



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

# **Aplicación de la metodología CALPHAD para el estudio de los aspectos termodinámicos del proceso de fabricación de clinker de cemento Portland**

**Daniel Esteban Jiménez Valencia**

Universidad Nacional de Colombia  
Facultad de Minas, Departamento de Materiales y Minerales  
Medellín, Colombia

2015

# **Aplicación de la metodología CALPHAD para el estudio de los aspectos termodinámicos del proceso de fabricación de clinker de cemento Portland**

**Daniel Esteban Jiménez Valencia**

Tesis de investigación presentada como requisito parcial para optar al título de:  
**Magister en Ingeniería – Materiales y Procesos**

Director:

Ph.D Oscar Jaime Restrepo Baena

Línea de Investigación:

Termodinámica Aplicada al estudio de procesos

Grupo de Investigación:

Grupo del Cemento y Materiales de Construcción

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Minas, Departamento de Materiales y Minerales

Medellín, Colombia

2015

# **Application of CALPHAD methodology to study the thermodynamical aspects of the Portland cement clinker manufacturing process**

**Daniel Esteban Jiménez Valencia**

Thesis research presented as partial requirement for the degree of:  
**Magister en Ingeniería – Materiales y Procesos**

Tutor:

Ph.D Oscar Jaime Restrepo Baena

Investigation line:

Applied Thermodynamics to study processes

Investigation Group:

Grupo del Cemento y Materiales de Construcción

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Minas, Departamento de Materiales y Minerales

Medellín, Colombia

2015

*A quien gracias a su apoyo incondicional y oraciones ha hecho posible mi formación, primero como persona y luego como profesional, Mi Madre.*

## **Agradecimientos**

Sinceros agradecimiento a mi tutor, el Ph D. Oscar Jaime Restrepo Baena, por su colaboración y asesorías durante todo el proceso de investigación, a mis amigos y colegas miembros del grupo de Investigación del Cemento y Materiales de Construcción, por el apoyo y formación en temas relevantes para el desarrollo de este trabajo, a la Ph D María Antonia Sainz Trigo y la Ph D Sara Serena Palomares, integrantes del grupo de investigación en Diagramas de Equilibrio de fases en el instituto de cerámica y vidrio (ICV-CSIC), por abrir las puertas de su grupo y ayudarme en la formación del uso de las herramientas computacionales usadas a lo largo del desarrollo de la investigación.

También quiero agradecer a entidades que hicieron posible el desarrollo de esta maestría mediante su apoyo económico, al programa de Jóvenes Investigadores de Colciencias, al programa Enlaza mundos de la Alcaldía de Medellín y al programa de internacionalización de la Universidad Nacional de Colombia.

Y por último, pero no menos importante, agradezco a mi familia y amigos por estar siempre a mi lado durante todo este proceso de formación.

## Resumen

La herramienta computacional FactSage, la cual aplica la metodología CALPHAD junto con la base de datos termodinámicos FT-Oxid se utilizan para estudiar el proceso de fabricación de clinker de cemento Portland. En esta investigación se examina el potencial de los cálculos de equilibrio de fases para contribuir en el entendimiento de la química del cemento. Los cálculos se realizaron sobre una parte relevante del sistema cuaternario  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  el cual es la base de la química de alta temperatura en el horno rotatorio, cálculos de equilibrio a altas temperaturas y transformaciones en el proceso de enfriamiento se efectúan con el fin de revelar aspectos importantes del proceso de formación de las fases del clinker. En la investigación se realiza el cálculo de diagramas de equilibrio de fase relevantes para la industria del cemento y se les da una aplicación a éstos en la determinación de composiciones adecuadas para la producción de clinker. Con las herramientas computacionales es posible generar información útil acerca de una gran cantidad de aspectos en el proceso de fabricación de clinker de cemento Portland.

**Palabras clave:** Clinker, Cemento Portland, FactSage, CALPHAD, diagramas de Fase, Herramientas computacionales.

## Abstract

The FactSage computational tool, which applies the CALPHAD methodology together with the thermodynamic data base FT-Oxid are used to study the Portland cement clinker manufacture process. In this study, the potential of the phase equilibrium calculations is examined to contribute in the understanding of cement chemistry. The calculations were performed on a relevant part of the quaternary system  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$  which is the basis of high temperature chemistry in the rotary kiln, Equilibrium calculations at high temperatures and transformations in the cooling process is performed in order to reveal important aspects of the formation process of clinker phases. In the investigation calculating equilibrium diagrams relevant phase for the cement industry is performed and is given an application in determining these compositions suitable for the production of clinker. With the computational tools can be generate useful information about a large amount of aspects in the process of manufacturing Portland cement clinker.

**Keywords:** Clinker, Portland cement, FactSage, CALPHAD, Phase diagrams, Computational tools.

# Contenido

Resumen.....	6
Abstract.....	7
Lista de Figuras.....	10
Lista de Tablas.....	12
Lista de Símbolos y Abreviaturas .....	13
Introducción.....	14
1. PROCESO DE FABRICACIÓN DE CEMENTO PORTLAND.....	19
1.1 Características específicas del proceso de fabricación de clinker en hornos rotatorios.....	22
1.2 Procesos físico-químicos en la formación de clinker de cemento Portland.....	24
1.2.1 Fases del clinker.....	25
1.2.2 Reacciones de clinkerización.....	27
1.2.3 Formación de las fases del clinker a altas temperaturas.....	29
1.2.4 Ecuaciones relacionadas con el clinker de cemento Portland.....	31
1.3 Aproximación termodinámica al proceso de formación de clinker de cemento Portland.....	33
1.4 Fundamentos termodinámicos.....	36
2. MÉTODO CALPHAD PARA LA MODELIZACIÓN DE DIAGRAMAS DE FASE Y CÁLCULOS DE EQUILIBRIO QUÍMICO.....	43
2.1 Modelización de la energía libre de Gibbs (G).....	47
2.2 Cálculos de equilibrio.....	50
2.2.1 Reacciones estequiométricas:.....	50
2.2.2 Cálculo de equilibrios complejos: termoquímica de sistemas complejos ...	52
2.3 Diagramas de fase.....	54
2.4 Solidificación.....	55

2.5	Software, información termodinámica y modelos .....	57
3.	SIMULACIÓN TERMODINÁMICA: RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	59
3.1	Evaluación de bases de datos termodinámicos: Cálculo teórico de diagramas de equilibrio de fases para sistemas de interés asociados con la industria del cemento Portland .....	60
3.2	Aplicación de los diagrama de fases en la determinación de mezclas para la fabricación de clinker de cemento Portland.....	72
3.3	Simulación de las composiciones halladas usando el diagrama de fases CaO-SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	77
3.3.1	Cálculos de equilibrio químico .....	77
3.3.2	Transformaciones en el enfriamiento .....	81
3.4	Discusión de resultados .....	84
4.	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	90
4.1	Conclusiones.....	90
4.2	Recomendaciones.....	92
A.	Anexo: Sistema Cuaternario CaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> : Secciones Isopletales y distribución de fases en equilibrio.....	93
B.	Anexo: Sistema cuaternario CaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> : Diagramas Temperatura vs Fracción másica .....	106
C.	Anexo: Cálculos de equilibrio químico y enfriamiento.....	111
	BIBLIOGRAFÍA .....	124

## Lista de Figuras

Figura 1-1 Diagrama de flujo simplificado para la fabricación de clinker y cemento Portland [24].	20
Figura 1-2 Innovaciones técnicas en el proceso de fabricación de cemento Portland [25].	22
Figura 1-3 Tecnologías de hornos rotatorios y zonas funcionales [24].	23
Figura 1-4 Perfiles de temperatura para los gases y el material condensado en las diferentes etapas en el proceso de fabricación de clinker de cemento Portland [1].	35
Figura 2-1. Secuencia de modelización de propiedades termodinámicas de sistemas multicomponentes aplicada en la metodología CALPHAD [50].	44
Figura 2-2. Representación esquemática de la solidificación ocurriendo bajo las condiciones “Scheil”[43]	57
Figura 3-1 Sistema Binario CaO-SiO <sub>2</sub> : diagrama de fase calculado con FactSage.	61
Figura 3-2 Sistema Binario CaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : diagrama de fase calculado con FactSage.	62
Figura 3-3 Rutas de reacción para la formación de C3A [9].	63
Figura 3-4. Sistema ternario CaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> : Proyección de la fase líquida y puntos de intersección cuaternarios (equilibrio entre la fase líquida y tres fases sólidas)	64
Figura 3-5. Sistema ternario CaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> : Sección isoterma, 1450 °C.	66
Figura 3-6. Sistema ternario CaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : Proyección de la fase líquida y puntos de intersección cuaternarios (equilibrio entre la fase líquida y tres fases sólidas).	67
Figura 3-7. Sistema cuaternario CaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> : fracciones máxicas CaO= 0,69, SiO <sub>2</sub> = 0,22, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =0,09.	68
Figura 3-8. Sistema Cuaternario CaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> , Secciones isotermas a 1450 °C: (a) CaO = 0,69; (b) SiO <sub>2</sub> =0,22; (c) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 0,063; (d) Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 0,027	70
Figura 3-9. Sistema cuaternario CaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> : Diagrama Temperatura vs Fracción máxica para una composición constante de CaO= 69%; (a) AR= 2,5; (b) AR= 3,5.	71
Figura 3-10 Sistema Cuaternario CaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> , Secciones isotermas a 1450 °C: (a) CaO = 0,68; (b) CaO =0,69; (c) CaO = 0,70	73
Figura 3-11 Sistema Cuaternario CaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> : representación del módulo de fundentes sobre una sección isoplethal (CaO constante)	74
Figura 3-12 Fases vs Porcentaje de SiO <sub>2</sub> : equilibrio químico a 1450 °C, CaO = 69, AR = 2,5.	75
Figura 3-13. Variación de los módulos de control para composiciones las cuales en equilibrio la cantidad de fase líquida es 22,5% a 1450°C. (a) LSF vs AR; (b) SR vs AR.	75

Figura 3-14. Cantidad de fases vs Temperatura en equilibrio para un mezcla de composición CaO= 69; SiO <sub>2</sub> = 22,87; Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 5,81; Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 2,32. ....	77
Figura 3-15 Distribución de fases en equilibrio presentes a 1450 °C. (a)C <sub>3</sub> S; (b) C <sub>2</sub> S. La cantidad de líquido presente en equilibrio es de 22,5% en todos los casos. ....	79
Figura 3-16. Entalpia vs Temperatura para un mezcla de composición CaO= 69; SiO <sub>2</sub> = 22,87; Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 5,81; Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 2,32.....	80
Figura 3-17. Cantidad de fases vs Temperatura de las fases formadas en enfriamiento para un mezcla de composición CaO= 69; SiO <sub>2</sub> = 22,87; Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 5,81; Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 2,32 desde una temperatura de 1450 °C. ....	82
Figura 3-18. Cantidad de líquido presente a la temperatura de clinkerización en función del módulo de fundentes (AR) .....	86
Figura 3-19. Cantidad de líquido formado como función de la proporción Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> para temperaturas entre 1332,47 y 1450.....	87

## Lista de Tablas

Tabla 1-1 Reacciones y entalpías de reacción.....	28
Tabla 1-2. Funciones de estado las cuales tienen un extremo en el equilibrio, si las variables características de estado se mantienen constantes. ....	40
Tabla 3-1. Puntos invariantes en la región rica en CaO para el sistema ternario CaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> .....	65
Tabla 3-2. Relaciones entre los componentes usados para el cálculo de los cortes en el sistema cuaternario CaO-SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	69
Tabla 3-3. Composiciones halladas usando los cálculos sobre el sistema cuaternario CaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> .....	76
Tabla 3-4. Distribución de fases en equilibrio a la temperatura de clinkerización (1450°C) .....	78
Tabla 3-5 Cambios de entalpía para las principales transformaciones del sistema en el intervalo de temperatura estudiado .....	81
Tabla 3-6 Masa de las fases formadas como resultado de los cálculos de enfriamiento desde una temperatura de 1450 °C comparas con los cálculos de Bogue .....	83
Tabla 3-7 Resumen de reacciones en el proceso de enfriamiento desde un equilibrio a una temperatura de 1450 °C .....	84
Tabla 3-8 Mezclas en las cuales a 1350 °C la cantidad de líquido es superior al 19%. Equilibrio a 1350 °C.....	88
Tabla 3-9 Masa de las fases formadas como resultado de los cálculos de enfriamiento desde una temperatura de 1350 °C.....	88
Tabla 3-10. Comparación de las Masas de las fases formadas como resultado de los cálculos de enfriamiento desde una temperatura de 1350 °C y 1450 °C .....	88

# Lista de Símbolos y Abreviaturas

## Nomenclatura usada en química del cemento

Compuesto Químico	Abreviatura
CaO	C
SiO <sub>2</sub>	S
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	A
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	F
Ca <sub>3</sub> SiO <sub>5</sub>	C <sub>3</sub> S
Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> S
Ca <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> A
Ca <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>10</sub>	C <sub>4</sub> AF
CaAl <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	CA

## Abreviaturas

Abreviatura	Termino
CALPHAD	CALculation of PHase Diagrams
LSF	Factor de Saturación de Cal*
SR	Módulo de sílice
AR	Módulo de fundentes

\*LSF de Lime Saturation Factor, SR de Silica Ratio y AR de Alumina Ratio

## Introducción

El cemento es considerado uno de los materiales de mayor importancia en la construcción a nivel mundial, siendo el segundo producto más consumido [1], su uso principal es en la producción de concreto del cual es el componente principal [2]. El concreto es una mezcla de agregados minerales inertes como arena, grava, piedras trituradas y cemento [3]. El consumo y producción de cemento están estrechamente relacionados a la actividad de construcción y por tanto a la actividad económica general [4]. En el 2012 la producción mundial de cemento fue de 3,600 millones de toneladas [5] superando desde ese año la cantidad de 3,500 millones de toneladas esperadas para el año 2020 [6] con lo cual se resalta la importancia que tiene hoy día la producción de este material.

En las últimas décadas, el proceso de producción de cemento ha mejorado de forma constante impulsado por las demandas gubernamentales en cuanto a impacto ambiental y a su vez mejorar la rentabilidad mediante el incremento de la capacidad de producción y la reducción del consumo de energía [7]. El cambio incremental del proceso en vía húmeda a uno en seco, la separación local de algunas reacciones químicas, los sistemas de recuperación de energía y de control de emisiones son algunos de los cambios que han logrado un aumento en la capacidad de producción y una reducción en el consumo de energía y emisiones al ambiente [8], sin embargo la fabricación de cemento se sigue manteniendo como uno de los sectores industriales con más demanda de consumo energético y emisiones al ambiente a nivel mundial [9].

El consumo de energía en la industria del cemento se estima en un 2% del consumo de energía primaria a nivel global [5]. La cantidad de energía requerida para la fabricación de una tonelada de clinker la cual equivale a un 80% del total requerido para la fabricación de cemento [10] es de 3700 MJ/ton para un proceso en seco [5] y 5600 MJ/ton

para el proceso en húmedo [11]. La energía requerida para la producción de cemento es generada mediante la combustión de diferentes tipos de combustible fósiles, biomasa o residuos. El requerimiento energético teórico demandado para fabricar clinker, es de 1750 MJ/ton [11], lo cual demuestra la posibilidad de seguir mejorando la eficiencia del proceso.

Debido al uso dominante de carbón como combustible y  $\text{CaCO}_3$  como materia prima, la industria de cemento también es una de las principales fuentes de emisión de  $\text{CO}_2$  al ambiente. La industria del cemento es responsable de cerca del 5-10% del total de las emisiones de  $\text{CO}_2$  generadas por el hombre [12,13]. En la producción de cemento la principal reacción química es la calcinación de la caliza (compuesta principalmente por  $\text{CaCO}_3$ ) la cual involucra generación de  $\text{CO}_2$  de dos fuentes. Estas fuentes son las emisiones por la combustión para la generación de energía térmica y las emisiones debidas a la descomposición de  $\text{CaCO}_3$ . Por tonelada de clinker producido se emiten cerca de 900-1000 kg de  $\text{CO}_2$ , de los cuales un 60% es debido a la descomposición del  $\text{CaCO}_3$  contenido en las materias primas, mientras la cantidad restante se debe al proceso de combustión para la generación de energía térmica y otras operaciones, tales como transporte de materias primas [1].

Debido a la cantidad de emisiones generadas y el alto consumo energético en la producción de cemento es necesario pensar en un futuro más sostenible, lo cual requiere de un aumento en la eficiencia del proceso y una reducción en las emisiones de  $\text{CO}_2$ . Existen varios métodos los cuales permiten mejorar la eficiencia y reducir las emisiones entre ellos [14,15]:

- Mejorar la eficiencia energética del proceso.
- Cambiar a un proceso más eficiente.
- Reemplazar combustibles con alto contenido de carbón por unos con bajo contenido de carbón.
- Disminuir la relación clinker/cemento.
- Utilizar cementos alternativos.
- Remover  $\text{CO}_2$  del flujo de gases.

Sin importar el tipo de cambio el cual se desee implementar, éste afecta, ya sea de forma directa o indirecta, el corazón de la producción de cemento: la formación de clinker en el

horno rotatorio. En general, para ser capaz de reaccionar a tales efectos sobre la formación de clinker, los procesos que tienen lugar en el interior del horno rotatorio deben ser entendidos. Para lograr este objetivo es indispensable tener un buen soporte termodinámico sobre el proceso estudiado.

Comprender el diagrama de fases del sistema cuaternario  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$  es la base para comprender las transformaciones que se dan en el horno rotatorio, además el conocimiento de este tipo de diagramas también está motivado por la investigación de nuevas composiciones del cemento en el marco de la reducción de emisiones de  $\text{CO}_2$  y mejoras de eficiencia [16]. Debido a la dificultad y elevado costo requerido en el estudio de diagramas de equilibrio de fases de sistemas multicomponentes y en la investigación de las reacciones y condiciones de reacción en forma directa en un reactor industrial, las investigaciones se han llevado a cabo de forma mayoritaria a escala de laboratorio. La información obtenida en estos estudios se encuentra resumida en diferentes libros y artículos [5,9,11,17,18]. Esta información de laboratorio ha sido comparada con los datos obtenidos de plantas de cemento en operación [3]. En todos estos años de investigación se le ha dado poco interés a los estudios de tipo teórico y su aplicación a sistemas relacionados con la industria del cemento Portland principalmente debido a la complejidad del sistema, el número de fases implicadas, la presencia de fases metaestables y las condiciones de no homogeneidad.

La simulación termodinámica es una herramienta la cual puede ser de gran ayuda para obtener información valiosa y tomar decisiones en gran cantidad de problemas relacionados con los procesos. Los cálculos de equilibrio de fases son valiosos y aportan al entendimiento de las reacciones de clinkerización como fue demostrado por Barry y Glasser [19]. Sus cálculos se basaron en el sistema cuaternario  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . También se han realizado estudios para sistemas hasta de siete óxidos [20] en el cual se determinan los rangos de estabilidad de las fases y los productos de enfriamiento. Un estudio más reciente ha enlazado los cálculos de equilibrio a modelos de proceso para la evaluación de las medidas de desarrollo sostenible sobre la calidad final del producto [3,21].

En esta investigación se pretende usar el potencial de cálculos termodinámicos para realizar estudios en sistemas basados en los principales componentes del clinker de

cemento Portland, es decir, sistemas que contienen  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Además aprovechar la velocidad de los cálculos para estudiar el efecto de los cambios en la composición y de esta forma lograr un mayor acercamiento al entendimiento de los procesos que ocurren al interior del horno cementero. Considerando lo anterior se propuso como Objetivo general desarrollar, mediante la generación de información teórica, la fundamentación termodinámica para el estudio de los equilibrios químicos presentes en proceso de clinkerización para la fabricación de cemento Portland, empleando un software el cual aplica la metodología CALPHAD y como objetivos específicos:

- Evaluar la disponibilidad y calidad de la información contenida en las bases de datos y la validez sobre su uso para sistemas asociados con la industria del cemento Portland.
- Identificar las reacciones químicas y condiciones termodinámicas que dan lugar a la formación de las fases las cuales componen el clinker de cemento Portland.
- Establecer cuáles son las variables que modifican los equilibrios químicos y temperaturas de formación de las principales fases del clinker de cemento Portland.

Para el logro de estos objetivos en el desarrollo de la investigación, se utilizó el Software FactSage 6.4[22] para la realización de los diferentes cálculos termodinámico. Con FactSage se pueden calcular equilibrios en sistemas multicomponentes con una amplia variedad de opciones para la visualización de los resultados, ya sea en tablas o gráficos.

La base de datos usada en el estudio es la FACT FT-oxid, una base de datos para óxidos la cual contiene información para 53 soluciones evaluadas y optimizadas por el grupo FACT (Facility for the Analysis of Chemical Thermodynamics), además contiene información para una gran cantidad de compuestos puros (sólidos y líquidos) evaluados y optimizados por el mismo grupo antes mencionado. En total se cuenta con información para 153 fases puras en esta base de datos [22].

En el trabajo se realiza una valoración sobre la calidad de la información contenida en la base de datos FT-oxid y la aplicación de los cálculos termodinámicos a los sistemas de interés para la industria del cemento Portland, realizando el cálculo de diagramas de equilibrio de fase para sistemas, los cuales contienen  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Con los diagramas de equilibrio para el sistema cuaternario se determinaron las composiciones las cuales fueron seleccionadas para el desarrollo de los cálculos. Con las composiciones elegidas se realizaron cálculos de equilibrio químico en función de la temperatura y usando un modelo físico (modelo Gulliver-Scheil) se realizó el estudio de las transformaciones en el enfriamiento en no equilibrio. En la investigación se eligió un intervalo de temperatura coherente con el proceso industrial de producción de cemento, por tal motivo el intervalo de temperatura entre 900-1600 °C, el cual representa de buena forma la temperatura mínima y máxima encontradas en los hornos industriales de producción de cemento [9] es seleccionado para realizar los diferentes cálculos .

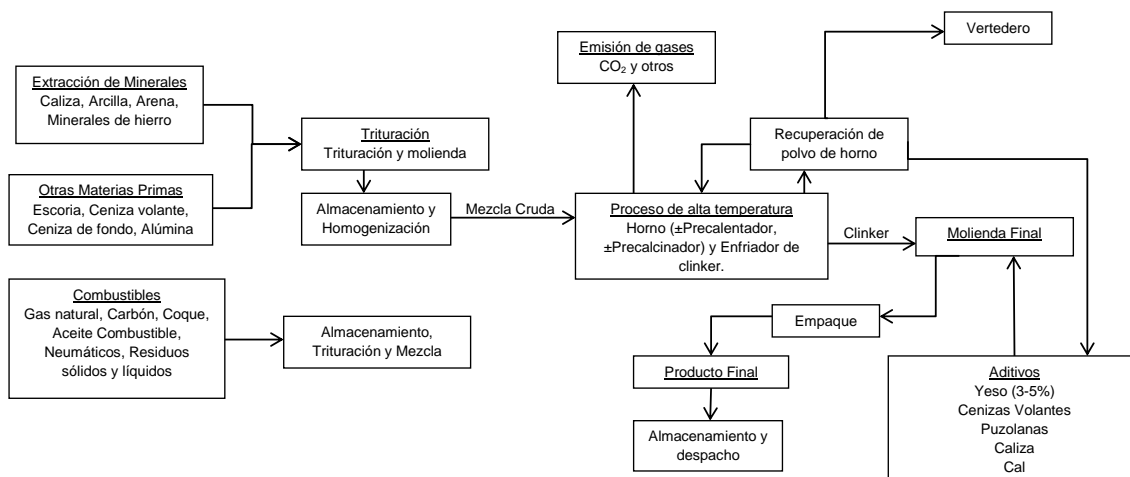
Para validar los resultados obtenidos en las predicciones se plantea una comparación con los cálculos de Bogue [11], el cual es un método ampliamente usado en la industria cementera para estimar la composición mineralógica del clinker de cemento.

Con esta investigación se espera desarrollar la base termodinámica del proceso de fabricación de clinker de cemento Portland, mediante el cálculo teórico de diagramas de equilibrio de fases y la modelización de propiedades con el fin de reducir de forma significativa el uso de métodos experimentales, por supuesto sin querer reemplazarlos ya que siempre serán necesarios. Esta información es necesaria para la formulación y evaluación del impacto el cual tienen las diferentes propuestas para el mejoramiento de la eficiencia del proceso sobre las propiedades del clinker de cemento y por tanto sobre las propiedades del cemento en sí mismo. Además el conocimiento de diagramas de fases para sistemas multicomponentes de interés en la industria del cemento está motivado por la investigación de nuevas composiciones para el cemento en el contexto de aumento en la eficiencia energética y reducción en la emisión de contaminantes.

# 1.PROCESO DE FABRICACIÓN DE CEMENTO PORTLAND

El cemento es un aglutinante hidráulico el cual forma una pasta con agua, la cual fragua y endurece producto de una serie de reacciones de hidrólisis. El material una vez endurecido conserva su resistencia y estabilidad, incluso bajo el agua [23]. La producción de cemento Portland gris usa materias primas con 80 % de carbonato de calcio ( $\text{CaCO}_3$ ), la cantidad restante son materiales que aportan sílice ( $\text{SiO}_2$ ), alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) y óxido férrico ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), en general se usan arcillas para este propósito [3]. La química básica en el proceso de fabricación de cemento comienza con la descomposición del carbonato de calcio a una temperatura cercana a los 900 °C para producir óxido de calcio ( $\text{CaO}$ ) y liberar dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) proceso conocido como calcinación. Éste es seguido por el proceso de clinkerización (también llamado sinterización), en el cual el óxido de calcio reacciona a altas temperaturas (entre 1400-1500 °C) con sílice, alúmina y óxido férrico para formar silicatos, aluminatos y ferritas de calcio, los cuales son los componentes principales del material sintético llamado clinker. La figura 1-1 muestra un diagrama de flujo simplificado de una planta de cemento [24].

El clinker, está compuesto de varias fases cristalinas, de las cuales las más importantes son: alita, belita, celita o aluminato y la felita o ferrita. La alita es un silicato tricálcico ( $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$ ) y la belita un silicato dicálcico ( $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ). La celita, es un aluminato tricálcico ( $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ ) formado a partir de  $\text{CaO}$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  puro y la fase ferrita formada por  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  es un ferro-aluminato tetracálcico ( $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$ ). En el proceso industrial las materias primas para la producción de cemento contienen impurezas las cuales pueden ser incluidas en las fases del clinker y ya sea formar soluciones sólidas o fases separadas según sea su concentración [11]. El clinker, se muele junto con una cantidad adecuada de yeso (3-5% en peso) y otros aditivos para producir cemento.



**Figura 1-1** Diagrama de flujo simplificado para la fabricación de clinker y cemento Portland [24].

Existen cuatro rutas de proceso principales para la fabricación de cemento [1]:

- Proceso en seco: las materias primas se muelen y se secan para dar como resultado una mezcla cruda en forma de polvo. El material crudo se alimenta a un precalentador o precalcinator antes de ingresar al horno rotatorio.
- Proceso semi-seco: las materias primas son amasadas con agua para formar pellets en un precalentador antes de ingresar al horno.
- Proceso semi-húmedo: se prepara una suspensión (con las materias primas molidas y homogenizadas de forma previa) a cual se le retira el agua en un proceso de filtración con prensas. El material resultado de la filtración se extruye en forma de pellets y luego es alimentado al horno.
- Proceso en húmedo: las materias primas (a menudo con un gran contenido de humedad) son molidas junto con agua para formar una suspensión la cual pueda ser bombeada. Luego la suspensión es alimentada directamente al horno.

La selección del proceso está, en gran medida, determinada por el estado de las materias primas (contenido de humedad). Los hornos rotatorios usados en la primera mitad del siglo XX eran hornos para procesos en húmedo. Los porcentajes de humedad para las materias primas eran por lo general del 40 % en masa y aunque esta vía permite la homogenización de materias primas en una forma adecuada y fácil, requiere de un alto consumo de energía debido a la carga energética adicional necesaria para evaporar el agua contenida en las materias primas. En la segunda mitad del siglo XX se hicieron

avances significativos que han resultado en el desarrollo del proceso en seco con la inclusión de sistemas de precalcinación. En este tipo de hornos la calcinación se completa antes de la mezcla cruda entrar al horno rotatorio. La mayoría de los hornos instalados desde 1980 son de este tipo [25].

Cada planta de cemento es única en la disposición del proceso, la composición de sus materias primas y el tipo de combustible usado. Sin embargo todas las rutas de proceso tienen los siguientes subprocesos en común:

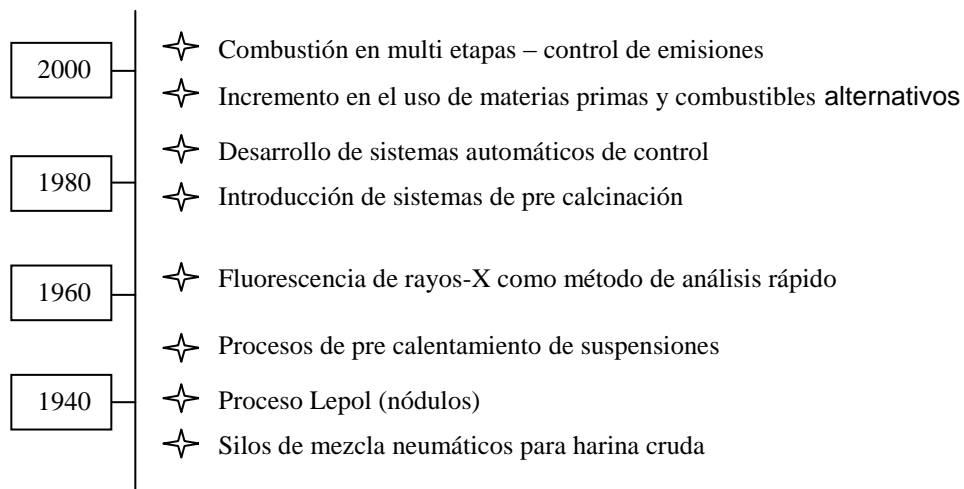
- Preparación de materias primas: mezcla, homogenización y molienda, los cuales producen la mezcla cruda.
- Combustibles: Almacenamiento y preparación.
- Uso de desechos como materias primas o combustibles: requerimientos de calidad, control y preparación.
- Cocción de la mezcla cruda para formar clinker (clinkerización): los componentes de la mezcla cruda reaccionan a altas temperaturas (900-1500 °C) para dar como resultado clinker de cemento Portland.
- Sistemas acoplados a los hornos: procesos de combustión en el horno y técnicas de reducción de emisiones.
- Producto final: Molienda de clinker y mezcla con aditivos.
- Empaque y despacho.

El cemento se clasifica según su composición o con respecto a propiedades relacionadas con su desempeño por instituciones nacionales e internacionales. Las clasificaciones usadas con mayor frecuencia son las definidas por el comité Europeo de estandarización (European Standards for Common Cements EN 197-1) y la sociedad americana para pruebas y materiales (ASTM Standards C150). El 99% de la producción mundial de cemento es cemento gris (cemento Portland ordinario y cementos adicionados) el 1 % restante es cemento blanco el cual se usa para aplicaciones arquitectónicas [3].

El avance más importante para la fabricación de cemento fue la introducción del horno rotatorio a finales del siglo XIX, el cual hizo posible la elaboración de un producto homogéneo al permitir alcanzar temperaturas elevadas y uniformes para garantizar la formación las principales fases del clinker de cemento. Durante el siglo XX la naturaleza del producto ha cambiado poco en términos de composición química y mineralógica

global, pero como resultado de los avances significativos en las tecnologías de producción se han logrado mejoras en cuanto a eficiencia energética, control de calidad y reducción del impacto ambiental. Las mejoras en las tecnologías de fabricación han estado acompañadas y además facilitadas por avances en el entendimiento de la química del clinker. Las principales innovaciones técnicas en la fabricación de cemento las cuales han tenido lugar en los últimos 100 años se resumen en la figura 1-2 [25].

La consecuencia más importante de los avances en las tecnologías de fabricación y control de calidad ha sido la mejora en la homogeneidad de clinker, el resultado de estos avances es la convergencia de la composición del clinker a unos valores aproximados de 40-80 % de  $C_3S$ , 10-50 %  $C_2S$ , 0-15 % de  $C_3A$  y 0-20 % de  $C_4AF$  [1].



**Figura 1-2** Innovaciones técnicas en el proceso de fabricación de cemento Portland [25].

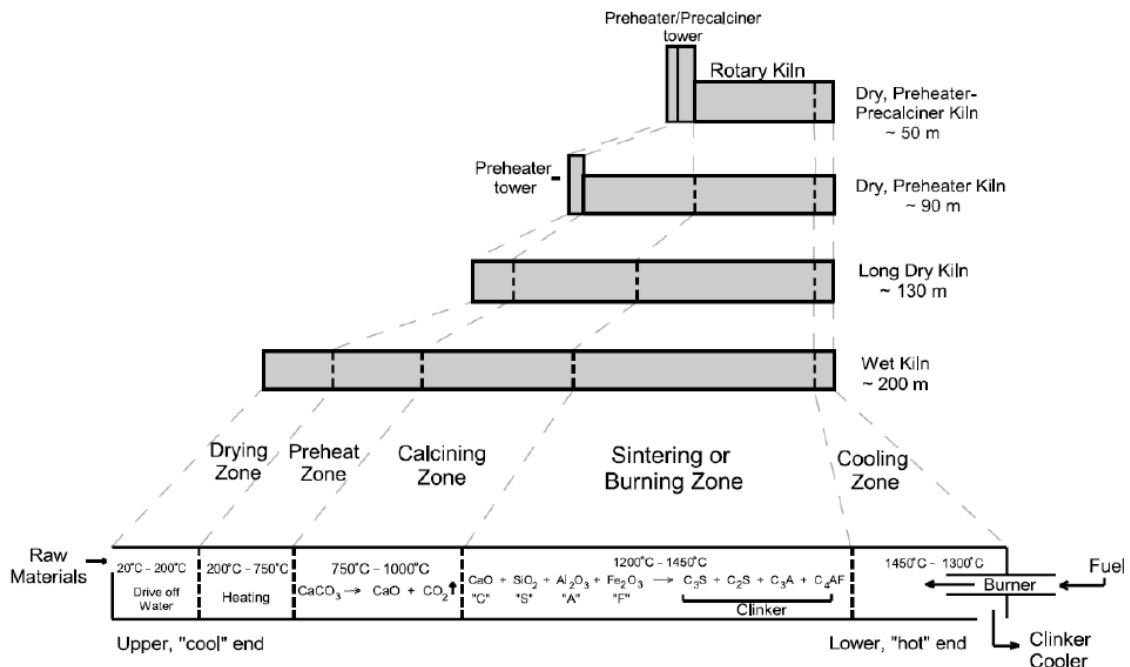
## 1.1 Características específicas del proceso de fabricación de clinker en hornos rotatorios

La producción de clinker de cemento es un proceso caracterizado por algunos aspectos, de los cuales los más importantes son:

- Es un proceso en contracorriente: flujo de material en contracorriente al flujo de los gases calientes.
- El combustible se alimenta de forma directa en el proceso, por tanto las cenizas del combustible son incorporadas en el producto final.

El elemento común en todas las plantas de producción de cemento es el uso de grandes hornos rotatorios empleados para calcinar y sinterizar las materias primas. Todos los hornos son de acero revestido con ladrillos refractarios, tienen un diseño horizontal con una ligera pendiente (2,5 a 4% respecto a la horizontal) y giran a una velocidad entre 0,5 a 5,0 revoluciones por minuto [26]. Los hornos se alimentan en su extremo superior y las materias primas son transportadas hacia el extremo inferior, aumentando su temperatura de manera progresiva. En el extremo inferior en el cual ocurre la combustión, los gases de combustión pueden alcanzar temperaturas de hasta 2000°C y el material de 1450°C [4]. Este intenso calor provoca cambios físicos y químicos los cuales producen el clinker.

Dependiendo de la tecnología, las diferentes etapas antes de la sinterización pueden tener lugar en el horno en sí o en otro lugar como se indica en la figura 1-3 [24]. En el proceso en húmedo las materias primas se secan dentro del horno. Las otras tecnologías adicionan otro componente específico para este fin, la torre de precalentamiento.



**Figura 1-3** Tecnologías de hornos rotatorios y zonas funcionales [24].

Las torres de precalentamiento proporcionan una ruta más eficiente para la recuperación de calor de los gases de combustión. Estas consisten en una serie de ciclones verticales en cámaras soportados en una torre de más de 60m [1]. En los hornos con precalentador, los procesos de calentamiento de la mezcla cruda y el comienzo de la

calcinación se dan de forma simultánea, este último se completa cerca del 30%, ya que el material alcanza una temperatura cercana a los 850°C al entrar en contacto con los gases producto de combustión. El último desarrollo en los hornos modernos es la adición de un precalcinador ubicado entre el horno rotatorio y el precalentador en el cual una combustión adicional toma lugar. El grado de calcinación alcanzado es del 90 al 95% y el material sólido entra en el horno rotatorio a una temperatura aproximada de 900 °C [9].

En el rango de temperatura en el cual toma lugar la calcinación, también se descomponen los minerales de arcilla en sus respectivos óxidos. En esta etapa se da una formación inicial de  $C_2S$  la cual continúa en la zona de sinterización.

Sin importar cual tecnología sea usada, las reacciones de sinterización tienen lugar en el horno. En la zona de clinkerización a temperaturas entre 1250-1450 °C se establece un sistema reactivo, compuesto en su mayoría por los cuatro óxidos mayoritarios  $CaO$ ,  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$  y  $Fe_2O_3$  como se puede observar en la figura 1-3, con lo cual un estudio para este sistema establece los fundamentos para investigaciones en temas de química del proceso de clinkerización y los resultados obtenidos pueden ser aplicados al entendimiento de las transformaciones físico-químicas las cuales tienen lugar en el horno rotatorio sin importar la ruta de síntesis o el tipo de materias primas usadas.

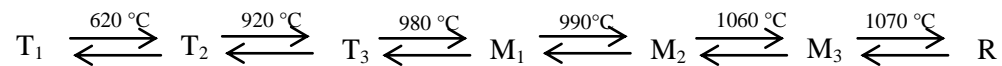
## **1.2 Procesos físico-químicos en la formación de clinker de cemento Portland.**

Un análisis químico para la composición del clinker de cemento Portland, da como resultado una composición en la región de 67 %  $CaO$ , 22%  $SiO_2$ , 5%  $Al_2O_3$ , 3%  $Fe_2O_3$  y 3% de otros compuestos minoritarios como  $MgO$ ,  $SO_3$ ,  $TiO_2$ ,  $Mn_2O_3$ ,  $K_2O$  y  $Na_2O$  [11]. El clinker de cemento contiene por lo menos cuatro fases principales conocidas como alita, belita, celita o aluminato y felita o ferrita. Si bien es cierto que los compuestos minoritarios pueden tener un gran efecto en la composición final del producto, ya sea formando soluciones sólidas con los componentes del clinker o fases separadas, las condiciones para la formación de las distintas fases que predominan a escala industrial están establecidas por los arreglos de fases en el sistema cuaternario  $CaO-SiO_2-Al_2O_3-Fe_2O_3$ . Basado en lo anterior el estudio se realiza para la reacción de  $CaO$ ,  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$  y

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> puros con lo cual la composición del clinker en una base libre de compuestos minoritarios es: 69.1 % CaO, 22.7 % SiO<sub>2</sub>, 5.2 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y 3.1 % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### 1.2.1 Fases del clinker.

**Alita (C<sub>3</sub>S):** Es el componente de mayor importancia en el clinker de cemento Portland, del cual constituye del 40-80% en peso [1]. Como fase pura es un silicato tricálcico (Ca<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub>) constituido por un 73,69% de CaO y 26,31% de SiO<sub>2</sub>, la fase encontrada en el clinker de cemento Portland a la cual se le da el nombre de alita puede contener 71-75% de CaO, 24-28% SiO<sub>2</sub>, y 3-4% de iones formando solución sólida. Los iones que con frecuencia son encontrados dentro de la red cristalina de la alita son Mg<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup> y Fe<sup>3+</sup>. Las impurezas en la alita estabilizan los polimorfos estables a alta temperatura evitando su descomposición en C<sub>2</sub>S y CaO. Existen siete polimorfos conocidos para temperaturas entre ambiente y 1070 °C: tres triclinicas (T), tres monoclinicas (M) y una romboédrica (R)[11].



Esta fase reacciona relativamente rápido con el agua, y en los cementos Portland normales es la fase de mayor importancia para el desarrollo de propiedades mecánicas. Cuando la fase pura es enfriada a temperatura ambiente se encuentra como T<sub>1</sub>. Debido a la incorporación de impurezas, los polimorfos de la alita presentes a temperatura ambiente son M<sub>1</sub>, M<sub>3</sub> o una mezcla de ambas.

La formación de alita se da por medio de la combinación de C<sub>2</sub>S y CaO cuando la temperatura alcanza valores por encima de los 1250°C. En un sistema puro a temperatura ambiente, el C<sub>3</sub>S es una fase metaestable y tiene estructura triclinica. Al aumentar la temperatura se da una transformación primero a una estructura monoclinica y luego a una romboédrica. La determinación precisa de las temperaturas de transición es difícil, con diferentes métodos como difracción de rayos X o microscopia óptica, lo cual conduce a diferentes resultados [27]. Este compuesto es inestable a temperaturas por debajo de su temperatura de formación, para la cual se reportan valores entre 1250 y 1300°C [16, 28, 29]. Si el C<sub>3</sub>S una vez formado se mantiene a una temperatura inferior a la de formación durante un periodo prolongado de tiempo, se descompone en silicato dicálcico y cal libre:



$\gamma$ -C<sub>2</sub>S no reacciona con el agua. La reacción de la belita con el agua es lenta, por lo cual contribuye poco en el desarrollo de resistencias a edades hasta de 28 días. Sin embargo aporta al mejoramiento de las propiedades mecánicas a edades tardías de forma progresiva alcanzando resistencias similares a las conseguidas con alita [11].

**Celita o fase aluminato (C<sub>3</sub>S):** Constituye entre un 0-15 % en peso del clinker de cemento Portland [1]. Es un aluminato tricálcico (Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub>) formado por un 62,27% de CaO y un 37,73% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en su forma pura y no exhibe polimorfos dependientes de la temperatura. En el clinker de cemento Portland se encuentra modificado en gran medida en cuanto a composición y en algunas ocasiones también en estructura mediante la inclusión de iones, en especial de Si<sup>4+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Na<sup>+</sup> y K<sup>+</sup> y se conoce como celita o fase aluminato. En clinker industriales, estructuras ortorrómbicas y monoclinicas son encontradas con frecuencia [11].

Esta fase reacciona de forma muy rápida con agua, lo cual puede causar un fraguado no deseado en periodos muy breves de tiempo. Con el objetivo de retardar el tiempo de fraguado se adicionan agentes controlantes como yeso.

**Felita o fase ferrita (C<sub>4</sub>AF):** Compone del 0-20% en peso del clinker de cemento Portland [1]. En condiciones de presión normales, para un sistema puro compuesto de óxidos de CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, la fase ferrita puede tener una composición cualquiera en la serie de solución sólida Ca<sub>2</sub>(Al<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, donde 0 < x < 0.7 [9]. La composición C<sub>4</sub>AF es solo un punto en esta serie con x = 0.5 y es más conocida como Felita o fase ferrita. En un clinker producido a escala industrial hasta 10% en peso puede ser sustituido, en su mayoría por MgO. La velocidad a la cual reacciona con el agua depende de la composición, pero en general es elevada al principio de la hidratación y se estabiliza en un valor intermedio entre las velocidades de hidratación de la alita y la belita para tiempos prolongados de reacción [11].

