

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENERGIA

**ANÁLISE ENERGÉTICA DE PLANTAS
DE PRODUÇÃO DE CIMENTO PORTLAND**

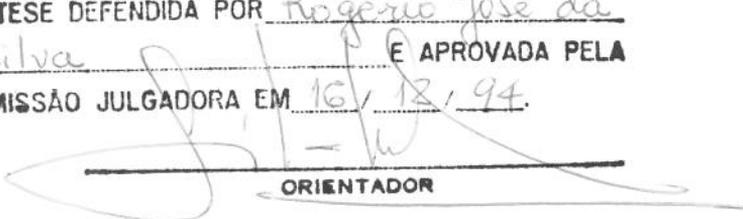
Autor: Rogério José da Silva *n/2138/n.c*

Orientadora: Prof^{ra}. Dr^a. Sílvia Azucena Nebra de Pérez *l.*

Publicação: FEM - 55/94

Trabalho apresentado à Comissão de Pós-Graduação da Faculdade de Engenharia Mecânica, como requisito para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Mecânica.

**ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL
DA TESE DEFENDIDA POR Rogério José da
Silva E APROVADA PELA
COMISSÃO JULGADORA EM 16/12/94.**


ORIENTADOR

Campinas, 16 de Dezembro de 1994.

UNIDADE	BC
N.º CHAMADA	T/UNICAMP
	Sl 38 a
V.	Ex.
TCAMBU BC/	23470
PROC.	433/95
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	02/02/95
N.º CPD	

CM-00065468-8

FICHA CATALOGRAFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA CENTRAL - UNICAMP

Silva, Rogerio Jose da
 Analise energetica de plantas de producao de cimento Portland /
 Si38a Rogerio Jose da Silva. - - Campinas, SP : [s.n.], 1994.

Orientador : Silvia Azucena Nebra de Perez.
 Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas. Faculdade
 de Engenharia Mecanica.

1. Cimento Portland. 2. Fornos. 3. Energia. 4. Poluentes.
 5. Combustiveis. 6. Termodinamica. 7. Processos irreversiveis.
 I. Perez, Silvia Azucena Nebra de. II. Universidade Estadual
 de Campinas. Faculdade de Engenharia Mecanica. III. Titulo.

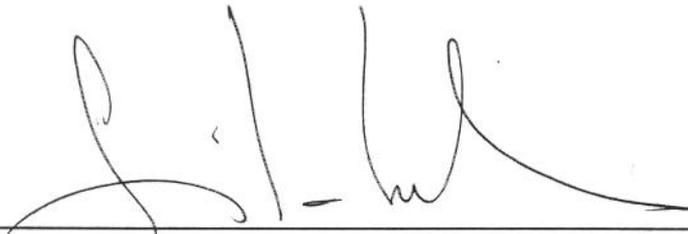
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENERGIA

TESE DE DOUTORADO

**ANÁLISE ENERGÉTICA DE PLANTAS
DE PRODUÇÃO DE CIMENTO PORTLAND**

Autor: **Rogério José da Silva**

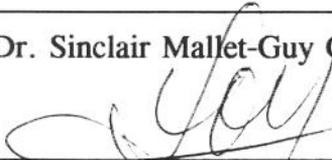
Orientadora: **Prof^{ta}. Dra. Sílvia Azucena Nebra de Perez**



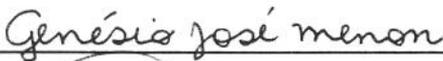
Prof^{ta}. Dra. Sílvia Azucena Nebra de Perez, Presidente



Prof. Dr. Sinclair Mallet-Guy Guerra



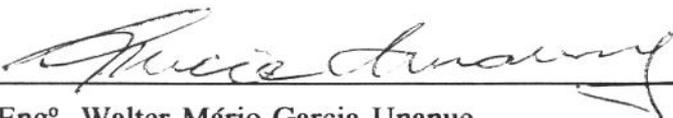
Prof. Dr. Sílvio de Oliveira Júnior



Prof. Dr. Genésio José Menon



Prof. Dr. Sebastião Varella



Eng.º. Walter Mário Garcia Unanue

Membro Convidado do Setor Produtivo

Campinas, 16 de Dezembro de 1994.

SILVA, ROGÉRIO JOSÉ DA (1994). "Análise Energética de Plantas de Produção de Cimento Portland." Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Campinas-SP, Brasil.

RESUMO

Este trabalho apresenta uma análise energética dos processos de fabricação de cimento Portland, tendo como base a avaliação de eficiência pela 2ª Lei da Termodinâmica, em que são aplicados os conceitos de Eficiência Racional e Análise Termoeconômica. No trabalho são discutidas as principais características das matérias-primas utilizadas e as reações de seus compostos na fabricação do clínquer, principal constituinte do cimento Portland, bem como dos combustíveis, que afetam o consumo de energia do processo. As características dos quatro principais processos de fabricação de cimento, quanto à forma de preparação das matérias-primas, consumo específico de calor, e consumo de energia elétrica também são discutidas, obtendo-se subsídios para a análise de eficiência energética. Como resultados são apresentadas as comparações entre as eficiências exergéticas dos processos: de via úmida, de via semi-seca em Fornos Lepol, de via seca em forno com preaquecedor de ciclones, e de via seca em forno com precalcificador e preaquecedor. Também são apresentados os resultados da análise termoeconômica para os mesmos processos, em que se compara eficiência exergética, custo exergético unitário, custo da energia por quilograma de cimento produzido, etc. Por fim são comparadas as emissões de poluentes de cada processo, bem como discutidas as formas de atenuação em cada um deles.

Palavras-chave: 1. Cimento Portland. 2. Fornos. 3. Energia. 4. Poluentes
5. Combustíveis 6. Termodinâmica. 7. Processos Irreversíveis.

SILVA, ROGÉRIO JOSÉ DA (1994). "Energetic Analysis of Production Plants of Portland Cement." PhD Thesis, Universidade Estadual de Campinas, Faculty of Mechanical Engineering, Campinas-SP, Brasil.

ABSTRACT

This work presents an energetic analysis of the production processes of Portland Cement, based in the evaluation of the efficiency through the second law of thermodynamics and the concepts of rational efficiency and thermoeconomy. The characteristics of the raw materials, the reactions of their compounds in the clinker manufacturing, and the fuels used are discussed, pointing their relations with the energy consumption in the process. The characteristics of the four main manufacturing processes are discussed, taking into account the preparation of the raw materials, the specific heat and electric energy consumption, getting informations for the energetic efficiency analysis. Results are presented about the exergetic efficiency of the four processes: wet and semi-wet kilns, Lepol kiln, dry process with cyclone preheater and precalciner. The results of the thermoeconomic analysis are presented for the same processes; the exergetic efficiency, the unit exergetic cost, the energetic cost of production, etc. The emissions of the pollutants in each process are shown and the ways of diminishing them are discussed.

Key words: 1. Portland Cement. 2. Kilns. 3. Energy. 4. Pollutants. 5. Fuels.
6. Thermodynamics. 7. Irreversible processes.

Dedico este trabalho:

à minha adorável esposa Aparecida;

à D. Geralda, Eduardo (in memoriam);

aos meus pais, José Antônio e Berenice;

aos meus familiares, incansáveis incentivadores.

Agradecimentos

Muitos foram aqueles que contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho, sejam atuando diretamente, dando apoio administrativo, ou incentivando nas horas mais difíceis, a todos os meus sinceros agradecimentos. Em especial quero registrar aqui meus agradecimentos:

- À Prof^{ta}. Sílvia Azucena Nebra de Perez, pelo ensino, valioso apoio, dedicação e profissionalismo;
- À minha esposa Aparecida C. Silva, por suportar a distância e ser o braço forte em qualquer ocasião;
- Aos meus amigos Carlos Barreira Martinez, José Antonio Perrela Ballestieri e Luciano F. dos Santos Rossi, pelas muitas horas de estudos e discussão;
- Ao Rev. Dewel Lomônaco Braga, pelo trabalho de revisão;
- Aos funcionários da FEM-UNICAMP: Neuza, Rodrigues, Denise e Vera;
- Aos funcionários da EFEI: Neuzinha, Maria Helena, Plínio, Terezinha, Messias, Sebastião Augusto, Sônia, Rita, Cristina, Sueli, Luciara, Maria Auta, Wanderley, Sebastião Donizete e Ademar;
- Ao Dr. Walter Mário Garcia Unanuê, Gerente Industrial da Cia de Cimento Portland Paraíso, e demais funcionários da Fábrica Barroso, pelo constante apoio no desenvolvimento de trabalhos de pesquisa.
- Aos professores e colegas do curso no Departamento de Energia, pelo auxílio e cordialidade.

Meu sincero muito obrigado a todos.

ÍNDICE

Lista de Figuras	4
Lista de Tabelas	6
Lista de Variáveis	9
INTRODUÇÃO	1
1 - HISTÓRICO DA TECNOLOGIA DE FABRICAÇÃO DE CIMENTO.....	4
1.1 - ANTECEDENTES DOS MATERIAIS DE CIMENTAÇÃO.....	4
1.2 - O ADVENTO DO CIMENTO PORTLAND.....	7
1.3 - PROCESSOS DE FABRICAÇÃO DE CIMENTO PORTLAND.....	10
1.3.1 - O Forno Rotativo.....	11
1.3.2 - O Forno Lepol.....	14
1.3.3 - O Preaquecedor de Ciclones de Quatro Estágios.....	14
1.4 - O DESENVOLVIMENTO DO SETOR CIMENTEIRO.....	18
2 - CARACTERÍSTICAS DO CIMENTO E DOS PROCESSOS DE FABRICAÇÃO.....	19
2.1 - GENERALIDADES.....	19
2.2 - TIPOS DE CIMENTO.....	20
2.2.1 - Reações de Formação do Clínquer.....	20
2.2.2 - Módulos de Controle da Mistura.....	23
2.2.3 - Composição Típica dos Cimentos.....	27
2.2.4 - Tipos de Cimentos Fabricados no Brasil.....	30
2.2.4.1 - Cimento Portland Comum.....	31
2.2.4.2 - Cimento Portland Composto.....	31
2.2.4.3 - Cimento Portland de Alto-Forno.....	31
2.2.4.4 - Cimento Portland Pozolânico.....	32
2.2.4.5 - Cimento Portland de Alta Resistência Inicial.....	33
2.2.4.6 - Cimento Portland Resistente aos Sulfatos.....	33
2.2.5 - Características Físico-Químicas e Mecânicas dos Cimentos.....	34
2.2.5.1 - Índices Químicos.....	34
2.2.5.2 - Índices Físicos.....	35
2.3 - PROCESSOS DE FABRICAÇÃO DE CIMENTO.....	39
2.3.1 - Preparação das Matérias-Primas.....	39
2.3.2 - Processo de Via Úmida.....	44
2.3.3 - Processo Semi-Úmido.....	45
2.3.4 - Processo Semi-seco.....	45
2.3.5 - O Processo de Via Seca.....	45
2.3.6 - Processo de Fabricação em Fornos Verticais.....	48
2.3.7 - Consumo Típico de Energia nos Processos.....	48
2.3.8 - Processo de Fabricação do Cimento.....	50
3 - A UTILIZAÇÃO DE ENERGIA NO SETOR CIMENTEIRO.....	54
3.1 - A PRODUÇÃO MUNDIAL DE CIMENTO.....	54
3.2 - TIPOS DE PROCESSOS UTILIZADOS NA FABRICAÇÃO DE CIMENTO.....	57
3.2.1 - Produção de Cimento nos Estados Unidos da América.....	61
3.2.2 - Produção de Cimento no Japão.....	62
3.2.3 - Produção de Cimento na Ex-URSS.....	63
3.2.4 - Produção de Cimento em Alguns Países da Europa.....	64
3.2.4.1 - Polônia.....	64
3.2.4.2 - Alemanha.....	65
3.2.4.3 - França.....	66

3.2.4.4 - Itália.....	67
3.2.5 - Produção de Cimento no Brasil.....	67
3.3 - DESENVOLVIMENTOS NA TECNOLOGIA DE PRODUÇÃO DE CLÍNQUER.....	69
3.3.1 - Desenvolvimento da Tecnologia de Construção de Precalcinadores.....	70
3.3.2 - Preaquecedores de 5 e 6 Estágios.....	74
3.3.3 - Queimadores.....	76
3.3.4 - O Uso de Minerais na Redução do Consumo Específico de Calor.....	76
3.3.5 - Resfriadores de Clínquer.....	78
3.3.6 - Cimentos Compostos.....	79
4 - A UTILIZAÇÃO DE COMBUSTÍVEIS NA PRODUÇÃO DE CIMENTO.....	81
4.1 - OS COMBUSTÍVEIS TRADICIONAIS UTILIZADOS.....	82
4.1.1 - Óleo Combustível.....	85
4.1.2 - Carvão Mineral.....	87
4.1.2.1 - Propriedades que Influenciam o Uso de Carvão Mineral.....	87
4.1.2.1.1 - Teor de cinzas.....	87
4.1.2.1.2 - Elementos Voláteis.....	88
4.1.2.2 - Influências das Cinzas do Carvão no Processo.....	89
4.1.3 - Gás Natural.....	91
4.2 - COMBUSTÍVEIS ALTERNATIVOS.....	92
4.2.1 - Combustíveis de Alto Lastro.....	93
4.2.2 - Carvão Vegetal e Moinha de Carvão Vegetal.....	94
4.2.3 - Pneus Usados.....	95
4.2.4 - Combustível Derivado de Lixo Urbano e Doméstico.....	97
4.2.5 - Resíduos Agrícolas.....	99
4.2.6 - Coque de Petróleo.....	100
4.3 - RESÍDUOS PERIGOSOS.....	102
4.3.1 - A Tecnologia de Co-Processamento.....	102
4.3.2 - Classificação dos Resíduos Perigosos.....	104
4.3.3 - Características de Alguns Resíduos Selecionados.....	107
4.3.4 - Metais Pesados.....	108
5 - ANÁLISE EXERGÉTICA DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DO CLÍNQUER.....	111
5.1 - EFICIÊNCIA TÉRMICA CALCULADA PELA 1ª LEI DA TERMODINÂMICA.....	111
5.2 - DEFINIÇÃO DA EFICIÊNCIA RACIONAL.....	114
5.3 - DADOS UTILIZADOS NO CÁLCULO DA EFICIÊNCIA EXERGÉTICA.....	116
5.4 - ANÁLISE DE UM SIST. DE PRODUÇÃO DE CLÍNQUER POR VIA ÚMIDA.....	118
5.5 - ANÁLISE DE UM SIST. DE PRODUÇÃO DE CLÍNQUER EM FORNO LEPOL.....	125
5.6 - ANÁLISE DE UM SIST. DE PRODUÇÃO DE CLÍNQUER COM FORNO ROTATIVO DE VIA SECA COM PRAQUECEDOR DE 4 ESTÁGIOS.....	131
5.7 - ANÁLISE DE UM SIST. DE PRODUÇÃO DE CLÍNQUER COM FORNO ROTATIVO DE VIA SECA COM PRECALCINADOR E PRAQUECEDOR DE QUATRO ESTÁGIOS.....	137
5.8 - COMPARAÇÃO DE RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	144
6 - ANÁLISE TERMOECONÔMICA DOS PROCESSOS DE PRODUÇÃO DE CIMENTO.....	148
6.1 - TEORIA TERMOECONÔMICA.....	148
6.1.1 - Matriz de Incidência e Definição de F, P e L.....	151
6.1.2 - Regra de Atribuição de Custos.....	153
6.1.3 - Custos Exergoeconômicos.....	157
6.2 - CÁLCULO DO CONSUMO DE ENERGIA ELÉTRICA NOS PROCESSOS.....	158
6.3 - ANÁLISE TERMOECONÔMICA DO PROCESSO DE VIA ÚMIDA.....	161
6.4 - ANÁLISE TERMOECONÔMICA DO PROCESSO COM FORNO LEPOL.....	167

6.5 - ANÁLISE TERMOCÔNOMICA DO FORNO COM PREAQUECEDOR DE QUATRO ESTÁGIOS.....	174
6.6 - ANÁLISE TERMOCÔNOMICA DE FORNO COM PRECALCINADOR E PREAQUECEDOR DE QUATRO ESTÁGIOS.....	180
6.7 - DISCUSSÃO E COMPARAÇÃO DE RESULTADOS.....	187
7 - FORMAÇÃO E CONTROLE DE POLUENTES NO PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE CIMENTO PORTLAND INDÚSTRIA CIMENTEIRA.....	193
7.1 - FORMAÇÃO E CONTROLE DAS EMISSÕES DE SO _x	193
7.1.1 - Processo Úmido em Forno Longo.....	197
7.1.2 - Processo Seco - Forno com Preaquecedor de Ciclone.....	197
7.1.3 - Processo Seco - Forno com Precalcinador e Preaquecedor.....	198
7.1.4 - Limites para as emissões de SO _x	199
7.2 - FORMAÇÃO E CONTROLE DAS EMISSÕES DE NO _x	199
7.2.1 - Fornos sem Queima Secundária de Combustíveis.....	201
7.2.2 - Forno com Sistema de Precalcinação - Queima Secundária.....	201
7.2.3 - Limites para as emissões de NO _x	202
7.3 - FORMAÇÃO DE CO ₂	203
7.4 - EQUILÍBRIO QUÍMICO E CINÉTICA DAS REAÇÕES.....	204
7.4.1 - Formação dos Sulfatos Alcalinos e de Cálcio.....	207
7.4.2 - Reações com Compostos Clorados.....	209
7.4.3 - Eficiência de Destruição e Remoção de Resíduos Perigosos.....	212
7.4.4 - Limites de Emissões para Metais Pesados, Produtos de Combustão Incompleta e Ácido Clorídrico.....	214
7.5 - LIMITES DE UTILIZAÇÃO DE COMBUSTÍVEIS SECUNDÁRIOS.....	215
7.5.1 - Controle do Processo de Moagem do Cru.....	216
7.5.2 - Controle da Mistura.....	217
7.5.3 - Otimização da Mistura Utilizando Programação Linear.....	218
7.5.4 - O Modelo de Otimização.....	219
CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	223
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	227

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 - Pont du Gard. Ponte e aqueduto perto de Nimes, ao sul da França, construído pelos romanos dentro do primeiro século da era Cristã.....	7
Figura 1.2 - Fábrica de Cimento Giant Portland Cement Company, dotada de fornos verticais, construída no Estado da Pensilvânia nos Estados Unidos.....	11
Figura 1.3 - Esquema do forno rotativo para fabricação de cimento patenteado por Frederick Ransome.....	13
Figura 1.4 - Esquema de um Forno Lepol com circulação de gases singular e dupla.....	15
Figura 1.5 - Patente sobre o preaquecedor de quatro estágios, concedida a M. Vogel-Jorgensen.....	16
Figura 1.6 - Esquemas descritivos da patente de M. Vogel-Jorgensen do preaquecedor de ciclones de quatro estágios.....	16
Figura 2.1 - Temperatura de clínquerização em função do Módulo de Sílica.....	25
Figura 2.2 - Temperatura de clínquerização em função do Módulo de Alumina.....	25
Figura 2.3 - Teor de Cal Livre em Função da Finura do clínquer e da Temperatura de Clinquerização.....	26
Figura 2.4 - Variação do Calor Teórico de Formação do Clínquer com o Fator de Saturação de Cal (FSC).....	27
Figura 2.5 - Esquemas das etapas de extração de calcário e argila.....	39
Figura 2.6 - Britador de Mandíbulas com Placas Côncavas-Convexas.....	40
Figura 2.7 - Britador de Martelos de Dois Rotores.....	40
Figura 2.8 - Sistema de Pré-homogeneização da Argila no Descarregamento em Grandes Depósitos.....	41
Figura 2.9 - Esquema do Processo de Retirada de Argila e Calcário dos Depósitos com Pré-homogeneização.....	42
Figura 2.10 - Esquema de uma instalação de moagem de via seca, com separador de partículas.....	42
Figura 2.11 - Esquema de um moinho de bolas, para moagem de cru.....	43
Figura 2.12 - Esquema de um turbo-separador a ar.....	43
Figura 2.13 - Esquema de um forno de via úmida de produção de clínquer.....	44
Figura 2.14 - Esquema de uma instalação de um forno rotativo com preaquecedor de 4 estágios.....	46
Figura 2.15 - Esquema de uma instalação de um forno rotativo com precalcinador e resfriador de grelhas.....	47
Figura 2.16 - Principais componentes do cimento Portland comum e suas adições ativas.....	51
Figura 2.17 - Curva da relação de consumo de energia elétrica versus a granulometria do cimento.....	51
Figura 2.18 - Relação entre superfície específica e tamanho do grão de cimento.....	52
Figura 2.19 - Curso da resistência à compressão das distintas frações granulométricas do cimento...	52
Figura 3.1 - Produção Mundial de Cimento em 1990, segundo os continentes.....	55
Figura 3.2 - Utilização dos vários tipos de processos de produção de clínquer no Brasil e na União Européia.....	68
Figura 3.3 - Diagrama do princípio da precalcinação.....	72
Figura 3.4 - Tipos de Precalcinadores: a) Instalação com Precalcinador PREPOL AS-LC; b) Sistema com Precalcinador SF-IHI.....	73
Figura 3.5 - Sistema com Precalcinadores de Preaquecedores: a) de cinco estágios; b) de 6 estágios.....	75
Figura 3.6 - Variação do consumo específico de calor pela alteração da porcentagem de combustível queimado no precalcinador para instalações com 4, 5, e 6 estágios, com e sem ar terciário.....	75
Figura 3.7 - Esquema em corte de um queimador de múltiplas vias PYRO-JET.....	77

Figura 5.1 - Esquema de uma instalação de via úmida com produção de 735 t/d.....	123
Figura 5.2 - Exergia da corrente dos sólidos e de gases no forno rotativo de via úmida e no resfriador de clínquer.....	124
Figura 5.3 - Diagrama de Grassmann do processo de via úmida.....	124
Figura 5.4 - Esquema de instalação com forno Lepol - produção de 456 t/d.....	129
Figura 5.5 - Exergia da corrente de sólidos e de gases no forno Lepol.....	129
Figura 5.6 - Diagrama de Grassmann do processo de produção em forno Lepol.....	130
Figura 5.7 - Esquema da instalação de via seca com forno rotativo e preaquecedor de 4 estágios.....	134
Figura 5.8 - Resultados dos cálculos de exergia e entalpia para uma instalação de forno rotativo de via seca com preaquecedor de 4 estágios.....	135
Figura 5.9 - Diagrama de Grassmann do processo com forno rotativo dotado de preaquecedor de ciclones.....	136
Figura 5.10 - Esquema da instalação de via seca com forno rotativo, precalcinador e preaquecedor de 4 estágios.....	138
Figura 5.11 - Resultados do cálculo da exergia e entalpia para a instalação de via seca com forno rotativo, precalcinador e preaquecedor de 4 estágios.....	142
Figura 5.12 - Diagrama de Grassmann para o forno dotado de precalcinador e preaquecedor de 4 estágios.....	143
Figura 6.1 - Esquema de um sistema energético genérico.....	151
Figura 6.2 - Esquema da estrutura física de operação numa fábrica de cimento Portland de via úmida.....	163
Figura 6.3 - Esquema representativo dos fluxos de exergia numa fábrica de cimento com forno Lepol.....	170
Figura 6.4 - Esquema representativo dos fluxos de exergia numa fábrica de cimento com forno rotativo dotado de preaquecedor de ciclones de 4 estágios.....	176
Figura 6.5 - Esquema representativo dos fluxos de exergia numa fábrica de cimento com forno rotativo dotado de precalcinador e preaquecedor de ciclones de 4 estágios.....	182
Figura 6.6 - Variação do custo energético de produção em função da variação do custo do combustível até 15%.....	189
Figura 7.1 - Variação da Energia Livre de Gibbs para a Equação (7.8).....	195
Figura 7.2 - Nível de absorção de SO ₂ em 3 diferentes instalações com precalcinadores.....	198
Figura 7.3 - Formação de NO no forno rotativo com o uso de diferentes combustíveis em função da temperatura de chama.....	200
Figura 7.4 - Variação das emissões de NO num forno rotativo com precalcinador e by-pass de 20% dos gases.....	202
Figura 7.5 - Emissões de CO ₂ nos processos de via úmida, via seca com preaquecedor de ciclones e de via seca com preaquecedor, para três diferentes tipos de combustíveis.....	203
Figura 7.6 - Variação da Energia Livre de Gibbs para as reações de formação dos sulfatos alcalinos e sulfato de cálcio.....	208
Figura 7.7 - Variação do Grau de Avanço das reações de formação dos sulfatos alcalinos e do sulfato de cálcio.....	208
Figura 7.8 - Formação de HCl em função da temperatura.....	211
Figura 7.9 - Variação do tempo de permanência de alguns compostos perigosos para eficiências de destruição de 99,9% e 99,99%.....	213
Figura 7.10 - Variação do tempo de permanência de alguns compostos perigosos para eficiências de destruição de 99,9% e 99,99%.....	214

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Reações de formação dos principais compostos do clínquer.....	21
Tabela 2.2 - Temperatura de reação dos compostos do clínquer.....	22
Tabela 2.3 - Calor de reação dos compostos de formação do clínquer.....	23
Tabela 2.4 - Composição típica dos compostos do clínquer.....	28
Tabela 2.5 - Composição típica para cimento Portland segundo a ASTM.....	29
Tabela 2.6 - Classe de resistência dos vários tipos de cimento.....	37
Tabela 2.7 - Teores dos componentes dos cimentos.....	37
Tabela 2.8 - Características físicas e mecânicas.....	38
Tabela 2.9 - Limites máximos de componentes químicos.....	38
Tabela 2.10 - Características de consumo de calor e temperatura de exaustão dos gases nos vários processos de produção de clínquer.....	49
Tabela 2.11 - Distribuição percentual média do consumo de energia elétrica na indústria de cimento.....	49
Tabela 2.12 - Consumo específico médio nas etapas do processo de produção de clínquer.....	50
Tabela 3.1 - Produção de cimento entre 1987 e 1990 dos 16 maiores países produtores a nível mundial.....	56
Tabela 3.2 - Maiores exportadores mundiais de cimento em 1990 e 1991.....	57
Tabela 3.3 - Produção de cimento e capacidade instalada por tipo de forno, no continente Americano, segundo os seus vários países.....	59
Tabela 3.4 - Produção de cimento na Europa Ocidental em 1991/1990.....	60
Tabela 3.5 - Produção de cimento na Europa Oriental em 1989/1988.....	60
Tabela 3.6 - Capacidade instalada para produção de clínquer na Alemanha.....	65
Tabela 3.7 - Quantidade de energéticos consumidos no setor cimenteiro entre 1987 e 1991.....	69
Tabela 3.8 - Capacidade instalada para produção de clínquer em sistemas com precalcinadores comparada à capacidade total instalada em 1980.....	71
Tabela 3.9 - Características de operação de sistema com preaquecedores.....	75
Tabela 4.1 - Consumo de combustíveis nos Estados Unidos, segundo o tipo de processo de fabricação no ano de 1972.....	83
Tabela 4.2 - Elementos secundários presentes no óleo combustível e nas cinzas do mesmo.....	86
Tabela 4.3 - Teor de enxofre e de cloro para carvões de diferentes origens.....	88
Tabela 4.4 - Composição média das cinzas de carvão mineral de alguns países.....	90
Tabela 4.5 - Elementos secundários presentes no carvão betuminoso e linhito provenientes da Alemanha e Estados Unidos.....	91
Tabela 4.6 - Composição típica de gás natural para diferentes origens.....	92
Tabela 4.7 - Composição dos combustíveis de alto lastro.....	93
Tabela 4.8 - Características de composição de diversos tipos de pneus novos.....	96
Tabela 4.9 - Composição química elementar média de pneus usados (excluindo o aço).....	97
Tabela 4.10 - Comparação entre o conteúdo de metais pesados presentes no carvão mineral e pneus usados.....	97
Tabela 4.11 - Características de composição química elementar do combustível derivado de lixo.....	98
Tabela 4.12 - Características de alguns resíduos agrícolas.....	100
Tabela 4.13 - Características típicas do coque de petróleo.....	101
Tabela 4.14 - Resumo de dados necessários à avaliação da destruição térmica de alguns tipos de resíduos perigosos.....	108
Tabela 4.15 - Concentração de metais pesados no cimento.....	110

Tabela 5.1 - Consumo de energia térmica por processo [kJ/kg clínquer].....	113
Tabela 5.2 - Principais componentes do cru ou pasta e do clínquer.....	117
Tabela 5.3 - Coeficientes utilizados nas Equações (5.14) e (5.15), e valores da exergia química padrão (b ^o).....	118
Tabela 5.4 - Coeficientes utilizados nas Equações (5.14) e (5.15), e valores da exergia química padrão para o clínquer.....	119
Tabela 5.5 - Coeficientes utilizados no cálculo da entalpia e entropia dos gases e exergia química padrão dos gases.....	120
Tabela 5.6 - Composição química elementar do carvão mineral utilizado no forno de via úmida....	120
Tabela 5.7 - Composição química elementar do cru, cinzas e clínquer, no forno de via úmida.....	121
Tabela 5.8 - Composição elementar dos gases à saída do forno rotativo e do ar primário e ar secundário aquecidos no resfriador de clínquer.....	123
Tabela 5.9 - Resultado do cálculo da Eficiência de 1 ^a Lei e Eficiência Racional para o sistema de produção de clínquer por via úmida com forno longo.....	125
Tabela 5.10 - Composição química elementar do carvão mineral utilizado no forno Lepol.....	126
Tabela 5.11 - Composição química elementar do cru, cinzas e clínquer, no forno Lepol.....	127
Tabela 5.12 - Composição elementar dos gases no forno Lepol e do ar primário e ar secundário aquecidos no resfriador de clínquer	128
Tabela 5.13 - Comparação entre a Eficiência de 1 ^a Lei e de 2 ^a Lei (Eficiência Racional) para o forno Lepol.....	130
Tabela 5.14 - Composição química elementar do carvão mineral utilizado no forno rotativo de via seca com preaquecedor de 4 estágios.....	132
Tabela 5.15 - Composição química elementar do cru e clínquer para o forno rotativo de via seca com preaquecedor de 4 estágios	132
Tabela 5.16 - Composição elementar dos gases à saída do forno rotativo e do ar primário e ar secundário aquecidos no resfriador de clínquer.....	133
Tabela 5.17 - Comparação entre a eficiência de 1 ^a e 2 ^a Lei para forno rotativo de via seca com preaquecedor de 4 estágios.....	137
Tabela 5.18 - Composição química elementar do carvão mineral utilizado no forno rotativo de via seca com precalcinação e preaquecedor de 4 estágios.....	139
Tabela 5.19 - Composição química elementar do cru e clínquer para o forno rotativo de via seca com precalcinação "Flash" NSF-IHI e preaquecedor de 4 estágios.....	140
Tabela 5.20 - Composição elementar dos gases no forno rotativo de via seca com precalcinação tipo "Flash" NSF-IHI e preaquecedor de 4 estágios.....	140
Tabela 5.21 - Comparação entre a Eficiência de 1 ^a e 2 ^a Lei para o forno rotativo de via seca com precalcinação tipo "Flash" NSF-IHI e preaquecedor de 4 estágios.....	141
Tabela 5.22 - Resultados obtidos para a Eficiência de 1 ^a Lei para os quatro processos analisados...	144
Tabela 5.23 - Resultados obtidos para a Eficiência de 2 ^a Lei para os quatro processos analisados...	145
Tabela 5.24 - Eficiência Racional para o processo de forno com preaquecedor e forno com precalcinação e preaquecedor, operando com carvão mineral de Pci= 25.392 kJ/kg e teor de cinzas de 24,9%.....	147
Tabela 6.1 - Matriz de incidência do sistema genérico apresentado.....	152
Tabela 6.2 - Estrutura produtiva de um sistema genérico.....	152
Tabela 6.3 - Valores médios de consumo de energia elétrica nas várias etapas de fabricação de cimento Portland comum.....	159
Tabela 6.4 - Valores das tarifas horo-sazonal azul.....	160
Tabela 6.5 - Descrição dos fluxos no processo de produção de cimento por via úmida.....	162
Tabela 6.6 - Definição de FUEL, PRODUTO e PERDAS no processo de via úmida.....	162
Tabela 6.7 - Resultado do cálculo do valor dos fluxos de exergia, custo exergético e custo exergético unitário.....	166
Tabela 6.8 - Resultado do cálculo de rendimento e custos nos subsistemas de produção de cimento por via úmida.....	166
Tabela 6.9 - Custos energéticos de produção no processo de via úmida.....	167
Tabela 6.10 - Descrição dos fluxos no processo de produção de cimento em Forno Lepol.....	169

Tabela 6.11 - Definição de FUEL, PRODUTO e PERDAS no processo com Forno Lepol.....	169
Tabela 6.12 - Resultados do cálculo do valor dos fluxos de exergia, custo exergético e custo exergético unitário.....	172
Tabela 6.13 - Resultados do cálculo de rendimentos e custos nos subsistemas de produção de cimento em Forno Lepol.....	173
Tabela 6.14 - Custos energéticos de produção.....	173
Tabela 6.15 - Descrição dos fluxos no processo de produção de cimento em forno rotativo com preaquecedor de ciclones.....	175
Tabela 6.16 - Definição de FUEL, PRODUTO e PERDAS no processo com forno rotativo com preaquecedor de ciclones de quatro estágios.....	177
Tabela 6.17 - Resultados do cálculo do valor dos fluxos de exergia, custo exergético e custo exergético unitário para o forno com preaquecedor.....	179
Tabela 6.18 - Resultados do cálculo de rendimento e custos unitários nos subsistemas de produção de cimento em forno com preaquecedor.....	179
Tabela 6.19 - Custos energéticos de produção no processo com preaquecedor de ciclones.....	180
Tabela 6.20 - Descrição dos fluxos de produção de cimento em forno rotativo com precalcinador e preaquecedor de ciclones.....	183
Tabela 6.21 - Definição de FUEL, PRODUTO e PERDAS no processo com forno rotativo com precalcinador e preaquecedor de ciclones de quatro estágios.....	184
Tabela 6.22 - Resultados do cálculo do valor dos fluxos de exergia, custo exergético e custo exergético unitário para um forno com precalcinador e preaquecedor.....	186
Tabela 6.23 - Resultados do cálculo de rendimento e custos unitários nos subsistemas de produção de cimento em forno com precalcinador e preaquecedor.....	186
Tabela 6.24 - Custos energéticos de produção em forno com precalcinador e preaquecedor de ciclones de 4 estágios.....	187
Tabela 6.25 - Comparação dos custos exergéticos na produção de cimento Portland.....	187
Tabela 6.26 - Custos energéticos da produção de cimento a partir do uso de carvão mineral como combustível padrão.....	188
Tabela 6.27 - Tipos, poder calorífico, grau de substituição do carvão mineral e custos de aquisição, dos principais combustíveis utilizados na fabricação do cimento Portland...	191
Tabela 6.28 - Custos energéticos de produção e sua variação com o uso de diferentes combustíveis para a classe de tarifa de energia elétrica horo-sazonal azul no subgrupo A2, período de seca e fora de ponta.....	192
Tabela 7.1 - Coeficientes utilizados para o cálculo das entalpias e entropias em função da temperatura nas Eqs. (7.25) e (7.26), e valores das entalpias e entropias de formação de alguns compostos.....	206
Tabela 7.2 - Coeficientes utilizados para o cálculo das entalpias e entropias em função da temperatura nas Eqs. (7.27) e (7.28), e valores das entalpias e entropias de formação de alguns compostos.....	206
Tabela 7.3 - Limites máximos de emissões segundo a U.S.EPA.....	215
Tabela 7.4 - Composição das matérias-primas para a moagem do cru.....	219
Tabela 7.5 - Composição química elementar de vários combustíveis.....	220
Tabela 7.6 - Resultados do modelo de otimização linear.....	221

LISTA DE VARIÁVEIS

- A = matriz de incidência dos fluxos em um sistema
 A_F = matriz de incidência de fluxos de "FUEL"
 A_L = matriz de incidência de fluxos de "PERDAS"
 A_P = matriz de incidência de fluxos de "PRODUTO"
 Al₂O₃ = alumina ou sua porcentagem em peso, %
 EB = vetor coluna representativo da exergia
 b° = exergia química padrão, kJ/kmol
 b°_{el} = exergia química padrão do elemento, kJ/kmol
 b°_M = exergia química de mistura, kJ/kmol
 B = exergia, kJ/kg de clínquer
 B* = custos exergeticos, kJ/kg de clínquer
 CaO = óxido de cálcio ou sua porcentagem em peso, %
 CaO_{livre} = porcentagem em peso de cal livre, %
 Cec = consumo específico de calor, kJ/kg de clínquer
 Cp_k = calor específico de um composto, kJ/kmol.K
 C₃A = aluminato tricálcico ou sua porcentagem em peso, %
 C₄AF = ferro aluminato tetracálcico ou sua porcentagem em peso, %
 C₂S = silicato dicálcico ou sua porcentagem em peso, %
 C₃S = silicato tricálcico ou sua porcentagem em peso, %
 DRE = eficiência de destruição e remoção, %
 F = "FUEL" - fluxo energia ou exergia num V.C., kJ/kg de clínquer
 Fe₂O₃ = óxido de ferro ou sua porcentagem em peso, %
 FSC = Fator de Saturação de Cal
 h = entalpia, kJ/kmol
 I = irreversibilidade, kJ/kg de clínquer
 IB = Índice de Basicidade
 K* = custo exergetico unitário
 K_{Fi}* = custo exergetico unitário do FUEL
 K_{Pi}* = custo exergetico unitário do PRODUTO
 L = "PERDAS" - fluxo de energia ou exergia perdido num V.C., kJ/kg de clínquer
 MA = Módulo de Alumina
 MgO = óxido de magnésio, ou sua porcentagem em peso
 MS = Módulo de Sílica
 n = número de moles, kmol
 n_{el} = número de moles do elemento, kmol
 P = "PRODUTO" - fluxo de energia ou exergia num V.C., kJ/kg de clínquer
 R = constante universal dos gases, kJ/kmol.K
 s = entropia, kJ/kmol
 SiO₂ = Sílica, ou sua porcentagem em peso
 tEP = tonelada equivalentes de petróleo
 T = temperatura, K

- T_g = temperatura dos gases, K
 T_s = temperatura dos sólidos, K
V.C. = Volume de Controle
 w_i = fluxos de exergia de entrada no sistema, kJ/kg de clínquer
 X_i = porcentagem em peso de um dado componente
 y_k = fração molar
 ΔG° = energia livre de Gibbs, kJ/kmol
 ΔH_{ac} = diferença de entalpia no ar de combustão, kJ/kg de clínquer
 ΔH_{cbt} = entalpia da reação de combustão a 25°C, kJ/kg de clínquer
 ΔH_{clq} = diferença de entalpia no clínquer, kJ/kg de clínquer
 ΔH_{gases} = diferença de entalpia nos gases, kJ/kg de clínquer
 $\Delta H^\circ_{reação}$ = entalpia de reação a 25°C, kJ/kg de clínquer
 $\Delta H_{sólidos}$ = diferença de entalpia nos sólidos, kJ/kg de clínquer
 ΔH°_{th} = entalpia teórica de reação, kJ/kg de clínquer
 δ = porcentagem de irreversibilidade gerada em relação ao sistema, %
 η_{1L} = eficiência calculada pela Primeira Lei da Termodinâmica
 η_e = eficiência calculada pela Segunda Lei da Termodinâmica
 ψ = eficiência racional calculada pela Segunda Lei da Termodinâmica

INTRODUÇÃO

A indústria cimenteira é caracterizada pelo uso intensivo de energia. A produção mundial de cimento atualmente supera 1,150 bilhões de toneladas, tornando o cimento o produto produzido industrialmente em maior quantidade pelo homem. O setor cimenteiro supera em produção, por exemplo, o setor siderúrgico que produz atualmente 700 milhões de toneladas anuais. Ainda no cenário mundial, a indústria cimenteira se apresenta como sendo a quarta maior consumidora de energia.

Os vários processos de produção de cimento, as diferentes composições das matérias-primas e tipos de combustíveis utilizados, podem levar a diferentes consumos de energia na produção. Assim, este trabalho procura analisar os fatores que afetam a operacionalidade e o consumo de energia nos quatro principais processos de produção de cimento, os quais são: processo de via úmida, processo de via semi-seca (Forno Lepol), processo de via seca com forno rotativo dotado de preaquecedor de ciclones, processo de via seca com forno rotativo dotado de precalcinador e preaquecedor de ciclones. Isto é feito a fim de obter subsídios para a realização de uma análise energética com base na 2ª Lei da Termodinâmica.

Assim, o objetivo deste trabalho é fazer uma análise energética dos quatro principais processos de produção de cimento Portland, considerando os aspectos de qualidade do produto, tipos de fornos utilizados, tipos de combustíveis consumidos e, a formação e controle de poluentes. Para a realização desta análise energética, foram utilizadas as seguintes metodologias: análise pela Eficiência Racional reportada por T. Kotas, com base na 2ª Lei da Termodinâmica; e a análise pela Teoria Exergoeconômica, conforme trabalhos de A. Valero e M. A. Lozano. Nestas análises são consideradas as transformações por que passam as matérias-primas, desde o momento em que são misturadas e moídas, até a saída do moinho de cimento.

Inicialmente, é resgatado no Capítulo 1, um pouco da história dos principais avanços no desenvolvimento da tecnologia de fabricação do cimento Portland, o qual foi efetivamente descoberto há cerca de 170 anos atrás, e que teve um grande salto de produção há exatamente 100 anos, quando os fornos rotativos começaram a ser empregados na sua fabricação. O objetivo deste Capítulo é mostrar as origens da atual tecnologia, e os fatores históricos que

contribuíram para o seu aperfeiçoamento.

No Capítulo 2 são relacionados os principais fatores que afetam o consumo de energia na fabricação de cimento. Inicialmente são identificadas as reações químicas e temperaturas envolvidas, no processo de formação do clínquer, principal produto para a fabricação de cimento Portland, bem como os requisitos mínimos de qualidade exigidos para os diversos tipos de cimento produzidos. Estes fatores, aliados aos vários processos de fabricação, acabam por determinar as necessidades de energia para a produção dos vários tipos de cimento. Desta forma, este Capítulo tem por objetivo dar uma visão geral dos fatores que afetam o consumo de energia na fabricação de cimento.

No Capítulo 3, é apresentado um panorama geral em termos mundiais, da utilização dos vários processos produtivos em diferentes países e regiões, bem como os combustíveis utilizados pelo setor cimenteiro, inserindo também uma análise do setor cimenteiro brasileiro. Logo em seguida, são apresentados os principais avanços tecnológicos destinados a reduzir o consumo de energia na fabricação do cimento Portland, tais como os avanços na tecnologia de precalcinação, de utilização de mineralizadores, cimentos compostos, e tecnologia de queima.

No Capítulo 4, são discutidas as principais características dos combustíveis tradicionais utilizados nos fornos rotativos de cimenteiras, bem como dos principais combustíveis alternativos utilizados atualmente. No final do capítulo é discutido também o coprocessamento de resíduos perigosos como combustíveis secundários nestes fornos, processo no qual ao mesmo tempo em que há o seu tratamento térmico, aproveita-se o seu conteúdo energético. Destaca-se neste Capítulo, o interesse pelo poder calorífico dos combustíveis e pelas suas cinzas, as quais em alguns casos podem conter componentes menores perigosos como metais pesados, cujo conhecimento é indispensável para um balanço de massa quando utilizam-se combustíveis residuais.

