquer em sistemas de referência e contendo SFCC.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 MATERIAIS

A composição de óxidos das farinhas cruas de HFPC sintetizado experimentalmente em estudo prévio foi utilizada como entrada para os cálculos termodinâmicos (MATOS, 2023). As farinhas foram produzidas utilizando SFCC e reagentes de pureza analítica (Tabela 1), que foram aplicados para isolar os efeitos dos elementos minoritários do resíduo coprocessado. O detalhamento da dosagem das farinhas, baseado nas equações de Bogue, está disponível no estudo de Matos (2023). As amostras foram nomeadas com base nas três principais variáveis: presença de SFCC (R ou S), teor de C_3A (A0 ou A3) e teor de C_3S (S55 ou S65). O SFCC foi um subproduto industrial fornecido por uma unidade de refinaria de petróleo. Aproximadamente 97% do resíduo consiste em óxidos de silício, alumínio e ferro. A relação SiO_2/Al_2O_3 é de 1,07 e as principais impurezas do SFCC foram níquel (0,93), titânio (0,48) e fósforo (0,32).

Tabela 1: Composição-alvo (%), dosagem de matérias-primas (%) e módulos químicos das farinhas para a produção do HFPC.

Amostra	C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF	SFCC	$CaCO_3$ PA	SiO_2 PA	Fe_2O_3 PA	Al_2O_3 PA	FSC	MS	MA
R.A3.S55	55	24	3	18	0,00	76,69	16,10	3,97	3,24	89	2,1	0,9
S.A3.S55					6,73	76,69	12,71	3,87	0,00	90	2,2	0,8
R.A3.S65	65	14	3	18	0,00	77,44	15,49	4,02	3,05	94	2,0	0,8
S.A3.S65					7,30	77,05	11,74	3,91	0,00	93	2,0	0,9
R.A0.S55	55	21	0	24	0,00	75,72	15,46	5,42	3,40	90	1,7	0,7
S.A0.S55					7,15	75,68	11,85	5,32	0,00	90	1,7	0,6
R.A0.S65	65	11	0	24	0,00	76,43	14,78	5,40	3,39	94	1,6	0,7
S.A0.S65					7,15	76,38	11,18	5,30	0,00	95	1,6	0,6

PA: Pureza analítica; FSC: Fator de Saturação da Cal; MS: Módulo de sílica; MA: Módulo de alumina.

2.2 MODELAGEM TERMODINÂMICA

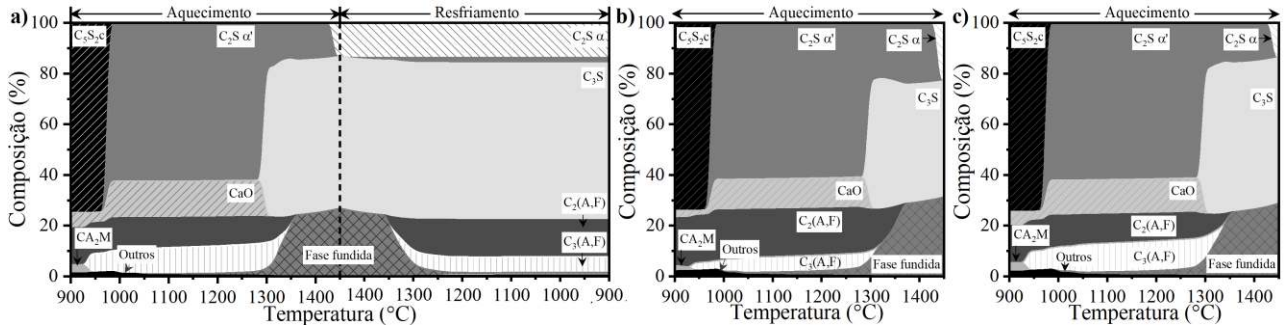
Foi utilizada modelagem termodinâmica para prever a composição mineralógica do HFPC, empregando o software FactSage versão 7.3 (BALE et al., 2016). O programa considera modelos termodinâmicos teóricos e minimização da energia de Gibbs (HÖKFORS et al., 2015). Como dados de entrada, os óxidos e suas frações mássicas foram aplicados a cada farinha crua. A evolução das fases durante o processo de clinquerização foi calculada entre 900 e 1450 °C com passos de 10 °C. A modelagem termodinâmica utilizando o FactSage considera que o C_3S possui uma estrutura romboédrica (HÖKFORS et al., 2015). Para o C_2S, o programa apresenta os polimorfos γ, α' e α (BALE et al., 2016), desconsiderando a presença do tipo β, também

associado à presença de elementos minoritários na farinha (HEWLETT; LISKA, 2017). O software foi utilizado para simulações de equilíbrio do clínquer em estudos anteriores (HÖKFORS et al., 2015; TAZUDDIN; AIYER; CHATTERJEE, 2020). As especificações das fases modeladas e dos bancos de dados termodinâmicos aplicados neste estudo foram detalhadas por Costa *et al.* (2023).