## 1.2.2 Reacciones de clinkerización.

Existe una falta de claridad evidente en el entendimiento de la secuencia de reacciones las cuales dan como resultado la formación del clinker en el interior del horno, debida a la amplia variación en las condiciones físico-química de las materias primas, las

condiciones de operación del horno y la dificultad práctica de tomar muestras en diferentes puntos del horno [3, 19, 30]. Se ha demostrado que en el proceso de cocción de la mezcla cruda, la deshidratación, disociación y descarbonatación de las materias primas, así como la formación de nuevas fases proceden en simultáneo. También se ha determinado que la secuencia de reacciones para las materias primas es casi idéntica en los procesos en seco, semi seco, semi húmedo y húmedo [30].

Gran cantidad de reacciones sólido-sólido y sólido-líquido ocurren en el interior de un horno rotatorio. Mientras la formación de  $C_{12}A_7$ ,  $C_2AS$ ,  $CS$ ,  $C_3S_2$ ,  $CS_2$ ,  $CF$ ,  $CF_2$  se han reportado como productos de las reacciones en el horno [17], estos compuestos no se encuentran en cantidades significativas y por lo general no se tienen en cuenta [31]. Las cinco reacciones consideradas por la mayoría de investigadores se presentan en la tabla 1-1. Estas reacciones involucran seis compuestos,  $CaCO_3$ ,  $CaO$ ,  $C_2S$ ,  $C_3S$ ,  $C_3A$  y  $C_4AF$ . La reacción de calcinación (reacción uno) es una reacción de descomposición, las reacciones dos a cuatro son reacciones sólido-sólido y la reacción cinco es una reacción heterogénea sólido-líquido. La reacción de calcinación ha sido estudiada en gran amplitud. La velocidad global de reacción es función de tres procesos: transferencia de calor a través de las partículas, transferencia de masa y la reacción química en la interfaz de las partículas descompuestas y el producto. Las velocidades de estos tres procesos de transporte dependen del tamaño de partícula y las condiciones de operación [32–35]. A diferencia de la reacción de calcinación las demás reacciones listadas en la tabla 1-1 no han sido estudiadas con suficiente rigor. El estudio de estas reacciones está restringido a la difusión del  $CaO$  en la sílice y las demás especies [9]. Información acerca de los efectos en la variación de la composición bajo las condiciones que predominan en el horno no está disponible.

**Tabla 1-1** Reacciones y entalpías de reacción.

	<b>Reacción</b>	<b><math>\Delta H^0</math> (J/mol)</b>
1	$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$	179170
2	$2CaO + SiO_2 \rightarrow C_2S$	-126630
3	$C_2S + CaO \rightarrow C_3S$	85590
4	$3CaO + Al_2O_3 \rightarrow C_3A$	-6300
5	$4CaO + Al_2O_3 + Fe_2O_3 \rightarrow C_4AF$	-56730

En la fabricación de clinker de cemento Portland, las principales reacciones las cuales toman lugar son separadas de forma conveniente en tres grupos:

**Reacciones por debajo de 1300°C:** de las cuales las más importantes son: la descomposición de la calcita (calcinación), la descomposición de minerales de arcilla y reacción de la cal formada a partir de la descomposición de calcita con el cuarzo y los productos de la descomposición de los minerales de arcilla para formar belita, aluminato y ferrita. Al finalizar esta etapa, las fases presentes en mayor proporción son belita, cal, aluminato y ferrita. Las últimas dos pueden ser diferentes a las fases correspondientes en el producto final.

**Reacciones entre 1300-1450 °C (clinkerización):** Se forma una fase líquida, compuesta en su mayoría por la fusión del aluminato y la ferrita, a 1450°C entre 20-30% de la mezcla es líquida. La mayoría de la belita formada y casi la totalidad de la cal reaccionan en presencia de este líquido para formar alita. El material noduliza para formar clinker.

**Reacciones durante el enfriamiento:** el líquido cristaliza, para formar aluminato y ferrita. Ocurren transformaciones polimórficas tanto de la belita como la alita.

### **1.2.3 Formación de las fases del clinker a altas temperaturas.**

Las reacciones dominantes durante la producción de clinker de cemento son la calcinación de caliza y la formación de belita y alita. La reacción la cual requiere mayor cantidad de energía es la descarbonatación de  $\text{CaCO}_3$  y tiene lugar en el intervalo de temperatura 700-1000°C. En las plantas modernas la reacción calcinación se completa casi en su totalidad antes del material entrar al horno [1]. La mezcla de material sólido calcinado entra al horno rotatorio a una temperatura de 900°C. En principio, las fases de baja temperatura  $\text{C}_3\text{A}$  y  $\text{C}_4\text{AF}$  se forman simultáneamente y la belita continúa su formación la cual se inicia en el precalcinador. Estas reacciones se dan principalmente en estado sólido. La concentración de belita, aluminato y ferrita formadas alcanzan un máximo a una temperatura cercana 1300 °C [9]. A temperaturas por encima de los 1300 °C la cal libre reacciona con el  $\text{C}_2\text{S}$  presente para formar  $\text{C}_3\text{S}$ , además la fase aluminato y ferrita se funden para formar la fase líquida la cual facilita la formación del  $\text{C}_3\text{S}$ .

Si se considera una materia prima para cemento Portland compuesta sólo por cuatro óxidos puros ( $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), las reacciones por debajo de 1300 ° C proceden de manera exclusiva en estado sólido. En una mezcla homogénea de los cuatro óxidos,

no se forma líquido por debajo de 1338°C, temperatura a la cual existe un eutéctico en el sistema de cuatro componentes CaO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [36]. Ya que la mezcla no es perfecta, pequeñas cantidades de líquido aparecen localmente a temperaturas por debajo de 1338°C con lo cual se asume que a temperaturas por encima de 1325°C existe una cantidad de líquido suficiente para impregnar la mayoría de las partículas sólidas [9]. La formación de fase líquida es facilitada por la presencia de alúmina y el óxido férrico en la mezcla de materias primas. La presencia de líquido a altas temperaturas acelerará todas las reacciones de clinkerización posteriores y evita la formación de polvo de clinker debido a la formación de aglomerados.

A temperaturas superiores a 1300°C la cantidad de CaO se reduce al reaccionar con C<sub>2</sub>S para finalmente formar C<sub>3</sub>S. Una temperatura para el material de 1450 °C es necesaria para asegurar cantidades aceptables de C<sub>3</sub>S, a esta temperatura se establece un equilibrio entre C<sub>3</sub>S, C<sub>2</sub>S y la fase líquida. Este equilibrio define en un alto grado la calidad del producto final [3].

Mientras el clinker pasa por debajo de la llama se comienza a enfriar y la fase líquida compuesta en su mayoría por C<sub>3</sub>A y C<sub>4</sub>AF cristaliza. Esta cristalización en condiciones normales de operación se completa en el tiempo el cual el clinker tarda en salir del horno antes de entrar al enfriador, al cual entra a una temperatura cercana a los 1200 °C. Un enfriamiento lento debe ser evitado ya que puede resultar en el aumento del contenido de belita a expensas de la descomposición de la alita con lo cual también aparece CaO libre. Una vez el clinker abandona el horno se obtienen las fases finales del clinker: C<sub>3</sub>A, C<sub>4</sub>AF, C<sub>2</sub>S y C<sub>3</sub>S [18]. Investigaciones adicionales en la formación del clinker de cemento Portland en la región de alta temperatura junto con factores cinéticos y una discusión sobre los mecanismos de formación de las fases del clinker en el sistema CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> han sido previamente descritos [37].

Aunque el número de reacciones para describir el proceso de formación de clinker pueden ser muy extensas, no son suficientes para describir apropiadamente la complejidad de las transformaciones químicas las cuales ocurren en el horno. Una posibilidad para la predicción de la composición del clinker es mediante el uso de herramientas de simulación las cuales permiten ejecutar cálculos de equilibrio químico complejos para sistemas heterogéneos y proporcionan información termodinámica de

buena calidad la cual puede ser aplicable al proceso de producción de clinker de cemento.

### 1.2.4 Ecuaciones relacionadas con el clinker de cemento Portland.

Basado en las relaciones de equilibrio para el sistema de cuatro componentes  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , se han derivado gran cantidad de ecuaciones para describir la calidad y cantidad del clinker de cemento Portland partiendo de una composición conocida para una materia prima. El rendimiento y control de una planta es asistido en gran medida por el uso de las tres relaciones descritas a continuación. En todas las ecuaciones las composiciones se expresan en porcentaje en peso:

**Factor de Saturación de Cal (LSF):** La relación más crítica de control es el factor de saturación de cal, el cual es determinado por la relación de cal, a sílice, alúmina y óxido férrico. El LSF gobierna las proporciones relativas de  $\text{C}_3\text{S}$  y  $\text{C}_2\text{S}$ . La fórmula para el LSF (ecuación 1-2) fue derivada de estudios de equilibrio de fases a altas temperaturas para el sistema  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$  [11]. Cuando el LSF tiene valores por encima de 1,0 indica que el CaO estará presente en equilibrio a la temperatura de clinkerización. El CaO en exceso no puede ser combinado sin importar cuánto tiempo sea cocido el clinker y permanece como cal libre en el producto final. Como se debe mantener un nivel bajo de CaO sin reaccionar (3% máximo y de preferencia menor al 2%), en la práctica valores hasta de 1,02 pueden ser aceptables. Los Valores típicos para plantas de producción modernas están entre 0,92-0,98 [11].

$$LSF = \frac{C}{2.8S+1.18A+0.65F} \quad (1-2)$$

**Módulo de sílice (SR):** esta relación describe la proporción de los silicatos cálcicos, entre las fases aluminato y ferrita (ecuación 1-3). Refleja la relación entre fases sólidas y la fase líquida. Para un LSF dado, si se aumenta el valor del SR, se produce más  $\text{C}_3\text{S}$  y menos aluminatos ( $\text{C}_3\text{A}$  y  $\text{C}_4\text{AF}$ ). Para la fabricación de clinker de cemento Portland es importante tener en cuenta que al incrementar el valor de SR se disminuye la cantidad de líquido a cualquier temperatura en el horno, lo cual causa que la cocción del clinker se

dificulte. Para compensar la falta de líquido es necesario reducir el valor del LFS. Para la producción de cementos Portland normales, se utilizan valores de SR entre 2,0-3,0 [11].

$$SR = \frac{S}{A+F} \quad (1-3)$$

**Módulo de fundentes (AR):** Expresa la relación entre la fase aluminato y la fase ferrita e indica cuál de estas dos fases está fundiendo primero para formar la fase líquida. Un AR de 1,38 es óptimo para la cocción del clinker debido a que la cantidad de líquido formado cuando ocurre una fusión parcial a una temperatura aproximada de 1300 °C se maximiza para este valor [36]. La relación AR es fácil de controlar mediante la adición de pequeñas cantidades de óxido férrico en la mezcla. Para la fabricación de clinker de cemento Portland se utilizan valores de AR entre 1,0-4,0 [11].

$$AR = \frac{A}{F} \quad (1-4)$$

Las proporciones de las materias primas se calculan con base a los parámetros antes descritos. Como resultado de los requerimientos de mercado para el cual los cementos de diferentes fuentes deben presentar propiedades similares y además para optimizar la producción de clinker, existe una tendencia a converger en una química estándar para el clinker de LSF 0,92-0,98, SR 2-3 y AR de 1-4.

**Cálculo de la composición mineralógica del clinker:** Las cantidades de las cuatro fases principales del clinker pueden ser estimadas usando el método de cálculo propuesto por primera vez por Bogue en 1929 [38]. Para el cálculo es necesario conocer la cantidad de cal libre determinada, por ejemplo, usando métodos químicos de extracción. El cálculo se realiza como sigue:

- Asumir que la composición de las cuatro fases es  $C_3S$ ,  $C_2S$ ,  $C_3A$  y  $C_4AF$ .
- Asumir que todo el  $Fe_2O_3$  reacciona para formar  $C_4AF$ .
- El contenido restante de  $Al_2O_3$  forma  $C_3A$
- El CaO necesario para la formación de  $C_3A$ ,  $C_4AF$  y cualquier cantidad de CaO libre se sustraen de la cantidad total de CaO. El resultado anterior y la cantidad de  $SiO_2$  determinan la proporción de  $C_3S$  y  $C_2S$

El procedimiento se expresa mediante ecuaciones como sigue:

$$C_3S = 4,071(CaO_{total} - CaO_{libre}) - 7,6024SiO_2 - 6,7187Al_2O_3 - 1,4297Fe_2O_3 \quad (1-5)$$

$$C_2S = 2,867SiO_2 - 0,7544C_3S \quad (1-6)$$

$$C_3A = 2,6504Al_2O_3 - 1,6920Fe_2O_3 \quad (1-7)$$

$$C_4AF = 3,0432F \quad (1-8)$$

Los resultados obtenidos con los cálculos de Bogue, son llamados composición potencial de fases, ya que cuando se ideó el procedimiento, se consideraba que la principal fuente de error era la dificultad para mantener condiciones de equilibrio durante el enfriamiento. Los resultados difieren de la composición de fases reales lo cual es notable ya que se subestima el contenido de alita y sobreestima el de belita, además es poco probable que condiciones de equilibrio sean mantenidas durante el enfriamiento, sin embargo la fuente directa de error es la cual las composiciones de las fases del clinker difieren considerablemente de los de los compuestos usados en las ecuaciones [39]. Las composiciones de Bogue se utilizan en algunas especificaciones y para la dosificación de mezclas mediante la creación y la solución de ecuaciones las cuales permiten calcular las cantidades de las materias primas necesarias para obtener contenidos potenciales de  $C_3S$  u otras fases [11].

### 1.3 Aproximación termodinámica al proceso de formación de clinker de cemento Portland

La simulación termodinámica es una herramienta versátil, la cual puede ser usada para obtener información valiosa y tomar decisiones acerca de muchos problemas relacionados con los procesos, incluyendo costos de inversión y preocupaciones ambientales. Un análisis de equilibrio global del proceso es de interés clave ya que proporciona una base para considerar el proceso en forma global, o solo una parte de él, como el horno rotatorio.

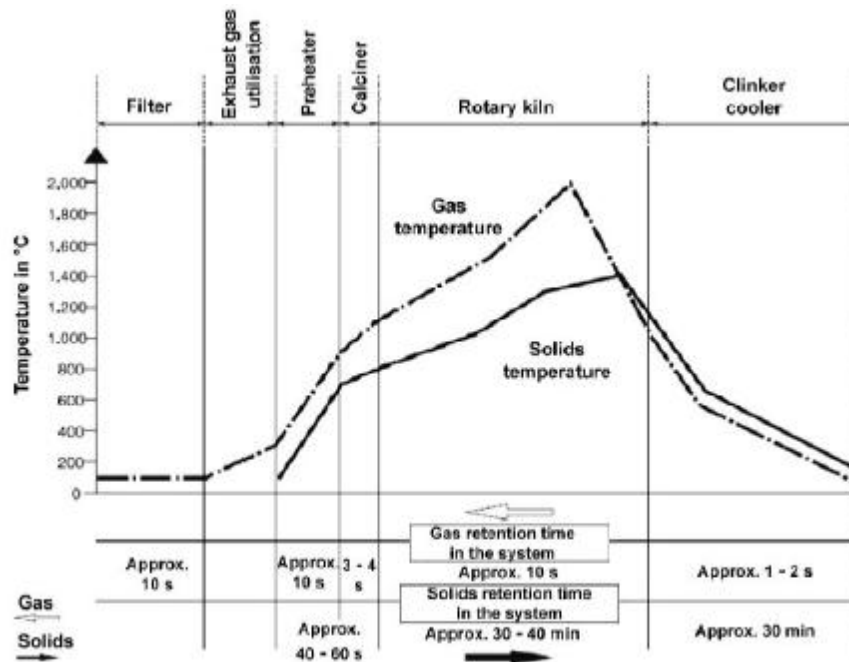
La información más valiosa obtenida mediante cálculos termodinámicos de equilibrio de fases es el conocimiento del estado más estable para el sistema. El equilibrio puede ser calculado con el método de minimización de energía libre de Gibbs el cual determina el valor más bajo posible para la energía libre de Gibbs de un sistema específico [40]. La energía de Gibbs es una medida de la energía disponible del sistema por tanto un valor mínimo es indicativo del estado más estable para un sistema en específico.

La ecuación para la energía libre de Gibbs total incluye la concentración y la energía libre molar para cada especie y fase presente en el sistema. Las funciones las cuales describen la energía libre de Gibbs tanto de fases puras como de soluciones están disponibles en bases de datos comerciales [41]. El valor mínimo es determinado usando un método matemático apropiado [40, 42, 43]. Varios software comerciales usan diferentes algoritmos para el cálculo de equilibrios químicos y tienen integrado sus propias bases de datos con información termodinámica, entre ellos los de más importancia son FactSage, Thermo-calc, MTDATA y PANDAT [22, 44–46].

Existen muchas ventajas al utilizar modelos de equilibrio químico de fases, pero también se encuentran algunas limitaciones que los acompañan. Se deben tener en cuenta las limitaciones y usar los modelos con este conocimiento para ejecutar la simulación como una herramienta efectiva en la descripción termodinámica de los procesos. Un cálculo de equilibrio químico asume que no existe dependencia del tiempo (cinética) para las reacciones mientras proceden. Los factores los cuales afectan la cinética entre otros son la falta de homogenización y granulometría. Por tanto en un cálculo de equilibrio químico se asume mezcla ideal, condiciones isotérmicas y que no existe dependencia respecto al tamaño de partícula en las propiedades físico-químicas de las fases que componen el sistema.

El equilibrio es alcanzado si se consiguen temperaturas lo suficientemente altas, si el tiempo de retención es suficiente y si el mezclado es completo. En el proceso de fabricación de clinker, la diferencia de temperatura entre el material y los gases productos del proceso de combustión en algunas partes del proceso (figura 1-4) puede ser muy baja [1]. Cuando la temperatura de todas las fases es la misma, se puede asumir que se ha alcanzado el equilibrio. Este es el caso a la máxima temperatura del material en el horno rotatorio. La calidad del cemento, es en un alto grado, establecido a la máxima temperatura del material, lo cual significa que el supuesto de equilibrio químico es razonable.

Si las reacciones químicas fueran seleccionadas para los cálculos, entonces sería necesario establecer todas las reacciones. Esto no es posible ya que no se conocen por completo. Por lo tanto una ventaja al usar el método de la energía libre de Gibbs para el cálculo de equilibrio es la cual las reacciones no deben ser establecidas.



**Figura 1-4** Perfiles de temperatura para los gases y el material condensado en las diferentes etapas en el proceso de fabricación de clinker de cemento Portland [1].

Los cálculos de equilibrio químico usando herramientas computacionales son de valor para el entendimiento de las reacciones de clinkerización como fue demostrado con éxito por Barry y Glasser [19]. Sus cálculos se basaron en el sistema cuaternario  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , sin embargo no se tiene en cuenta el efecto en los cambios de composición y la presencia de la fase líquida en los equilibrios de fase a alta temperatura y en las transformaciones las cuales tienen lugar en el enfriamiento. Un estudio comparando bases de datos para un sistema de siete óxidos está disponible [20] en el cual se muestran los rangos de estabilidad y los productos de enfriamiento. Debido a las diferencias en las bases de datos los resultados son un poco diferentes. Los cálculos se realizan para una cantidad fija de  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Con lo anterior es claro que los cálculos termodinámicos pueden aportar al entendimiento del proceso de formación de clinker de cemento Portland, siguiendo en esta línea de trabajo en esta investigación se acoplan los diagramas de equilibrio para sistemas de interés en la industria del cemento (sistemas hasta de cuatro componentes,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) para la determinación de diferentes composiciones y por tanto los cálculos no se realizan para cantidades fijas de

los cuatro óxidos mayoritarios, lo cual permite estudiar los efectos en la variación de la composición sobre el proceso global de formación de clinker de cemento Portland. A continuación se da el soporte termodinámico en el cual se fundamentan los cálculos realizados en la investigación.

## 1.4 Fundamentos termodinámicos.

**Sistema, Componentes, Fases, constituyentes y especies:** Un *Sistema* termodinámico se define como una parte del universo objeto de estudio el cual puede estar separado por paredes reales o imaginarias denominadas fronteras o alrededores del sistema. El sistema puede permitir intercambio de materia, calor o trabajo con sus alrededores y está formado de componentes y fases. Un sistema homogéneo, es uniforme en composición, temperatura y presión, además tiene la misma estructura en todas partes al interior de las fronteras. En contraste, un sistema heterogéneo consiste de al menos dos fases.

Un *Componente* es una importante entidad del sistema. Los componentes del sistema tienen una designación única, con propiedades termodinámicas características, como cantidad, actividad o potencial químico.

En un sistema, la materia siempre se encuentra en una o más *fases* (una parte homogénea del sistema) estables o meta-estables. Una fase está formada por *Constituyentes* los cuales pueden ser diferentes de los componentes. Los constituyentes tienen una estequiometría la cual puede ser expresada en términos de los componentes y posiblemente una carga.

Los constituyentes pueden ser o bien los elementos [Ca, Si, Al, O] o agregados moleculares los cuales pueden ser neutrales [ $\text{SiO}_2$ , CaO,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ] o cargados [ $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ]. Todos los constituyentes son llamados *Especies*. Una especie puede ser un constituyente de una o varias fases y su presencia en éstas puede ser real o ficticia (postulado para un modelo termodinámico correspondiente a una fase) [47].

**Variables de estado:** Existen dos clases de variables de estado, las extensivas, el valor de las cuales es proporcional al tamaño del sistema y las intensivas, las cuales en el

equilibrio tienen el mismo valor en todas las partes al interior del sistema. Las variables extensivas incluyen el volumen ( $V$ ), el número de moles ( $n$ ), el número de moles del componente  $i$  ( $n_i$ ), la energía interna ( $U$ ), la entropía ( $S$ ), la energía libre de Gibbs ( $G$ ). Algunas variables intensivas de estado son la presión ( $P$ ), el potencial químico del componente  $i$  ( $\mu_i$ ), y la temperatura ( $T$ ).

Las variables extensivas se deben diferenciar de las funciones molares integrales, las cuales son un ejemplo de una clase más general de funciones, conocidas como cocientes de las variables extensivas. Éstas son independientes del tamaño del sistema, pero, en contraste a las variables intensivas, tienen valores diferentes en las distintas fases presentes en el equilibrio. Ejemplos de estos tipos de variables de estado son el volumen molar ( $V/n$ ), la energía libre de Gibbs molar ( $G/n$ ), la fracción molar ( $x_i=n_i/n$ ), la entropía molar ( $S/n$ ) y la energía libre de Gibbs por volumen ( $G/V$ ).

Además de las cantidades integrales molares  $Z/n$ , existen cantidades parciales molares definidas como  $\partial Z/\partial n_i$ , donde  $Z$  representa cualquier función extensiva de estado y la derivada parcial se toma a valores constantes de las otras variables características. La energía de Gibbs parcial, definida entonces como la derivada parcial de la energía libre total con respecto a la cantidad del componente  $i$ ,  $(\partial G/\partial n_i)_{n_j, T, P}$ , es idéntica al potencial químico  $\mu_i$ .

**Ecuación de estado:** Si en un sistema sólo se considera el trabajo debido a un cambio de volumen, entonces, es posible afirmar que para un sistema homogéneo de un solo componente el estado queda definido por dos variables [42]. De las tres variables temperatura  $T$ , presión  $P$  y volumen  $V$ , sólo dos son independientes, es decir existe una condición:

$$F(T, p, V) = 0 \quad (1-9)$$

Lo cual significa que una de las variables es determinada por las otras dos:

$$V = f(T, p); T = f(V, p) \text{ o } p = f(T, V) \quad (1-10)$$

Para cada tipo adicional de trabajo, por ejemplo, trabajo eléctrico o magnético, es necesaria una variable adicional para definir el estado. Sin embargo, la consideración anterior es de gran utilidad, si la dependencia respecto a la presión puede ser

despreciada, ya que función de estado para una sustancia pura (sistemas unarios) puede ser expresada como función sólo de la temperatura.

Para efectos prácticos, se puede definir un estado para los sistemas no homogéneos, de una forma simplificada como la suma de sistemas homogéneos, para cada uno de los cuales el estado debe ser definido por separado. Para definir el estado de sistemas con más de un componente, se necesita una variable adicional, por ejemplo las concentraciones de los componentes. También pueden ser usados los valores de las fracciones molares o másicas junto con la cantidad total de masa.

**Primera ley de la termodinámica:** Esta ley se deriva del principio de conservación de energía, una formulación adecuada es la siguiente: la suma del calor y el trabajo transferido en un sistema cerrado definen una función la cual no depende de la forma en la cual la transferencia toma lugar [42]. A la función definida de esta manera se conoce como energía interna ( $U$ ). Un sistema cerrado corresponde a un sistema en el cual no se intercambia calor, trabajo o materia con su entorno. Además de una cantidad de energía interna constante, el sistema tiene un volumen ( $V$ ) y una cantidad de materia (expresada como una cantidad constante  $n_i$  de diferentes componentes  $i$ ) constantes. Todas estas cantidades dependen solo del estado del sistema y son llamadas variables de estado o funciones de estado. Una característica de la energía interna, la cual debe ser tomada en cuenta para cálculos numéricos, es la cual sólo las diferencias entre los valores de esta función para dos estados bien definidos tienen un significado físico, es decir, no se pueden definir valores absolutos para  $U$ . Si el sistema es abierto y ya sea calor  $q$  o trabajo  $w$  se transfiere al mismo desde su entorno, el enunciado anterior puede formularse en términos de un cambio para la energía interna  $U$ :

$$\Delta U = q + w \quad (1-11)$$

$q$  y  $w$  no son variables de estado. La transferencia ya sea de sólo calor o sólo trabajo puede conseguirse de diferentes maneras para un mismo cambio de estado.

**Segunda ley de la termodinámica:** Esta ley se deriva del principio por el cual se establece que una transformación completa de calor en trabajo no es posible. Se enuncia de la siguiente manera: se puede definir una función de estado, llamada entropía y denotado  $S$ , la cual puede aumentar, pero nunca disminuir, en un sistema cerrado [42]. El

estado en el cual la entropía de un sistema cerrado alcanza un valor máximo es en equilibrio, para el cual no es posible un cambio, siempre y cuando se mantenga cerrado.

La diferencia entre las entropías de dos estados bien definidos de un sistema (que no está cerrado) se define por la integral:

$$S_2 - S_1 = \int_{\text{estado1}}^{\text{estado2}} \left( \frac{dQ}{T} \right)_{\text{rev}} \quad (1-12)$$

$dQ$ , es una cantidad infinitesimal de calor transferido al sistema en la dirección estado<sub>1</sub> a estado<sub>2</sub>. El subíndice “rev” indica el paso desde el estado<sub>1</sub> al estado<sub>2</sub> de modo reversible, lo cual significa que se da a través de una secuencia de estados de equilibrio. Si se desea ir desde un estado<sub>1</sub> a un estado<sub>2</sub> de modo no reversible, se debe añadir algo de trabajo en lugar de calor. Todos los cambios de estado reales son irreversibles.

**Condiciones y características del estado de equilibrio:** Una primera condición de equilibrio es en la cual todas las partes del sistema deben tener la misma temperatura y presión. Lo anterior es una consecuencia directa de la segunda ley. Un sistema con un gradiente de temperatura se puede simplificar mediante su división en partes a mayor temperatura (calientes) y partes a una menor temperatura (frías). Mediante la transferencia de calor desde la parte caliente a la fría, de acuerdo a la ecuación 1-12, la pérdida de entropía en la zona caliente es mayor a la entropía ganada por la zona fría, y por tanto la entropía total del sistema se incrementa. De una forma similar al equilibrar gradientes de composición se incrementa la entropía [42].

Los sistemas en equilibrio tienen valores únicos de temperatura y la presión, los cuales están dados por la temperatura ( $T$ ) y la presión ( $P$ ) del sistema. Un sistema general, en contraste, podría tener un campo de temperatura y presión, es decir, tanto la temperatura como la presión pueden variar con la posición y la expresión temperatura del sistema no tendría sentido. En un sistema abierto la derivada de la energía interna se puede expresar como la suma de los productos entre una variable intensiva y la derivada de sus variables extensivas conjugadas:

$$dU = TdS - PdV + \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i \quad (1-13)$$

Los pares conjugados para las variables intensivas y extensivas de la energía interna son por lo tanto la temperatura y la entropía,  $T$  y  $S$ , el negativo de la presión y el volumen,  $-P$  y  $V$ , así como el potencial químico y la cantidad de componente  $i$ ,  $\mu_i$  y  $n_i$ .

Reacomodando la ecuación (1-13), se pueden obtener otra serie de pares conjugados de variables:

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{P}{T}dV - \sum_{i=1}^N \frac{\mu_i}{T}dn_i \quad (1-14)$$

Con los pares conjugados  $1/T$ ,  $U$ ;  $P/T$ ,  $V$  y  $\mu_i/T$ ,  $n_i$ .

De la segunda ley de la termodinámica, la condición de equilibrio puede ser formulada como sigue: en un sistema cerrado el equilibrio es alcanzado cuando la entropía alcanza un valor máximo. La condición de equilibrio tratada de esta forma es difícil de usar en la práctica debido a que un sistema cerrado es difícil de ejecutar experimentalmente, ya que debe mantener constantes la energía interna, el volumen y la cantidad de componentes.

En la práctica, otra serie de funciones de estado, comenzando con la energía interna  $U$ , son preferidas para la definición del estado de equilibrio. Para  $U$  la condición de equilibrio se formula como sigue: a valores constantes de entropía, volumen y cantidad de componentes, el equilibrio es caracterizado por un mínimo de la energía interna [42]. Las variables las cuales deben mantenerse en un valor constante en la búsqueda del equilibrio se conocen como variables características de estado. Estas se dan en la tabla 1-2.

**Tabla 1-2.** Funciones de estado las cuales tienen un extremo en el equilibrio, si las variables características de estado se mantienen constantes.

Función de estado	Símbolo y definición	Variables características de estado		
Entropía	$S$	$U$	$V$	$n_i$
Energía Interna	$U$	$S$	$V$	$n_i$
Entalpía	$H = U + P * V$	$S$	$-P$	$n_i$
Energía libre de Hemholtz	$F = U - T * S$	$T$	$V$	$n_i$
Energía libre de Gibbs	$G = U + P * V - T * S$	$T$	$-P$	$n_i$

La función más utilizada para la definición del estado de equilibrio es la energía libre de Gibbs ( $G$ ), para la cual, se expresa como: en un sistema a temperatura y presión constante (isotérmico e isobárico) con una cantidad constante de todos los componentes, el equilibrio es alcanzado cuando la energía libre de Gibbs, consigue su valor mínimo.

**Regla de fases de Gibbs:** El número independiente de variables de estado en un sistema determinan el número máximo de fases las cuales pueden ser estables

simultáneamente. Gibbs fue el primero en formular lo anterior, lo cual se conoce como la regla de las fases de Gibbs:

$$L = c + 2 - f \quad (1-15)$$

Donde  $L$  es el grado de libertades,  $c$  es el número de componentes del sistema y  $f$  es el número de fases estables en equilibrio. El número dos, representa las variables de estado  $T$  y  $P$ , las cuales aparecen como variables de estado en todos los sistemas termodinámicos. Si existen otros tipos de trabajo diferentes al trabajo ocasionado por cambios de volumen ( $PV$ ), por ejemplo, trabajo eléctrico o magnético, se deben tener en cuenta variables adicionales de estado y los grados de libertad incrementan en uno por cada tipo de trabajo añadido.

Si se fija  $T$  o  $P$ , el dos se reduce a uno. En un sistema de un componente si  $T$  o  $P$  se mantiene constante, una o dos fases pueden existir en equilibrio. Si son dos las fases estables los grados de libertad se reducen a cero, es decir, lo anterior sólo puede ocurrir a un valor único de temperatura o presión lo cual se conoce como un equilibrio invariante.

La mayoría de procesos se da en condiciones de presión fija, y por tanto se obtiene que el número máximo de fases estables de forma simultánea es tres para un sistema binario, cuatro para un sistema ternario y en forma similar para sistemas con más componentes. En una sección isotérmica de un sistema ternario, es decir a presión y temperatura constante, el número máximo de fases estables simultáneamente, se reduce a tres. Los grados de libertad definen la cantidad de condiciones las cuales pueden cambiar simultáneamente sin alterar el número de fases en equilibrio. Por tanto, para equilibrios invariantes no se pueden cambiar condiciones, para equilibrios monovariantes una condición puede cambiar. Los grados de libertad son una cantidad importante cuando se determina el número de condiciones necesarias para definir el equilibrio.

**Relaciones termodinámicas importantes:** Debido a que la mayoría de información termodinámica es medida a temperatura, presión y composición conocidas, es conveniente elegir la energía libre de Gibbs ( $G$ ), como función básica para la descripción de un sistema en cuanto a propiedades termodinámicas y condiciones de equilibrio químico. Si la energía libre de Gibbs es conocida, es posible derivar otras cantidades desde esta, de la siguiente manera [42, 43]:

Energía de Gibbs:	$G = G(T, P, n_i)$
Entropía:	$S = - \left( \frac{\partial G_m}{\partial T} \right)_{p, n_i}$
Entalpia:	$H = G + TS = G - T \left( \frac{\partial G_m}{\partial T} \right)_{p, n_i}$
Volumen:	$V = \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, n_i}$
Potencial químico del componente i:	$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, n_{j \neq i}}$
Capacidad Calorífica:	$C_p = -T \left( \frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_{P, n_i}$
Expansión térmica:	$\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial^2 G}{\partial p \partial T} \right)_{n_i}$
Compresibilidad isotérmica:	$\kappa = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial^2 G}{\partial p^2} \right)_{T, n_i}$
Módulo de volumen:	$B = \frac{1}{\kappa}$

La derivada parcial con respecto a las variables características de  $G$  se toma a valores constantes de todas las otras variables características. En termodinámica de soluciones adicionalmente se debe definir la energía libre de Gibbs parcial para el componente i:

$$G_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} \quad (j \neq i) \quad (1-16)$$

Y para efectos de modelización de soluciones se usa con frecuencia la energía de Gibbs por mol:

$$G_m = \frac{G}{n} \quad (1-17)$$

Para la modelización de propiedades termodinámicas y cálculos de equilibrio químico en un sistema, se debe obtener un modelo para la energía libre de Gibbs de cada fase en el sistema por separado. Las propiedades del sistema en equilibrio son por tanto función de las propiedades de las fases individuales.

Con una función para describir la energía libre de Gibbs de cada fase en un sistema en específico, es entonces posible realizar cálculos tanto de equilibrio de fases como de propiedades termodinámicas. La modelización de funciones para la energía libre de Gibbs usando datos reportados en la literatura y el posterior cálculo de equilibrios químicos, propiedades termodinámicas y diagramas de equilibrio de fases mediante métodos numéricos se reúnen en una metodología conocida como CALPHAD, la cual es aplicada por distintos paquetes computacionales disponibles tanto para uso en investigación como en la industria. Esta investigación se fundamenta en la aplicación de

una herramienta computacional (FactSage) la cual emplea el método CALPHAD[22], para el cálculo de equilibrios de fases en sistemas de interés para industria cementera, a continuación se dan algunas de las características del método y el soporte teórico el cual junto con la base termodinámica vista en esta sección acompañan los cálculos.

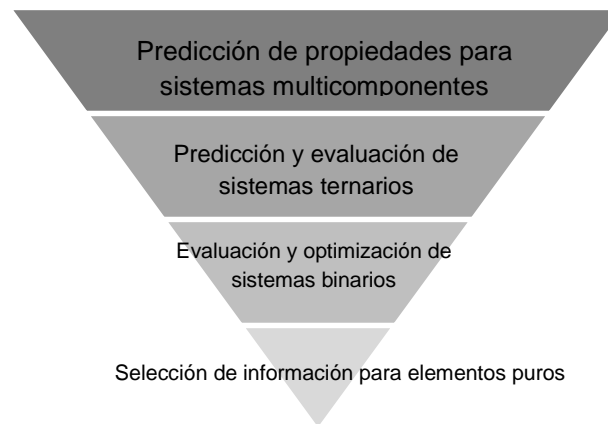
## **2. MÉTODO CALPHAD PARA LA MODELIZACIÓN DE DIAGRAMAS DE FASE Y CÁLCULOS DE EQUILIBRIO QUÍMICO.**

El entendimiento de los equilibrios químicos es crucial para el entendimiento de los procesos que gobiernan las propiedades de los materiales y su desempeño. Las propiedades de los materiales están gobernadas por su composición y la morfología. Esto puede ser deducido de los estudios de equilibrio de fases y por tanto los diagramas de fase ofrecen una herramienta útil para predecir cuales fases deben esperarse para unas condiciones dadas (Temperatura, presión, composición global).

Los diagramas de fase están basados en el conocimiento de las propiedades termodinámicas de las fases que componen los materiales y tan pronto como se establecen para sistemas simples (binarios y ternarios), existe la posibilidad para calcular diagramas de fase incluso para sistemas complejos. Sin embargo, tal posibilidad requiere de poderosos computadores y del desarrollo de métodos teóricos adecuados; por tal motivo, hasta hace poco, la ruta experimental para la determinación de diagramas de equilibrio fue la más usada. La ruta experimental, a pesar de ser todavía necesaria, es en general larga y costosa a causa de implicar síntesis de muestras a varias composiciones, tratamientos térmicos y caracterización estructural, además la complejidad de los

materiales reales hace la aplicación práctica de estudios experimentales una difícil actividad de investigación. Desde los años 70 del siglo XX, una ruta alternativa es utilizar el método computacional CALPHAD (CALculation of PHase Diagrams) para la modelización de diagramas de fase, cálculos de equilibrio y propiedades termodinámicas [43, 48]. El uso práctico de la modelización teórica empezó con del desarrollo de varios paquetes computacionales [22, 45–47].

Una descripción detallada del método fue publicada por Saunderson y Miodownik [43] y Lukas et al [42]. La aproximación CALPHAD es un método semiempírico basado en la modelización secuencial de las propiedades termodinámicas de sistemas multicomponentes, los cuales necesitan una cantidad mínima de información experimental para la creación de un conjunto de parámetros termodinámicos robusto, consistente y confiable para la descripción de los sistemas más simples. Estos datos permiten la extrapolación de diagramas de fase, cálculos de equilibrio químico y propiedades termodinámicas a regiones no estudiadas experimentalmente y/o en sistemas más complejos figura 2-1 [49, 50].



**Figura 2-1.** Secuencia de modelización de propiedades termodinámicas de sistemas multicomponentes aplicada en la metodología CALPHAD [50].

La modelización se comienza desde el caso más simple, es decir, la selección de modelos para descripciones bien establecidas y confiables de la energía de Gibbs para los elementos puros. La dependencia de la temperatura de la energía de Gibbs de los elementos en varias estructuras cristalinas se expresa en forma de polinomios y son fundamentales para el cálculo de diagramas de fase, equilibrios químicos y propiedades termodinámicas. Los coeficientes de estos polinomios se almacenan como parámetros en bases de datos termodinámicas para elementos puros [41].

El paso siguiente es una evaluación cuidadosa y bien soportada para sistemas binarios. En esta etapa es necesario obtener modelos para la energía de Gibbs de los dos elementos puros en todas las fases existentes en el sistema binario correspondiente. Durante la evaluación es necesario un modelo para la energía de Gibbs de fases intermedias e incluir las interacciones entre los elementos en todas las fases del sistema, lo cual define, por ejemplo, la solubilidad de los elementos en las distintas fases. La información críticamente evaluada para las especies en cada fase es almacenada en forma de parámetros para expresiones las cuales relacionan la energía de Gibbs con la temperatura a una condición de presión apropiada. También se almacenan parámetros para la dependencia de la temperatura y concentración de las energías de interacción entre las fases en solución. La definición de las especies en las fases y los modelos particulares usados para las interacciones forman una parte importante de la información.

Si se tiene disponible un conjunto suficiente de datos experimentales confiables, es posible la modelización de sistemas binarios con una gran precisión. La información experimental la cual se debe tener en cuenta para construir un conjunto de datos experimentales confiables y lograr una descripción realista de la energía de Gibbs para las fases en un sistema incluye: Información calorimétrica (capacidad calorífica, calorimetría en solución, entalpía de mezcla); Presiones de vapor; Equilibrios de fase (temperatura de transición, composición y cantidades de fase, equilibrio sólido/líquido/gas, diagramas de fase:  $T$ - $P$ -composición); Potencial químico o actividades.

A continuación, utilizando los parámetros termodinámicos obtenidos en la descripción de sistemas binarios es posible predecir los diagramas de fase para sistemas ternarios. Las diferencias con las observaciones experimentales pueden ser reducidas adicionando parámetros los cuales describen las interacciones mutuas entre los tres elementos del sistema. Estos parámetros no deben influenciar la energía de Gibbs de los sistemas binarios correspondientes. El método CALPHAD no permite la predicción de fases ternarias, es decir las fases las cuales sólo existen en el sistema ternario estudiado y no se encuentra en ninguno de los sistemas binarios correspondientes. La energía de Gibbs de las fases ternarias, deben ser evaluadas usando resultados de observaciones experimentales.

La información termodinámica conseguida de esta forma permite la predicción de las propiedades de sistemas complejos, correspondientes a materiales reales con bastante éxito. Esta explotación de los métodos teóricos conduce a una reducción significativa del trabajo experimental necesario para verificar suposiciones usadas durante el diseño de materiales y además permite ampliar significativamente el número de composiciones propuestas para materiales con propiedades favorables. El conocimiento de diagramas de fase para sistemas multicomponentes en la fabricación de clinker es motivado por la investigación de nuevas composiciones de cemento en el contexto de reducción de emisiones de  $\text{CO}_2$ . Aunque la determinación de coeficientes para sistemas binarios consume tiempo, la potencia del método CALPHAD es su capacidad para predecir sistemas ternarios o de orden superior desde la extrapolación de las cantidades termodinámicas en exceso de los subsistemas.

El método CALPHAD es una técnica rutinaria en el desarrollo de nuevas aleaciones en metalurgia. Su aplicación a sistemas con óxidos es mucho más reciente, debido a la dificultad para modelar las fases líquidas de óxidos fundidos. Desde 1980, se han desarrollado cuatro modelos los cuales han sido utilizados por diferentes autores en la evaluación y optimización de sistemas binarios de interés para la industria del cemento [16], sin embargo solo dos modelos son conservados para el desarrollo de modelos en sistemas multicomponentes. Estos son el modelo iónico de subredes [43] y modelo cuasiquímico modificado [51–54]. Con el desarrollo de modelos para describir la fase líquida se ha aumentado el interés en la comunidad termodinámica para desarrollar bases de datos confiables para óxidos. Desde el 2009 las principales bases de datos son: ION3, FT-oxid y NPL oxide [16]. Estas bases de datos son construidas con la descripción evaluada de todos los constituyentes binarios del sistema.

La validez del método CALPHAD para su aplicación en el estudio de la formación de clinker de cemento fue comprobada por Noirfontaine et al. En 2012 [16], del estudio anterior se concluye que como no existen interacciones ternarias de gran magnitud en la zona de clinkerización de interés, un diagrama de fases relevante puede ser obtenido mediante la metodología CALPHAD, además demuestran que este método predictivo es una herramienta útil para estimar la composición de la fase líquida y su proporción a las temperaturas del proceso en la zona de clinkerización lo cual es de gran importancia para lograr un acercamiento al entendimiento del proceso de formación de clinker de cemento

Portland. Las bases de datos también han demostrado ser de gran utilidad en estudios recientes de simulación en los cuales se enlaza la información termodinámica a modelos cinéticos para evaluar los efectos de cambios en el proceso para la reducción en la emisión de contaminantes sobre la calidad final producto [21].