No Capítulo 5, os quatro principais processos de produção de cimento, são analisados sob a ótica da 2ª Lei da Termodinâmica, sendo os principais componentes subdivididos em subsistemas, dos quais são calculadas as Eficiências Exergéticas, isto é, no preaquecedor, no precalcificador, forno rotativo e resfriador de clínquer. Nos cálculos de exergia necessários a esta análise, foram consideradas as várias reações envolvidas no preaquecimento, calcinação e clinquerização do cru, bem como as trocas de calor e massa entre os gases e os sólidos. Análises de cada um destes processos indicam os pontos de maior geração de irreversibilidade,

indicando os caminhos para a melhoria destes sistemas.

A Teoria Termoeconômica é revisada e aplicada aos quatro processos produtivos no Capítulo 6, levando-se em conta também a energia elétrica consumida nos processos de preparação, moagem e homogeneização do cru, alimentação de cru no forno, operação do sistema de queima, armazenamento e moagem do clínquer. Nesta análise, levou-se em conta também os diferentes custos de produção alcançados pela variação dos preços de combustíveis utilizados e da energia elétrica. Em cada processo foram identificados os fluxos correspondentes ao "FUEL" (combustível), "PRODUTO" e "PERDAS", necessários à obtenção das matrizes de incidência e vetores, destinados à aplicação da teoria exergoeconômica. Os resultados obtidos são discutidos, mostrando-se os impactos no custo de produção, decorrentes da utilização de diferentes combustíveis e da energia elétrica, considerando diferentes tarifas horo-sazonais.

A formação e controle de poluentes nos vários processos é analisada no Capítulo 7, onde são discutidos os aspectos de controle das emissões de SO_x, NO_x, CO₂, metais pesados, hidrocarbonetos e organo-clorados. Discute-se ainda neste Capítulo a questão ambiental relacionada com o uso de resíduos perigosos, como combustíveis secundários nos fornos rotativos de cimenteiras.

Finalmente, foram obtidas conclusões gerais e recomendações para trabalhos futuros.

Com isto, o trabalho reúne informações para o setor produtivo avaliar a viabilidade de utilização de novas tecnologias, reduzindo o seu custo de produção no que diz respeito à energia, sem perdas de qualidade e menores emissões ao meio ambiente.

Capítulo 1

HISTÓRICO DA TECNOLOGIA DE FABRICAÇÃO DE CIMENTO

Na economia mundial e nacional, o significado dos materiais de construção não pode ser subestimado, mais especificamente os cimentos, que são usados pela indústria de construção civil na forma de concreto. Estes materiais desempenham uma importante função em nosso viver diário, através da infra-estrutura, habitação e proteção, em cada tipo de estrutura concebida. Eles também formam a pedra angular da infra-estrutura das nações como: abastecimento de água, fornecimento de energia, transportes, combustíveis, comunicação e produção industrial.

As funções do cimento, do concreto e de outros materiais de construção vêm de tempos pré-históricos, com a necessidade humana de adquirir proteção e abrigo. Estas funções tornaram-se mais evidentes e intrincadas, com o progresso alcançado pela civilização através da revolução industrial e avanços tecnológicos. Conseqüentemente, é interessante uma visão da evolução dos materiais de cimentação através das eras, com suas inovações alcançadas em diferentes tempos, até chegar aos produtos de hoje e mesmo do futuro.

1.1 - ANTECEDENTES DOS MATERIAIS DE CIMENTAÇÃO

De evidências arqueológicas, supõe-se que a primeira preocupação do homem foi a de procurar por materiais que lhe permitisse construir um abrigo seguro. Neste primeiro período, conhecido como idade paleolítica, não existiu aparentemente o uso de agentes ligantes, porém somente de artigos preparados de fragmentos de pedra, que testificam a emergência de um senso embriônico de proporção, geometria e simetria na sua fabricação.

Na idade neolítica, o homem iniciou a construção de grandes monumentos, usando grandes blocos de pedra suportados uns sobre os outros. Relíquias de dólmem, "stonehenge", sarcófagos, etc., podem ser encontradas ainda hoje. A construção de cabanas também era do

conhecimento do homem neolítico, pelo uso de galhos entrelaçados recobertos com argila misturada com água e secada.

O uso de materiais de construção, através de uma mistura baseada em argila, foi estabelecida na idade do bronze (cerca de 3000 a.C.). Em Tiryns (Tirynthius), a cidade ancestral de Argolides, no Peloponeso, no sul da Grécia, situada a uma curta distância de Argos, a cerca de 3 milhas da extremidade do Golfo Argolic (Golfo de Nauplia), os materiais usados na sua construção datam desta idade, conforme pode-se encontrar na galeria de Pedras de Tirinth, que datam do século XIV (a.C.). Uma lenda diz que a cidade foi fundada por Proteus, irmão de Acrisus e antecessor de Perseus, onde Hércules viveu sua infância. Neste período foi utilizado como agente ligante a argila secada ao ar. Isto obviamente foi o início da descoberta da queima e calcinação de pedra calcária em pequenos fornos. As muralhas de Cyclopes de Tiryns e da cidade vizinha de Micenas, foram as maiores construídas na Grécia (Enc. Chambers's, 1968). Por volta do ano 468 (a.C.), a cidade foi destruída por Argives, porém as paredes das ruínas da cidadela mantêm-se de pé ainda hoje. Isto também é evidente nas escavações arqueológicas de Mohenjodaro e Harappa no subcontinente Indiano, nas quais os achados arqueológicos mostram uma arte de fabricação de tijolos e argamassas de cal, sendo também conhecidos na Índia nesta era (Chatterjee, 1993).

Harappa foi o primeiro sítio arqueológico descoberto no Vale de Indus, ou Harappan, cuja civilização desenvolveu-se entre 2.500 e 1.800 a.C. Este sítio está localizado na região nordeste do Paquistão, numa região próxima à fronteira com a Índia, a cerca de 160 km a sudoeste de Lahore. A distribuição da antiga cidade de Harappa era uniforme, como o das ruínas de Mohenjodaro e outros sítios da mesma civilização. Numa elevação a oeste desta área situava-se a fortaleza da cidade. Os achados arqueológicos mostravam uma arte de fabricação de tijolos e argamassas de cal, e mesmo uma rudimentar fábrica de um tipo de cimento foi descoberta ao sul da cidadela de Harappa (Enc. Americana, 1991).

Mais ou menos na mesma época (2900 a 2500 a.C.), conforme revelam investigações na Pirâmide de Quéops (Enc. Mirador, 1976), os egípcios descobriram o gesso como um ligante, utilizando desta forma um tipo de cimento na construção de suas pirâmides (Bogue, 1952). A descoberta deste tipo de cimento se deu a partir de probabilidades, devido à falta de madeira na terra seca para a calcinação de pedras, considerando que uma liga de gesso pode ser preparada em um processo de baixo consumo de calor.

A descoberta de um razoável cimento hidráulico, capaz de ligar e endurecer em água, data de antes dos fenícios a quem são creditadas muitas invenções, incluindo as primeiras fundições de metais, processamento de vidro, etc. Acredita-se que os fenícios sistematizaram a prática de preparação de argamassas com a cal queimada e cinzas vulcânicas de Cyclades (da ilha de Santorin), localizada no Mar de Creta (Pauwels, 1994). Cisternas de água rebocadas com argamassas hidráulicas feitas de cal e pó de tijolo, construídas em Jerusalém, datam de antes do século X (a.C.). Dos fenícios, o uso de cal foi transmitido aos gregos, romanos e todas as civilizações mediterrâneas anteriores aos tempos modernos (Fried and Rhuishausen, 1992).

Na história de Herodoto da Grécia é mencionado que por volta do ano 500 a.C., uma mistura de cal-mármore foi amplamente usada na construção. Os gregos utilizaram ainda tufo vulcânico misturado à cal na forma de cimento em suas construções. O uso de pedra calcária misturada foi iniciada posteriormente, em Roma, por volta do ano 300 (a.C.). Misturas de cal apagada com pó de ladrilhos, pozolana, cinzas e outros minerais similares, foram empregadas pelos romanos (200 a.C) para a construção de aquedutos e outras construções, sendo que muitas destas permanecem ainda hoje em bom estado (Beuer, 1986). A Figura 1.1 mostra uma fotografia de um destes aquedutos, construído no sul da França pelos romanos (Bogue, 1952).

É interessante notar que o termo "concreto" ou "opus caementitium" foi elaborado documentalmente por Vitruvius, engenheiro e arquiteto romano, no século I (a.C.). A classificação das cinzas adequadas para a preparação de argamassas de cal, relações de misturas requeridas para paredes, rebocos, e outras aplicações; bem como os procedimentos para fabricação de argamassas de cal e concreto, etc., foram reportadas nestes documentos (Pugh, 1988). Destes registros e também das relíquias dos aquedutos romanos, fica evidente que a fabricação do concreto de cal-pozolana deste período, estendeu-se do século XIX a.C ao século II a.C., alcançando altos níveis de perfeição.

Com a queda do Império Romano Ocidental, a tecnologia de materiais de construção sofreu um recuo com a decadência das construções, embora o princípio básico de fabricação do concreto de cal-pozolana continuasse a ser utilizado. Desta maneira, os ancestrais dos aglomerantes tal como cal, cal-pozolana e gesso, têm já servido a humanidade por cerca de 5.000 anos e continuam sendo utilizados na atualidade (Chatterjee, 1993).

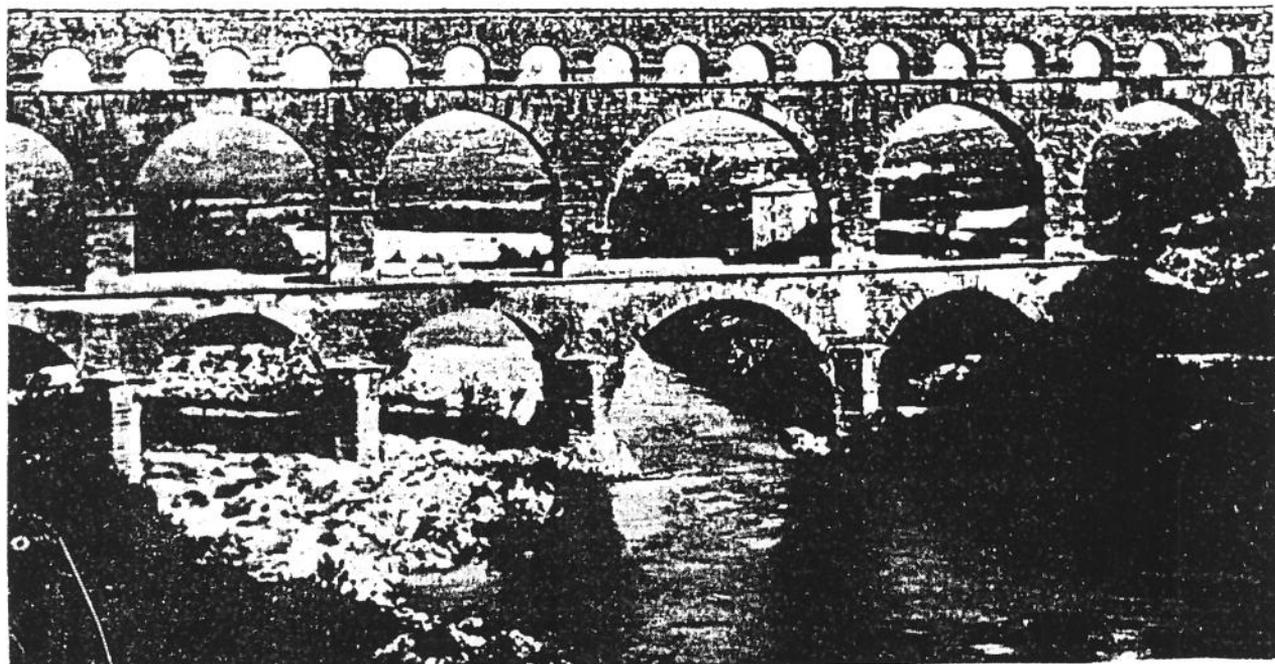


Figura 1.1 - Pont du Gard. Ponte e aqueduto perto de Nimes, ao sul da França, construído pelos romanos dentro do primeiro século da era Cristã.

1.2 - O ADVENTO DO CIMENTO PORTLAND

Embora aglomerantes como cal e cal-pozolana continuassem a conservar sua importância prática, no final do século XVIII existiu grande atividade na Europa, para se descobrir um aglomerante inorgânico de melhores propriedades. Um importante nome neste desenvolvimento foi John Smeaton, o qual em 1750 concluiu que qualquer cal que pudesse endurecer sobre água tinha um considerável conteúdo de argila, cujo efeito era aumentado com o uso de pozolana das regiões próximas de Roma. Assim, a partir do uso de cal de diferentes traços e origens, ou de materiais pozolânicos de diversos tipos, ele realizou ensaios utilizando quantidades diferentes de gesso (Bogue, 1952). John Smeaton foi o engenheiro encarregado da reconstrução da terceira torre do Farol de Eddystone, na costa de Cornouaille, cuja torre deveria ser construída sobre rochas, as quais ficavam submersas com a maré-alta

da primavera. As rochas de Eddystone situam-se a cerca de 14 milhas ao sul de Plymouth, e ficam completamente expostas ao mar no sudoeste do Canal da Mancha. A torre do primeiro Farol ficou pronta em 1698 e foi destruída por uma corrente marítima em 1703. A segunda torre ficou pronta em 1709 e foi destruída por um incêndio em 1755. Já a terceira torre do Farol, construída por Smeaton, que ficou pronta em 1759 e tinha 22 metros de altura, só foi demolida em 1877 para dar lugar a outra torre com 40 metros de altura. Foi para construir esta obra que Smeaton encontrou um tipo de mistura que endurecia em contato com a água e que era bastante resistente. Após esta construção, ele ainda trabalhou em várias outras obras públicas, construindo também os canais de Forth e Clyde, por volta de 1790 (Enc. Britânica, 1959).

Mais tarde, no final do século XVIII, em 1796, Joseph Parker inventou um excelente cimento hidráulico, ao qual chamou de "Cimento Romano" devido a sua semelhança com o mesmo. Este cimento foi aparentemente feito pelo aquecimento até próximo do ponto de vitrificação, de argila moída contida em veios e pequenos cristais de calcita (Pugh, 1988).

Os conhecimentos fragmentados que haviam até 1818 foram condensados pelo engenheiro francês L.J. Vicat, o qual demonstrou aquilo que Smeaton havia previsto mas não verificado, que na ausência de argila ou de traços presentes na rocha natural, conseguia-se atingir o mesmo resultado através de uma mistura artificial de rochas argilosas com o calcário. Isto permitiria então controlar a qualidade do produto, mantendo-se suas características através de um rigoroso controle da mistura (Bogue, 1952).

Um dos primeiros fabricantes que aplicou este princípio foi James Frost, que em 1811 já empregava duas partes de cal (giz) por uma de argila. Ele chamou seu produto de "Cimento Frost". Mais tarde, em 1822, James Frost abandonou este procedimento e especificou o emprego de calcário ou mármore, ou de calcários magnesianos, os quais eram misturados a materiais argilosos e posteriormente calcinados. Este produto, produzido e patenteado por ele, era um tipo de cimento, que foi chamado de "Cimento Britânico".

Em 1825, foi patenteado um aglomerante obtido através do cozimento e calcinação de uma mistura de calcário e argila, pelo inglês Joseph Aspdin, em Leeds, ao qual foi dado o nome de "Cimento Portland", pois o concreto obtido com ele possuía uma cor muito parecida com as pedras encontradas na Ilha de Portland, pedras estas empregadas em grande quantidade nas construções da época (Beuer, 1986). Porém, todos estes materiais, não obstante, continuaram estando na faixa de cal hidráulicas, pois eles eram somente calcinados

e não sinterizados. Estudos para melhoria dos cimentos continuaram e, em 1847, I.C. Johnson concluiu que, para a obtenção de um cimento de melhor qualidade era necessária uma queima da mistura, além da temperatura de calcinação, bem como o uso de uma alta proporção de materiais calcários e argila, descoberta que aconteceu acidentalmente.

Embora, indubitavelmente, Aspdin tenha criado o nome "Cimento Portland" para este produto, Johnson é geralmente aceito como o inventor de fato. Depois disso, após cerca de um século e meio, o Cimento Portland em seu aspecto fundamental da química de fabricação, não foi submetido a uma mudança radical (Fried and Rhuhausen, 1992). Porém, a produção mundial aumentou de cerca de 25 milhões de toneladas em 1920 (Boghe, 1952), para cerca de 1,2 bilhões de toneladas hoje. Não obstante tal crescimento de produção, o Cimento Portland é ainda um produto com grande número de falhas, as quais podem ser sumarizadas em (Chatterjee, 1993):

- a) o cimento Portland não é um produto final, porém um produto intermediário para a obtenção de concreto, o qual é um dos mais complexos sistemas de materiais;
- b) frágil resistência sob tensão, sendo usado apenas em compressão;
- c) o uso de concreto em estruturas de aço, com melhorias das propriedades de tração é restrita aos maiores elementos comerciais, com adequada cobertura (20-75 mm);
- d) possui pouca firmeza ou resistência a trincas no impacto;
- e) tem tendência ao encolhimento ou trinca na secagem ou resfriamento;
- f) presença de poros, tendo alta permeabilidade a fluídos que afetam sua durabilidade, particularmente em ambientes agressivos;
- g) necessita de longo tempo de "amadurecimento";
- h) tem problemas de uso em baixas temperaturas.

Apesar das deficiências citadas nas propriedades do cimento Portland, a estrutura de concreto armado feita com este cimento, torna-se o mais universal e indispensável material de construção. Ao mesmo tempo, pesquisas de novos aglomerantes tem sido continuamente realizadas não somente para superar as suas deficiências, como também para: reduzir o custo de fabricação e substituir o uso de plásticos, metais e cerâmicas de alta temperatura, extendendo o uso de cimento a áreas até agora desconhecidas.

1.3 - PROCESSOS DE FABRICAÇÃO DO CIMENTO PORTLAND

Os aglomerantes fabricados cerca de 2.000 anos atrás, eram produzidos em pequena escala em fornos verticais e em formas simples de fornos tipo poço, usados para queimar a cal. A história conta que os romanos usaram fornos verticais para a queima de um cal pozolânico. Próximo a Riverside, na Califórnia, Estados Unidos, existem ainda vestígios destes tipos de fornos, nos quais os povos anteriores à colonização do México queimavam calcário para fabricar cal, o que durou até a primeira parte do século XIX. Os fornos verticais continuaram a ser construídos e utilizados em grande escala até a virada do século (Chatterjee, 1993), (Pugh, 1988).

O desenvolvimento da indústria cimenteira segundo Robert Lesley apud Bogue (1952), se deu nos Estados Unidos devido à construção de canais. O primeiro destes, o grande Canal de Erie teve suas obras iniciadas em 1817. As eclusas, as pontes e os aquedutos previstos na construção exigiam um cimento resistente à água, bem como seu fornecimento em grande quantidade.

Um dos pioneiros no desenvolvimento do cimento natural foi David Saylor. Ele é citado na literatura como um industrial insistente nas experiências com as rochas de cimento que ele encontrara em Coplay, na Pensilvânia. Com dois ajudantes ele queimava as pedras em um pequeno forno, construído em sua casa. Quando ele obteve um tipo de cimento com boas qualidades, ele estabeleceu uma fábrica em Coplay, que operou a partir de 1850. Até esta época, não se dava importância ao cimento Portland nos Estados Unidos.

As primeiras fábricas de cimento Portland foram construídas na Inglaterra, depois na Bélgica, e posteriormente, na Alemanha, por volta de 1855. A partir desta data, a produção de cimento Portland na Europa cresceu rapidamente, sendo iniciadas as exportações para os Estados Unidos da América.

Em 1872, os Estados Unidos importaram cerca de 15.700 toneladas de cimento Portland. A partir daí, David Saylor, que fabricava um cimento natural, reiniciou suas experiências, devido a estas importações, chegando à conclusão que o cimento Portland tinha propriedades próximas do produto por ele produzido. A partir da queima e clinquerização em alta temperatura, ele chegou a um produto de excelente qualidade, o qual passou a fabricar a partir de então. O seu novo cimento conquistou os engenheiros da época, e recebeu menção

honrosa na Exposição Centenária na Filadélfia, de modo que sua fabricação cresceu, e em 1890, já haviam 70 fábricas construídas e operando nos Estados Unidos da América, produzindo cerca de 56.500 toneladas anuais. A Figura 1.2 apresenta uma vista de uma destas fábricas, com seus vários fornos verticais sob a forma de uma bateria, construídos na Pensilvânia.

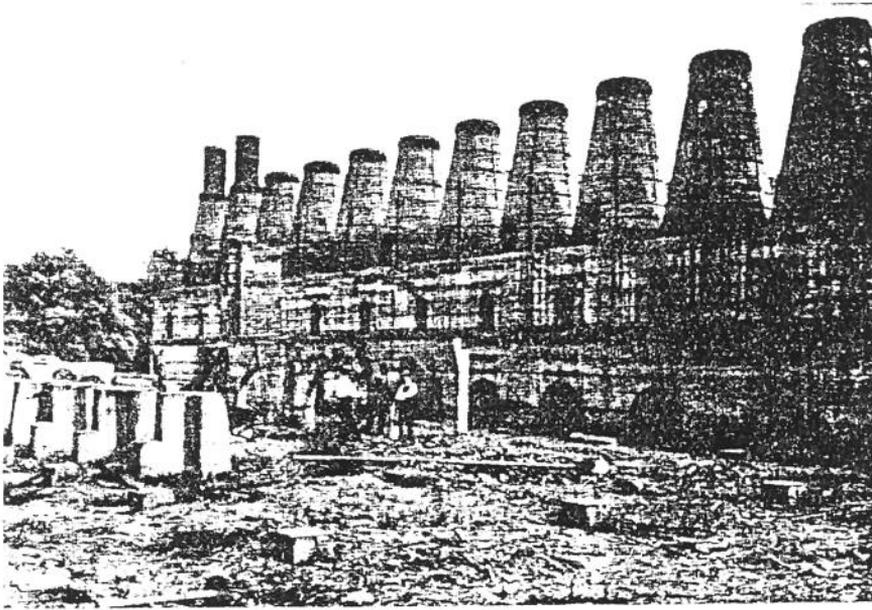


Figura 1.2 - Fábrica de cimento Giant Portland Cement Company, dotada de fornos verticais, construída no Estado da Pensilvânia nos Estados Unidos.

1.3.1 - O FORNO ROTATIVO

Num grande esforço na procura por métodos mais eficientes para a produção de cimento, encontram-se indicações de que os primeiros desenvolvimentos em fornos rotativos foram provavelmente iniciados na Inglaterra em 1877 (Pugh, 1988). Porém, foi Frederick Ransome quem patenteou o primeiro forno rotativo construído com sucesso, primeiro na Inglaterra (patente inglesa nº 5442 de 2 de Maio de 1885, com o título "Aperfeiçoamento na Indústria de Cimento"), e depois nos Estados Unidos (patente U.S. nº 340,357 de 20 de abril

de 1886, com o título "Fabricação de Cimento", etc.) (Duda, 1977). Na Figura 1.3 é apresentada uma reprodução do esquema do forno encontrado em anexo à patente de Ransome. O primeiro forno construído por ele, tinha 0,46 m de diâmetro e 4,6 m de comprimento.

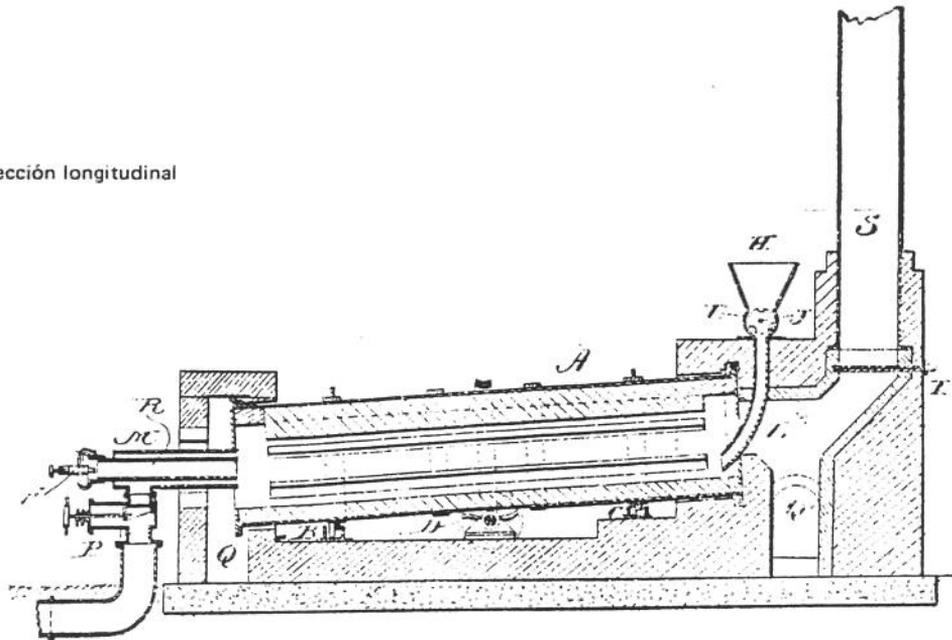
Como pode ser visto na representação do esquema apresentado na Figura 1.3, Ransome colocou alguns refratários salientes, para funcionarem como elevadores de material, com o fim de conseguir uma melhor transferência de calor entre os gases e o material.

Embora o primeiro forno rotativo representasse um grande passo para a indústria de cimento da época, muitos anos se passaram até se tornar efetivamente operacional para a produção. Poucos anos após a descoberta de Ransome, engenheiros americanos melhoraram a concepção deste tipo de forno, de modo que o primeiro forno rotativo comercial construído na América, desenvolvido por Hurry e Seaman, da Atlas Cement Company, entrou em operação em 1895 (Pugh, 1988; Fried and Rhuilhausen, 1992). Os primeiros fornos queimavam gás para a geração de calor necessário ao processo. Mais tarde, utilizou-se a queima de petróleo, até que finalmente, predominou a queima de carvão mineral nestes fornos. Em 1900, as dimensões dos primeiros fornos rotativos eram de 1,8-2,0 m de diâmetro, e 20-25 m de comprimento, com produção entre 30 e 50 t/24 hs (Peray and Waddel, 1972).

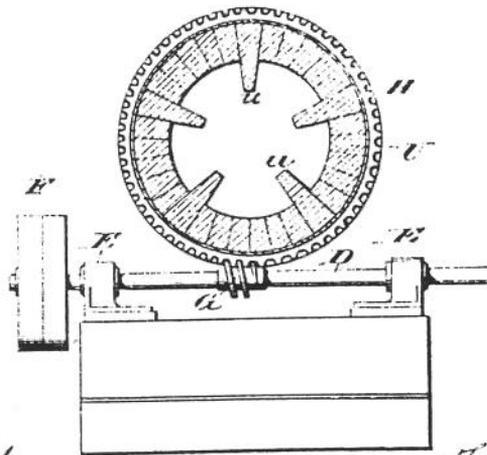
Fornos tipo poço (ou fornos verticais), com alimentação contínua, eram usados na mesma época na Europa, enquanto os fornos rotativos foram dominando o continente Norte-Americano. Estes últimos eram preferidos por requererem menos mão-de-obra na sua operação, por possuírem maior capacidade de produção de clínquer e, o mais importante de tudo, por fornecer um produto mais uniforme, se comparado ao produzido nos fornos tipo poço. Em contraste a estas vantagens, por sua vez, os fornos tipo poço apresentavam menor requerimento de energia elétrica e térmica por tonelada de clínquer produzido.

A partir de então, os fornos rotativos sofreram melhorias, bem como também o processo, principalmente no que se refere à preparação das matérias-primas, de modo a se alcançar redução significativa de energia na produção do cimento e aumento da qualidade. A partir de 1950, o cimento podia ser obtido a partir de quatro processos: via úmida, via semi-úmida, via semi-seca, e via seca; onde a principal diferença entre eles é a variação do teor de umidade da mistura de matérias-primas. Estes processos serão descritos com maiores detalhes no Capítulo 2.

Sección longitudinal



Sección transversal



WITNESSES
J. L. O'Connell
A. A. Smith

INVENTOR
Frederick Ransome
 By *J. W. Robertson*
 Attorney

Figura 1.3 - Esquema do forno rotativo para fabricação de cimento patentado por Frederick Ransome.

1.3.2 - O FORNO LEPOL

Com a invenção do forno Lepol, no ano de 1928, verificou-se especialmente na Europa um importante avanço no processo de produção de cimento por via semi-seca, em relação à economia térmica do mesmo. O nome Lepol é composto pela primeira sílaba do nome de seu inventor, Otto Lellep e a primeira do nome da empresa Polysius, que adquiriu a patente e impulsionou o desenvolvimento deste sistema. A diminuição drástica do consumo de combustível necessário, em quantidade superior a 50%, impulsionou a colocação em serviço de 120 instalações antes da Segunda Guerra Mundial, com produções de até 600 t/dia e consumos específicos de calor da ordem de 4.186 kJ/kg de clínquer (Duda, 1977). Entre 1950 e 1960, seu desenvolvimento foi acelerado, sendo colocadas em operação outras 300 instalações, com produção de até 3.000 t/dia, utilizando o princípio da dupla circulação de gases no preaquecimento da mistura de matérias-primas, introduzidas no preaquecedor sobre a forma de grãos (Sprung, 1985). O consumo específico de calor com este processo foi reduzido para pouco mais de 3.350 kJ/kg de clínquer (Silva, 1990). Neste tipo de forno, a mistura das matérias-primas sob a forma de grãos, era inicialmente preaquecida em cima de uma esteira rolante, onde os gases de exaustão do forno trocavam calor com esta, quando de sua passagem por entre as frestas da esteira, conforme pode ser visto no esquema apresentado na Figura 1.4.

1.3.3 - O PRAQUECEDOR DE CICLONES DE QUATRO ESTÁGIOS

Na procura por maior economia de combustível no processo de produção de cimento, a invenção do trocador de calor por suspensão do cru na corrente gasosa, com o uso de ciclones dispostos em quatro estágios, representou um passo decisivo na economia térmica do processo de via seca. Até então, não havia sido possível reduzir a temperatura de exaustão dos gases para a faixa de 330 e 350°C.

A primeira patente para este tipo de trocador de calor dos gases com o cru, foi feita pelo engenheiro M. Vogel-Jørgensen, de Frederiksberg, Copenhague (Dinamarca), na Oficina

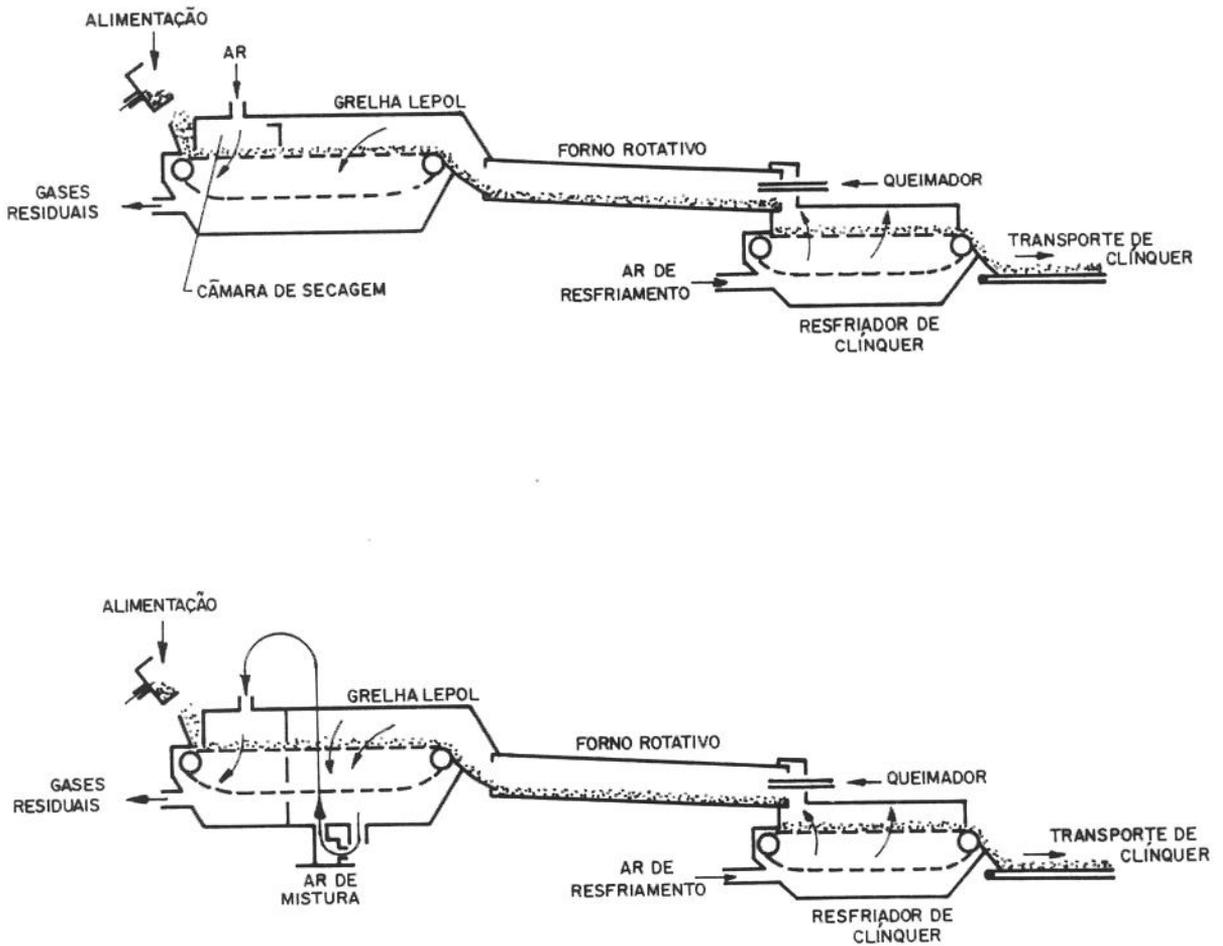


Figura 1.4 - Esquema de um Forno Lepol com circulação de gases simples e dupla.

de Patentes da República da Tchecoslováquia, em Praga, no dia 1 de junho de 1932, com o título "Organização e tipo de alimentação de um forno rotativo com material finamente pulverizado". Concedida em 25 de julho de 1934, com o número 48.169 (Duda, 1977), a Figura 1.5 apresenta uma reprodução da patente obtida por M. Vogel-Jörgensen e a Figura 1.6, os esquemas sobre a descrição do sistema de trocador de calor de quatro ciclones em série, descritos na mesma.

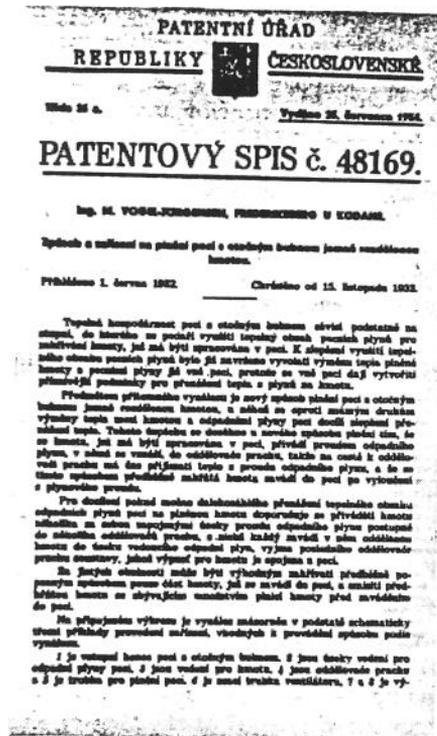


Figura 1.5 - Patente sobre o preaquecedor de quatro estágios, concedida a M. Vogel-Jörgensen.

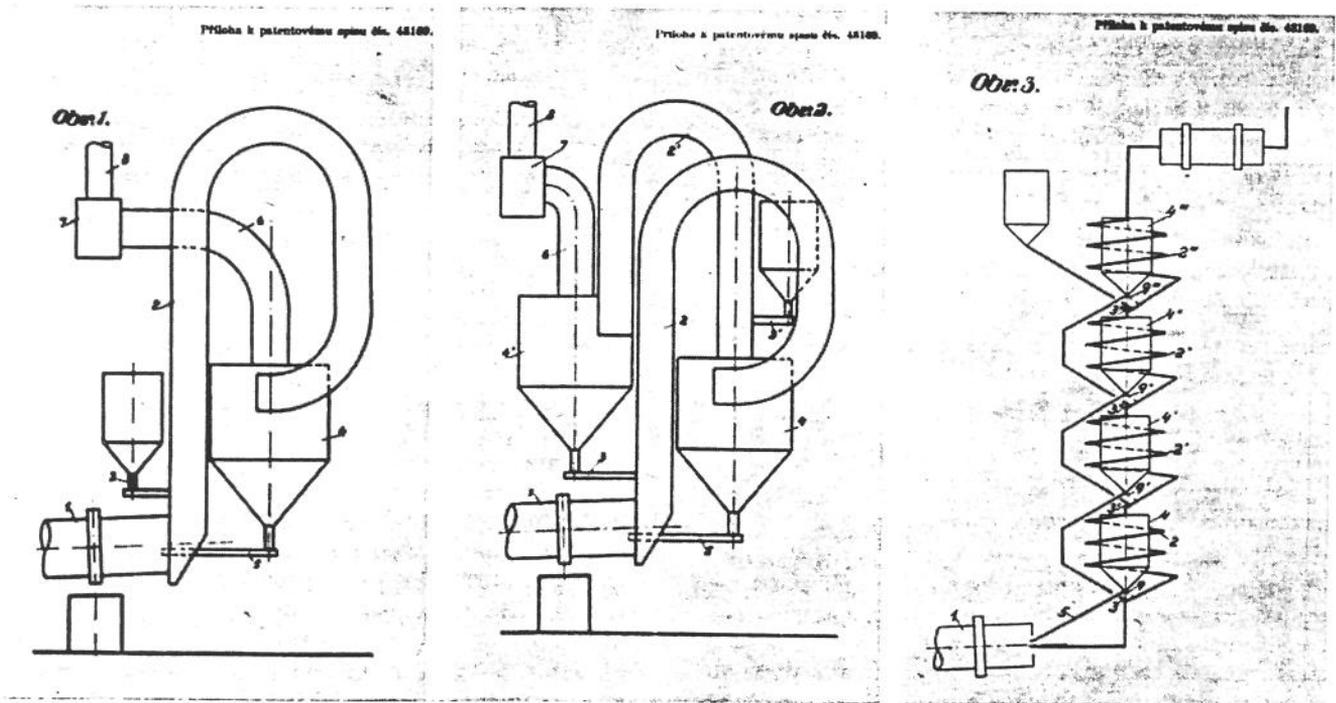


Figura 1.6 - Esquema descritivos da patente de M. Vogel-Jörgensen do preaquecedor de ciclones de quatro estágios.

Na descrição da patente, encontram-se todas as características essenciais do preaquecedor de quatro estágios, a qual foi amplamente difundida na época entre os fabricantes de cimento. Nesta descrição, também se incluía o emprego dos gases de exaustão do preaquecedor, para a secagem das matérias-primas.

Entretanto, somente 20 anos após a publicação da patente é que a KHD Humboldt Wedag AG conseguiu adaptar para a indústria o preaquecedor de ciclones, o qual foi modificado pelo projetista Fritz Müller, na forma do intercambiador de ciclones da Humboldt, entrando em operação em 1951 (Silva, 1990).

Nos fornos Humboldt com preaquecedor, o processo de produção do clínquer se divide em duas fases. A primeira fase consiste no preaquecimento do cru e sua calcinação parcial no preaquecedor. A segunda fase que ocorre no interior do forno rotativo, consiste no término da calcinação e a sinterização (clínquerização), que leva à formação do clínquer. O consumo de calor deste processo era significativamente menor que os até então concebidos, o que contribuiu para o seu sucesso, dentre outras vantagens.

Assim, já em 1952, a Humboldt Company licenciava a construção deste sistema à Fuller Company, dos Estados Unidos. Em 1960, a licença era concedida à Ishikawajima-Harima Heavy Industries Co. Ltd., do Japão, e para a Fives Lille-Cail S.A., da França, em 1961, e para ACC, da Índia, em 1963 (Ramesohl, 1993). Em 1959, a Polysius AG também apresentou um preaquecedor de ciclones desenvolvido em sua fábrica, o que contribuiu para um aumento do número de novas instalações construídas com este processo. Entretanto, a F.L. Smidth, da Dinamarca, grande fornecedor de equipamentos na época, e principal fornecedor para o Brasil (50% das fábricas instaladas), somente apresentou o seu sistema com preaquecedor em 1967, o que de certa forma, atrasou a modernização das fábricas brasileiras (Cardoso e Direitinho, 1992).

A utilização da nova tecnologia possibilitou os estudos de H. Rechmeier sobre a precalcinação, que culminaram na patente por ele obtida em 1965. Baseado em sua patente, a tecnologia de precalcinação foi utilizada pela primeira vez no mundo em 1966, na construção pela Humboldt Company, do forno rotativo da fábrica de Rohrbach, em Dotternhausen (Romesohl, 1993). Conforme será visto no Capítulo 3, esta tecnologia após ser transferida para os fabricantes japoneses ganhou extrema competitividade, sendo licenciada a fabricantes europeus, logo em seguida. Esta tecnologia possibilitou grandes avanços, de forma que está em operação desde dezembro de 1992, o maior forno rotativo do mundo, com

capacidade de 10.000 t/d, instalado na Siam City Cement Company (SCCC), na Tailândia (World Cement, 1993).

1.4 - O DESENVOLVIMENTO DO SETOR CIMENTEIRO

A urbanização e a industrialização no mundo intensificaram o uso do cimento na construção civil. O número de países produtores de cimento passou de 57 em 1938 (Bogue, 1952), para 71 em 1950, sendo já 117 produtores em 1980 (Fonseca et al., 1990).

Alguns fatores contribuíram para o rápido crescimento no número de países produtores de cimento durante este período, dentre os quais se destacam:

- a) técnica de produção relativamente estável;
- b) facilidade de aquisição dos equipamentos necessários no mercado internacional;
- c) abundância de calcário e argila;
- d) baixo valor do cimento por unidade de peso, o que desestimulava o comércio internacional (Fonseca et al., 1990), fato que hoje já não ocorre, devido ao aumento do custo de energéticos e mudanças na política energética e comercial de muitos países (Coutinho et al., 1993).

Assim, graças ao desenvolvimento de processos mais eficientes de produção de cimento, com menor custo de fabricação e melhor qualidade, este ocupa hoje um papel extremamente importante no cenário mundial, como elemento essencial na construção de infraestrutura e habitações.

As necessidades de maior produção de cimento, bem como a diminuição de seus custos de produção, relacionados principalmente ao elevado consumo de energia térmica e elétrica, fizeram o setor buscar a melhoria de suas instalações, bem como procurar combustíveis alternativos para queima em seus fornos, sem perdas de qualidade do produto.

Capítulo 2

CARACTERÍSTICAS DO CIMENTO E PROCESSOS DE FABRICAÇÃO

Objetivando analisar as principais características do cimento Portland e os fatores intervenientes no seu processo de fabricação, que de alguma forma representam variações no consumo de energia térmica ou elétrica, procurou-se conhecer as principais reações de formação do clínquer, os controles da mistura de componentes, os tipos de cimento e seus ensaios básicos, bem como os processos de preparação das matérias-primas, moagem, homogeneização, queima e moagem final do cimento.

Assim, discute-se no decorrer deste Capítulo, o que é exigido em termos de qualidade no clínquer e no cimento produzido, bem como os vários processos disponíveis para sua produção e suas características básicas.

