

(11) **Número de Publicação:** PT 796230 E

(51) **Classificação Internacional:** (Ed. 6)
C04B018/10 A C04B007/12 B
C04B002/06 B B01J008/18 B

(12) **FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO**

(22) Data de depósito: 1995.08.24 (30) Prioridade: 1994.08.24 NL 9401366 (43) Data de publicação do pedido: 1997.09.24 (45) Data e BPI da concessão: 2000.01.26	(73) Titular(es): CDEM HOLLAND B.V. TERBORGSEWEG 52 NL-7005 AA DOETINCHEM NL (72) Inventor(es): JOSEPH JAN PETER BIERMANN NL ROBERT BLEIJERVELD NL NICOLAAS VOOGT NL HENDRIK JACOBUS HULSCHER NL (74) Mandatário(s): ANTÓNIO JOÃO COIMBRA DA CUNHA FERREIRA RUA DAS FLORES 74 4/AND. 1294 LISBOA PT
---	---

(54) **Epígrafe:** PROCESSO DE PREPARAÇÃO DE MATERIAL POZOLÂNICO A PARTIR DE RESÍDUO DE PAPEL E PROCESSO PARA O FABRICO DE CIMENTO A PARTIR DO REFERIDO MATERIAL

(57) **Resumo:**

Resumo: O presente documento descreve um processo de preparação de material pozolânico a partir de resíduo de papel e um processo para o fabrico de cimento a partir do referido material. O processo de preparação de material pozolânico compreende a etapa de obtenção de um resíduo de papel a partir de um papel, a etapa de tratamento do resíduo de papel com um agente de tratamento e a etapa de obtenção de um material pozolânico a partir do resíduo de papel tratado. O processo para o fabrico de cimento compreende a etapa de obtenção de um resíduo de papel a partir de um papel, a etapa de tratamento do resíduo de papel com um agente de tratamento e a etapa de obtenção de um material pozolânico a partir do resíduo de papel tratado, e a etapa de obtenção de um cimento a partir do material pozolânico.



DESCRIÇÃO

“Processo de preparação de material pozolânico a partir de resíduo de papel e processo para o fabrico de cimento a partir do referido material”

O presente invento refere-se a um processo para a conversão térmica de material contendo caulino num material de propriedades pozolânicas, em que o material contendo caulino é tratado termicamente numa instalação de leito fluidizado tendo uma altura livre, na presença de gás de oxigénio.

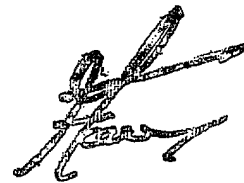
Um tal processo é conhecido desde DE OS 38 38 379. Resíduo de papel é incinerado num leito fluidizado, a uma temperatura acima de 400°C, preferivelmente a 800-1000°C. A cinza de lama de papel resultante é utilizada no fabrico de tijolo de areia de cal. A cinza de lama de papel obtida a 800-1000°C é adicionada numa quantidade de 0,5-2% a uma argamassa de cal e areia. O tijolo de areia de cal fabricado com uma tal argamassa já não expande nem contrai sob a influência da humidade.

Em BE-A-1005929 refere-se um processo de preparação de pozolânicos artificiais por incineração de resíduo de papel contendo caulino.

É objecto do presente invento melhorar o processo de acordo com o preâmbulo, e em particular proporcionar um processo para a conversão térmica de material contendo caulino num material de propriedades pozolânicas e hidráulicas melhoradas.

Para este fim, o processo de acordo com o invento é caracterizado por o leito fluidizado ser operado a uma temperatura entre 720 e 850°C, e a temperatura da altura livre ser de 850°C ou inferior, e por o leito fluidizado ser proporcionado com meios para a promoção da transferência de calor.

Ao controlar com precisão a temperatura no leito fluidizado e na altura livre, é obtido um material pozolânico contendo metacaulinite e óxido de cálcio convertido em hidróxido de cálcio. O controlo cuidadoso das condições de processo evita que a metacaulinite produzida seja convertida num material de propriedades pozolânicas mais pobres. Além disso, o material pozolânico obtido contém apenas uma quantidade limitada de óxido de cálcio, óxido que – em contraste com o hidróxido – tem efeitos adversos sobre a resistência do betão e do cimento endurecido fabricados com material pozolânico. Devido à presença de água que é libertada durante a incineração, que está presente no material de partida e que é adicionada opcionalmente, é possível obter numa única instalação – a instalação de leito



fluidizado – um material pozolânico que é adequado como cimento ou um dos seus componentes. Deste modo, o processo de acordo com o invento poupa uma instalação adicional para a conversão de óxido de cálcio em hidróxido de cálcio, o que é muito favorável do ponto de vista económico.