A pesar del rápido desarrollo de software comerciales para el cálculo de equilibrios químicos y modelización de propiedades termodinámicas, la condición crítica para el éxito del método CALPHAD, es la existencia de bases de datos termodinámicos confiables y coherentes, las cuales contienen datos evaluados y optimizados para el cálculo de energías de Gibbs de todas las fases existentes en el sistema estudiado. Sin estas bases de datos, incluso el software más sofisticado carece de interés para el estudio de los materiales. Para los sistemas de interés en la industria cementera, es decir, sistemas los cuales contiene óxidos de CaO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> existen evaluaciones críticas realizadas con diferentes modelos [16, 28, 29, 55–57] lo cual permite realizar cálculos para sistemas multicomponentes con un alto grado de confianza. Se debe tener en cuenta que los resultados en la modelización dependen fuertemente de la elección de información experimental seleccionada en la evaluación crítica de los sistemas binarios y ternarios. Es importante, entonces, conocer las reglas básicas para el desarrollo de bases de datos termodinámicos y el fundamento de los cálculos de equilibrio que soportan el método CALPHAD.

## 2.1 Modelización de la energía libre de Gibbs (G)

En el cálculo del equilibrio químico de un sistema específico, se debe encontrar un estado con la mínima energía de Gibbs total para un conjunto dado de variables independientes ( $P$ ,  $T$ , Composición global). Esta energía de Gibbs total puede ser expresada como la suma ponderada de las energías de Gibbs para las fases individuales. La energía de Gibbs molar para una fase individual  $\phi$  ( $G_m^\phi$ ) es, en la aproximación CALPHAD expresada mediante el principio de adición como una suma de diferentes contribuciones:

$$G_m^\phi = G_{ref}^\phi + G_{id}^\phi + G_E^\phi + G_{mag}^\phi + G_p^\phi + G_{superf}^\phi + \dots \quad (2-1)$$

El primer término en la ecuación (2-1)  $G_{ref}^\phi$  (referencia) es la suma ponderada de las energías de Gibbs molares de todos los constituyentes de la fase objeto de estudio,

relativa a un estado de referencia seleccionado (usualmente es utilizado el valor de la propiedad termodinámica de los elementos en la estructura estable a 25 °C y presión normal, llamado estado estándar de referencia para los elementos- SER).

Los términos individuales de la ecuación (2-1) pueden tener diferentes formas dependiendo de las características de la fase modelizada. Para fases en las cuales existe mezcla aleatoria entre todos los constituyentes (soluciones sólidas de sustitución y líquidos), la contribución  $G_{ref}^{\phi}$  la cual corresponde en general a la mezcla mecánica de los constituyentes, se puede expresar como:

$$G_{ref}^{\phi} = \sum_{i=1}^n x_i^{\phi} G_i^{\phi,0} \quad (2-2)$$

Donde  $G_i^{\phi,0}$  es la energía estándar de Gibbs del constituyente  $i$  en la fase  $\phi$ , la cual se describe como una función de  $P$  y  $T$ :

$$G_i^{\phi,0}(T) = a + bT + cT \ln(T) + \sum_i d_i T^n \quad (2-3)$$

Donde  $a$ - $d_i$  son coeficientes ajustables [41].

El segundo término  $G_{id}^{\phi}$ , describe la contribución a la energía de Gibbs debida a la mezcla aleatoria ideal de los componentes (solución ideal) y se expresa de la siguiente forma:

$$G_{id}^{\phi} = RT \sum_{i=1}^N x_i \ln(x_i) \quad i = 1, \dots, N \quad (2-4)$$

Para un sistema de  $N$  constituyentes.

$G_E^{\phi}$  es la energía de Gibbs en exceso, la cual describe el comportamiento real de la fase, cubriendo en general todas las otras contribuciones a la energía de Gibbs las cuales no son consideradas por los demás términos en la ecuación (2-1) (influencia del comportamiento de mezcla no ideal sobre las propiedades termodinámicas de una fase en solución, las interacciones mutuas y reacciones entre constituyentes). En general para describir esta contribución se usa la extensión de Muggianu al formalismo de Redlich-Kister [43, 49]:

$$G_E^{\phi} = \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^n x_i x_j \sum_{z=0}^m {}^z L_{ij} (x_i - x_j)^z \quad (2-5)$$

Donde  ${}^zL_{ij}$  son los parámetros de interacción dependientes de la temperatura, los cuales describen la influencia de la interacción mutua entre los constituyentes  $i$  y  $j$  sobre la energía de Gibbs total de la fase  $\phi$ .

La ecuación anterior asume interacciones ternarias pequeñas en comparación con las cuales surgen a partir de los términos binarios. Esto puede no ser siempre el caso y cuando las pruebas para las interacciones de orden superior son evidentes estos se pueden tener en cuenta por un término adicional de tipo:

$$G_{ijk} = \sum_{\substack{i,j,k=1 \\ i \neq j \neq k}}^n x_i x_j x_k L_{ijk} \quad (2-6)$$

Donde  $L_{ijk}$  es un parámetro de interacción de exceso ternario. Los parámetros de los modelos  ${}^zL_{ij}$  y  $L_{ijk}$  se determinan refinando un conjunto crítico de información experimental usando un método de mínimos cuadrados [43,58]. Para fases más complejas como compuestos intermetálicos y líquidos se usan modelos más complejos como el formalismo de energía de un compuesto [59] o el modelo cuasiquímico modificado para la descripción de la fase líquida de óxidos [60].

Con frecuencia son necesarios términos adicionales para la descripción apropiada de la energía de Gibbs en la ecuación (2-1).  $G_{mag}^\phi$  es la contribución magnética y  $G_p^\phi$  es el término de presión. Otros términos se pueden añadir para describir por ejemplo la energía interfacial, la energía plástica de deformación, entre otras.

Estos principios generales para la modelización de la energía libre, aplica a todas las fases, en la cual para una evaluación exitosa de la contribución a la energía de Gibbs, la naturaleza de la fase debe ser tomada en cuenta. Luego de la determinación de una expresión para la energía de Gibbs total del sistema completo, el equilibrio termodinámico del sistema se calcula a través de su minimización restringida para una temperatura, presión y composición global definidas. Esta técnica se utiliza en todos los paquetes de software disponibles para la modelización de propiedades termodinámicas y el cálculo de los diagramas de fase para sistemas multicomponentes.

## 2.2 Cálculos de equilibrio

Los cálculos de equilibrio se pueden basar en dos aproximaciones, el método de la reacción estequiométrica clásica y el método más comprensivo de equilibrios de estado complejos [40, 43, 61]. El último debe ser el método seleccionado cuando sea posible.

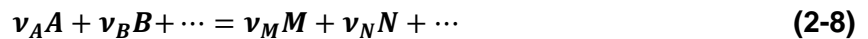
### 2.2.1 Reacciones estequiométricas:

La condición de equilibrio en la cual la energía de Gibbs alcanza el valor mínimo puede ser escrita en forma diferencial como:

$$dG = -SdT + VdP + \sum \mu_i dn_i + \sum z_j \phi_j F dn_j + \text{otros tipos de trabajo} = 0 \quad (2-7)$$

Los términos explícitos relacionan la energía de Gibbs con la variación en la temperatura, presión y composición del sistema. Los cambios en la composición pueden resultar en trabajo químico  $\mu_i dn_i$  y trabajo eléctrico  $z_j \phi_j F dn_j$ . En ocasiones se reúne todo en un solo término definido como trabajo electroquímico. Los otros términos de trabajo incluyen contribuciones por ejemplo de tensión superficial o campo magnético.

Si solo se tienen en cuenta la contribución del término de entropía, el trabajo por cambio de volumen y el trabajo químico, lo cual puede hacerse si se descarta la contribución superficial, en ausencia de campos eléctricos y magnéticos, es fácil derivar las ecuaciones básicas para la termoquímica de reacciones. La principal suposición en este concepto es la cual las reacciones estequiométricas controlan el comportamiento del sistema el cual se desea conocer. Se tiene:



O en una forma más general, del balance de masa entre reactivos y productos ( $R_i$ ) y sus respectivos coeficientes estequiométricos  $\nu_i$ , se tiene:

$$\sum \nu_i R_i = 0 \quad (2-9)$$

A los coeficientes estequiométricos se les asigna un símbolo (- para reactivos, + para productos) para denotar disminución e incremento respectivamente, mientras la reacción procede desde la izquierda a la derecha. Al incluir la extensión de la reacción ( $\xi$ ) como variable, es posible calcular todos los cambios en el número de moles  $dn_i$  basado en el cambio de ésta ( $d\xi$ ) y se obtiene:

$$dn_i = \nu_i d\xi \quad (2-10)$$

Entonces la condición de equilibrio para una reacción a temperatura y presión constante puede ser expresada mediante la siguiente ecuación:

$$dG = \sum_i \nu_i \mu_i d\xi = 0 \quad (2-11)$$

Y separando variables:

$$\frac{dG}{d\xi} = \sum_i \nu_i \mu_i = 0 \quad (2-12)$$

Se consigue la condición de equilibrio para una reacción estequiométrica, dada por:

$$\Delta G = \sum_i \nu_i \mu_i = 0 \quad (2-13)$$

La introducción del potencial químico estándar  $\mu_i^0$  y de la actividad ( $a$ ), esta última entendida como una medida de la diferencia entre la energía de Gibbs de una sustancia en equilibrio en un cierto sistema a unas condiciones de  $T$  y  $P$  y la energía como una sustancia pura a la misma temperatura y presión, permite realizar el cálculo de la constante de equilibrio  $K$ :

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad (2-14)$$

$$\sum_i \nu_i \mu_i = \sum_i \nu_i \mu_i^0 + \nu_i RT \ln a_i = 0 \quad (2-15)$$

Y haciendo uso de la ley de acción de masas, la cual establece que para una reacción química reversible en equilibrio a una temperatura constante, una relación determinada de concentraciones de reactivos y productos, tienen un valor constante [62], se obtiene:

$$\Delta G^0 = \sum_i \nu_i \mu_i^0 = -RT \ln \prod_i a_i^{\nu_i} = -RT \ln K \quad (2-16)$$

Donde el producto:

$$K = \prod_i a_i^{\nu_i} \text{ o } K = e^{\left(\frac{-\Delta G^0}{RT}\right)} \quad (2-17)$$

Es la conocida constante de equilibrio.  $\Delta G^0$  puede ser calculada utilizando sólo información de sustancias puras, únicamente se debe especificar la temperatura. En algunos casos es posible realizar deducciones muy útiles del término  $-RT \ln K$ , si pueden hacerse suposiciones razonables en cuanto a las actividades de los compuestos puros. Lo anterior se puede lograr con frecuencia, lo cual evita la necesidad de realizar cálculos de equilibrio complejos. Sin embargo para obtener resultados razonables mediante este procedimiento se deben satisfacer las siguientes condiciones: las reacciones estequiométricas deben estar basadas en las sustancias las cuales en realidad son las

decisivas y las actividades utilizadas en la constante de equilibrio deben ser seleccionadas de forma apropiada. Con la información contenida en las base de datos para sustancias puras de los diferentes paquetes computacionales es posible realizar cálculos los cuales están basados en la ley de acción de masas.

El método del cálculo de equilibrio usando las reacciones estequiométricas, no es el más indicado para el estudio del proceso de formación de clinker, debido a la falta de información acerca de la totalidad y secuencia de reacciones las cuales ocurren en el interior del horno rotario. Es necesario entonces realizar cálculos de equilibrio complejos con el método de la minimización de energía libre de Gibbs para obtener información valiosa del proceso.

### 2.2.2 Cálculo de equilibrios complejos: termoquímica de sistemas complejos

Los equilibrios de sistemas complejos, es decir, sistemas con muchos componentes y fases, de los cuales algunos o todos pueden ser mezclas no ideales, sólo pueden ser calculados de forma segura mediante la minimización de la energía de Gibbs total del sistema bajo algunas restricciones [40, 61], lo cual solo puede ser realizado mediante la aplicación de métodos numéricos. Por lo tanto, programas computacionales para la solución de sistemas de ecuaciones multivariantes deben ser utilizados. La condición de equilibrio en este caso se escribe como:

$$G = \sum_i n_i \mu_i = \sum_i n_i (\mu_i^0 + RT \ln a_i) = \min \quad (2-18)$$

Los potenciales químicos  $\mu_i$  se especifican para todo el conjunto de especies químicas en el sistema, sin importar en cual fase se encuentren. Una forma más conveniente de escribir la suma en (2-18) es planteando un mayor énfasis para las fases del sistema. Lo cual es razonable, ya que solo las fases pueden estar en el equilibrio y algunas especies sólo son utilizadas para la descripción del modelo de la energía de Gibbs de una fase particular (constituyentes ficticios). Por tanto la condición de equilibrio se expresa como:

$$G = \sum_{\phi} \left( \sum_i^n n_i^{\phi} \right) G_m^{\phi} = \min \quad (2-19)$$

$G_m^{\phi}$  es la energía de Gibbs molar integral de la fase  $\phi$  y  $n_i^{\phi}$  es el número de moles del constituyente  $i$  en la fase  $\phi$ . Por tanto la suma interna se refiere a la cantidad del

constituyente  $i$  en la fase respectiva, y la suma externa se ejecuta sobre todas las fases presentes en el equilibrio.

En los cálculos de equilibrio se desea encontrar dados  $P$  y  $T$ , un conjunto de moles  $n_i$  los cuales produzca un mínimo de  $G$ . Las moles  $n_i$  no son independientes, ya que deben cumplir el balance molar de los átomos iniciales en el sistema, el cual también deben fijarse:

$$\sum_i a_{ij}n_i = b_j \quad \text{con } j = 1 \text{ hasta } m \quad (2-20)$$

El problema así planteado es un mínimo condicionado el cual se resuelve por el método de los multiplicadores de Lagrange. Los multiplicadores de Lagrange  $M_j$  resultan ser los potenciales químicos de los componentes del sistema en el equilibrio, con lo cual se obtiene una relación muy simple para describir el equilibrio:

$$G = \sum_j b_j M_j \quad (2-21)$$

En el conjunto de ecuaciones anteriores  $a_{ij}$  representa el número de átomos del elemento  $j$  en la especie  $i$ ,  $n_i$  el número de moles de la especie  $i$ ,  $b_j$  el número total de moles de  $j$  en el sistema y  $M_j$  el potencial químico de los componentes del sistema en equilibrio. En el equilibrio todos los potenciales químicos  $\mu_i$  pueden ser calculados de:

$$\mu_i = \sum a_{ij} M_j \quad (2-22)$$

El método de multiplicadores de Lagrange fue utilizado por Ericksson [43] en el código de minimización de energía de Gibbs, SOLGAMIX, el cual fue incorporado en FactSage para la ejecución de los cálculos de equilibrio químico. El equilibrio es alcanzado usando un algoritmo que distribuye los elementos entre las especies en el gas, líquido y sólido en una forma en la cual se minimice la energía de Gibbs. En principio se define una función para la energía libre de Gibbs  $G(Y)$  usando la ecuación (2-19) con un conjunto de composición de prueba como entrada  $y_1^g, y_2^g, \dots, y_m^g, y_1^c, y_2^c, \dots, y_s^c$ , donde  $m$  es el número de sustancias en las fases gaseosas,  $s$  el número de fases condensadas (fases líquidas y cristalinas) en equilibrio y donde los distintos valores de  $y$  están sujetos a las restricciones de los balances de masa descritos por la ecuación (2-20). Una aproximación cuadrática de  $G(Y)$  es entonces expandida usando la aproximación de Taylor, la cual se minimiza utilizando el método de los multiplicadores de Lagrange para incorporar la restricción del balance de masa. El conjunto relevante de ecuaciones lineales se resuelven para producir valores intermedios para  $x_i^g$  y  $x_i^c$  los cuales son

utilizados como estimaciones para  $y_i^g$  y  $y_i^c$  en la siguiente iteración. La convergencia se considera que se ha alcanzado cuando la diferencia de energía de Gibbs entre dos iteraciones es menor a un límite predefinido de precisión.

## 2.3 Diagramas de fase

Los diagramas de fase son representaciones gráficas de las condiciones termodinámicas de equilibrio. En un diagrama de fase los ejes de coordenadas representan variables independientes y el espacio de coordenadas muestra el estado del sistema, es decir, cuántas y cuales fases están en equilibrio en un punto de coordenadas seleccionado.

La relación de Gibbs-Duhem gobierna la topología de los diagramas de fase [61], La ecuación de Gibbs-Duhem considerando todos los términos de trabajo es:

$$SdT - VdP + \sum n_i d\mu_i + \sum n_j z_j F d\phi_j + \text{otros tipos de trabajo} = 0 \quad (2-23)$$

La generalización de los diferentes términos en la ecuación anterior conduce a:

$$\sum Q_i^\phi d\Phi_i = 0 \quad (2-24)$$

En la cual se usan potenciales generalizados  $\Phi_i$ , los cuales son:

- Temperatura  $T$ , presión total  $P$ , potencial químico  $\mu_i$ , potencial eléctrico  $\phi_j$ , tensión superficial  $\Sigma_k$ , entre otros.

Y sus propiedades extensivas conjugadas generalizadas  $Q_i^\phi$  las cuales son:

- Entropía  $S$ , volumen  $-V$ , número de moles  $n_i$ , carga generalizada  $z_j F$  ( $z$  = número de carga,  $F$  = constante de Faraday), Área superficial  $A_k$ , entre otras.

Para cada fase  $\phi$  presente en el equilibrio se tiene una ecuación específica de Gibbs-Duheim, ya que los valores de los potenciales respectivos se mantienen para el sistema entero, pero sus propiedades extensivas conjugadas tienen valores relacionados con cada fase.

Los diagramas de fase de dos dimensiones se pueden clasificar en tres tipos, en términos del tipo de ejes de coordenadas [42, 61]:

- Tipo 1 o diagramas de potencial: Dos potenciales,  $\Phi_i$  vs  $\Phi_j$
- Tipo 2 o diagramas mixtos: Un potencial y una relación entre propiedades extensivas conjugadas,  $\Phi_i$  vs  $Q_j^\phi / Q_k^\phi$

- Tipo 3 o diagramas de propiedades extensivas: Dos relaciones para propiedades extensivas conjugadas,  $Q_i^\varphi/Q_k^\varphi$  vs  $Q_j^\varphi/Q_k^\varphi$

Las representaciones en dos dimensiones son las únicas que dan resultados cuantitativos legibles directos de la figura. Los más fáciles de leer son aquellos diagramas de dos dimensiones los cuales son secciones de los multidimensionales, es decir, aquellos para los cuales una cantidad suficiente de parámetros se mantienen constantes.

Los tres diferentes tipos de diagramas aplicados a un sistema dado resultan en una familia de figuras las cuales están interrelacionadas mediante transformaciones de ejes. Cada uno de ellos muestra aspectos los cuales no se ven en los otros tipos de diagramas, por lo tanto es necesario en muchos casos construir una gran cantidad de diagramas para cubrir todos los aspectos. Una gran ventaja del método CALPHAD, es la cual para la generación de una familia de diagramas de fase sólo un cálculo de equilibrio es requerido. Los diagramas son generados seleccionando la variable requerida para un eje de las tablas de resultados de los equilibrios.

## 2.4 Solidificación.

El enfriamiento del clinker de cemento Portland se hace de forma rápida y comienza cuando el material aún está en el horno, bajo estas condiciones las fases presentes no están en equilibrio termodinámico, por tanto es necesario un modelo físico el cual tome en cuenta las velocidades relativas de algunos procesos. El tratamiento clásico de la solidificación en no equilibrio ha conducido a una ecuación para la predicción de las transformaciones en un sistema binario en función de la temperatura basado en el conocimiento de los coeficientes elementales de partición liquido/sólido [43].

Para la solidificación descrita mediante la regla de la palanca y asumiendo comportamiento lineal para los equilibrios liquidus y solidus, la composición del sólido ( $C_s$ ) como una función de la fracción de sólido transformada ( $f_s$ ) está dada por la ecuación:

$$C_s = \frac{kC_0}{f_s(k-1)+1} \quad (2-25)$$

Donde  $k$  es el coeficiente de partición el cual es constante durante la solidificación y  $C_0$  es la composición original del líquido. (2-25) puede reordenarse para dar:

$$f_s = \left(\frac{1}{1-k}\right) \left(\frac{T_L - T}{T_f - T}\right) \quad (2-26)$$

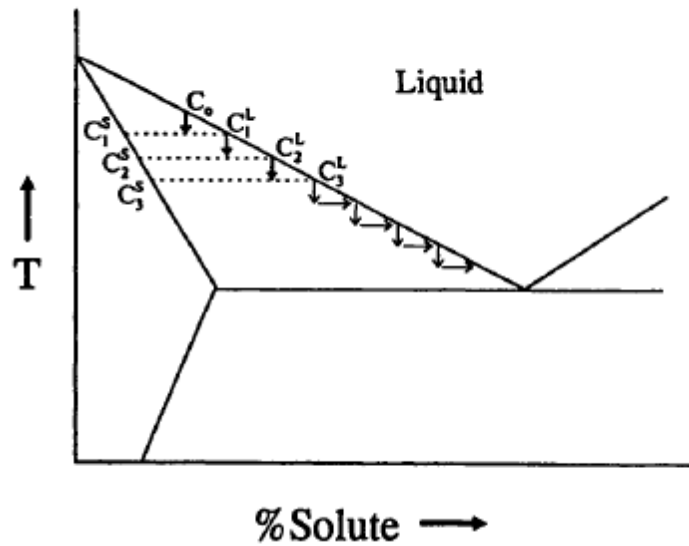
Donde  $T_L$  y  $T_F$  son las temperaturas de equilibrio liquidus y solidus. Un caso límite complementario a la solidificación en equilibrio es asumir una difusión del soluto en la fase sólida, lo suficientemente pequeña como para ser descartada, y una difusión en el líquido muy rápida, lo suficiente para asumir difusión completa. En este caso (2-25) puede reescribirse como:

$$C_s = kC_0(1 - f_s)^{k-1} \quad (2-27)$$

Y la ecuación (2-26) como:

$$f_s = 1 - \left(\frac{T_L - T}{T_f - T}\right) \quad (2-28)$$

El tratamiento anterior es la derivación de la ecuación tradicional Scheil [43]. Sin embargo no es posible derivar esta ecuación, usando el mismo método matemático, si el coeficiente de partición,  $k$ , es dependiente de la temperatura y/o composición. En la aproximación CALPHAD, el proceso físico que ocurre durante la solidificación "Scheil" puede ser representado como sigue (figura 2-2): un líquido de composición  $C_0$  es enfriado por debajo de su temperatura liquidus  $T_L$ . En este paso precipita un sólido de composición  $C_1^S$  y el líquido cambia su composición a  $C_1^L$ . En un enfriamiento adicional hasta una temperatura  $T_2$  el sólido inicial no puede cambiar su composición debido a la ausencia de un proceso de contra difusión y el sólido es efectivamente aislado. Un equilibrio local se establece a continuación, en el cual el líquido de composición  $C_1^L$  se transforma en un líquido de composición  $C_2^L$  y un sólido de composición  $C_2^S$  es precipitado sobre el sólido original de composición  $C_1^S$ . Este procedimiento ocurre de nuevo en el enfriamiento hasta una temperatura  $T_3$  donde el líquido de composición  $C_2^L$  se transforma en un líquido de composición  $C_3^L$ , y un sólido de composición  $C_3^S$  aumenta el sólido existente. Este procedimiento ocurre continuamente durante el enfriamiento. Eventualmente, la composición del líquido alcanzará la composición eutéctica y la solidificación final ocurrirá mediante esta reacción.



**Figura 2-2.** Representación esquemática de la solidificación ocurriendo bajo las condiciones "Scheil"[43]

Cualquier aparición de fases secundarias se puede tomar fácilmente en cuenta en este enfoque al suponer ausencia del proceso de contra difusión. Por lo tanto todas las transformaciones las cuales ocurren en los procesos de enfriamiento pueden ser manejados, incluyendo la solidificación eutéctica final. Este enfoque se basa en una serie de pasos isotérmicos, en el cual, al fijar el tamaño del paso de temperatura en valores pequeños, proporciona resultados los cuales son casi en su totalidad equivalentes a los obtenidos a partir de un tratamiento continuo para las transformaciones en el enfriamiento.

## 2.5 Software, información termodinámica y modelos

Los cálculos fueron realizados usando el Software FactSage junto con la base de datos FACT FT-oxid [22]. El paquete FactSage consiste en una serie de módulos de información, bases de datos, cálculos y manipulaciones para una gran cantidad de compuestos puros y soluciones. Con los diferentes módulos es posible ejecutar una amplia variedad de cálculos termodinámicos y generar tablas y gráficos de interés para el campo académico e industrial en gran cantidad de sectores. En el tipo más común de cálculo se define el sistema en términos de la composición de sus componentes; el equilibrio es alcanzado cuando todos los componentes son asignados a especies en una forma en la cual la energía de libre de Gibbs total para el sistema sea mínima.

“Equilib” es la aplicación más popular de FactSage y permite hacer cálculos de minimización de energía de Gibbs para el estudio de equilibrio químico en sistemas reactivos. Equilib Calcula la concentración de especies químicas, cuando los elementos especificados o compuestos reaccionan completa o parcialmente hasta alcanzar un estado de equilibrio químico.

El módulo “Phase Diagram” permite el cálculo, trazo y edición de diagramas de fase, para sistemas monarios, binarios, ternarios y sistemas multicomponentes, en los cuales los ejes pueden ser varias combinaciones de temperatura ( $T$ ), ( $P$ ), ( $V$ ), composición química, actividad, potencial químico entre otros. El diagrama de fases resultante es automáticamente trazado por el modulo “Figure”. Con este módulo es posible calcular y trazar entre muchos otros:

- Diagramas clásicos  $T$  vs  $P$  para sistemas unitarios.
- Diagramas  $T$  vs Composición para sistemas binarios.
- Diagramas de fase ternarios.

La base de datos usada en el estudio es la FACT FT-oxid, una base de datos para óxidos la cual contiene información para 53 soluciones evaluadas y optimizadas por el grupo FACT (Facility for the Analysis of Chemical Thermodynamics), además contiene información para una gran cantidad de compuestos puros (sólidos y líquidos) evaluados y optimizados por el mismo grupo antes mencionado. En total se cuenta con información para 153 fases puras en esta base de datos [22].

En el sistema cuaternario  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$  las principales fases las cuales son de interés en química del cemento son la fase líquida y soluciones sólidas de  $\text{C}_3\text{S}$ ,  $\text{C}_2\text{S}$ ,  $\text{C}_3\text{A}$  y  $\text{C}_4\text{AF}$ . El software FactSage usa el modelo Cuasiquímico modificado para simular el comportamiento de la fase líquida[63]. El  $\text{C}_3\text{S}$  es modelado como una fase estequiometría y corresponde al mineral Hatrurite ( $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$ ). Para el  $\text{C}_2\text{S}$ , la base de datos permite su modelización como un compuesto puro ( $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ) o una solución sólida de  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4\text{+Fe}_2\text{SiO}_4$ ; la base de datos también incluye variaciones estructurales de ambas, el compuesto puro y la solución sólida. El  $\text{C}_3\text{A}$  puede ser modelizado como un compuesto estequiométrico ( $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ ) o una solución sólida de  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6\text{+Ca}_3\text{Fe}_2\text{O}_6$ . La solución

sólida a la cual pertenece el  $C_4AF$  es modelizada en la base de datos, como  $Ca_2Fe_2O_5+Ca_2Al_2O_5$ .

### **3.SIMULACIÓN TERMODINÁMICA: RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

Los resultados y la correspondiente discusión se dividen en cuatro partes. La primera parte corresponde a la evaluación de la calidad y cantidad de información contenida en la base de datos FT-Oxid y su aplicación en la modelización de los sistemas de interés en la industria del cemento Portland. En la evaluación se realiza el cálculo de diagramas de equilibrio de fases basados en los principales óxidos los cuales contiene el clinker de cemento Portland, es decir,  $CaO$ ,  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$  y  $Fe_2O_3$ . En los diagramas se analizan sus principales características (fases presentes, puntos de fusión, campos de estabilidad), en las zonas de interés para la fabricación de clinker las cuales son comparadas con los datos reportados en la literatura.

La segunda parte es una aplicación de los cálculos realizados en el sistema cuaternario  $CaO-SiO_2-Al_2O_3-Fe_2O_3$  en la determinación de mezclas adecuadas para la fabricación de clinker de cemento Portland.

La tercera parte corresponde a la simulación de las composiciones establecidas mediante el uso del diagrama de fases cuaternario, los cálculos se dividen en dos secciones: en principio se realizan cálculos de equilibrio químico en el intervalo de temperatura estudiado ( $900-1600^{\circ}C$ ) donde se estudia el proceso de formación de clinker y el efecto el cual tiene el cambio en la composición desde un punto de vista energético y sobre la distribución final de fases a la temperatura de clinkerización ( $1450^{\circ}C$ ). A continuación se realizan cálculos para simular las transformaciones las cuales toman lugar en el proceso de enfriamiento con el objetivo de predecir la distribución final de

fases contenidas en el clinker de cemento Portland, para los cuales se usa el modelo de enfriamiento Scheil disponible en FactSage. Los resultados para la distribución final de fases, son comparados con los cálculos de composición potencial de Bogue [38, 39].

Para finalizar se realiza una discusión de los resultados obtenidos y se discute sobre la validez y el alcance del método CALPHAD y su aplicación en el estudio del proceso de fabricación de clinker de cemento Portland.

Los resultados se dan en porcentajes en peso y las cantidades de las fases están dadas en gramos.

### **3.1 Evaluación de bases de datos termodinámicos: Cálculo teórico de diagramas de equilibrio de fases para sistemas de interés asociados con la industria del cemento Portland**

Los sistemas asociados con la industria del cemento Portland y relevantes para el estudio del proceso de formación de clinker a alta temperatura involucran cuatro óxidos mayoritarios, los cuales son: CaO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

El sistema de mayor interés desde un punto de vista práctico es el sistema cuaternario CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sin embargo para comprender este sistema es necesario en principio estudiar los sistemas binarios y ternarios los cuales estén asociados y suministren información importante sobre las relaciones de equilibrio para las fases las cuales componen el clinker de cemento Portland.

La valoración de la información contenida en la base de datos se hace mediante la comparación de las principales características de los diagramas de fase calculados (binarios y ternarios) en las regiones de interés para la química del clinker, con información reportada en la literatura. Luego de evaluar la información se procede con el cálculo del diagrama cuaternario.

**Sistema binario CaO-SiO<sub>2</sub>:** El diagrama calculado se presenta en la figura 3-1 en este sistema se encuentran las dos fases mayoritarias las cuales componen el clinker, C<sub>3</sub>S y

C<sub>2</sub>S, producto de reacción en estado sólido entre CaO y SiO<sub>2</sub>, ambas en la zona rica en CaO del sistema. En la zona de interés del diagrama de equilibrio calculado se presentan algunas diferencias con los diagramas reportados en las principales referencias bibliográficas [11, 17] las cuales involucran directamente las fases C<sub>3</sub>S y C<sub>2</sub>S con lo cual es importante tenerlas en cuenta. A continuación se enuncian las principales características del diagrama calculado y las diferencias con los diagramas reportados en la literatura:

- Punto de fusión para el CaO: 2572 °C, el cual es coherente con lo reportado en la literatura, sin embargo algunos autores proponen un punto de fusión de 2900 °C para este compuesto [16].
- Reacción CaO+C<sub>2</sub>S ↔C<sub>3</sub>S: Una de las principales diferencias del diagrama calculado es la temperatura por debajo de la cual el C<sub>3</sub>S se descompone en CaO + C<sub>2</sub>S. En la literatura se reportan valores de temperatura alrededor de 1250 °C para esta reacción [11, 64]. Con FactSage la temperatura a la cual esta reacción procede es de 1300 °C, como consecuencia de los datos seleccionados para el desarrollo de la base datos [28].
- Rango de estabilidad para el C<sub>3</sub>S: En el diagrama calculado el compuesto es estable a temperaturas entre 1300 y 1799°C, lo cual representa otra diferencia importancia al comparar este resultado con diagramas usados con frecuencia por la comunidad cementera [27]. En los cuales el compuesto es estable entre 1250 y 2150 °C.

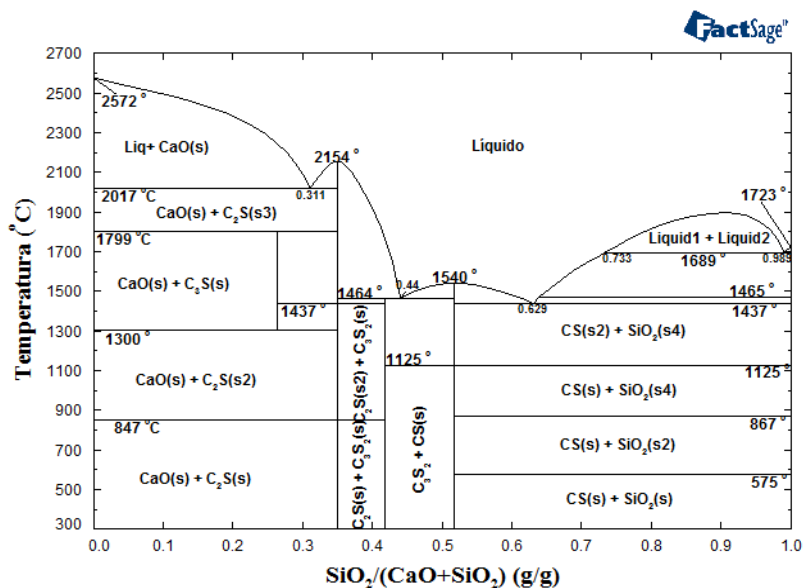


Figura 3-1 Sistema Binario CaO-SiO<sub>2</sub>: diagrama de fase calculado con FactSage

- Límite superior para la estabilidad del  $C_3S$ : además de las diferencias en las temperaturas inferior y superior de estabilidad del  $C_3S$ , una característica importante es la forma en la cual el compuesto se transforma a la temperatura correspondiente. Con el cálculo realizado en FactSage el compuesto se descompone a un temperatura de 1799 °C para dar como resultado  $C_2S + CaO$ , por otro lado algunos autores presentan una fusión del compuesto a 2150 [16]. La transformación inferior siempre se da como resultado de la reacción  $CaO + C_2S \leftrightarrow C_3S$ .
- Campo de Estabilidad  $C_2S + CaO$ : FactSage predice dos intervalos de temperatura en los cuales es posible encontrar en equilibrio  $CaO + C_2S$ . El primero corresponde a las temperaturas entre la ambiente y 1300°C, este intervalo de estabilidad es de gran importancia para el proceso de formación de clinker, ya que indica la posibilidad de formar  $C_2S$  a cualquier temperatura por debajo de 1300 °C en un sistema reactivo  $CaO + SiO_2$ . Otro campo de estabilidad para el mismo equilibrio se da a temperaturas entre 1799 a 2017 °C, el cual no se presenta en los diagramas encontrados en la literatura relevante [11].

**Sistema binario  $CaO-Al_2O_3$ :** En el sistema binario existen una gran cantidad de fases producto de la reacción en estado sólido entre  $CaO$  y  $Al_2O_3$ , siendo la más importante para la química del cemento la formación del  $C_3A$  en la zona rica en calcio del diagrama. El diagrama calculado con FactSage se presenta en la figura 3-2.

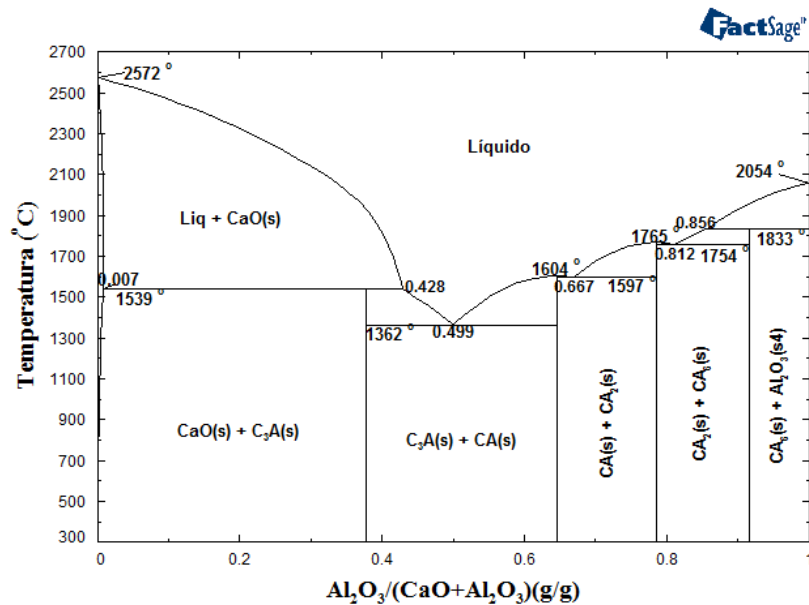
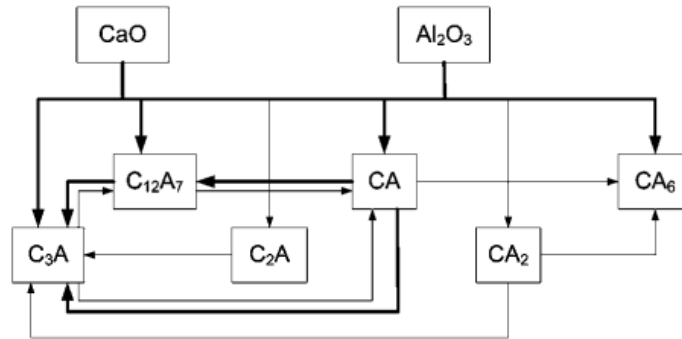


Figura 3-2 Sistema Binario  $CaO-Al_2O_3$ : diagrama de fase calculado con FactSage.

Las demás fases presentes en el sistema no se encuentran en cantidades apreciables en el clinker, sin embargo pueden tener relevancia ya que forman parte del mecanismo de reacción propuesto para la formación de  $C_3A$  como se indica en la figura 3-3 [9].



**Figura 3-3** Rutas de reacción para la formación de  $C_3A$  [9]

La mayor diferencia entre el diagrama de fase calculado y los reportados en la literatura se debe al compuesto  $C_{12}A_7$  [11, 16] sobre el cual existe una discusión acerca de su estabilidad, ya que bajo ciertas atmosferas puede hidratarse, por lo tanto no es una fase anhidra y no se encuentra en el sistema binario  $CaO-Al_2O_3$  [29]. La principal característica en este sistema binario es la aparición de fase líquida a temperaturas cercanas a los  $1360^\circ C$ , lo cual es de gran importancia para la formación de las fases del clinker de cemento Portland ya que la fase líquida acelera las reacciones de clinkerización.

**Sistema ternario  $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ :** Este sistema es de gran importancia para el estudio de los cementos blancos los cuales se caracterizan por una cantidad mínima de  $Fe_2O_3$ , además con frecuencia se utiliza para tener una aproximación inicial al sistema cuaternario  $CaO-SiO_2-Al_2O_3-Fe_2O_3$  y fue en principio determinado en 1915 por Rankin [65]. Un diagrama relevante calculado con FactSage del sistema se muestra en la figura 3-4.



**Tabla 3-1.** Puntos invariantes en la región rica en CaO para el sistema ternario CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>

	<b>Fases en equilibrio</b>	<b>Temperatura (°C)</b>
1	C <sub>2</sub> S-C <sub>3</sub> S-CaO	1798,85
2	C <sub>3</sub> A-C <sub>3</sub> S-CaO	1448,12
3	C <sub>2</sub> S-C <sub>3</sub> A-C <sub>3</sub> S	1440,70

La aparición de fase líquida a temperaturas alrededor de los 1440 °C en el sistema ternario, es otra característica importante del sistema y es la razón por la cual se utiliza alúmina en el proceso de fabricación de clinker de cemento Portland. Los valores reportados para los puntos invariantes uno y dos, son 1470 y 1455 °C respectivamente. El punto invariante tres, no se registra en algunos diagramas como consecuencia de las diferencias encontradas para el límite superior de estabilidad del C<sub>3</sub>S.

Para los estudios de química de alta temperatura relacionados con la industria del cemento Portland las fases de mayor interés son: C<sub>3</sub>S, C<sub>2</sub>S y la fase líquida, las cuales se encuentran en equilibrio a la temperatura de clinkerización [16]. En la figura 3-5 se presenta una sección del sistema ternario para una temperatura constante (sección isoterma) de 1450 °C, en la cual se observa con mayor claridad la región en la cual se encuentran en equilibrio las fases C<sub>2</sub>S, C<sub>3</sub>S y fase líquida. Este tipo de diagramas permiten estudiar los límites de composición, medidos en términos de cantidad de CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y SiO<sub>2</sub> para los cuales el sistema se mantiene en la zona de interés, permitiendo diseñar mezclas las cuales siempre den como resultado fases deseadas, lo cual puede evitar, por ejemplo, la retención de CaO libre en el producto final.

CaO - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - SiO<sub>2</sub>  
1450 °C, 1 atm

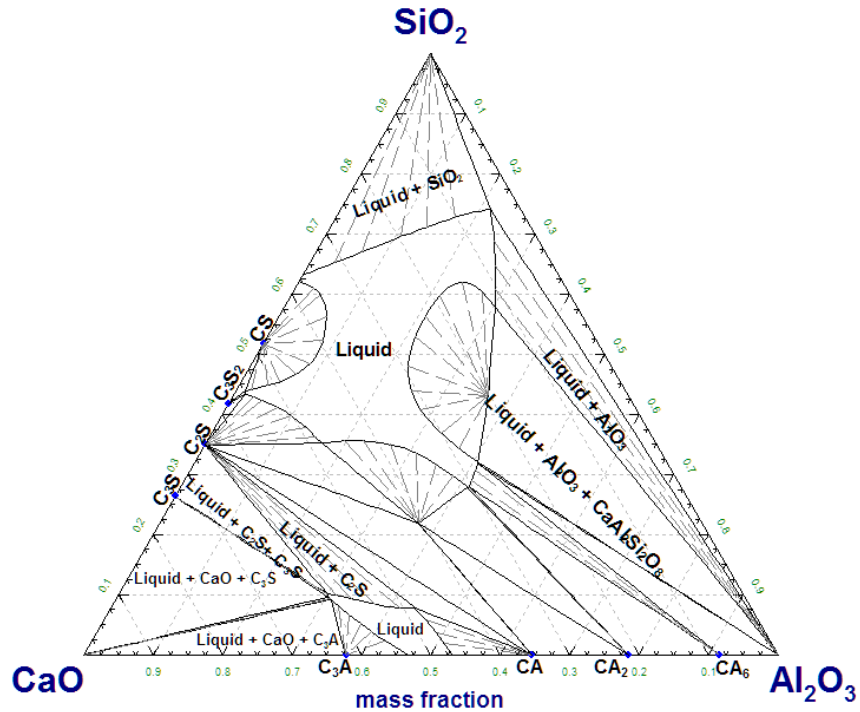


Figura 3-5. Sistema ternario CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>: Sección isoterma, 1450 °C.

**Sistema ternario CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:** La principal característica del sistema es la aparición de una fase ternaria, la cual se denomina “Bawnmillerita” en homenaje a los investigadores quienes la descubrieron y corresponde a una serie de soluciones sólidas entre el C<sub>2</sub>F y el C<sub>6</sub>A<sub>2</sub>F, de fórmula general Ca<sub>2</sub>(Al<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, donde 0 < x < 0,7, el punto invariante en el cual se encuentran en equilibrio CaO-C<sub>4</sub>AF y C<sub>3</sub>A a una temperatura de 1354, es de importancia para la fabricación del clinker, debido a que posibilita la formación de una fase líquida a temperaturas bajas, mejorando la cinética de las reacción de clinkerización.