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A modelagem termodinâmica permitiu calcular a evolução das fases do clínquer durante o aquecimento até 1450 °C seguido do resfriamento rápido (**Erro! Fonte de referência não encontrada.**). A fase de espurrita ($Ca_5(SiO_4)_2CO_3$) está presente até 970 °C e foi observada anteriormente como um composto aderido às paredes internas de fornos industriais durante o processo de clinquerização (BOLIO-ARCEO; GLASSER, 1990). A formação de C_5S_2c foi atribuída à reação direta entre carbonato de cálcio e sílica ou à reação de Ca_2SiO_4, CaO e CO_2 (BOLIO-ARCEO; GLASSER, 1990). A decomposição gradual do C_5S_2c ocorre a partir de 970 °C, liberando CO_2 e formando C_2S α' e CaO livre. A decomposição da espurrita é acompanhada por um leve aumento no teor de $C_3(A,F)$, indicando que parte do CaO liberado é incorporado à estrutura do $C_2(A,F)$. A partir de 1430 °C, o polimorfo α' do C_2S se estabiliza como α, o mais estável em altas temperaturas (HEWLETT; LISKA, 2017). Durante o resfriamento rápido, o C_2S α permanece estável até a completa solidificação do clínquer, com uma pequena quantidade de C_2S α' adicional sendo formado. O C_3S desenvolvido durante o resfriamento decorre da cristalização do silício remanescente da fase fundida (fase formada na temperatura máxima de clinquerização) combinada com o cálcio (HANEIN; GLASSER; BANNERMAN, 2020). O consumo de Ca na cristalização adicional de C_2S α' resulta em aumento do teor de $C_2(A,F)$ e diminuição do $C_3(A,F)$ durante o resfriamento. Para todos os clínqueres modelados neste estudo, cerca de 40% do $C_3(A,F)$ gerado na etapa de aquecimento é convertido em $C_2(A,F)$ e CaO no resfriamento. Esse último é incorporado simultaneamente por outras fases, incluindo C_2S α' e C_3A_2M, restando apenas uma fração menor desse óxido em sua forma cristalina pura (< 0,7 %).

Figura 1: Distribuição de massa normalizada das fases sólida e fundida do HFPC durante a clinquerização até 1450 °C seguida do resfriamento rápido (método Scheil-Gulliver) obtido por modelagem termodinâmica. (a) amostra R.A3.S65 e durante o aquecimento (b) amostra S.A0.S55 e (c) amostra S.A3.S65.



A modelagem da evolução das fases para a amostra R.A3.S65 (**Erro! Fonte de referência não encontrada.**) e outros clínqueres seguiram tendências semelhantes, formando os mesmos compostos, mas em proporções diferentes (Figura 1b e 1c). Para o clínquer R.A3.S65, o teor de C_2S diminuiu devido à otimização da estequiometria da farinha crua para maior formação estimada de C_3S (**Erro! Fonte de referência não encontrada.**). As temperaturas de transição são semelhantes. No entanto, uma diferença substancial é perceptível na relação $C_2(A,F)/C_3(A,F)$ durante o aquecimento e resfriamento, que variou de 1,0 a 2,3, respectivamente. Embora essa proporção em valor absoluto seja diferente da amostra R.A3.S55, a razão de aumento permanece a mesma (2,35), que pode estar associada a minimização do C_4AF resultando na maximização do módulo de alumina (MA) da farinha crua e aumento de viscosidade da fase fundida durante a clinquerização.

A **Erro! Fonte de referência não encontrada.** detalha as fases após simulação da clinquerização e resfriamento por modelagem termodinâmica. As amostras contendo SFCC apresentaram teor de C_3S mais próximo ao estimado na dosagem pelo método de Bogue (Tabela 1). Essa diferença está relacionada ao efeito de elementos minoritários (Ti e Ni), que atuaram como fundentes, aprimorando a queimabilidade do clínquer (HEWLETT; LISKA, 2017). As amostras com o limite superior de C_3A (A3) formaram maiores quantidades de C_3S, devido ao incremento do MA em relação aos sistemas A0 (Tabela 1), aumentando a fração fundida e a dissolução potencial de CaO para formação do C_3S (HANEIN; GLASSER; BANNERMAN, 2020).

Tabela 2: Composição prevista do clínquer HFPC produzido a 1450 °C seguido do resfriamento rápido (método de Scheil-Gulliver).