O material contendo caulino utilizado é preferivelmente papel de refugo ou resíduos que são provenientes da reciclagem de papel de refugo para reutilização na indústria de papel.

Os referidos resíduos, que podem servir de material de partida no processo de acordo com o invento, podem ser resíduo de papel inferior, o que é dizer resíduo de papel tendo em média comprimento de fibra demasiado pequeno ou lama proveniente de instalações de purificação de água residual da indústria de papel que utiliza papel de refugo como material de base. Deste modo é utilizado um resíduo para o fabrico de material pozolânico de elevada qualidade.

De acordo com uma concretização preferida, o processo de acordo com o invento é caracterizado por a temperatura do leito fluidizado ser de 780°C.

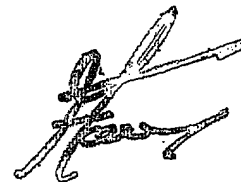
O betão fabricado com material pozolânico fabricado a esta temperatura mostrou possuir a mais elevada resistência à compressão.

O presente invento refere-se também a um processo para o fabrico de cimento, caracterizado por o material pozolânico fabricado de acordo com o invento ser adicionado ao material de partida habitual, ou parte dos habituais materiais de partida ser substituída pelo material pozolânico.

Devido às boas propriedades hidráulicas do material pozolânico fabricado pelo processo de acordo com o invento, este cimento pode ser utilizado no fabrico de betão tendo pelo menos uma resistência à compressão equivalente.

O termo "cimento" tal como utilizado no presente invento deverá ser entendido no sentido mais amplo, e compreende produtos de cimento húmidos e secos, que podem ou não conter gravilha, etc.

O invento será adicionalmente explicado por meio do seguinte exemplo de concretização, em que é feita referência às Figuras 1a, b e c, que representam gráficos de perfis de temperatura numa instalação de leito fluidizado.



O resíduo de papel derivado da preparação de material de partida baseado em papel de refugo da indústria de papel é, de acordo com o invento, incinerado numa instalação de leito fluidizado a uma temperatura de preferivelmente 750 a 800°C, e em particular 780°C, em que a temperatura na altura livre é inferior ou igual à do leito fluidizado, produzindo um material pozzolânico. O material pozzolânico do presente invento deve ser entendido como um material possuindo propriedades hidráulicas de resistência e/ou as propriedades hidráulicas de outro material. O resíduo de papel incorporado tem um teor em água de 25 a 75% em peso, em relação ao total. Todo o caulino é convertido em metacaulino. A Tabela A mostra a resistência à compressão de betão fabricado com material pozzolânico preparado a diferentes temperaturas. Isto mostra que um material pozzolânico óptimo é obtido a uma temperatura de 780°C.

Tabela A

Temperatura do leito fluidizado	Resistência à compressão
°C	MPa
720	3,66 ± 0,15
760	3,84 ± 0,09
780	4,24 ± 0,17
800	4,23 ± 0,09
850	2,81 ± 0,09

Preparação: Misturar 1 parte de material pozzolânico, 1 parte de hidróxido de cálcio, 5,4 partes de areia padronizada e 2 partes de água, de acordo com EN 196. Tempo de mistura: 3 minutos. Mistura densificada de acordo com EN 196. Resistência à compressão medida após endurecimento durante 28 dias.

As resistências à compressão a 780 e 800°C são comparáveis. Como a 780°C diminui a sensibilidade à variação de temperatura da resistência à compressão, a preferência vai para os 780°C. Além disso, os produtos fabricados utilizando material pozzolânico de acordo com o invento mostram boa resistência inicial.