Aunque existen algunas diferencias entre los diagramas calculados y los reportados en la literatura debidas a diferencias en la selección de información para la optimización de los diagramas binarios, la base de datos tiene información completa para la modelización de los sistemas binarios y ternarios relevantes para la industria del cemento Portland. Es importante considerar las diferencias encontradas ya que la predicción de sistemas multicomponentes con la metodología CALPHAD depende en gran medida de la

selección de información experimental para los sistemas de bajo orden (binarios y ternarios). Con lo cual las diferencias encontradas pueden modificar los cálculos para sistemas de cuatro y más componentes.

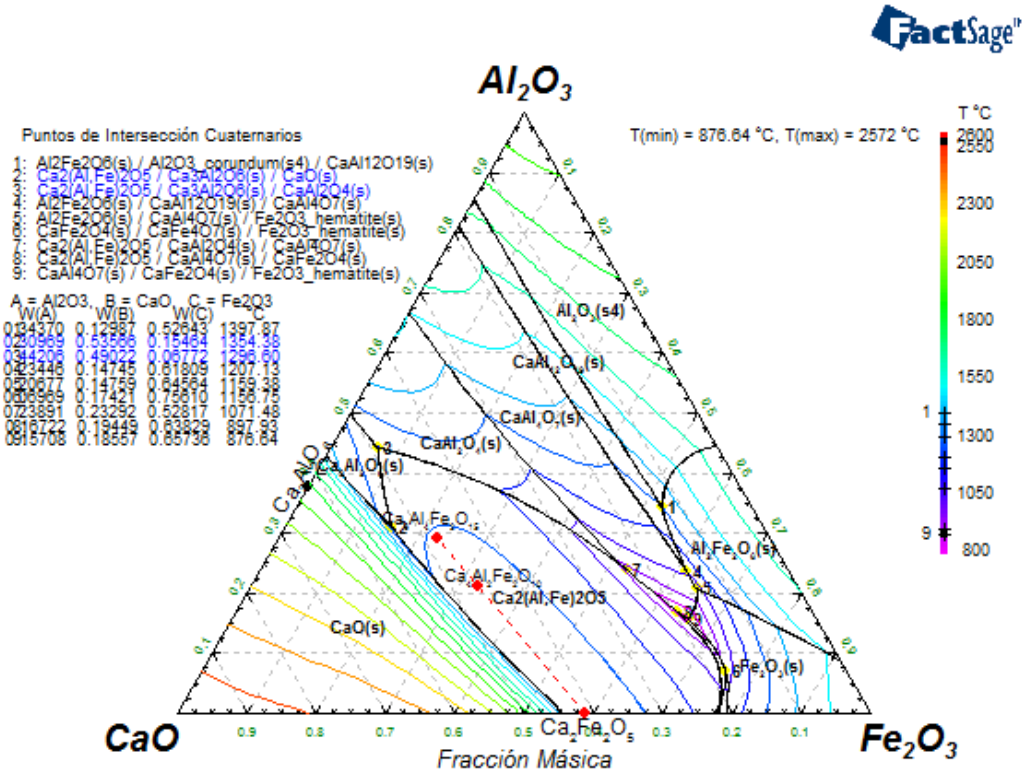


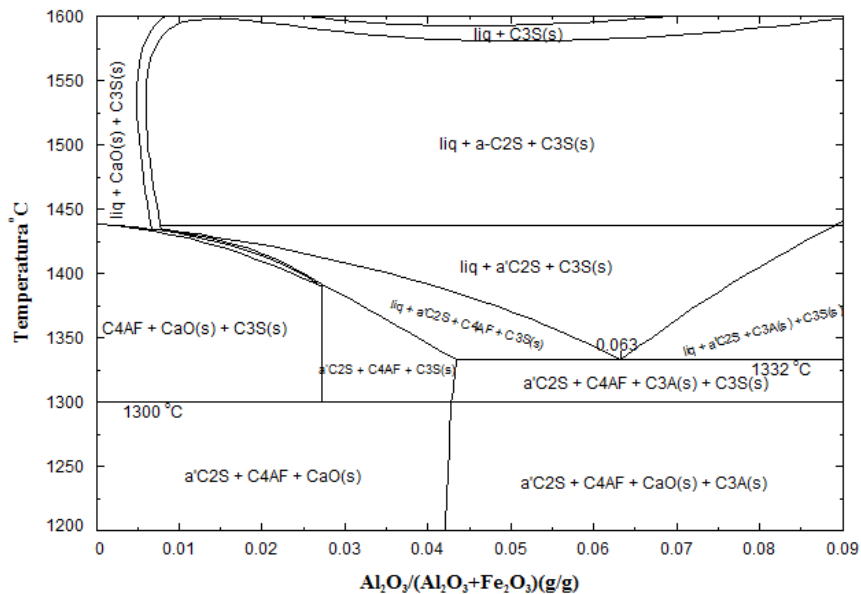
Figura 3-6. Sistema ternario CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Proyección de la fase líquida y puntos de intersección cuaternarios (equilibrio entre la fase líquida y tres fases sólidas)

En el sistema cuaternario no aparecen fases las cuales no existen en los diagramas calculados hasta ahora, con lo cual al tener en cuenta que no existen interacciones ternarias de gran magnitud en la zona de clinkerización de interés, un diagrama relevante puede ser obtenido mediante el método CALPHAD para el sistema CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

**Sistema Cuaternario CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>:** un conocimiento más profundo de las relaciones entre los distintos compuestos binarios y ternarios de interés para la química del cemento, se adquiere al estudiar las condiciones de equilibrio con la fase líquida de los cuatro componentes (CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>), cuando se encuentran juntos simultáneamente. El estudio del sistema cuaternario es necesario para precisar las condiciones de formación de las fases las cuales componen el clinker, ya

identificadas en los sistemas binarios y ternarios y para controlar el comportamiento de la fase líquida (temperatura de aparición y cantidad).

El estudio de un sistema cuaternario presenta enormes dificultades por la imposibilidad de representar cuatro dimensiones mediante un prisma. La forma más común de representación es mediante un tetraedro regular, en el cual los vértices representan cada uno de los componentes puros [11, 17]. FactSage hace posible realizar diferentes cortes al sistema cuaternario, en los cuales las relaciones de equilibrio entre las diferentes fases se distinguen claramente. La figura 3-7 muestra un diagrama de equilibrio relevante para el sistema  $\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  en el cual se mantienen constantes las cantidades de CaO y  $\text{SiO}_2$ .



**Figura 3-7.** Sistema cuaternario  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ : fracciones máxicas  $\text{CaO}=0,69$ ,  $\text{SiO}_2=0,22$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3=0,09$ .

Las fases encontradas en el cemento Portland,  $\text{C}_3\text{S}$ ,  $\text{C}_2\text{S}$ ,  $\text{C}_3\text{A}$  y  $\text{C}_4\text{AF}$  son estables en el intervalo de composición  $\text{A/F} > 1,0$  a temperatura entre 1300 y 1332 °C. La temperatura a la cual aparece la fase líquida es 1332°C, Lea y Parker determinaron que la menor temperatura a la cual un volumen significativo de líquido es formado es 1338 °C [36].

Para estudiar las relaciones de equilibrio entre las fases a la temperatura de clinkerización es útil realizar el cálculo de secciones isotermas para el sistema cuaternario, en las cuales además es necesario definir una relación entre los

componentes y dejarla constante. En FactSage una relación de composición constante ( $R$ ) se fija mediante la ecuación:

$$R = \frac{x}{1-x} \quad (3-1)$$

Donde  $x$  representa el porcentaje del componente en el sistema cuaternario. En la figura 3-8 se muestran los cuatro cortes posibles (a temperatura constante) para el sistema de cuatro componentes en los cuales se dejan constantes las composiciones como se especifica en la tabla 3-2.

**Tabla 3-2.** Relaciones entre los componentes usados para el cálculo de los cortes en el sistema cuaternario CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

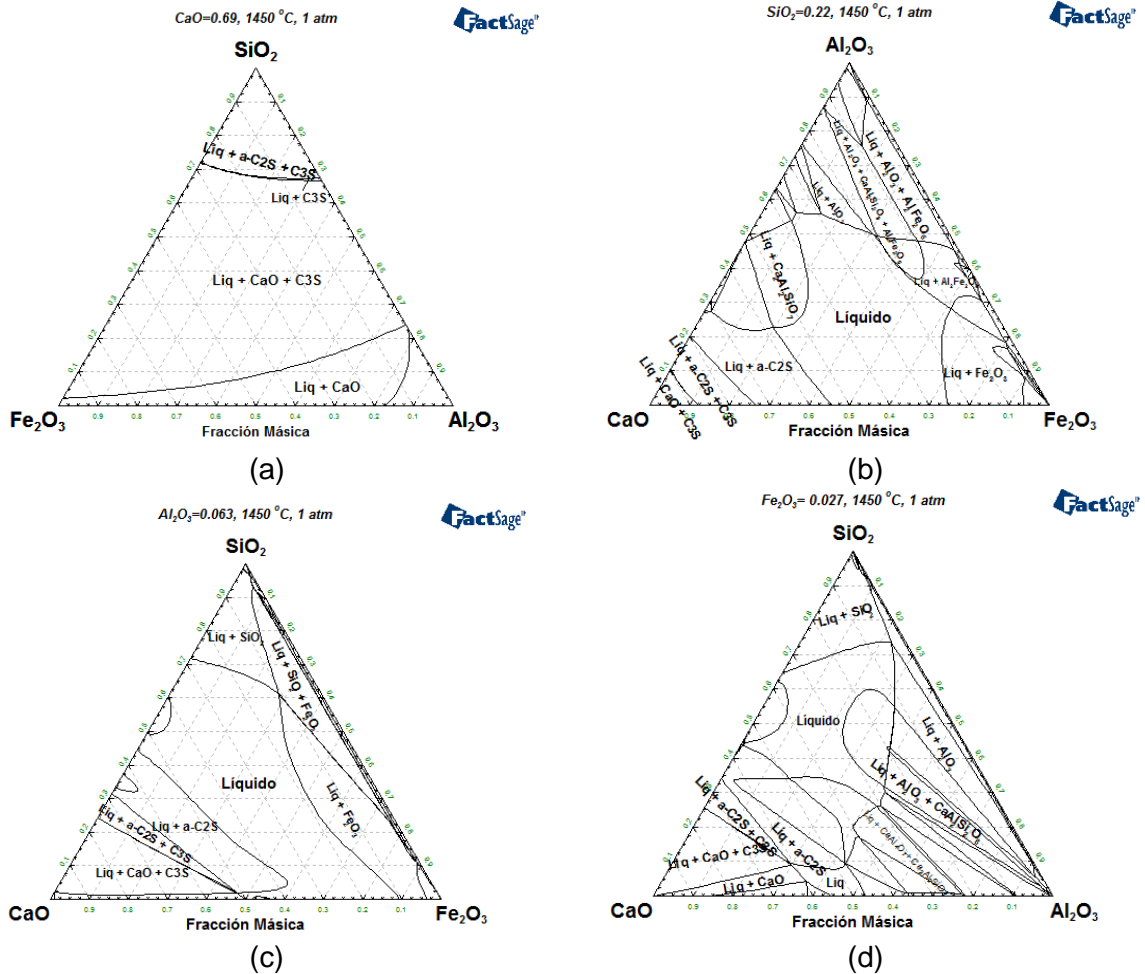
Componente constante	Porcentaje en el Sistema	Relación $R$
CaO	69	2,23
SiO <sub>2</sub>	22	0,28
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,3	0,07
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,7	0,03

A la temperatura de clinkerización (1450 °C) estas fases corresponden al equilibrio entre C<sub>3</sub>S+C<sub>2</sub>S+líquido, el cual aparece en cada uno de los diagramas antes mostrados. Sin embargo el corte el cual permite una lectura más limpia del equilibrio entre las fases de interés son aquellos en los cuales la cantidad de CaO se mantiene constante. Sobre este tipo de cortes se realizaran los cálculos para la determinación de mezclas adecuadas para la fabricación de clinker de cemento Portland.

Es posible calcular secciones de composición vs temperatura para el sistema cuaternario en las cuales la cantidad de CaO siga siendo constante y se mantenga fija una relación AR. este tipo de diagramas permiten estudiar las transformaciones del sistema en función de la temperatura. En la figura 3-9 se muestra un diagrama de composición vs temperatura para CaO= 69 % y AR 2,5 y 3,5.

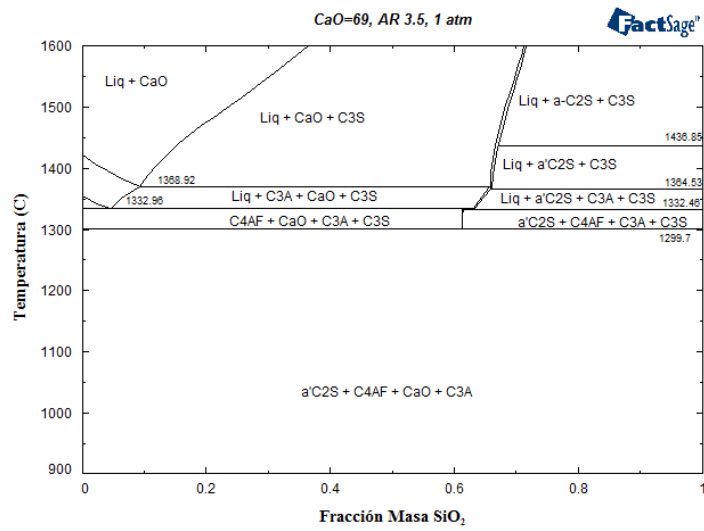
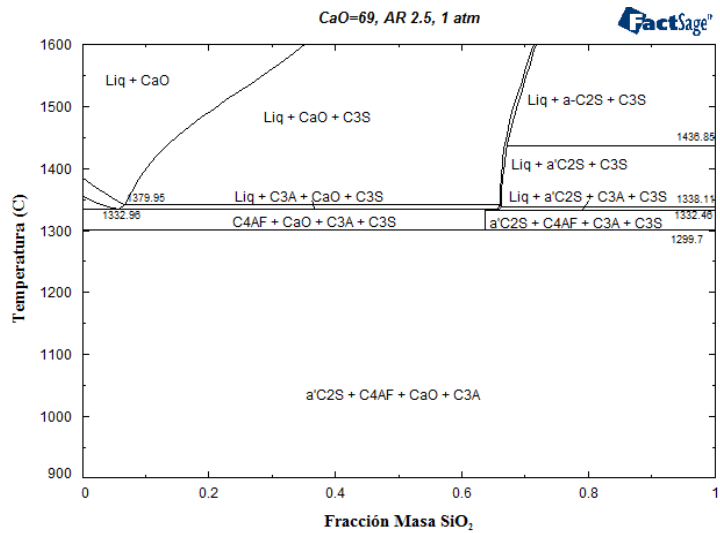
Los diagramas presentados en las Figuras 3-8 y 3-9, son complementarios, cada uno permite estudiar aspectos los cuales no se pueden ver en el otro. En los diagramas como la figura 3-8 es posible determinar cuáles fases están presentes en equilibrio a una temperatura seleccionada, además permiten estudiar la variación en la composición de tres componentes al tiempo. Por otro lado los diagramas en función de la temperatura como los de la figura 3-9, permiten estudiar las transformaciones de cada mezcla para alcanzar el equilibrio lo cual no puede ser derivado a partir de los diagramas anteriores.

Sin embargo los diagramas de la figura 3-9 no permiten estudiar la variación en la composición de los tres componentes al tiempo.



**Figura 3-8.** Sistema Cuaternario CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, Secciones isoterma a 1450 °C: (a) CaO = 0,69; (b) SiO<sub>2</sub>=0,22; (c) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>= 0,063; (d) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>= 0,027

Una característica importante de los diagramas Temperatura vs Fracción másica, además de presentar las principales transformaciones del sistema, es la cual permiten hallar la temperatura a la cual funden por completo las fases aluminato. La fusión total de estas fases definen la cantidad de líquido presente a altas temperaturas, con lo cual una fusión total a temperaturas menores facilita la formación de las fases desde un punto de vista cinético debido a la presencia de una mayor cantidad de líquido (se facilitan los fenómenos de transporte). La temperatura de fusión total es función del AR y cambia de 1338 °C para un AR de 2,5 a 1365 °C para un AR de 3,5.



**Figura 3-9.** Sistema cuaternario CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>: Diagrama Temperatura vs Fracción másica para una composición constante de CaO= 69%; (a) AR= 2,5; (b) AR= 3,5.

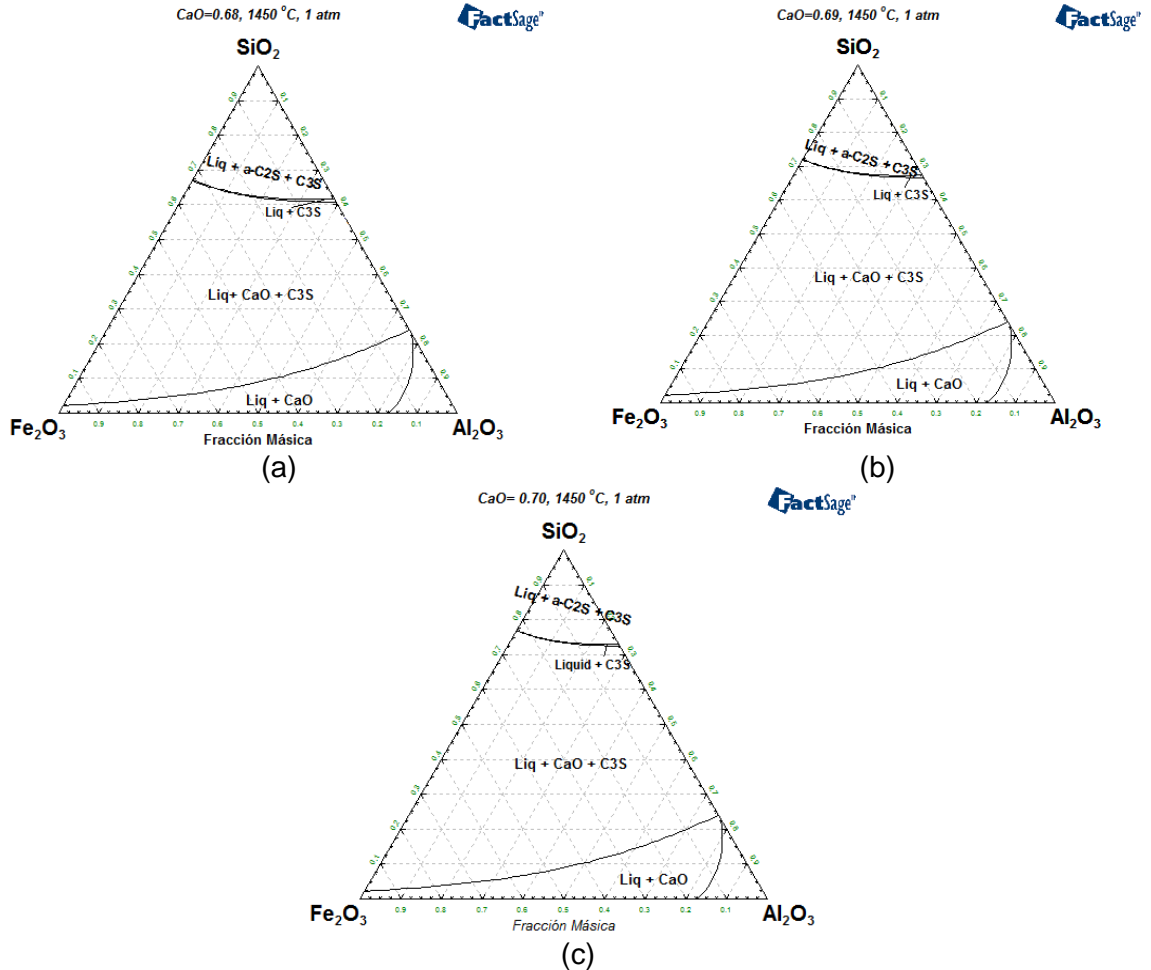
### **3.2 Aplicación de los diagrama de fases en la determinación de mezclas para la fabricación de clinker de cemento Portland**

Para un buen funcionamiento del horno es necesaria una cantidad de líquido entre 19-26 % a las temperaturas de clinkerización [17], los diagramas de fase como los presentados en la figura 3-8, permiten predecir cuales fases estarán presentes a una temperatura seleccionada, sin embargo es necesario un cálculo adicional el cual permita fijar las cantidades de cada fase en la región del diagrama de interés, a la temperatura seleccionada. También se pueden calcular diagramas los cuales permitan estudiar las transformaciones del sistema en función de la temperatura como complemento a las secciones isopleetas.

Para estudiar los efectos en la variación de la cantidad de CaO sobre las relaciones de equilibrio a la temperatura de clinkerización se realiza el cálculo de diferentes secciones a CaO constantes, el porcentaje total de CaO se varía entre 0,68 a 0,70. Los valores por debajo de 0,68 no permiten obtener cantidades suficientes de  $C_3S$ , debidas al déficit de CaO, en contraste para cantidades de CaO mayores a 0,70 la cantidad de líquido en equilibrio a 1450 °C es muy baja lo cual dificulta las reacciones de clinkerización.

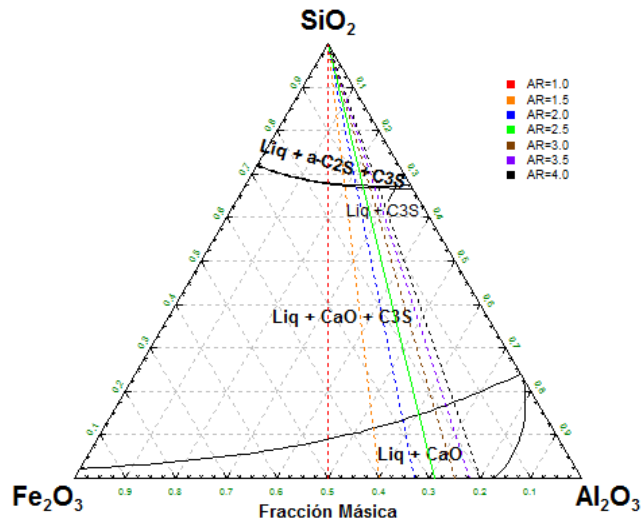
En la figura 3-10 se muestran las diferentes secciones calculadas para el sistema cuaternario, para valores constante de CaO.

Para cumplir con la condición de mantener cantidades de líquido a la temperatura de clinkerización entre 19-26 %, es necesario fijar las cantidades de cada una de las fases en equilibrio a una temperatura dada. Es necesario entonces, utilizar relaciones adicionales, las cuales permitan seleccionar de forma adecuada las cantidades de  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$  y  $Fe_2O_3$  para cada valor fijo de CaO. Las relaciones de control LSF, SR y AR pueden ser de gran ayuda en este sentido, además son utilizadas a escala industrial para el diseño de mezclas. En las secciones del sistema cuaternario a composición de CaO constante, los vértices son  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$  y  $Fe_2O_3$ , además uno de los lados del diagrama representa una relación entre  $Al_2O_3$  y  $Fe_2O_3$ , lo cual coincide con la definición del AR, haciendo este tipo de diagramas perfectos para el diseño de mezclas en la fabricación de clinker de cemento Portland.



**Figura 3-10** Sistema Cuaternario CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, Secciones isotermas a 1450 °C: (a) CaO = 0,68; (b) CaO =0,69; (c) CaO = 0,70

En la figura 3-11 se muestra un diagrama en el cual se incluyen líneas las cuales representan valores de AR constantes. La relación AR varían entre 1,0-4,0; valores usados a escala industrial para el módulo de fundentes. Las líneas de AR constante sobre el diagrama de equilibrio, permiten definir una relación entre las cantidades de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en las mezclas. Sin embargo aún no es posible fijar las cantidades de cada fase en equilibrio. Es entonces necesario un cálculo de equilibrio químico a una temperatura fija, para cada una de las relaciones AR, en el cual se representen las fases en equilibrio como una función de la cantidad de SiO<sub>2</sub>, y de esta forma establecer valores para las cantidades de los cuatro componentes en la mezcla.



**Figura 3-11** Sistema Cuaternario  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ : representación del módulo de fundentes sobre una sección isoplethal ( $\text{CaO}$  constante)

La figura 3-12 es una representación gráfica del cálculo de equilibrio a una temperatura de  $1450\text{ }^\circ\text{C}$ , para un valor fijo de  $\text{CaO}$  y  $\text{AR}$ . Del gráfico es entonces posible determinar la cantidad de  $\text{SiO}_2$  necesaria para obtener una distribución de fases deseada. En este caso conseguir cantidades de líquido a la temperatura de clinkerización, las cuales se encuentre entre 19 y un 26 %.

Con el valor seleccionado de  $\text{SiO}_2$  según la distribución de fases que se desee obtener, y sabiendo que la suma de los cuatro componentes del sistema debe ser 100, es entonces posible obtener la cantidad de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  para la mezcla usando la definición del  $\text{AR}$ , dado que la cantidad de  $\text{CaO}$  es constante.

En la tabla 3-3 se muestran las composiciones halladas usando la metodología antes descrita, en la cual se consiguen composiciones para las cuales la cantidad de líquido en equilibrio a la temperatura de clinkerización es de 22.5 %, para valores de  $\text{CaO}$  en el intervalo 68-70 %. En la tabla se dan los valores para las relaciones de control  $\text{LSF}$ ,  $\text{SR}$  y  $\text{AR}$  correspondientes para cada mezcla.

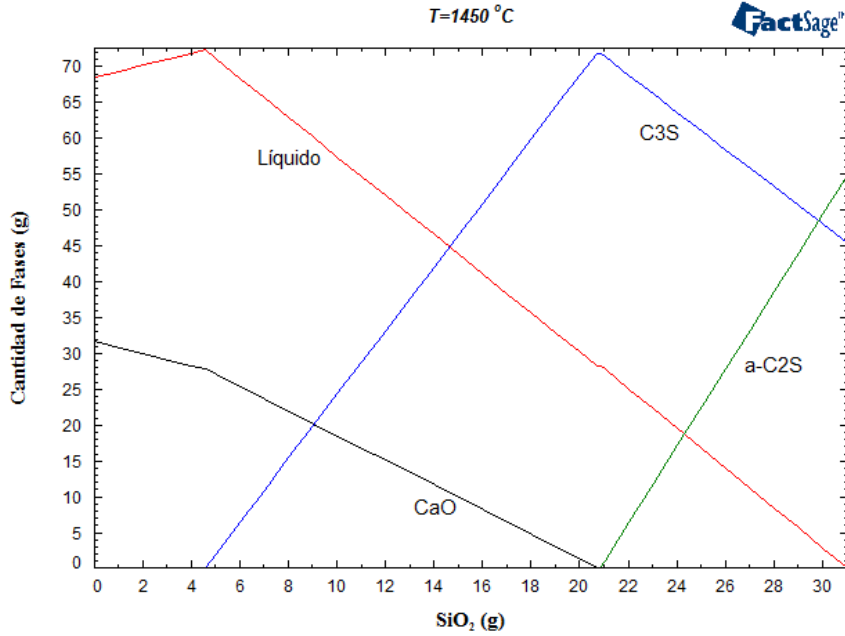


Figura 3-12 Fases vs Porcentaje de SiO<sub>2</sub>: equilibrio químico a 1450 °C, CaO = 69, AR = 2,5.

Al analizar las composiciones es posible encontrar tendencias las cuales son de interés para el diseño de mezclas en el sistema cuaternario. En la figura 3-13 se muestran las tendencias para los módulos de control LSF y SR de las composiciones para las composiciones de la tabla 3-3.

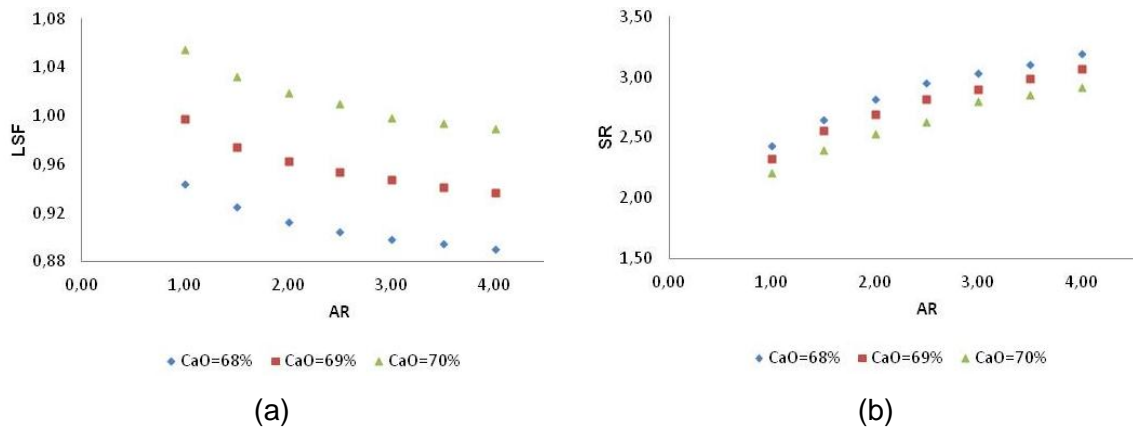


Figura 3-13. Variación de los módulos de control para composiciones las cuales en equilibrio la cantidad de fase líquida es 22,5% a 1450°C. (a) LSF vs AR; (b) SR vs AR

**Tabla 3-3.** Composiciones halladas usando los cálculos sobre el sistema cuaternario CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>.

CaO	Componentes			Módulos		
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	F <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	LSF	SR	AR
68	22,68	4,66	4,66	0,94	2,43	1,00
68	23,23	5,26	3,51	0,92	2,65	1,50
68	23,61	5,59	2,80	0,91	2,81	2,00
68	23,89	5,79	2,32	0,90	2,95	2,50
68	24,06	5,96	1,99	0,90	3,03	3,00
68	24,20	6,07	1,73	0,89	3,10	3,50
68	24,36	6,11	1,53	0,89	3,19	4,00
69	21,67	4,67	4,67	1,00	2,32	1,00
69	22,28	5,23	3,49	0,97	2,56	1,50
69	22,60	5,60	2,80	0,96	2,69	2,00
69	22,87	5,81	2,32	0,95	2,81	2,50
69	23,04	5,97	1,99	0,95	2,89	3,00
69	23,23	6,04	1,73	0,94	2,99	3,50
69	23,38	6,10	1,52	0,94	3,07	4,00
70	20,64	4,68	4,68	1,05	2,21	1,00
70	21,16	5,30	3,54	1,03	2,39	1,50
70	21,50	5,67	2,83	1,02	2,53	2,00
70	21,73	5,91	2,36	1,01	2,63	2,50
70	22,10	5,93	1,98	1,00	2,80	3,00
70	22,21	6,06	1,73	0,99	2,85	3,50
70	22,33	6,14	1,53	0,99	2,91	4,00

Si se desea obtener una cantidad determinada de fase líquida a 1450 ° C, se debe tener en cuenta lo siguiente:

- Para un valor fijo de CaO: Al aumentar el modulo AR, el LSF de la mezcla disminuye y el SR aumenta, lo cual indica en el diagrama de fases (figura 3-10) que las composiciones se están moviendo hacia regiones ricas en SiO<sub>2</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.
- Para cada valor de AR: al aumentar la cantidad de CaO se obtienen valores mayores de LSF y menores de SR para las mezclas, lo cual indica que para mantener el LSF entre los valores apropiados para la fabricación de clinker (0,92-0,98) al aumentar la cantidad de CaO en el sistema se debe aumentar ambos, el valor del módulo SR y el AR.
- Al aumentar la cantidad de CaO, la región en la cual se encuentran en equilibrio C<sub>3</sub>S, C<sub>2</sub>S y la fase líquida es más estrecha (figura 4-9), con lo cual para obtener

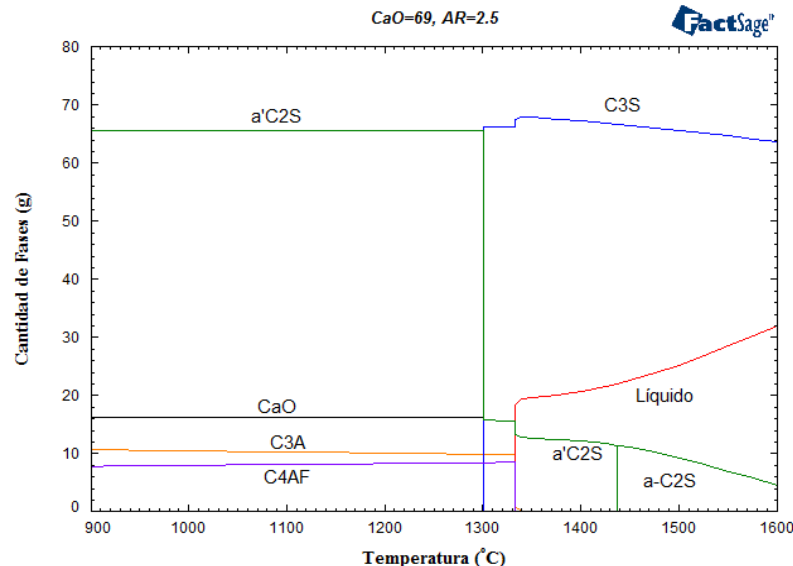
una cantidad determinada de líquido es posible que las composiciones no se encuentren en la región de interés y se encuentren en una zona del diagrama en la cual la fase estable es CaO en lugar de C<sub>2</sub>S.

### 3.3 Simulación de las composiciones halladas usando el diagrama de fases CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

#### 3.3.1 Cálculos de equilibrio químico

Para estudiar las principales transformaciones las cuales tienen lugar en el proceso de formación de las principales fases del clinker, se plantea el cálculo de equilibrios químicos para un intervalo de temperatura entre 900-1600 °C para sistemas compuestos por los cuatro óxidos principales. Las mezclas de los diferentes componentes son determinadas usando los cálculos sobre el diagrama de fases cuaternario.

La figura 3-14 muestra los resultados de equilibrio químico para una mezcla de composición CaO = 69%, SiO<sub>2</sub> = 22,87%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 5,81%, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 2,32% (porcentajes en peso) en la cual a 1450 °C la cantidad de líquido es del 22,513%.



**Figura 3-14.** Cantidad de fases vs Temperatura en equilibrio para un mezcla de composición CaO= 69; SiO<sub>2</sub>= 22,87; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>= 5,81; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>= 2,32.

Las principales transformaciones registradas en los cálculos de equilibrio químico son la formación de C<sub>3</sub>S y de la fase líquida producto de la fusión de los aluminatos (C<sub>3</sub>A y

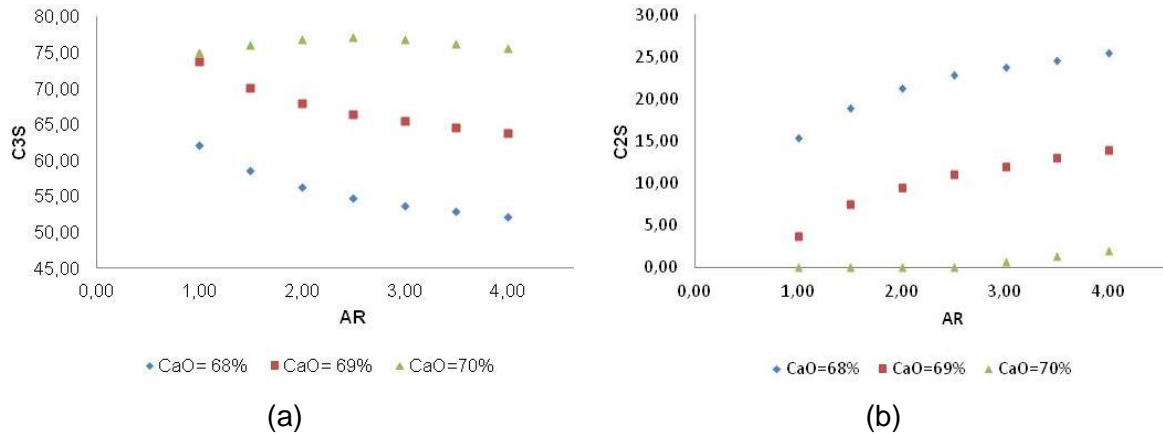
C<sub>4</sub>AF), además los gráficos como la figura 3-14 permiten estudiar las relaciones en equilibrio entre la fase líquida, C<sub>3</sub>S y C<sub>2</sub>S. La aparición de la fase líquida como se ha mencionado mejora el transporta y facilita las reacciones de clinkerización desde el punto de vista cinético, sin embargo la presencia de la fase líquida también tiene un efecto importante sobre la distribución de fases. Al aumentar la temperatura la cantidad de fase líquida se incrementa, a expensas de una disminución en la cantidad de C<sub>3</sub>S formada para cualquier temperatura por encima de la temperatura de formación del líquido, por lo tanto aumentar la temperatura para conseguir una mayor cantidad de fase líquida y acelerar las reacciones de formación no es favorable desde un punto de vista termodinámico ya que la cantidad de C<sub>3</sub>S formada cada vez es menor.

En la tabla 3-4 se muestra la distribución de fases en equilibrio a 1450 °C, para las composiciones de la tabla 3-3.

**Tabla 3-4.** Distribución de fases en equilibrio a la temperatura de clinkerización (1450°C)

Módulos			Equilibrio de fases a 1450 °C			
LSF	MS	MF	C <sub>3</sub> S	C <sub>2</sub> S	CaO	Líquido
0,94	2,43	1,00	62,15	15,34	0,00	22,51
0,92	2,65	1,50	58,57	18,92	0,00	22,51
0,91	2,81	2,00	56,31	21,21	0,00	22,49
0,90	2,95	2,50	54,71	22,81	0,00	22,45
0,90	3,03	3,00	53,66	23,80	0,00	22,55
0,89	3,10	3,50	52,89	24,54	0,00	22,57
0,89	3,19	4,00	52,16	25,50	0,00	22,44
1,00	2,32	1,00	73,81	3,65	0,00	22,56
0,97	2,56	1,50	70,10	7,52	0,00	22,38
0,96	2,69	2,00	68,00	9,48	0,00	22,52
0,95	2,81	2,50	66,45	11,03	0,00	22,51
0,95	2,89	3,00	65,43	11,99	0,00	22,58
0,94	2,99	3,50	64,50	13,03	0,00	22,47
0,94	3,07	4,00	63,77	13,84	0,00	22,39
1,05	2,21	1,00	74,97	0,00	2,54	22,49
1,03	2,39	1,50	76,11	0,00	1,40	22,49
1,02	2,53	2,00	76,76	0,00	0,70	22,53
1,01	2,63	2,50	77,16	0,00	0,25	22,59
1,00	2,80	3,00	76,90	0,67	0,00	22,44
0,99	2,85	3,50	76,22	1,25	0,00	22,53
0,99	2,91	4,00	75,56	1,90	0,00	22,54

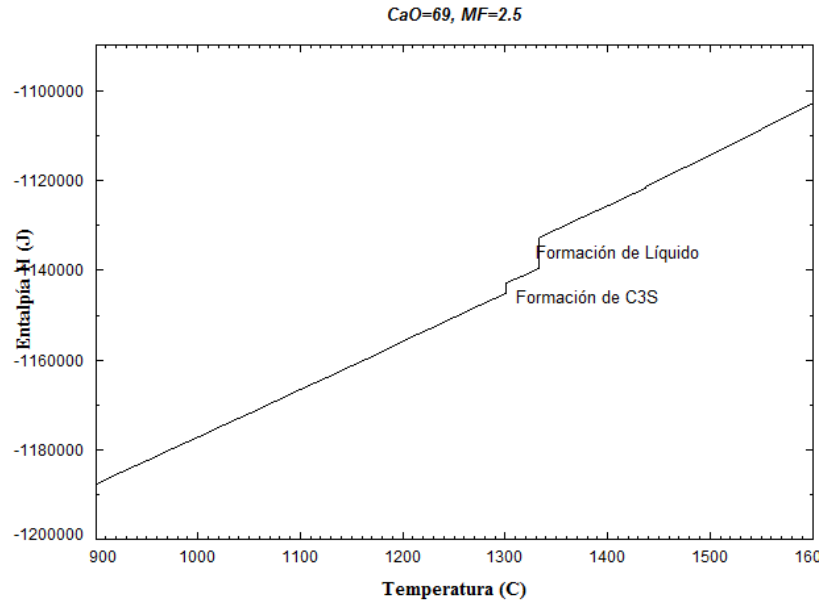
El equilibrio establecido a la temperatura de clinkerización define la cantidad de fases las cuales se encuentran en el producto final, por tanto las cantidades de  $C_3S$  y  $C_2S$  presentes a esta temperatura son de gran importancia, ya que estas dos fases son las de mayor interés debido a al desarrollo de propiedades mecánicas. En la figura 3-15 se muestran las distribuciones de  $C_3S$  y  $C_2S$  para las mezclas de la tabla 3-4.



**Figura 3-15** Distribución de fases en equilibrio presentes a 1450 °C. (a)  $C_3S$ ; (b)  $C_2S$ . La cantidad de líquido presente en equilibrio es de 22,5% en todos los casos.

Es claro que la cantidad de  $C_3S$  aumenta para composiciones más ricas en CaO, sin embargo estas mezclas tienen un problema, si bien la cantidad de  $C_3S$  es alta, para valores de módulos de AR bajos, menores a 2,5, la cantidad de  $C_2S$  a 1450 °C es cero, por lo tanto a la temperatura de clinkerización estas mezclas se encuentran en la región en la cual las fases estables son  $C_3S$ , CaO y líquido, como resultado las mezclas tienen valores de LSF mayores a 1,0. Es muy posible que este CaO presente en equilibrio se mantenga como una fase en el producto final, lo cual no es deseable ya que su presencia tiene un efecto negativo sobre las propiedades mecánicas del cemento [11].

Con el método CALPHAD es posible obtener información no solo de las relaciones de equilibrio, a partir de la función de energía de Gibbs, es posible obtener información para las propiedades termodinámicas, lo cual ofrece una posibilidad de realizar análisis de energía para las transformaciones estudiadas. La figura 3-16 muestra el cálculo de la entalpía en función de la temperatura para la misma composición con la cual se construyó la figura 3-14.



**Figura 3-16.** Entalpia vs Temperatura para un mezcla de composición CaO= 69; SiO<sub>2</sub>= 22,87; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>= 5,81; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>= 2,32.

La información con la cual se construye la figura 3-16 hace posible el cálculo de los cambios de entalpia para la transformación del sistema y para el cambio total de energía del sistema para dos estados a temperaturas diferentes. En la tabla 3-5 se muestran los resultados para las entalpías de formación del C<sub>3</sub>S y la fase líquida, además se da el cambio de entalpia global para el sistema a una temperatura de 900°C y el sistema a la temperatura de clinkerización (1450 °C).

Los valores calculados para la formación de C<sub>3</sub>S y la fase líquida son diferentes debido a las cantidades formadas. Sin embargo el valor del cambio por unidad de mol es el mismo sin importar la composición y corresponde a 8199 J/mol para la formación de C<sub>3</sub>S y 26260 J/mol para la formación de la fase líquida, la cual en realidad está acompañada por la formación de una cantidad muy pequeña de C<sub>3</sub>S producto de la reacción entre el C<sub>2</sub>S y el líquido.