Amostra	Ca_3SiO_5	Ca_2SiO_4 α'	Ca_2SiO_4 α	$Ca_2(Al,Fe)_2O_5$	$Ca_3(Al,Fe)_2O_6$	$Ca_3MgAl_4O_{10}$	CaO	MgO	Outros	Fundida
R.A3.S55	50,77	2,63	23,70	14,03	7,40	0,45	0,00	0,29	0,11	0,62
R.A3.S65	61,65	2,27	13,68	14,63	6,18	0,42	0,12	0,30	0,11	0,63
R.A0.S55	46,66	1,82	24,76	20,04	4,86	0,38	0,55	0,29	0,02	0,63
R.A0.S65	56,76	1,82	14,68	20,02	4,85	0,38	0,55	0,30	0,01	0,63
S.A3.S55	53,10	2,36	22,04	14,30	5,59	0,55	0,19	0,28	0,05	1,55
S.A3.S65	59,40	2,83	14,26	14,11	6,85	0,67	0,08	0,27	0,08	1,45
S.A0.S55	48,54	1,61	23,29	19,97	3,57	0,50	0,66	0,28	0,07	1,50
S.A0.S65	58,43	1,62	13,38	19,99	3,56	0,51	0,66	0,28	0,07	1,50

A proporção C_2S alfa/alfa' é maior nos sistemas contendo SFCC (até 14,5) comparado às referências (até 13,6). Isso indica que a presença do resíduo tende a aprimorar a estabilização dos silicatos formados em altas temperaturas (C_3S e C_2S α) em detrimento dos formados após reconversão no resfriamento da fase fundida (C_2S α'). A presença de elementos fundentes na farinha permite que o sistema alcance temperaturas de transição antecipadamente devido ao elevado teor de ferro na fase ferrita (HEWLETT; LISKA, 2017). Aumentar a quantidade esperada de C_3A para 3% (A3) afetou o teor total de C_2S. Esse comportamento é consistente com investigações anteriores relatando uma associação entre a maximização do C_4AF e o aumento do teor de C_2S (HUANG et al., 2019). A formação dos silicatos é concorrente, de modo que aumentar o C_3S esperado (S65) reduz a formação de C_2S devido à realocação do Ca na distribuição das fases e ao aumento do FSC.

4 CONCLUSÃO

Para todos os HFPC modelados, a relação $C_2(A,F)/C_3(A,F)$ formada no aquecimento dobrou durante o resfriamento, aprimorando a estabilidade do C_4AF no clínquer. O coprocessamento do SFCC incorporou Ti e Ni, que atuaram como fundentes, aumentando o teor de C_3S no clínquer. Os sistemas com limite superior de C_3A (3%) formaram teores elevados de fração fundida, otimizando a dissolução do CaO e direcionando a maiores quantidades de C_3S. O uso do SFCC estabilizou preferencialmente os silicatos formados em elevadas temperaturas (C_3S e C_2S α) em detrimento dos formados após reconversão no resfriamento da fase fundida (C_2S α'). A modelagem termodinâmica permitiu verificar a evolução das fases do HFPC. A técnica ampliou a compreensão sobre o uso do SFCC e seus efeitos na fabricação do clínquer, podendo ser aplicada a outras matérias-primas alternativas coprocessadas na indústria.

5 AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à CAPES (bolsa nº 88887.831927/2023-00), à FAPESB (bolsas nº 0289/2020 e 0287/2019), à FAPERGS e ao CNPq.

REFERÊNCIAS

BALE, C. W. et al. Reprint of: FactSage thermochemical software and databases, 2010–2016. **Calphad: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry**, v. 55, p. 1–19, 2016.

BOLIO-ARCEO, H.; GLASSER, F. P. Formation of spurrite, $Ca_5(SiO_4)_2CO_3$. **Cement and Concrete Research**, v. 20, n. 2, p. 301–307, 1990.

COSTA, A. R. D. et al. **Effect of lanthanides on the mineralogical composition of Portland clinker accessed by thermodynamic modelling**. 9th World Congress on Mechanical, Chemical, and Material Engineering (MCM'23). Anais...2023.

HANEIN, T.; GLASSER, F. P.; BANNERMAN, M. N. Thermodynamic data for cement clinkering. **Cement and Concrete Research**, v. 132, 1 jun. 2020.

HEWLETT, P.; LISKA, M. **Lea's chemistry of cement and concrete**. 5. ed. Oxford: Butterworth-Heinemann (Elsevier), 2017.

HÖKFORS, B. et al. On the phase chemistry of Portland cement clinker. **Advances in Cement Research**, v. 27, n. 1, p. 50–60, 1 jan. 2015.

HUANG, X. et al. The effect of supplementary cementitious materials on the permeability of chloride in steam cured high-ferrite Portland cement concrete. **Construction and Building Materials**, v. 197, p. 99–106, 10 fev. 2019.

MATOS, S. R. C. et al. Synthesis and hydration of ye'elimite-containing cement (YCC) produced with spent fluid catalytic cracking catalyst. **Construction and Building Materials**, v. 359, 12 dez. 2022.

MATOS, S. R. C. **Coprocessamento do resíduo catalítico (SFCC) na produção de clínqueres para cimentos especiais: cimento classe G e cimentos contendo ye'elimita**. Tese de Doutorado—Salvador: Universidade Federal da Bahia, 2023.

NGUYEN, L. P. et al. Production of high purity rare earth mixture from iron-rich spent fluid catalytic cracking (FCC) catalyst using acid leaching and two-step solvent extraction process. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 35, n. 5, p. 1195–1202, 2018.

ZHANG, G. et al. Mechanical properties of high-ferrite oil-well cement used in shale gas horizontal wells under various loads. **Construction and Building Materials**, v. 319, 14 fev. 2022.