2.1 - GENERALIDADES

O cimento Portland é o principal tipo de cimento utilizado na atualidade em todo o mundo, sendo sua produção a maior em quantidade, se comparada a outros produtos produzidos pelo homem (Chatterjee, 1993). Este cimento é fabricado a partir da moagem fina de uma mistura em proporções adequadas de clínquer, gesso e adições ativas. O clínquer, principal constituinte do cimento, por sua vez, é obtido a partir da moagem, homogeneização e posterior queima em altas temperaturas ($\approx 1450^{\circ}\text{C}$), de uma mistura pulverizada, denominada de cru ou farinha, de calcário, argila, areia, minério de ferro, etc. Os principais elementos químicos que constituem o clínquer são a cal (CaO) e a sílica (SiO_2), que reagem entre si formando silicatos de cálcio, os quais são os principais componentes ativos do cimento. Quando se utilizam adições ao cimento, como por exemplo, a escória de alto-forno, obtém-se o cimento do tipo Alto-Forno, ou então o tipo Pozolânico a partir da adição de cinzas de carvão ou argilas calcinadas, dentre outros (Fried and Rhuhausen, 1992).

O cimento Portland comum, ou o de alto-forno, bem como o pozolânico e outros, apresentam características distintas, seja pela composição química de seus constituintes, ou pelo tipo de adição que recebem, assim como pelas condições de queima do clínquer e de seu resfriamento, as quais interferem também na sua qualidade final, devendo por isso serem controladas. Tanto a composição química quanto as condições de queima e resfriamento interferem no consumo de energia térmica, aumentando ou diminuindo a quantidade necessária de combustível, como também no consumo de energia elétrica, pela variação da dureza do produto obtido.

2.2 - TIPOS DE CIMENTO

Devido às variações de composição química das matérias-primas, o grau de homogeneização conseguido com o material moído (cru ou pasta), temperatura de queima dos materiais no forno, seu resfriamento, tipo de forno, tipos e quantidade de adições, podem ser obtidos produtos com qualidades distintas, criando assim vários tipos de cimento.

O conhecimento das relações de causa e efeito, asseguram a manutenção de um alto padrão de qualidade exigido no cimento Portland, uma vez que este é aplicado em obras grandes ou de grande responsabilidade.

2.2.1 - REAÇÕES DE FORMAÇÃO DO CLÍNQUER

As matéria-primas utilizadas na moagem do cru, apresentam em sua composição mineralógica basicamente os seguintes óxidos, cuja apresentação é feita com a notação convencional da química do cimento: C=CaO, S=SiO₂, A=Al₂O₃, F=Fe₂O₃. Estes óxidos reagem formando os quatro compostos básicos que constituem o clínquer, a saber: C₂S - Silicato dicálcico (2CaO.SiO₂); C₃S - Silicato tricálcico (3CaO.SiO₂); C₃A - Aluminato tricálcico (3CaO.Al₂O₃) e o C₄AF - Ferro-aluminato tetracálcico (4CaO.Al₂O₃.Fe₂O₃), conforme apresentado na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 - Reações de Formação dos Principais Compostos do Clínquer.

$2 \text{ CaO} + \text{SiO}_2$	$2\text{CaO}.\text{SiO}_2 - (\text{C}_2\text{S})$ Silicato Dicálcico
$3 \text{ CaO} + \text{SiO}_2$	$3\text{CaO}.\text{SiO}_2 - (\text{C}_3\text{S})$ Silicato Tricálcico
$3 \text{ CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3$	$3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3 - (\text{C}_3\text{A})$ Aluminato Tricálcico
$4 \text{ CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$	$4\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{Fe}_2\text{O}_3 - (\text{C}_4\text{AF})$ Ferro Aluminato Tetracálcico

Em função dos constituintes das matérias-primas, outros componentes também podem ser encontrados na composição do cru e por sua vez também no clínquer. Neste caso, sua presença não se deve apenas às matérias-primas, mas também à incorporação de cinzas presentes em alguns dos combustíveis utilizados. Alguns destes componentes encontrados em maior quantidade são: MgO , SO_3 , H_2O , K_2O e Na_2O , além de outros presentes apenas sob a forma de traços. Para a produção do clínquer, faz-se necessário a passagem do cru por altas temperaturas no interior de um forno, onde este deve passar pelas etapas de: secagem (processo de via úmida), aquecimento, calcinação, clinquerização e resfriamento.

O calcário fornece o óxido de cálcio (CaO) necessário à formação dos compostos do clínquer, sob a forma de carbonato de cálcio (CaCO_3). A sílica (SiO_2) pode ser fornecida pela areia e pela argila, que em altas temperaturas reagem com o CaO , formando os silicatos de cálcio. A argila fornece, além da sílica, também a alumina (Al_2O_3) e o minério de ferro (Fe_2O_3). Como o que interessa nas reações é o óxido de cálcio e não o carbonato de cálcio, é necessário o aquecimento dos materiais, a fim de se atingir as temperaturas da reação de calcinação ($\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{CO}_2$), reação esta fortemente endotérmica (Bye, 1983).

Assim, a mistura de cru após passar pela etapa de calcinação ($\approx 800^\circ\text{C}$), continua sofrendo um processo de aquecimento para atingir as temperaturas necessárias à ocorrência das outras reações. Em temperaturas maiores, ocorrem as reações de formação de componentes intermediários. Por volta de 1300°C , ocorre a formação de uma fase líquida quaternária, de composição fechada, para a qual dá-se a forma de C-S-A-F, no diagrama de fases. A quantidade de líquido formado depende da quantidade de A e F presente no material alimentado e da temperatura do forno (Ghosh, 1983). A Tabela 2.2 apresenta os vários níveis de temperatura no qual ocorrem as reações citadas acima.

Tabela 2.2 - Temperatura de Reação dos Compostos do Clínquer.

Acima de 800°C	Início do processo de calcinação do CaCO_3 .
Entre 800°C e 1200°C	Formação do C_2S .
Entre 1095°C e 1205°C	Formação do C_3A e C_4AF .
De 1260°C até 1455°C	Formação do C_3S a partir do C_2S com quase extinção da cal livre (CaO).
De 1455°C a 1300°C	Cristalização da fase líquida do C_3A e C_4AF . Os silicatos C_2S e C_3S praticamente não sofrem modificações tanto na forma como na composição.

Fonte: Bye (1983), Ghosh (1983).

Geralmente, cerca de 25% da mistura passa para a fase líquida ao atingir as altas temperaturas da zona de clinquerização e por esta razão, o processo não é uma fusão completa ou um puro estado sólido de sinterização, é então chamado de processo de clinquerização. Grande quantidade de C_2S (silicato dicálcico) é formado pelas reações no estado sólido, porém sua formação é completada somente na fase líquida. A reação final entre o C_2S e a cal (CaO), para formar o C_3S (silicato tricálcico), ocorre totalmente dentro da fase líquida, numa temperatura em torno de 1450°C. A taxa de reação entre ambos depende da taxa de dissolução do cal na fase líquida do clínquer, que, por sua vez, depende do tamanho das partículas e da temperatura do meio.

Após a formação da fase líquida do clínquer, ainda dentro do forno, ele passa por um processo rápido de resfriamento, sendo resfriado de uma temperatura acima de 1450°C para cerca de 1300 a 1350°C. Em seguida externamente ao forno, num resfriador próprio, o clínquer é resfriado para temperaturas entre 100 e 200°C, dependendo do tipo de equipamento utilizado. A taxa de resfriamento controla o crescimento do cristal de silicato de cálcio e a cristalização da fase líquida na forma de C_3A (aluminato tricálcico), C_4AF (ferro-aluminato tetracálcico) e adicionalmente C_2S (Bye, 1983), (Ghosh, 1983). Um resfriamento lento do clínquer pode resultar na formação de cristais grandes e menos reativos.

Algumas das reações de formação dos compostos citados são endotérmicas e outras exotérmicas. A reação de calcinação é fortemente endotérmica, consumindo a maior parte do

calor fornecido ao processo. A Tabela 2.3 apresenta as principais reações de formação do clínquer e seus respectivos calores de reação segundo Weber (1963).

Tabela 2.3 - Calor de Reação dos Compostos de Formação do Clínquer

REAÇÃO	CALOR DE REAÇÃO (a 20 °C)
$\text{CaCO}_3 \Rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$	1.766 kJ/kg
$\text{MgCO}_3 \Rightarrow \text{MgO} + \text{CO}_2$	1.188 kJ/kg
$2 \text{CaO} + \text{SiO}_2 \Rightarrow 2\text{CaO}.\text{SiO}_2$ (B.C ₂ S)	- 715 kJ/kg
$3 \text{CaO} + \text{SiO}_2 \Rightarrow 3\text{CaO}.\text{SiO}_2$ (C ₃ S)	- 528 kJ/kg
$\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3 \Rightarrow \text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3$ (CA)	- 309 kJ/kg
$12 \text{CaO} + 7 \text{Al}_2\text{O}_3 \Rightarrow 12\text{CaO}.7\text{Al}_2\text{O}_3$ (C ₁₂ A ₇)	- 169 kJ/kg
$3 \text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3 \Rightarrow 3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3$ (C ₃ A)	- 15 kJ/kg
$4 \text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 \Rightarrow 4\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{Fe}_2\text{O}_3$ (C ₄ AF)	- 84 kJ/kg

Fonte: Weber (1963).

A moagem fina do clínquer (97-95%) com o gesso (3-5%), que dá origem ao cimento Portland, ocorre no interior de moinhos de bolas ou de cilindros, que operam normalmente associados a equipamentos de classificação de partículas. Estes equipamentos evitam a sobre-moagem e garantem níveis mínimos de qualidade, no que se refere à granulometria final do cimento. Neste processo de moagem, a pequena quantidade de gesso que é adicionada visa controlar o início da reação de hidratação do C₃A e otimizar a performance do cimento.

2.2.2 - MÓDULOS DE CONTROLE DA MISTURA

O processo de formação do clínquer é afetado pelo tipo de mistura de matérias-primas, ou seja, pela quantidade presente de cada óxido no cru, de forma que as suas relações

em termos de porcentagem, podem levar a uma maior ou menor dificuldade de reação entre eles. Desta forma, se define a "aptidão à queima" de um cru, como a dificuldade do material em transforma-se, não importando qual momento e a temperatura de processo. Já a "reatividade" de um cru é definida como a taxa de reação em condições e temperaturas determinadas.

A aptidão à queima ou queimabilidade de um cru pode ser estimada através de algumas relações entre as composições do cru, indicadas por fatores ou índices. Algumas destas relações são: o Módulo de Sílica (MS), o Módulo de Alumina (MA) e o Fator de Saturação de Cal (FSC).

Módulo de Sílica: Este Módulo representa a relação entre o silicato de cálcio e a massa intersticial do clínquer, sendo definido por:

$$MS = \frac{SiO_2}{Al_2O_3 + Fe_2O_3} \quad (2.1)$$

na qual, os valores relacionados são dados em porcentagem destes compostos em peso na mistura do cru.

O aumento da relação de sílica produz um clínquer mais difícil de queimar, necessitando de um maior fornecimento de calor e maior temperatura na zona de clinquerização (Peray and Waddell, 1972). A quantidade de $C_3S + C_2S$ no clínquer é aumentada e o teor de $C_3A + C_4AF$ por consequência diminuído, quando o MS se eleva, com valores acima de 2,5 diminui não somente a aptidão à queima do cru, como também a aptidão à granulação na zona de clinquerização, resultando num clínquer muito fino, acompanhado de todos os problemas resultantes disto (Oliveira, 1992). O Módulo de Sílica (MS) está também ligado intimamente ao desenvolvimento da fase líquida do clínquer. A Figura 2.1 apresenta a relação entre a temperatura de clinquerização e o Módulo de Sílica.

Módulo de Alumina: Este módulo representa a relação entre a porcentagem de alumina e ferro no cru, dado por:

$$MA = \frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3} \quad (2.2)$$

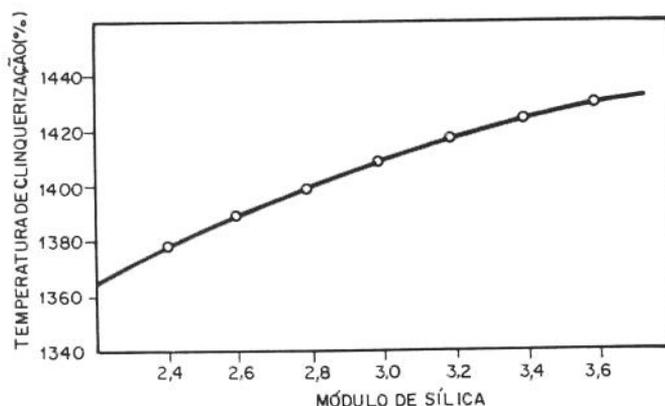


Figura 2.1 - Temperatura de clinquerização em função do Módulo de Sílica.

Quanto maior for o valor do Módulo de Alumina (MA), mais difícil se torna a queima do clínquer. O ferro tem uma influência mais favorável na velocidade de reação entre a cal e a sílica. Este Módulo controla ainda a composição e a natureza da fase líquida, influenciando sobre a temperatura de clinquerização e na granulação do clínquer. Se seu valor for elevado, a proporção de aluminatos será grande, a fase líquida viscosa e a temperatura de clinquerização elevada, conforme apresentado na Figura 2.2 (Fundal, 1979).

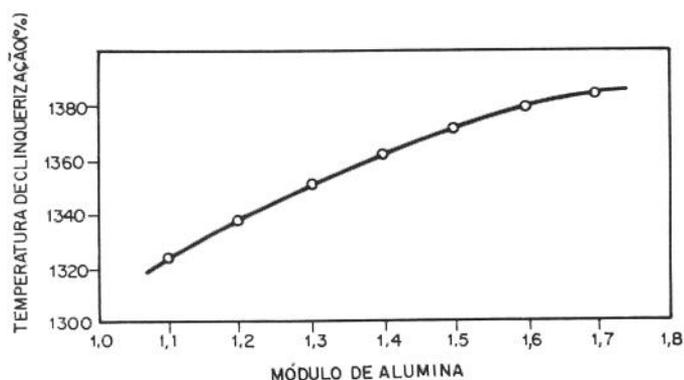


Figura 2.2 - Temperatura de clinquerização em função do Módulo de Alumina.

Fator de Saturação de Cal: Este fator está intimamente ligado à proporção de CaO livre, C_3S e C_2S . Em mantendo-se o teor de cal livre constante, a proporção de C_3S aumenta e a de C_2S diminui, com o aumento de FSC. Esta relação é calculada pela relação entre a

porcentagem em peso dos compostos, dada por:

$$\text{FSC} = \frac{100\text{CaO}}{2,8 \cdot \text{SiO}_2 + 1,1 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + 0,7 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3} \quad (2.3)$$

A finura do cru constitui também um importante fator na aptidão à queima, sendo que quando mais fino mais fácil será a sua queima. O grau de combinação da cal diminui com o aumento da granulometria do cru, favorecendo um aumento no teor de cal livre do clínquer, exigindo assim maior temperatura de queima (Fundal, 1979), (Oliveira, 1992). A Figura 2.3 mostra a relação entre a temperatura de clinquerização e o teor de cal livre, considerados constantes o valor do MS e FSC, para três granulometrias distintas, cujos resíduos numa peneira de 170 Mesh foi de 5, 10 e 15%.

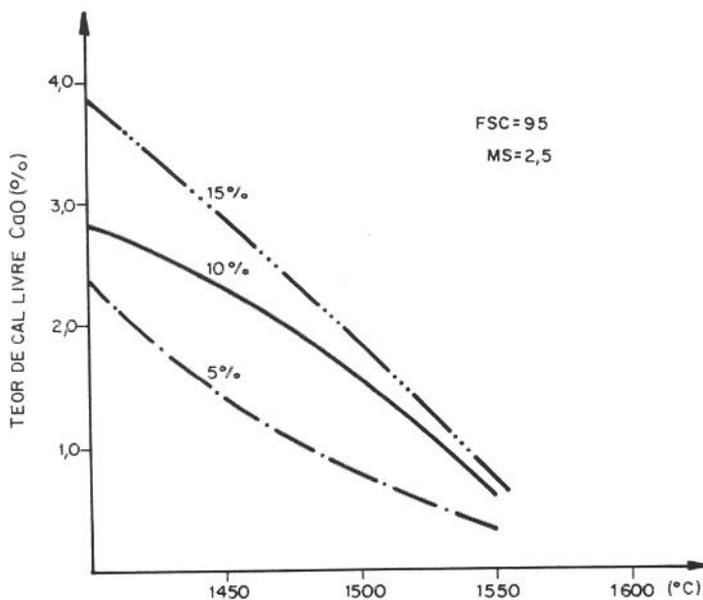


Figura 2.3 - Teor de Cal Livre em Função da finura do cru e da temperatura de clinquerização.

A relação do Fator de Saturação de Cal (FSC) com o Calor Teórico de Formação do

Clínquer é apresentado na Figura 2.4, onde verifica-se que o aumento do FSC representa também um aumento no consumo de calor.

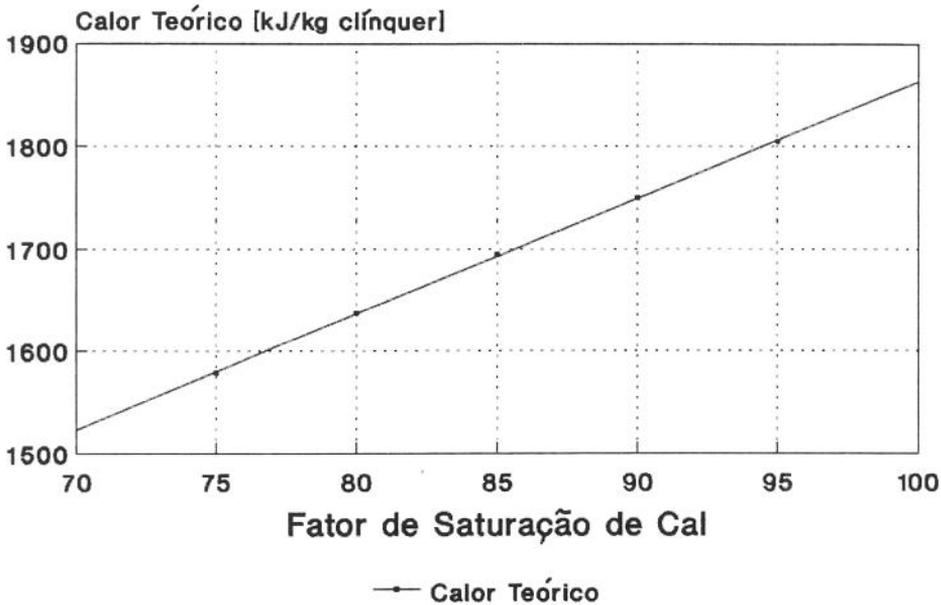


Figura 2.4 - Variação do Calor Teórico de Formação do Clínquer com o Fator de Saturação de Cal (FSC).

2.2.3 - COMPOSIÇÃO TÍPICA DOS CIMENTOS

O cimento Portland consiste basicamente dos quatro grandes componentes do clínquer, C_3S , C_2S , C_3A e C_4AF , em conjunto com o gesso adicionado durante a moagem. A porção relativa destes compostos pode ser alterada para otimizar as propriedades específicas do cimento, conforme será discutido com detalhes mais à frente.

A Tabela 2.4 mostra composições típicas de componentes, que são calculadas assumindo estequiometria ideal e equilíbrio químico no forno através do Cálculo Potencial de Bogue (1952), cujas equações são apresentadas a seguir:

$$C_3S = 4,07.X_{CaO} - [(7,60.X_{SiO_2}) + (6,72.X_{Al_2O_3}) + (1,43.X_{Fe_2O_3}) + (2,85.X_{SO_3})] \quad (2.4)$$

$$C_2S = 2,87.X_{SiO_2} - 0,754.X_{C_3S} \quad (2.5)$$

$$C_3A = 2,65.X_{Al_2O_3} - 1,69.X_{Fe_2O_3} \quad (2.6)$$

$$C_4AF = 3,04.X_{Fe_2O_3} \quad (2.7)$$

Tabela 2.4 - Composição Típica dos Compostos do Clínquer.

Compostos do Clínquer	Faixa de Porcentagem [% em Peso]
C ₂ S - Silicato Dicálcico	15 - 45
C ₃ S - Silicato Tricálcico	30 - 60
C ₃ A - Aluminato Tricálcico	3 - 10
C ₄ AF - Ferro-Aluminato Tetracálcico	7 - 15
CaSO ₄ .2H ₂ O - Sulfato de Cálcio Hidratado	3 - 5

Fonte: Mehta (1977), Beuer (1986).

Todos os compostos do clínquer formam soluções sólidas, a partir dos componentes químicos de cada elemento presente no cru. Em adição aos quatro óxidos básicos, os óxidos: MgO, K₂O e Na₂O, são impurezas onipresentes na maioria das matérias-primas. O C₃S impuro é chamado de alita, apresentando como característica, uma reação mais rápida com a água, do que o C₃S puro. No caso do C₂S, este pode se apresentar sob quatro formas polimórficas, a saber: α, α', β e γ. Na temperatura ambiente, a forma polimórfica não hidráulica γ é termodinamicamente estável, porém no cimento, as impurezas estabilizam a forma polimórfica β (Beuer, 1986). Desta forma, o C₂S impuro recebe a denominação de belita. O C₃A impuro contém considerável quantidade de ferro (≈ 10%), o que pode diminuir a sua reatividade frente ao composto puro. Altos níveis de sódio substituído, modificam a sua estrutura cristalina, de orthorômbico para cúbico, com uma correspondente diminuição na reatividade

(ASTM, 1978), (Mehta, 1977).

O C_4AF não tem uma estequiometria exata, sendo uma solução sólida entre os óxidos de cálcio (C), alumínio (A) e o ferro (F), de modo que sua composição pode variar entre C_6A_2F e C_6AF_2 . Por esta razão, o C_4AF é conhecido como fase ferrítica, a qual é responsável pela coloração do cimento. Quando o MgO está presente na fase ferrítica, o clínquer torna-se escuro e, por consequência, tem-se um cimento de cor cinzenta. Caso o conteúdo de MgO seja baixo, ou se a fase ferrítica contiver apreciável quantidade de ferro (devido a uma redução na atmosfera do forno), o cimento poderá adquirir a tonalidade marrom. Em adição, o MgO cristalino (periclásio) está presente na maioria do clínqueres, tipicamente na faixa de 1 a 4% em peso, conforme amostras analisadas por Mehta (1977) em cimentos fabricados em diferentes países. Entretanto, existem limites quanto à quantidade de MgO no clínquer, devido a sua baixa hidratação, que pode causar fraturas de expansão na pasta endurecida de cimento.

Em clínqueres produzidos usando carvão mineral de alto teor de enxofre como combustível, sulfatos alcalinos podem ser formados, tais como $K\bar{S}$ ou $C_2K\bar{S}_3$, os quais afetam o tempo de pega e a resistência do cimento aos 28 dias (ASTM, 1978), (Mehta, 1977).

Os cimentos podem ser classificados de várias maneiras, sendo a classificação mais utilizada a da ASTM (American Society for Testing and Materials), apresentada na Tabela 2.5. Estas classificações são baseadas em grande parte na performance e na composição química, embora em cimentos comuns, um mesmo tipo pode possuir várias composições similares (ASTM, 1978), (Mehta, 1977).

Tabela 2.5 - Composição Típica para Cimento Portland Segundo a ASTM.

TIPO	DESCRIÇÃO	C_3S [%]	C_2S [%]	C_3A [%]	C_4AF [%]	$C\bar{S}H_2$ [%]
I	Uso Geral	55	20	10	7	5
II	Moderada Resist. Sulfatos	45	30	7	12	4
III	Alta Resistência Inicial	60	15	10	7	5
IV	Baixo Calor de Hidratação	30	45	5	12	3
V	Resistente aos Sulfatos	40	35	3	15	3

Dependendo de sua constituição mineralógica, decorrente da porcentagem utilizada na mistura de cada uma das matérias-primas e de sua composição química, o cimento pode vir a apresentar propriedades específicas, adequadas a diferentes situações, dando origem a vários tipos.

Na busca de menores custos de produção para o cimento Portland, surgiram alternativas a sua produção, através da mistura ao clínquer durante a moagem, de materiais com características aglomerantes denominados "adições ativas". Estas adições oferecem vantagens com relação à economia de clínquer no cimento, devido à sua substituição parcial por estas adições e também, pelo aproveitamento de sub-produtos de outros setores, dando origem a cimentos com características mais adequadas a determinados tipos de aplicações. Estas adições podem ser feitas com escórias granuladas de alto-forno e com materiais pozolânicos como, por exemplo, cinzas de carvão e argilas calcinadas, que tenham características pozolânicas.

O uso da adição de calcário durante a moagem do cimento também tem sido utilizada com o intuito de melhorar o rendimento da produção. Esta prática tem sido permitida pelas normas, desde que o teor desta adição não ultrapasse os limites estabelecidos e que o calcário adicionado seja puro, com teor de carbonato de cálcio mínimo de 85%. Nestas condições a adição de pó de calcário se apresenta como benéfica, visto que a resistência do cimento pode ser melhorada pela ação física da redução de sua porosidade (Barbosa e Menon, 1993).

2.2.4 - TIPOS DE CIMENTOS FABRICADOS NO BRASIL

No Brasil, a classificação adotada pela ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas) para os vários tipos de cimento, é baseada principalmente nos tipos e teores de adições de componentes ativos, como também na quantidade de compostos básicos, com relação a propriedades específicas. A normalização adotada no Brasil dá maior ênfase às propriedades do cimento, diferentemente da normalização Americana, que dá maior ênfase à composição química. Desta forma, a classificação Brasileira define 6 (seis) tipos básicos de cimentos Portland, os quais são apresentados a seguir, verificando-se os tipos e os teores máximos de adições utilizadas na fabricação de cada um destes. Os valores relativos ao

consumo específico de calor verificados na fabricação de cada um dos tipos de cimentos compostos, são apresentados no final do Capítulo 3.

2.2.4.1 - Cimento Portland Comum

O cimento portland comum é utilizado em serviços de construção civil em geral, quando não são exigidas propriedades especiais no cimento (Patton, 1978). São cimentos constituídos basicamente de clínquer e gesso, sendo designados pela siglas:

CPI - Cimento sem adições, onde o teor de clínquer e gesso deve ser de 100%.

CPI-S - Cimento com adições em teores entre 1% e 5%.

Estas adições podem ser: escória, pozolana ou calcário: neste caso o teor de clínquer e gesso deve estar entre 95% e 99%.

2.2.4.2 - Cimento Portland Composto

Este tipo de cimento gera calor de hidratação numa velocidade menor do que o gerado pelo Tipo I. Sendo mais indicado para obras com grande volume de concreto (Patton, 1978). São cimentos comuns designados pela sigla CPII, onde existe uma maior adição de escória, pozolana ou calcário do que no CPI, dando origem aos seguintes tipos:

CPII-E - Cimento Portland Composto com Escória.

CPII-Z - Cimento Portland Composto com Pozolana.

CPII-F - Cimento Portland Composto com Filler.

Os limites normalizados para estas adições são apresentados no Item 2.2.5, bem como as características básicas exigidas para estes tipos de cimento.

2.2.4.3 - Cimento Portland de Alto-Forno

O cimento Portland de alto-forno é designado pela norma brasileira como CPIII.

Neste tipo, a adição empregada é a escória granulada de alto-forno, que para ter características aglomerantes necessita de um elemento catalisador, que no caso é a cal e o gesso. Além do mais, a cal deve ser resfriada bruscamente, o que a faz tornar-se granulada. A escória deve ser básica e ter boa atividade. O índice de basicidade (IB) de uma escória pode ser calculado pela relação apresentada na Eq.(2.8):

$$IB = \frac{Al_2O_3 + CaO + MgO}{SiO_2} \geq 1 \quad (2.8)$$

Neste tipo de cimento, o teor de clínquer mais gesso deve estar entre 65% e 25%, e o teor de escória entre 35% e 70%, permitindo-se a adição de calcário, que deve situar-se entre 0% e 5%. Devido ao baixo teor de C_3A ($3CaO \cdot Al_2O_3$), este cimento tem características de resistência aos sulfatos e baixo calor de hidratação. Além do mais, a escória inibe as reações deletéreas dos agregados ditos reativos com os álcalis do cimento. O lento endurecimento do concreto feito com este cimento torna-o menos suscetível a fissuração, o que foi constatado na execução de pavimentos de concreto. Também confere uma maior proteção às armaduras, tornando-as menos sujeitas à corrosão eletrolítica provocada pela ação de cloretos, o que faz com que este cimento seja o mais indicado em obras de saneamento. O cimento AF não resiste bem à ação do sulfato de alumínio, que está presente nas estações de tratamento de água, mas resiste bem à ação dos efluentes de esgoto.

2.2.4.4 - Cimento Portland Pozolânico

Neste tipo de cimento, designado pela sigla CPIV, mistura-se ao clínquer um material pozolânico, cuja característica é a propriedade aglomerante em contato com a cal. Estes materiais podem ser obtidos do seguinte modo:

- pela britagem de certos tipos de rochas ou pelo beneficiamento de argilas com características pozolânicas, chamadas de pozolânas naturais.
- pela calcinação de tipos especiais de argilas, com posterior resfriamento brusco e moagem, que são as pozolânas artificiais.

- pelo aproveitamento de cinzas obtidas na queima de materiais ricos em sílica, como o carvão mineral, a palha de arroz e outros, originando o material denominado "cinzas volantes" (fly ashes).

A cal necessária para produzir a atividade do material pozolânico no cimento é aquela decorrente da hidratação do C_3S , denominada cal de hidratação.

Este tipo de cimento apresenta baixo calor de hidratação, resistência aos meios agressivos e inibe a reação entre os álcalis do cimento e os agregados considerados reativos. Apresenta entretanto como inconveniente, um endurecimento mais lento; porém, em idades mais avançadas, pode apresentar resistências superiores ao do cimento Portland comum (Mehta, 1977).

2.2.4.5 - Cimento Portland de Alta Resistência Inicial

Este cimento, designado pela sigla CPV-ARI, possui elevado teor de C_3S , menor granulometria, sendo, portanto, mais fino que o cimento Portland comum (Barbosa e Menon, 1993). É usado quando se exige que o concreto apresente rapidamente uma alta resistência inicial. Isto ocorre em construções onde existe pressa em se remover as formas do concreto. Entretanto, este tipo possui o inconveniente de apresentar maior calor de hidratação e maior quantidade de cal de hidratação.

2.2.4.6 - Cimento Portland Resistente aos Sulfatos

São considerados como resistentes aos sulfatos (Mehta, 1977):

- os cimentos cujo teor de C_3A do clínquer seja igual ou inferior a 8%;
- os cimentos de alto-forno (CPIII), cujo teor de escória seja igual ou superior a 60%;
- os cimentos que tenham antecedentes tanto em resultados de ensaios de longa duração ou aplicação em obras, que comprovem esta resistência.

Estes cimentos são designados pela sigla original do seu tipo, acrescida de RS. Assim, um cimento Portland comum com teor de C_3A menor que 8%, teria a designação de

CPI-RS em não havendo adição, e no caso de adição CPI-I-RS. Por suas características, estes cimentos são indicados para obras em que haja a ação de sulfatos (obras marítimas, por exemplo). No concreto projetado, aplicado em obras sujeitas à ação de sulfatos de sódio, magnésio, e a ação de esgotos, tem sido aplicado o cimento RS-ARI, composto pela mistura de cimento ARI com escória.

2.2.5 - CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS E MECÂNICAS DOS CIMENTOS

Dependendo do processo de fabricação do cimento, das matérias-primas empregadas e sua origem, do tipo de combustível empregado, bem como das adições feitas, o mesmo pode apresentar diferentes características químicas e físicas, de modo que sobre o produto final são realizados vários tipos de ensaios, verificando a qualidade do mesmo, e ainda as características constantes de cada tipo específico. Assim, descrevem-se à frente, os principais ensaios realizados, e logo a seguir são apresentados nas Tabelas 2.6, 2.7, 2.8, e 2.9, os padrões requisitados para cada tipo, segundo as normas brasileiras.

2.2.5.1 - Índices Químicos

- Perda ao Fogo: O cimento ao ser submetido ao ensaio de perda ao fogo, passa por um processo de pesagem de uma amostra, e em seguida tem a sua temperatura elevada até 1000°C em cadinho de platina. Nesta condição, a água de cristalização é liberada, bem como os materiais carbonáticos, se existirem. Por esta razão, este ensaio indica a prematura hidratação do cimento e adições no mesmo, de materiais carbonáticos ou outras impurezas. De acordo com a NBR-5732 (EB-1/77), a perda ao fogo é de no máximo 4,0%.

- Resíduo Insolúvel: Com exceção dos cimentos pozolânicos, todos os outros tipos de cimento têm o resíduo insolúvel fixado em 1% nas respectivas normas. A determinação do resíduo insolúvel é feita pela norma (Método ABNT MB-511), mediante ataque pelo ácido clorídrico

(HCl) diluído. Como os silicatos e aluminatos do clínquer, bem como as escórias de alto-forno são solúveis, assim sendo, o resíduo insolúvel deve provir de outras fontes.

- Trióxido de Enxofre (SO_3): O clínquer por ocasião da moagem final para fabricação do cimento portland, recebe certa quantidade de gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), com o objetivo de regular o tempo de início de pega. Entretanto, influi ainda em outras características do cimento, tais como a resistência à compressão, à retração, etc. Assim, por ensaios determina-se o teor de SO_3 no cimento, através do controle da porcentagem de gesso.

- Óxido de Magnésio: Várias especificações de cimento portland indicam que o teor máximo admissível de MgO deve ficar entre 6 e 6,5%. O MgO no cimento pode apresentar-se sob a forma cristalina, denominada periclásio, ou dissolvido no vidro. Em quantidade elevada na composição do cimento, ou seja, acima de 6%, pode transformar-se em brucita [$\text{Mg}(\text{OH})_2$] com aumento de volume e possibilidade, em certos casos, de formação de fissuras no concreto, quando em contato freqüente ou permanente com a água.

2.2.5.2 - Índices Físicos

- Finura: O grau de moagem do cimento influi na sua resistência e na velocidade das reações, obtendo-se com cimentos mais finos, maiores resistências iniciais (Mehta, 1977). A granulometria ou finura do cimento pode ser identificada de duas formas: pelo tamanho máximo das partículas, quando as especificações estabelecem uma proporção em peso do material retido na operação de peneiramento em malha de abertura definida, e alternativamente, pelo valor da superfície específica, que pode ser determinada pelo ensaio com permeâmetro de Blaine (Bauer, 1985). Este último ensaio consiste em medir o tempo necessário que uma dada quantidade de ar necessita para atravessar uma amostra de densidade conhecida, determinando-se a superfície específica pela comparação dos resultados obtidos com os determinados para uma amostra padrão de superfície conhecida (Petrucci, 1987).

- Tempo de Início e Fim de Pega: Este ensaio se destina a verificar o tempo de início e fim de pega de uma amostra de cimento, cuja medida é realizada com o aparelho de Vicat. Uma pasta preparada com uma amostra do cimento e água é misturada de acordo com o método

de ensaio, e colocada no molde. A agulha do aparelho de Vicat é colocada em contato com a superfície superior da pasta e solta logo em seguida. Sob a ação do peso, a agulha penetra na pasta a uma profundidade que depende da consistência da mesma (Neville, 1982). O tempo de início de pega é o tempo que decorre desde o instante em que se lança no cimento a água de amassamento, até que a agulha de Vicat aplicada sem choque, estacione a 1 mm do fundo da pasta. O fim da pega é o tempo que decorre desde o lançamento da água de amassamento, até o momento em que a agulha aplicada suavemente sobre a superfície da pasta, não deixe vestígios apreciáveis (Petrucci, 1987).

- **Expansibilidade a Quente e a Frio:** Esse ensaio informa sobre a presença de substâncias expansivas indesejáveis no cimento após o seu endurecimento, tais como a magnésia cristalizada (periclásio), ou se há uma quantidade excessiva de cal livre. Estas expansões podem ser medidas pelas agulhas de Le Chatelier, que são constituídas por uma forma cilíndrica de chapa de latão, com 30 mm de altura e 30 mm de diâmetro, com uma fenda aberta segundo uma geratriz. Soldadas às bordas desta fenda estão duas hastes, de 15 cm de comprimento, destinadas a multiplicar a medida da abertura, que aumenta com a expansão do núcleo de pasta soldada no interior do cilindro (Bauer, 1985). O ensaio pode ser feito a frio ou a quente, conforme as agulhas sejam imersas na água à temperatura ambiente, ou em água fervente. No primeiro caso, é posta em evidência a influência do MgO e, no segundo caso, a da cal livre. O afastamento em milímetros das extremidades das agulhas é medido no ensaio a frio, logo após a execução dos corpos de prova e depois por 7 dias consecutivos em água fria. Para o ensaio a quente, mede-se antes da colocação dos corpos de prova na água fervente, após 3 horas de ebulição e tantas vezes quantas forem necessárias a cada 2 horas, até que em 2 medidas consecutivas não ocorra o afastamento das hastes (Petrucci, 1987).

- **Resistência à Compressão:** Neste ensaio são moldados 12 corpos de prova cilíndricos de 5 cm de diâmetro e 10 cm de altura, com argamassa de cimento, areia e água, misturados conforme método de ensaio, que serão rompidos posteriormente. Na maioria dos tipos de cimento são especificadas resistências mínimas nas idades de 3, 7 e 28 dias e, no cimento ARI são especificadas as idades de 1, 3 e 7 dias (Barbosa e Menon, 1993).

Tabela 2.6 - Classe de Resistência dos Vários Tipos de Cimentos

TIPO DE CIMENTO	SIGLA	Classe de Resistência	Limite Inferior (MPa) aos 28 dias	Limite Superior (MPa) aos 28 dias
Cimento Portland Comum	CPI e CPI S	25	25,0	42,0
		32	32,0	49,0
		40	40,0	-
Cimento Portland Composto	CPII E CPII Z CPII F	25	25,0	42,0
		32	32,0	49,0
		40	40,0	-
Cimento Portland de Alto-Forno	CPIII	25	25,0	42,0
		32	32,0	49,0
		40	40,0	-
Cimento Portland Pozolânico	CPIV	25	25,0	42,0
		32	32,0	49,0
Cimento Portland de Alta Resist. Inicial	CPV ARI	-	34,0*	-

Fonte: (EB-1, 1991), (EB-2138, 1991), (EB-208, 1991), (EB-758, 1991) e (EB-2, 1991).

* - Resistência à compressão aos 7 dias de idade.

NOTA: As classes de resistência dos cimentos Portland resistentes aos sulfatos (RS), são as mesmas dos cimentos não resistentes aos sulfatos (EB-903, 1991).

Tabela 2.7 - Teores dos Componentes dos Cimentos.

TIPO DE CIMENTO (Componentes em porcentagem em massa)	SIGLA	Classe de Resistência	Clínquer + Sulfato de Cálcio (% massa)	Escória Granulada de AF (% massa)	Material Pozolânico (% massa)	Material Carbonático (% massa)
Cimento Portland Comum	CPI	25	100	0	0	0
		32				
		40				
	CPI S	25	99-95	1-5	1-5	1-5
		32				
		40				
Cimento Portland Composto	CPIIE	25	94-56	6-34	-	0-10
		32				
		40				
	CPIIZ	25	94-76	-	6-14	0-10
		32				
		40				
	CPIIF	25	94-90	-	-	6-10
		32				
		40				
Cimento Portland de Alto-Forno	CPIII	25	65-25	35-70	-	0-5
		32				
		40				
Cimento Portland Pozolânico	CPIV	25	85-45	-	15-50	0-5
	32					
Cimento Portland de Alta Resistência Inicial	CPV ARI	-	100-95	-	-	0-5

Fonte: (EB-1, 1991), (EB-2138, 1991), (EB-208, 1991), (EB-758, 1991) e (EB-2, 1991).

Tabela 2.8 - Características Físicas e Mecânicas

TIPO DE CIMENTO	SIGLA	Classe de Resistência	Resíduo 75 μ m (%)	Área Específica [m ² /kg]	Tempo início pega (hs)	Expan. a Quente (mm)	3 dias Res. MPa	7 dias Res. MPa	28 dias Res. MPa
Cimento Portland Comum	CPI e CPI S	25	≤ 12	≥ 240	≥ 1	$\leq 5,0$	≥ 8	≥ 15	≥ 25
		32	≤ 12	≥ 260			≥ 10	≥ 20	≥ 32
		40	≤ 10	≥ 280			≥ 15	≥ 25	≥ 40
Cimento Portland Composto	CPII-E CPII-Z CPII-F	25	≤ 12	≥ 240	≥ 1	$\leq 5,0$	≥ 8	≥ 15	≥ 25
		32	≤ 12	≥ 260			≥ 10	≥ 20	≥ 32
		40	≤ 10	≥ 280			≥ 15	≥ 25	≥ 40
Cimento Portland de Alto-Forno	CPIII	25	≤ 8	--	≥ 1	$\leq 5,0$	≥ 8	≥ 15	≥ 25
		32					≥ 10	≥ 20	≥ 32
		40					≥ 12	≥ 23	≥ 40
Cimento Portland Pozolânico	CPIV	25	≤ 8	--	≥ 1	$\leq 5,0$	≥ 8	≥ 15	≥ 25
		32					≥ 10	≥ 20	≥ 32
Cim. P. de Alta Res. Inicial	CPV ARI	--	≤ 3	≥ 300	≥ 1	$\leq 5,0$	≥ 14	≥ 24	≥ 34

Fonte: (EB-1, 1991), (EB-2138, 1991), (EB-208, 1991), (EB-758, 1991) e (EB-2, 1991).

NOTA: As exigências físicas e mecânicas dos cimentos resistentes aos sulfatos (RS) são as mesmas que as dos cimentos não resistentes aos sulfatos. Exclusivamente no caso do cimento de alta resistência inicial, deve apresentar resistência à compressão a um dia de idade, igual ou superior a 11,0 MPa (EB-903).

Tabela 2.9 - Limites Máximos de Componentes Químicos

TIPO DE CIMENTO	SIGLA	Classe de Resist.	Resíduo Insolúvel RI - (%)	Perda ao Fogo (PF)	Óxido de Magnésio (MgO)	Trióxido de Enxofre (SO ₃)	Anid. Carb. (%) (CO ₂)
Cimento Portland Comum	CPI	25	$\leq 1,0$	$\leq 2,0$	$\leq 6,5$	$\leq 4,0$	$\leq 1,0$
		32					
		40					
	CPI S	25	$\leq 5,0$	$\leq 4,5$	$\leq 6,5$	$\leq 4,0$	$\leq 3,0$
		32					
		40					
Cimento Portland Composto	CPIIE CPIIZ CPIIF	25	$\leq 2,5$ E	$\leq 6,5$	$\leq 6,5$	$\leq 4,0$	$\leq 5,0$
		32	≤ 16 Z				
		40	$\leq 2,5$ F				
Cimento Portland de Alto-Forno	CPIII	25	$\leq 1,5$	$\leq 4,5$	--	$\leq 4,0$	$\leq 3,0$
		32					
		40					
Cimento Port. Pozolânico	CPIV	25	--	$\leq 4,5$	$\leq 6,5$	$\leq 4,0$	$\leq 3,0$
		32					
Cim. Port. Alta Resist. Inicial	CPV ARI	--	$\leq 1,0$	$\leq 4,5$	$\leq 6,5$	$\leq 3,5$ (1) $\leq 4,5$ (1)	$\leq 3,0$

Fonte: (EB-1, 1991), (EB-2138, 1991), (EB-208, 1991), (EB-758, 1991) e (EB-2, 1991).

(1) - Quando C₃A do Clínquer $\leq 8\%$.

(2) - Quando C₃A do Clínquer $> 8\%$.