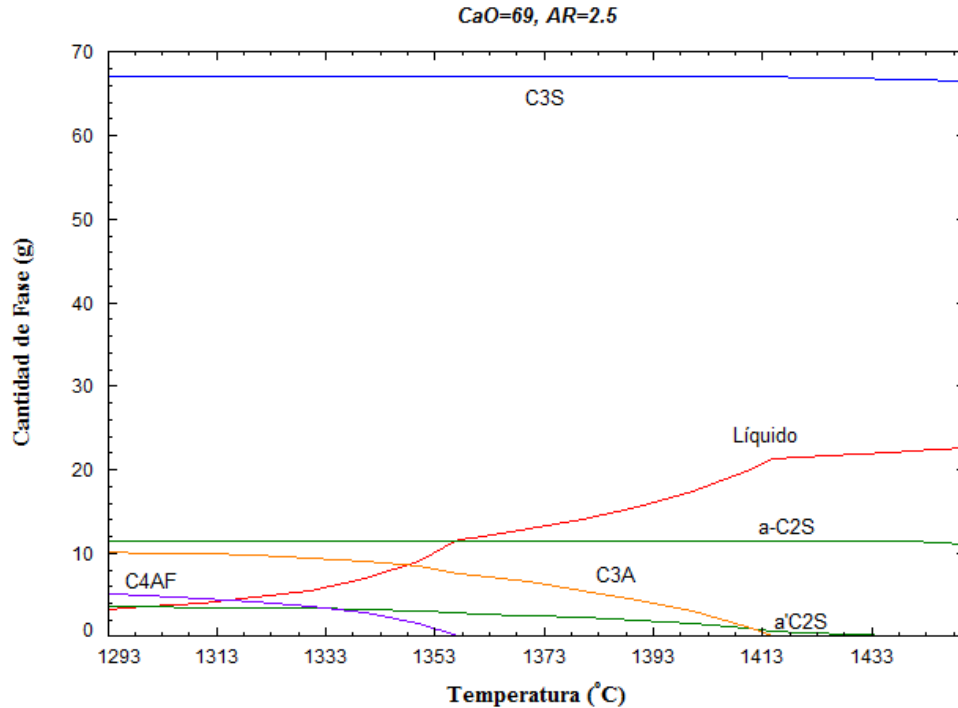
**Tabla 3-5** Cambios de entalpía para las principales transformaciones del sistema en el intervalo de temperatura estudiado

LFS	SR	AR	$\Delta H$		$\Delta H$ Formación de Líquido (J)	Moles de Líquido	$\Delta H$ (900-1450) (J)
			Formación $C_3S$ (J)	Moles de $C_3S$			
1,00	2,32	1	2908	0,35465	698	0,026514	68214
0,97	2,56	1,5	2642	0,32218	4072	0,15485	67903
0,96	2,69	2	2486	0,30316	6133	0,23319	67769
0,95	2,81	2,5	2376	0,28975	6745	0,25642	67632
0,95	2,89	3	2300	0,28059	5785	0,21994	67550
0,94	2,99	3,5	2239	0,27316	5029	0,19121	67432
0,94	3,07	4	2191	0,26717	4419	0,168	67338
0,92	2,65	1,50	2228	0,27177	4096	0,15574	68326
0,91	2,81	2,00	2066	0,252	6113	0,23242	68141
0,90	2,95	2,50	1956	0,23855	6744	0,25642	67996
1,03	2,39	1,50	2887	0,35217	4203	0,16149	67611
1,02	2,53	2,00	2915	0,35544	5183	0,19915	67410
1,01	2,63	2,50	2808	0,34244	6860	0,26084	67273

### 3.3.2 Transformaciones en el enfriamiento

Con los cálculos de las transformaciones en el enfriamiento es posible predecir la distribución final de fases del clinker de cemento Portland. Además permiten estudiar con mayor detalle la cristalización de la fase líquida, de la cual se forman los aluminatos ( $C_3A$  y  $C_4AF$ ),  $C_3S$  y  $C_2S$ . En la figura 3-17 se muestra la evolución de las masas individuales para cada fase resultado del cálculo para el enfriamiento de una mezcla con la misma composición utilizada en la construcción de las figuras 3-14 y 3-16.

Al comparar la figura 3-17 con la 3-14 puede verse el efecto del proceso del enfriamiento, al retener la fase  $C_3S$  y evitar su descomposición en  $C_2S$  y  $CaO$ , el aumento en la cantidad de  $C_3S$  es debido a la formación de esta fase producto de la cristalización del líquido, en este proceso también se forman las demás fases  $C_2S$ ,  $C_3A$  y  $C_4AF$ , con lo cual al final del enfriamiento se obtiene un arreglo de fases compuesto en su mayoría por  $C_3S$ ,  $C_2S$ ,  $C_3A$  y  $C_4AF$ . También es posible la formación de  $CA$  y  $CaO$  en el proceso de enfriamiento. Las cantidades relativas de cada fase dependen del equilibrio establecido a la temperatura máxima alcanzada en el horno, es este caso a la temperatura de clinkerización ( $1450^\circ C$ ).



**Figura 3-17.** Cantidad de fases vs Temperatura de las fases formadas en enfriamiento para un mezcla de composición CaO= 69; SiO<sub>2</sub>= 22,87; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>= 5,81; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>= 2,32 desde una temperatura de 1450 °C.

En la tabla 3-6 se muestra la distribución final de fases calculada usando FactSage para las mezclas de la tabla 3-3 y la comparación con los cálculos arrojados usando las ecuaciones para la composición potencial de Bogue, para estos últimos se usa como valor de CaO libre el valor calculado con FactSage en el cálculo de enfriamiento.

Para módulos de AR mayores a 2,0 la comparación de los resultados de enfriamiento y los cálculos de Bogue exhiben el comportamiento de los resultados reportados en la literatura [19], en los cuales los cálculos de Bogue sobreestiman la cantidad de C<sub>2</sub>S y subestiman la del C<sub>3</sub>S, sin embargo para valores del módulo de AR menores a 2,0 los resultados son contrarios, además se ve una debilidad de los cálculos de Bogue, y es la imposibilidad de dar resultados coherentes para formulaciones en las cuales el LSF es mayor al 1,0. Siendo necesario un dato real para la cantidad de CaO libre.

**Tabla 3-6** Masa de las fases formadas como resultado de los cálculos de enfriamiento desde una temperatura de 1450 °C comparas con los cálculos de Bogue

<b>Cálculo de enfriamiento usando FactSage</b>					
C <sub>3</sub> S	C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> A	C <sub>4</sub> AF	CaO	CA
63,05	17,45	9,10	10,35	0,00	0,05
59,27	21,88	9,91	8,54	0,00	0,40
56,90	24,75	10,53	7,06	0,00	0,76
55,27	26,79	10,97	5,91	0,00	1,06
54,15	28,12	11,39	5,05	0,00	1,30
53,34	29,13	11,70	4,33	0,00	1,50
52,58	29,55	11,86	4,37	0,00	1,65
74,71	5,76	9,12	10,38	0,00	0,05
70,79	10,46	9,86	8,49	0,00	0,40
68,60	13,04	10,54	7,06	0,00	0,77
66,99	15,03	11,01	5,91	0,00	1,06
65,91	16,32	11,41	5,05	0,00	1,30
64,96	17,59	11,64	4,33	0,00	1,49
64,19	18,60	11,84	3,72	0,00	1,65
76,20	1,68	9,14	10,40	2,536	0,05
77,13	2,47	9,99	8,61	1,3981	0,41
77,67	3,04	10,68	7,13	0,70418	0,78
77,99	3,45	11,20	6,01	0,2546	1,08
77,39	4,97	11,33	5,02	0,00	1,29
76,67	5,83	11,68	4,33	0,00	1,50
75,98	6,69	11,92	3,75	0,00	1,66
<b>Cálculo de Bogue</b>					
C <sub>3</sub> S	C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> A	C <sub>4</sub> AF	CaO	
66,43	14,91	4,47	14,18	0	
59,86	21,45	8,01	10,68	0	
55,76	25,63	10,09	8,51	0	
52,97	28,53	11,43	7,05	0	
51,07	30,46	12,42	6,04	0	
49,61	31,95	13,15	5,27	0	
48,38	33,34	13,61	4,65	0	
78,14	3,18	4,47	14,20	0	
71,38	10,03	7,97	10,61	0	
67,46	13,90	10,10	8,52	0	
64,69	16,76	11,46	7,07	0	
62,78	18,69	12,46	6,06	0	
61,22	20,41	13,10	5,25	0	
60,02	21,75	13,58	4,64	0	

79,60	-0,87	4,49	14,24	2,536
77,72	2,03	8,07	10,76	1,3981
76,53	3,91	10,22	8,62	0,70418
75,67	5,22	11,66	7,19	0,2546
74,33	7,29	12,36	6,01	0
72,94	8,65	13,13	5,27	0
71,79	9,86	13,67	4,67	0

Con Factsage, es posible obtener una secuencia de reacciones en el proceso de enfriamiento. Con la cual se obtiene una mejor descripción del proceso de formación de las fases aluminato en el proceso de clinkerización. A continuación se da la secuencia de reacciones para una mezcla de composición CaO= 69%, SiO<sub>2</sub>= 22,87%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>= 5,81% y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>= 2,32%

**Tabla 3-7** Resumen de reacciones en el proceso de enfriamiento desde un equilibrio a una temperatura de 1450 °C

Reacción	Temperatura (°C)
Líquido → a-C <sub>2</sub> S + C <sub>3</sub> S	1450-1436,85
Líquido → a'-C <sub>2</sub> S + C <sub>3</sub> S	1436,85-1414,80
Líquido → a'-C <sub>2</sub> S + C <sub>3</sub> A	1414,80-1357,09
Líquido → a'-C <sub>2</sub> S + C <sub>4</sub> AF + C <sub>3</sub> A	1357,09-1293,06
Líquido → a'-C <sub>2</sub> S + C <sub>4</sub> AF + C <sub>3</sub> A + CA	1293,06

La secuencia de reacciones es la misma sin importar el arreglo de fases desde el cual se realice el proceso de enfriamiento. La fase líquida en todos los casos desaparece a la misma temperatura de 1293,06, sin embargo las temperaturas de cristalización de las diferentes fases cambia con la composición y cantidad de fase líquida presente en el equilibrio a la temperatura de inicio del proceso de enfriamiento.

### 3.4 Discusión de resultados

**Evaluación de bases de datos termodinámicos:** la base de datos FT-Oxid usada para el cálculo de equilibrios químicos y diagramas de equilibrio, tiene la información necesaria para su aplicación en el del proceso de clinkerización, en la base de datos se incluye información para todas las fases presentes en el clinker. Las diferencias encontradas entre los diagramas de fase calculados y los repostados en la literatura se

deben a la selección de datos empleados en la evaluación y optimización de los sistemas binarios y ternarios para el desarrollo de la base de datos. Teniendo en cuenta las diferencias encontradas es posible realizar el cálculo de los sistemas de interés para la industria del cemento Portland.

Los diagramas de equilibrio de fases, son una representación del estado más estable del sistema a unas condiciones de temperatura, presión y composición dadas. Un diagrama de fases para el sistema  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ , permite establecer la fundamentación termodinámica de las relaciones de equilibrio entre las diferentes fases que intervienen en el proceso de formación de clinker de cemento Portland.

Con la metodología CALPHAD se realizó el cálculo de diferentes diagramas de fase para el sistema cuaternario, con los cuales es posible estudiar las relaciones de equilibrio entre fases a altas temperatura (secciones isoterma). Además estudiar las principales transformaciones en el sistema cuaternario en función de la temperatura, para el intervalo seleccionado (diagramas Temperatura vs Fracción másica). Los cálculos realizados para el sistema cuaternario muestran buena correlación con los datos experimentales de temperaturas de formación de la fase líquida y sobre la estabilidad de las fases de interés en equilibrio a altas temperatura.

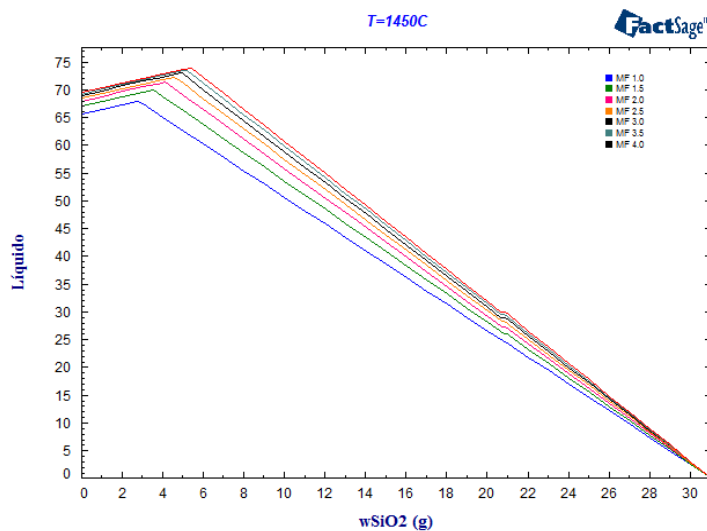
***Determinación de composiciones basadas en el estudio del sistema cuaternario  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  (diagramas de equilibrio de fases):*** la principal aplicación del diagrama cuaternario y los cálculos de equilibrio químico, es la determinación de mezclas adecuadas para la fabricación de clinker de cemento Portland, con las secciones calculadas para el sistema cuaternario, es posible determinar composiciones las cuales cumplan con requisitos, ya sea, desde el punto de vista industrial, es decir, obtener una cantidad específica de fase líquida en la zona de clinkerización o desde el punto del diseño de mezclas para maximizar la producción de una fase específica, al tener la opción de fijar la cantidad, por ejemplo, de  $\text{C}_3\text{S}$  en equilibrio a la temperatura de clinkerización.

Es importante tener en cuenta que las mezclas halladas usando los diagramas de equilibrio están sujetas a las restricciones de los modelos termodinámicos, es decir, no se tienen en cuenta factores cinéticos, los cuales se ven afectados por la homogeneidad

y tamaño de partícula de los componentes del sistema. Sin embargo estos resultados pueden ser de apoyo en el diseño de mezclas, ya que la aproximación de equilibrio termodinámico es razonable para las temperaturas en la zona de clinkerización, en la cual las temperaturas de los gases y las fases condensadas tienen valores muy cercanos (figura 1-4).

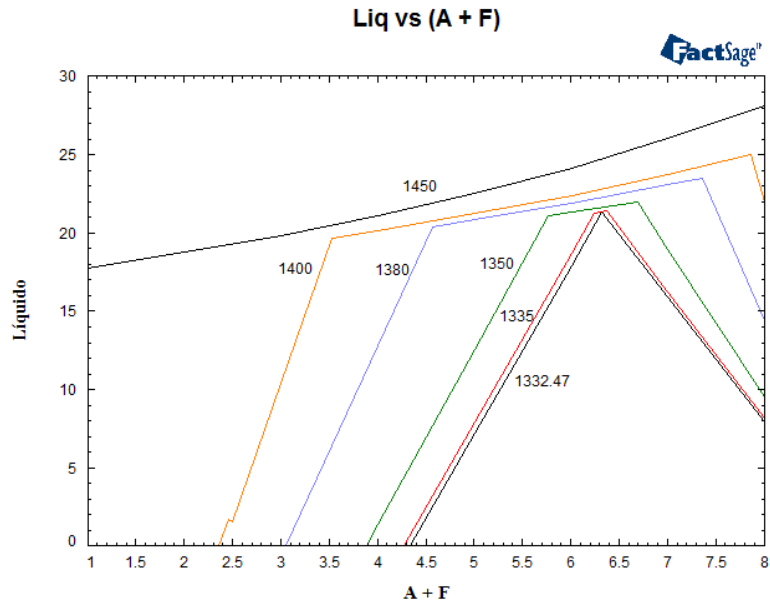
**Cálculos de equilibrio químico y transformaciones en el enfriamiento:** con los cálculos de equilibrio químico y enfriamiento usando el modelo “Schei” es posible tener un acercamiento al entendimiento de las transformaciones en el proceso de producción de clinker de cemento Portland, además de estudiar los efectos de la variación en la composición sobre la distribución final de fases.

Las principales transformaciones las cuales se presentan en el proceso de clinkerización son la reacción de formación de  $C_3S$ , la formación de la fase líquida y la posterior cristalización de ésta. Las cantidades de estas fases presentes a la temperatura de clinkerización dependen de la composición inicial de los cuatro componentes y están gobernadas por las relaciones de equilibrio como se muestran en la figura 3-12. La aparición de la fase líquida tiene un gran efecto sobre el arreglo de fases, de la figura 3-14 puede concluirse que su aparición afecta las cantidades de  $C_3S$  y  $C_2S$  presentes en el equilibrio para cualquier temperatura por encima de  $1332\text{ }^\circ\text{C}$ . La cantidad de líquido presente a  $1450\text{ }^\circ\text{C}$  aumenta con incrementos de la relación AR, como se muestra en la figura 3-18.



**Figura 3-18.** Cantidad de líquido presente a la temperatura de clinkerización en función del módulo de fundentes (AR)

Sin embargo, la evolución en la cantidad de líquido desde su temperatura de formación hasta la temperatura final de clinkerización es función de la relación AR, como lo determinaron Lea y Parker [36]. En la figura 3-19 se muestra la cantidad de líquido presente en equilibrio a varias temperaturas para una mezcla de composición  $\text{CaO} = 69$ ,  $\text{SiO}_2 = 22$ ,  $\text{A} + \text{F} = 9$ .



**Figura 3-19.** Cantidad de líquido formado como función de la proporción  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$  para temperaturas entre 1332,47 y 1450

De la figura 3-19 se puede concluir que para módulos de fundentes entre 1,5 y 3,0 la cantidad de líquido presente a temperaturas superiores a 1350 °C no tiene una variación significativa con respecto a la cantidad de la fase presente a 1450 °C (un aumento de 100 °C solo representa un aumento menor al 5% de la cantidad de líquido), lo cual sugiere que el proceso de clinkerización puede realizarse a temperaturas más bajas para mezclas con módulos de fundentes entre 1,5 y 3,0 sin afectar de forma significativa los procesos de transporte, ya que la cantidad de líquido en estos casos es muy similar a la conseguida a una temperatura de 1450 °C.

En la tabla 3-8 y 3-9 se muestran los cálculos realizados para seis mezclas, en las cuales a una temperatura de 1350 ° la cantidad de líquido es superior al 19 %.

**Tabla 3-8** Mezclas en las cuales a 1350 °C la cantidad de líquido es superior al 19%. Equilibrio a 1350 °C.

Mezcla	Módulos			Equilibrio a 1350 °C					
	LSF	SR	AR	C <sub>3</sub> S	C <sub>2</sub> S	C <sub>4</sub> AF	C <sub>3</sub> A	C	Líquido
1	1,01	2,02	1,50	76,82	0	3,335		0,06	19,784
2	0,96	2,69	2,00	69,338	10,804				19,858
3	0,99	2,22	2,00	72,87	4,333				22,79
4	0,95	2,81	2,50	67,803	12,602				19,595
5	0,98	2,29	2,50	71,37	5,9263				22,70
6	0,98	2,38	3,00	69,69	7,8618		0,68		21,77

**Tabla 3-9** Masa de las fases formadas como resultado de los cálculos de enfriamiento desde una temperatura de 1350 °C

Mezcla	Cálculo de enfriamiento con FactSage					
	1	2	3	4	5	6
C <sub>3</sub> S	65,78	58,06	61,832	56,23	59,92	57,991
C <sub>2</sub> S	13,16	23,88	17,309	26,07	19,47	21,755
C <sub>3</sub> A	5,98	6,99	8,0925	7,97	9,28	9,9187
C <sub>4</sub> AF	14,80	10,89	12,563	9,58	11,15	10,03
CaO	0,24	0,12143	0,13797			
CA	0,05	0,06	0,065	0,16	0,18	0,30546

Para las mezclas dos y cuatro se tienen disponibles los resultados de enfriamiento desde una temperatura de 1450 °C, lo cual hace posible una comparación para el enfriamiento de mezclas iguales para las cuales la temperatura de clinkerización (T<sub>c</sub>) es diferente. En la tabla 3-10 se muestra la comparación en la distribución final para estas mezclas.

**Tabla 3-10.** Comparación de las Masas de las fases formadas como resultado de los cálculos de enfriamiento desde una temperatura de 1350 °C y 1450 °C

T <sub>c</sub> (°C)	Composición				Cálculo de enfriamiento usando FactSage					
	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> S	C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> A	C <sub>4</sub> AF	CaO	CA
1450	69	22,60	5,60	2,80	68,60	13,04	10,54	7,06	0,00	0,77
1350	69	22,60	5,60	2,80	69,75	12,17	7,02	10,89	0,11	0,06
1450	69	22,87	5,81	2,32	66,99	15,03	11,01	5,91	0,00	1,06
1350	69	22,87	5,81	2,32	67,94	14,31	7,99	9,60		0,16

Con los resultados mostrados en la tabla 3-9 es posible concluir que la temperatura de clinkerización y el arreglo de fases establecido bajo estas condiciones, es un factor

determinante en la composición final del clinker, además temperaturas más elevadas no significan mayor cantidad de  $C_3S$ .

El cambio total de entalpia para un estado a  $900^{\circ}C$  y la temperatura final de clinkerización disminuye al aumentar el módulo de fundentes y la cantidad de  $CaO$  en el sistema (Figura 3-20). Lo cual indica que al aumentar el contenido de  $CaO$  en las mezclas y ajustar el módulo de fundentes en valores altos, las mezclas se transforman en los productos finales con una mayor facilidad. El resultado es coherente, ya que al aumentar el AR la cantidad de  $C_3S$  formada es menor y la de fase líquida formada a  $1332^{\circ}C$  es mayor, con lo cual el cambio de entalpia global debe ser menor.

Con los cálculos de equilibrio no es posible estudiar las reacciones de formación inicial de  $C_2S$ ,  $C_3A$  y  $C_4AF$ , ya que estas fases son estables desde la temperatura ambiente hasta la temperatura a la cual funden. Sin embargo en el proceso de producción de clinker de cemento Pórtland, la formación inicial de las fases  $C_3A$  y  $C_4AF$  no es de relevancia, ya que estas se funden y las fases la cuales se encuentran en el producto final, son en realidad el producto de la cristalización de la fase líquida.

Mediante los cálculos de equilibrio químico, se describe apropiadamente la fusión de las fases  $C_3A$  y  $C_4AF$ , además es posible calcular el cambio de entalpia asociado a este proceso. Adicionalmente utilizando los diagramas de equilibrio de fase es posible calcular la temperatura final a la cual funden las dos fases.

Con los cálculos de enfriamiento, es posible, describir el proceso de cristalización de la fase líquida, la cual da como resultado la formación de las fases  $C_3A$  y  $C_4AF$  las cuales forma parte del producto final, por lo tanto, la formación de  $C_3A$  y  $C_4AF$  tenida en cuenta en este tipo de cálculos es la realmente relevante para el proceso.

## 4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

### 4.1 Conclusiones

Basados en los resultados obtenidos para el cálculo de diagramas de equilibrio binarios y ternarios para sistemas de interés en la industria del cemento y en la comparación con los diagramas reportados en la literatura, se ha señalado que existen algunas divergencias en cuanto a la información de algunos puntos de fusión y de formación de algunas de las fases. Lo cual resalta las dificultades que existen para determinar de forma adecuada una secuencia de reacciones para la formación de clinker de cemento Portland. Las diferencias entre los diagramas calculados y los reportados en literatura relevante para la industria del cemento, son precisamente una consecuencia de las diferencias en los puntos antes señalados, el método CALPHAD depende en gran medida de la selección de datos experimentales tanto de sistemas binarios como ternarios.

En el sistema cuaternario  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  no existen compuestos cuaternarios, además las interacciones ternarias en la zona de composiciones de interés no son fuertes, un diagrama de fases relevante para el sistema cuaternario puede ser extrapolado usando la metodología CALPHAD. Con la herramienta computacional FactSage, la cual aplica la metodología CALPHAD y junto con la base de datos FT-Oxid, la cual tiene información para la modelización de las principales fases las cuales componen el clinker, es entonces posible realizar gran variedad de cálculos sobre el sistema cuaternario

La fundamentación termodinámica para las relaciones de equilibrio presentes en el proceso de clinkerización, se establecen mediante la construcción de una familia de diagramas para el sistema cuaternario, en los primeros (secciones isotermas) es posible

identificar las zonas en las cuales se encuentran en equilibrio las fases de interés a una temperatura específica, la cual puede ser la temperatura de clinkerización o cualquier otra temperatura que desee estudiar. El segundo tipo de diagramas (Temperatura vs Composición) permiten la identificación de las principales transformaciones en un sistema de cuatro componentes, además de información valiosa acerca de la cantidad de líquido formado a temperaturas bajas. El tercer tipo de diagramas es una representación gráfica de un cálculo de equilibrio para una temperatura fija en la cual es posible identificar la cantidad de cada una de las fases en función de uno de los componentes del sistema, lo cual permite seleccionar composiciones adecuadas para la fabricación de cemento Portland, solo es necesario un criterio de selección para la distribución de fases, por ejemplo, cantidad de líquido a la temperatura de clinkerización o bien cantidad de  $C_3S$  formada, para esta última opción es posible seleccionar la cantidad máxima de  $C_3S$  formando para una composición determinada (en términos de los cuatro componentes del sistema).

Los cálculos de equilibrio químico y enfriamiento usando el modelo "Scheil" han permitido demostrar que pueden proporcionar información útil acerca de una gran cantidad de aspectos en el proceso de fabricación de clinker de cemento Portland:

- Distribución de fases (cuáles fases y su cantidad) a la temperatura de clinkerización, este resultado no se restringe solo a la temperatura seleccionada de clinkerización, la distribución de fases en equilibrio puede ser calculada para cualquier temperatura en el intervalo estudiado.
- Identificación de las principales transformaciones en el sistema cuaternario, formación de  $C_3S$ , formación de fase líquida, temperatura de fusión total de los aluminatos ( $C_3A$  y  $C_4AF$ ) y transformaciones en el enfriamiento.
- Efecto de la variación en la composición sobre la distribución de fases en equilibrio y después de las transformaciones debidas al proceso de enfriamiento. La distribución final de fases depende en gran medida de la temperatura máxima alcanzada y el arreglo de fases bajo estas condiciones, de los cálculos se concluye que temperaturas más elevadas no significan mayor cantidad de  $C_3S$ .
- El comienzo de la formación de la fase líquida y el efecto de la temperatura y la relación AR sobre la cantidad de líquido formado.

## 4.2 Recomendaciones

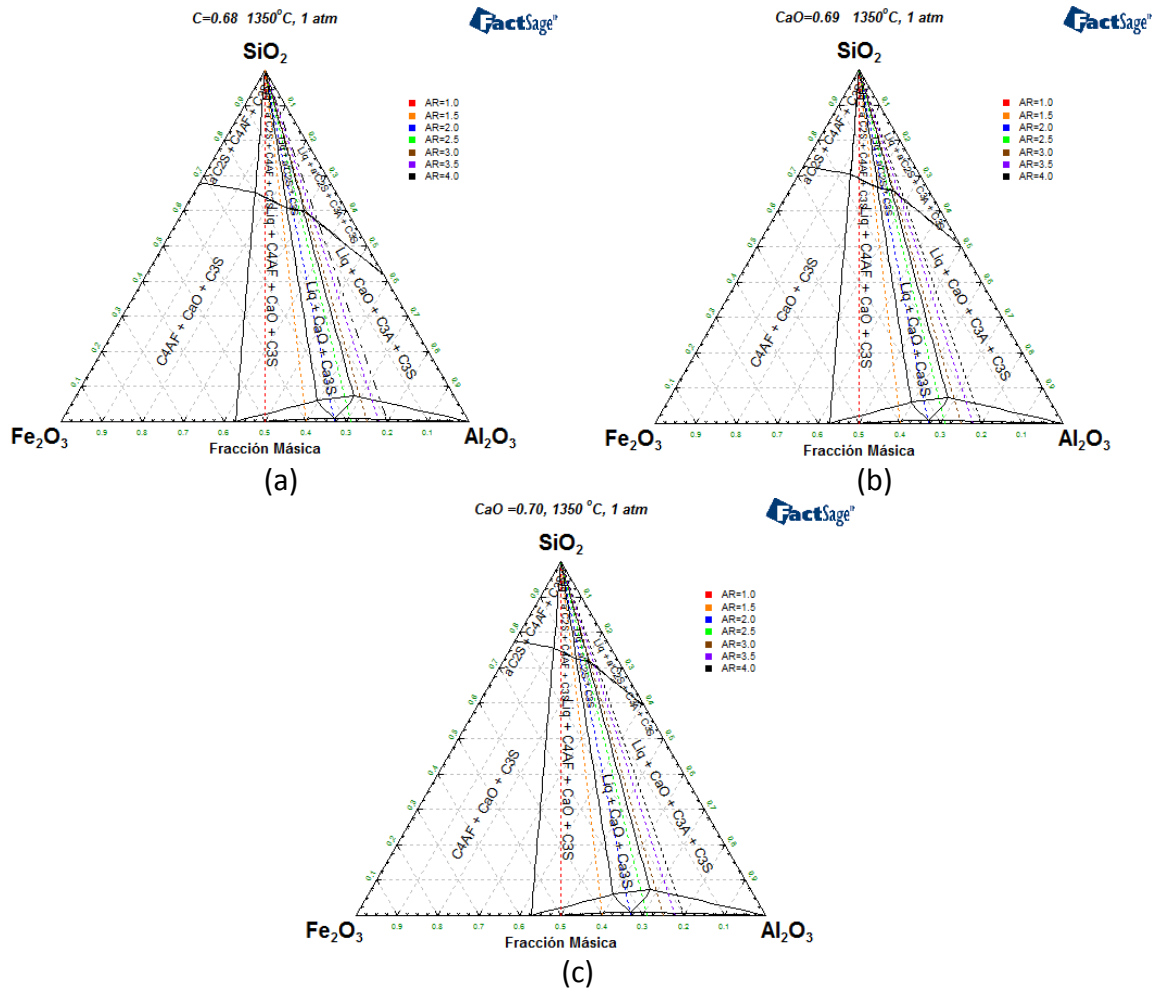
Es necesario complementar los cálculos termodinámicos con información experimental, para validar los resultados obtenidos y disolver las discrepancias existentes para los sistemas binarios y ternarios de interés.

El arreglo de fases en el sistema cuaternario  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ , es modificado por la presencia de pequeñas cantidades de compuestos presentes en las materias primas para la producción de clinker de cemento Portland, por lo tanto es necesario expandir el sistema cuaternario para incluir compuestos de importancia como  $\text{MgO}$ ,  $\text{SO}_3$  y álcalis.

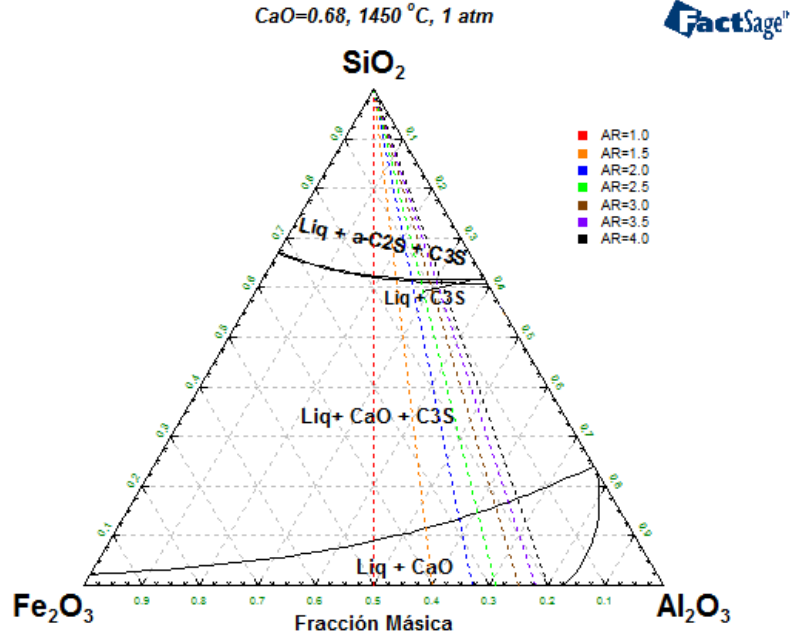
En el futuro se hace necesario desarrollar mejoras en las bases de datos termodinámicos, para complementar la aplicación del método en el estudio del proceso de fabricación de clinker:

- Una modelo evaluado y optimizado para la fase líquida en la cual se incluyan K y Na. la base de datos disponible en la actualidad trata estos dos elementos como ideales en la fase líquida.
- Información de solubilidad de elementos minoritarios en el  $\text{C}_3\text{S}$ , para obtener un modelo de solución sólida. El  $\text{C}_3\text{S}$  es modelizado como un compuesto estequiométrico en la base de datos.
- Información de solubilidad de compuestos minoritarios en las soluciones solidas de  $\text{C}_2\text{S}$ ,  $\text{C}_3\text{A}$  y  $\text{C}_4\text{AF}$ , para complementar los modelos existentes, en los cuales solo se toma en cuenta la solubilidad del Al y el Fe.

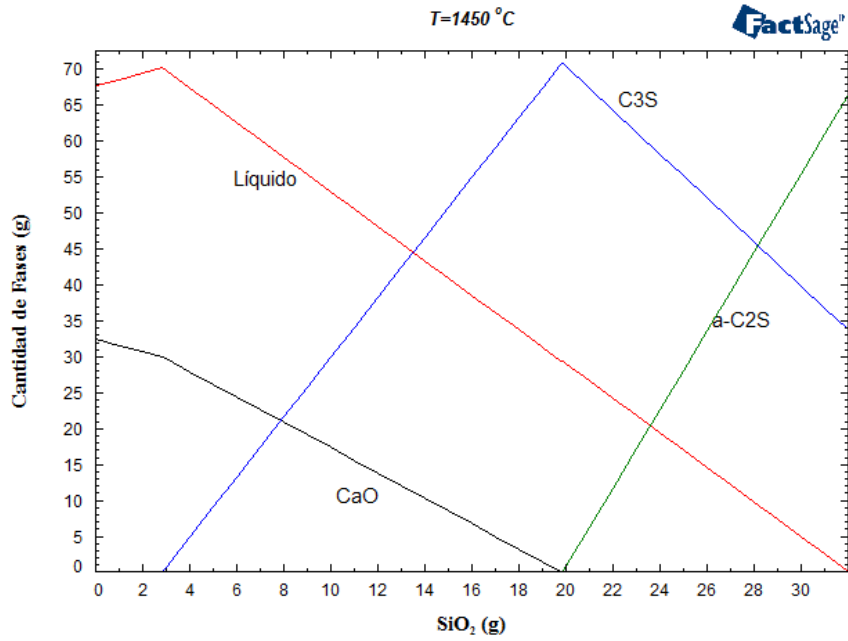
# A. Anexo: Sistema Cuaternario CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>: Secciones Isopletales y distribución de fases en equilibrio



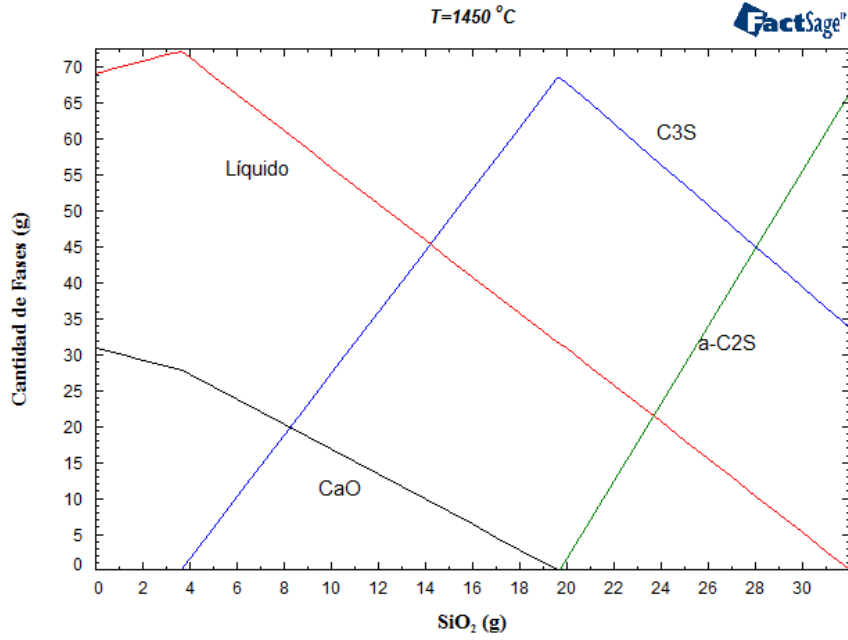
Sistema Cuaternario CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>: Representación del módulo de fundentes sobre secciones isopletales: (a) CaO = 0,68; (b) CaO =0,69; (c) CaO = 0,70; a 1350 °C.



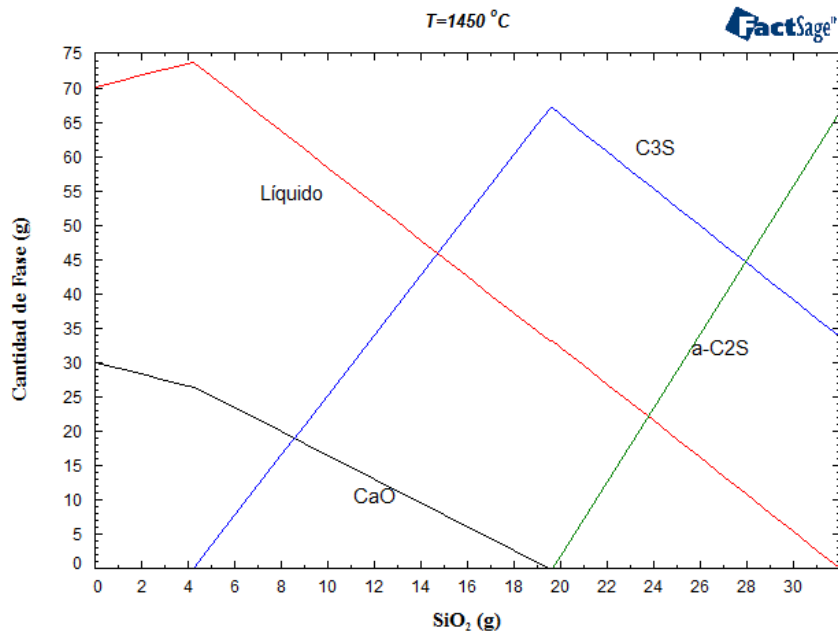
Sistema Cuaternario CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>: representación del módulo de fundentes sobre una sección isoplethal (CaO 0,68)



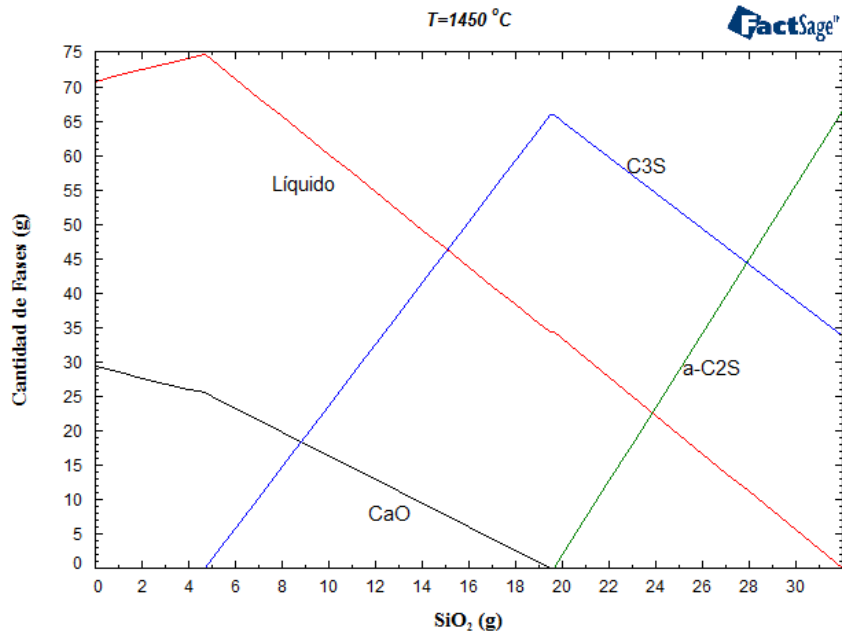
Fases vs Porcentaje de SiO<sub>2</sub>: distribución de fases en equilibrio químico a 1450 °C, CaO=68%, AR=1,0



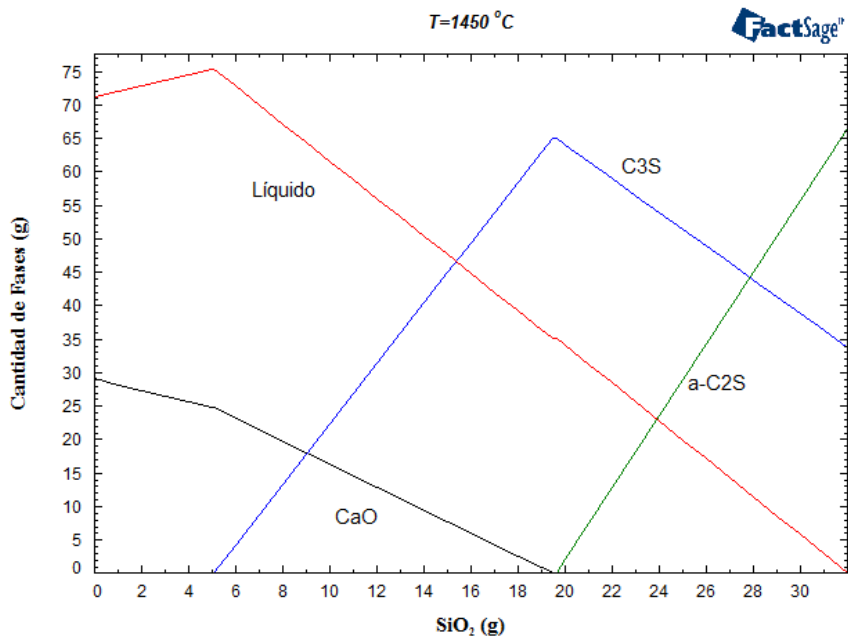
Fases vs Porcentaje de SiO<sub>2</sub>: distribución de fases en equilibrio químico a 1450 °C, CaO=68%, AR=1,5



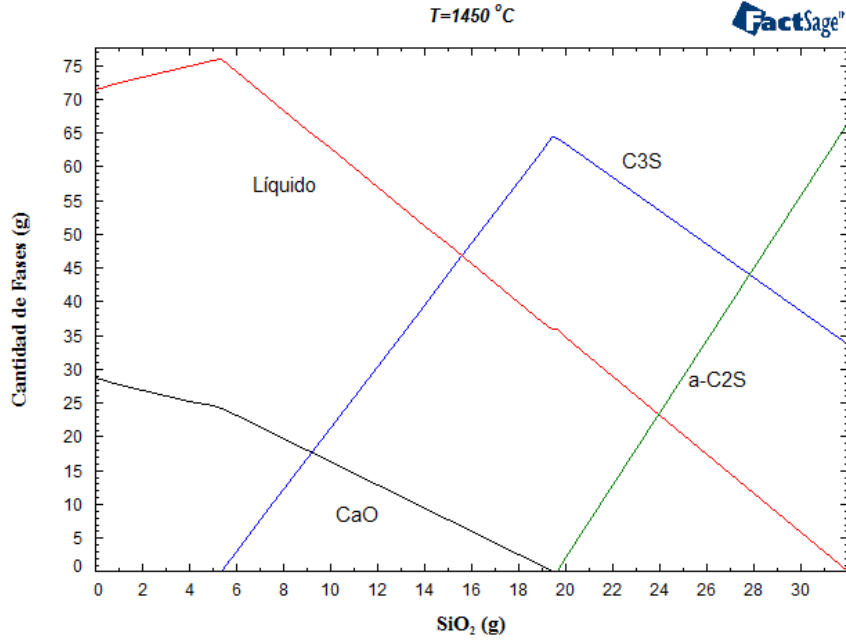
Fases vs Porcentaje de SiO<sub>2</sub>: distribución de fases en equilibrio químico a 1450 °C, CaO=68%, AR=2,0