É introduzido no leito fluidizado um agente para promover a transferência de calor, tal como areia. Acontece frequentemente em instalações de leito fluidizado o agente de transferência de calor ser arrastado, acabando no produto. Com a temperatura acima mencionada ocorre, surpreendentemente, um aumento no agente promotor de transferência de calor proveniente do material derivado do material contendo caulino, o qual, em relação à sua composição, mostra semelhança com o material pozzolânico de acordo com invento. Isto



torna possível operar o leito fluidizado com a ajuda de um agente auto-produzido promotor de transferência de calor. Isto não elimina apenas a necessidade de compra de um agente promotor de transferência de calor para repor o agente descarregado e misturado com o produto, como o produto permanece isento de poluição por um agente promotor de transferência de calor diferente.

Com vista à utilização em composições de cimento e/ou betão, é desejável uma distribuição de granulometrias do produto fina e restrita. Os grânulos resultantes do processo de acordo com o invento têm um diâmetro inferior a 250 μm , em que 90% é inferior a 64 μm . Este material é transportado junto com os gases de refugo e é, de acordo com uma concretização vantajosa, separado numa fracção grosseira e numa fracção fina. A fracção grosseira é, misturada no resíduo de papel, alimentada de novo para a instalação de leito fluidizado, onde o seu tamanho é reduzido.

A distribuição de calor na instalação de leito fluidizado pode ainda ser melhorada utilizando um alimentador de compactação, tal como um transportador de parafuso, com uma abertura constringida descarregando na instalação de leito fluidizado, de modo que o resíduo de papel se desintegra com menor facilidade e em que existe menor formação de centelhas. Isto melhora o desempenho da combustão e consequentemente a homogeneidade da distribuição de calor.

A Fig. 1a mostra a distribuição de temperatura numa instalação de leito fluidizado durante o processamento térmico de resíduos de papel. Pode ver-se que com o grau de arrefecimento aplicado à altura livre, a temperatura aí sobe aos 900°C, resultando num material possuindo propriedades pozolânicas menos satisfatórias (Tabela B). Na Fig. 1b, o revestimento de isolamento em torno da altura livre foi removido e a temperatura na altura livre é mantida abaixo da temperatura do leito fluidizado de 780°C. A Tabela B mostra que isto resulta por um lado num material pozolânico com o qual pode ser fabricado um produto com boa resistência à compressão, mas por outro lado que a consequente emissão de CO e C_xH_y é relativamente elevada e que as perdas de energia são economicamente bastante desfavoráveis. Na Fig. 1c é utilizada a mesma instalação de leito fluidizado, tal como na Fig. 1a, *i.e.* com isolamento da altura livre, em combinação com um parafuso de compactação para o transporte do resíduo de papel. Devido ao melhorado desempenho de combustão, pode ser conseguida uma distribuição de temperatura homogénea, a qual, como se pode ver na Tabela B, está associada a valores de emissão muito baixos.

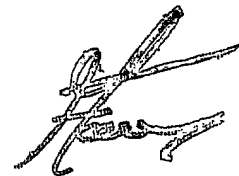


Tabela B

	Emissão (mg/Nm ³ a 11% de O ₂ nos gases de escape)		Resistência à compressão MPa
	CO	C _x H _y	
alimentação não-compactada; isolamento	NA	NA	3,27 ± 0,05
alimentação não-compactada; sem isolamento	238	100	4,31 ± 0,04
alimentação compactada; isolamento	190	< 10	4,24 ± 0,17
Parafuso utilizado: parafuso de extrusão tendo um diâmetro na extremidade face à instalação de leito fluidizado que é 50% do diâmetro da extremidade oposta à instalação de leito fluidizado. Preparação tal como na Tabela A. NA = não disponível.			

O óxido de cálcio tem efeitos adversos sobre a resistência à compressão do betão que o contém. Isto é devido a que com o decorrer do tempo o óxido de cálcio capta dióxido de carbono, formando carbonato de cálcio. Isto resulta num aumento de volume, que enfraquece o betão. A conversão de óxido de cálcio em hidróxido de cálcio, bem como a mistura de hidróxido de cálcio com metacaulinite, são conhecidas no fabrico de cimento. No processo de acordo com o invento a altura livre do leito fluidizado é utilizada para a conversão do óxido de cálcio em hidróxido de cálcio. Devido a decorrer apenas um curto período de tempo no leito fluidizado e na altura livre – na ordem de segundos a diversos minutos – a reacção indesejável da metacaulinite com hidróxido de cálcio e água é limitada. O teor em óxido de cálcio no produto pode também ser reduzido suprimindo a conversão de carbonato de cálcio. Neste caso, é obtido um produto com propriedades principalmente pozolânicas. A supressão da conversão de carbonato de cálcio pode ser conseguida por aplicação de processos que influenciam o balanço químico entre carbonato de cálcio e óxido de cálcio mais dióxido de carbono. Um exemplo deste processo é elevar a concentração de dióxido de carbono, por exemplo escolhendo o combustível adequado (*e.g.* durante a combustão de carvão é produzido mais dióxido de carbono por unidade de energia do que durante a combustão de gás natural).