NOTA: As exigências para os cimentos resistentes aos sulfatos (RS) são as mesmas que as dos cimentos não resistentes aos sulfatos. Exclusivamente no caso de cimento de alta resistência inicial com adição de materiais pozolânicos, não é estabelecida exigência quanto ao resíduo insolúvel (RI), (EB-903, 1991).

2.3 - PROCESSOS DE FABRICAÇÃO DO CIMENTO

O processo de fabricação do cimento envolve várias etapas intermediárias, as quais podem ser identificadas como: a) extração e britagem das matérias-primas; b) dosificação e pré-homogeneização dos materiais; c) moagem; d) homogeneização do material moído; e) fabricação do clínquer com a queima da mistura obtida (cru ou pasta) no interior de um forno em alta temperatura; f) britagem e armazenamento do clínquer; g) obtenção do cimento a partir da moagem do clínquer em moinhos com adição de gesso, resultando num pó muito fino; h) expedição.

Os processos básicos de produção de cimento são denominados: via úmida e via seca. Exceto na preparação das matéria-primas, na moagem e homogeneização, ambos os processos são fundamentalmente idênticos. No primeiro processo, a moagem e a homogeneização são executadas em presença de água, enquanto que no segundo, a moagem e a homogeneização são efetuadas com os materiais apresentando umidade muito reduzida (menos de 1%).

2.3.1 - PREPARAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

A preparação do cru envolve inicialmente a extração do calcário e da argila, cujos esquemas representativos são apresentados na Figura 2.5.

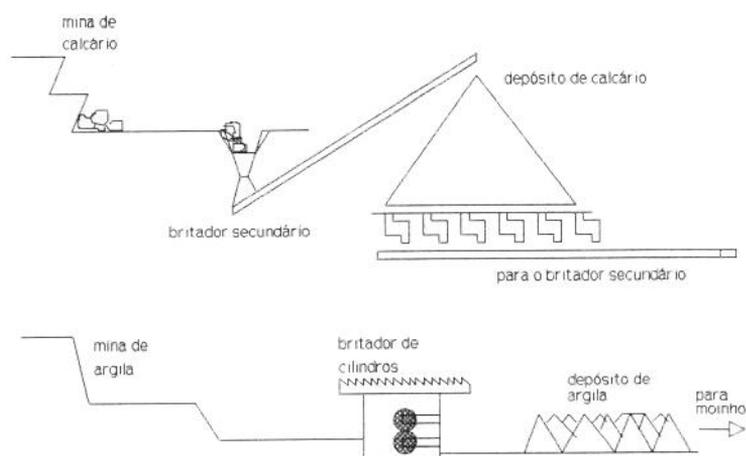


Figura 2.5 - Esquema das etapas de extração de calcário e argila.

O calcário por representar mais de 70% em peso na composição do cru, exige por sua vez grande quantidade de maquinário para sua extração, transporte e britagem. Usualmente utilizam-se 1 ou 2 estágios de britagem, que reduzem o material a pequenas partículas, sendo em seguida armazenado, antes de prosseguir para a seção de moagem. A Figura 2.6 apresenta um esquema de um britador de mandíbulas, bastante utilizado na britagem primária. Na Figura 2.7 é apresentado um esquema de um britador de martelos, normalmente utilizado na britagem secundária.

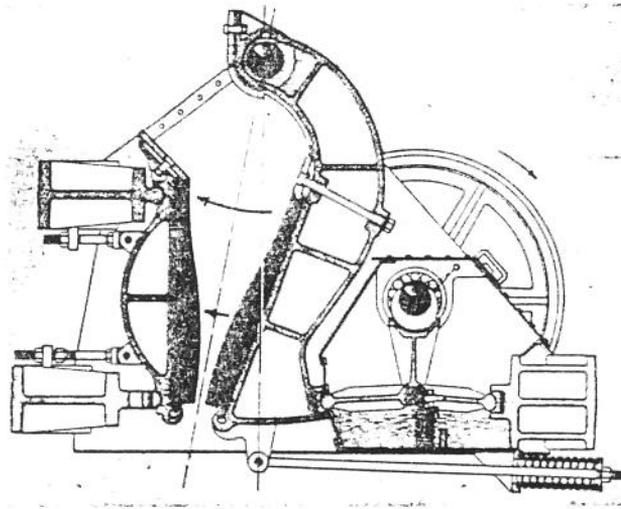


Figura 2.6 - Britador de mandíbulas com placas côncavas-convexas.

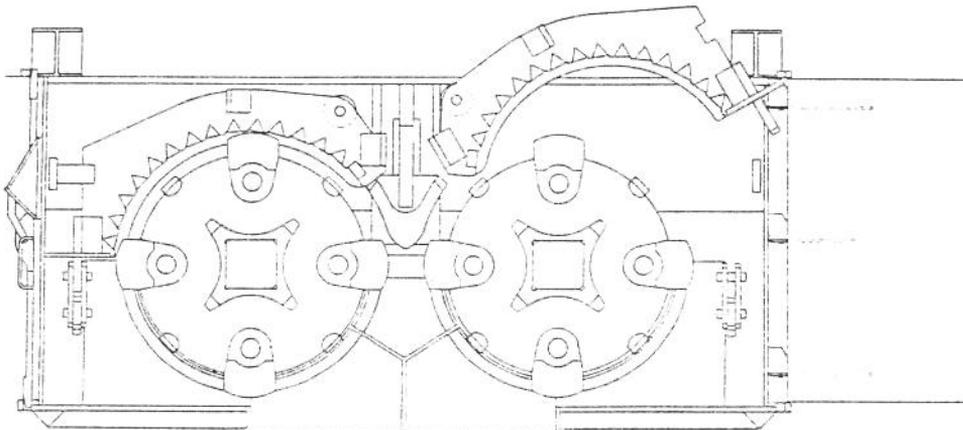


Figura 2.7 - Britador de martelos de dois rotores.

A argila, assim como o calcário, são pré-homogeneizados pela forma de descarregamento dos mesmos nos depósitos onde são armazenados, conforme apresentado na Figura 2.8. A argila normalmente passa por um britador de cilindros antes do armazenamento, e também antes de seguir para a seção de moagem. Na retirada da argila de seus depósitos, bem como do calcário britado, é realizada uma segunda pré-homogeneização, conforme apresentado na Figura 2.9.

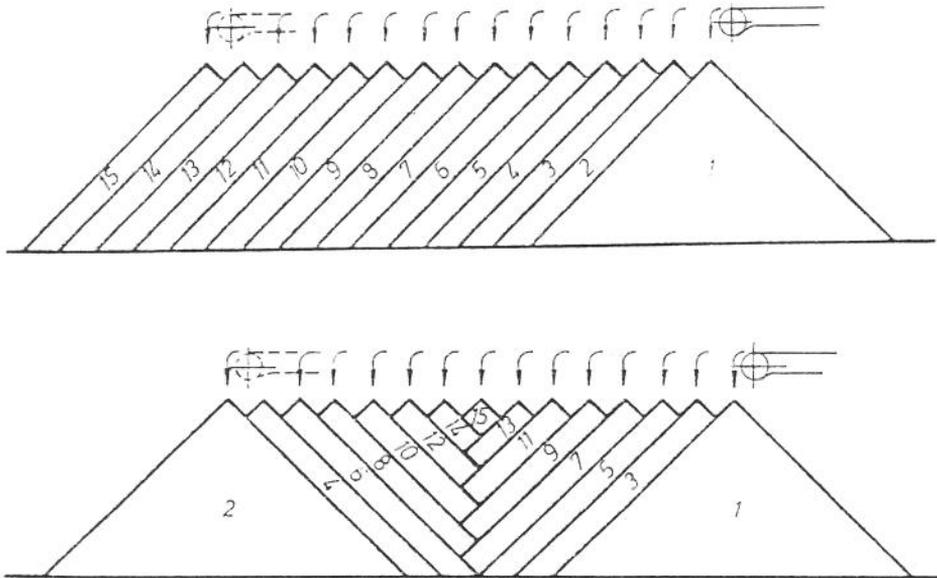


Figura 2.8 - Sistema de pré-homogeneização da argila no descarregamento em grandes depósitos.

A seguir, o calcário e a argila, bem como a areia e o minério de ferro, são enviados às instalações de moagem, onde estes materiais são pesados e dosados, e então moídos a uma granulometria média abaixo de $100 \mu\text{m}$. Um esquema da instalação de moagem e seus equipamentos principais são apresentados na Figura 2.10, os detalhes dos moinhos são apresentados na Figura 2.11, e do turboseparador na Figura 2.12.

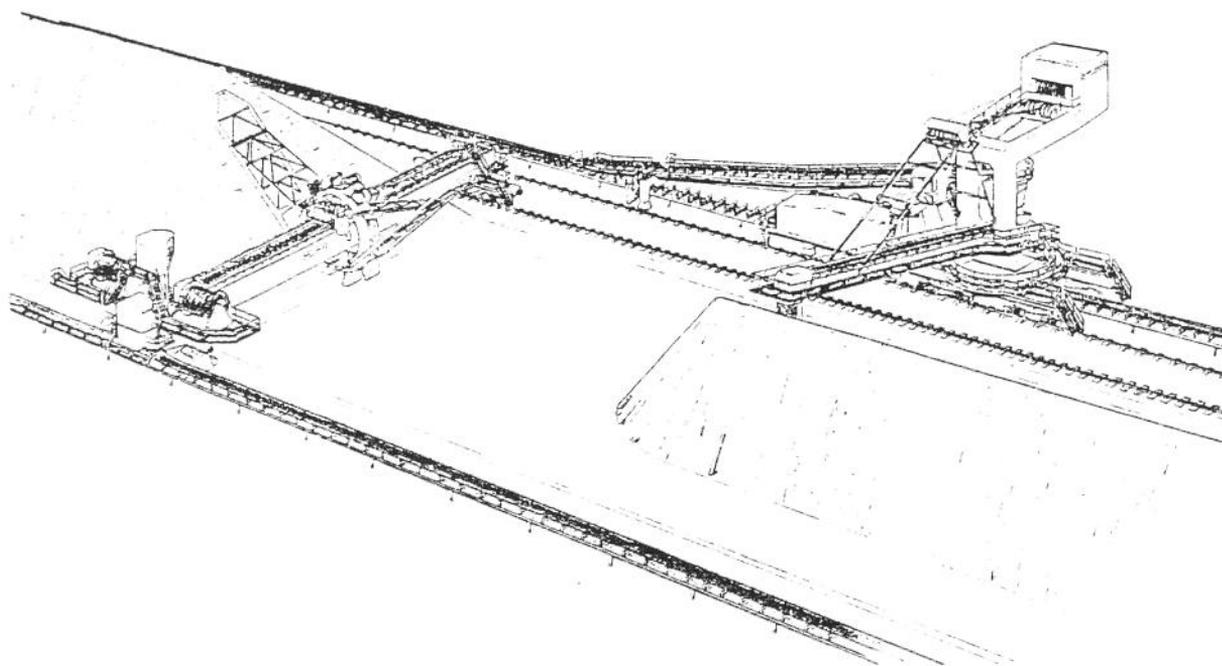


Figura 2.9 - Esquema do processo de retirada de argila e calcário dos depósitos com pré-homogeneização.

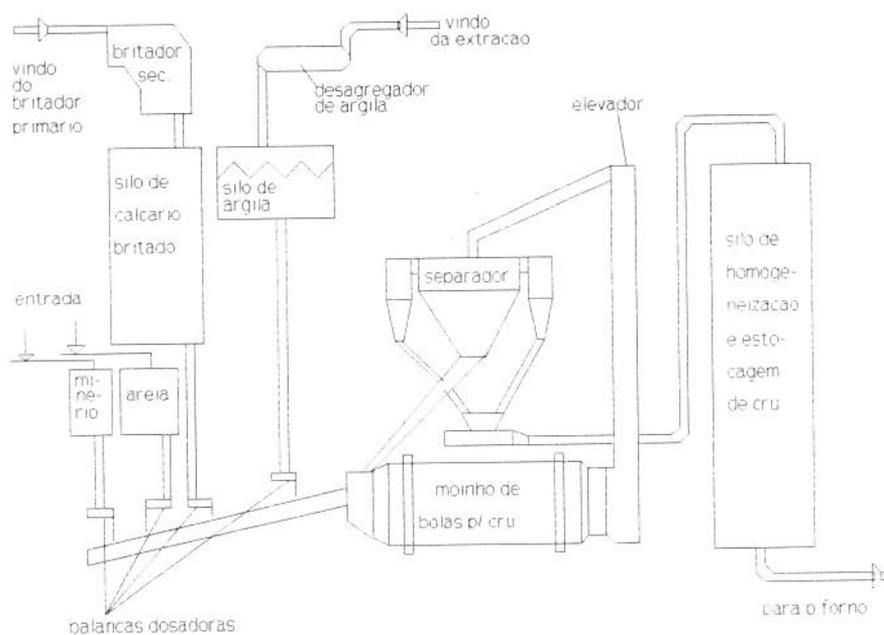


Figura 2.10 - Esquema de uma instalação de moagem de via seca, com separador de partículas.

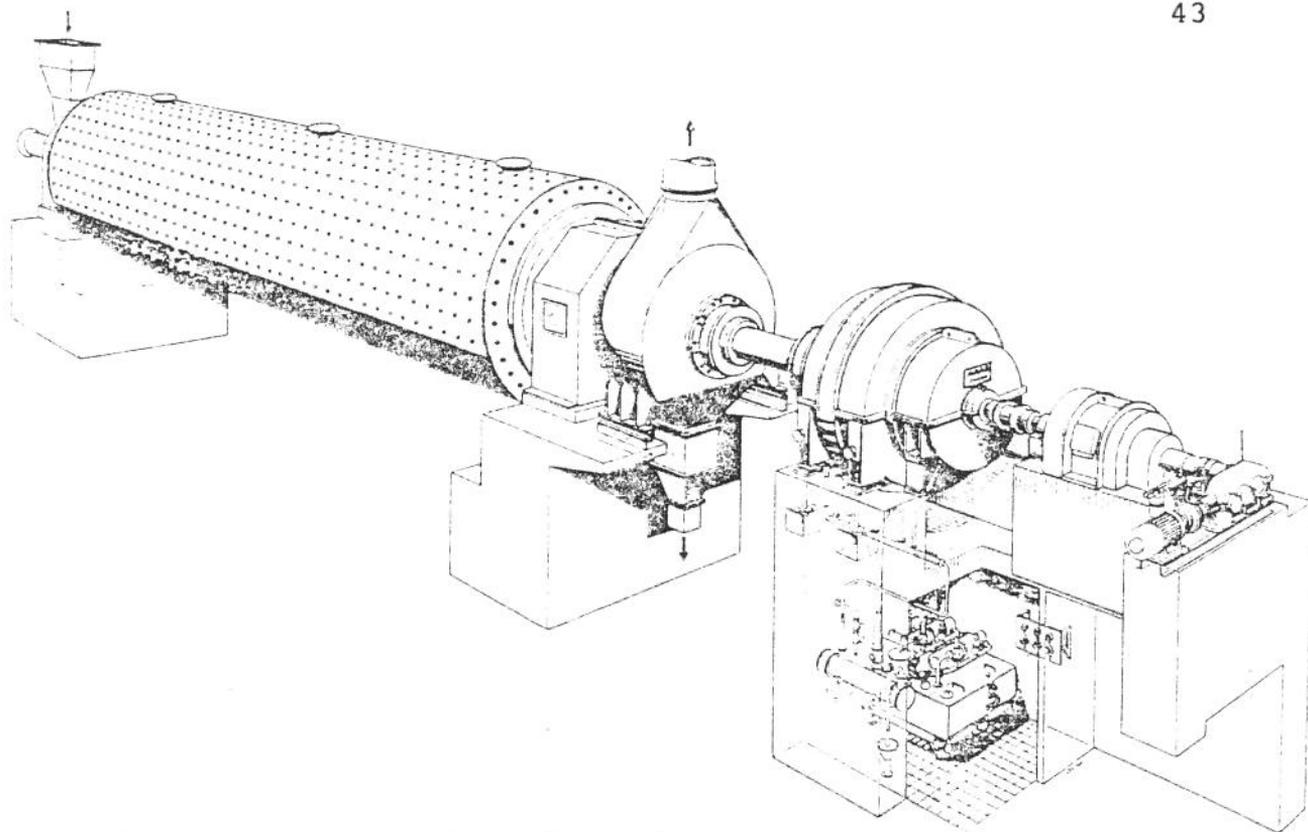


Figura 2.11 - Esquema de um Moinho de Bolas para moagem de cru.

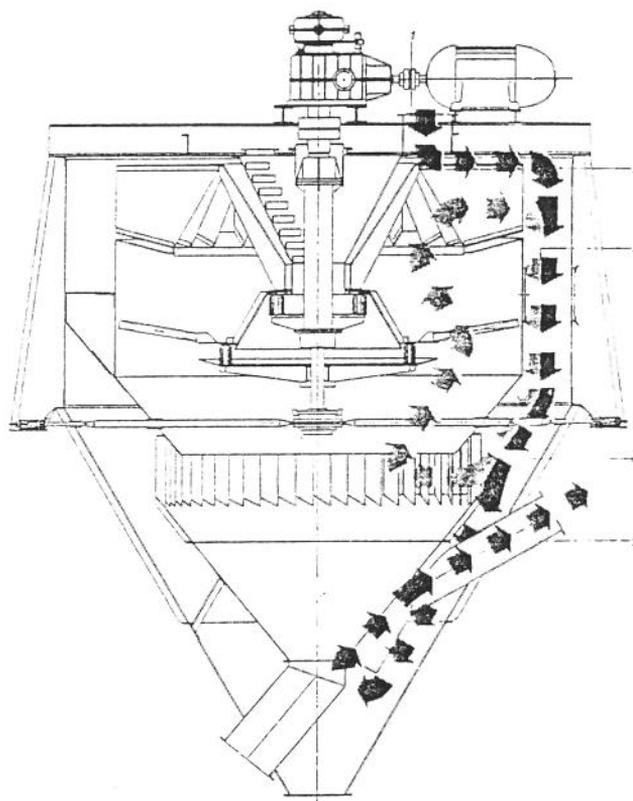


Figura 2.12 - Esquema de um Turbo-separador a ar.

2.3.2 - O PROCESSO DE VIA-ÚMIDA

O processo de via úmida é caracterizado pela moagem das matérias-primas com adição de água, a qual dá origem a uma pasta, cujo conteúdo de umidade pode atingir valores entre 30 e 40% em peso. Após a moagem, a pasta produzida é armazenada em grandes silos cilíndricos de onde será retirada posteriormente de forma alternada, realizando uma pré-homogeneização. Através de uma mistura adequada na bacia de homogeneização das pastas retiradas dos vários silos, obtém-se uma pasta homogeneizada com as características desejadas para a queima no interior dos fornos rotativos.

Assim, toda a umidade introduzida no forno rotativo deve ser evaporada, o que leva este processo a consumir maior quantidade de energia. O forno necessita de uma zona adicional para efetuar a evaporação da água, o que faz com que a partir de uma determinada capacidade instalada, os fornos de via úmida sejam excessivamente grandes. As vantagens deste processo são: as perdas de pó são normalmente pequenas; os gases de exaustão do forno rotativo possuem temperaturas relativamente baixas; não é necessário consumo adicional de calor na moagem de cru; os crus com alta porcentagem de álcalis não apresentam problemas (Corraleno, 1982). A Fig. 2.13 apresenta um esquema de um forno de via-úmida.

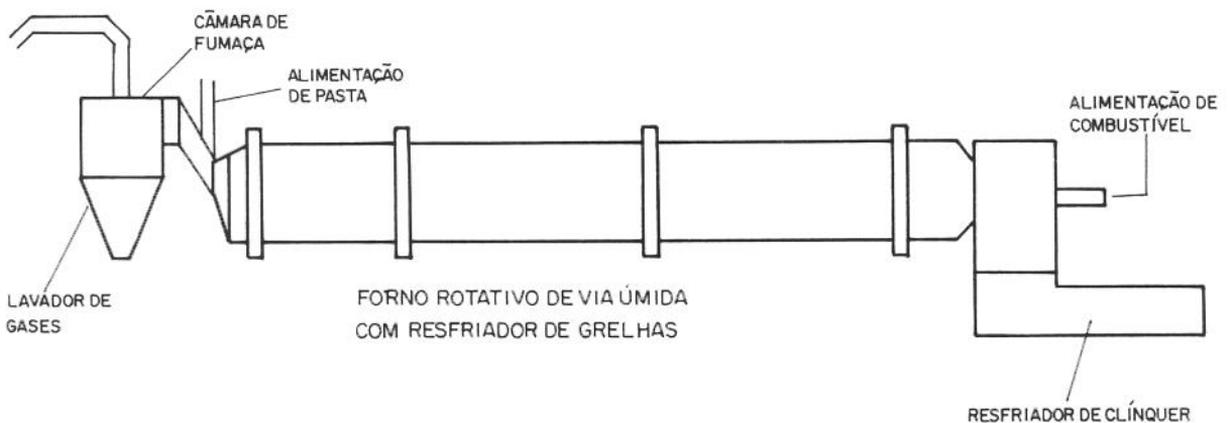


Figura 2.13 - Esquema de um forno de via úmida de produção de clínquer.

2.3.3 - PROCESSO SEMI-ÚMIDO

No processo semi-úmido, semelhantemente ao processo de via úmida, a moagem das matérias-primas faz-se com a presença de água, entretanto a umidade da pasta é menor podendo chegar a um máximo de 20%. Após a moagem, a pasta é filtrada e granulada por extrusão, sendo que antes de sua alimentação no forno, ela passa por uma secagem numa grelha. As vantagens deste processo são: não existem problemas com o cru com alto teor de álcalis; não necessita de calor na moagem do cru; os gases abandonam o forno em temperaturas baixas; e há boa dosificação na alimentação do forno (Corraleno, 1982).

2.3.4 - PROCESSO SEMI-SECO

No processo semi-seco, o cru é peletizado em nódulos com uma adição de água entre 10 e 15%. Este processo, representado pelo forno Lepol, permite que os nódulos sofram descarbonetação parcial na grelha de preaquecimento, não sendo por isso necessários grandes fornos para uma dada produção. Pode-se obter um clínquer de granulometria muito uniforme, o que exige um controle rigoroso do tamanho dos nódulos, admitindo-se matéria-primas com alto conteúdo de álcalis, com boa estabilidade de marcha dos fornos (Corraleno, 1982). Os inconvenientes deste processo são o seu alto custo de manutenção e seu consumo energético, um pouco maior do que o conseguido em fornos com preaquecedores de ciclones, requerendo ainda um fornecimento adicional de calor para a secagem do cru, antes de proceder a sua moagem (Duda, 1977).

2.3.5 - PROCESSO DE VIA SECA

No processo de via seca existe um uso mais eficiente da energia, pois menor calor é necessário ao processo, uma vez que a umidade do cru de alimentação do forno deve ser

inferior a 1%. Os gases de exaustão do forno geralmente são utilizados na secagem e preaquecimento do cru, recuperando-se assim parte do calor residual contido nestes, em preaquecedores de correntes (similares aos do processo de via úmida) no caso de fornos longos; de grelhas no caso de fornos do tipo Lepol; de ciclones em série de dois estágios, ou de quatro ou mais estágios, na forma de torre de ciclones. Nestas instalações, os gases que deixam o forno ainda em temperaturas elevadas (em torno de 1000°C) cedem calor às partículas sólidas em suspensão que passam pelo sistema de preaquecimento, de modo que estas partículas alcancem as temperaturas de início da precalcinação do carbonato de cálcio ($\text{CaCO}_3 \Rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$), por volta de 800°C . Como resultado desse aproveitamento do calor nos fornos de via seca, estes são mais curtos do que os de via úmida, sendo suas perdas de calor menores e sua produção maior, para fornos com mesmo diâmetro e rotação. Um esquema de um forno rotativo dotado de preaquecedor de quatro estágios é apresentado na Figura 2.14.

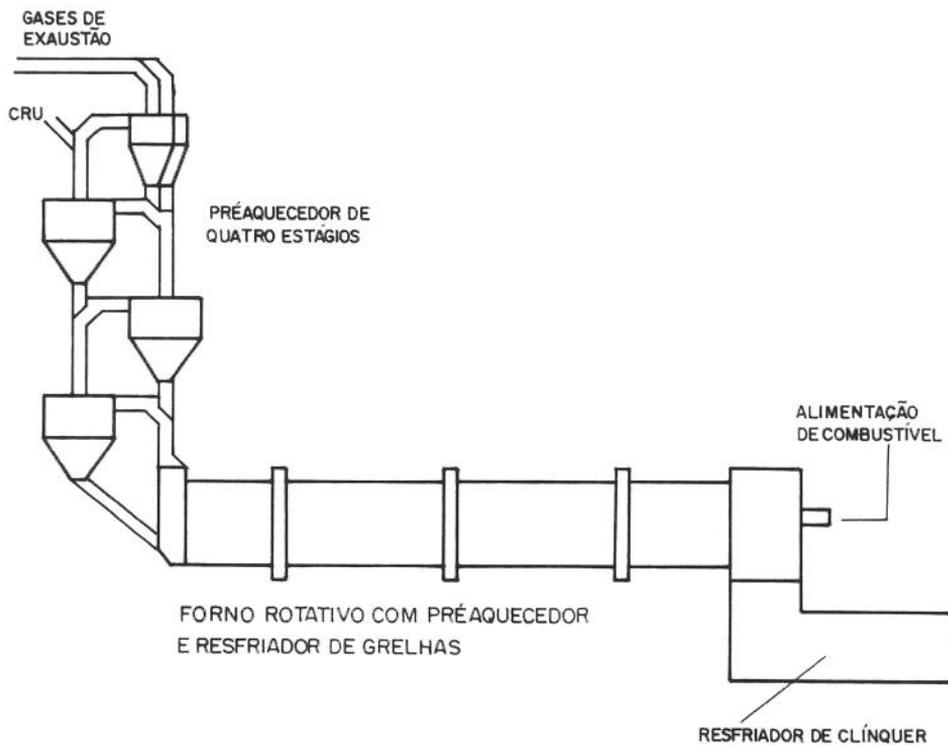


Figura 2.14 - Esquema de uma instalação de um forno rotativo com preaquecedor de 4 estágios.

Além disso, economia adicional pode ser obtida nos fornos de via seca quando da inclusão de precalcinadores, nos quais parte do combustível utilizado no processo é queimado, para aumentar o grau de calcinação do cru antes de sua entrada no forno rotativo. Neste processo, cujo esquema representativo é apresentado na Figura 2.15, pode-se queimar até 60% do combustível necessário no precalcinador.

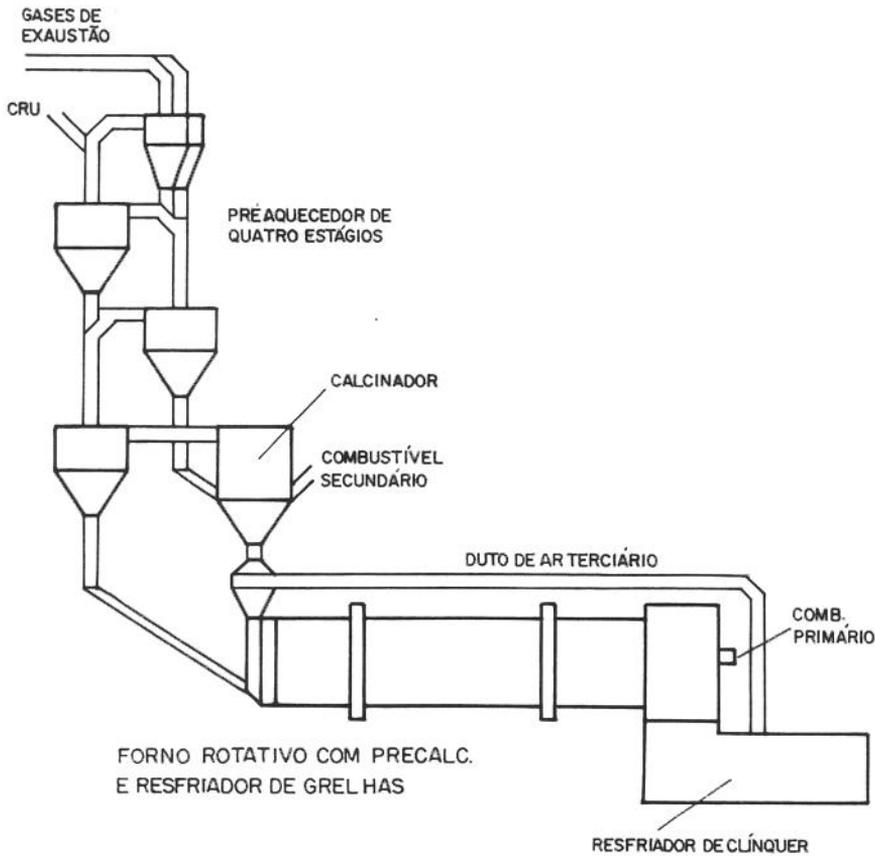


Figura 2.15 - Esquema de uma instalação de um forno rotativo com precalcinador e resfriador de grelhas.

Os inconvenientes principais deste sistema residem no fato de trabalharem com crus de baixo conteúdo de álcalis, os problemas relativos a sua eliminação do circuito e a produção de excessivo volume de pó no forno. As principais vantagens deste processo estão na possibilidade de se utilizar qualquer tipo de combustível sólido, ou uma misturas dos mesmos, para se conseguir o poder calorífico necessário ao processo e, o baixo consumo específico de calor.

2.3.6 - PROCESSO DE FABRICAÇÃO EM FORNOS VERTICAIS

Neste tipo de instalação, para a fabricação do clínquer mistura-se ao cru um combustível sólido, chamado de cru negro, que é introduzido pela parte superior do forno. Na parte inferior do mesmo é soprado ar quente, obtido através da queima adicional de um combustível num queimador auxiliar. Este processo de produção de clínquer é o mais antigo, sendo utilizado em fornos de pequena produção.

As vantagens deste processo residem no fato de se poder utilizar adicionado ao cru, qualquer tipo de combustível sólido ou uma mistura dos mesmos, para se conseguir o poder calorífico necessário. O combustível empregado no queimador auxiliar, representa aproximadamente 5% do empregado na instalação. Suas principais desvantagens estão na falta de controle rigoroso da qualidade do clínquer, bem como de permitir o não cozimento do cru em contato com as paredes do forno.

2.3.7 - CONSUMOS TÍPICOS DE ENERGIA NOS PROCESSOS

Os consumos típicos para a fabricação do clínquer, segundo os processos de via úmida, semi-úmida, semi-seca e via seca, são apresentados resumidamente na Tabela 2.10 (CEMIG, 1985), (Duda, 1977). Teóricamente, para a produção do clínquer seria necessário o fornecimento de calor em torno de 1.700 kJ/kg de clínquer (420 kcal/kg de clínquer), valor este calculado para o processo químico básico envolvido (Rosemann et al., 1987). Os valores de consumo específico de energia de cada sistema representam uma eficiência de processo, quando comparados com o valor teórico necessário à fabricação do clínquer.

Em relação ao consumo de energia elétrica, a fabricação do cimento apresenta elevado consumo, destinado ao acionamento de motores elétricos, utilizados nas máquinas de elevação e transporte, moinhos, alimentadores, precipitadores eletrostáticos, etc. O consumo de energia elétrica na preparação e moagem do cru ou da pasta, bem como a moagem de cimento, representa mais de 70% do consumo total de eletricidade em uma fábrica de cimento. Para um consumo específico de energia elétrica entre 100 e 130 kWh/t de cimento,

tem-se a distribuição média de consumo segundo as seguintes áreas apresentadas na Tabela 2.11 (Fonseca et al., 1992).

Tabela 2.10 - Características de Consumo de Calor e Temperatura de Exaustão dos Gases nos vários processos de produção de clínquer.

TIPO DE PROCESSO	Cons. esp. de Calor [kJ/kg de clínquer]	Temperatura de Saída dos Gases [°C]
Via Úmida com forno longo	5230 - 5860	180 - 260
Via Semi-Úmida	4600	-
Via Semi-Seca	3850	-
Via Seca com forno longo	4185 - 4600	550 - 760
Via Seca com preaquecedor	3350 - 3600	330 - 380
Via Seca com precalcinador	3050 - 3140	300 - 360
Fornos Verticais	3770	-

Fonte: Duda (1977), Corraleno (1982), Cardoso e Direitinho (1992).

Tabela 2.11 - Distribuição Percentual Média do Consumo de Energia Elétrica na Indústria de Cimento

Etapas de Consumo	Distribuição Percentual [%]
Preparação das Matérias-Primas	3
Preparação e Moagem do Cru	32
Homogeneização e Queima	21
Moagem de Cimento e Acabamento	41
Serviços Gerais e Auxiliares	2
Iluminação	1

Fonte: Fonseca et al. (1992).

O consumo específico médio dado em kJ/kg de clínquer, em cada tipo de processo de fabricação do clínquer, considerando uma mesma composição química para o mesmo, e as perdas de calor verificadas através de balanço de calor, são apresentados na Tabela 2.12 (Cardoso e Direitinho, 1990).

Tabela 2.12 - Consumo Específico Médio nas Etapas do Processo de Produção de Clínquer [kJ/kg de clínquer].

PROCESSO Consumo Específico	Úmido	Semi- úmido	Semi- Seco	Seco F. Longo	Quatro Estágios	Precal- cinador
Calor Reação	1737	1737	1737	1737	1737	1737
Evaporação	2093	879	544	-	-	-
Calor do Gás e Pó	963	523	364	1088	711	544
Ar de Resfriamento	356	544	556	544	565	565
Perdas nas Paredes	711	293	293	670	335	293
Total	5860	3976	3494	4039	3348	3139
Eficiência [%] (Calor de reação/ Total)x100	30	44	50	43	49-55	49-55
Energia Elétrica no Sistema de Queima [kWh/t]	18-27	18-28	20-22	22-24	27-31	30-34

Fonte: Cardoso e Direitinho (1990).

2.3.8 - PROCESSO DE FABRICAÇÃO DO CIMENTO

Os principais materiais utilizados na moagem do cimento são apresentados no esquema da Fig. 2.16.

A relação da capacidade específica de moagem pelo consumo de energia elétrica nos moinhos de bolas em relação à granulometria esperada do cimento, considerada em cm^2/g

(segundo Blaine) é apresentada no gráfico Fig. 2.17, sendo a correspondência entre o tamanho da partícula em microns e superfície específica é dada na Fig. 2.18.

A resistência do cimento à compressão é afetada nas primeiras idades (3, 7 e 28 dias) pelas frações granulométricas de seus constituintes, conforme gráfico da Figura 2.19.

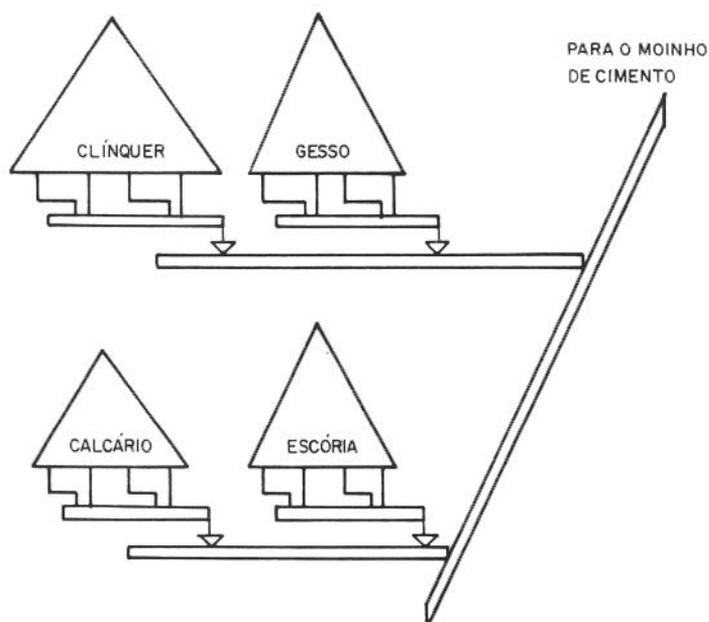


Figura 2.16 - Principais componentes do cimento Portland Comum e suas adições ativas.

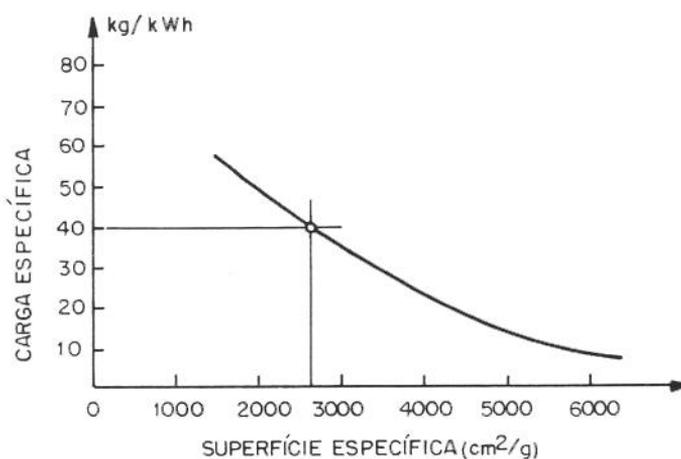


Figura 2.17 - Curva da relação de consumo de energia elétrica versus a granulometria do cimento.

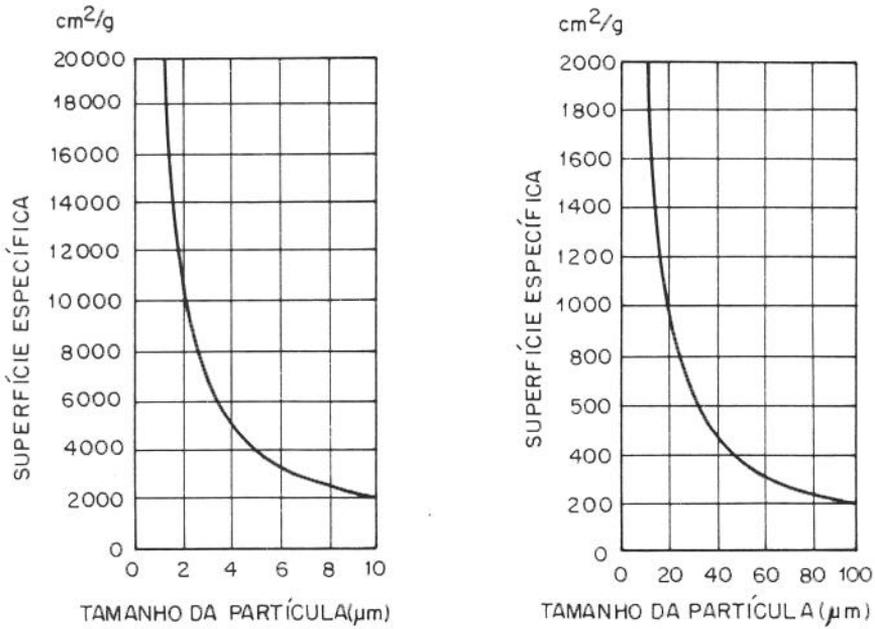


Figura 2.18 - Relação entre superfície específica e tamanho do grão de cimento.

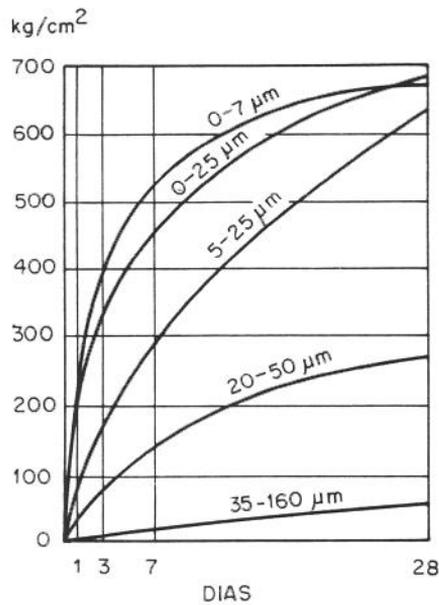


Figura 2.19 - Curso da resistência à compressão das distintas frações granulométricas do cimento.

As exigências de maior resistência do cimento nas primeiras idades podem levar a um aumento da superfície específica do material moído, que acarreta um aumento no consumo de energia elétrica. Em alguns países produtores de cimento, nos quais existem normas de qualidade mais severas, verifica-se um elevado consumo específico de energia elétrica na sua fabricação.

Por outro lado, a moagem mais fina das matérias-primas na fabricação do cru ou da pasta, pode aumentar o consumo de energia elétrica mas também melhora as condições de queima da mistura, o que pode representar uma diminuição no consumo de calor e um aumento na qualidade do clínquer produzido.

Assim, o estudo destas inter-relações pode levar a uma otimização do consumo de energia numa fábrica, garantindo ao mesmo tempo alta qualidade no produto.

Capítulo 3

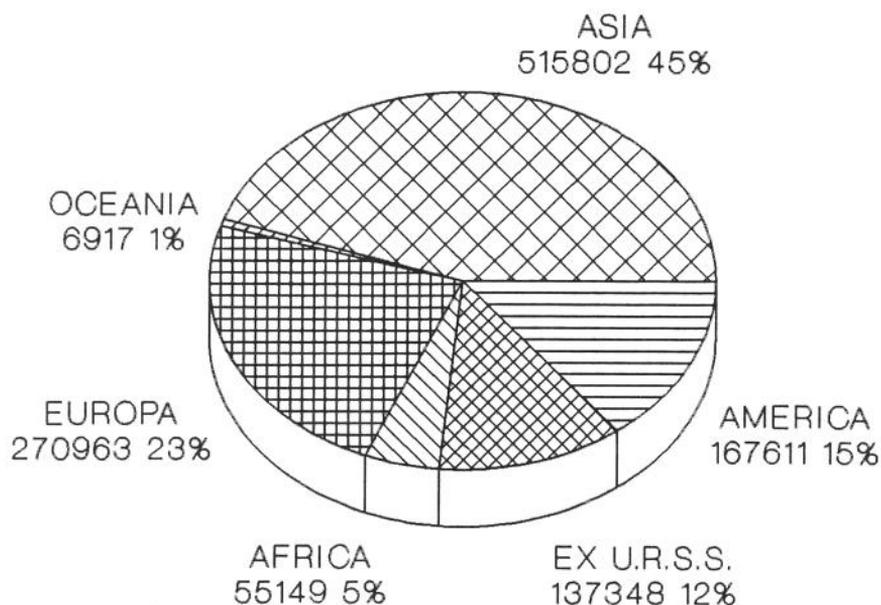
A UTILIZAÇÃO DE ENERGIA NO SETOR CIMENTEIRO

As políticas de utilização de energéticos, os padrões de qualidade adotados, as características geológicas das matérias-primas, bem como o acesso a novas tecnologias, levaram vários países a montarem sua indústria cimenteira de maneira distinta. Os novos projetos, após a década de 70, foram caracterizados, principalmente, pela grande capacidade de produção unitária e pela inclusão de modernas técnicas de precalcinação. Assim, este Capítulo procura mostrar um perfil do setor cimenteiro de alguns países, analisando os tipos de processos utilizados, números de fábricas e combustíveis. Em seguida, são apresentados os principais avanços tecnológicos, alcançados nas últimas décadas, com a finalidade de reduzir o consumo específico de calor na produção do clínquer, ou sua redução na composição do cimento.

3.1 - A PRODUÇÃO MUNDIAL DE CIMENTO

A produção mundial de cimento vem se expandindo em taxas decrescentes, nas últimas décadas, passando de uma taxa de 21,5% a.a. no período de 1945-50, decorrente do esforço pós-guerra e da expansão econômica do Terceiro Mundo, para cerca de 4,5% a.a. no período entre 1970-80. Considerando-se a produção dos dez maiores países produtores de cimento em 1980, apenas três deles, China, Brasil e Espanha, apresentaram taxas de crescimento superiores à da produção mundial (4,5% a.a.) no período de 1970-80.