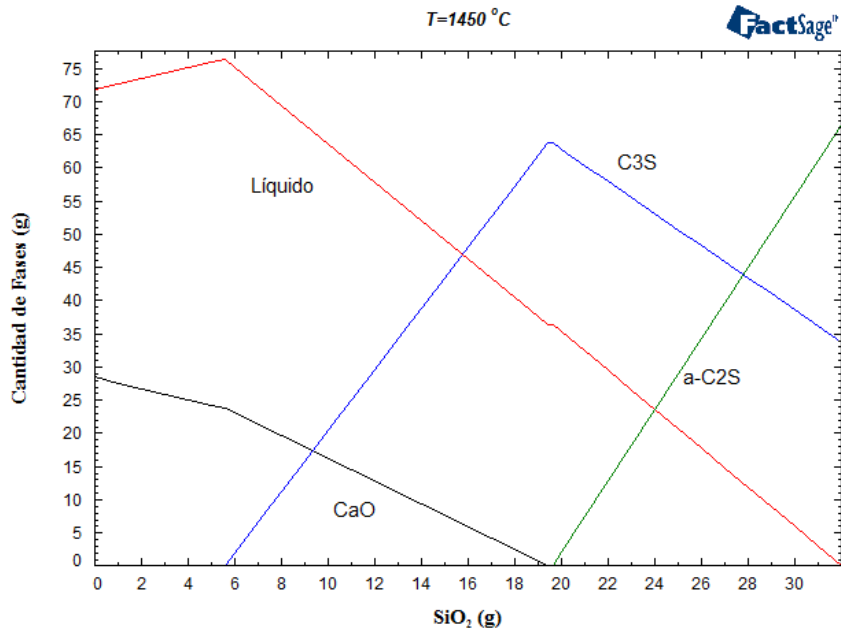
Fases vs Porcentaje de SiO<sub>2</sub>: distribución de fases en equilibrio químico a 1450 °C, CaO=68%, AR=2,5



Fases vs Porcentaje de SiO<sub>2</sub>: distribución de fases en equilibrio químico a 1450 °C, CaO=68%, AR=3,0

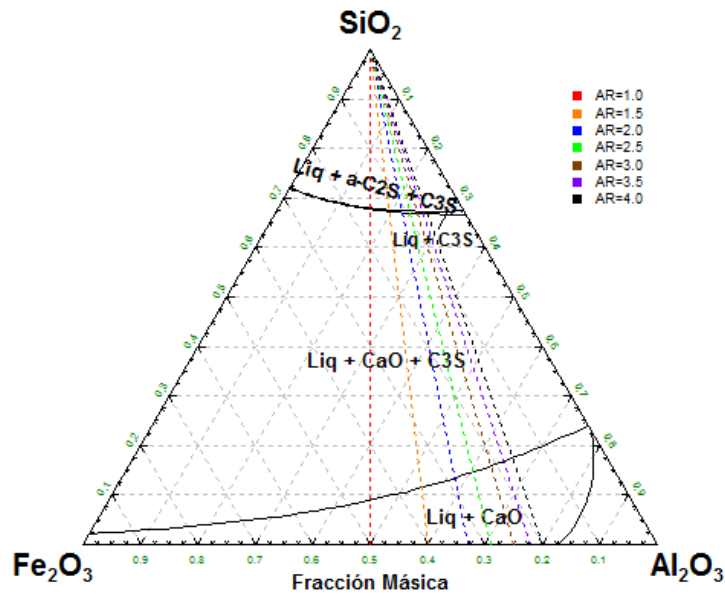


Fases vs Porcentaje de  $\text{SiO}_2$ : distribución de fases en equilibrio químico a 1450 °C,  $\text{CaO}=68\%$ ,  $\text{AR}=3,5$

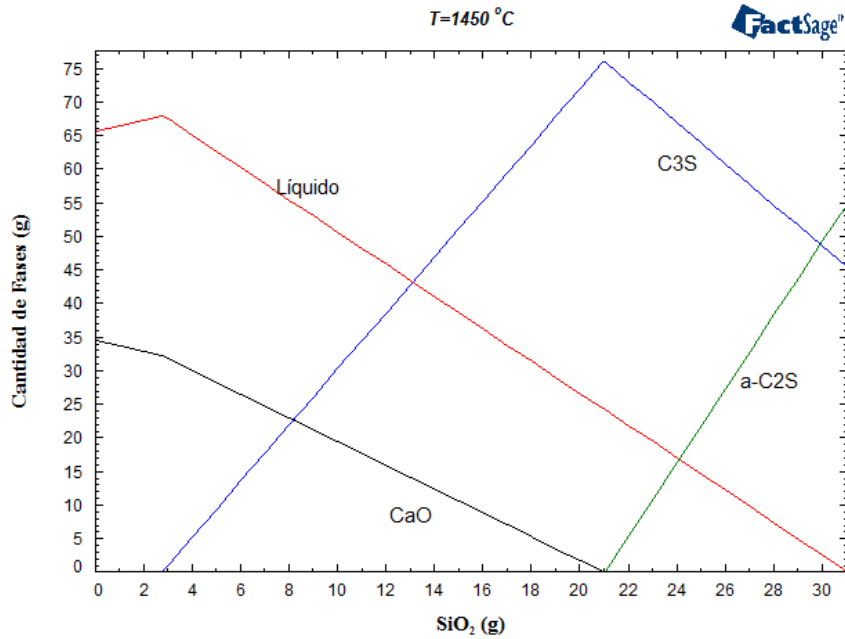


Fases vs Porcentaje de  $\text{SiO}_2$ : distribución de fases en equilibrio químico a 1450 °C,  $\text{CaO}=68\%$ ,  $\text{AR}=4,0$

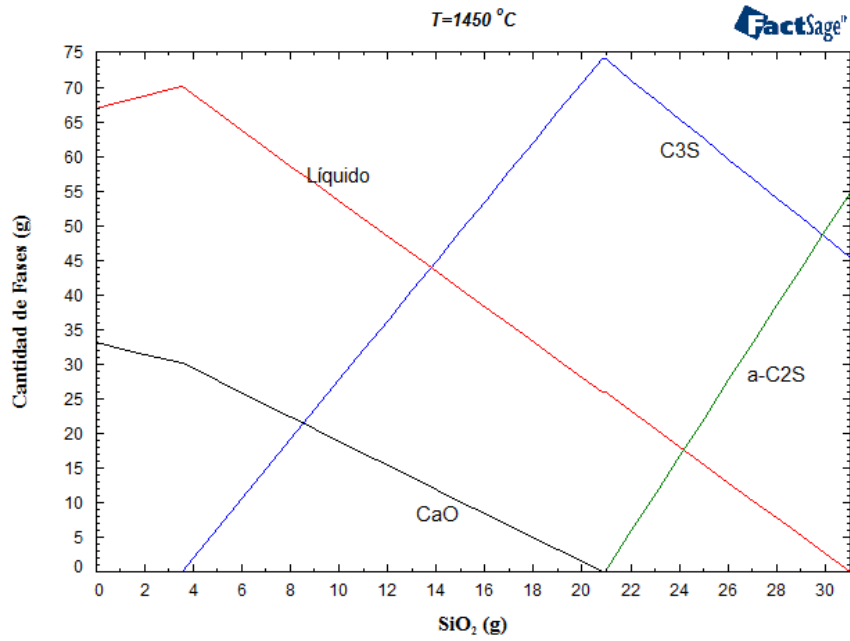
CaO=0.69, 1450 °C, 1 atm



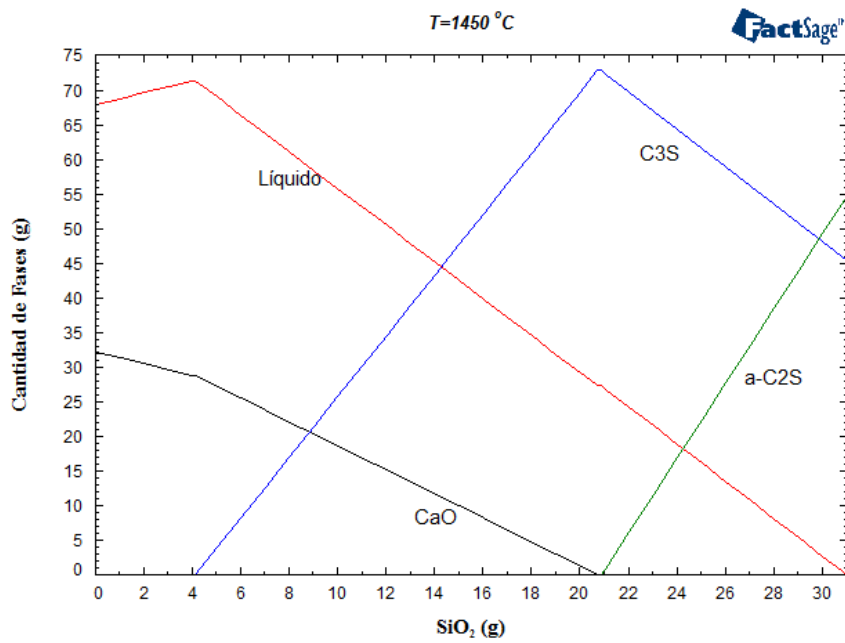
Sistema Cuaternario CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>: representación del módulo de fundentes sobre una sección isoplethal (CaO 0,69)



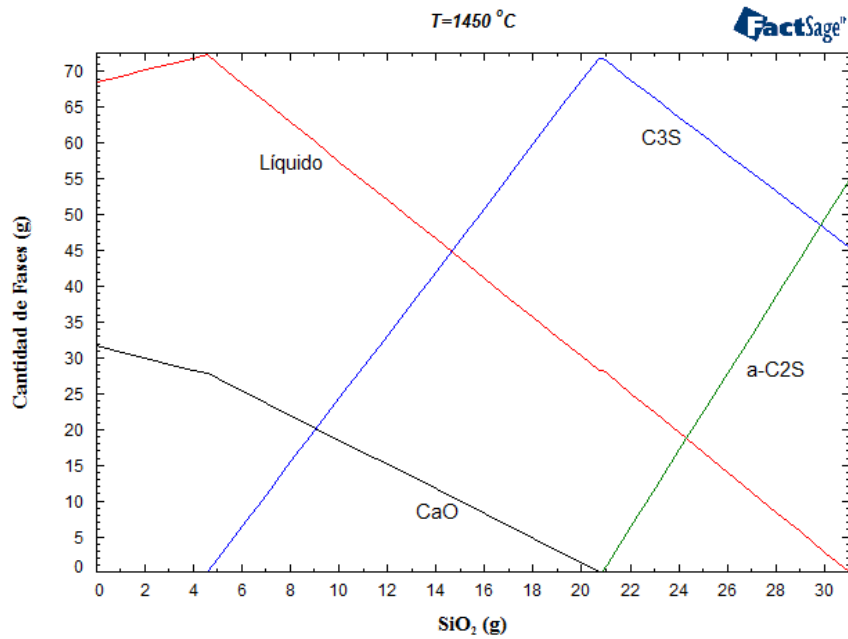
Fases vs Porcentaje de SiO<sub>2</sub>: distribución de fases en equilibrio químico a 1450 °C, CaO=69%, AR=1,0



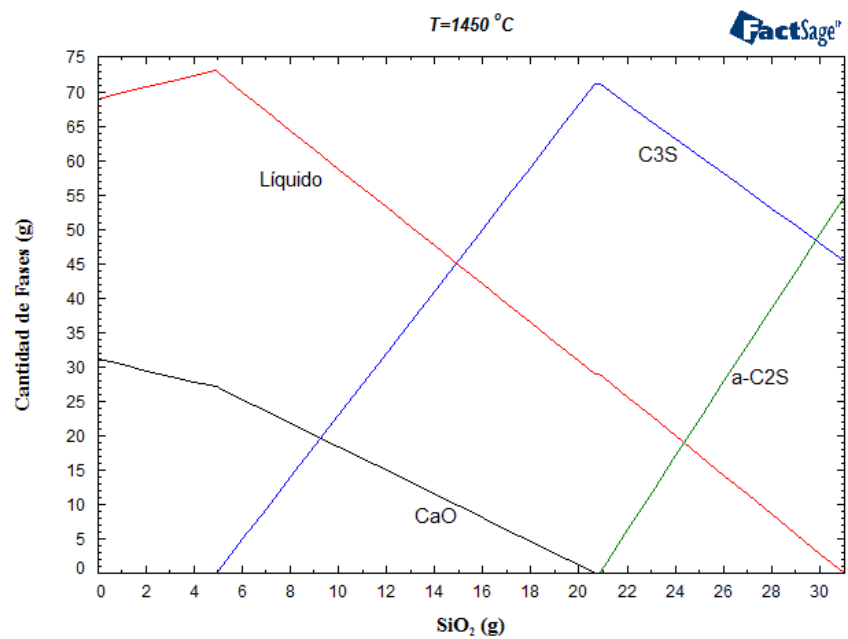
Fases vs Porcentaje de SiO<sub>2</sub>: distribución de fases en equilibrio químico a 1450 °C, CaO=69%, AR=1,5



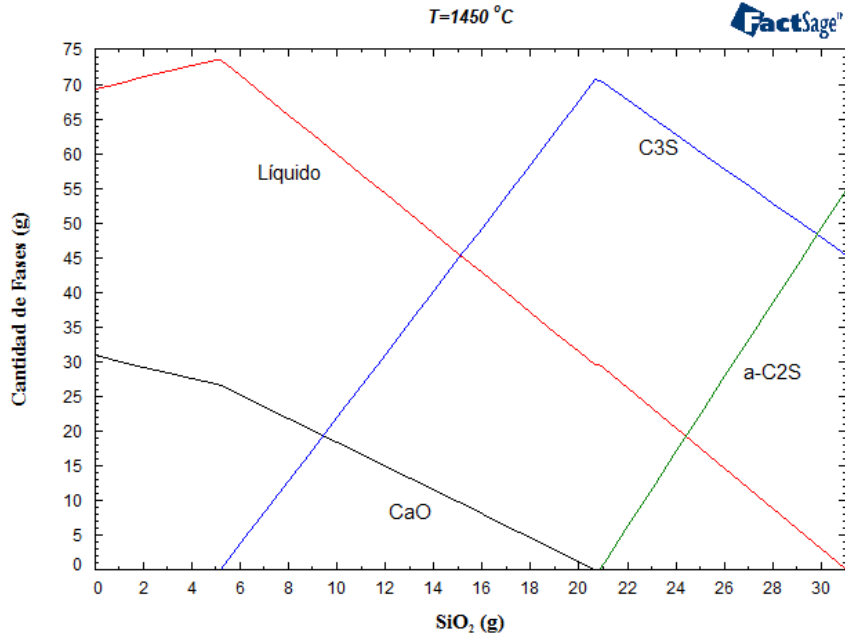
Fases vs Porcentaje de SiO<sub>2</sub>: distribución de fases en equilibrio químico a 1450 °C, CaO=69%, AR=2,0



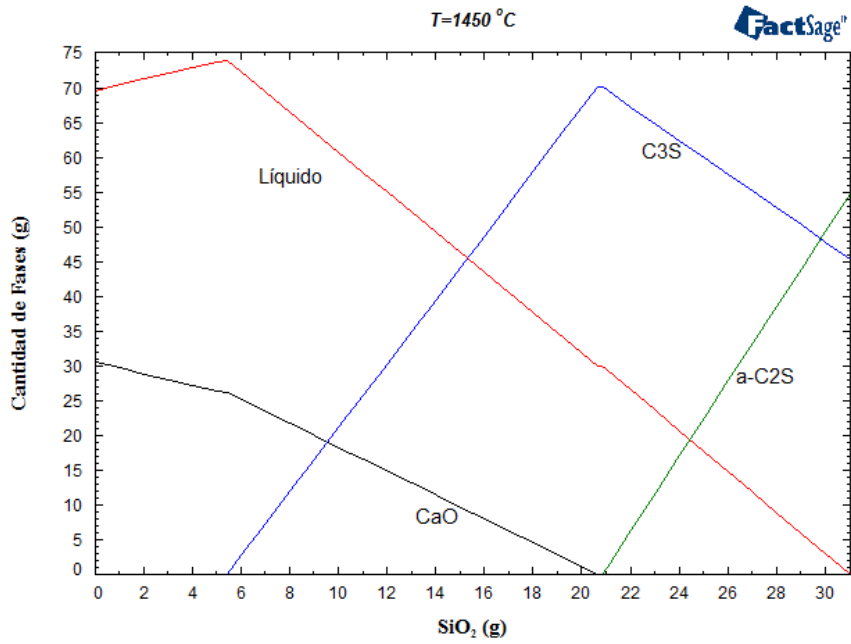
Fases vs Porcentaje de SiO<sub>2</sub>: distribución de fases en equilibrio químico a 1450 °C, CaO=69%, AR=2,5



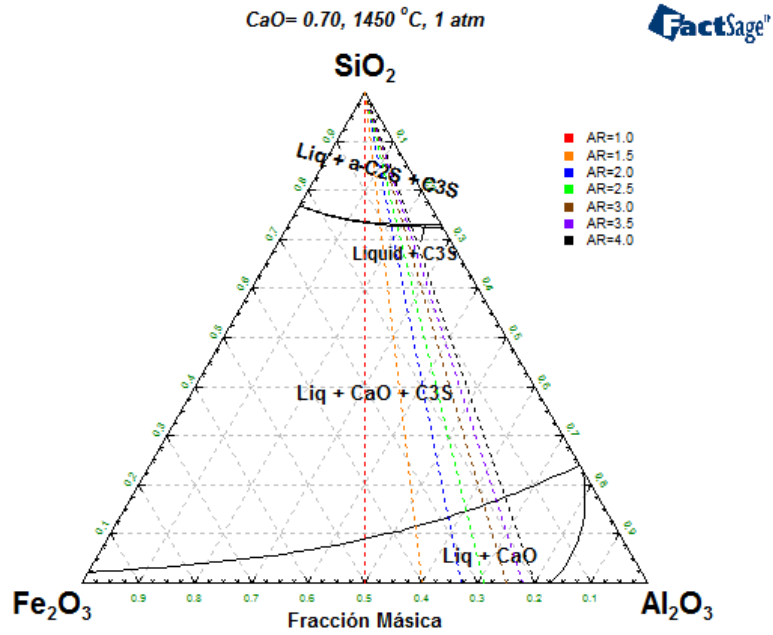
Fases vs Porcentaje de SiO<sub>2</sub>: distribución de fases en equilibrio químico a 1450 °C, CaO=69%, AR=3,0



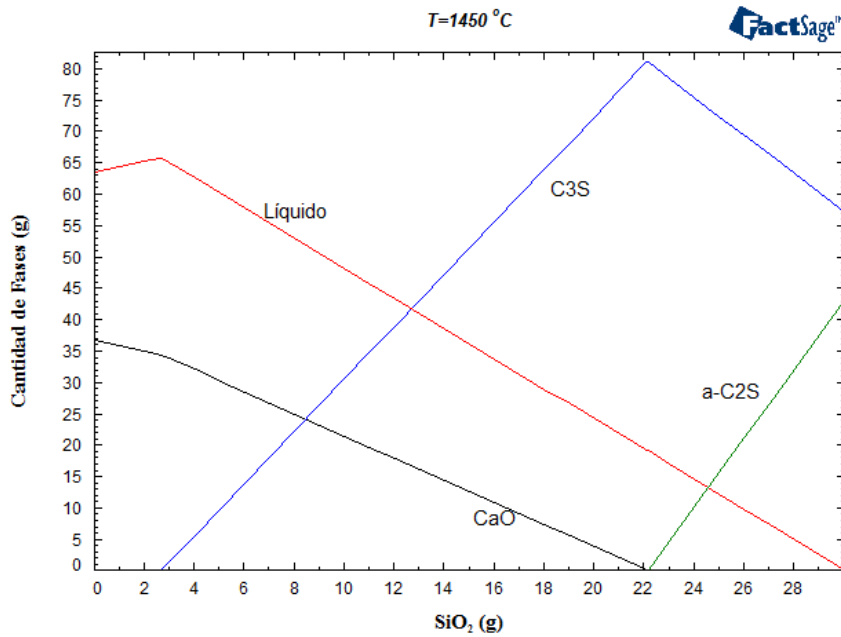
Fases vs Porcentaje de  $\text{SiO}_2$ : distribución de fases en equilibrio químico a 1450 °C,  $\text{CaO}=69\%$ ,  $\text{AR}=3,5$



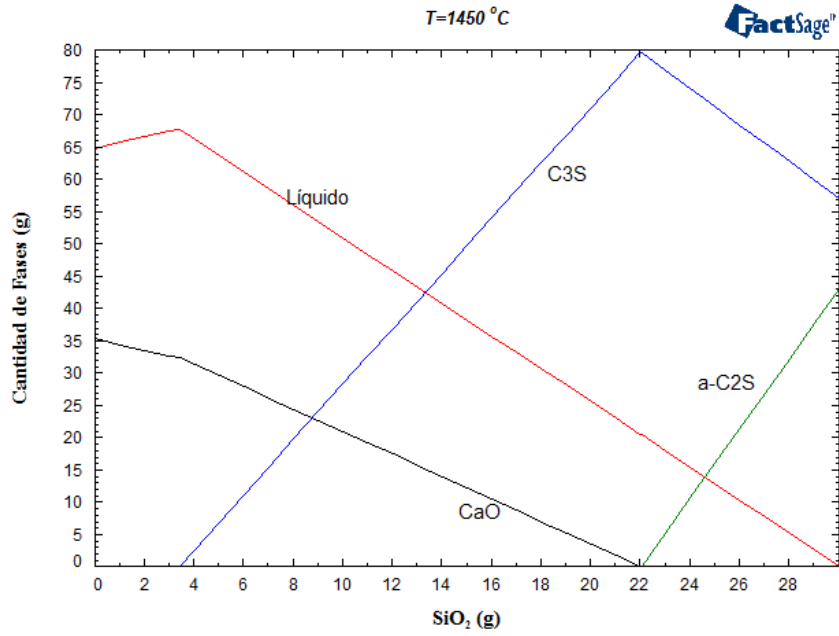
Fases vs Porcentaje de  $\text{SiO}_2$ : distribución de fases en equilibrio químico a 1450 °C,  $\text{CaO}=69\%$ ,  $\text{AR}=4,0$



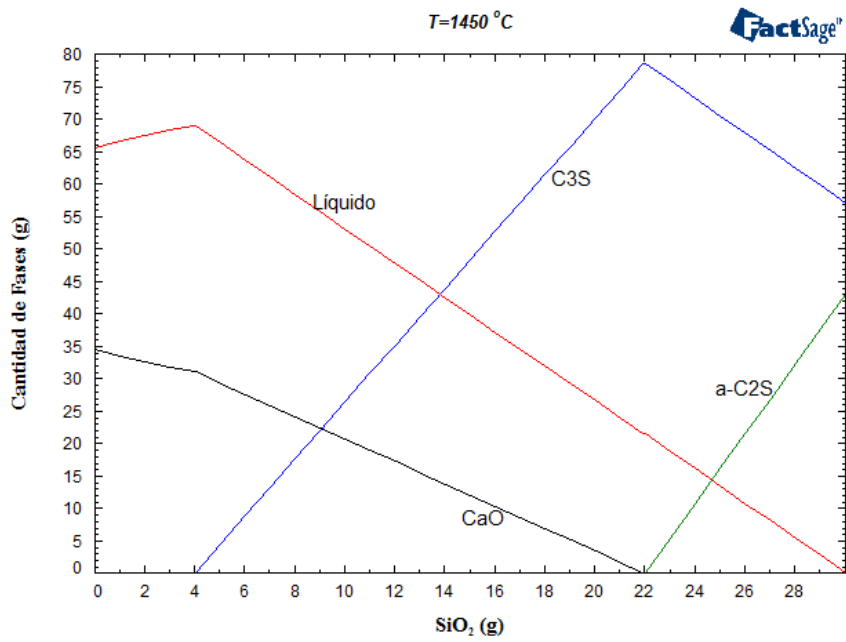
Sistema Cuaternario CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>: representación del módulo de fundentes sobre una sección isoplethal (CaO 0,70)



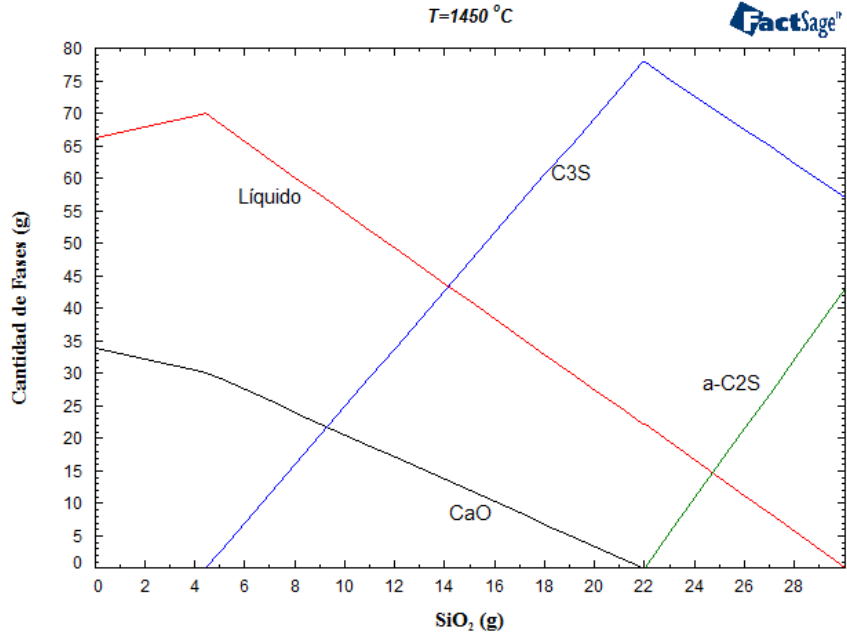
Fases vs Porcentaje de SiO<sub>2</sub>: distribución de fases en equilibrio químico a 1450 °C, CaO=70%, AR=1,0



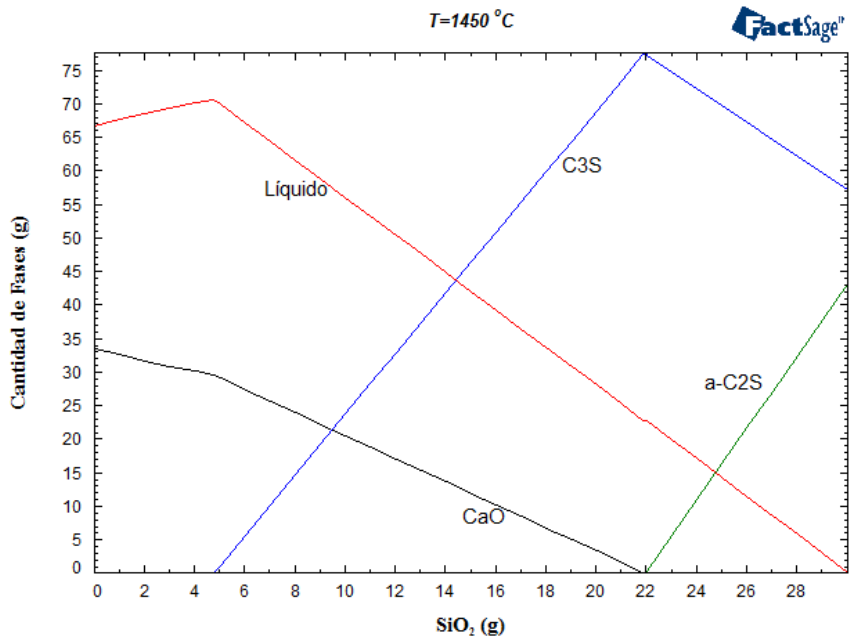
Fases vs Porcentaje de SiO<sub>2</sub>: distribución de fases en equilibrio químico a 1450 °C, CaO=70%, AR=1,5



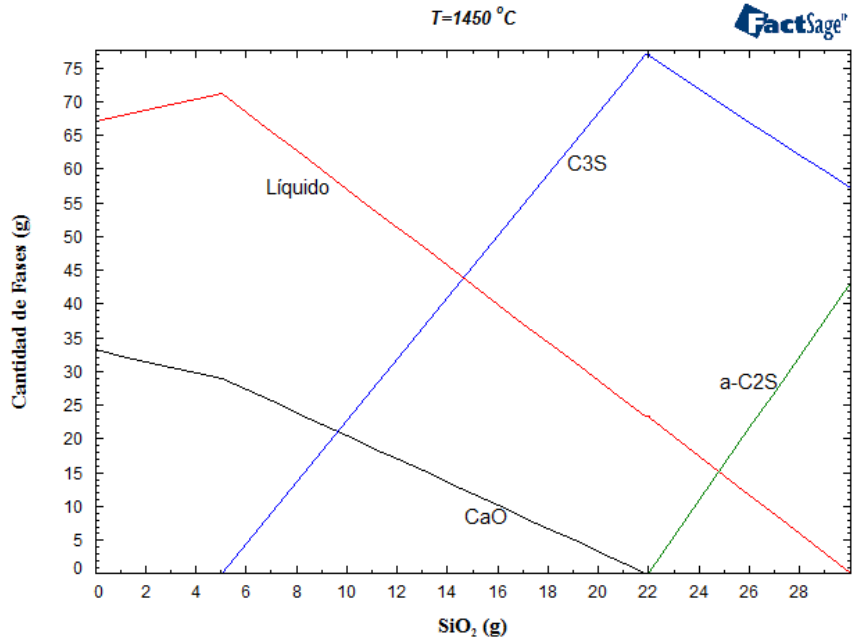
Fases vs Porcentaje de SiO<sub>2</sub>: distribución de fases en equilibrio químico a 1450 °C, CaO=70%, AR=2,0



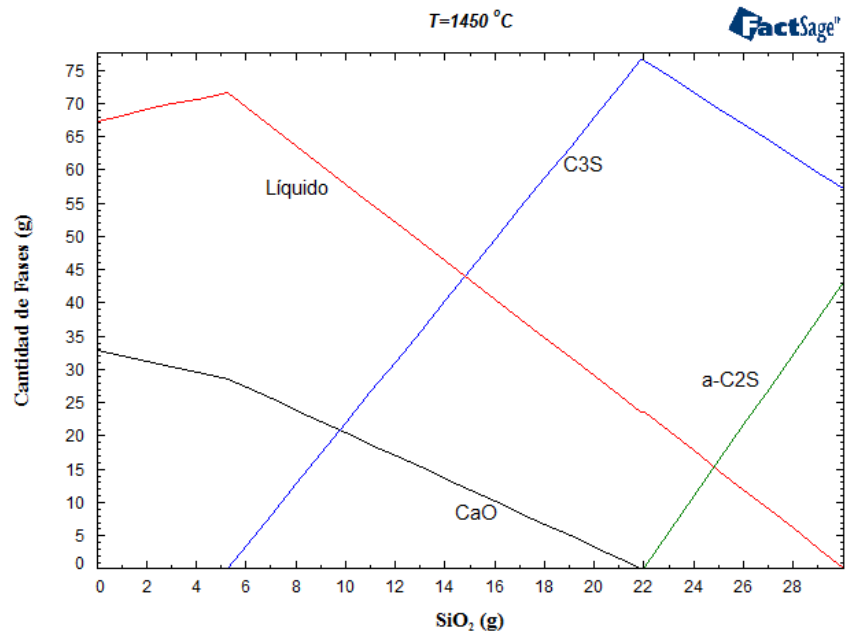
Fases vs Porcentaje de SiO<sub>2</sub>: distribución de fases en equilibrio químico a 1450 °C, CaO=70%, AR=2,5



Fases vs Porcentaje de SiO<sub>2</sub>: distribución de fases en equilibrio químico a 1450 °C, CaO=70%, AR=3,0

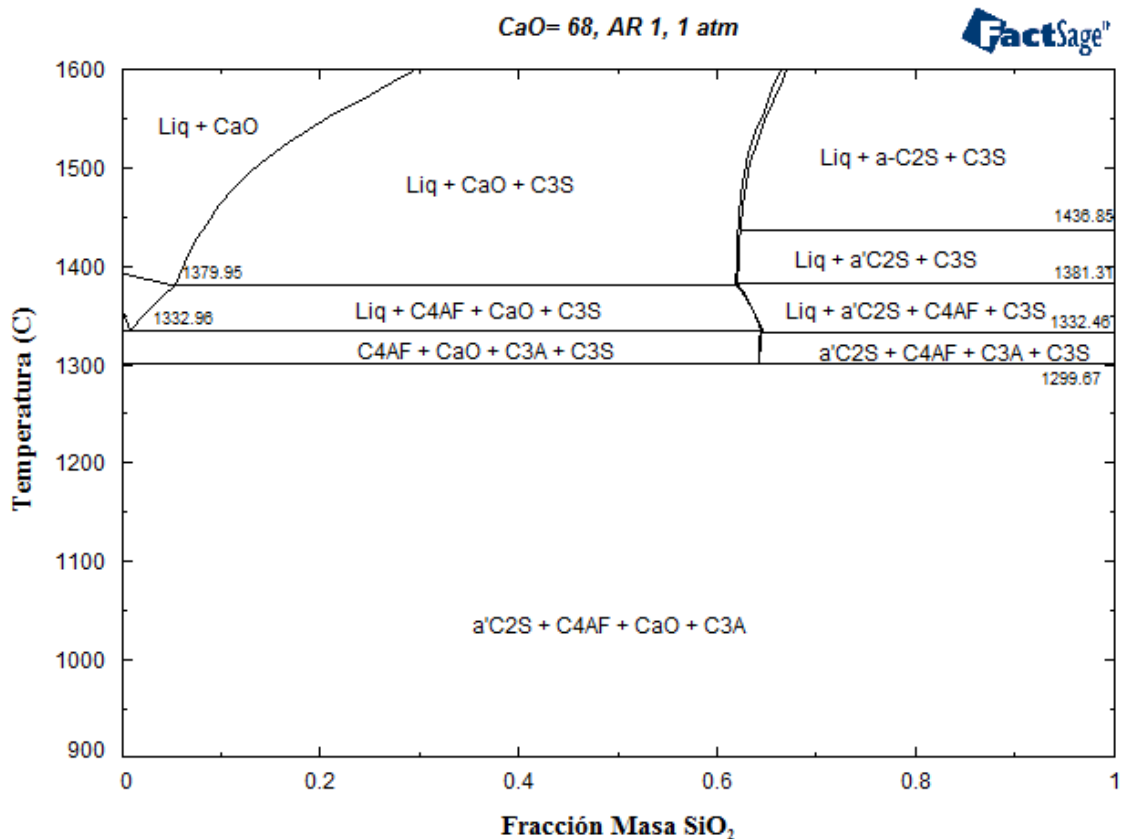


Fases vs Porcentaje de SiO<sub>2</sub>: distribución de fases en equilibrio químico a 1450 °C, CaO=70%, AR=3,5

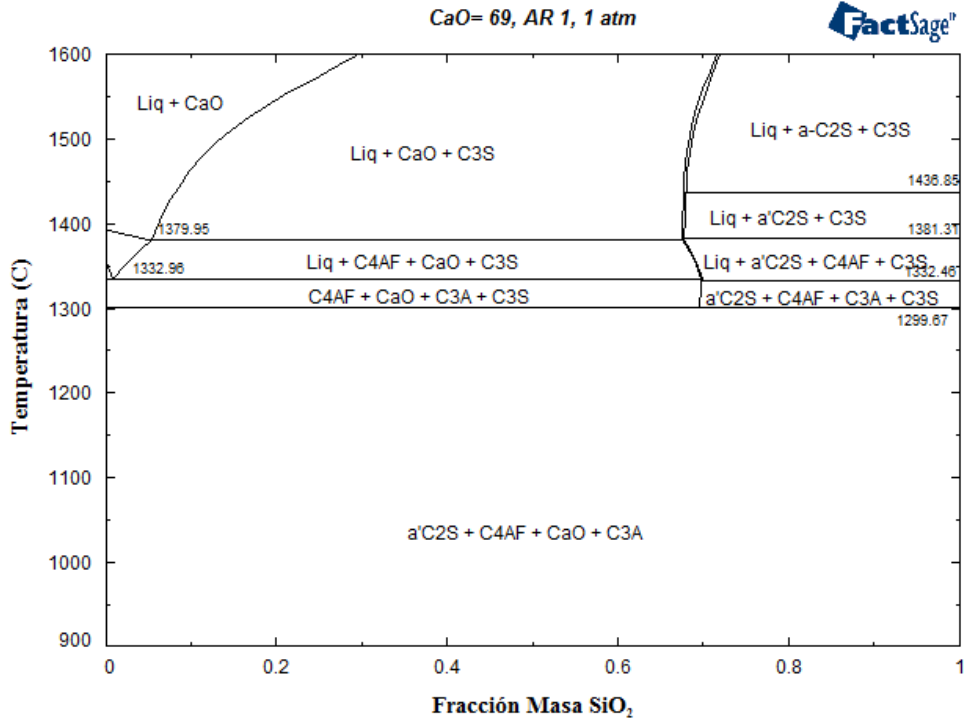


Fases vs Porcentaje de SiO<sub>2</sub>: distribución de fases en equilibrio químico a 1450 °C, CaO=70%, AR=4,0

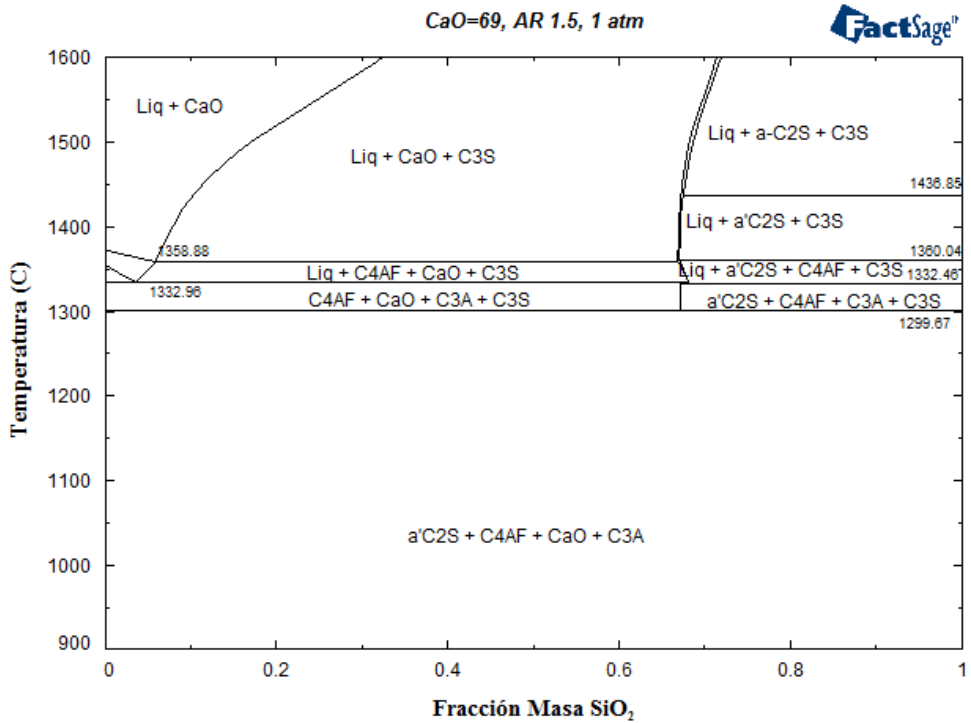
## B. Anexo: Sistema cuaternario CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>: Diagramas Temperatura vs Fracción másica



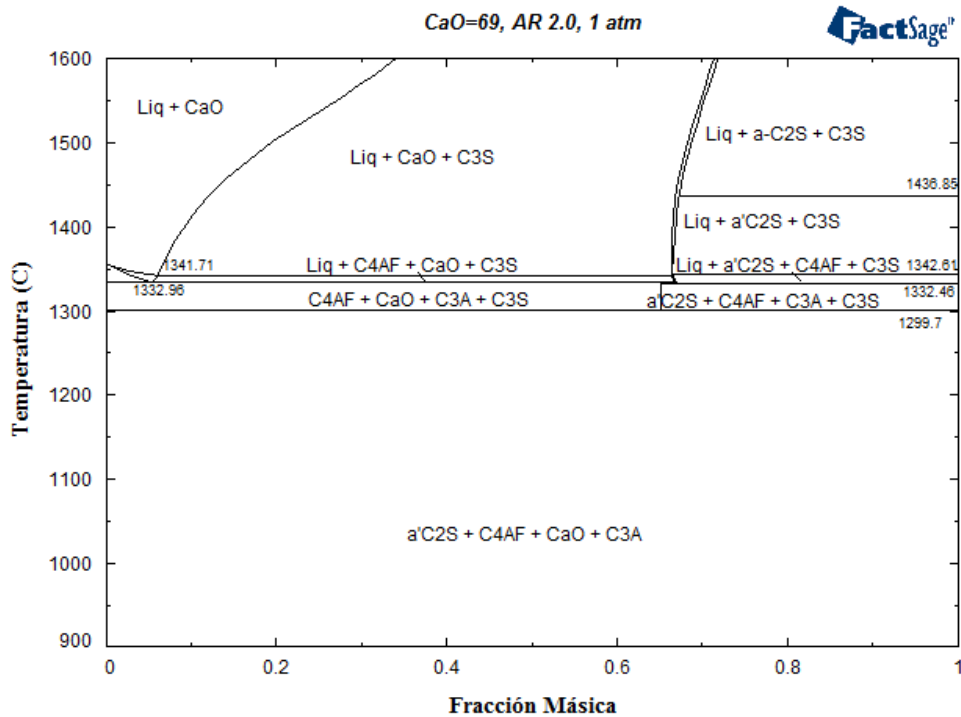
Sistema cuaternario CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>: Diagrama Temperatura vs Fracción másica, CaO constante = 68%; AR=1,0



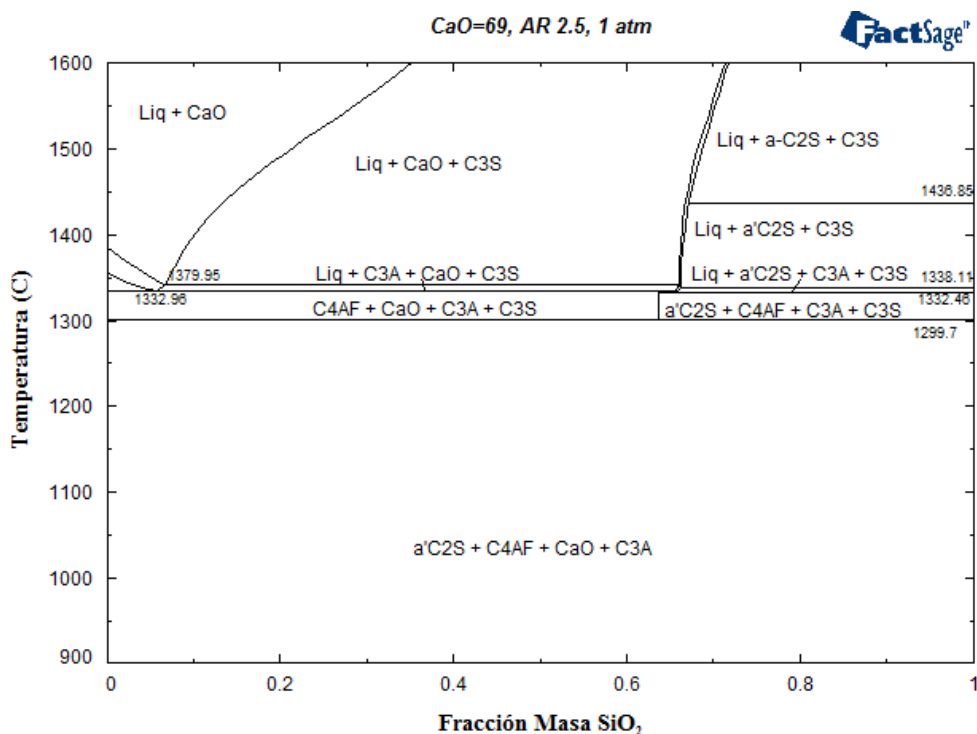
Sistema cuaternario CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>: Diagrama Temperatura vs Fracción másica, CaO constante = 69%; AR=1,0