A altura livre do leito fluidizado é mantida a uma temperatura inferior a 850°C, preferivelmente inferior a 800°C. Isto evita que a metacaulinite formada durante a incineração seja convertida num produto de propriedades pozolânicas mais pobres, tal como ilustrado na Fig. 1a e na Tabela B.

De modo a permitir que o óxido de cálcio formado durante a combustão se ligue a



água para formar hidróxido de cálcio, a altura livre – ou em alternativa uma câmara consecutiva de conversão de óxido de cálcio – é mantida a uma temperatura de 500°C ou inferior, em particular a 150-350°C. A temperatura é conseguida por arrefecimento da altura livre e respectivamente a câmara de conversão de óxido de cálcio, pelo que o calor absorvido pode ser utilizado para secar o material contendo caulino que vai ser incinerado. Isto pode ser conseguido por introdução de água nos referidos espaços. Para obter uma boa conversão, em que são limitadas reacções indesejáveis que resultam em produtos de propriedades pozolânicas pobres, a concentração de vapor de água na altura livre, e respectivamente na alternativa câmara de conversão de óxido de cálcio, é mantida preferivelmente a 30-50% em volume. Deste modo, numa simples instalação de leito fluidizado, forma-se um material com boas propriedades pozolânicas e hidráulicas.

Betão fabricado a partir de cimento Portland, ao qual foi adicionado material pozolânico produzido utilizando o processo de acordo com o invento, é mais forte do que sem esta adição (Tabela C).

Tabela C

Cimento Portland, %	Material pozolânico, %	Resistência à compressão (MPa)
100	0	39 ± 0,5
90	10	44,7 ± 1,6

Processo de preparação: Mistura-se 1 parte de cimento Portland ± material pozolânico com 3 partes de areia padronizada e 0,5 partes de água (de acordo com EN 196). A resistência à compressão é medida após endurecimento durante 14 dias.

A água necessária para a conversão do óxido de cálcio provém da incineração do material de partida, e pode incluir combustíveis utilizados para aquecimento adicional do leito fluidizado, ou da água presente no material de partida e, se necessário, de água adicionada ao leito fluidizado ou, preferivelmente, à altura livre. A água alimentada à altura livre ou em alternativa à consecutiva câmara de conversão de óxido de cálcio é preferivelmente retirada dos resíduos a serem incinerados.

A composição do material pozolânico fabricado através do processo de acordo com o invento compreende 40% de metacaulinite, 50% de hidróxido de cálcio, carbonato de cálcio e óxido de cálcio, pelo que o óxido de cálcio está presente em quantidades tão pequenas que tem um efeito desprezável sobre a resistência à compressão do betão que o contenha, e além disso metais, cloretos e sulfatos em concentrações que não têm efeito adverso sobre a resistência e aplicabilidade dos produtos fabricados por utilização do material pozolânico.

Não é necessário referir que a composição exacta também depende do material de partida utilizado.

É conhecido que a temperatura na altura livre afecta favoravelmente a limitação de emissões de dioxina. Contudo, é surpreendente verificar que a combinação de, por um lado uma temperatura de incineração entre 750 e 800°C e em particular 780°C e o caudal consequente e, por outro lado, a temperatura da altura livre reduzida abaixo da temperatura do leito fluidizado, resultam em emissões de dioxina de um grau que, mesmo sem qualquer equipamento adicional para a remoção de dioxinas, satisfazem os restritos padrões ambientais holandeses (Tabela D). Este aspecto também contribui para a economia do processo de acordo com o invento.

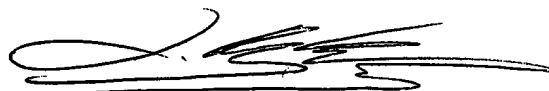
Tabela D

T _{leito fluidizado}	T _{altura livre}	unidades de dioxina
°C	°C	ng T _{eq} / m ³
850	850	0,35
780	770 - 780	0,034
(Padrão holandês: 0,1 ng T _{eq} / m ³)		

Utilizando o processo de acordo com o invento, podem ser utilizados resíduos, que de outro modo teriam de ser descartados a custos elevados, no fabrico de um material de propriedades pozolânicas de elevada qualidade.