A indústria cimenteira ocupa, atualmente, uma posição de destaque no âmbito dos grandes consumidores de energia, na maioria dos países industrializados. A produção mundial de cimento em 1990, atingiu a marca de 1,153 bilhões de toneladas anuais, sendo a participação dos países fabricantes segundo os continentes, apresentada na Figura 3.1.



(Em 1000 ton)

Figura 3.1 - Produção mundial de Cimento em 1990, segundo os continentes (SNIC, 1991).

O cimento é o principal produto, em quantidade, fabricado industrialmente pelo homem (Chatterjee, 1993), sendo sua indústria a quarta maior consumidora de energia no mundo (Benoit e Hamel, 1993).

Em 1990, os cinco maiores produtores mundiais de cimento: China (208,5 milhões de ton.), Ex-URSS (137,348 milhões de ton.), Japão (84,458 milhões de ton), E.U.A (72,3 milhões de ton), e Índia (47,34 milhões de ton.) foram responsáveis por 47,7% da produção mundial. Os 16 maiores produtores mundiais, no mesmo ano, foram responsáveis por 73% da produção, mostrando a grande concentração do setor, no qual o Brasil se apresenta como décimo primeiro produtor, com 25,848 milhões de toneladas anuais (SNIC, 1991). A Tabela 3.1 apresenta a evolução da produção mundial dos 16 maiores produtores mundiais de cimento, entre 1987 e 1990. Nessa tabela, são apresentados os dados referentes à produção no período citado, como, também, o consumo aparente em 1990. A diferença entre a produção e o consumo representa a quantidade de cimento importada ou exportada naquele ano.

Tabela 3.1 - Produção de Cimento entre 1987 e 1990 dos
16 Maiores Países Produtores a Nível Mundial [1000 t].

PAÍSES		(1990)		(1989)		(1988)		(1987)	Consumo Aparente	
									(Em 1990)	[kg/hab]
CHINA	1º	208500	1º	203844	1º	204144	1º	179866	205200	180
EX. URSS	2º	137348	2º	140436	2º	139499	2º	136478	136548	472
JAPÃO	3º	84458	3º	79478	3º	77516	3º	71400	84116	681
E.U.A.	4º	72300	4º	70026	4º	69734	4º	70941	80988	324
ÍNDIA	5º	47340	5º	44620	5º	43650	6º	36986	47087	57
ITÁLIA	6º	40855	6º	40489	6º	38837	5º	37008	43243	750
ALEMANHA	7º	34940	7º	38734	7º	36908	11º	23018	33965	423
COR. DO SUL	8º	33575	8º	30474	8º	28995	7º	25861	33896	792
ESPAÑA	9º	28662	9º	28217	10º	25776	9º	24588	28572	704
FRANÇA	10º	27052	10º	26827	9º	26031	10º	24121	25157	444
BRASIL	11º	25848	11º	25920	11º	25329	8º	25468	25983	176
TURQUIA	12º	25378	12º	24062	12º	22696	13º	22094	23779	417
MÉXICO	13º	23826	13º	23381	13º	22500	12º	22355	21260	247
FORMOSA	14º	18397	14º	17876	14º	16832	15º	14929	18107	887
TAILÂNDIA	15º	18044	17º	15364	23º	11675	-	-	18960	331
INDONÉSIA	16º	15783	18º	14100	20º	12439	-	-	13779	77

Fonte: (SNIC, 1991)

Quanto a exportação de cimento, a China e o Japão são os países líderes, seguidos pela Grécia, Turquia e Espanha. Para a China e Japão observou-se um crescimento substancial dos volumes exportados, entre 1990 e 1991, resultante de uma política de exportações desses países e da maior demanda no mercado internacional. Os valores referentes às exportações dos 12 maiores países exportadores são apresentados na Tabela 3.2 (Coutinho et al., 1993).

Tabela 3.2 - Maiores Exportadores Mundiais de Cimento em 1990 e 1991.

PAÍS	1990 (em milhões de toneladas)	1991 (em milhões de toneladas)
China	0,2	10,5
Japão	5,9	7,3
Grécia	5,8	5,8
Turquia	2,7	3,6
Espanha	2,9	2,6
Bélgica	2,1	2,3
França	2,2	2,2
Arábia Saudita	1,7	2,1
Indonésia	2,0	2,0
Coréia	2,0	1,9
Polônia	1,1	1,8
Alemanha	1,9	1,6

Fonte: AITEC (1992) apud Coutinho et al. (1993).

3.2 - TIPOS DE PROCESSOS UTILIZADOS NA FABRICAÇÃO DE CIMENTO

A utilização dos vários tipos de processos de produção de cimento e, particularmente, de clínquer, tem condicionantes de ordem técnica, relacionadas às matérias-primas disponíveis para a produção, especificação do produto final, tipo de combustível a ser utilizado para queima no forno, disponibilidade e custo do mesmo, etc.

Grande parte da produção mundial do clínquer de cimento Portland, advém, atualmente, do uso do processo de via seca, principalmente, no caso de novas fábricas construídas após a crise do petróleo, iniciada em 1973, considerando as atuais exigências de melhor utilização da energia consumida. Devido ao consumo intensivo de energia pelo setor, este tem merecido especial atenção em muitos países produtores, nos programas de conservação de energia, principalmente, naqueles fortemente dependentes de fontes externas de energéticos.

O processo de produção de clínquer por via úmida ainda é bastante utilizado em muitos países como: Estados Unidos da América, Índia, Inglaterra, Ex-URSS e Polônia, dentre outros. Nos Estados Unidos, em 1980, de um total de 347 fornos em operação, cerca de 147 eram de via úmida (Kreisberg and Schonbach, 1984), número este que vem decrescendo a cada ano, conforme será visto mais à frente. Na Ex-URSS, a produção oriunda de fornos de via úmida corresponde a mais de 80% do total produzido (Llovet, 1990). Em outros países, dentre os quais se destacam Inglaterra, Índia (5º produtor mundial) e Polônia, o processo de via úmida ainda é bastante utilizado (Subba Rao, 1986).

Nas três Américas, a utilização do processos de via seca em número de fornos predomina sobre o de via úmida (incluindo o processo semi-úmido), sendo exceções: Cuba, Venezuela e Colômbia (Llovet, 1992).

Em muitos países americanos, a capacidade instalada é normalmente muito maior que a produção atual, o que indica entre outras coisas, grande número de fornos desativados, principalmente, os de via úmida, ou mesmo crise econômica, quando se analisa o consumo per capita de cimento do país por alguns anos.

Os dados relativos à produção de cimento em 1989 e 1990, a capacidade instalada, tipos de fornos e consumo por habitante, para os vários países americanos, são apresentados na Tabela 3.3. Verifica-se, nos dados dessa tabela, que o Brasil, em 1990, ocupou o 2º lugar em produção de cimento nas Américas, porém, no consumo de cimento por habitante situa-se como o 12º país.

A produção de cimento dos países da Europa Ocidental, no Biênio de 1990/1991 é apresentada na Tabela 3.4, com o correspondente consumo por habitante em 1991. Já a produção de cimento nos países da Europa Oriental em 1988 e 1989, é apresentada na Tabela 3.5, bem como o consumo por habitante no ano de 1989.

Comparando-se os dados de consumo de cimento por habitante nas três tabelas anteriores, verifica-se que à exceção de Estados Unidos, Canadá, Cuba, Barbados e Martinica-Guadalupe, todos os demais países americanos apresentam consumo abaixo de 250 kg/habitante em 1990, fato este somente verificado na Dinamarca para o mesmo ano, entre os países europeus. O valor do consumo de cimento por habitante é um forte do indicador no nível de vida e economia do país, o qual acompanhado por alguns anos, pode indicar também oscilações na sua estrutura econômica.

Tabela 3.3 - Produção de Cimento e Capacidade Instalada por Tipo de Forno, no Continente Americano, segundo os Países.

País	Produção em 1990 [t/ano]	Produção em 1989 [t/ano]	Difer. [%]	Capacid. Instalada [t/ano]	Tipos de Fornos		Consumo em 1990 [kg/hab.]
					VU*	VSE	
Canadá	11.121.600	11.751.600	- 5,4	ND	ND	ND	337
Estados Unidos	71.311.400	71.268.700	+ 0,1	ND ^a	ND ^b	ND ^b	325
México	23.854.000	23.651.000	+ 0,9	31.589.000	2 + 1 ^c	25 + 45 ^c	247
Guatemala	887.900	868.400	+ 2,2	1.036.000	-	2	97
El Salvador	639.700	576.900	+10,9	810.000	-	2	119
Honduras	653.200	641.000	+ 1,9	1.050.000	-	2	140
Nicarágua	232.600	214.700	+ 8,3	300.000	5	-	61
Costa Rica	761.500	710.000	+ 7,3	1.100.000	-	2	239
Panamá	222.000	182.400	+21,7	620.000	3	1	107
Cuba	3.719.900	3.758.800	- 1,0	5.518.000	13	5	350
Jamaica	435.500	362.900	+20,0	640.000	ND	ND	150
Rep. Dominicana	1.059.600	1.600.300	-33,8	1.790.000	2	1	180
Haiti	180.000	233.800	-23,0	250.000	ND	ND	34
Trinidad e Tobago	438.000	384.200	+14,0	540.000	ND	ND	150
Barbados	173.600	225.000	-22,8	315.000	ND	ND	370
Martinica-Guadalupe	570.000	481.000	+26,6	430.000 ^d	ND	ND	832
Suriname	80.000	80.000	-	ND	ND	ND	230
Venezuela	5.121.700	4.790.660	+ 6,9	8.168.500	14	12	180
Colômbia	6.253.100	6.559.600	- 5,3	9.095.000	36	9	165
Equador	2.042.000	1.998.000	+ 2,2	2.250.000	2	4	189
Peru	2.185.000	2.104.600	+ 3,8	3.600.000	2	6	99
Bolívia	560.400	519.000	+ 8,0	670.000	-	7	81
Chile	2.068.600	2.007.300	+ 3,1	3.200.000	3	7	156
Argentina	3.611.600	4.448.900	-18,8	11.500.000	5 ^e	21 ^e	105
Paraguai	341.300	336.300	+ 1,5	600.000 ^f	-	3	78
Uruguai	487.600	487.600	-	816.000	7	2	139
Brasil	25.848.400	25.920.000	- 0,3	47.562.000	41	73	176

* - Inclui os fornos de via úmida e semi-úmida.

a - A capacidade anual vem decrescendo ano a ano com a desativação de fornos.

b - Os dados disponíveis referem-se à porcentagem produzida pelos processos.

c - Estimativa dos fornos da CEMEX S.A.

d - Importação de clínquer para a fabricação de cimento.

e - Foram desativadas 4 fábricas com 6 fornos e 10 fornos em fábricas ainda em atividade.

f - Capacidade de produção dos fornos de via úmida transformados para via seca, que alcançarão uma produção total de 1.060.000 toneladas.

Fonte: Llovet (1992).

Tabela 3.4 - Produção de Cimento na Europa Ocidental em 1991/1990.

PRODUTORES	Prod. 1991 [toneladas]	Prod. 1990 [toneladas]	Diferença [%]	Consumo 1991 [kg/hab.]
Itália	40.716.900	40.750.700	- 0,1	751
Alemanha*	31.137.000	27.583.400	+12,9	413
Espanha	27.581.600	28.091.700	- 1,8	734
França	24.922.000	26.388.000	- 5,6	423
Grécia	12.980.000	12.775.000	+ 1,6	747
Reino Unido	11.600.000	13.910.000	-16,6	231
Portugal	7.451.100	7.191.200	+ 3,6	754
Bélgica	6.198.000	6.067.000	+ 2,2	547
Holanda	3.302.000	3.439.000	- 4,0	338
Dinamarca	2.000.000	1.600.000	+25,0	237
Irlanda	1.570.000	1.760.000	-10,8	425
Luxemburgo	615.000	443.000	+38,8	1.200
C.E.E	170.073.600	169.999.000	+ 0,0	497
Áustria	5.036.000	4.907.000	+ 2,6	663
Suíça	4.703.000	5.200.000	- 9,0	748
Suécia	2.400.000	2.520.000	- 4,0	249
Finlândia	1.334.000	1.681.000	-20,6	291
Noruega	1.259.000	1.385.000	- 9,1	283
Islândia	106.000	114.100	- 7,1	440
Turquia	26.260.600	24.415.000	+ 7,6	442
EUROPA	211.199.200	210.221.600	+ 0,5	487

* - Corresponde a Alemanha Unificada.

Fonte: (Llovet, 1992b).

Tabela 3.5 - Produção de Cimento na Europa Ocidental 1989/1988.

PRODUTORES	Prod. 1989 [toneladas]	Prod. 1988 [toneladas]	Diferença [%]	Consumo 1989 [kg/hab.]
Ex-URSS	140.000.000	139.000.000	+ 0,7	482
Polónia	17.100.000	16.958.300	+ 0,8	425
Romênia	13.300.000	14.400.000	- 7,6	492
Ex-Tchecoslováquia	10.854.600	10.936.000	- 0,8	710
Ex-Yugoslávia	8.562.000	8.845.100	- 3,2	335
Bulgária	5.000.000	5.397.000	- 7,4	550
Hungria	4.400.000	4.184.000	+ 5,2	455
Albânia	1.100.000	1.100.000	-	300

Fonte: (Llovet, 1990b).

Muitos países produtores possuem características muito peculiares, seja quanto ao tipo de fornos que têm, os combustíveis utilizados, bem como o comércio internacional, sendo alguns deles analisados, separadamente, logo à frente. Dentre estes países têm-se: Estados Unidos, Japão, Ex-URSS, alguns países da Europa e Brasil.

3.2.1 - PRODUÇÃO DE CIMENTO NOS ESTADOS UNIDOS DA AMÉRICA

Os Estados Unidos da América representam um capítulo à parte na produção e consumo de cimento, visto ser um dos países onde existe um relativo comércio de cimento com outros países produtores, em alta escala.

As importações de cimento dos Estados Unidos representaram cerca de 12,5% de seu consumo aparente em 1990, ou seja 12.041.279 t (Llovet, 1992a). Esse valor representa quase 50% da produção brasileira no mesmo ano. Foram importadas em 1990, 2.917.992 t do Canadá (incluindo 475.493 t de clínquer), 2.092.851 t do México (incluindo 79.131 t de clínquer), 1.906.471 t do Japão (147.702 t de clínquer), 1.363.190 t da Venezuela, 1.187.563 t da Espanha, além de importações da Colômbia, Grécia, França, Coreia do Sul, Nova Zelândia, Guatemala, Honduras, Turquia e Romênia. As exportações de cimento dos Estados Unidos em 1990 alcançaram 502.588 t, sendo comercializadas com o Canadá, México, Bahamas, Ghana e mais 59 pequenos mercados distintos.

A indústria de cimento nos Estados Unidos caracteriza-se por uma baixa concentração industrial, à medida em que os dois principais grupos industriais detêm apenas 22,1% da capacidade da indústria como um todo. Por outro lado, 64,4% da capacidade da indústria dos Estados Unidos correspondem a grupos com capital de origem estrangeira (Itália, Suécia, Noruega, Reino Unido, Bélgica, Japão, Espanha, França, Alemanha, Austrália, Suíça, Coreia e Canadá), segundo Coutinho et al. (1993).

Em 1990, 231 fornos, instalados em 114 fábricas, produziram cerca de 64.335 mil toneladas de clínquer. Comparados aos 337 fornos em operação em 1980, verifica-se a desativação de quase 1/3 dos fornos em 10 anos, cuja produção foi compensada com a instalação de fornos mais eficientes e de maior capacidade, bem como com a importação de cimento e clínquer. Coutinho et al. (1993) reporta que, no período de 1973 a 1990, foram

fechadas 52 fábricas, num total de 240 fornos desativados. Cerca de 64,8% da produção de clínquer foram obtidos em 67 fábricas que operavam com o processo de via seca, 31,9% em 43 fábricas que operam por via úmida, e 3,3% restante em 2 fábricas que empregavam ambos os sistemas.

Como um todo, o setor cimenteiro dos Estados Unidos consumiu em 1990, 9.475 mil toneladas de carvão mineral, 222,89 mil m³ de óleo combustível e 367,69 mil toneladas de gás natural, além de outros combustíveis alternativos e residuais.

Para a produção citada anteriormente o setor cimenteiro americano consumiu 10.076 milhões de kWh, sendo que 92,7% foram comprados e 7,3% produzidos nas próprias fábricas (8,1% em 1989). O consumo específico médio de energia elétrica na produção de cimento, em 1990, foi de cerca de 147,3 kWh/t de cimento e é maior do que os alcançados pelos produtores Europeus e de outras regiões, devido, principalmente, ao alto grau de finura na moagem do cimento e à baixa porcentagem de adições (Llovet, 1992).

3.2.2 - PRODUÇÃO DE CIMENTO NO JAPÃO

O setor cimenteiro do Japão, formado por um conjunto de 41 fábricas de processo completo, pertencentes a 23 companhias, produziu, no ano de 1988, cerca de 68,625 milhões de toneladas de clínquer e 77,516 milhões de toneladas de cimento (Llovet, 1990a). A produção média das fábricas foi de 2,384 milhões de toneladas anuais, nível não alcançado em nenhum outro país do mundo.

Da produção total de cimento, cerca de 80,8% foram do tipo Portland e 19,1%, de cimentos com adições. Cerca de 93% da produção de cimento com adições são representados por cimentos de Alto-Forno, cuja produção vem crescendo ano a ano.

O Japão é um grande exportador de cimento. Em 1988, suas exportações alcançaram a marca de 3,378 milhões de toneladas de cimento e 1,568 milhões de toneladas de clínquer, sendo seus principais mercados: Hong Kong, Singapura, Estados Unidos, e Oceania.

No Japão operavam, em 1988, 96 fornos de via seca, sendo que 60 eram dotados de precalcinador, representando 82,4% da produção total; 18 fornos, com preaquecedores de ciclones, produzindo 13,7% da produção total, e 18 fornos de via seca, do tipo longo ou

Lepol, com 3,9% da produção total. Os consumos médios da indústria japonesa são: 2.972 kJ/kg de clínquer (710 kcal/kg de clínquer) e 103 kWh/t de cimento (Llovet, 1990a).

3.2.3 - PRODUÇÃO DE CIMENTO NA EX-URSS

No início dos anos 70, a Ex-União Soviética produzia cerca de 104 milhões de toneladas anuais de cimento, sendo que 60% do clínquer era fabricado com o uso de gás natural (Duda, 1977). Até esta época, o cimento em todo o país era predominantemente produzido por via úmida, com 88% das instalações utilizando este processo. Da produção total, cerca de 48% vinham de fornos de via úmida, com dimensões entre 4 e 4,5 m de diâmetro e de 150 a 170 m de comprimento. Apenas 3,7% da produção eram feitos em fornos Lepol e 2,4%, em fornos com preaquecedores de ciclones.

Ao final do ano de 1989, estavam operando na Ex-URSS cerca de 398 fornos rotativos, sendo que destes apenas 3 eram com preaquecedores de ciclones e 18 fornos verticais. Cerca de 85% dos fornos já passaram da idade normal de serviço, entre eles, a totalidade dos fornos verticais. Existem fornos que foram instalados nos anos trinta e alguns de antes da Revolução. Funcionavam em 1989 cerca 1.058 moinhos de cru e cimento, dos quais 83% já deveriam haver concluído sua vida útil. Muitas destas instalações, por sua idade e arranjo físico, não admitem a sua reconstrução (Llovet, 1990).

O consumo médio de combustível na produção da Ex-URSS, em 1989, era da ordem de 215,1 kg de carvão mineral por tonelada de clínquer. A produção de clínquer total por via seca, passou de 9,8%, em 1970, para 18,3%, em 1989. Grande parte do atraso nas transformações dos fornos de via úmida para via seca na Ex-URSS, se deve à prioridade dos fabricantes nacionais para sistemas de via úmida e pelo fracasso do sistema de forno de via seca, de 7/6,4m de diâmetro e 95 m de comprimento, de construção nacional (Llovet, 1990).

O gás natural ainda é o principal combustível na produção de clínquer na indústria cimenteira da Ex-URSS, representando 73% do total consumido, com 17,4% do consumo total em óleo combustível, e apenas 9,6% em carvão mineral.

Existe um déficit no fornecimento de cimento na Ex-URSS, nos últimos anos, em parte pelo consumo exagerado nas obras, perdas no transporte, na descarga e armazenamento

e, por outro lado, pela paralisia do processo de transformação das fábricas existentes. Além disto, o setor sofre com o esgotamento dos depósitos de matérias-primas, o que afeta parte da produção, em torno de 50 milhões de toneladas anuais. A pouca disponibilidade de escórias e cinzas volantes para a produção de cimentos com adição e a complicada situação de abastecimento de gesso contribuem, além da exagerada emissão de particulados, para aumentar os problemas do setor (Markovsky e Udachkin, 1990).

3.2.4 - PRODUÇÃO DE CIMENTO EM ALGUNS PAÍSES DA EUROPA

Os países da Europa se mostram grandes consumidores de cimento, conforme apresentado na Tabela 3.4 e 3.5. Existe um mercado de exportação e importação intenso com os países vizinhos, principalmente junto às regiões de fronteira e com o principal mercado de exportação, que são hoje os Estados Unidos.

Alguns países apresentam uma indústria cimenteira diversificada, na qual se utilizam todos os tipos de processos. Em outros, existe atualmente uma forte tendência à utilização do processo de via seca em grande escala. Verifica-se, atualmente, um aumento da produção de cimentos com adições, principalmente, em países com forte dependência externa de suprimento de energéticos, bem como aqueles em que a produção por via úmida ainda é representativa, no total produzido. Assim, serão comentadas a seguir algumas destas indústrias.

3.2.4.1 - Polônia

No cenário mundial, a indústria de cimento da Polônia tem uma larga tradição, sendo que a sua primeira fábrica, a de Grodziec, construída em 1857, foi a sexta fábrica de cimento Portland instalada no mundo (Llovet, 1992c). No período compreendido entre as duas Grandes Guerras Mundiais, sua indústria apresentou um rápido desenvolvimento para atender aos esforços de reconstrução do país.

O seu setor cimenteiro é constituído de 19 fábricas de ciclo completo (17 em 1989)

e 2 de moagem. Em 1989, estas fábricas produziram cerca de 13,698 milhões de toneladas de clínquer, havendo uma queda de aproximadamente 20%, em relação ao ano de 1988 (Llovet, 1990b), (Llovet, 1992c). Existe uma produção elevada de cimento com adições. Do total de cimento produzido, em 1989, da ordem de 17,100 milhões de toneladas, 4,822 milhões eram de cimento Portland puro, 3,550 milhões, de cimentos Portland com cinzas, 2,624 milhões, de cimentos Portland com escórias, 1,800 milhões, de cimento Portland composto, e 3.393 milhões, de cimentos siderúrgicos (com alto teor de escórias de alto-forno). O restante da produção se divide em cimentos especiais, como: de alta resistência inicial, baixo calor de hidratação, brancos, e outros (Llovet, 1990b).

Existem 2 fábricas com capacidade anual superior a 2 milhões de toneladas, 7 fábricas com capacidade entre 1 milhão e 1,7 milhões de toneladas, e 6, entre 750 e 860 mil toneladas, e 4, entre 150 e 350 mil toneladas. No conjunto de fornos instalados, predominam os fornos de via úmida, havendo fábricas modernas, instaladas após 1970, e outras muito antigas. Cerca de 58,1% da produção advém do uso de fornos de via úmida e 41,9%, obtidos em fornos de via seca, contra 61,5% e 38,5%, em 1989, respectivamente (Llovet, 1992c).

3.2.4.2. - Alemanha

A Alemanha unificada é, atualmente, um grande importador e exportador de cimento na Europa, tendo suas importações alcançados níveis superiores a 10% de sua produção nacional, em torno de 32,7 milhões de toneladas anuais. Sua capacidade instalada é da ordem de 146.290 toneladas, por dia, cuja distribuição por tipos de fornos é apresentada na Tabela 3.6, onde verifica-se o predomínio na utilização de fornos com preaquecedores de ciclones.

Tabela 3.6 - Capacidade Instalada para Produção de Clínquer na Alemanha.

TIPO DE FORNO	Nº. DE FORNOS	CAP. INST. [t/d]	PRODUÇÃO [%]
Com preaquecedor de ciclones	54	106.930	73,1
Fornos Lepol	38	31.680	22,3
Via Úmida	5	3.250	2,2
Forno Longo - Via Seca	1	1.050	0,7
Verticais	14	2.100	1,4

Em 1991, a indústria cimenteira alemã operava com apenas 66,5% de sua capacidade instalada. Foram consumidos na produção de clínquer, neste ano, cerca de 2,554 milhões de toneladas equivalentes de carvão mineral (SKE = "Steinkohleeinheiten" = quilograma equivalente de carvão mineral), destas, 91,1% foram de carvão mineral, 7,8%, de combustíveis líquidos, 1,1%, de gás natural (Llovet, 1992). Com isto verifica-se uma inversão no uso de combustíveis em relação a 1974, considerando apenas a Ex-Alemanha Ocidental, onde o principal combustível era o óleo, com 72% do consumo total, seguido pelo gás natural, com 22% e pelo carvão, com apenas 6% (Duda, 1977). Existem, atualmente, estudos para utilização de combustíveis residuais, em substituição aos combustíveis fósseis, prevendo-se alcançar a meta de 15%, em poucos anos (Sprung, 1993).

O setor cimenteiro alemão está dividido em 66 fábricas, pertencentes a 36 companhias distintas. Somente 5 fábricas produzem o equivalente a 20% da produção total, e supera cada uma a marca de 1 milhão de toneladas anuais. Outras 23 produzem cerca de 53% da produção total, com produções individuais, entre 501 mil e 1 milhão de toneladas anuais.

3.2.4.3 - França

O consumo de combustíveis na indústria cimenteira francesa em 1991 foi de 1,782 milhões de tEP (toneladas equivalentes de petróleo), sendo 37% de carvão mineral, 22% de coque de petróleo, 5% de óleo combustível, 2% de gás natural, e 34% de outros combustíveis secundários, os quais incluem a queima de resíduos industriais em co-processamento (Beaupuis, 1992). Desde 1982 a utilização de carvão mineral vem decrescendo (de 68% para 37%), dando lugar ao aumento progressivo e em alta escala de combustíveis secundários e residuais (2% para 34%). O carvão vem sendo substituído por combustíveis alternativos, pois do consumo de 1.092.000 t em 1991, apenas 336.000 t eram de origem francesa, sendo as restantes importadas da Ex-URSS (325.000 t), da Austrália (299.000 t) e dos Estados Unidos (85.000 t).

Cerca de 31% da produção da indústria francesa, em 1990, foram de cimentos com adições. Para uma produção de 26,388 milhões de toneladas, foram utilizadas 1,9 milhões toneladas de escórias, 2,158 milhões toneladas de "fillers", 344 mil toneladas de cinzas volantes e 39 mil toneladas de pozolânas naturais (Llovet, 1991).

3.2.4.4 - Itália

O setor cimenteiro italiano, em 1991, era constituído por 40 companhias que contam com 67 fábricas de ciclo completo e 24 de moagem. O número de fornos instalados naquele ano eram 175, sendo que 122 estavam em operação (119 em 1990) e 53 parados. Dos fornos em operação, 107 eram de via seca e produziram 94,5% do total de clínquer, os outros 15 eram de via úmida e produziram 5,5% do total (Llovet, 1992b).

O consumo de carvão mineral na produção de clínquer alcançou, em 1991, a marca de 3.356.000 t, representando 84% do total de combustíveis consumidos (3.195.487 t, em 1990, ou 81,3% do total). Foram também utilizadas 353.980 t de óleo combustível, ou 11% do consumo total (12,7% em 1990 e 30,1% em 1989), bem como 114 milhões m³ de gás metano ou 3,1% do total (4,0% em 1990 e 5,5% em 1989). O emprego de combustíveis alternativos representou apenas 1,6% do consumo total, tendo representado 2%, em 1990, e 1,2%, em 1989, (Llovet, 1991), (Llovet, 1992b).

3.2.5 - PRODUÇÃO DE CIMENTO NO BRASIL

A indústria brasileira de cimento é composta, atualmente, por 62 fábricas, sendo 56 fábricas de ciclo completo, e seis apenas de moagem final. Os principais pólos de produção estão localizados nos municípios de Pedro Leopoldo-MG, Cantagalo-RJ e Rio Branco do Sul-PR (Coutinho et al., 1993). A produção nacional, em 1991, foi de 27.490.000 t/ano, sendo deste total, 74,9% de cimento comum, 12,3% de cimento de alto-forno, 12,2% de pozolânico e o restante em cimento branco e de alvenaria (Silva e Menon, 1993). Da produção total, cerca de 56% foram consumidos na região Sudeste.

O número de fornos instalados por tipo de processo, no Brasil e na União Européia (antiga C.E.E.), é apresentado na Figura 3.2, na qual ficam evidenciados os diferentes perfis de utilização de fornos pelo setor (Fonseca et al., 1990).

Após 1990, apenas uma nova fábrica entrou em operação no Brasil, e todos os demais investimentos do setor têm sido feitos para melhoria e ampliação das instalações de moagem, destinadas a permitir a produção de cimento com adições, ou em instalações de queima

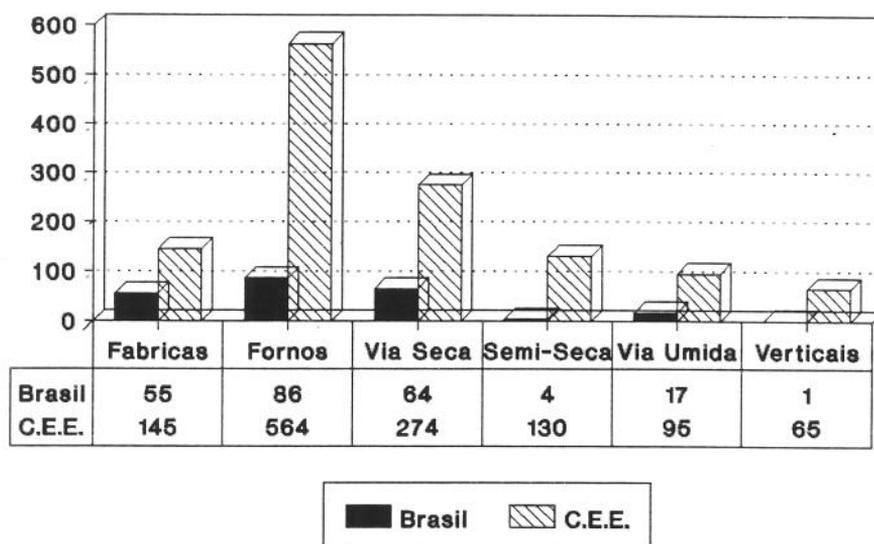


Figura 3.2 - Utilização dos vários tipos de processos de produção de clínquer no Brasil e na União Européia (Fonseca et al, 1990).

(preaquecedores, precalcinadores e fornos).

Desde 1981 até o presente, foram desativados 37 fornos, que representavam 12% da capacidade instalada no País. Parte desses fornos, fechados em função da estagnação do consumo, poderão vir a ser definitivamente desativados em decorrência de defasagem tecnológica (Coutinho et al., 1993).

Os produtores de cimento estão divididos em 17 grupos econômicos, dos quais apenas três são grupos de capital estrangeiro. O grupo Votorantim, principal produtor, foi responsável por cerca de 40% da produção nacional nos anos de 1989, 1990 e 1991, seguido pelo grupo João Santos com 11% (Fonseca et al., 1992), (Coutinho et al., 1993).

Mais de 95% da produção da brasileira vêm, atualmente, de fornos de via seca. Cerca de 47,7%, da produção é realizada em fábricas de até 600.000 t/ano, 27,6%, em fábricas de 600.000 a 1.000.000 t/ano e 24,7% em fábricas de capacidade superior. (SNIC, 1991).

A variação no consumo dos vários tipos de combustíveis, no Brasil, nos últimos anos, tem sido grande, conforme pode ser visto na Tabela 3.7, na qual os valores são apresentados em toneladas equivalentes de óleo combustível (Silva e Menon, 1993).

Tabela 3.7 - Quantidade de Energéticos Consumidos no Setor Cimenteiro entre 1987 e 1991 (TEOC).

COMBUSTÍVEL	1987	1988	1989	1990	1991
Óleo Combustível	478.967	482.843	830.663	986.352	882.877
Gás Natural	24.144	22.723	26.178	36.156	38.250
Carvão Mineral	1.118.284	993.605	733.555	628.032	846.717
Carvão Vegetal	397.742	381.396	316.799	270.848	191.156
Outros Energéticos*	73.619	129.068	52.764	49.552	85.435
Subtotal	2.092.756	2.009.635	1.959.959	1.970.941	2.044.436
Energéticos consumidos na secagem de escórias.	30.140	11.921	11.515	13.714	13.676
Total anual	2.122.896	2.021.557	1.971.474	1.984.655	2.058.113

* - Casca de arroz, moinha de carbono, carbono peletizado, resíduos de madeira, raspa de pneus, coque verde de petróleo, carvão coque, alcatrão, lenha, pó de alto-forno, carvão peletizado, bagaço de cana, moinha de coque.

Fonte: Silva e Menon (1993).

3.3 - DESENVOLVIMENTOS NA TECNOLOGIA DE PRODUÇÃO DE CLÍNQUER

O uso eficiente de energia na indústria de cimento deve levar em conta a redução do consumo de energia térmica na produção de clínquer, que, se considerada em termos de tonelada de cimento Portland produzido, representa de 70 a 78% do consumo total de energia. É evidente então, que medidas para reduzir esse consumo específico de calor devem merecer prioridade.

Desde a introdução do forno rotativo em escala industrial, a partir de 1885 até o início da década de 50, o desenvolvimento da tecnologia de produção ficou centrada no aumento da capacidade produtiva dos fornos e de suas dimensões geométricas (Ludera, 1988). Até esta época, grandes fornos de via úmida e fornos de via seca longos foram projetados e

construídos. Entretanto, com o emprego da tecnologia de construção de fornos de via seca, o consumo médio de calor caiu de aproximadamente 6300 kJ/kg de clínquer em 1951, para cerca de 3350 kJ/kg de clínquer, em 1978, e 3100 kJ/kg de clínquer, em 1987, (Sprung, 1985), (Silva, 1990). Estes resultados foram primeiramente obtidos pela conversão de fornos de via úmida para via seca, e pela construção de novas instalações a partir do projeto de fornos de via seca com preaquecedores. O sistema de preaquecedores, na forma de torre de ciclones com quatro estágios idealizado M. Vogel-Jørgensen, em 1934, somente entrou em operação quase 20 anos depois, quando foi montada a primeira instalação comercial, pela Humbolt Wedag em 1951 (Silva, 1990). A partir daí, grande modificação na tendência de construção dos fornos foi verificada, pela introdução de novas tecnologias, bem como pelo surgimento de novos fatores de mercado. Sob o estímulo de um apreciável aumento nos preços dos combustíveis derivados de petróleo a partir de 1973, dois grandes desenvolvimentos tecnológicos ganharam destaque, desde a segunda metade da década de 70:

- melhoramentos na tecnologia de calcinação;
- uso de combustíveis sólidos e residuais.

O avanço verificado no desenvolvimento do processo de via seca foi alcançado, devido aos esforços para se obter uma efetiva utilização do calor residual contido nos gases de saída do forno e no clínquer, dentro do próprio sistema e também através da utilização do calor residual dos gases de exaustão, em um sistema externo. Assim, à frente, são discutidos alguns destes sistemas desenvolvidos, bem como os procedimentos destinados à redução do consumo de energia, seja na produção do clínquer ou do cimento.

3.3.1 - DESENVOLVIMENTO DA TECNOLOGIA DE CONSTRUÇÃO DE PRECALCINADORES

A tecnologia de construção de precalcinadores acoplados aos preaquecedores de cru dos fornos rotativos foi aplicada comercialmente, em 1971, quando se tem notícia da implantação de dois tipos destes sistemas por fabricantes japoneses. Em 1973, já havia quatro tipos de precalcinadores, instalados em 14 sistemas em operação. O interesse pela tecnologia permitiu a diversificação de sistemas, em vários países e por vários fabricantes, atingindo em

1984, 23 tipos diferentes, produzidos por 28 fabricantes e licenciados, tendo sido instalados até aquele ano 221 sistemas (Garret, 1985), (Kwech, 1986). Assim, na Tabela 3.8 são apresentados dados sobre a capacidade de produção de clínquer, utilizando instalações dotadas de precalcinadores, em 1980, em algumas regiões produtoras, a partir do levantamento feito por Garret (1985).

Tabela 3.8 - Capacidade instalada para produção de clínquer em sistemas com precalcinadores comparada à capacidade total instalada em 1980.

ÁREA	Número de Fornos	Capacidade Instalada [t/d]	Capacidade Precalcinador [t/d]	Capacidade Precalcinador [%]
Japão	200	420.000	250.000	60
Ásia (excluindo o Japão)	560*	643.000*	137.000	21
América do Norte	380	314.000	58.000	18
América Latina	380	302.000	53.000	18
Europa Ocidental	800	743.000	49.000	7
Oriente Médio (inclui o norte da África)	190	186.000	68.000	37
África (exclui o norte da África)	90	72.000	9.000	12
Europa Oriental	800	710.000	19.000	3
TOTAL MUNDIAL EM 1980	3.400	3.390.000	643.000	19 (média)

* - Exclui cerca de 4.800 fornos tipo poço na China, porém inclui sua produção de clínquer.

Fonte: Garret (1985).

Uma instalação dotada de um precalcinador é na realidade uma extensão do sistema convencional de preaquecedores com ciclones em série. O precalcinador é um reator (câmara) dotado de queimadores, os quais podem queimar cerca de até 60% do combustível necessário ao processo. No seu interior, ocorre simultaneamente a combustão e uma intensa transferência de calor para o cru nele introduzido já preaquecido, permitindo a ocorrência da reação de calcinação do carbonato de cálcio. Existem precalcinadores com fornecimento de ar para a combustão por um duto externo ao forno (ar terciário), e também com fornecimento de ar

para a combustão secundária através do próprio forno. O ar destinado à sustentação da combustão é aquecido durante o resfriamento do clínquer, no interior de um resfriador do tipo de grelhas ou rotativo. O resfriador tem influência sobre o sistema como um todo, dependendo da sua eficiência de recuperação do calor residual do clínquer, para aquecimento do ar primário ou secundário. Neste caso, para assegurar a ocorrência das reações restantes de formação do clínquer no forno rotativo, este necessita do fornecimento de apenas 40% do combustível consumido no processo. A reação endotérmica de calcinação do carbonato de cálcio ($\text{CaCO}_3 \Rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$) consome cerca de 60% do calor fornecido ao processo em uma faixa de temperatura muito pequena, e quase constante (Kwech, 1986). Conforme Garrett (1985), o aquecimento e 100% da calcinação do carbonato de cálcio consomem cerca de 95% do calor teórico total fornecido para as reações químicas, sendo o restante (5%) consumido no restante das reações de clinquerização. O princípio de operação desses sistemas é apresentado na Figura 3.3.

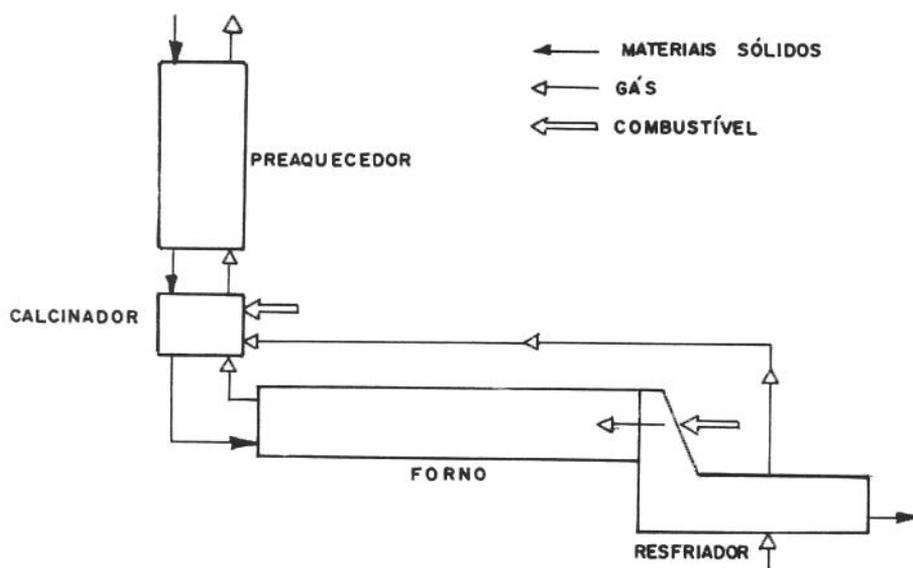


Figura 3.3 - Diagrama do princípio da precalcinação.

Dois tipos diferentes de instalações com precalcinadores são apresentados esquematicamente na Figura 3.4. O sistema Prepol AS-LC é utilizado nos casos onde combustíveis de baixa qualidade são usados. O combustível pode ser introduzido dentro do

calcinador opcionalmente antes, simultaneamente com, ou depois do material cru (Kwech, 1986). O sistema SF-IHI apresenta como vantagens: a facilidade de adaptar este precalcinador em sistemas com prequecedores de ciclones; a obtenção de um alto grau de calcinação; e um aumento considerável na vida útil do revestimento do forno, pela menor carga térmica (Seiki et al., 1976).

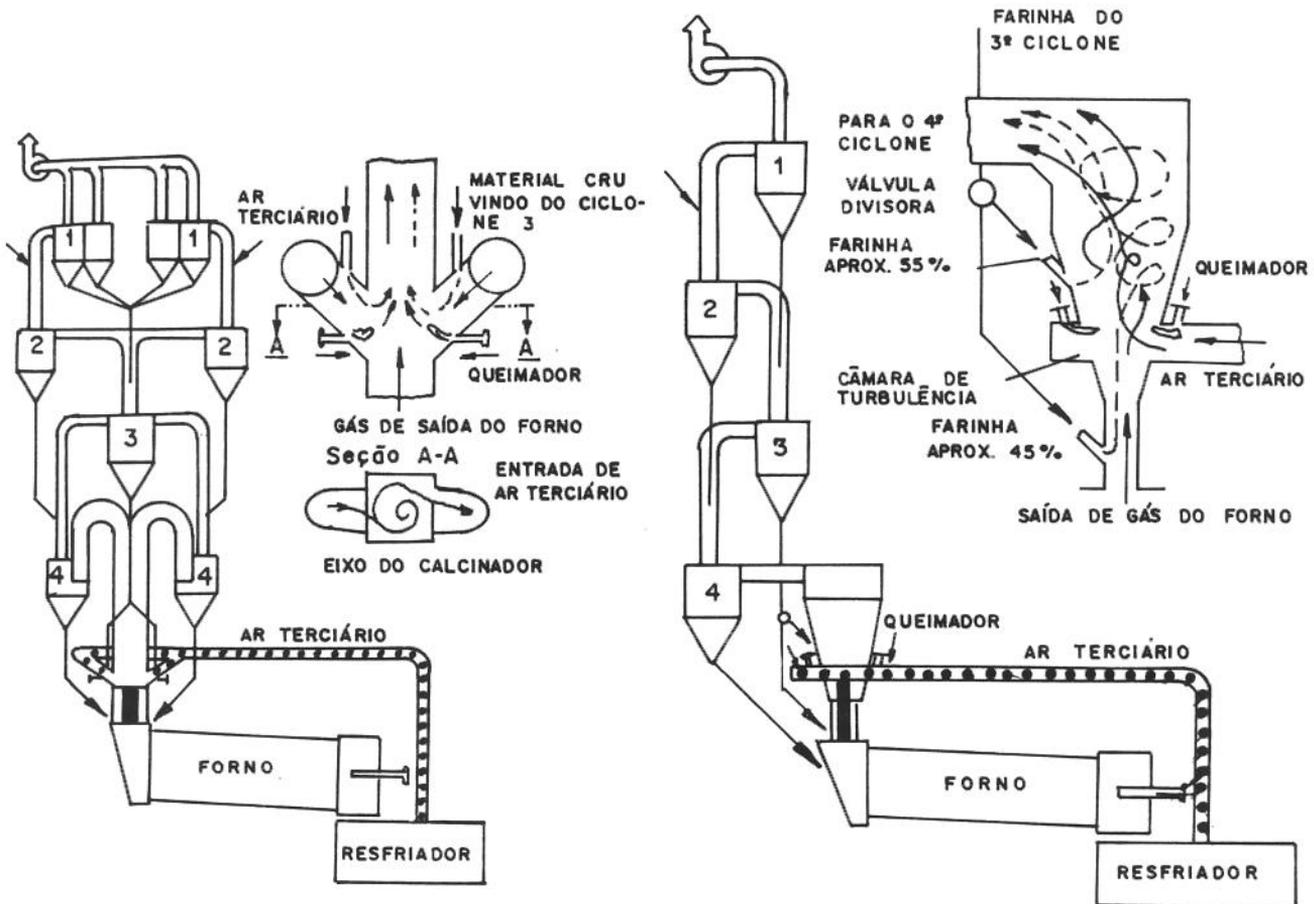


Figura 3.4 - Tipos de Precalcinadores: a) Instalação com Precalcinador Prepol AS-LC; b) Sistema com Precalcinador IHI-SF.