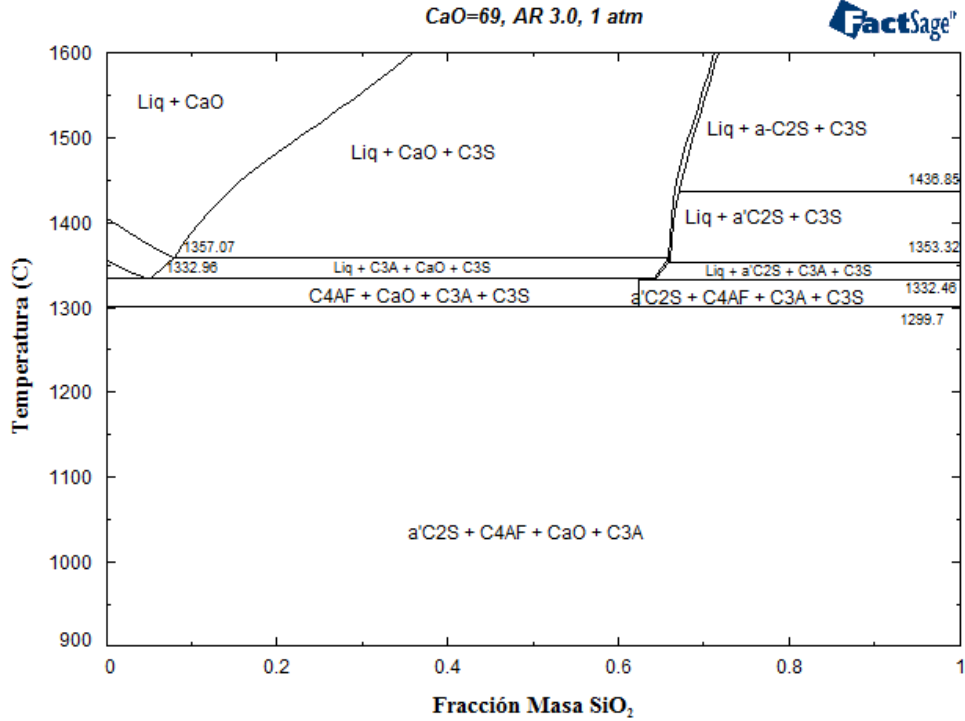
Sistema cuaternario CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>: Diagrama Temperatura vs Fracción másica, CaO constante = 69%; AR=1,5



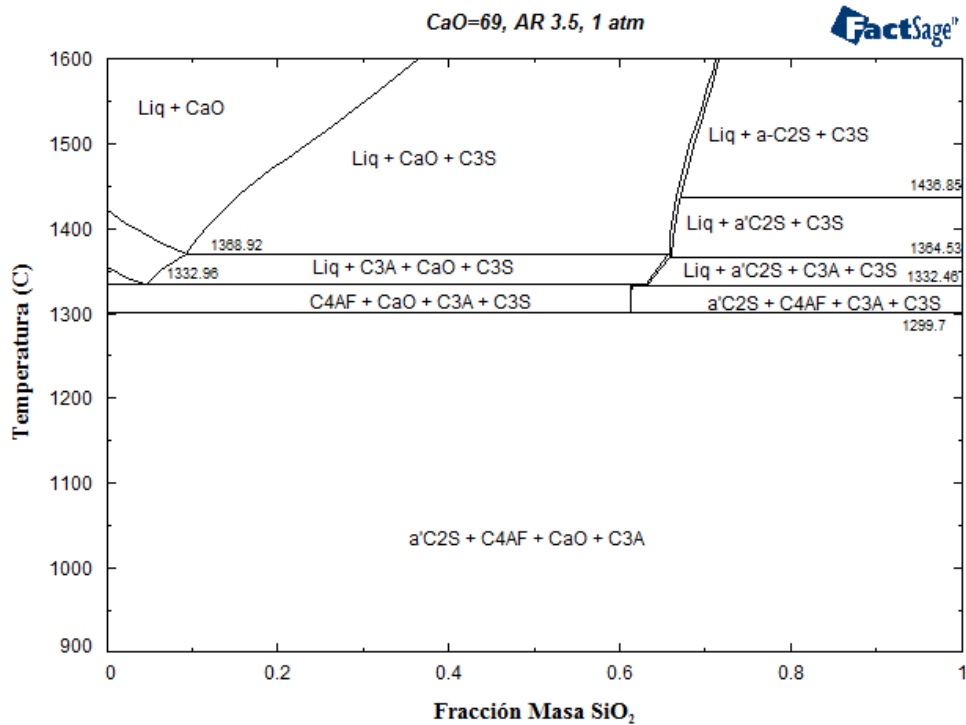
Sistema cuaternario CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>: Diagrama Temperatura vs Fracción mássica, CaO constante = 69%; AR=2,0



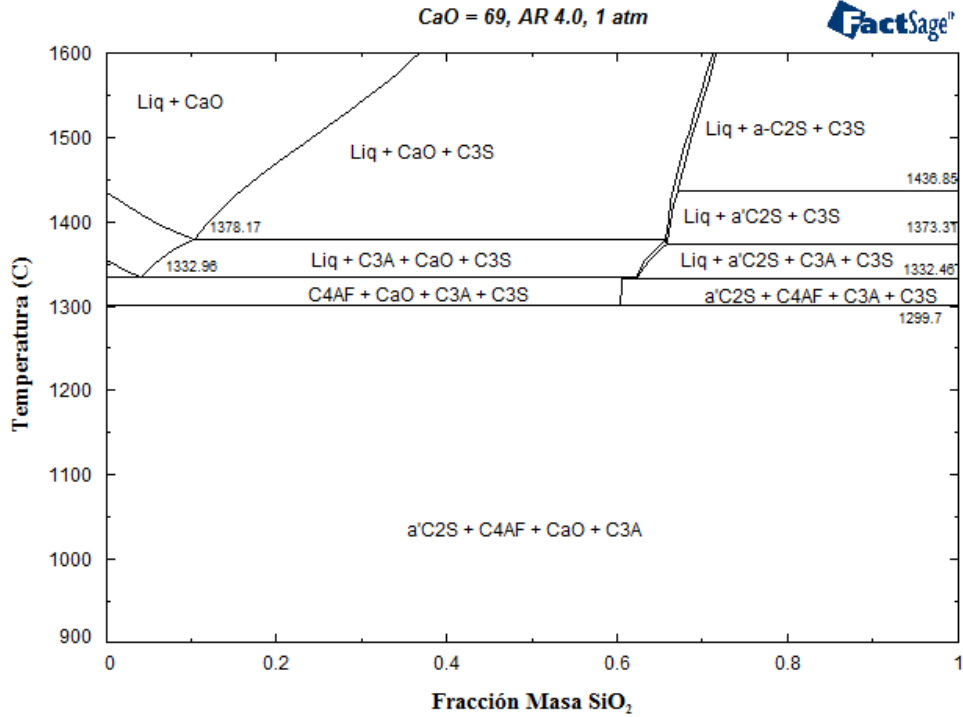
Sistema cuaternario CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>: Diagrama Temperatura vs Fracción mássica, CaO constante = 69%; AR=2,5



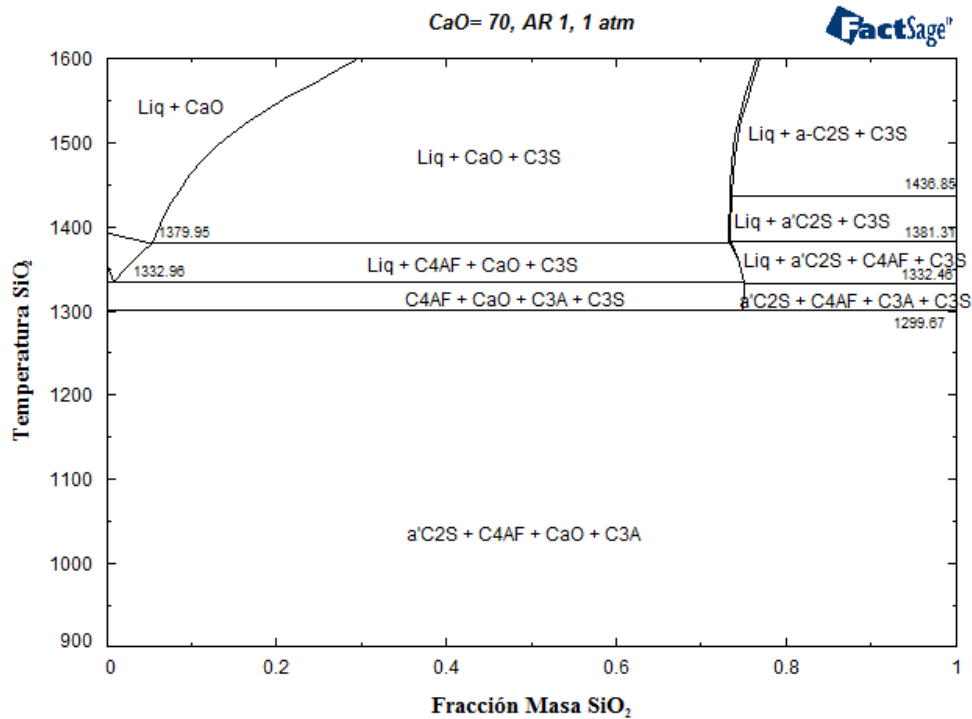
Sistema cuaternario CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>: Diagrama Temperatura vs Fracción máscica, CaO constante = 69%; AR=3,0



Sistema cuaternario CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>: Diagrama Temperatura vs Fracción máscica, CaO constante = 69%; AR=3,5

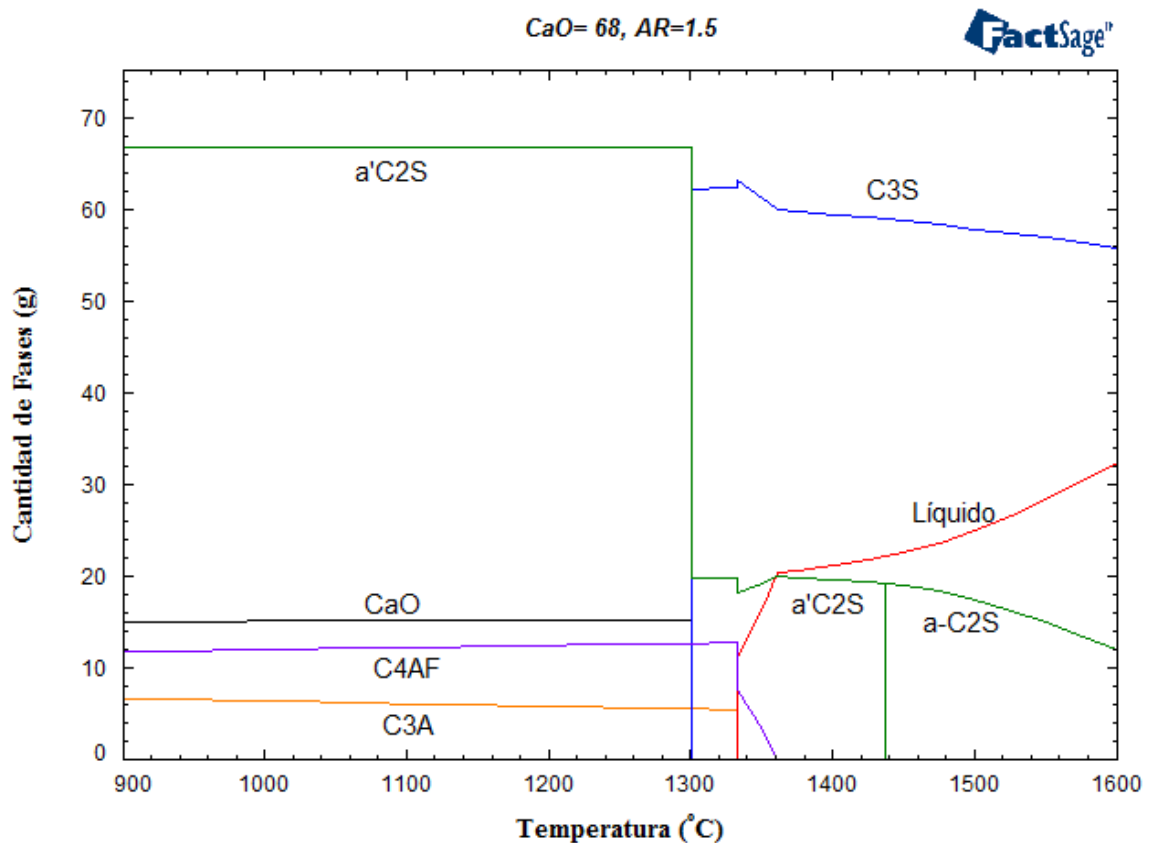


Sistema cuaternario CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>: Diagrama Temperatura vs Fracción málica, CaO constante = 69%; AR=4,0

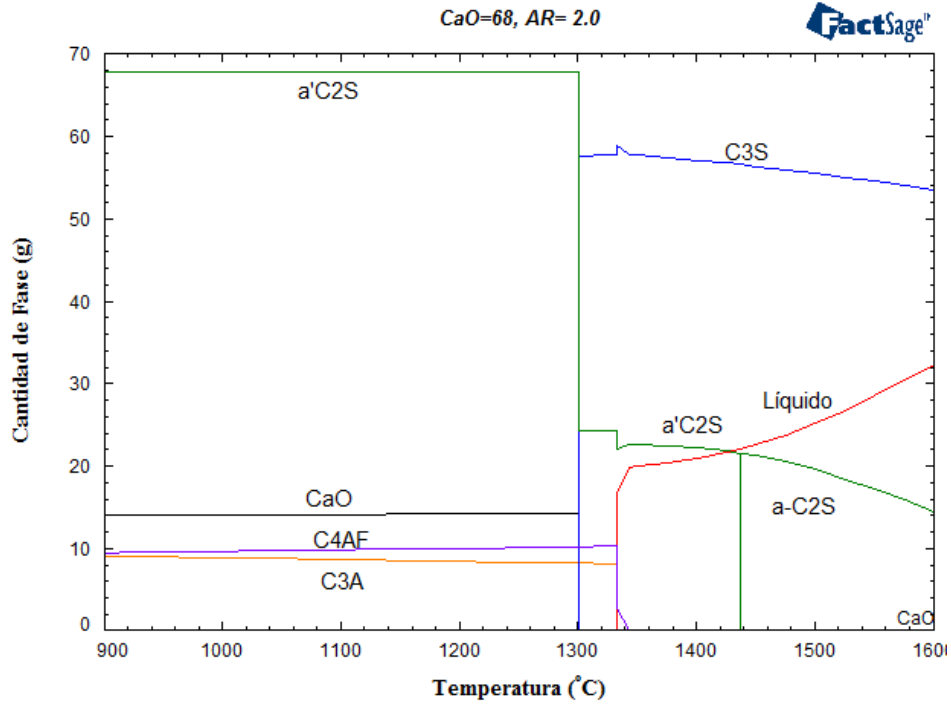


Sistema cuaternario CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>: Diagrama Temperatura vs Fracción málica, CaO constante = 70%; AR=1,0

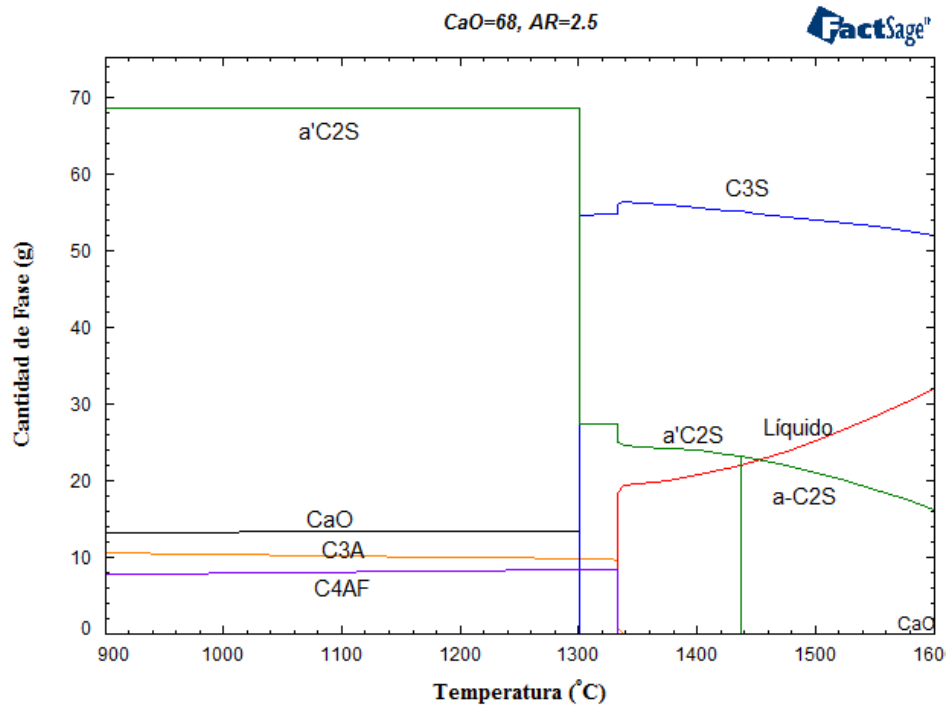
## C. Anexo: Cálculos de equilibrio químico y enfriamiento



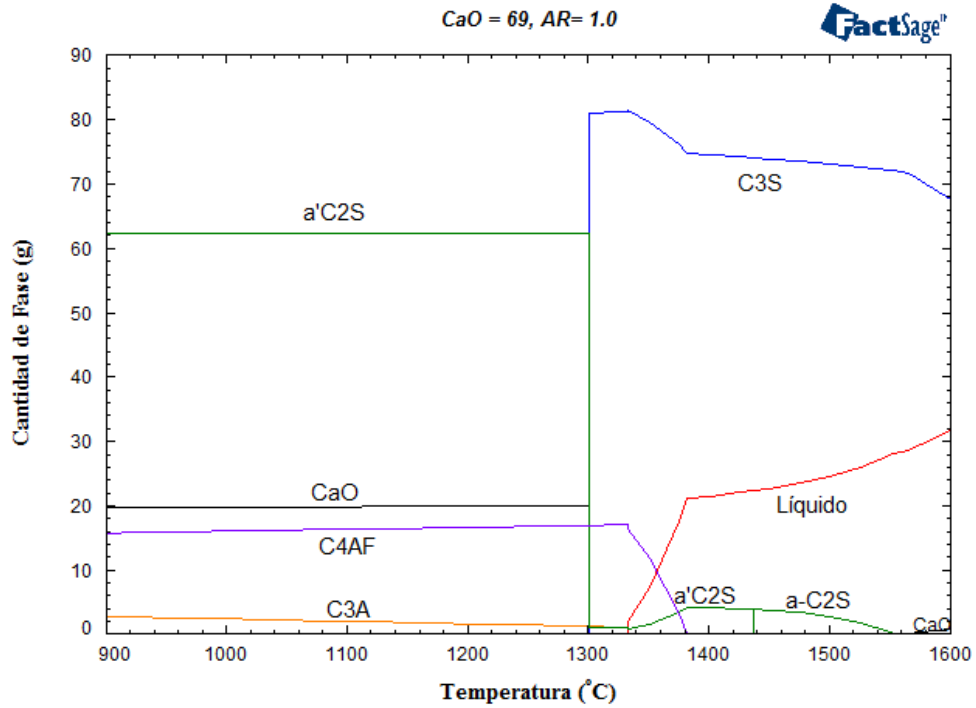
Cantidad de fases vs Temperatura en equilibrio para un mezcla de composición (% p/p) CaO= 68; SiO<sub>2</sub>= 23,23; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>= 5,26; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>= 3,51.



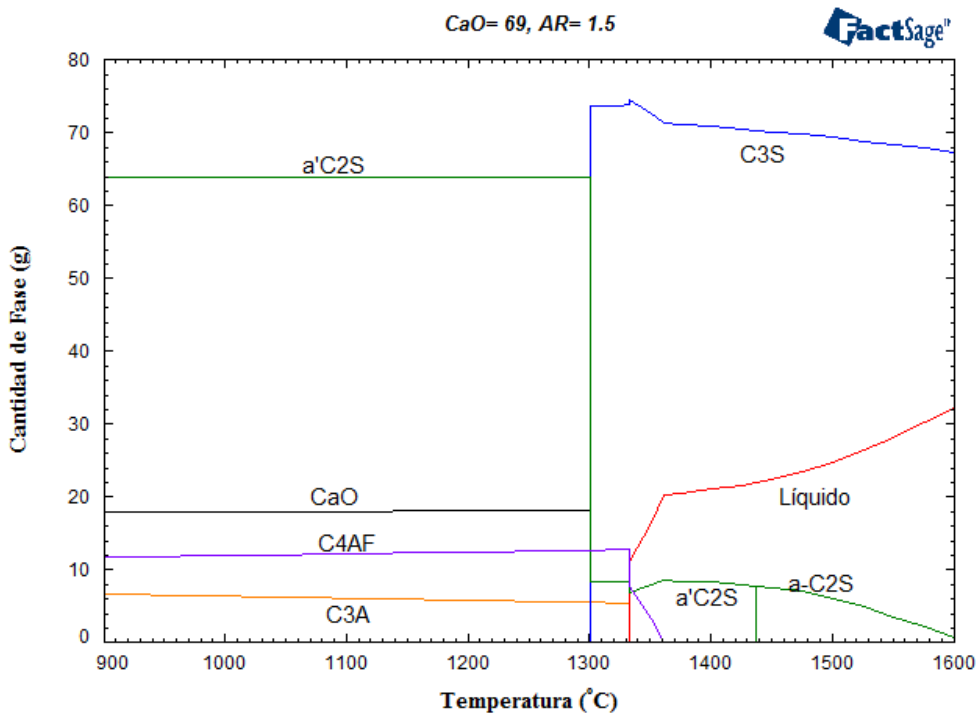
Cantidad de fases vs Temperatura en equilibrio para un mezcla de composición (% p/p) CaO= 68; SiO<sub>2</sub>= 23,61; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>= 5,59; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>= 2,80.



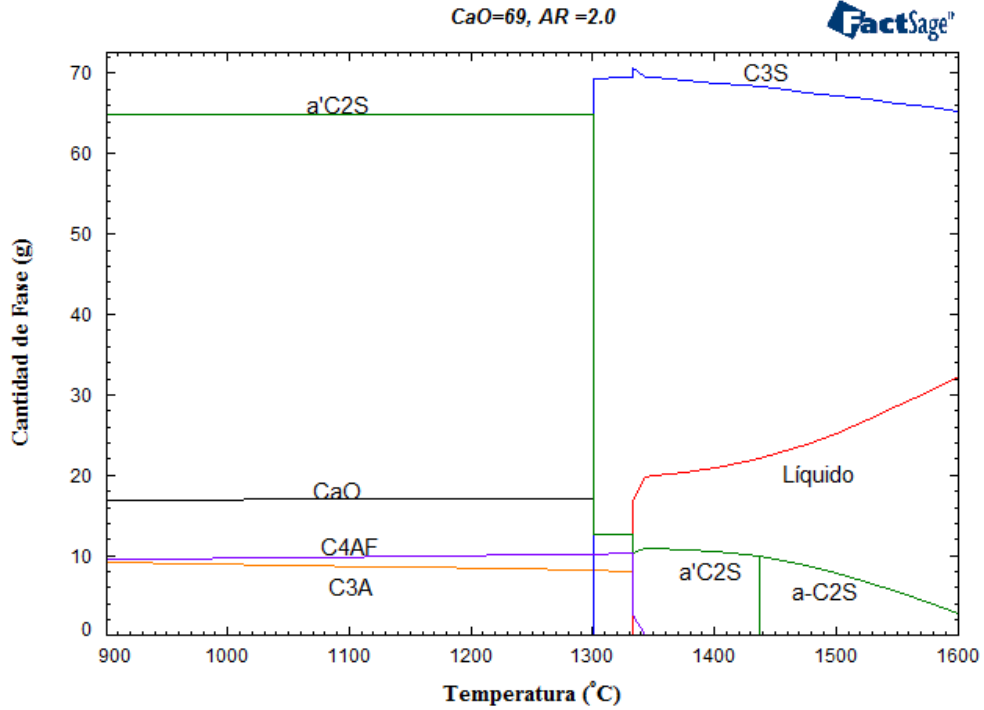
Cantidad de fases vs Temperatura en equilibrio para un mezcla de composición (% p/p) CaO= 68; SiO<sub>2</sub>= 23,89; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>= 5,79; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>= 2,32.



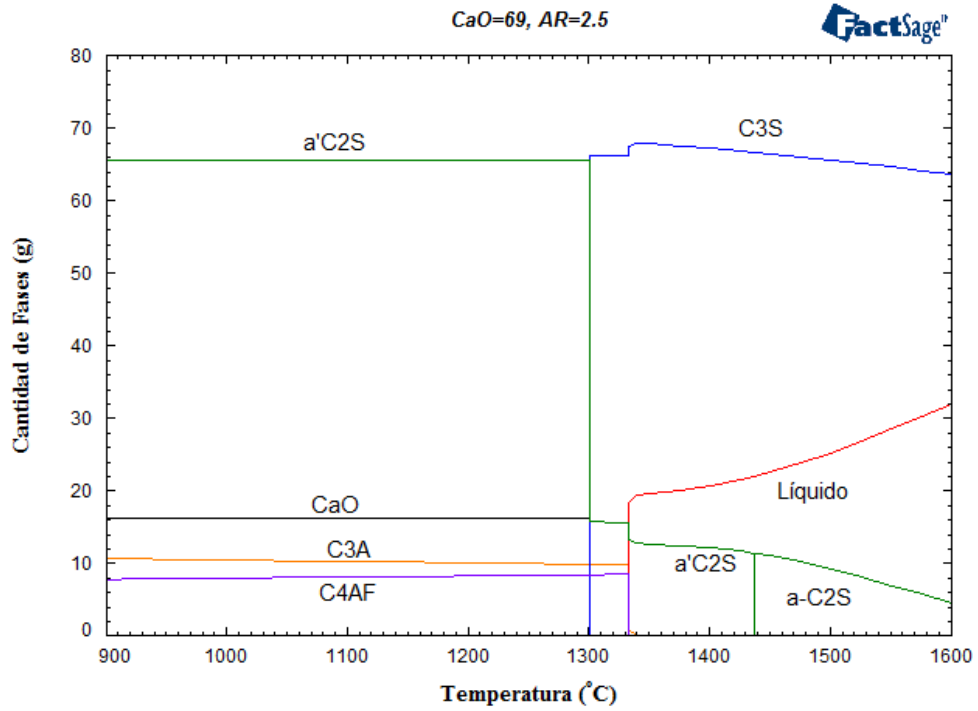
Cantidad de fases vs Temperatura en equilibrio para un mezcla de composición (% p/p) CaO= 69; SiO<sub>2</sub>= 23,67; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>= 4,67; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>= 4,67.



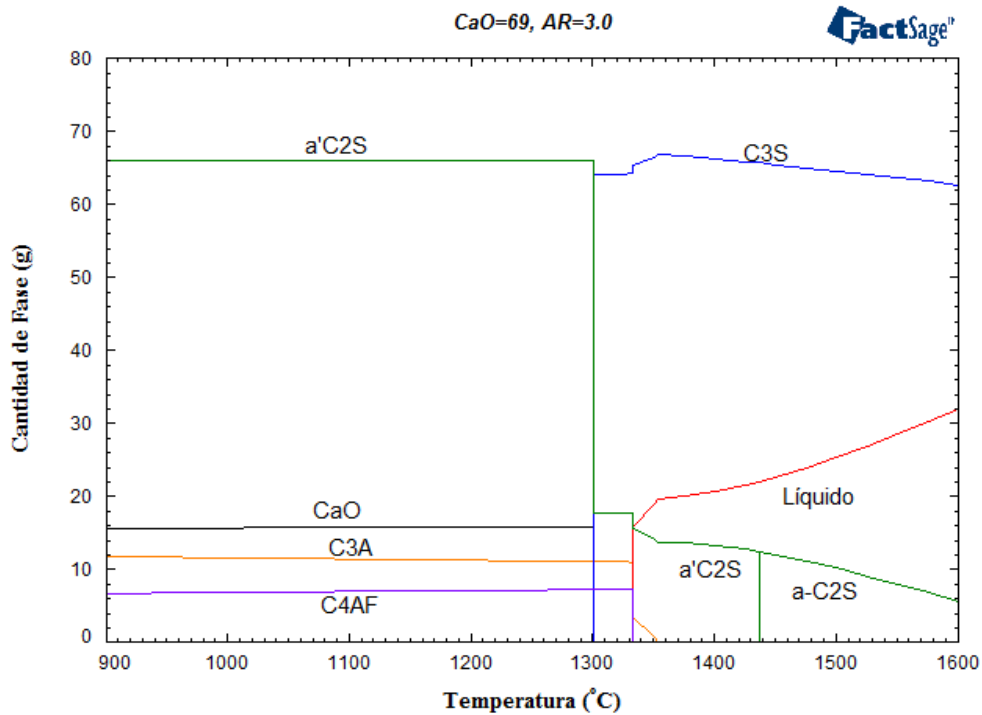
Cantidad de fases vs Temperatura en equilibrio para un mezcla de composición (% p/p) CaO= 69; SiO<sub>2</sub>= 22,28; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>= 5,23; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>= 3,49.



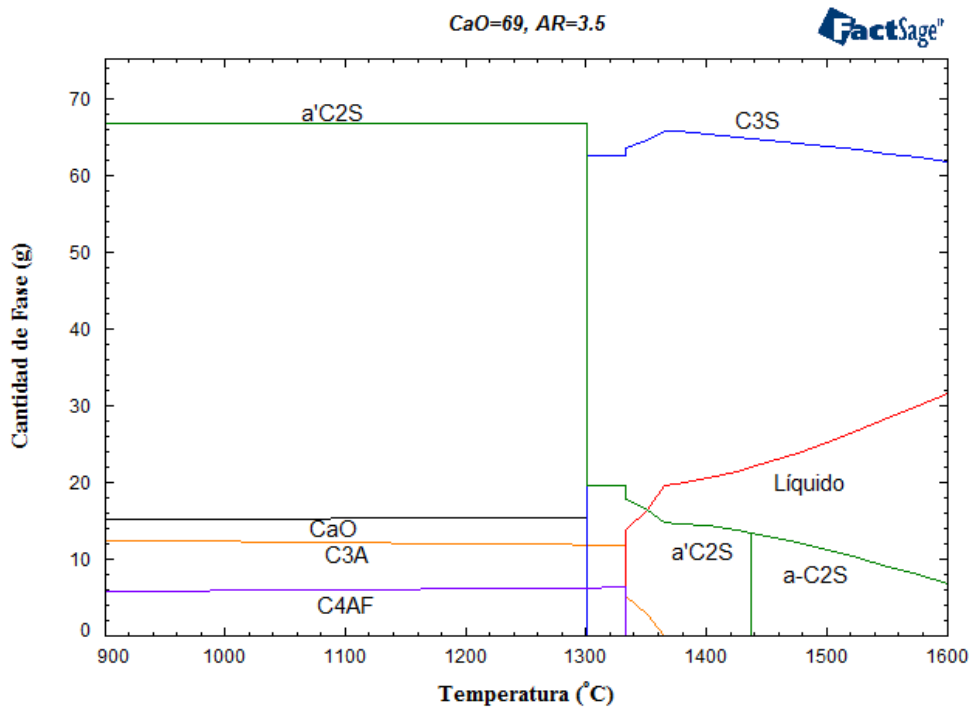
Cantidad de fases vs Temperatura en equilibrio para un mezcla de composición (% p/p) CaO= 69; SiO<sub>2</sub>= 22,60; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>= 5,60; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>= 2,80.



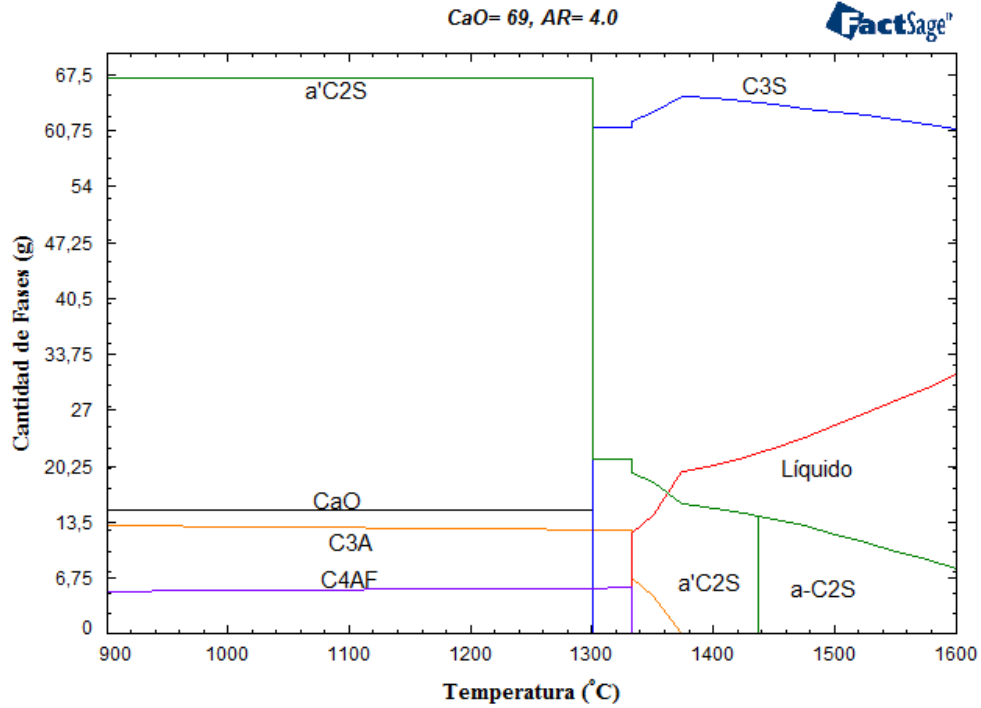
Cantidad de fases vs Temperatura en equilibrio para un mezcla de composición (% p/p) CaO= 69; SiO<sub>2</sub>= 22,87; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>= 5,81; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>= 2,32.



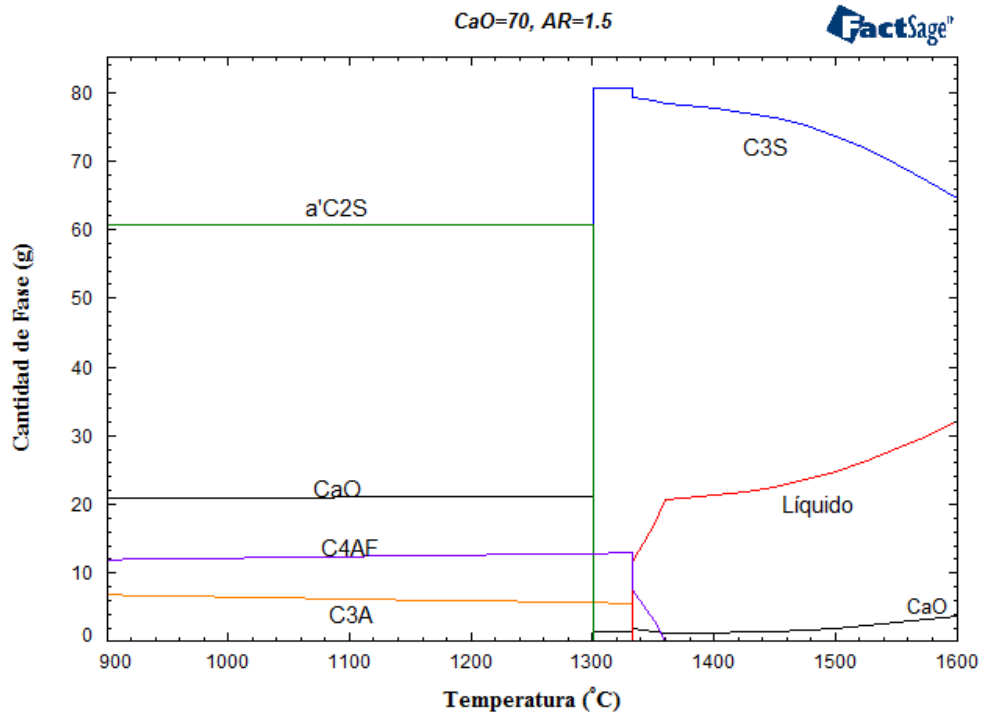
Cantidad de fases vs Temperatura en equilibrio para un mezcla de composición (% p/p) CaO= 69; SiO<sub>2</sub>= 23,04; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>= 5,97; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>= 1,99.



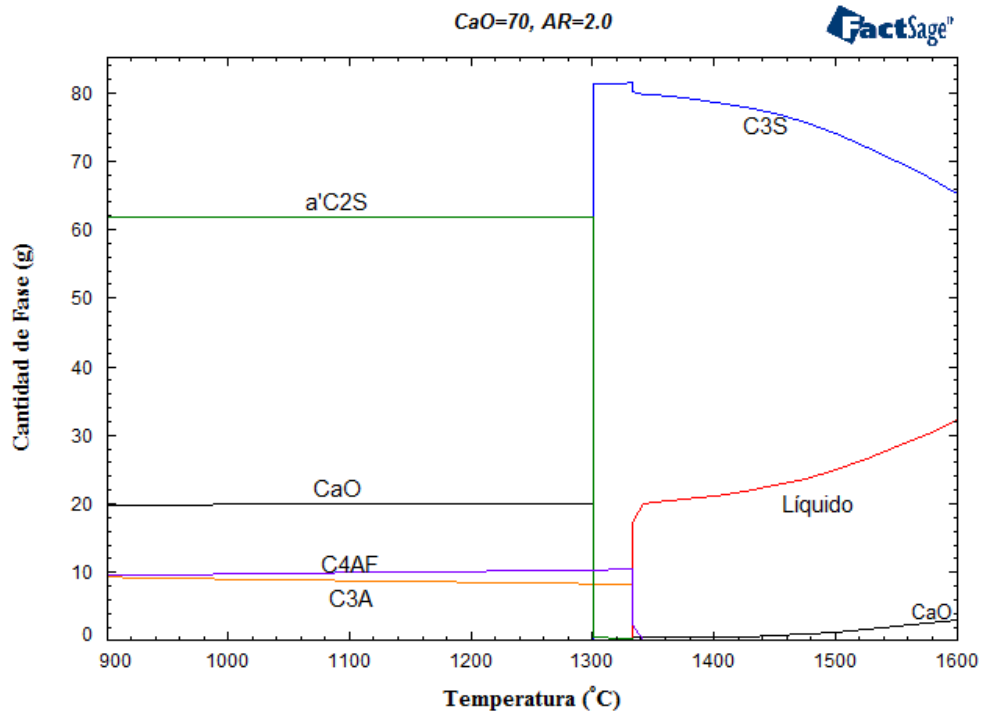
Cantidad de fases vs Temperatura en equilibrio para un mezcla de composición (% p/p) CaO= 69; SiO<sub>2</sub>= 23,23; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>= 6,04; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>= 1,73.



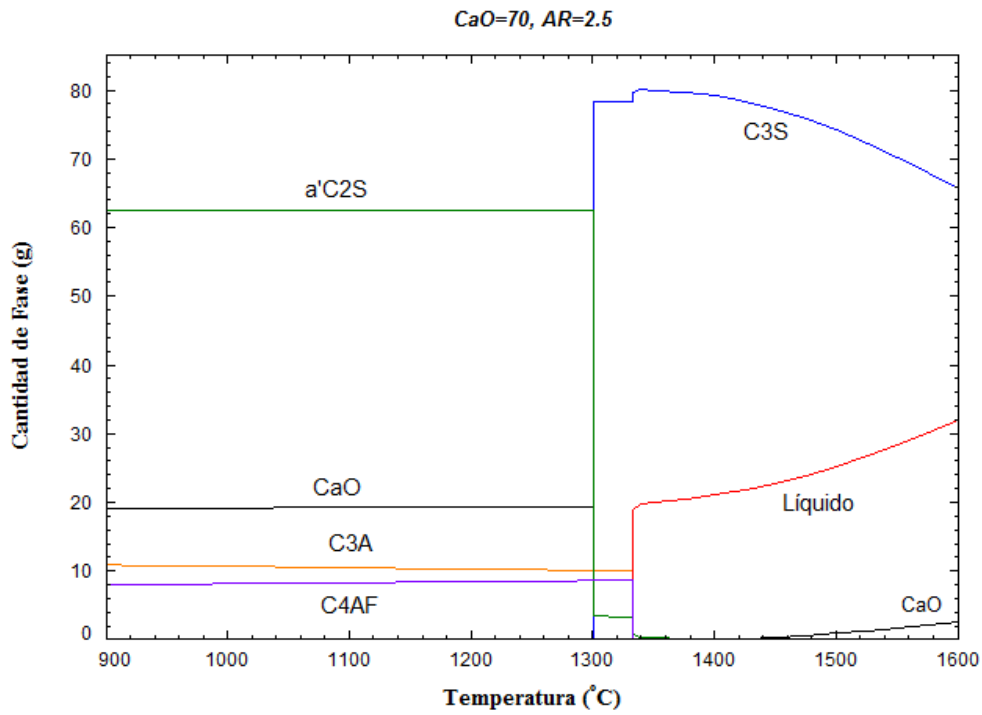
Cantidad de fases vs Temperatura en equilibrio para una mezcla de composición (% p/p) CaO= 69; SiO<sub>2</sub>= 23,38; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>= 6,10; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>= 1,52.



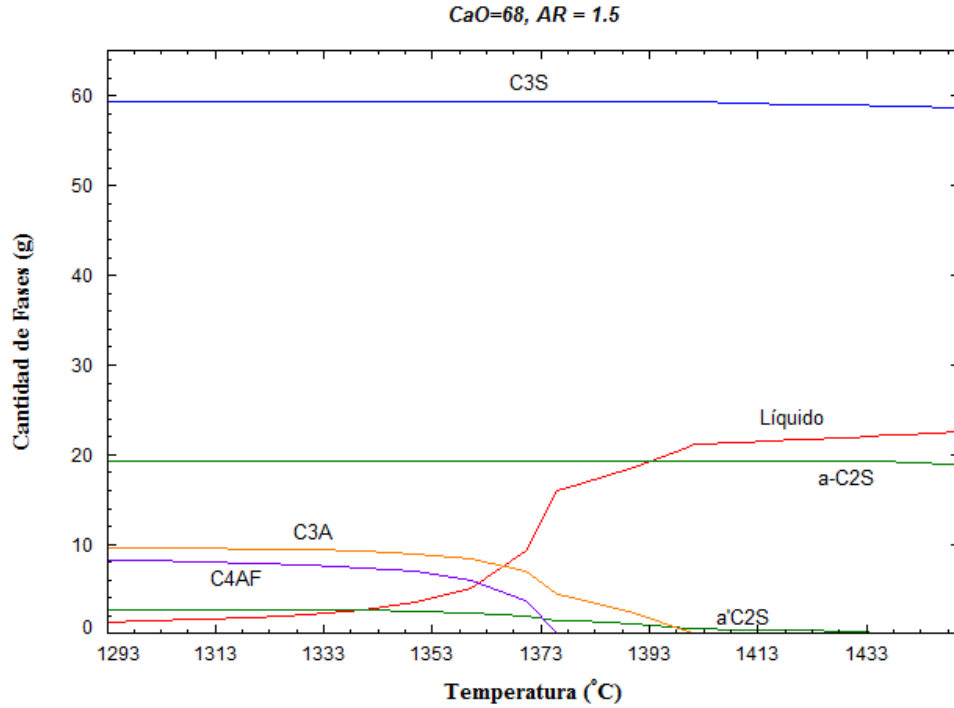
Cantidad de fases vs Temperatura en equilibrio para una mezcla de composición (% p/p) CaO= 70; SiO<sub>2</sub>= 21,16; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>= 5,30; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>= 3,54.