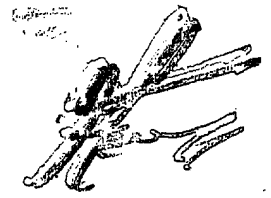
Lisboa, 10. ABR. 2000

Por CDEM Holland B.V.
- O AGENTE OFICIAL -



O ADJUNTO

ENG.º ANTÓNIO JOÃO
DA CUNHA FERREIRA
Ag. Of. Pr. Ind.
Rua das Flores, 74 - 4.º
1200 LISBOA



REIVINDICAÇÕES

1 - Processo para a conversão térmica de material contendo caulino num material de propriedades pozzolânicas, em que o material contendo caulino é tratado termicamente numa instalação de leito fluidizado tendo uma altura livre, na presença de gás de oxigénio, caracterizado por o leito fluidizado ser operado a uma temperatura entre 720 e 850°C, e a temperatura da altura livre ser de 850°C ou inferior, e por o leito fluidizado ser proporcionado com meios para a promoção da transferência de calor.

2 - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o material contendo caulino utilizado ser papel de refugo ou resíduos que são provenientes da reciclagem de papel de refugo para reutilização na indústria de papel.

3 - Processo de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado por a temperatura no leito fluidizado ser de 750-800°C.

4 - Processo de acordo com a reivindicação 3, caracterizado por a temperatura do leito fluidizado ser de 780°C.

5 - Processo de acordo com uma das reivindicações anteriores, caracterizado por a temperatura da altura livre ser mantida ao mesmo nível ou inferior à temperatura do leito fluidizado.

6 - Processo de acordo com a reivindicação 5, caracterizado por a temperatura da altura livre ou de uma câmara consecutiva de conversão de óxido de cálcio ser mantida a 500°C ou menos.

7 - Processo de acordo com a reivindicação 5, caracterizado por a temperatura da altura livre ou de uma câmara consecutiva de conversão de óxido de cálcio ser mantida a 150-350°C.

8 - Processo de acordo com uma das reivindicações anteriores, caracterizado por a altura livre ou a câmara consecutiva de conversão de óxido de cálcio ser arrefecida e o calor absorvido ser utilizado para secagem do material contendo caulino que vai ser tratado termicamente.

9 - Processo de acordo com uma das reivindicações anteriores, caracterizado por a concentração de vapor de água na altura livre ou na câmara consecutiva de conversão de

óxido de cálcio ser mantida a 30-50% em volume.

10 - Processo de acordo com uma das reivindicações antecedentes, caracterizado por ser adicionada água à altura livre ou à câmara consecutiva de conversão de óxido de cálcio

11 - Processo de acordo com a reivindicação 10, caracterizado por a água adicionada à altura livre ser retirada do material contendo caulino que vai ser incinerado.

12 - Processo de acordo com uma das reivindicações antecedentes, caracterizado por a incineração ocorrer na presença de material formado a partir de material contendo caulino, como meio para a promoção de transmissão de calor.

13 - Processo de acordo com uma das reivindicações 1 a 12, caracterizado por o material contendo caulino ser alimentado à instalação de leito fluidizado numa forma compacta.

14 - Processo de acordo com uma das reivindicações 1 a 12, caracterizado por o material pozzolânico ser separado numa fracção grosseira e numa fracção fina, e por a fracção grosseira misturada com o material contendo caulino ser alimentada de novo para a instalação de leito fluidizado.

15 - Processo para o fabrico de cimento, caracterizado por material pozzolânico fabricado de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 14 ser adicionado aos materiais de partida habituais para cimento, ou por parte dos materiais de partida habituais para cimento ser substituída pelo material pozzolânico.

Lisboa, 10. ABR. 2000

Por CDEM Holland B.V.
- O AGENTE OFICIAL -



O ADJUNTO

ENG.º ANTÓNIO JOÃO
DA CUNHA FERREIRA
Ag. Of. Pr. Ind.
Rua das Flores, 74 - 4.º
1200 LISBOA