O sucesso no uso dos sistemas com precalcinadores está relacionado às vantagens oferecidas por este, dentre as quais citamos: a redução do carregamento térmico do forno, com o conseqüente aumento na vida dos refratários; o aumento da capacidade produtiva do forno em até 100%, comparada com a de um forno convencional do mesmo diâmetro; redução das perdas de calor através do casco do forno; diminuição das emissões de NOx em cerca de

50%, devido à queima de 60% do combustível consumido em baixa temperatura; e a possibilidade de queimar combustíveis de baixo poder calorífico no precalcinador. Os sistemas com precalcinador podem utilizar também combustíveis com alto teor de enxofre, devido à grande porcentagem de CaO livre no seu interior, originário da calcinação do carbonato de cálcio.

3.3.2 - PRAQUECEDORES DE 5 E 6 ESTÁGIOS

Buscando um maior aproveitamento do calor residual dos gases de exaustão do forno rotativo, mais estágios foram adicionados aos preaquecedores convencionais inicialmente, e, posteriormente, também, nos sistemas dotados de precalcinadores. As instalações com 5 estágios puderam ser construídas a partir do desenvolvimento de ciclones caracterizados por uma baixa queda de pressão e alta eficiência de separação. A tecnologia desenvolvida pela Mitsubishi Mining & Cement Co. Ltd. (Igawa and Hatano, 1986) permitiu uma diminuição na temperatura dos gases de saída do preaquecedor de 52°C e uma redução no consumo específico de calor da ordem de 190 kJ/kg de clínquer. Semelhantemente, buscando não somente a redução no consumo de energia, mas também melhorias no uso de carvão com alto teor de cinzas e baixo poder calorífico, foram desenvolvidos sistemas com precalcinadores construídos com preaquecedores de cinco e seis estágios, conforme reportado por Mehrota (1992), cujos esquemas são apresentados na Figura 3.5, e as características de operação na Tabela 3.9.

Menzel (1987) levantou o consumo específico de calor para 6 tipos de instalação, em condições ótimas de operação, variando-se a porcentagem de combustível queimado no precalcinador, considerando ainda a existência ou não de fornecimento de ar para combustão, através de um duto de ar terciário. Tais resultados são apresentados na Figura 3.6.

Em fornos com preaquecedores de ciclones dotados com resfriadores satélites, a modernização destes tem sido feita com a incorporação de 1 ou 2 estágios a mais na torre, permitindo, assim, reduzir o consumo específico de calor (Ballart, 1991).

Tabela 3.9 - Características de Operação de Sistemas com Preaquecedores.

Forno com Precalcinador	Cons. Específico [kJ/kg clínquer]	Produção [ton/dia]	Temp. Saída do Gás [°C].
Preaquecedor de 5 Estágios	3.225	1.500 (1.800)	330
Preaquecedor de 6 Estágios	3.100	2.200	285 a 300

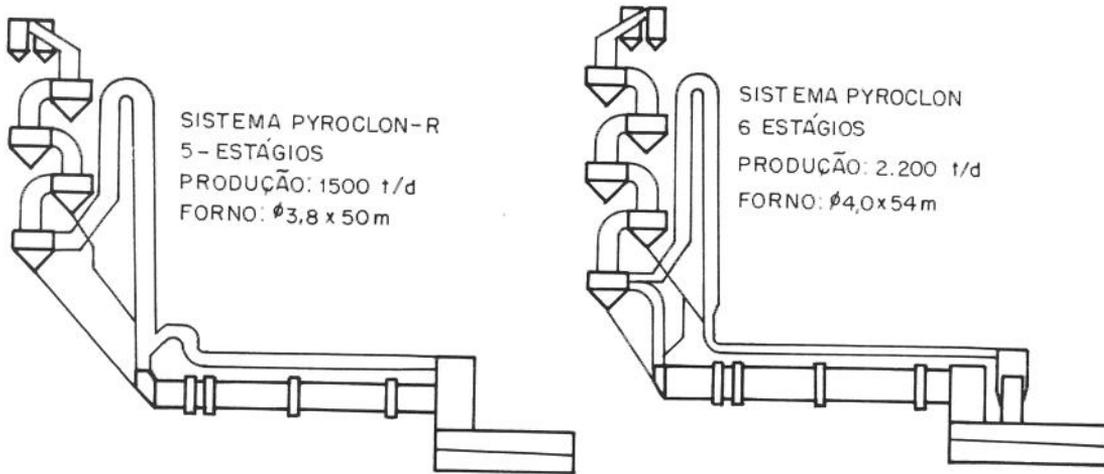


Figura 3.5 - Sistema com Precalcinador e Preaquecedores: a) de 5 estágios; b) de 6 estágios.

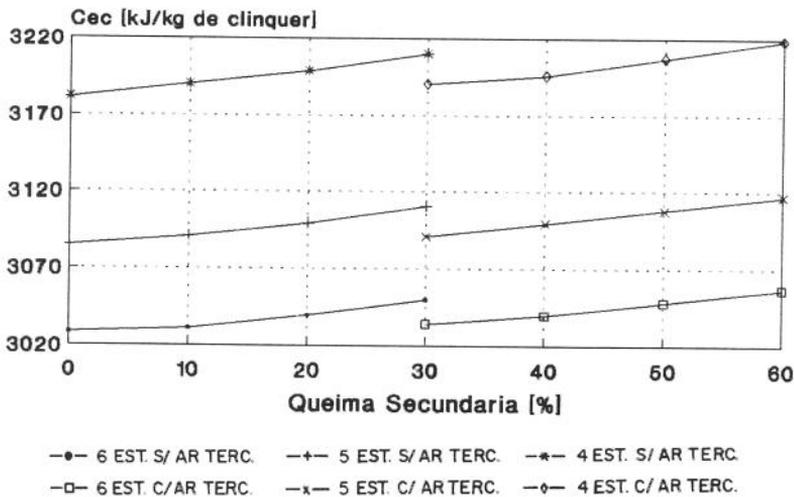


Figura 3.6 - Variação do consumo específico de calor pela alteração da porcentagem de combustível queimado no precalcinador, para instalações com 4, 5 e 6 estágios, com e sem ar terciário.

3.3.3 - QUEIMADORES

A queima no forno rotativo deve alcançar uma temperatura mínima de chama para atingir boas condições de transferência de calor, realizada predominantemente por radiação. Efetiva mistura de ar/combustível depende, principalmente, do projeto e do modo de operação do queimador empregado.

Atualmente, a utilização de queimadores de múltiplas vias permite uma variação da velocidade de injeção do ar de transporte do combustível pulverizado, no caso de sólidos, e uma ampla faixa de controle para a taxa de ar primário (Silva, 1991). Tais queimadores permitem uma otimização do consumo de energia devido ao efetivo controle da temperatura de chama, à combustão com baixa produção de CO e ao baixo requerimento de ar primário. O uso de tais queimadores permite uma maior flexibilidade no ajuste das chamas, a utilização de vários tipos de combustíveis, com boa ignição e estabilidade no acendimento (Nobis, 1991). Além disto, pode-se ajustar o queimador nas direções: horizontal, vertical e axial. A tecnologia empregada nos novos queimadores permite uma redução na formação de NO_x, baseada no controle da temperatura, na zona de queima, e na manutenção dos jatos de ar, em torno da chama, em baixa temperatura. De acordo com Sardi (1991), nestes queimadores é possível alcançar valores mínimos de ar primário, da ordem de 6%, conforme apresentado na Figura 3.7.

3.3.4 - O USO DE MINERAIS NA REDUÇÃO DO CONSUMO ESPECÍFICO DE CALOR

Na produção do clínquer em fornos rotativos, pode-se ainda reduzir o consumo de calor no processo, através do uso de uma mistura de determinadas substâncias químicas, denominadas mineralizadores, as quais reduzem a temperatura de fusão da fase líquida do clínquer. O uso dessas substâncias permite um aumento na capacidade produtiva da instalação, com decréscimo no consumo de combustível, permitindo ainda, a utilização de carvão com alto teor de cinzas e baixo poder calorífico, segundo Subba Rao (1986). A redução do

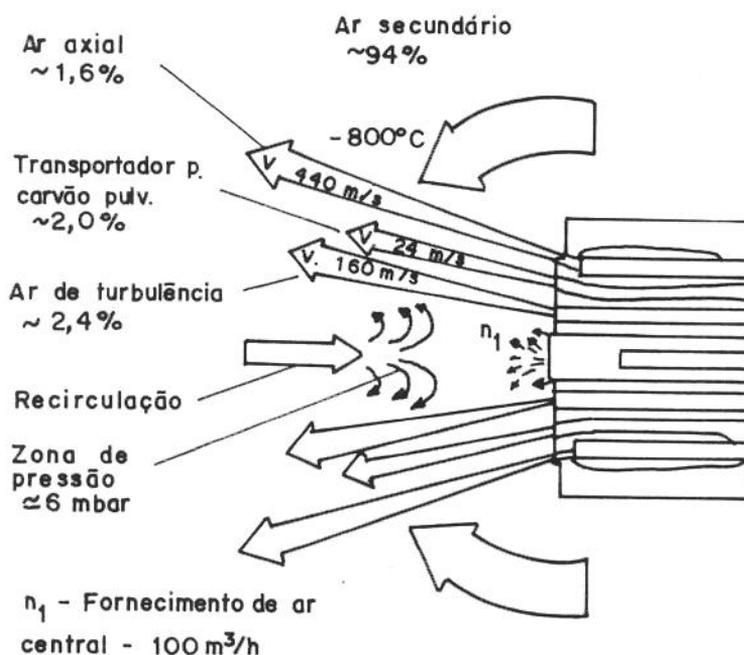


Figura 3.7 - Esquema em corte de um queimador de múltiplas vias PYRO-JET.

consumo de calor entre 250-500 kJ/kg de clínquer, é devido a uma diminuição da temperatura, na zona de queima de cerca de 100°C, verificada em vários sistemas e condições de operação. Para este fim, podem ser utilizados os seguintes mineralizadores: CaF_2 , NaF , MgCO_3 , CaHPO_4 , ZnO , CaSO_4 , etc.; os quais, em dosagens predeterminadas, contribuem para a melhoria da qualidade do clínquer produzido, em razão do aumento da formação de C_3S no mesmo, em relação a um clínquer produzido sem a presença deles (Surana, 1990).

Segundo Ludwig and Urbonas (1993), uma redução de 100°C na temperatura da zona de queima pode representar uma economia de energia entre 2 e 3%. Uma redução de 200°C na temperatura de sinterização e de 50°C na calcinação pode representar uma economia de 6%.

O CaF_2 pode formar-se dentro do próprio forno, a partir de reações do CaO com os compostos fluorados volatilizados, nas zonas de maior temperatura do forno, ou ser introduzido no momento da moagem do cru. Como um mineralizador, ele acelera e aumenta a formação do C_3S , e diminui ainda a temperatura de fusão requerida pelo clínquer (Weisweiller and Dallibor, 1992).

Testes realizados em um forno na Espanha, conforme reportado por Giménez et al. (1991), indicam que uma mistura de gesso e fluorita, numa proporção no cru de 5% e 2%, respectivamente, permite baixar o consumo de combustível em até 16%, obtendo um conteúdo de C_3S , da ordem de 70% e baixo teor de cal livre.

3.3.5 - RESFRIADORES DE CLÍNQUER

Os resfriadores de clínquer são responsáveis pela recuperação parcial da entalpia contida no clínquer logo após sua saída do forno rotativo, transferindo-a para o ar secundário de combustão.

O resfriamento do clínquer é necessário para:

- assegurar a sua qualidade, por evitar a degradação do C_3S em C_2S e a cristalização da magnésia livre;
- permitir o seu transporte e armazenamento;
- manter o cimento abaixo de $105^{\circ}C$ por ocasião da moagem, evitando a falsa pega do sulfato.

A recuperação da entalpia contida no clínquer tem grande importância, pois a sua maximização leva a uma economia de energia. Para que a energia recuperada possa ser aproveitada economicamente, é necessário que a vazão de ar de resfriamento seja reduzida, a fim de que o ar se encontre, à saída do resfriador, na maior temperatura possível.

Os tipos mais comuns de resfriadores são: os de tambor, os satélites e os de grelhas.

O resfriador de tambor consiste de um tubo rotativo instalado como uma continuação do forno, com inclinação entre 4° a 7° , e na maioria das vezes em direção oposta ao forno, possuindo ainda um sistema independente de acionamento.

Os resfriadores tipo satélites são compostos por uma dezena de tubos de eixo paralelo ao forno, dispostos ao seu redor. O clínquer à saída do forno reparte-se nestes tubos satélites e sua progressão é assegurada pela rotação do mesmo. Somente o ar que será utilizado como ar secundário é aspirado através dos tubos. Neste resfriador até 75% da entalpia do clínquer pode ser recuperada para aquecimento do ar secundário. Entretanto, este tipo de resfriador não pode ser utilizado quando se deseja aproveitar o ar aquecido para realizar a combustão no

sistema com precalcinador (Duda, 1977).

No resfriador de grelhas, o clínquer é resfriado pelo ar que é insuflado transversalmente ao leito. A quantidade de ar empregada no resfriamento é maior que a necessária para o ar secundário na combustão no forno rotativo. O ar em excesso, em geral, é aproveitado no próprio sistema, seja no processo de secagem das matérias-primas ou do carvão, ou como ar terciário em instalações dotadas de precalcinador. Este tipo de resfriador permite a realização de um resfriamento rápido do clínquer (Corraleno, 1982), (Gardeik, 1991).

Nos últimos anos o desenvolvimento da tecnologia de construção de resfriadores de grelhas permitiu a instalação de resfriadores de dois e três estágios, aumentando significativamente a sua eficiência. O excesso do ar de resfriamento tem sido também utilizado em novas instalações para aquecimento de água (economizador) em sistemas de co-geração, em que a evaporação da água e o superaquecimento é feito com o gás de exaustão do sistema.

A recuperação de energia nos resfriadores de grelhas permite ao ar secundário atingir temperaturas acima de 900°C, enquanto nos resfriadores tipo satélites, estas temperaturas são limitadas a valores pouco maiores de 600°C (Gardeik, 1991).

3.3.6 - CIMENTOS COMPOSTOS

Na procura por menor consumo de energia térmica na produção, bem como por características específicas do cimento, destinadas a alguns tipos de aplicações, surgiram alternativas para a produção de cimento Portland, misturando-se ao clínquer durante a moagem materiais com características aglomerantes, denominados adições ativas (Bauer, 1985). Estas adições, além de trazerem economia para a produção pela substituição de parte do clínquer, e o aproveitamento de sub-produtos de outros setores, notadamente o setor siderúrgico e termoelétrico, dão origem a cimentos com características mais adequadas a alguns tipos de aplicações. O cimento portland composto, por exemplo, com teor de escória de alto-forno, entre 6 e 34%, mais carbonato de cálcio, numa porcentagem de até 10%, são indicados para obras de grandes volumes de concreto, com geração de calor de hidratação numa velocidade menor do que o cimento portland comum (EB-208, 1991). Isto pode representar uma economia de até 1380 kJ/kg de cimento, se considerado que o total de adição

neste cimento pode atingir até 44%. No caso do cimento de alto-forno, onde a adição de escória de alto-forno misturada ao clínquer pode substituí-lo 75% em peso, sendo 70% de escória de alto-forno e 5% de carbonato de cálcio (Gambale, 1989), tal redução pode atingir a marca de 2300 kJ/kg de cimento. Devido ao baixo teor de C_3A , este cimento resiste aos sulfatos (exceto o de alumínio) e tem baixo calor de hidratação. Inibe ainda as reações deletéreas dos agregados ditos reativos, com os álcalis de cimento. O cimento pozolânico, produzido a partir da mistura de certos tipos de rochas ou de argilas com características pozolânicas, com alguns tipos especiais de argilas calcinadas, bem como pela mistura de cinzas de carvão mineral, também representa uma alternativa ao cimento portland comum. Neste tipo de cimento, o clínquer pode ser substituído pelas pozolânas, em até 50%, com a adição de mais 5% de carbonato de cálcio (Menon et al., 1993).

Capítulo 4

A UTILIZAÇÃO DE COMBUSTÍVEIS

NA PRODUÇÃO DE CIMENTO

Os combustíveis utilizados pela indústria de cimento devem apresentar características específicas de chama e de constituintes, que não afetem a qualidade do clínquer e, conseqüentemente, do cimento. Pelo seu alto consumo, estes devem ser cuidadosamente selecionados, em função de sua composição química elementar, seu poder calorífico e custo. Nos últimos anos, com a crescente utilização de combustíveis menos nobres nos fornos rotativos e mesmo o co-processamento de resíduos perigosos, tem havido uma maior preocupação com os problemas operacionais e ambientais decorrentes de tal técnica. Isto tem levado os pesquisadores a se preocuparem com os componentes menores presentes, tanto nos combustíveis tradicionais, quanto nos combustíveis alternativos e residuais. Os limites de emissões impostos pela legislação ambiental de vários países, exigem um cuidadoso estudo, dos efeitos decorrentes da utilização destes combustíveis. Ao mesmo tempo, problemas operacionais podem surgir, tais como: formação de colagens, deterioração de revestimento, instabilidade de operação do forno, etc. As cinzas oriundas da queima de combustíveis são, normalmente, incorporadas ao clínquer, devendo-se prever, no momento da moagem do cru, ou da pasta, o balanceamento da mistura, a fim de se evitarem problemas de qualidade.

Assim, este Capítulo procura de uma forma geral, levantar as características básicas dos combustíveis tradicionais e alternativos, como também de resíduos industriais perigosos, que possam ser utilizados nos fornos rotativos. Inicialmente, o Capítulo aborda a questão histórica do uso de combustíveis pelo setor cimenteiro, evidenciando as grandes variações de uso que estes podem sofrer, em função de políticas e/ou problemas nacionais e internacionais. Logo em seguida, discutem-se as características individuais de cada combustível, atentando sempre para detalhes como: poder calorífico, problemas operacionais decorrentes da presença de cloro, enxofre e outros elementos voláteis, assim como, a presença de componentes menores, principalmente, de metais pesados.

4.1 - OS COMBUSTÍVEIS TRADICIONAIS UTILIZADOS

Devido ao alto consumo de calor no processo de fabricação de clínquer para a produção de cimento, sempre procurou-se ao longo da história do setor cimenteiro, a utilização de combustíveis de baixo custo, sem perda de qualidade. O primeiro forno rotativo construído por Frederick Ransome, conforme descrição feita no Capítulo 1, operava com a queima de gás, pois não se dispunha naquela época de tecnologia para a queima de carvão mineral neste processo. Passou-se, logo em seguida, para a queima de petróleo e, por fim, para a queima de carvão mineral, que veio ocorrer no final da última década do século passado, nos fornos construídos nos Estados Unidos. Entre 1900 e 1910, Thomas A. Edison aperfeiçoou o sistema de queima de carvão pulverizado nos fornos rotativos, com o qual ele conseguiu aumentar de modo substancial sua produção e rendimento, diminuindo já nesta época os custos com os combustíveis (Duda, 1977).

Após muitos anos de utilização quase exclusiva de carvão mineral na indústria cimenteira, a tendência se modificou, sendo reorientado o consumo para óleo combustível e gás natural, devido à forte carga salarial que implicava o uso de carvão, bem como os baixos custos dos derivados de petróleo, até a década de 70. Segundo Duda (1977) os custos das instalações de preparação do carvão mineral são vinte vezes maiores do que as de preparação para queima de óleo combustível e gás natural. Por outro lado, o custo de transporte de gás natural em um gasoduto já instalado, é de cerca de 3 a 5 vezes menor que o do óleo combustível transportado por via rodoviária ou ferroviária.

Na Alemanha, em 1960, o carvão mineral respondia por cerca de 80% do consumo total de combustíveis no setor, porém, em 1973, seu consumo era de apenas 3%. Na França, a substituição do carvão pelo óleo combustível iniciou-se progressivamente a partir de 1964, chegando o consumo de carvão mineral a representar apenas 4,3% do consumo total, em 1973 (Newton Jr., 1993). Dentre os grandes produtores de cimento da época, a Ex-URSS com uma produção em torno de 104 milhões de toneladas de cimento em 1967, produziu cerca de 60% do clínquer com gás natural e o restante em partes quase iguais com carvão mineral e óleo combustível (Walberg, 1967). Os Estados Unidos permaneceram nesta época utilizando maciçamente carvão mineral, conforme pode ser visto na Tabela 4.1, onde se apresenta a produção segundo os tipos de processo e combustíveis utilizados (Duda, 1977).

Tabela 4.1 - Consumo de Combustíveis nos USA segundo o tipo de processo de fabricação no ano de 1972.

PRODUÇÃO DE CIMENTO E TIPOS DE COMBUSTÍVEIS	Processo		Total
	Úmido	Seco	
Nº. de Fábricas de Cimento	107	63	170
Produção [toneladas]	41.582.000	28.599.000	71.181.000
Fração em Porcentagem [%]	59,2	40,8	100,
Carvão Mineral ^a [toneladas]	3.771.000	2.885.000	6.656.000
Óleo Combustível ^b [toneladas]	1.533.000	582.000	2.115.000
Gás Natural ^c [m ³]	4.170.000	2.140.000	7.310.000

a - Carvão mineral

b - Óleo Combustível

c - Gás Natural

- Pci Médio = 27.200 kJ/kg.

- Pci Médio = 41.800 kJ/kg.

- Pci Médio = 38.300 kJ/kg.

Fonte : Duda (1977).

Em 1974, na antiga República Federal da Alemanha, para a produção de 35,5 milhões de toneladas anuais de cimento, do consumo total de energia, cerca de 72% foram fornecidos pela queima de óleo combustível, 22%, por gás natural, e somente 6%, por carvão mineral (Duda, 1977).

No Brasil, neste período se utilizava para a produção de cimento, de cerca de 11,345 milhões de toneladas em 1972, predominantemente, óleo combustível (SNIC, 1972).

Com a guerra no Oriente Médio em, 1973, e o primeiro choque do petróleo, os preços deste se quadruplicaram, havendo, então, um movimento em direção oposta, retornando as fábricas de cimento à queima do carvão mineral. Assim, antes do segundo choque do petróleo, que veio reforçar ainda mais a idéia de procura por combustíveis alternativos ao óleo combustível, passou-se a experimentar e utilizar outros tipos de energéticos. Esses outros energéticos são: resíduos de petróleo, resíduos de madeira, raspa de pneus, moinha de carvão vegetal, alcatrão, bagaço de cana, casca de arroz, resíduos industriais e, até mesmo, lixo urbano e doméstico (Kreft, 1990), alguns dos quais vêm sendo utilizados também pela indústria cimenteira nacional (SNIC, 1991).

Os combustíveis com condições de serem utilizados nos fornos rotativos, além de serem economicamente viáveis, devem ainda possuir características físico/químicas compatíveis com as exigências de combustão do processo, tais como (Raimundo Jr, 1992):

- possuir poder calorífico inferior de no mínimo 18.800 kJ/kg, para que se obtenha uma temperatura mínima na zona de sinterização, quando de sua queima individual;
- possuir componentes químicos no combustível que tenham pouca ou nenhuma influência negativa, na composição final do clínquer e na sua qualidade, a partir dos produtos formados durante a combustão;
- possibilidade de gerar um tipo de chama característico, que varia segundo o tipo de combustível.

Para a obtenção de uma perfeita combustão no forno, é necessária a manutenção de uma chama curta, para que haja estabilidade na formação de crostas e incrustações de materiais junto ao revestimento de refratários, principalmente, na zona de sinterização (clínquerização). Neste tipo de chama, havendo uma mistura rápida e intensa do ar com o combustível, garante-se uma queima completa e uma boa economia no consumo de combustível (Holderbank, 1984).

Algumas características operacionais e de formação das chamas devem ser analisadas, visto que a forma e o comportamento destas são, muitas vezes, consideradas como responsáveis por problemas operacionais dos fornos. Os fatores que influenciam as características de chama são (Silva, 1991):

- fatores de projeto: o diâmetro do duto de ar primário; o tamanho do orifício de saída do queimador de combustível; diâmetro do forno; projeto do queimador; e o poder calorífico do combustível.

- fatores de operação: a proporção de combustível queimado; a temperatura de entrada do mesmo; a temperatura de entrada e a vazão de ar primário e de ar secundário; bem como a posição do queimador. Boas condições de operação no forno rotativo ocorrem quando o gás combustão contiver entre 0,5 e 4,0% de oxigênio livre.

O clínquer de cimento Portland é obtido após os materiais alcançarem temperaturas de aproximadamente 1450 °C, numa atmosfera oxidante de gases no interior do forno, em uma temperatura máxima de chama por volta de 2000 °C e não inferior a 1600 °C, pois a maior parte do calor transferido aos materiais se dá por radiação. As altas temperaturas das paredes internas do forno, a estabilidade e a uniformidade do modo de operação deste

auxiliam também na manutenção das altas temperaturas dos gases (Kirsch, 1992). A fim de manter este padrão, combustíveis com baixo poder calorífico são queimados juntamente com outros de maior poder calorífico, quando não atendam aos requisitos necessários para sua queima individual no queimador principal do forno.

Assim, a seguir, serão discutidos alguns aspectos relacionados à queima de combustíveis fósseis tradicionais, bem como de combustíveis secundários e alternativos, verificando-se suas características de utilização, com vistas à redução dos elevados custos de produção de clínquer, nos quais os combustíveis representam historicamente mais de 1/3 destes custos.

4.1.1 - ÓLEO COMBUSTÍVEL

O óleo combustível é uma das principais fontes energéticas na fabricação de cimento, sendo considerado um combustível padrão para o setor cimenteiro. Seu poder calorífico está compreendido entre 39.300 a 44.000 kJ/kg. Os principais inconvenientes ao seu uso são: o preço, às vezes flutuante, o teor de enxofre e a necessidade de um preaquecimento e atomização (o que implica o uso de queimadores especiais). Como já comentado, desde meados da década de 70, tem-se procurado a sua substituição. Em 1979 na Ex-Alemanha Ocidental, o óleo combustível pesado representava, ainda, 61% do consumo total, vindo a representar apenas 8%, em 1982. Igual mudança na sua utilização, também foi verificada no Brasil e em outros países dependentes da compra de petróleo externo.

Em termos da composição do cimento, o principal fator concernente ao óleo combustível é o conteúdo de enxofre, que pode variar de 1 a 2,5% em peso. No caso em que óleo combustível com resíduos de fracionamento (craqueamento) seja utilizado, conteúdos maiores de enxofre podem estar presentes na sua composição.

Durante a queima com excesso de ar, o enxofre é oxidado formando dióxido de enxofre SO_2 , o qual reage parcialmente com os álcalis e o óxido de cálcio decorrente da calcinação do cru, cujo controle na moagem, dependendo do processo, pode assegurar baixos índices de emissão para a atmosfera.

Os óleos combustíveis também contêm pequenas quantidades de cinzas, as quais variam de 0,01 a 0,1% em peso, dependendo da origem do óleo. Além de SiO_2 e Al_2O_3 , as cinzas contêm uma série de elementos cuja concentração é apresentada na Tabela 4.2 (Sprung, 1985). Conforme verifica-se nesta tabela, o óleo combustível contém somente álcalis e vanádio em concentrações superiores a 0,01% em peso. O conteúdo de cloro é em regra menor de 0,01% em peso, podendo ser encontradas em alguns casos específicos, concentrações de 0,1% em peso, as quais podem ter influência significativa na operação do forno. A análise dos valores de óleo cru procedente de várias fontes também foi tabelada para propósitos comparativos, indicando que muitos dos elementos que apresentam uma maior concentração são incorporados durante o processo de refinamento (Rocha e Silva, 1994).

Tabela 4.2 - Elementos secundários presentes no óleo combustível e nas cinzas dos mesmos.

Componente	Óleo Combustível [ppm]	Óleo Cru [ppm]
Cinza	100 - 1000	10 - 500
Álcalis ($\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$)	25 - 153	3 - 55
Cloro	< 10 - (1100)	-
Flúor	10 - 20	-
Iodo	-	0,05 - 0,8
Zinco	5 - 85	-
Cromo	2 - 4	-
Níquel	5 - 43	< 0,01 - 8
Chumbo	1 - 34	-
Arsênio	< 0,01 - 0,1	0,005 - 0,14
Cádmio	0,02 - 0,4	-
Tálio	< 0,02 - 0,12	-
Vanádio	2 - 117	< 0,01 - 240

Fonte: Sprung (1985).

4.1.2 - CARVÃO MINERAL

O carvão mineral é um combustível utilizado tradicionalmente na indústria cimenteira, substituindo parcial ou totalmente o óleo combustível. O grau de substituição, entretanto, está ligado a diversas propriedades do carvão, que variam de acordo com sua procedência e as características dos fornos rotativos em que será utilizado. No Capítulo 5, são feitas análises de quatro processos diferentes de produção de clínquer, em que o combustível utilizado é o carvão mineral, ali serão dados maiores detalhes sobre poder calorífico, conteúdo de voláteis e composição das cinzas, para 3 diferentes tipos de carvão.

A utilização de carvão mineral nos fornos rotativos de cimenteiras pode ser analisada sob os seguintes aspectos:

- pelas propriedades que influenciam a sua utilização;
- pelas instalações necessárias para a sua queima.

4.1.2.1 - Propriedades que Influenciam o Uso de Carvão Mineral

4.1.2.1.1 - Teor de cinzas

O teor de cinzas do carvão mineral pode ser um fator limitante a sua queima individual nos fornos rotativos, caso este não contenha matérias voláteis suficientes para assegurar a sua inflamação. Neste caso, sua queima é feita em conjunto com óleo combustível ou gás natural, que fornece uma chama piloto, a fim de que seja assegurada a estabilidade da chama.

O carvão pode ser utilizado sem problemas até teores de cinzas entre 35 e 40%, caso se tenha a presença de pelo menos 25% de materiais voláteis em sua composição (Raimundo Júnior, 1993).

As cinzas presentes no carvão mineral podem ser consideradas como matéria-prima argilosa para a fabricação do clínquer, elas são altamente reativas, fornecendo ao cimento excelentes propriedades de resistência à compressão, às águas agressivas e a impermeabilidade. Contudo, deve-se considerar que a incorporação das cinzas ao clínquer no forno

rotativo, pode levar à necessidade de se utilizar um calcário com alto teor de carbonatos, na composição do cru.

Outro fator importante na composição química de suas cinzas são os teores de P_2O_5 , álcalis, cloro e enxofre.

O P_2O_5 é um elemento retardador da pega do cimento e limita, acima de um certo teor a sua resistência.

O teor de enxofre, álcalis e de cloro, está ligado ao balanço de álcalis dentro do forno rotativo, podendo levar à formação de anéis e incrustações. Estas incrustações alteram o seu funcionamento e aumentam o consumo de combustível. Outro problema destes elementos são as emissões de seus compostos à atmosfera.

A fim de evidenciar as diferenças de teores de cloro e enxofre para carvões de diferentes origens, é apresentada a Tabela 4.3, na qual verificam-se teores de enxofre entre 0,5 e 1,6% e de cloro entre 0,007 e 0,39% (Moir and Glasser, 1992). Este é apenas um exemplo, podendo os valores maiores serem superados, nos carvões de baixa qualidade.

Tabela 4.3 - Teor de enxofre e de cloro para carvões de diferentes origens.

PAÍS DE ORIGEM	ENXOFRE [%]	CLORO [%]
Inglaterra	1,5	0,007
Inglaterra	0,8	0,30
Inglaterra	1,6	0,39
Inglaterra	1,0	0,04
Inglaterra	1,5	0,15
USA	1,1	0,25
Venezuela	0,8	0,007
Canadá	1,3	0,15
Polônia	0,8	0,23
Rússia	0,5	0,012
África do Sul	1,0	0,008

4.1.2.1.2 - Elementos Voláteis

Quando óleo combustível é utilizado, os problemas com a presença de álcalis são de menor importância. Contudo, quando é utilizado carvão mineral, os problemas operacionais

causados pelos elementos alcalinos passam a ser mais relevantes, pois o conteúdo de álcalis nas cinzas pode chegar até 5%.

O enxofre, geralmente, está presente na pirita (FeS_2) e em menor escala na matéria orgânica. O linhito pode também apresentar enxofre na forma de sulfato de cálcio ou sulfato alcalino. Em carvão com conteúdos maiores de FeS_2 , o conteúdo de enxofre pode aumentar até valores acima de 2% em peso.

O conteúdo de cloro no carvão é maior do que no óleo combustível, variando entre 0,01 e 0,3% em peso. No carvão betuminoso com alto conteúdo de cinzas e sais, podem ser encontrados conteúdos de cloro de até 0,4%. O aumento na concentração de cloro no forno aumenta a tendência de formação de colagens e anéis. Em comparação com o óleo combustível, o conteúdo de álcalis do carvão junto com os álcalis presentes no cru podem afetar significativamente a emissão de dióxido de enxofre (SO_2).

4.1.2.2 - Influências das Cinzas do Carvão no Processo.

Desde o ano de 1982, o uso de carvão betuminoso e lignito tem crescido no cenário mundial, sendo que sua parcela no consumo energético total neste ano em alguns países, superou a marca de 89% (Sprung, 1985).

As cinzas do carvão são formadas por inclusões minerais, dentre as quais têm-se: caulinita, materiais argilosos, quartzo e minerais carbonácios, bem como pirita. Estas inclusões dão diferentes composições para as cinzas de carvão mineral, conforme pode ser visto na Tabela 4.4, para carvões retirados de minas localizadas no sul do Brasil, Inglaterra, Alemanha e Estados Unidos (Rocha, 1994), (Barbosa, 1993).

O conteúdo de cinzas no carvão pode variar de 3 a 50% em peso, cujos valores maiores são encontrados em alguns tipos de carvões encontrados no sul do Brasil. As cinzas ácidas do carvão tendem a formar misturas de baixa viscosidade que reagem com os componentes básicos do cru. Sendo assim, a tendência de se formar colagens e anéis no forno é aumentada. Isto é um caso particular, quando somente carvão com alto teor de cinzas é empregado como combustível. Adicionalmente, as cinzas também modificam a composição do clínquer.

Tabela 4.4 - Composição média das cinzas de carvão mineral de alguns países.

Composto [% em peso]	Brasil			Inglaterra	Alemanha	USA
	RS*	RS**	SC**			
SiO ₂	70,22	65,50	58,48	25 - 50	25 - 45	20 - 60
Al ₂ O ₃	16,93	23,25	26,70	20 - 40	15 - 21	10 - 35
TiO ₂	ND	ND	ND	0 - 3	-	0,5 - 2,5
Fe ₂ O ₃	6,33	5,49	7,96	0 - 30	10 - 45	5 - 35
CaO	1,05	2,40	2,12	1 - 10	2 - 4	1 - 20
MgO	0,61	0,40	0,84	0,5 - 5	0,5 - 1	0,3 - 4
Na ₂ O + K ₂ O	1,57	2,62	3,42	1 - 6	1 - 5	1 - 4
SO ₃	1,09	0,44	0,36	1 - 12	4 - 10	0,1 - 12

* - Carvão Mineral com teor de cinzas de 50%, retirado de minas do Rio Grande do Sul.

** - Carvão Mineral com teor de cinzas de 35%, retirado de minas do Rio Grande do Sul.

*** - Carvão Mineral com teor de cinzas de 35%, retirado de minas de Santa Catarina.

Fonte: (Rocha e Silva, 1994), (Barbosa e Menon, 1993), (Sprung, 1985).

Quando é queimado um carvão com alto teor de cinzas e alto conteúdo de SiO₂, Al₂O₃ e Fe₂O₃, o conteúdo de CaCO₃ do cru deve ser aumentado de forma correspondente, para que o Fator de Saturação de Cal (FSC) do clínquer se mantenha constante.

Os fornos de via seca são mais adequados à queima de carvão mineral com alto teor de cinzas. Para preaquecedores de grelha, pode haver um aumento na concentração de cinzas na superfície do grão e conseqüente aumento na formação de C₂S e fases líquidas. Porém, isto, aparentemente, não muda as propriedades físico-químicas do cimento (Barbosa e Menon, 1993).

Uma distribuição particularmente homogênea das cinzas no cru é atingida, se o carvão for usado como combustível no sistema de queima dos precalcinadores, permitindo a queima de combustíveis de baixa qualidade. No entanto, a quantidade de combustível que pode ser empregada é restringida pela formação de anéis e pela emissão de compostos orgânicos de carbono, monóxido de carbono e dióxido de enxofre.

Adicionalmente, o carvão contém outros elementos que podem causar maior impacto no meio ambiente. Os conteúdos médios determinados para carvão betuminoso e linhito proveniente da Alemanha e Estados Unidos são apresentados na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 - Elementos Secundários Presentes no Carvão Betuminoso e Linhito Provenientes da Alemanha e Estados Unidos.

Componente	Carvão Betuminoso [ppm]	Carvão Linhito [ppm]
Cloro	100 - 2800	1000 - 1300
Flúor	50 - 370	-
Bromo	7 - 11	-
Iodo	0,8 - 11,2	-
Zinco	16 - 220	1 - 70
Cromo	5 - 80	0,9 - 8
Níquel	20 - 80	0,6 - 1,9
Chumbo	11 - 270	0,8 - 6
Arsênio	9 - 50	0,3 - 9
Cádmio	0,1 - 10	0,1 - 2,4
Tálio	0,2 - 4	0,07 - 0,30
Vanádio	30 - 50	2 - 7

Fonte: Sprung (1985).

4.1.3 - GÁS NATURAL

O gás natural é o combustível gasoso mais freqüentemente empregado pela indústria de cimento. Conforme apresentado no Capítulo 3, vários países têm o gás natural como principal fonte de energia térmica para seus fornos rotativos.

Seus principais componentes são o metano, CH_4 e etano C_2H_6 . Os hidrocarbonetos mais pesados como, o propano (C_3H_8), butano (C_4H_{10}), pentano (C_5H_{12}) e hexano (C_6H_{14}), somente estão presentes em quantidades pequenas. Em alguns casos, o gás natural pode conter até 10% de gases inertes, tais como o anidrido carbônico (CO_2), nitrogênio (N_2) e gás hélio. O poder calorífico pode variar de 33.500 a 42.000 kJ/m^3 a 25°C e pressão de 1 atm (Culp, 1991).

Em muitos países, para cobrir a demanda de gás natural para uso doméstico, durante o inverno, ele é fornecido aos consumidores industriais, somente num certo período do ano. Isto faz com que haja a necessidade de uma segunda fonte de energia, seja carvão mineral ou óleo, para a operação durante o inverno. Tal fato ocorre na Argentina, onde o preço, para fins industriais, sobe 50% no inverno, exigindo assim que as indústrias cimenteiras que na quase totalidade utilizam este combustível, trabalhem a plena capacidade nas demais estações, de modo a estocar clínquer para moagem no inverno, período em que o forno rotativo permanece parado. Aproveita-se então para fazer a manutenção de todo o sistema de moagem de cru e queima neste período.

A Tabela 4.6 apresenta a composição do gás natural de 5 diferentes origens, bem como o seu poder calorífico.

Tabela 4.6 - Composição Típica de Gás Natural para Diferentes Origens.

Gás Natural	Componente [% em volume]				Poder Calorífico [kJ/m ³]
	CH ₄	C ₂ H ₆	CO ₂	N ₂	
EUA - Alabama	97,6	-	0,3	2,1	36.140
EUA - Califórnia	77,5	16,0	6,5	-	39.080
EUA - Pensilvânia	83,4	15,8	-	0,8	41.140
Alemanha	81,5	14,0	0,9	0,9	35.162
França	95-97,5	5-2,5	-	< 1	37.000

Fonte: (Culp, 1991), (Duda, 1977).

4.2 - COMBUSTÍVEIS ALTERNATIVOS

O uso de combustíveis alternativos, que inicialmente foram utilizados pelo setor cimenteiro apenas como um meio de redução do custo de produção, hoje, tem recebido apoio governamental em muitos países, não apenas como uma forma de política de conservação de energéticos, mas também, como meio de disposição final para vários produtos secundários,

originários de diferentes setores industriais. Muitos destes combustíveis representam não apenas um fonte energética, mas também, uma fonte de matérias-primas.

4.2.1 - COMBUSTÍVEIS DE ALTO LASTRO (ALTO CONTEÚDO DE CINZAS)

Estes combustíveis tanto substituem o combustível primário, como também fornecem matéria-prima para a produção do clínquer, através de suas cinzas, em substituição ao cru.

Entre os combustíveis de alto lastro que estão sendo usados para substituir combustíveis fósseis tradicionais, estão incluídos, por exemplo, óleo e carvão de xisto e pasta de carvão. As características que definem estes combustíveis são o baixo conteúdo de substâncias combustíveis naturais e o alto conteúdo de cinzas.

Como exemplo do baixo poder calorífico destes combustíveis, pode-se citar, o carvão de xisto coreano, cujo poder calorífico é de aproximadamente 9.300 kJ/kg, ou cerca de 3.900 kJ/kg num óleo de xisto (Sprung, 1985). A pasta de carvão pode conter níveis de cinzas entre 31 a 74% em peso e poder calorífico inferior variando entre 6.500 e 22.200kJ/kg. As informações referentes à composição média destes combustíveis de forma parcial é apresentada na Tabela 4.7.

Tabela 4.7 - Composição dos Combustíveis de Alto Lastro (Alto Teor de Cinzas).

Compostos [% em peso]	Cinzas	K ₂ O	Na ₂ O	Enxofre	Cloro
Óleo de Xisto	80	2,0	0,3	3,0	-
Carvão de Xisto	69	2,7	0,2	1,95	0,04
Pasta de Carvão	31 - 74	1,1 - 1,2	0,1 - 0,2	1,1 - 3,7	0,10 - 0,14

Fonte: Sprung (1985).

De acordo com experiências operacionais, Sprung (1985) afirma que a queima de combustíveis com alto teor de cinzas pode ser feita juntamente com um combustível primário, sem problemas de formação de colagens na zona de sinterização, até um limite de entrada de cinzas da ordem de 50 a 75 kg/t de clínquer. Com combustíveis finamente pulverizados e com altas velocidades de injeção, é possível uma operação com entrada de cinzas de 100 a 150 kg/t de clínquer. A queima de carvão mineral com alto conteúdo de cinzas em fornos com preaquecedores de grelha não é possível devido ao fato de que as cinzas não podem ser misturadas efetivamente com o cru rico em CaCO_3 , o qual tem influência negativa na operação do forno em relação à qualidade do clínquer.