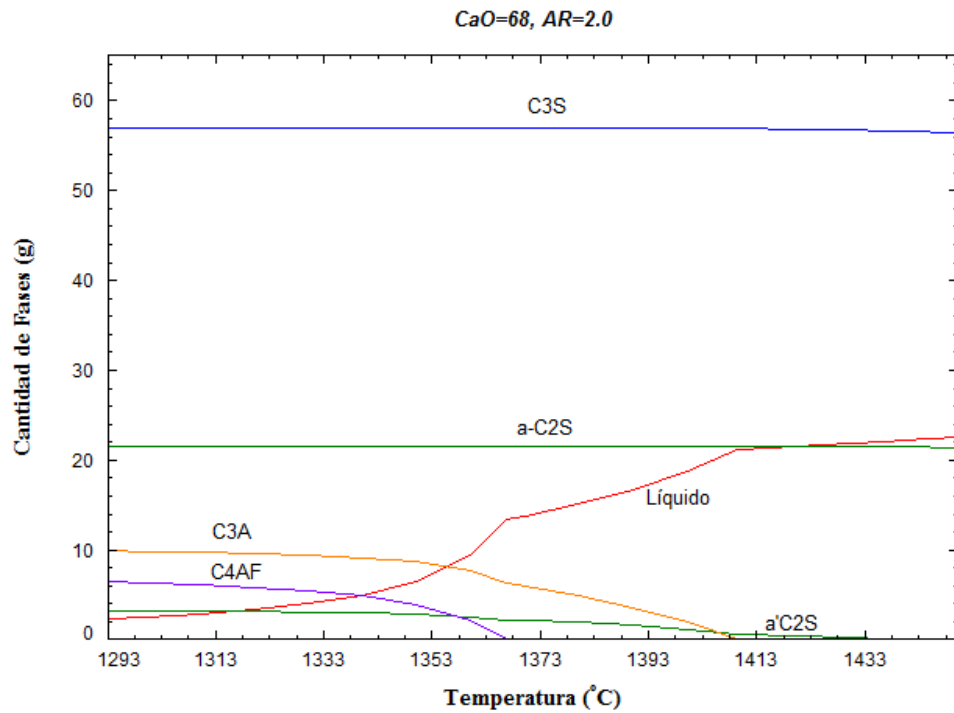
Cantidad de fases vs Temperatura en equilibrio para un mezcla de composición (% p/p) CaO= 70; SiO<sub>2</sub>= 21,50; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>= 5,67; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>= 2,83.



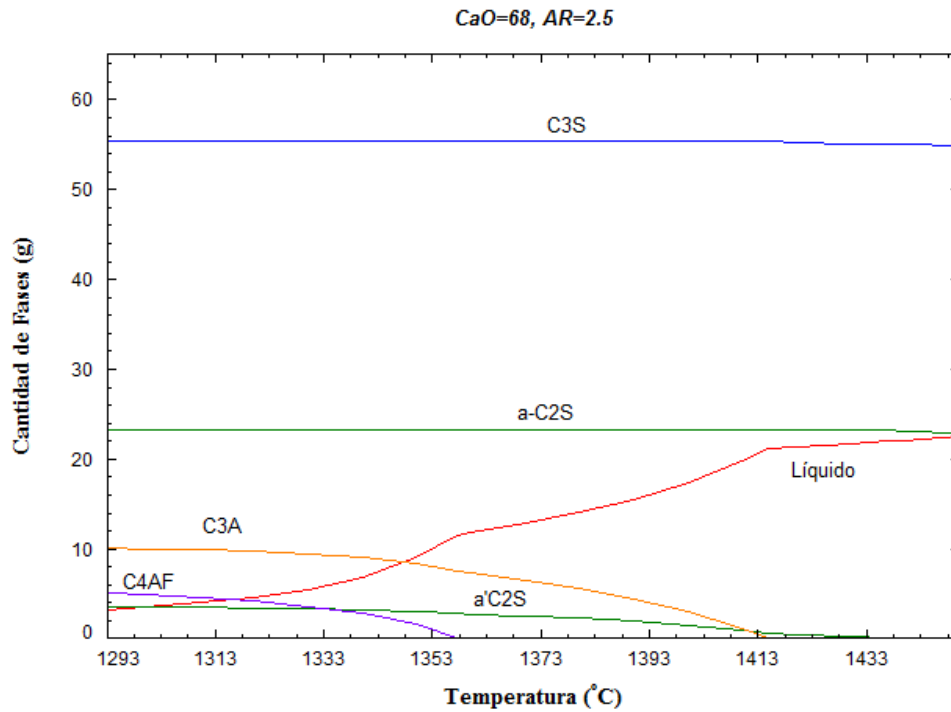
Cantidad de fases vs Temperatura en equilibrio para un mezcla de composición (% p/p) CaO= 70; SiO<sub>2</sub>= 21,73; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>= 5,91; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>= 2,36.



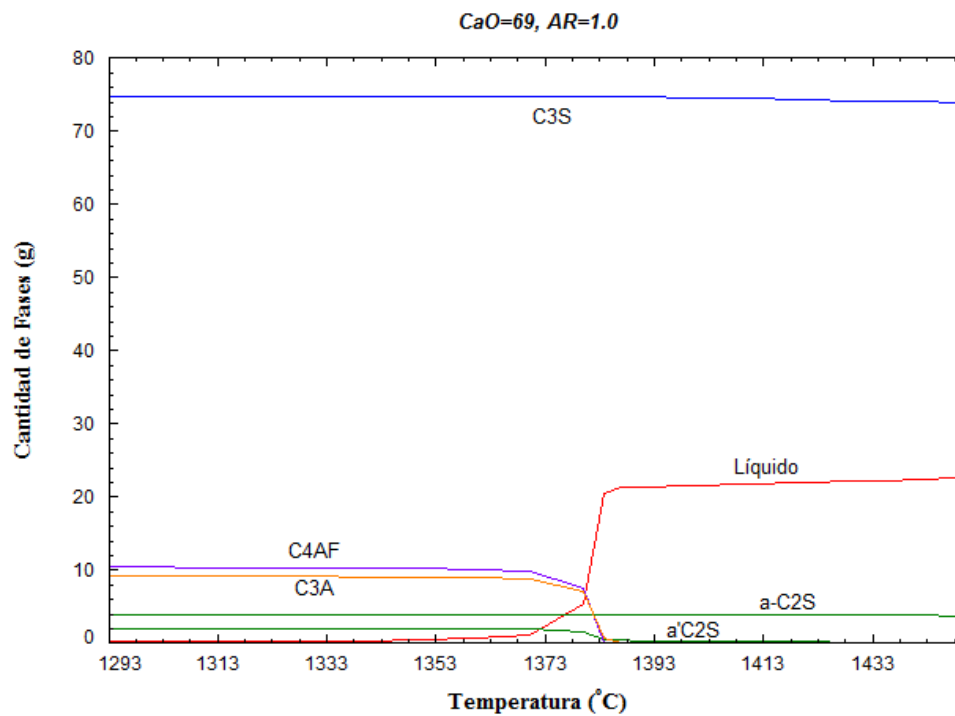
Fases formadas en enfriamiento para un mezcla de composición (% p/p) CaO= 68; SiO<sub>2</sub>= 23,23; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>= 5,26; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>= 3,51 desde una temperatura de 1450 °C



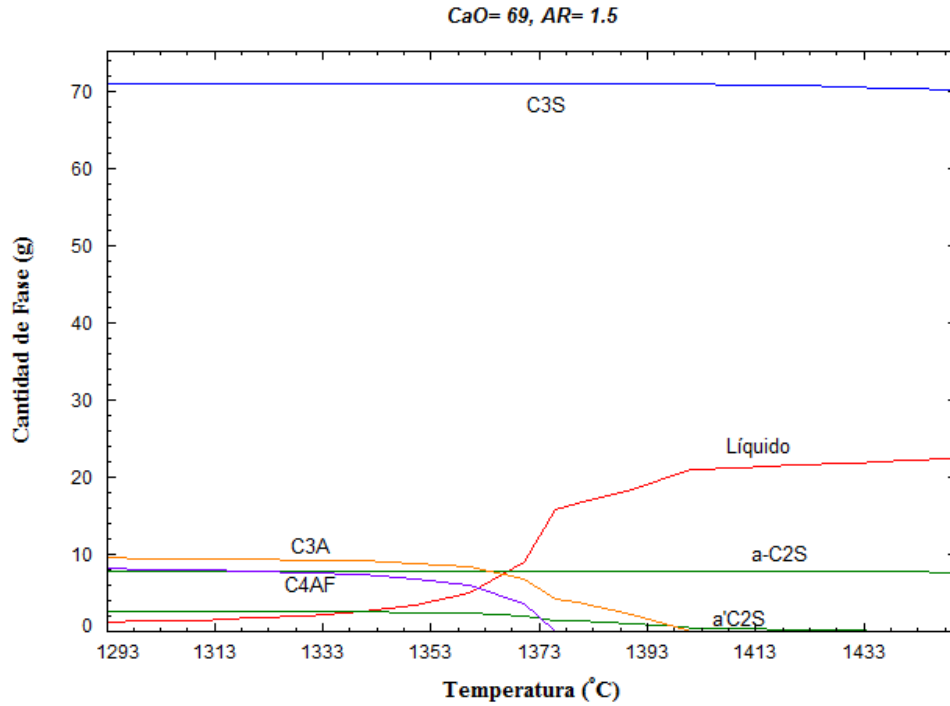
Fases formadas en enfriamiento para un mezcla de composición (% p/p) CaO= 68; SiO<sub>2</sub>= 23,61; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>= 5,59; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>= 2,80 desde una temperatura de 1450 °C



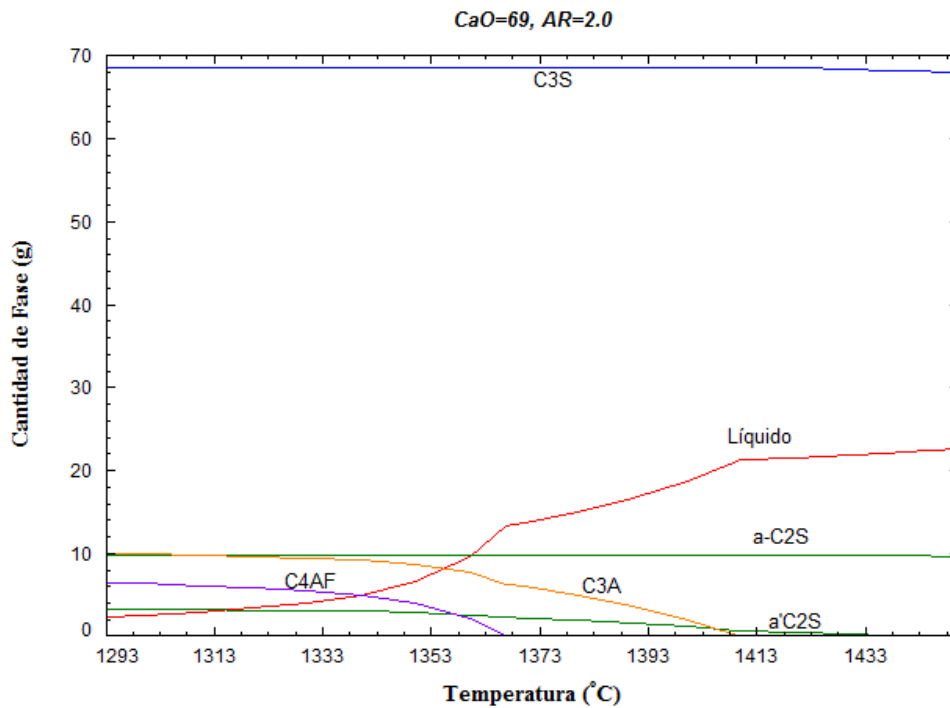
Fases formadas en enfriamiento para un mezcla de composición (% p/p) CaO= 68; SiO<sub>2</sub>= 23,89; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>= 5,79; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>= 2,32 desde una temperatura de 1450°C



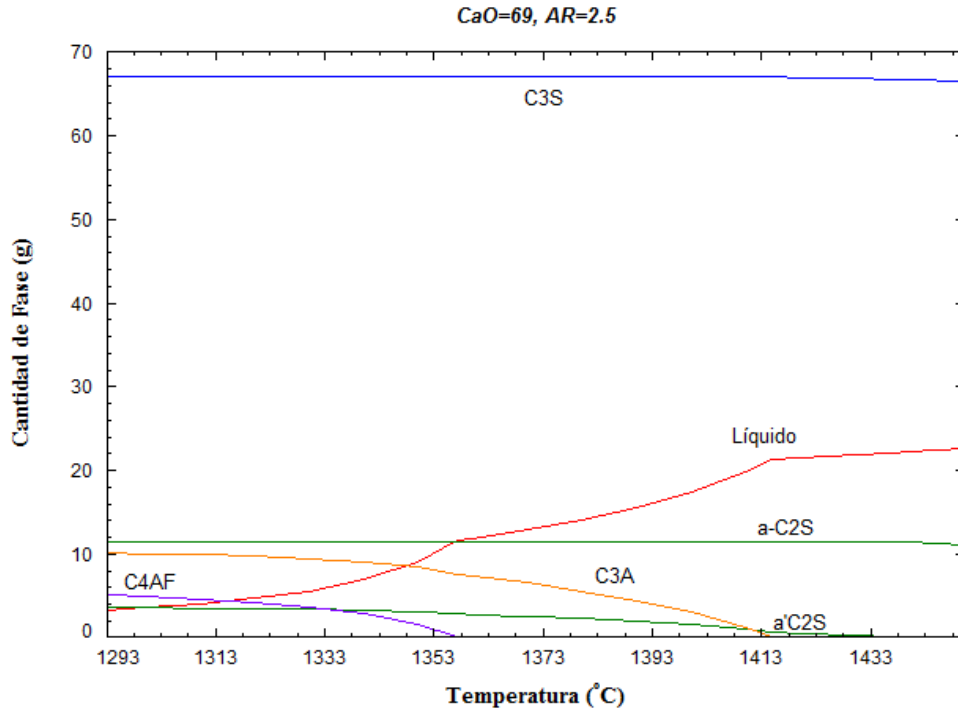
Fases formadas en enfriamiento para un mezcla de composición (% p/p) CaO= 69; SiO<sub>2</sub>= 23,67; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>= 4,67; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>= 4,67 desde una temperatura de 1450 °C



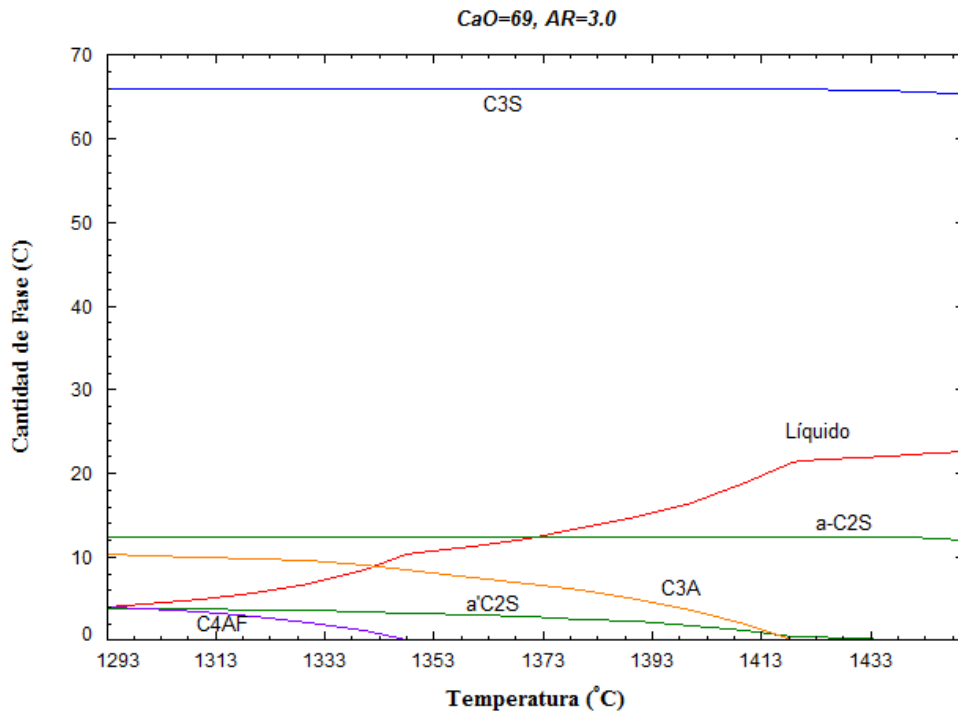
Fases formadas en enfriamiento para un mezcla de composición (% p/p) CaO= 69; SiO<sub>2</sub>= 22,28; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>= 5,23; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>= 3,49 desde una temperatura de 1450 °C



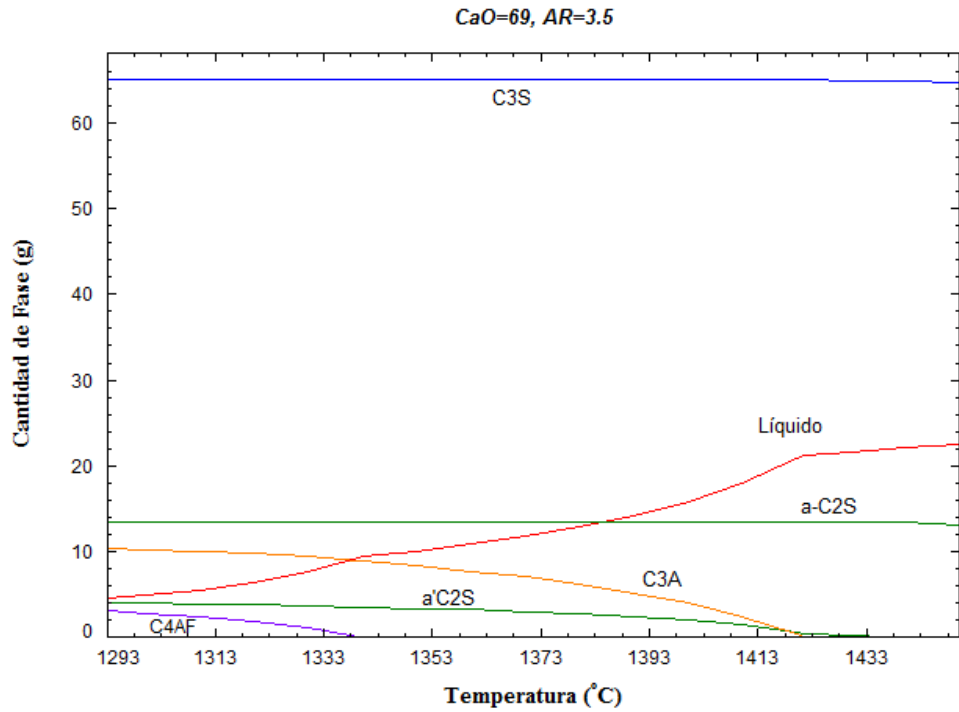
Fases formadas en enfriamiento para un mezcla de composición (% p/p) CaO= 69; SiO<sub>2</sub>= 22,60; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>= 5,60; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>= 2,80 desde una temperatura de 1450 °C



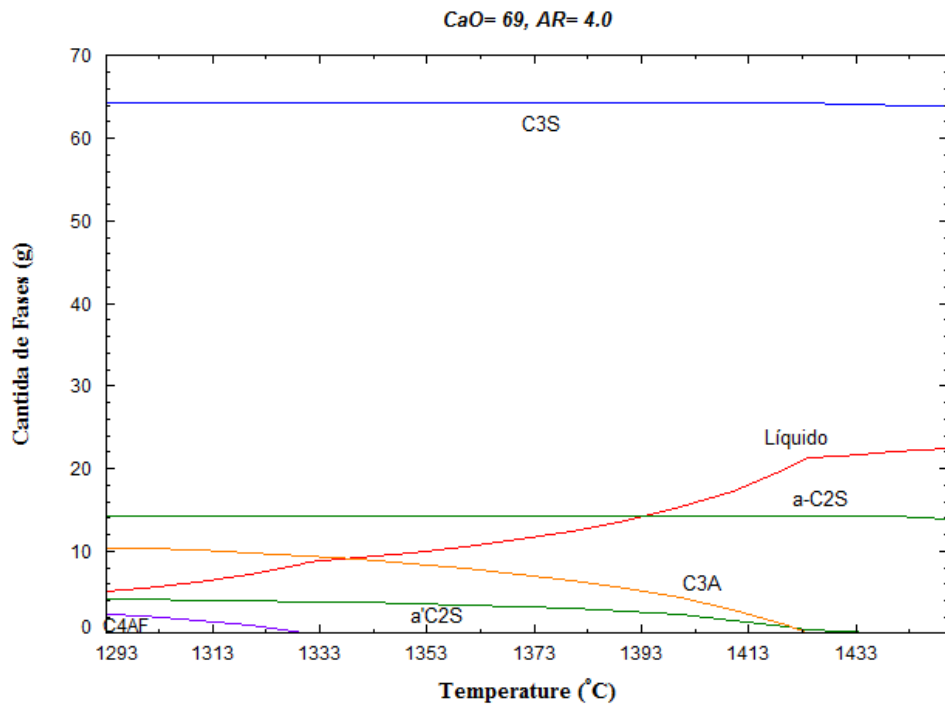
Fases formadas en enfriamiento para un mezcla de composición (% p/p) CaO= 69; SiO<sub>2</sub>= 22,87; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>= 5,81; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>= 2,32 desde una temperatura de 1450 °C



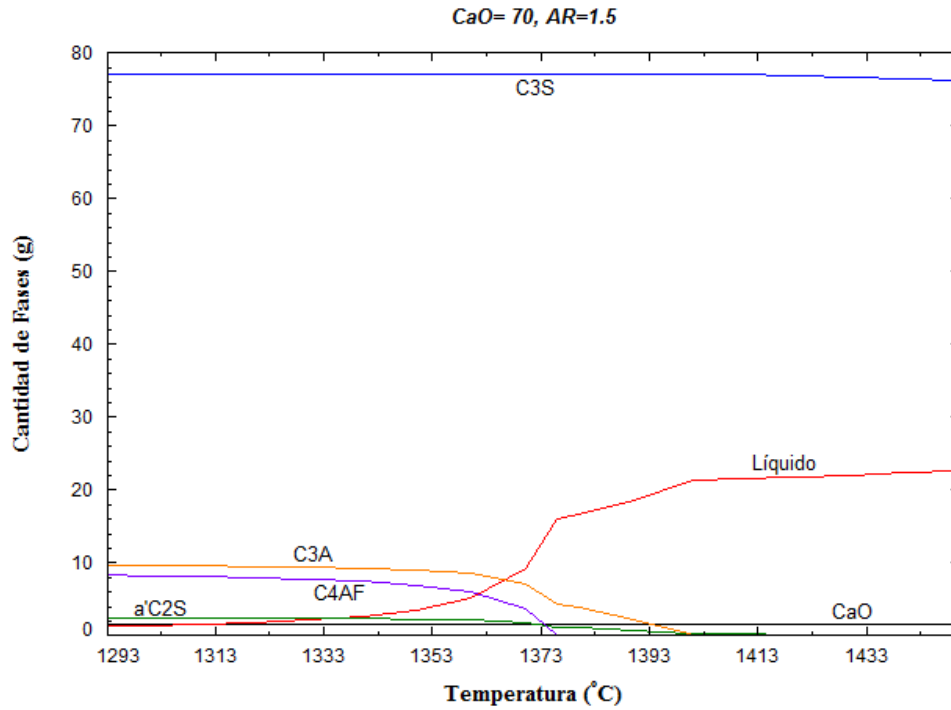
Fases formadas en enfriamiento para un mezcla de composición (% p/p) CaO= 69; SiO<sub>2</sub>= 23,04; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>= 5,97; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>= 1,99 desde una temperatura de 1450 °C



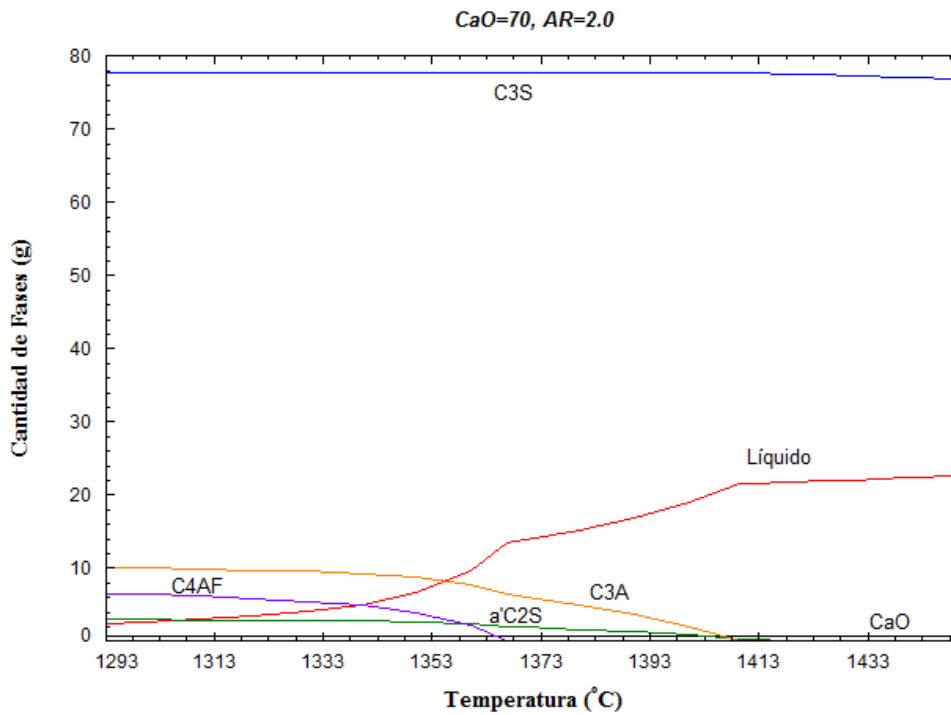
Fases formadas en enfriamiento para un mezcla de composición (% p/p) CaO= 69; SiO<sub>2</sub>= 23,23; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>= 6,04; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>= 1,73 desde una temperatura de 1450 °C



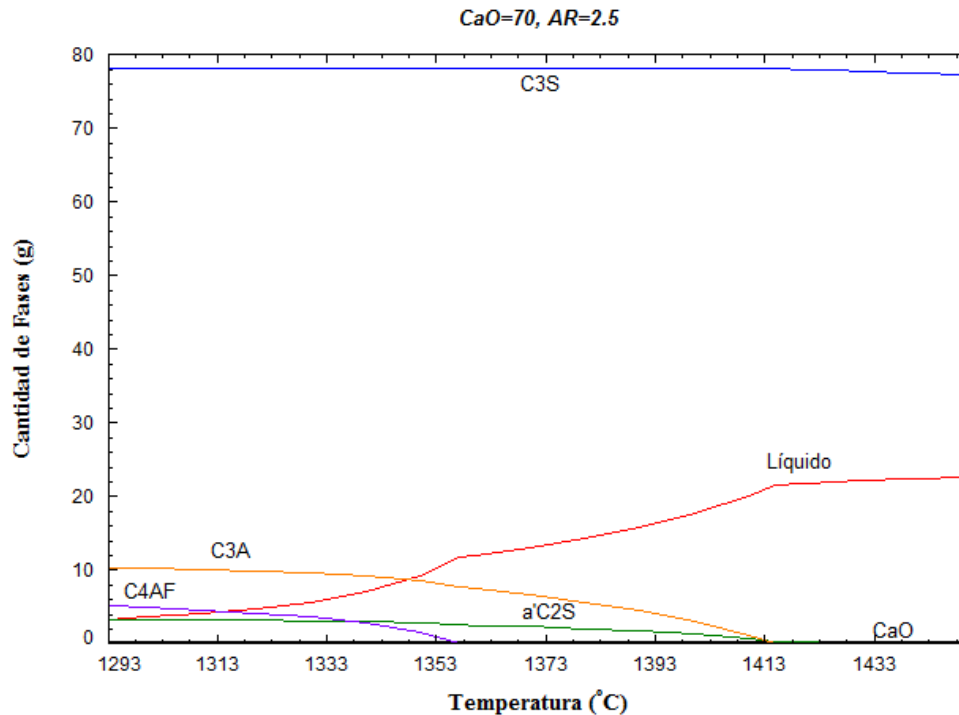
Fases formadas en enfriamiento para un mezcla de composición (% p/p) CaO= 69; SiO<sub>2</sub>= 23,38; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>= 6,10; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>= 1,52 desde una temperatura de 1450 °C



Fases formadas en enfriamiento para un mezcla de composición (% p/p) CaO= 70; SiO<sub>2</sub>= 21,16; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>= 5,30; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>= 3,54 desde una temperatura de 1450 °C



Fases formadas en enfriamiento para un mezcla de composición (% p/p) CaO= 70; SiO<sub>2</sub>= 21,50; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>= 5,67; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>= 2,83 desde una temperatura de 1450 °C



Fases formadas en enfriamiento para un mezcla de composición (% p/p) CaO= 70; SiO<sub>2</sub>= 21,73; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>= 5,91; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>= 2,36 desde una temperatura de 1450 °C

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] E. I. P. P. and C. B. (EIPPCB), “Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Production of Cement, Lime and Magnesium Oxide,” 2013.
- [2] L. Shen, T. Gao, J. Zhao, L. Wang, L. Wang, L. Liu, F. Chen, and J. Xue, “Factory-level measurements on CO<sub>2</sub> emission factors of cement production in China,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 34, pp. 337–349, 2014.
- [3] B. Hokfors, “Phase Chemistry in process models for cement clinker and lime production,” Universitet UMEA, 2014.
- [4] CEMBUREAU - the European Cement Association, ““ BEST AVAILABLE TECHNIQUES ’ FOR THE CEMENT INDUSTRY,” 1999.
- [5] A. Atmaca and R. Yumrutaş, “Analysis of the parameters affecting energy consumption of a rotary kiln in cement industry,” *Appl. Therm. Eng.*, vol. 66, no. 1–2, pp. 435–444, 2014.

- [6] O. Akashi, T. Hanaoka, Y. Matsuoka, and M. Kainuma, "A projection for global CO<sub>2</sub> emissions from the industrial sector through 2030 based on activity level and technology changes," *Energy*, vol. 36, no. 4, pp. 1855–1867, 2011.
- [7] A. K. Chatterjee, "Chemistry and engineering of the clinkerization process — Incremental advances and lack of breakthroughs," *Cem. Concr. Res.*, vol. 41, no. 7, pp. 624–641, Jul. 2011.
- [8] M. Schneider, M. Romer, M. Tschudin, and H. Bolio, "Sustainable cement production—present and future," *Cem. Concr. Res.*, vol. 41, no. 7, pp. 642–650, Jul. 2011.
- [9] S. Telschow, F. Frandsen, K. Theisen, and K. Dam-johansen, "Cement Formation □ A Success Story in a Black Box : High Temperature Phase Formation of Portland Cement Clinker," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 51, pp. 10983–11004, 2012.
- [10] Q. Zhu, "CO<sub>2</sub> abatement in the cement industry," London, 2011.
- [11] H. F. W. Taylor, *Cement Chemistry*. 1997.
- [12] G. Habert, C. Billard, P. Rossi, C. Chen, and N. Roussel, "Cement production technology improvement compared to factor 4 objectives," *Cem. Concr. Res.*, vol. 40, no. 5, pp. 820–826, 2010.
- [13] H. Mikulčić, M. Vujanović, N. Markovska, and R. V. Filkoski, "CO<sub>2</sub> Emission Reduction in the Cement Industry," *Chem. Eng. Trans.*, vol. 35, pp. 703–708, 2013.
- [14] D. De Jager, K. Blok, and P. Riemer, "Emission Reduction of Greenhouse Gases from the Cement Industry," in *Greenhouse Gas Control Technologies*, 2002, pp. 1–11.
- [15] A. Hasanbeigi, L. Price, and E. Lin, "Emerging energy-efficiency and CO<sub>2</sub> emission-reduction technologies for cement and concrete production: A technical review," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 16, no. 8, pp. 6220–6238, 2012.
- [16] M. N. Noirfontaine, S. Tusseau-Nenez, C. Girod-Labianca, and V. Pontikis, "CALPHAD formalism for Portland clinker: thermodynamic models and databases," *J. Mater. Sci.*, vol. 47, no. 3, pp. 1471–1479, Sep. 2011.
- [17] F. Lea, *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*, 4th Editio. Elsevier Science & Technology Books, 2004.
- [18] F. P. Glasser, "Application of the Phase Rule to Cement Chemistry," in *The Use of Phase Diagrams in Metal, Refractory, Ceramic, and Cement Technology: PHASE DIAGRAMS: MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY*, vol. V, Scotland: ACADEMIC PRESS, INC., 1975.
- [19] T. I. Barry and F. P. Glasser, "Calculations of Portland cement clinkering reactions," *Adv. Cem. Res.*, 2000.
- [20] K. Ghanbari Ahari, D. Thompson, B. B. Argent, and J. H. Sharp, "Phase Equilibria Predictions by Computational Calculations on Portland Cement Clinker," *Key Eng. Mater.*, vol. 264–268, pp. 2131–2136, 2004.

- [21] B. Hokfors, M. Eriksson, and E. Vigg, "Modelling the cement process and cement clinker quality," *Adv. Cem. Res.*, pp. 1–8, 2013.
- [22] C. W. Bale, E. Bélisle, P. Chartrand, S. a. Deckerov, G. Eriksson, K. Hack, I.-H. Jung, Y.-B. Kang, J. Melançon, a. D. Pelton, C. Robelin, and S. Petersen, "FactSage thermochemical software and databases---recent developments," *Calphad*, vol. 33, pp. 295–311, 2009.
- [23] P. J. Jackson, "Portland Cement: Classification and Manufacture," in *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*, P. C. Hewlett, Ed. 2004.
- [24] H. G. van Oss and a C. Padovani, "Cement Manufacture and the Environmental, Part 1: Chemistry and Technology," *J. Ind. Ecol.*, vol. 6, no. 1, pp. 89–105(17), 2002.
- [25] D. Herfort, G. K. Moir, V. Johansen, F. Sorrentino, and H. B. Arceo, "The chemistry of Portland cement clinker," *Adv. Cem. Res.*, vol. 22, no. 4, pp. 187–194, Jan. 2010.
- [26] J. a Moya, N. Pardo, and A. Mercier, "Energy Efficiency and CO 2 Emissions : Prospective Scenarios for the Cement Industry," 2010.
- [27] a. Wesselsky and O. M. Jensen, "Synthesis of pure Portland cement phases," *Cem. Concr. Res.*, vol. 39, no. 11, pp. 973–980, 2009.
- [28] G. Eriksson, P. Wu, M. Blandert, and A. D. Pelton, "Critical Evaluation and Optimization of the Thermodynamic Properties and Phase Diagrams of the MnO-SiO<sub>2</sub> and CaO-SiO<sub>2</sub> Systems," *Can. Metall. Quat.*, vol. 33, no. 1, pp. 13–21, 1994.
- [29] G. Eriksson and A. D. Pelton, "Critical Evaluation and Optimization of the Thermodynamic Properties and Phase Diagrams of the CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, and CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> Systems," *Metall. Trans. B*, vol. 24, no. October, pp. 807–816, 1993.
- [30] S. N. Ghosh, Ed., *Advances in cement technology Critical Reviews and Case Studies on Manufacturing, Quality Control, Optimization and Use*, vol. 5, no. 2. Pergamon Press, 1983.
- [31] K. S. Mujumdar, A. Arora, and V. V. Ranade, "Modeling of rotary cement kilns: Applications to reduction in energy consumption," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 45, no. 7, pp. 2315–2330, 2006.
- [32] G. Narsimhan, "Thermal decomposition of calcium carbonate," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 16, no. 1–2, pp. 7–20, 1961.
- [33] T. R. Ingraham and P. Marier, "Kinetic studies on the thermal decomposition of calcium carbonate," *Can. J. Chem. Eng.*, vol. 41, no. 4, pp. 170–173, 1963.
- [34] a. W. D. Hills, "The mechanism of the thermal decomposition of calcium carbonate," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 23, no. 4, pp. 297–320, 1968.
- [35] I. Halikia, L. Zoumpoulakis, E. Christodoulou, and D. Prattis, "Kinetic study of the thermal decomposition of calcium carbonate by isothermal methods of analysis," *Eur. J. Process. Enviromental Prot.*, vol. 1, no. 2, pp. 89–102, 2001.
- [36] F. M. Lea and T. W. Parker, "The Quaternary System CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in Relation to Cement Technology," *Build. Res. Board, Dep. Sci. Ind. Res.*, vol. Technical, p. 52, 1935.

- [37] S. Telschow, "Clinker Burning Kinetics and Mechanism," Technical University of Denmark (DTU), 2012.
- [38] R. H. Bogue, "Calculation of the Compounds in Portland Cement," *Industrial Eng. Chem. Anal. Ed.*, vol. 1, no. 4, pp. 192–197, 1929.
- [39] H. F. W. Taylor, "Modification of the Bogue calculation," *Adv. Cem. Res.*, vol. 2, no. 6, pp. 73–77, 1989.
- [40] Y. A. Chang and W. A. Oates, *Materials Thermodynamics*. WILEY, 2009.
- [41] A. T. Dinsdale, "SGTE DATA FOR PURE ELEMENTS," *CALPHAD*, vol. 15, no. 4, pp. 317–425, 1991.
- [42] B. S. Hans Lukas, Suzana G. Fries, *Computational Thermodynamics The Calphad Method*. Cambridge University Press, 2007.
- [43] N. Saunders and a P. Miodownik, *CALPHAD (Calculation of Phase Diagrams): A Comprehensive Guide: A Comprehensive Guide*, vol. 1. Pergamon Press, 1998.
- [44] J. O. Andersson, T. Helander, L. Hoglund, P. Shi, and B. Sundman, "THERMO-CALC & DICTRA, Computational Tools For Materials Science," *Calphad*, vol. 26, no. 2, pp. 273–312, 2002.
- [45] R. Davies, A. T. Dinsdale, J. A. Gisby, J. A. Robinson, and S. M. Martin, "MTDATA - Thermodynamic and Phase Equilibrium from the National Physical Laboratory Software," *Calphad*, vol. 26, no. 2, pp. 229–271, 2002.
- [46] S. L. Chen, S. Daniel, F. Zhang, Y. A. Chang, X. Yan, F. Xie, R. Schmid-Fetzer, and W. A. Oates, "The PANDAT software Package and its Applications," *Calphad*, vol. 26, no. 2, pp. 175–188, 2002.
- [47] P. Shi and B. Sundman, "Thermo-Calc Software system (Thermodynamic Framework and Data)," Stockholm, 2008.
- [48] Y. A. Chang, S. Chen, F. Zhang, X. Yan, F. Xie, R. Schmid-Fetzer, and W. A. Oates, "Phase diagram calculation: past, present and future," *Prog. Mater. Sci.*, vol. 49, no. 3–4, pp. 313–345, Jan. 2004.
- [49] Z. K. Liu, "First-principles calculations and CALPHAD modeling of thermodynamics," *J. Phase Equilibria Diffus.*, vol. 30, no. 5, pp. 517–534, 2009.
- [50] A. Kroupa, "Modelling of phase diagrams and thermodynamic properties using Calphad method – Development of thermodynamic databases," *Comput. Mater. Sci.*, vol. 66, pp. 3–13, Jan. 2013.
- [51] A. D. Pelton, S. A. Degterov, G. Eriksson, C. Robelin, and Y. Dessureault, "The Modified Quasichemical Model I — Binary Solutions," *Met. Mater. Trans. B*, vol. 31B, no. August, pp. 651–659, 2000.
- [52] A. D. Pelton and P. Chartrand, "The Modified Quasi-Chemical Model: Part II. Multicomponent Solutions," *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 32, no. June, pp. 1355–1360, 2001.

- [53] P. Chartrand and A. D. Pelton, "The modified quasi-chemical model: Part III. Two sublattices," *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 32, no. 6, pp. 1397–1407, 2001.
- [54] A. D. Pelton, P. Chartrand, and G. Eriksson, "The modified quasi-chemical model: Part IV. Two-sublattice quadruplet approximation," *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 32, no. 6, pp. 1409–1416, 2001.
- [55] S. a Decterov, I. Jung, E. Jak, Y. Kang, P. Hayes, a D. Pelton, C. De Recherche, and É. P. De Montréal, "Thermodynamic modelling of the  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-CoO-CrO-Cr}_2\text{O}_3\text{-FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-MgO-MnO-NiO-SiO}_2\text{-S}$  system and applications in ferrous process metallurgy," *VII Int. Conf. Molten Slags Fluxes Salts, South African Inst. Min. Metall. 2004.*, pp. 839–850, 2004.
- [56] E. Jak, S. Degterov, P. C. Hayes, and A. D. Pelton, "Thermodynamic modelling of the system  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CaO-FeO-Fe}_2\text{O}_3$  to predict the flux requirements for coal ash slags," *Fuel*, vol. 77, no. 1–2, pp. 77–84, 1998.
- [57] H. Mao, M. Hillert, M. Selleby, and B. Sundman, "Thermodynamic Assessment of the  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  System," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 308, no. 20722, pp. 298–308, 2006.
- [58] C. W. Bale and A. D. Pelton, "Optimization of Thermodynamic and Phase Diagram Data," *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 14B, pp. 77–83, 1983.
- [59] M. Hillert, "The compound energy formalism," *J. Alloys Compd.*, vol. 320, no. 2, pp. 161–176, 2001.
- [60] A. D. Pelton and M. Blander, "Thermodynamic analysis of ordered liquid solutions by a modified quasichemical approach-Application to silicate slags," *Metall. Trans. B*, vol. 17, no. 4, pp. 805–815, 1986.
- [61] K. Hack, "FactSage Teach," Herzogenrath, 2011.
- [62] P. Waage and C. M. Gulberg, "Studies concerning affinity," *J. Chem. Educ.*, vol. 63, no. 12, p. 1044, 1986.
- [63] G. Eriksson and E. Königsberger, "FactSage and ChemApp: Two tools for the prediction of multiphase chemical equilibria in solutions," *Pure Appl. Chem.*, vol. 80, no. 6, pp. 1293–1302, 2008.
- [64] K. Mohan and F. P. Glasser, "The Thermal Decomposition of  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$  at Temperatures Below  $1250^\circ\text{C}$  I. Pure  $\text{C}_3\text{S}$  and the Influence of Excess  $\text{CaO}$  or  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ," *Cem. Concr. Compos.*, vol. 7, pp. 1–8, 1977.
- [65] R. G. A. and W. F. E., "The ternary system  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ," *Am. J. Sci.*, no. IV.