Levando-se em conta o processo, é mais vantajoso o uso de carvão com alto conteúdo de cinzas em sistemas dotados de precalcinadores e preaquecedor de ciclones (Mehota et al., 1992; Subba Rao, 1986). Com um adequado excesso de O_2 e altas temperaturas do cru e do gás, na faixa de 700 a 850°C e de 1000 a 1200°C, respectivamente, obtém-se a combustão completa no precalcinador, no qual o calor liberado é transferido instantaneamente para aquecimento e calcinação do cru. A completa mistura das cinzas ao cru ocorre somente, quando calcário cru é introduzido no preaquecedor de suspensão, e as quantidades de SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 requeridas, forem fornecidas apenas pelas cinzas dos combustíveis secundários já queimados, tais como, óleo de xisto, marga bituminosa, etc...

É importante salientar que os combustíveis de alto teor de cinzas podem possuir alta quantidade de enxofre, que pode ocasionalmente exceder 3% em peso, estando a maior parte ligada com a presença de pirita. No entanto, baseado em várias investigações, podem-se esperar também conteúdos de metais pesados maiores nestes combustíveis do que nos carvões betuminosos e linhito (Sprung, 1985). Desta forma, é recomendável uma investigação da composição de tais combustíveis, não só em termos da sua adequação ao processo de fabricação do clínquer mas também em termos dos efeitos das emissões para o meio ambiente, quando queimados.

4.2.2 - CARVÃO VEGETAL E MOINHA DE CARVÃO VEGETAL

O Brasil é um dos pioneiros no uso de carvão vegetal na indústria cimenteira. Devido ao seu baixo teor de cinzas e enxofre, o carvão vegetal apresenta a vantagem de poder ser

misturado com carvão mineral para corrigir o balanço de cinzas, permitindo ainda o uso de calcários com menor teor de carbonato de cálcio (Menon et al., 1993).

Algumas desvantagens são: facilidade de combustão espontânea, quando não armazenado convenientemente; variação do poder calorífico, que requer, ocasionalmente, uma mistura para homogeneização; sazonalidade no abastecimento, com crises em épocas de chuvas; disponibilidade limitada de cobertura vegetal nativa e de reflorestamento existentes; dificuldade de moagem, pois é um produto muito abrasivo.

Em instalações onde o carvão mineral já é adotado como combustível, o carvão vegetal poderá ser usado para substituí-lo, integralmente, ou, parcialmente, numa mistura, apenas com pequenas adaptações. A moinha de carvão vegetal, refugo do carvão vegetal utilizado pelas siderúrgicas, tem sido também utilizada em substituição ao óleo combustível na indústria cimenteira. Entretanto, esta apresenta problemas de manuseio, e um teor de cinzas e de umidade próximas às do carvão vegetal, além de possuir baixo poder calorífico.

4.2.3 - PNEUS USADOS

A queima de pneus usados em fornos rotativos se deu inicialmente no Japão, permitindo uma substituição de óleo combustível da ordem de 2 a 3% (Raimundo Jr., 1993). Os resultados de uma pesquisa realizada por Huhta (1985a), indicam que no ano de 1985, os pneus eram utilizados de forma sistemática, como combustíveis secundários, em fornos rotativos de 9 países diferentes. A porcentagem de substituição de combustíveis primários por pneus usados reportada por ele, variava de 5 a 20%, com um valor médio em torno de 11%. Alguns produtores relataram queimar pneus há cerca de 2 anos e outros já há 5 e 6 anos. O maior problema relatado com o seu uso foi a sua alimentação no forno.

Saito et al. (1987) relataram que no Japão a quantidade de pneus usados descartados anualmente alcança 500.000 t/ano e que pesquisas têm sido feitas no sentido de buscar formas eficientes de utilizar parte deste total para queima nos fornos de cimenteiras.

Na Alemanha, em 1990, foram queimados nos fornos de cimento cerca de 230.000 t/ano de borracha e pneus usados, ou cerca de 213.500 toneladas equivalentes de carvão mineral por ano, de acordo com Sprung (1993). Ele também estimou em 15% a substituição

total de combustíveis fósseis por combustíveis secundários na indústria cimenteira da Alemanha.

Nos Estados Unidos, em 1990, dentre os combustíveis mais utilizados têm-se, em primeiro lugar, os óleos usados, depois os combustíveis derivados de solventes, e em terceiro lugar, os pneus usados e outros produtos de borracha (Huhta, 1990).

As características de diversos tipos de pneus novos são apresentadas na Tabela 4.8 e composição química média elementar de pneus usados (excluindo o aço), de vários tipos são apresentados na Tabela 4.9.

Tabela 4.8 - Características de Composição de Diversos Tipos de Pneus Novos.

COMPONENTES		TIPOS DE PNEUS				
		Modelo p/ Caminhão e Ônibus	Radial p/ Caminhão e Ônibus	Modelo p/ Caminhão Leve	Modelo p/ Carro de Passeio	Radial p/ Carro de Passeio
Peso Médio (kg)		50,0	57,1	18,7	7,1	8,6
Borracha (%)		63,2	55,4	56,1	55,6	53,3
Carbono (%)		22,4	19,6	32,6	33,3	32,2
Fibra (%)		10,6	-	8,2	8,2	4,0
Aço	Corda de Arame (% peso)	-	21,7	-	-	8,0
	Cordão de Arame (% peso)	3,8	3,3	3,1	2,8	2,7

Fonte: Saito et al. (1987).

Comparando a composição química em relação aos componentes menores presentes nos pneus usados, verifica-se que estes não apresentam valores elevados de metais pesados, a não ser de zinco, quando comparado os teores destes componentes com o carvão, conforme resultados apresentados por Kirsch (1992) e transcritos na Tabela 4.10.

Tabela 4.9 - Composição Química Elementar Média de Pneus Usados (excluindo o aço).

Características Básicas	Umidade	0,3 %
	Matéria Volátil	66,6 %
	Carbono Fixo	30,0 %
	Cinzas	3,1 %
	Poder Calorífico	36.125 kJ/kg
Análise Elementar	H	7,2 %
	C	88,2 %
	N	< 1 %
	O	-
	S	1,8 %
	Outros	2,8 %

Fonte: Saito et al. (1987).

Tabela 4.10 - Comparação entre o Conteúdo de Metais Pesados Presentes no Carvão Mineral e Pneus Usados.

METAIS PESADOS [mg/kg]	Pneus	Carvão Mineral	
	Valor médio na borracha	Mínimo	Máximo
Cd	8	0,1	10
Hg	-	0,16	0,4
Tl	-	0,2	4
As	-	9	50
Ni	-	20	80
Pb	70	11	270
Cr	-	5	80
V	-	30	50
Zn	16.000	16	220

Fonte: Kirsch (1992).

4.2.4 - COMBUSTÍVEL DERIVADO DE LIXO URBANO E DOMÉSTICO

A utilização de combustível derivado de lixo urbano e doméstico, em substituição parcial de combustíveis tradicionais, representa uma perspectiva de solução para problemas

de disposição de lixo para muitas cidades no mundo. Esta técnica permite uma redução no volume de lixo, estendendo a vida útil do volume disponível em aterros sanitários.

O lixo deve ser processado antes de ser utilizado, a fim de retirar de sua composição os metais e os materiais inertes (Kreft, 1990), dando origem a um combustível derivado de lixo, denominado de RDF. Com o processamento, seu poder calorífico médio varia de 8.300 a 12.600 kJ/kg, dependendo da umidade. O conteúdo de cinzas do RDF varia em torno de 18 a 20%. As limitações, quanto ao seu uso, decorrem do teor de cloro proveniente de plásticos (que pode ocasionar problemas de operação do forno) e o alto conteúdo de umidade.

Na Inglaterra, uma fábrica do Grupo Blue Circle's em Westbury, vem queimando, sistematicamente, combustível derivado de lixo, desde Agosto de 1979 (Haley, 1985), tendo-se notícia de que tal atividade permanece até o momento (Huhta, 1990), (Ahluwalla and Page, 1992). O grau de substituição de carvão mineral por combustível derivado de lixo chega a 20%, combustível este que é processado em uma usina construída junto à fábrica. Os fornos desta fábrica são de via úmida, com consumo médio de calor entre 5828 e 5866 kJ/kg de clínquer. As análises de composição química do combustível derivado de lixo pulverizado, com e sem separação minuciosa de elementos inertes, são apresentadas na Tabela 4.11.

Tabela 4.11 - Características e Composição Química Elementar do Combustível Derivado de Lixo.

COMBUSTÍVEL DERIVADO DE LIXO URBANO	Não Selecionado	Selecionado	Análise das Cinzas (% em Peso)		
			Composto	Não Selecionado	Selecionado
Poder Calor. Sup. [kJ/kg]	9.151	10.714	SiO ₂	57,3 %	51,6 %
Poder Calor. Inf. [kJ/kg]	7.865	9.235	CaO	13,9 %	14,9 %
Umidade (% em peso de H ₂ O)	31,9 %	34,6 %	Al ₂ O ₃	8,0 %	11,5 %
			Fe ₂ O ₃	3,3 %	4,7 %
ANÁLISE EM BASE SECA			Na ₂ O	7,2 %	5,7 %
			K ₂ O	1,6 %	1,9 %
			MgO	1,7 %	0,3 %
			Pb	1.100 (ppm)	983 (ppm)
			Cinzas	37,1 %	29,6 %
C	33,3 %	34,2 %			
H	3,9 %	5,0 %			
N	0,9 %	1,1 %			
S	0,3 %	0,4 %			
Cl	0,7 %	0,8 %			

Fonte: Haley (1985).

Outros países, além da Inglaterra, utilizam esta tecnologia, tais como, Estados Unidos, Alemanha e Bélgica. Segundo Kirsch (1992), a quantidade anual de combustíveis derivados de lixo utilizados na Alemanha em 1991, foi de 92.500 t/ano, o que corresponde a uma substituição de 51.000 toneladas equivalentes de carvão mineral. Ele reporta ainda que o poder calorífico deste combustível, após processado e colocado sob a forma de briquetes, é da ordem de 14.300 kJ/kg. Com este valor pode-se estimar que 1 tonelada de carvão mineral pode ser substituída por 2,1 toneladas de resíduo derivado de lixo.

4.2.5 - RESÍDUOS AGRÍCOLAS

Vários tipos de resíduos agrícolas têm sido utilizados para substituição parcial de óleo combustível ou carvão mineral nos fornos de cimento. Os resíduos agrícolas e os das indústrias de alimentos contêm basicamente, diferentes proporções de celulose, hemicelulose, cinzas, resinas, cêra, substâncias solúveis em água e umidade. Carbono, oxigênio e hidrogênio são os mais importantes constituintes químicos dos resíduos agrícolas. Pequena quantidade de nitrogênio, enxofre, cloro e traços de outros elementos, também são encontrados e o teor de materiais voláteis é da ordem de 60 a 76% (Ahluwalia and Page, 1992). O poder calorífico, o conteúdo de umidade e o teor de cinzas de alguns resíduos agrícolas são apresentados na Tabela 4.12.

No Brasil, após a primeira metade da década de 80, ocorreu maciça substituição de óleo combustível por carvão mineral, principalmente, nas regiões sul e sudeste devido aos subsídios ao seu uso. Nas demais regiões, esta substituição ocorreu através do uso de resíduos agrícolas. Alguns dos mais utilizados foram: a palha e casca de arroz, casca de coco de babaçu, casca de dendê, etc.

A casca de arroz se destaca como o resíduo agrícola mais utilizado em outros países produtores deste, sendo utilizada em maior escala nas Filipinas, Uruguai e Itália. Sua utilização apresenta problemas com o teor de cinzas, controle da chama e com a estocagem, pois deve-se evitar seu umedecimento.

Tabela 4.12 - Características de alguns resíduos agrícolas.

RESÍDUOS	UMIDADE [% em peso]	CINZAS [% em peso]	PODER CALORÍFICO [kJ/kg]
Casca/palha de arroz	10,6	20,1	12.550
Palha de trigo	9,2	18,0	15.900
Caule de algodão	12,0	13,5	13.800
Palha de milho	11,5	14,2	19.670
Sabugo de milho	8,6	13,8	14.650
Caule de mamona	-	-	19.950
Casca de mamona	-	-	15.340
Pó de bambú	-	10,0	15.890

Fonte: Ahluwalla and Page (1992).

4.2.6 - COQUE DE PETRÓLEO

O coque de petróleo é, atualmente, o combustível alternativo mais utilizado em todo o mundo pelo setor cimenteiro. Nos Estados Unidos, Canadá, Suécia, Costa Rica, Japão, Alemanha, Itália, Bélgica e França, encontram os maiores níveis de substituição de combustíveis tradicionais pelo coque de petróleo (Raimundo Jr e Menon, 1994).

O coque de petróleo é um sub-produto do processo de craqueamento nas refinarias de petróleo, nas quais o óleo é submetido ao craqueamento extremo e virtualmente toda a fase líquida é retirada, produzindo um resíduo constituído praticamente de carbono. O coque de petróleo pode ser produzido de duas formas, coque fluído e coque calcinado. As características destes são apresentadas na Tabela 4.13, na qual verifica-se a diferença de poder calorífico entre eles.

As principais características do coque de petróleo que afetam a sua combustão em fornos rotativos são o conteúdo de voláteis e a sua granulometria. O baixo conteúdo de matéria volátil dificulta a sua ignição. Entretanto, uma vantagem significativa do baixo conteúdo de voláteis é o requerimento de menor quantidade de ar de combustão e produção

de gás residual, comparado com combustíveis de alto conteúdo de voláteis. As suas cinzas originadas, parcialmente, do óleo cru e, principalmente, de resíduos de catalisadores do processo de refino, contém óxidos de alumínio, vanádio, silício, níquel, platina, dentre outros (Mullinger and Jenkins, 1987).

Tabela 4.13 - Características Típicas do Coque de Petróleo.

CARACTERÍSTICAS	COQUE FLUÍDO	COQUE CALCINADO
Umidade	0,2 %	0,2 %
Conteúdo de Cinzas	0,3 %	1,5 %
Matéria Volátil	6,0 %	< 2,0 %
Carbono Fixo	87,8 %	95 %
Enxofre	5,7 %	2,5 %
Poder Calorífico Superior	33.280 kJ/kg	31.980 kJ/kg

Fonte: Mullinger and Jenkins (1987).

Apesar do coque de petróleo ter um baixo teor de cinzas, ele é altamente abrasivo e torna-se um material difícil de manusear e pulverizar. Isto deve sempre ser levado em conta no projeto dos queimadores, sistemas de queima e sistemas de manuseio.

Na França, o consumo de coque de petróleo em fornos de cimenteiras chegou, em 1983, a cerca de 35% do consumo total de combustíveis, que foi de 1.870 mil tEP., e em 1991, cerca de 22% do total de 1.782 mil tEP., mostrando que o seu uso já ocorre há vários anos e em nível significativo, apesar da redução verificada nos últimos anos (Beaupuis, 1992).

Nos Estados Unidos, muitas fábricas queimam o coque de petróleo em substituição ao carvão mineral, alcançando níveis que variam de 18 a 65%. Em média, o coque de petróleo tem sido utilizado como substituto parcial do combustível padrão, entre 45 e 50% (Huhta, 1985), (Mullinger and Jenkins, 1987), (Huhta, 1990).

No uso do coque de petróleo, os problemas mais comuns relacionados por Raimundo Jr e Menon (1994), em relação a vários produtores de países diferentes, foram: maior desgaste

do revestimento de refratários, dificuldade no controle da taxa de entrada de calor e fonte estável de fornecimento do coque.

4.3 - RESÍDUOS PERIGOSOS

4.3.1 - A TECNOLOGIA DE CO-PROCESSAMENTO

O co-processamento de resíduos industriais nos fornos rotativos da indústria de cimento, vem surgindo como tecnologia de ponta no tratamento de determinados tipos de resíduos industriais. Os primeiros testes de queima de resíduos nestes tipos de fornos, foram realizados em 1970 nos Estados Unidos, sendo esta técnica, empregada atualmente, também em vários países da Europa e Ásia.

O processo consiste basicamente na substituição de uma parcela do combustível tradicional (carvão mineral, óleo combustível ou gás natural), por um resíduo industrial, com características dentro de padrões pré-estabelecidos, por questões operacionais e ambientais. Dessa forma, ocorre por um lado uma economia de recursos energéticos e por outro lado, um tratamento e disposição final de resíduos perigosos.

Na década de 80, tornou-se natural para as entidades ambientalistas reguladoras e para o público conscientizado quanto aos problemas do meio ambiente, considerar os fornos de cimenteiras como a alternativa preferida para a disposição final de certos tipos de resíduos perigosos (Benoit e Hamel, 1993). Nesta década, a possibilidade dos fornos de cimenteiras substituírem os combustíveis fósseis utilizados por combustíveis derivados de resíduos criou uma opção para a disposição destes rejeitos, que contribuiu para que várias agências de proteção ambiental em vários países do mundo, como a U.S. EPA (United States Environmental Protection Agency), tivessem uma atuação mais agressiva quanto à restrição de disposição de resíduos, em aterros sanitários e industriais.

A associação da necessidade de racionalização do uso de combustíveis fósseis com as preocupações ecológicas tem conduzido a soluções que implicam maior economia de recursos naturais e que se apresentam isentas de impactos ambientais negativos.

Resíduos com conteúdo energético ainda considerável têm encontrado uma aplicação renovada como combustíveis alternativos, secundários ou complementares. Esta aplicação tem sido chamada de "co-processamento" ou "co-incineração", devido a ocorrência de dois processos em um único, ou seja a queima do resíduo e o seu tratamento térmico (Moraes, 1993).

Enquanto um eficiente, seguro e econômico processo de reciclagem e tratamento de resíduos estiver ocorrendo, seja como combustível alternativo, ou apenas a sua incorporação ao clínquer e/ou sua simples destruição térmica, estará se produzindo clínquer, material básico para produção do cimento (Junior, 1993).

As vantagens que o co-processamento apresenta sobre a incineração convencional são expressivas. Devido às características operacionais do forno de cimento, o mesmo oferece maiores temperaturas, maior tempo de residência e de mistura, garantindo desta forma, uma maior eficiência na destruição térmica. Somam-se a isso as características alcalinas da matéria-prima (neutralização do ácido clorídrico ou outros compostos ácidos), a incorporação das cinzas ao clínquer (o que promove a imobilização de metais pesados por exemplo) e a redução de outros custos (Silva et al., 1994).

Na Europa e nos Estados Unidos, a técnica vem sendo largamente utilizada e com resultados animadores, inclusive no que tange à destruição de compostos orgânicos clorados, sendo em alguns casos sua utilização recomendada pela USEPA, preferencialmente, à incineração convencional (Freeman, 1983).

A combustão de resíduos perigosos em fornos rotativos de cimenteiras tem sido praticada no Canadá, Suécia, Noruega, Nova Zelândia, Estados Unidos, França e também no Brasil, em pequena escala. A tecnologia de utilização destes fornos, para a destruição de resíduos industriais, ainda é recente no Brasil. Como esta técnica tem pouco mais de 20 anos de uso nos Estados Unidos, ela já está perfeitamente regulamentada pelos órgãos oficiais (Gabbard and Gossman, 1990), principalmente, após 1991, quando foi promulgada a U.S. EPA - BIF, legislação que regulamenta a queima de resíduos perigosos em fornos e caldeiras industriais. Trinta, das cento e cinco fábricas de cimento americanas que operam atualmente, queimam resíduos, sendo cada vez maior o número de fábricas que vêm se interessando por essa prática (Mantus, 1992).

Em 1991, mais de 1,3 milhões de toneladas de resíduos foram co-processadas em fornos rotativos de cimenteiras nos Estados Unidos, contra 600 mil toneladas destruídas em

incineradores comerciais. A quantidade de resíduos incinerados, atualmente, equivale a 1 milhão de toneladas/ano de carvão mineral (Mantus, 1992).

A experiência brasileira é, no entanto, bastante limitada e fortemente baseada no sucesso obtido no 1º mundo, sem levar em conta as peculiaridades da indústria cimenteira nacional. No Brasil, a maior parte dos fornos rotativos em operação, atualmente, são fornos de via seca, dotados na sua grande maioria de preaquecedores de ciclones. Os fornos deste tipo têm um comportamento diferente em relação aos de via úmida, em termos de queima, temperaturas e tempo de permanência dos gases e dos sólidos. Portanto, cuidados especiais devem ser tomados ao queimar neles resíduos perigosos, pois estes tipos de fornos apresentam muitas restrições ao uso de alguns tipos de resíduos como combustíveis, que não podem ser desprezadas.

Na França, existem 14 fornos de cimento queimando cerca de 200.000 t/ano de resíduos, conforme citado na apresentação da Rhône-Poulenc no seminário ABEQ em agosto/93. No Brasil, existem 9 fornos de cimento queimando resíduos perigosos, alguns em forma de teste, situados nos estados de São Paulo, Rio de Janeiro, Paraná, Minas Gerais e Rio Grande do Sul (Moraes, 1993).

Embora extremamente adequado e com custos bastante inferiores à incineração convencional (até 10 vezes), o co-processamento de resíduos não deve ser utilizado indiscriminadamente, pois muitos deles não se prestam à queima por este processo, por razões que serão analisadas no Capítulo 7, onde se discutirão os problemas de formação e controle das emissões de poluentes nas fábricas de cimento.

A viabilização quanto à destruição térmica de um determinado resíduo deve ser feita caso a caso, sendo necessário avaliar as características físico-químicas dos mesmos e sua compatibilidade com o processo de clínquerização, observadas as limitações ambientais relativas às emissões atmosféricas, segurança e risco quanto a manuseio, acondicionamento e transporte dos resíduos, além do fato que parte deles fica incorporada ao clínquer.

4.3.2 - CLASSIFICAÇÃO DOS RESÍDUOS PERIGOSOS

Os produtos considerados resíduos perigosos são definidos no Brasil, segundo a ABNT, como resíduos CLASSE I. Nos Estados Unidos a definição é feita segundo a U.S.

EPA - United States Environmental Protection Agency, pela regulamentação 40 CFR Parte 261, de 19 de Maio de 1980, do RCRA (Resource Conservation and Recovery Act) e revisões posteriores (Brunner, 1984). Estas regulamentações têm estabelecido um conjunto de critérios, numa tentativa de definir quais resíduos podem ser considerados como perigosos. Pela sua clareza e detalhe, assim como pela sua respeitabilidade a nível internacional, neste trabalho optou-se por seguir as normas americanas. As principais características na definição de resíduos perigosos são descritas abaixo (Brunner, 1984), (Brunner, 1986), (Mantus, 1992):

- **Resíduo Inflamável (Ignibilidade)** - Recebe pela EPA o Código "I" e tem uma das seguintes propriedades:

a) um líquido com um ponto de ignição abaixo de 60°C; uma solução aquosa contendo menos do que 20% de álcool em volume é excluída desta definição;

b) uma substância, junto com um líquido, que pode iniciar a queima através da fricção, absorção de umidade, ou espontaneamente através de mudanças químicas sob temperatura e pressão padrão, certos sólidos inflamáveis e gases explosivos.

- **Resíduo Corrosivo (corrosividade)** - Resíduo Código "C" que tenha uma ou ambas as propriedades:

a) um resíduo aquoso com pH igual ou menor que 2,0 ou, um pH igual ou maior do que 12,5;

b) um líquido que corrói aço carbono em uma taxa maior do que 6,35 mm/ano.

- **Resíduo Reativo (reatividade)** - Resíduo Código "R" que poderá tem uma das seguintes características:

a) uma substância que é normalmente instável e passa por mudança física violenta e ou química sem detonação;

b) uma substância que reage violentamente com água;

c) uma substância que pode gerar gases nocivos, vapores, ou fumaça quando misturada com a água;

d) uma substância que é imediatamente detonada numa temperatura e pressão padrão;

etc.

- **Resíduo Tóxico de Processo de Extração (Toxicidade)** - Resíduo Código "E." Se a extração de uma amostra representativa do resíduo contiver contaminantes em excesso, além dos limites estabelecidos pela EPA, para vários metais pesados e organo-clorados, conforme disposto no "Hazardous Waste and Consolidates Permit Regulations (RCRA)", do Registro Federal Americano de 1980.

- **Resíduo Perigoso Severo** - Resíduo Código "H". Uma substância que tem sido considerada fatal ao homem em doses baixas, ou na ausência de dados na toxicidade humana, tem sido estabelecida como sendo fatal ao homem em correspondentes concentrações em animais de laboratório.

- **Resíduos Tóxicos** - Resíduo Código "T" são resíduos que, através de estudos desenvolvidos em laboratório, demonstram ter um efeito carcinogênico, mutagênico ou teratogênico, no homem ou em outras formas de vida. Estes termos são definidos como:

- . Carcinogênicos: produzem ou tendem a produzir câncer;
- . Mutagênicos: capazes de induzir mutações na prole;
- . Teratogênicos: produzem crescimento anormal em fetos.

Dentre os resíduos considerados perigosos, encontram-se: solventes halogenados de pintura, solventes não-halogenados de pintura, organos-clorados diversos, lamas de tratamento de águas residuais de processos industriais, conservantes de madeira, pigmentos inorgânicos, orgânicos químicos, pesticidas, explosivos, produtos do refino de petróleo, etc.

Os resíduos e esgotos domésticos, resíduos nucleares, cinzas volantes, resíduos de sistemas de controle de emissão de gases, quando gerados da queima de carvão mineral ou outro combustível fóssil, dentre outros, são classificados pelo RCRA como resíduos não-perigosos.

Quando os resíduos apresentam características que recomendam sua incineração, o principal constituinte orgânico perigoso (POHC - Principal Organic Hazardous Constituents) do resíduo deve ser definido. Este constituinte é determinado pela porcentagem presente e sua dificuldade de destruição.

Para o co-processamento em fornos rotativos de fábricas de cimento, após definido o principal constituinte orgânico perigoso (POHC), deve-se verificar se as temperaturas e

tempo de permanência no interior do forno asseguram uma eficiência de destruição e remoção de no mínimo 99,99%. A eficiência de destruição e remoção é definida pela relação entre a massa de entrada do POHC e a saída para a atmosfera, conforme a Equação (4.1).

$$DRE = \frac{V_{\text{entrada}} - V_{\text{saida}}}{V_{\text{entrada}}} \times 100 \quad (4.1)$$

4.3.3 - CARACTERÍSTICAS DE ALGUNS RESÍDUOS SELECIONADOS

O cálculo da eficiência de destruição e remoção (DRE), para alguns dos resíduos perigosos que podem ser co-processados nos fornos rotativos das fábricas de cimento, será discutido com maiores detalhes no Capítulo 7, onde é apresentada a cinética das reações. Entretanto, os dados necessários ao seu cálculo, bem como outros dados importantes na seleção de resíduos perigosos, como poder calorífico e estado físico, são apresentados na Tabela 4.14.

É importante salientar que a presença de um ou mais constituintes perigosos num dado resíduo, dependendo da quantidade transforma-o em tal. Por exemplo, do alcatrão da hulha, obtêm-se, por destilação fracional, diversos compostos aromáticos. Na destilação seca de 1 t de hulha podem obter-se cerca de 60 kg de alcatrão de hulha. Destes 60 kg, podem isolar-se os seguintes compostos aromáticos: benzeno - 1 kg; tolueno, 250 g; xilenos, 50 g; fenol, 250 g; cresóis, 1 kg; naftaleno, 2,5 kg (Morrison e Boyd, 1981). Isto representa respectivamente em relação à composição do alcatrão: benzeno - 1,67%; tolueno - 0,42%; xileno - 0,08%; fenol - 0,42%; cresóis - 1,67%; naftaleno - 4,17%. Assim, a sua queima em fornos rotativos deve levar em conta a presença destes constituintes e sua destruição.

Tabela 4.14 - Resumo de dados necessários à avaliação da destruição térmica de alguns tipos de resíduos perigosos.

COMPOSTO	ESTADO FÍSICO	POHC PREDOMINANTE [% do total]	PODER CALORÍFICO [kJ/kg]	A Fator de Arrhenius [1/s]	E Energia de Ativação [MJ/kg mol]
Xileno	Líquido orgânico e lama	Solvente não-halogenado (25%)	34.740	4.2×10^{12}	324,4
Cresol	Líquido orgânico e lama	Solvente não-halogenado (25%)	28.050	(1.0×10^{10})	(293,0)
Piridina	Líquido orgânico e lama	Solvente não-halogenado (25%)	25.115	(1.0×10^{10})	(293,0)
Cloreto de Benzila	Lama orgânica	Cloreto de Benzila (2-10%)	17.580	1.9×10^{16}	303,9
Hexacloro Butadieno	Líquido orgânico	Organo-clorados Pesados (43%) (hexaclorobenzeno, etc)	7.530	2.1×10^{12}	324,4
Fenol	Lama orgânica	Alcatrão (90%)	30.140	(1.0×10^{10})	(293,0)
Anidrido Maleico	Líquido orgânico	Anidrido Maleico (90%)	21.760	1.0×10^{13}	293,0
Anidrido Ftálico	Lama orgânica	Anidrido Ftálico (< 50%)	21.760	(1.0×10^{10})	(293,0)
Nitrobenzeno	Lama orgânica	m-Dinitro Benzeno (94%)	25.115	2.1×10^{12}	324,4
Tolueno-diisocianato	Lama orgânica	Polímeros e Alcatrão (90%)	25.115	(1.0×10^{10})	(293,0)
Hexacloro Butadieno	Líquido orgânico	Hexacloro Butadieno (34%)	9.200	2.1×10^{12}	324,4
Óleo	Lama aquosa	H ₂ O (40%); Óleo (34-43%)	13.810	(1.0×10^{10})	(293,0)
Anidrido Maleico	Líquido orgânico	Anidrido Ftálico (< 100%)	21.760	1.0×10^{13}	293,0
Anidrido Ftálico	Lama orgânico	Anidrido Ftálico (< 100%)	21.760	(1.0×10^{10})	(293,0)

NOTA: Os números entre parêntesis indicam valores conservativos.
 Fonte: Morrison and Boyd (1981), Castaldini et al. (1986).

4.3.4 - METAIS PESADOS

A presença de metais pesados na composição dos resíduos perigosos deve ser considerada quando da utilização de resíduos como combustíveis, e dentre estes metais, 10 tem merecido especial atenção, são eles: antimônio, arsênio, bário, berílio, cádmio, cromo hexavalente, chumbo, mercúrio, prata e tálio (Mantus, 1992). A U.S. EPA selecionou estes metais para controle na legislação sobre queima de resíduos em caldeiras e fornos industriais

(BIF), devido ao seu potencial de efeitos adversos sobre a saúde humana e o ambiente. Estes metais são classificados como sendo carcinogênicos ou não-carcinogênicos.

Arsênio, berílio, cádmio e cromo hexavalente são classificados como metais carcinogênicos (Holcomb and Pedelty, 1992). Os riscos individuais devido à exposição de emissões de cada um destes metais, tem sido tomados como o risco total na Máxima Exposição Individual, de modo que o desenvolvimento de câncer não exceda a 1 caso em 100.000 pessoas (Mantus, 1992).

Antimônio, bário, chumbo, mercúrio, prata e tálio, são controlados de acordo com seus efeitos não-carcinogênicos. Os padrões de emissões destes seis metais são baseados em referências de doses orais, sendo que os níveis estão bem abaixo daqueles em que não tem sido verificados efeitos nocivos. Os limites para emissões de metais pesados nos gases de exaustão para a atmosfera são apresentados no item 7.4.4, do Capítulo 7.

A incorporação de metais pesados na estrutura cristalina do clínquer tem sido estudada (Ahluwala and Page, 1992) a fim de conhecer os efeitos dos mesmos sobre a qualidade do clínquer, e também quais deles são absorvidos por cada composto do clínquer e em que nível. De um trabalho conduzido pela Associação de Cimento Portland dos Estados Unidos em 97 fornos em 1991, acerca da presença de metais pesados na composição de cimentos, obteve-se os resultados apresentados na Tabela 4.15 (Mantus, 1992). Nessa mesma Tabela são ainda apresentados os níveis máximos aceitáveis para exposição ocupacional, propostas por Agências Internacionais regulamentadoras das relações de trabalho (Silva et al., 1994c).

Com base nos valores apresentados são estabelecidos os limites para a utilização de resíduos perigosos contendo metais pesados, uma vez que os níveis encontrados para o cromo hexavalente por exemplo, em várias instalações supera os níveis máximos aceitáveis. Sua presença em níveis elevados conforme Ahluwala and Page (1992) ao mesmo tempo que pode trazer benefícios à qualidade do clínquer, pode também trazer problemas dermatológicos aos trabalhadores que venham a manusear o cimento. Daí sua presença deve ser controlada de forma especial, visto que não apenas os resíduos industriais podem ser uma fonte de cromo no processo de produção, podendo este ser aumentado na composição do cru ou clínquer por outras vias.

Tabela 4.15 - Concentração de Metais Pesados no Cimento.

METAL	Níveis Aceitáveis ^(a) [ppm]	Média ^(b) [ppm]	Mínimo ^(c) [ppm]	Máximo ^(d) [ppm]
Antimônio	50.000	2,4	0,7	4,0
Arsênio	200	19	5	71
Bário	50.000	280	91	1.402
Berílio	50	1,1	0,3	3,1
Cádmio	1.000	0,34	0,03	1,12
Cromo Hexavalente	100	76	25	422
Chumbo	5.000	11	1	75
Mercurio	5.000	0,01409	0,00005	0,039
Níquel	--	31	10	129
Selênio	--	1,42	0,062	2,23
Prata	1.000	9,20	6,75	19,9
Tálio	10.000	1,08	0,01	2,68

a - baseado em limites de exposição ocupacional.

b - média de valores medidos.

c - mínimo dos valores medidos.

d - máximo dos valores medidos.

Fonte: Mantus (1992), Silva et al. (1994c).

Capítulo 5

ANÁLISE EXERGÉTICA DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DO CLÍNQUER

A análise de processos industriais pela 2ª Lei da Termodinâmica permite a identificação dos pontos do processo onde existe maior destruição de exergia. Nos processos de produção de cimento, alguns de seus subsistemas apresentam grandes perdas de calor e maior destruição de exergia que outros. Assim, este trabalho apresenta uma análise de eficiência térmica, baseada na Primeira e na Segunda Lei da Termodinâmica. O Capítulo apresenta uma nova abordagem sobre a análise térmica desses sistemas, permitindo conhecer os equipamentos nos quais as melhorias de projeto tendem a ser mais significativas. O seu desenvolvimento foi baseado principalmente nos trabalhos de Kotas (1985) e Szargut et al. (1988). Os quatro processos de produção de cimento analisados foram: forno de via úmida, forno Lepol, forno com preaquecedor de ciclones e forno dotado com precalcinador e preaquecedor.

5.1 - EFICIÊNCIA TÉRMICA CALCULADA PELA 1ª LEI DA TERMODINÂMICA

A eficiência dos sistemas de produção do clínquer tem sido avaliada normalmente através do uso da 1ª Lei da Termodinâmica, na qual a eficiência global é obtida pelo quociente entre o consumo específico de calor teórico (calor teórico de reação para formação dos compostos do clínquer) e o consumo específico de calor real, determinado através de um balanço térmico (Fonseca et al., 1990).

Assim, a eficiência térmica dos sistemas de produção de clínquer, com base na 1ª Lei, é dada por:

$$\eta_{1L} = \frac{\Delta H^{\circ}_{th}}{Cec} \quad (5.1)$$

No cálculo do calor teórico de reação (ΔH°_{th}) são levados em conta:

- o calor requerido para a calcinação dos carbonatos do cru;
- o calor de desidratação da argila;
- o calor do efeito endotérmico da formação do clínquer;
- a formação de sulfatos alcalinos.

Assim, o calor teórico de formação do clínquer (ΔH°_{th}) pode ser calculado, sem levar em conta o efeito alcalino, a partir da porcentagem dos elementos: Al_2O_3 , MgO , CaO , SiO_2 , Fe_2O_3 e Mn_2O_3 , presentes na composição do mesmo, e considerados sob a forma de óxidos puros, utilizando a equação desenvolvida por H. Zur Strasse apud (Peray and Waddell, 1972).

$$\Delta H^{\circ}_{th} = 17,21 \cdot X_{Al_2O_3} + 27,13 \cdot X_{MgO} + 32,01 \cdot X_{CaO} - 21,42 \cdot X_{SiO_2} - 2,47 \cdot X_{Fe_2O_3 + Mn_2O_3} \quad (5.2)$$

O consumo específico de calor (Cec) pode ser obtido a partir de um levantamento do consumo de energia térmica do processo de produção de clínquer, onde são levadas em conta, as perdas de calor originadas no processo, as quais podem ser diferentes de uma instalação para outra, bem como para diferentes processos. Com base na definição dada pela Eq. (5.1), Cardoso e Direitinho (1992), reportam a eficiência térmica de cada um dos seis tipos de processos, considerando uma mesma composição para o clínquer, cujos resultados são apresentados a seguir, na Tabela 5.1, os quais foram extraídos da Tabela 2.12, deste trabalho.

Alguns dos subsistemas podem ser também analisados pela 1ª Lei. Para isso, são apresentadas aqui algumas definições, para as eficiências dos subsistemas de uma instalação, de modo a comparar posteriormente com outros resultados.

Para os Volumes de Controle relacionados com os estágios do preaquecedor de ciclones, a Eficiência será dada por:

$$\eta_{1L (v.c.)} = \frac{\Delta H_{sólidos}}{\Delta H_{gases}} \quad (5.3)$$

Tabela 5.1 - Consumo de Energia Térmica por Processo [kJ/kg clínquer].

PROCESSO CONSUMO	Úmido	Semi- úmido	Semi- seco	Seco F. Longo	c/ Preaque- cedor	c/ Precal- cinador
Calor de Reação	1737,2	1737,2	1737,2	1737,2	1737,2	1737,2
Consumo Total	5860,4 (5023-6790)	3976,7	3495,3	4039,5	3348,8 (3139-3558)	3139,5 (3139-3558)
$\eta_{1a,Lei}$ (%) (conforme Eq. 5.1)	30	44	50	43	49-55	49-55

Fonte: Cardoso e Direitinho(1992).

A Eficiência para o Precalcinador e para o Forno Rotativo é definida como:

$$\eta_{1L(V.C. - \text{Forno ou Precalcinador})} = \frac{\sum \Delta H^{\circ}_{\text{reação}} + \Delta H_{\text{sólidos}}}{\Delta H^{\circ}_{\text{cbt}} + \Delta H_{\text{ac}}} \quad (5.4)$$

Para o caso do resfriador de clínquer, a Eficiência é definida por:

$$\eta_{1L(V.C. - \text{Resf. de clínquer})} = \frac{\Delta H_{\text{ac}}}{\Delta H_{\text{clq}}} \quad (5.5)$$

No caso da Eficiência do Sistema (Eficiência Global), o valor da mesma será calculado conforme a seguinte definição:

$$\eta_{1L(V.C. - \text{Sistema})} = \frac{\sum \Delta H^{\circ}_{\text{reação}}}{\Delta H^{\circ}_{\text{cbt}}} \quad (5.6)$$

Na Equação (5.6), o calor de reação para a descarbonetação do carbonato de magnésio (MgCO_3), do carbonato de cálcio (CaCO_3), bem como para as reações de formação dos compostos do clínquer, ou seja, C_2S , C_3S , C_3A , C_4AF , e ainda as reações de formação dos sulfatos alcalinos (K_2SO_4 e Na_2SO_4) e o sulfato de cálcio (CaSO_4), foi tomado a 25°C , para o cálculo da variação de entalpia dos sólidos e dos gases ao longo da instalação.

5.2 - DEFINIÇÃO DA EFICIÊNCIA RACIONAL

A eficiência dos sistemas pode também ser avaliada utilizando o conceito de eficiência exergética (η_e), a partir de uma análise dos fluxos de exergia dos sólidos e dos gases, considerado o sistema global e os subsistemas: preaquecedor, precalcinador, forno rotativo e resfriador de clínquer.

Recentes desenvolvimentos na Análise Exergética permitem a definição de um novo critério de performance, que oferece algumas vantagens sobre os tradicionais. Vários autores, incluindo Bosnjakovic e Fratzscher apud (Kotas, 1985), têm proposto critérios gerais baseados no conceito de exergia. Szargut e Petela apud (Kotas, 1985) definem a eficiência exergética para um particular número de plantas térmicas, enquanto Horlock trata principalmente a combustão, assim como Arpaci e Selamet (1988).

A eficiência exergética dos sistemas de produção de clínquer analisados neste trabalho, é computada através do quociente entre a exergia adicionada à corrente fria de sólidos, pela corrente quente de gases, no interior dos preaquecedores, fornos rotativos e precalcinadores. Nos resfriadores de clínquer, a corrente quente passa a ser representada pelos sólidos e a corrente fria pelo ar de resfriamento, sendo uma parte deste aproveitado como ar de combustão, ou seja, ar primário e/ou ar secundário, sendo este último, aquecido em níveis de temperaturas acima de 500°C em fornos de via úmida e acima de 800°C em fornos de via seca.

A eficiência global dos sistemas é obtida pelo quociente entre a exergia adicionada ao material (transformação do cru em clínquer) durante todo o processo, e a exergia liberada pela queima de um combustível. Em algumas instalações existe o aproveitamento da exergia contida nos gases de exaustão dos sistemas, os quais são utilizados normalmente para secagem dos materiais dentro dos moinhos de cru, secagem de carvão ou outros materiais. Assim, assumindo a existência de duas correntes distintas dentro de um volume de controle, representado neste caso por uma instalação completa de produção de clínquer, ou de seus subsistemas, isto é, corrente de gases e corrente de sólidos (pasta, cru ou clínquer), a eficiência racional pode ser definida de acordo com Kotas (1985), como:

$$\psi = \frac{(B_s - B_e)_s}{(B_e - B_s)_g} \quad (5.7)$$

Os valores para a exergia dos sólidos e gases podem ser calculados levando-se em conta a variação da exergia física e química dos compostos sólidos e gasosos. Assim, segundo Kotas (1985) os valores para a exergia dos gases (B_g) podem ser calculados por:

$$B_g = n_{m_g} \cdot b^{\circ}_{M_g} + (T_g - T_o) \cdot \sum_k n_{g_k} \cdot Cp^b_{g_k} \quad (5.8)$$

onde, o primeiro termo corresponde à parcela da exergia química e o segundo termo, à exergia física. A exergia química de mistura é definida conforme a Eq.(5.9):

$$b^{\circ}_{M_g} = \sum_k y_{g_k} \cdot b^{\circ}_{g_k} + R \cdot T_o \cdot \sum_k (y_{g_k} \cdot \ln y_{g_k}) \quad (5.9)$$

O valor de $Cp^b_{g_k}$ utilizado na Eq.(5.8) leva em conta a variação da entalpia e entropia num dado intervalo de temperatura, sendo definido como apresentado a seguir:

$$Cp^b_{g_k} = \frac{b^{\Delta T}}{T_g - T_o} = \frac{1}{T_g - T_o} \cdot \left[\int_{T_o}^{T_g} Cp_k \cdot dT - T_o \cdot \int_{T_o}^{T_g} Cp_k \cdot \frac{dT}{T} \right] \quad (5.10)$$

A exergia química padrão é definida por Szargut (1988) como:

$$b^{\circ}_{g_k} = \Delta G^{\circ} + \sum_{el} n_{el} \cdot b^{\circ}_{el} \quad (5.11)$$

Nos sistemas de produção de clínquer existe uma intensa transferência de calor e massa entre os sólidos e os gases, o que exige cuidado em sua análise. A composição do gás de combustão necessária ao cálculo da exergia pode ser obtida através de um balanço estequiométrico das reações de combustão do combustível, considerando uma dada percentagem de oxigênio livre, no sistema de exaustão da instalação. A composição original dos gases de combustão é alterada ao longo da passagem destes pelo interior da instalação, devido à incorporação do CO_2 oriundo da reação de calcinação do $CaCO_3$ e da descarbonetação do carbonato de magnésio, bem como pela incorporação da água evaporada da pasta em sistemas

de via úmida, ou umidade do cru em sistemas de via seca.

No caso dos sólidos, a exergia na entrada das instalações é calculada, levando-se em conta a mistura dos óxidos que formam a pasta ou o cru, considerando-se também as suas transformações químicas ocorridas ao longo do interior do forno rotativo, preaquecedores, precalcinadores e resfriadores de clínquer. Assim, a exergia da mistura de sólidos é dada por:

$$B_s = n_{m_s} \cdot b^{\circ}_{M_s} + \sum n_k \cdot [(h - h_o) - T_o \cdot (s - s_o)]_k \quad (5.12)$$

onde:

$$\sum n_k \cdot [(h - h_o) - T_o \cdot (s - s_o)]_k = \sum n_{s_k} \cdot \left[\int_{T_o}^{T_s} C_{p_k} dT - T_o \cdot \int_{T_o}^{T_s} C_{p_k} \frac{dT}{T} \right] \quad (5.13)$$

Os valores relativos aos calores específicos dos compostos, utilizados nos cálculos da exergia dos gases, pasta ou cru e clínquer, foram obtidos a partir dos dados reportados por Carvalho et al. (1977) e Perry and Chilton (1982). Já os dados relativos à exergia química padrão foram obtidos de Szargut et al. (1988).

5.3 - DADOS UTILIZADOS NO CÁLCULO DA EFICIÊNCIA EXERGÉTICA

Após um levantamento dos principais compostos que entram na composição do clínquer, pode-se definir o número de compostos considerados na mistura do cru ou da pasta como sendo 10 (dez), os quais são apresentados na Tabela 5.2. Traços de outros elementos presentes, devido a sua baixa concentração serão aqui desprezados, para efeito de cálculo da exergia.

Em decorrência das reações de formação do clínquer, as quais ocorrem entre os compostos presentes no cru ou na pasta, são gerados compostos como: silicatos de cálcio, aluminatos de cálcio, ferro-aluminato de cálcio, assim como as impurezas, presentes sob a forma de periclásio, bem como sulfatos alcalinos e de cálcio. Os principais compostos considerados na composição do clínquer também são listados na Tabela 5.2. A variação de

entalpia e entropia dos compostos químicos em função da temperatura foi calculada segundo as Eqs. (5.14) e (5.15) abaixo, com $T_o = 298,15$ K.

$$(h-h_o) = 4,186.(A.T_s + B.(1 \times 10^{-3}.T_s^2) + C.1 \times 10^5.\frac{1}{T_s} + D) \quad (5.14)$$

$$(s-s_o) = 4,186.(A.\ln(\frac{T_s}{T_o}) + 2.B.1 \times 10^{-3}.(T_s-T_o) + \frac{C}{2}.1 \times 10^5.(\frac{1}{T_s} - \frac{1}{T_o})) \quad (5.15)$$

As constantes utilizadas nas Eqs. (5.14) e (5.15) levantadas por Carvalho et al: (1977), e a exergia química padrão (Szargut, 1988), são apresentadas na Tabela 5.3.

Tabela 5.2 - Principais componentes do cru ou pasta e do clínquer.

Compostos presentes no cru ou na pasta.	Compostos presentes no clínquer.	Nomenclatura usual para os compostos do clínquer.
$CaCO_3$	$3CaO.SiO_2$	C_3S - silicato tricálcico
SiO_2	$2CaO.SiO_2$	C_2S - silicato dicálcico
Al_2O_3	$3CaO.Al_2O_3$	C_3A - aluminato tricálcico
Fe_2O_3	$4CaO.Al_2O_3.Fe_2O_3$	C_4AF - ferro aluminato tetra-cálcico.
$MgCO_3$	MgO	MgO - periclásio
SO_3	CaO livre	CaO - cal livre
K_2O	K_2SO_4	K_2SO_4 - sulfato alcalino
Na_2O	Na_2SO_4	Na_2SO_4 - sulfato alcalino
TiO_2	$CaSO_4$	$CaSO_4$ - sulfato de cálcio
H_2O	TiO_2	TiO_2 - óxido de titânio

No caso dos compostos do clínquer, são considerados nas Equações (5.14) e (5.15) os valores apresentados na Tabela 5.4, para o cálculo da exergia.

Para o cálculo da exergia dos gases, leva-se em conta uma mistura formada de 8 gases, sendo desconsiderada a quantidade de NO_x presente nesta mistura, devido esta ser

muito pequena e existir muita imprecisão na sua estimativa. Os valores para o cálculo da variação de entalpia e entropia com a temperatura, bem como a exergia química padrão para os gases, são apresentados na Tabela 5.5.

Tabela 5.3 - Coeficientes utilizados nas Equações (5.14) e (5.15), e valores da exergia química padrão (b^o).

Compostos	A	B	C	D	b^o [kJ/kmol]
CaCO ₃	24,98	2,62	6,20	-9.760,0	1.000,0
SiO ₂ *	11,22	4,10	2,70	-4.615,0	1.900,0
Al ₂ O ₃	27,49	1,41	8,38	-11.132,0	200.400,0
Fe ₂ O ₃ **	23,49	9,30	3,55	-9.021,0	16.500,0
MgCO ₃	18,62	6,90	4,16	-7.560,0	37.900,0
SO ₃	13,90	3,05	3,22	-5.495,0	249.100,0
K ₂ O ***	16,40	0,00	0,00	--	413.100,0
Na ₂ O	15,70	2,70	0,00	-4.921,0	296.200,0
TiO ₂	17,97	0,14	4,35	-6.829,0	21.400,0
H ₂ O	18,04	0,00	0,00	-5.379,0	900,0

* - $T_s > 848^\circ\text{C}$: A=14,41; B=0,97; C=0,00; D=-4.455,00.

** - $T_s > 1050^\circ\text{C}$: A=31,71; B=0,88; C=0,00; D=-8.446,00.

950 < $T_s < 1050^\circ\text{C}$: A=36,00; B=0,0; C=0,0; D=-9.021,0

*** - As Eqs. (5.14) e (5.15) devem ser substituídas pelas integrais de $C_p = A + BT - CT^2$, em relação a dT para entalpia e dT/T para entropia.

Fonte: Carvalho et al. (1977), Perry and Chilton (1982), Szargut et al. (1988).

5.4 - ANÁLISE DE UM SISTEMA DE PRODUÇÃO DE CLÍNQUER POR VIA ÚMIDA

O sistema analisado, a seguir, é composto por um forno rotativo de via úmida e um resfriador de clínquer do tipo grelhas. O forno rotativo é de fabricação da Polysius

(Alemanha), possui comprimento total de 132,5 m, sendo subdividido em seções com diâmetros diferentes, sendo: 3,8 m x 32,3 m, 3,2 m x 60,6 m, e 3,8 m x 32,1 m; existindo internamente um zona de correntes com comprimento de 29 m. O forno possui um inclinação de 3,5%, rotação nominal de 1,2 r.p.m., e uma produção de 735 t/24 hs de clínquer, operando com a queima de carvão mineral com $P_{ci} = 25.392$ kJ/kg e 24,9% de cinzas (Weber, 1963). O resfriador de clínquer é de fabricação da Claudius Peters, com grelhas de resfriamento inclinadas e área efetiva de troca de calor de 25 m².

O consumo de carvão mineral do forno é da ordem de 6.946 kg/h, o que corresponde a um consumo específico de calor de 5.756 kJ/kg de clínquer produzido.

A composição química elementar do carvão mineral utilizado nesta instalação é apresentada na Tabela 5.6.

Tabela 5.4 - Coeficientes utilizados nas Equações (5.14) e (5.15), e valores da exergia química padrão para o clínquer.

Compostos do Clínquer	A	B	C	D	b° [kJ/kmol]
2CaO.SiO ₂ * - C ₂ S	34,87	4,87	6,26	-12929,0	95700,0
3CaO.SiO ₂ - C ₃ S	49,85	4,31	10,15	-18651,0	219800,0
3CaO.Al ₂ O ₃ - C ₃ A	62,28	2,29	12,01	-22801,0	500600,0
4CaO.Al ₂ O ₃ .Fe ₂ O ₃ - C ₄ AF	110,07	2,49	23,18	-40814,0	644284,0
MgO	10,18	0,87	1,48	-3609,0	66800,0
CaO - Cal livre	11,67	0,54	1,56	-4051,0	110200,0
K ₂ SO ₄ **	28,77	11,09	4,26	-11064,0	35000,0
Na ₂ SO ₄ ***	14,97	26,45	0,00	-6815,0	296200,0
TiO ₂	17,97	0,14	4,35	-6829,0	21400,0
CaSO ₄ ****	18,52	0,02197	156.800,	0,0	8200,0

* - T_s > 970°C: A=32,16; B=5,51; C=0,0; D=-9814,0.

** - T_s > 856°C: A=33,60; B=6,70; C=0,0; D=-8747,0.

*** - 514°C < T_s < 1157°C: A=26,06; B=9,67; C=0,0; D=-7837,0.

T_s > 1157°C: A=47,18; B=0,00; C=0,0; D=-10190,0.

**** - Para o cálculo da entalpia e entropia utilizam-se os valores de Cp, dados pela integração de $C_p = A + B.T - C.T^{-2}$.

Fonte: Carvalho et al. (1977), Perry and Chilton (1982), Szargut et al. (1988).

Tabela 5.5 - Coeficientes utilizados no cálculo da entalpia e entropia dos gases, e exergia química padrão dos gases.

Compostos dos Gases	A	B	C	D	b ^o [kJ/kmol]
CO ₂	10,57	1,05	2,06	-3936,0	19870,0
H ₂ O	7,30	1,23	0,00	-2286,0	9500,0
SO ₂	11,04	0,94	1,84	-3992,0	313400,0
O ₂	7,16	0,50	0,40	-2313,0	3970,0
N ₂	6,83	0,45	0,12	-2117,0	720,0
K ₂ O *	26,20	0,00	0,00	---	413100,0
Na ₂ O	15,70	0,00	0,00	-4921,0	296200,0

* - Para o cálculo da entalpia e entropia, utilizam-se os valores de Cp, calculados a partir da integral de $C_p = A + B.T - C.T^{-2}$

Fonte: Carvalho et al. (1977), Perry and Chilton (1982), Szargut et al. (1988).

Tabela 5.6 - Composição Química Elementar do Carvão Mineral utilizado no forno de via úmida.

Composição Química do Carvão	Composição Química das Cinzas
C - 63,9 %	CaO - 4,14 %
H - 3,6 %	SiO ₂ - 37,43 %
S - 4,6 %	Al ₂ O ₃ - 20,41 %
O - 0,9 %	Fe ₂ O ₃ - 28,96 %
N - 1,8 %	MgO - 1,75 %
H ₂ O - 0,3 %	SO ₃ - 3,21 %
Cinzas - 24,9 %	K ₂ O - 3,40 %
Const. Voláteis - 19,2 %	Na ₂ O - 0,18 %

Fonte: Weber (1963).

A partir das porcentagens apresentadas por Weber (1963) para as composições químicas da pasta, do carvão mineral utilizado, bem como da composição de suas cinzas e do clínquer produzido, estas foram transformadas para [kmol], conforme apresentado na Tabela

5.7, de modo a permitir os cálculos das exergias da corrente de sólidos. É importante salientar que as cinzas presentes no carvão mineral utilizado como combustível foram incorporadas totalmente ao clínquer, alterando a formação dos cristais de C_2S , C_3S , C_3A , C_4AF , sulfatos alcalinos e sulfato de cálcio, bem como acrescentando impurezas à composição do mesmo.

Para o cálculo da composição do clínquer foram feitas as seguintes hipóteses:

- a porcentagem dos principais compostos foi calculada com base no método de cálculo da composição potencial de Bogue (1952), considerando a formação de CaO livre.

- todo o enxofre presente na composição dos sólidos na pasta, sob a forma de SO_3 , bem como aquele presente nas cinzas do carvão, é absorvido pelos álcalis (K_2O e Na_2O) e também pelo óxido de cálcio (CaO), transformando-se em sulfato alcalino e sulfato de cálcio. O enxofre, sob a forma de SO_2 , presente nos gases é absorvido parcialmente pelos álcalis e óxido de cálcio, cujos cálculos foram baseados nos resultados experimentais apresentados por Weber (1963).

Tabela 5.7 - Composição química elementar do cru, cinzas e clínquer, no forno de via úmida.

Pasta [%]	Pasta [kmol/kg clq]	Cinzas [kmol/kg clq]	Clínquer [%]	Clínquer [kmol/kg clq]
CaCO ₃ - 48,63	CaCO ₃ - 0,011631	CaCO ₃ - 0,000000	C ₂ S - 20,06	C ₂ S - 0,001166
SiO ₂ - 7,53	SiO ₂ - 0,003003	SiO ₂ - 0,000352	C ₃ S - 50,02	C ₃ S - 0,002194
Al ₂ O ₃ - 2,64	Al ₂ O ₃ - 0,000619	Al ₂ O ₃ - 0,000113	C ₃ A - 13,42	C ₃ A - 0,000497
Fe ₂ O ₃ - 0,90	Fe ₂ O ₃ - 0,000134	Fe ₂ O ₃ - 0,000102	C ₄ AF - 11,47	C ₄ AF- 0,000236
MgCO ₃ - 0,79	MgCO ₃ - 0,000225	MgCO ₃ - 0,000000	MgO - 1,00	MgO - 0,000250
SO ₃ - 0,08	SO ₃ - 0,000024	SO ₃ - 0,000023	CaO - 0,79	CaO - 0,000141
K ₂ O - 0,41	K ₂ O - 0,000105	K ₂ O - 0,000020	SO ₃ - 0,00	SO ₃ - 0,000000
Na ₂ O - 0,06	Na ₂ O - 0,000023	Na ₂ O - 0,000002	K ₂ SO ₄ - 1,06	K ₂ SO ₄ - 0,000061
TiO ₂ - 0,00	TiO ₂ - 0,000000	TiO ₂ - 0,000000	Na ₂ SO ₄ - 0,08	Na ₂ SO ₄ -0,000006
H ₂ O - 38,95	H ₂ O - 0,051757	H ₂ O - 0,000000	CaSO ₄ - 1,89	CaSO ₄ - 0,000139
MgO - 0,00	MgO - 0,000000	MgO - 0,000025	TiO ₂ - 0,00	TiO ₂ - 0,000000

- A porcentagem de Cal livre ($\text{CaO}_{\text{livre}}$) foi tomada a partir dos valores calculados, levando-se em conta o modelo matemático apresentado por Fundal (1979), o qual correlaciona a formação da $\text{CaO}_{\text{livre}}$ ao FSC e ao MS da composição do clínquer, sob a forma de óxidos puros. Deste modo, a porcentagem de $\text{CaO}_{\text{livre}}$ pode ser estimada por:

$$\text{CaO}_{1400^{\circ}\text{C}} = 0,33 \cdot (\text{FSC} - \text{FSC}(\text{MS})) \quad (5.16)$$

onde:

$$\text{FSC}(\text{MS}) = 0,29 \cdot \text{MS}^2 - 7,4 \cdot \text{MS} - 110,3 \quad (5.17)$$

Quando o MS calculado estiver na faixa entre $2 < \text{MS} < 6$, a porcentagem de $\text{CaO}_{\text{livre}}$ pode ser calculada conforme a Eq.(5.18):

$$\text{FSC}(\text{MS}) = -5,1 \cdot \text{MS} - 107 \quad (5.18)$$

A composição molar dos gases à saída do forno, bem como a composição do ar primário e o ar secundário, introduzidos no forno já pré-aquecidos, devido à troca de calor no resfriamento do clínquer, são apresentados na Tabela 5.8. Na composição dos gases à saída do forno, foram consideradas as transferências de massa entre os sólidos e os gases de combustão. Conforme Weber (1963), a quantidade de ar primário introduzido no queimador do forno rotativo corresponde a 24% do total do ar de combustão necessário, levando-se em conta um excesso de O_2 livre, da ordem de 2,4% (base seca). O vapor d'água decorrente da evaporação da água contida na pasta e vaporizada no forno também é somado aos gases. O CO_2 oriundo da calcinação do carbonato de cálcio (CaCO_3), bem como da descarbonetação do carbonato de magnésio (MgCO_3), também é somado à composição dos gases oriundos da queima do combustível no forno.

Através de um balanço de massa dos sólidos e gases, foram obtidas as quantidades de álcalis que deixam o forno junto com os gases de exaustão, bem como SO_2 .

Tabela 5.8 - Composição elementar dos gases à saída do forno rotativo e do ar primário e ar secundário aquecidos no resfriador de clínquer.

Composição dos gases na saída do forno rotativo [kmol/kg de clínquer]	Composição do ar primário na entrada do queimador [kmol/kg de clínquer]	Composição do ar secundário na saída do resfriador [kmol/kg de clínquer]
CO ₂ - 0,023926	O ₂ - 0,003961	O ₂ - 0,012543
H ₂ O - 0,055874	N ₂ - 0,014893	N ₂ - 0,047162
SO ₂ - 0,000136	---	---
O ₂ - 0,002132	---	---
N ₂ - 0,062556	---	---
K ₂ O - 0,000064	---	---
Na ₂ O - 0,000019	---	---

Os principais dados relativos às temperaturas de operação em vários pontos da instalação são apresentados na Figura 5.1.

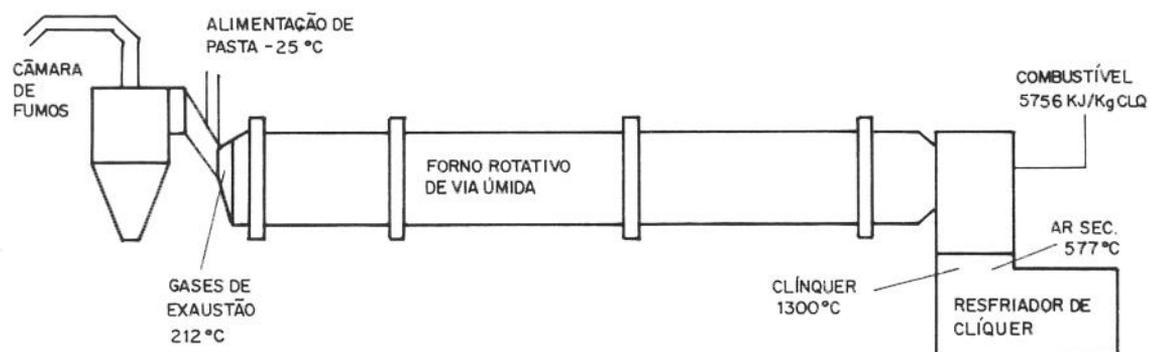


Figura 5.1 - Esquema de uma instalação de via úmida com produção de 735 t/dia.

Os resultados dos cálculos relativos à exergia da corrente de gases e de sólidos nos vários pontos da instalação de via úmida são apresentados na Figura 5.2, considerando as duas subdivisões desta, constituídas pelo forno rotativo e o resfriador de clínquer. A fim de permitir uma melhor visualização das irreversibilidades geradas (destacadas no diagrama em

hachura quadriculada) em cada etapa deste processo, é apresentado na Figura 5.3 o diagrama de Grassmann correspondente ao forno de via úmida.

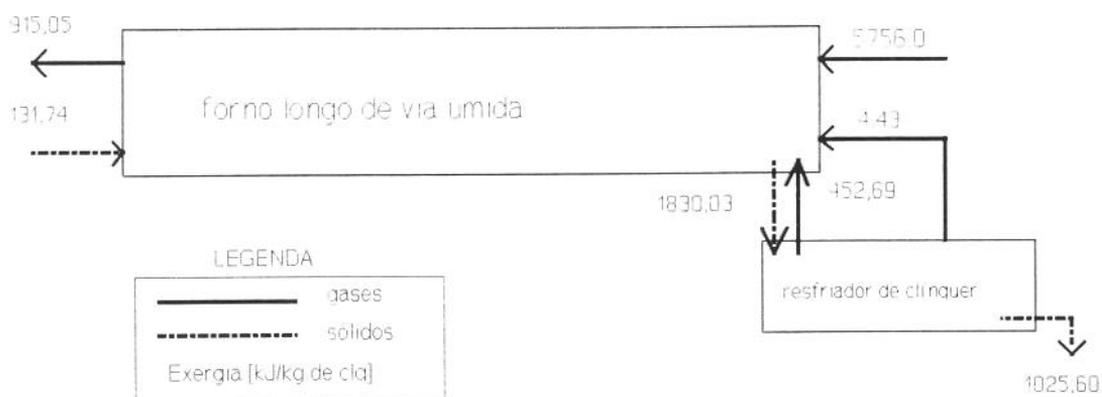


Figura 5.2 - Exergia da corrente de sólidos e de gases no forno rotativo de via úmida e no resfriador de clínquer.

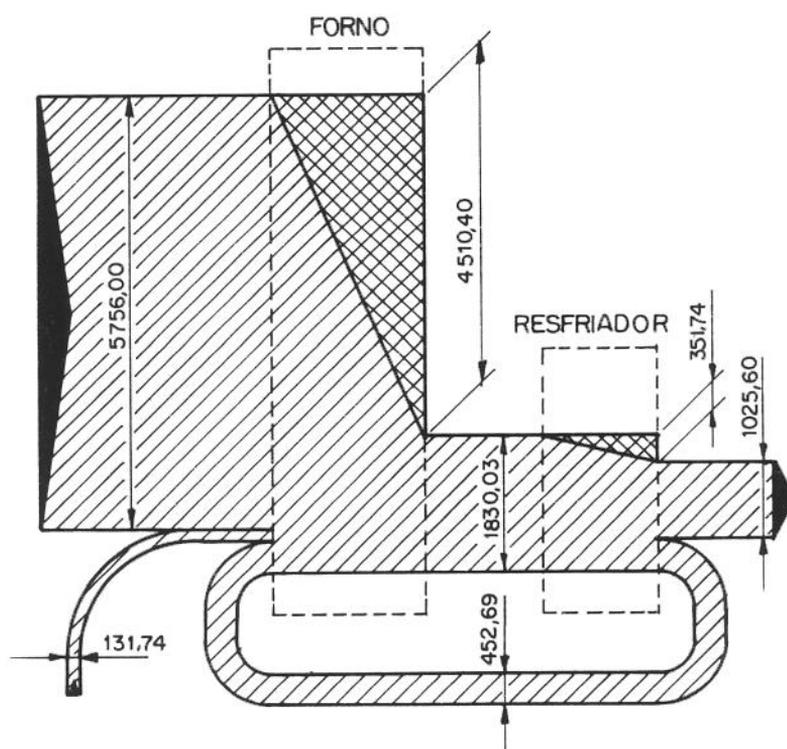


Figura 5.3 - Diagrama de Grassmann do processo de via úmida.

A partir dos valores apresentados na Figura 5.2, pode-se calcular a Eficiência Racional (ψ), definida pela Eq. (5.7), para o sistema constituído pelo forno rotativo de via úmida e o resfriador de clínquer. Os valores calculados para a Eficiência Racional, comparados com a Eficiência de 1ª Lei definida anteriormente, são apresentados na Tabela 5.9.

Tabela 5.9 - Resultado do Cálculo da Eficiência de 1ª Lei e Eficiência Racional para o Sistema de Produção de Clínquer por Via Úmida com Forno Longo.

Sistema de Via Úmida	Efic. de 1ª Lei	Efic. de 2ª Lei
Forno Rotativo de Via Úmida	$\eta_{IL} = 0,508^*$	$\psi = 0,273^*$
Resfriador de Clínquer tipo grelhas	$\eta_{IL} = 0,856$	$\psi = 0,568$
Eficiência Global do Sistema	$\eta_{IL} = 0,283^*$	$\psi = 0,155^*$

* - As eficiências foram calculadas considerando que o calor residual dos gases que deixam o forno rotativo não possui nenhum tipo de aproveitamento, sendo descarregados pela chaminé logo após a passagem pelo precipitador eletrostático.

Devido ao fato das etapas de secagem, aquecimento, calcinação e todas as demais reações de formação do clínquer ocorrerem no interior do forno rotativo, verifica-se que as eficiências do mesmo são baixas, analisadas com base na Primeira e na Segunda Lei da Termodinâmica. As irreversibilidades geradas na combustão, reações de calcinação, reações de clinquerização e as perdas do gás de exaustão contribuem para uma baixa Eficiência Racional neste processo.

5.5 - ANÁLISE DE UM SISTEMA DE PRODUÇÃO DE CLÍNQUER EM FORNO LEPOL

A segunda instalação analisada possui um forno rotativo dotado com um preaquecedor de grelhas (Forno Lepol). O forno possui as seguintes características: dimensões de 3,2m

diâmetro por 36m de comprimento, inclinação de 3%, rotação de 1,4 r.p.m., produção nominal de 456 t/d, operando com carvão mineral pulverizado com $P_{ci} = 29.586$ kJ/kg e teor de cinzas de 13,9%. O preaquecedor de grelhas possui 3,5m de largura e 15m de comprimento. O resfriador de clínquer é do tipo de grelhas inclinadas, que permite um resfriamento até a temperatura de 103°C. Os dados utilizados nesta análise são baseados no trabalho experimental de Weber (1963). O consumo específico de calor desse forno é da ordem de 3.470,2 kJ/kg de clínquer. A composição química elementar do carvão mineral utilizado nesta instalação é apresentado na Tabela 5.10.

Tabela 5.10 - Composição Química Elementar do Carvão Mineral Utilizado no Forno Lepol.

Composição Química do Carvão	Composição Química das Cinzas
C - 74,6 %	CaO - 4,9 %
H - 4,3 %	SiO ₂ - 46,2 %
S - 1,5 %	Al ₂ O ₃ - 24,1 %
O - 3,6 %	Fe ₂ O ₃ - 11,2 %
N - 1,4 %	MgO - 2,2 %
H ₂ O - 0,7 %	SO ₃ - 4,1 %
Cinzas - 13,9 %	K ₂ O - 3,8 %
Const. Voláteis - 20,2 %	Na ₂ O - 0,8 %

Fonte: Weber (1963).

As matérias-primas, ao serem introduzidas no sistema de moagem, recebem uma adição de água de 30% em peso, formando deste modo uma pasta, com características semelhantes àquela obtida no processo de via úmida. Após sua homogeneização e antes de sua introdução no preaquecedor do forno, a pasta tem seu conteúdo de água diminuído para 11,9%, passando em seguida por um processo de nodulização. No preaquecedor de grelhas, os nódulos são preaquecidos através da troca de calor com os gases de exaustão do forno, até a temperatura de calcinação, sendo introduzidos já parcialmente calcinados no forno. Weber (1963) reporta que o grau de calcinação alcançado pelo cru na entrada do forno é da ordem de 49%, valor este que foi considerado, no cálculo da composição do cru na entrada do forno. Os valores correspondentes à composição química dos nódulos, do cru e do clínquer

produzido por este processo, bem como a composição das cinzas incorporadas a ele, em [kmol], são apresentados na Tabela 5.11.

Tabela 5.11 - Composição química elementar do cru, cinzas e clínquer, no forno Lepol.

NÓDULOS (Cru) [kmol/kg clq]	CRU [kmol/kg clq]	CINZAS [kmol/kg clq]	CLÍNQUER [% em peso]	CLÍNQUER [kmol/kg clq]
CaCO ₃ - 0,012015	CaCO ₃ - 0,006128	CaCO ₃ - 0,000000	C ₂ S - 25,33	C ₂ S - 0,001473
SiO ₂ - 0,003611	SiO ₂ - 0,003611	SiO ₂ - 0,000126	C ₃ S - 51,74	C ₃ S - 0,002269
Al ₂ O ₃ - 0,000571	Al ₂ O ₃ - 0,000571	Al ₂ O ₃ - 0,000039	C ₃ A - 12,53	C ₃ A - 0,000464
Fe ₂ O ₃ - 0,000135	Fe ₂ O ₃ - 0,000135	Fe ₂ O ₃ - 0,000011	C ₄ AF - 7,11	C ₄ AF- 0,000146
MgCO ₃ - 0,000232	CaO - 0,005887	CaO - 0,000014	MgO - 0,93	MgO - 0,000232
SO ₃ - 0,000080	SO ₃ - 0,000080	SO ₃ - 0,000008	CaO - 1,20	CaO - 0,000214
K ₂ O - 0,000121	K ₂ O - 0,000121	K ₂ O - 0,000007	SO ₃ - 0,00	SO ₃ - 0,000000
Na ₂ O - 0,000027	Na ₂ O - 0,000027	Na ₂ O - 0,000002	K ₂ SO ₄ - 0,35	K ₂ SO ₄ - 0,000020
TiO ₂ - 0,000008	TiO ₂ - 0,000008	TiO ₂ - 0,000000	Na ₂ SO ₄ - 0,09	Na ₂ SO ₄ -0,000006
H ₂ O - 0,011549	H ₂ O - 0,000000	H ₂ O - 0,000000	CaSO ₄ - 0,51	CaSO ₄ - 0,000038
MgO - 0,000000	MgO - 0,000232	MgO - 0,000009	TiO ₂ - 0,18	TiO ₂ - 0,000008

Para o cálculo da composição do clínquer foram feitas as seguintes hipóteses:

- A porcentagem dos principais compostos foi calculada com base no método de cálculo da composição potencial de Bogue (1952).

- O enxofre introduzido no processo junto com os sólidos está sob a forma de SO₃, sendo absorvido totalmente em reações ocorridas no forno rotativo, com os álcalis e óxido de cálcio.

- O SO₂ formado a partir do enxofre contido no combustível reage parcialmente com os álcalis e óxido de cálcio, formando sulfatos alcalinos e de cálcio. Supõe-se, ainda, que todas estas reações ocorram apenas no interior do forno rotativo.

- Todas as cinzas oriundas da queima do carvão mineral são incorporadas ao clínquer, fazendo parte das fases do mesmo.

O gás de exaustão do forno, considerando a entrada de ar falso, apresenta 7,2% de excesso de $O_{2\text{livre}}$ (base seca). Ao seu volume é acrescentado ainda o CO_2 oriundo da reação de calcinação do $CaCO_3$ no forno. O CO_2 oriundo da reação de calcinação do $CaCO_3$, no preaquecedor de grelhas, bem como da descarbonetação do carbonato de magnésio ($MgCO_3$) é somado à composição do gás de exaustão do sistema, assim como o vapor d'água decorrente da evaporação nos nódulos. A composição dos gases de exaustão do forno e preaquecedor, bem como do ar primário e secundário para a combustão, são apresentadas na Tabela 5.12 abaixo.

Tabela 5.12 - Composição elementar dos gases no forno Lepol e do ar primário e ar secundário aquecidos no resfriador de clínquer [kmol/kg de clínquer].

Composição dos gases na saída do preaq. de grelhas	Composição dos gases na saída do forno rotativo.	Composição do ar primário na entrada do queimador	Composição do ar secundário na saída do resfriador
CO_2 - 0,019538	CO_2 - 0,013419	O_2 - 0,002939	O_2 - 0,013553
H_2O - 0,014117	H_2O - 0,002568	N_2 - 0,009173	N_2 - 0,050960
SO_2 - 0,000079	SO_2 - 0,000079	---	---
O_2 - 0,005077	O_2 - 0,005077	---	---
N_2 - 0,050960	N_2 - 0,050960	---	---
K_2O - 0,000108	K_2O - 0,000108	---	---
Na_2O - 0,000023	Na_2O - 0,000023	---	---

Os principais dados relativos às temperaturas de operação nos vários pontos da instalação, são apresentados na Figura 5.4.

Os resultados dos cálculos relativos à exergia da corrente de gases e de sólidos nos vários pontos do processo com forno Lepol são apresentados na Figura 5.5, na qual apresentam-se os três volumes de controle, representando o preaquecedor de grelhas, o forno rotativo e o resfriador de clínquer. A Figura 5.6 apresenta o diagrama de Grasmann correspondente ao processo de produção no forno Lepol

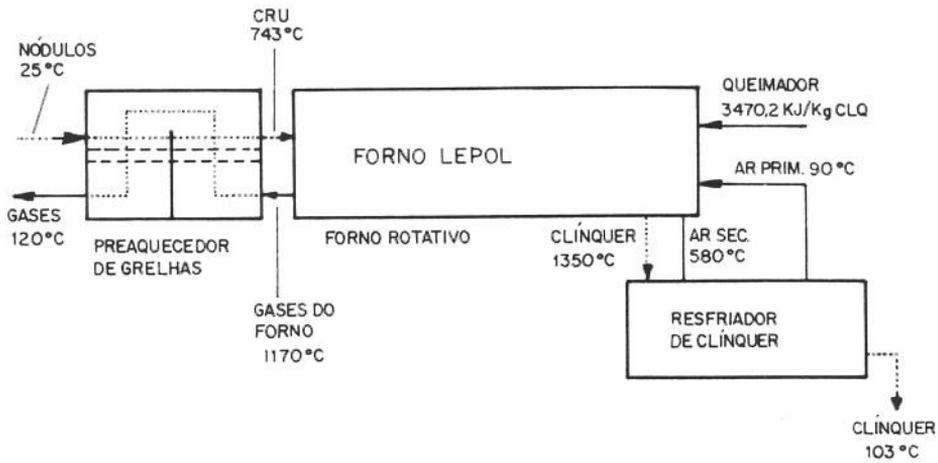


Figura 5.4 - Esquema de instalação com Forno Lepol - produção de 456 t/d.

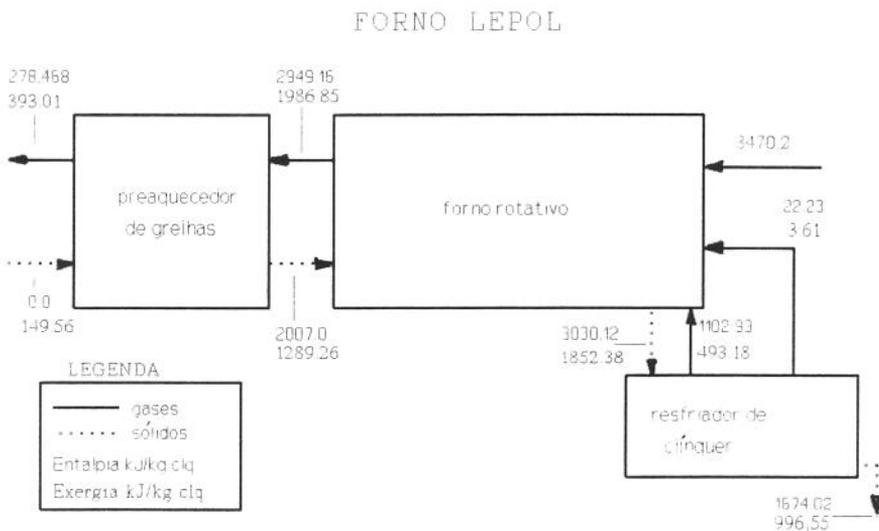


Figura 5.5 - Exergia da corrente de sólidos e de gases no forno Lepol.

A partir dos valores calculados apresentados na Figura 5.5, pode-se calcular a Eficiência de 1ª Lei definida anteriormente, bem como a Eficiência Racional (ψ) para os três subsistemas, cujos resultados são apresentados na Tabela 5.13.

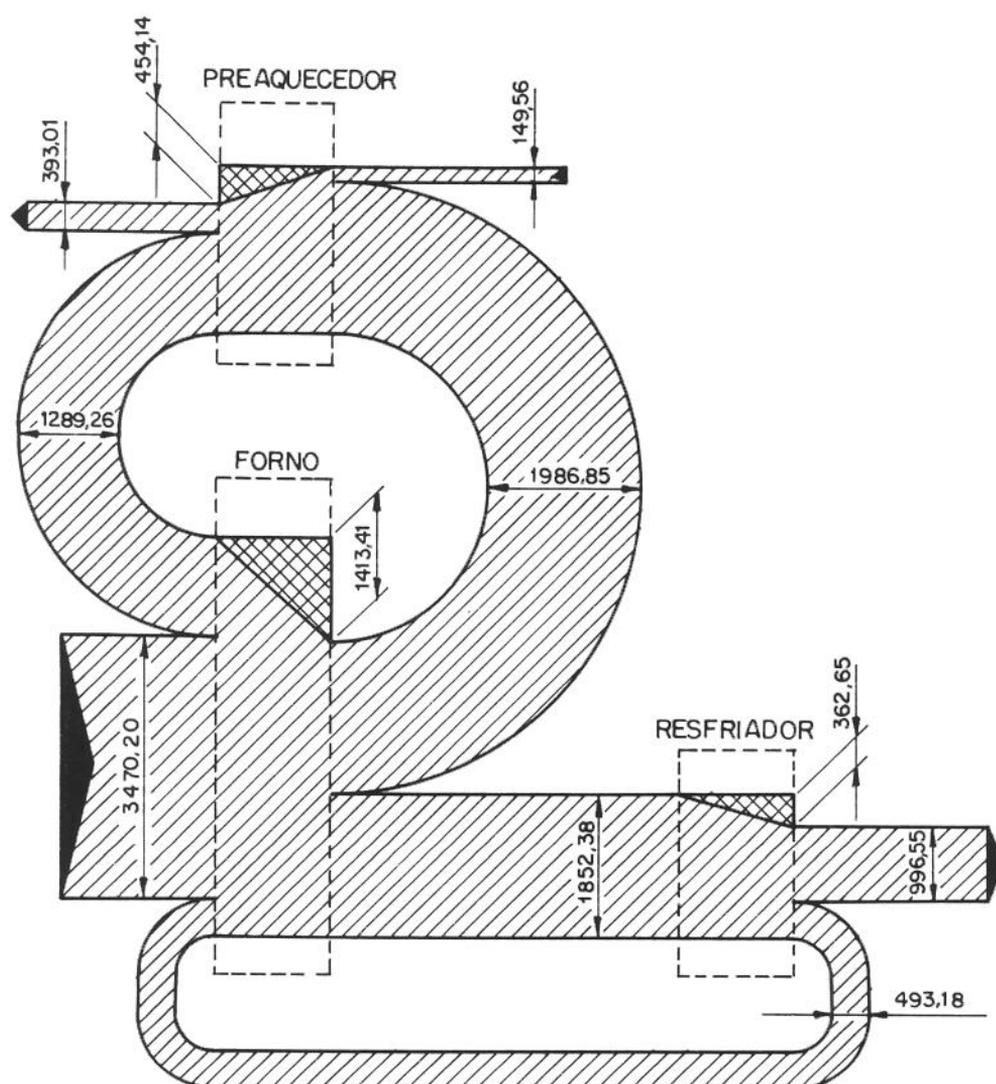


Figura 5.6 - Diagrama de Grassmann do processo de produção em forno Lepol.

Tabela 5.13 - Comparação entre a Eficiência de 1ª Lei e de 2ª Lei (Eficiência Racional) para o forno Lepol.

Vol. de Controle	Eficiência de 1ª Lei	Eficiência de 2ª Lei
Preaquecedor de Grelhas	$\eta_{IL} = 0,7515^*$	$\psi = 0,7151^*$
Forno Rotativo	$\eta_{IL} = 0,6215$	$\psi = 0,2844$
Resfr. de Clínquer	$\eta_{IL} = 0,8703$	$\psi = 0,5805$
Eficiência Global	$\eta_{IL} = 0,4824^*$	$\psi = 0,2441^*$

* - As eficiências foram calculadas considerando que o calor residual dos gases que deixam o forno rotativo não possui nenhum tipo de aproveitamento, sendo descarregados pela chaminé logo após a passagem pelo precipitador eletrostático.

Verifica-se por estes resultados que a subdivisão do processo, no qual as etapas de secagem, aquecimento e calcinação parcial do cru, passam a ocorrer externamente ao forno rotativo, permite uma melhoria na eficiência global do sistema, bem como do forno rotativo. A reação de calcinação tende a ser a principal geradora de irreversibilidades.

5.6 - ANÁLISE DE UM SISTEMA DE PRODUÇÃO DE CLÍNQUER COM FORNO ROTATIVO DE VIA SECA COM PRAQUECEDOR DE 4 ESTÁGIOS.

A terceira instalação analisada possui um forno rotativo de via seca, com as seguintes características: $\varnothing 3,2$ m de diâmetro por 40m de comprimento, inclinação de 3,5%, preaquecedor de ciclones de 4 (quatro) estágios em série. O forno apresenta uma capacidade produtiva nominal de 415 t/dia de clínquer, para uma rotação de 1 r.p.m., operando com carvão pulverizado, que possui um de $P_{ci}=29.092$ kJ/kg e teor de cinzas de 14,9%. O resfriador de clínquer é do tipo grelhas inclinadas, com área efetiva de troca de calor de 13,95 m². Os dados utilizados relativos à composição dos sólidos, gases, bem como as temperaturas relativas a vários pontos da instalação, foram obtidos a partir do trabalho experimental de Weber (1963). O consumo de carvão mineral do forno rotativo é da ordem de 2.139,7 kg/h, o que corresponde a um consumo específico de calor de 3.600 kJ/kg de clínquer produzido. A composição química elementar do carvão mineral utilizado nesta instalação é apresentado na Tabela 5.14.

Um outro trabalho experimental realizado num forno rotativo com preaquecedor de 4 estágios, porém com resfriador tipo satélite (Vital et al., 1992), revelou dados muito semelhantes, no que diz respeito às temperaturas dos gases nos estágios da torre de ciclones. O forno rotativo de via seca desta instalação possui as seguintes dimensões: $\varnothing 5,0$ m x 80m: apresentando uma produção nominal de 2.000 ton/dia.

As composições químicas do cru para a entrada do 1º e do 4º estágio, entrada do forno, bem como do clínquer na saída do forno, considerando a incorporação das cinzas provenientes da queima do carvão mineral, são apresentadas na Tabela 5.15. Para o cálculo da composição do clínquer foram utilizadas as mesmas hipóteses levantadas nos itens 5.4 e 5.5 deste Capítulo, descritas anteriormente.

Tabela 5.14 - Composição Química Elem. do Carvão Mineral utilizado no Forno Rotativo de Via Seca com Preaquecedor de 4 Estágios.

Composição Química do Carvão	Composição Química das Cinzas
C - 75,2 %	CaO - 4,4 %
H - 4,1 %	SiO ₂ - 47,0 %
S - 1,2 %	Al ₂ O ₃ - 24,0 %
O - 2,6 %	Fe ₂ O ₃ - 11,2 %
N - 1,2 %	MgO - 2,7 %
H ₂ O - 0,8 %	SO ₃ - 4,2 %
Cinzas - 14,9 %	K ₂ O - 3,8 %
Const. Voláteis - 19,6 %	Na ₂ O - 0,8 %

Tabela 5.15 - Composição química elementar do cru e clínquer para o forno rotativo de via seca com preaquecedor de 4 estágios [kmol/kg de clínquer].

Elemento do Cru	Entrada 1º Estágio	Entrada 4º Estágio	Entrada do Forno	Compostos do clínquer	Saída do Forno
CaCO ₃	0,011807	0,011807	0,008855	C ₂ S	0,001255
SiO ₂	0,003558	0,003558	0,003558	C ₃ S	0,002337
Al ₂ O ₃	0,000575	0,000575	0,000575	C ₃ A	0,000449
Fe ₂ O ₃	0,000117	0,000117	0,000117	C ₄ AF	0,000156
MgCO ₃	0,000236	--	--	MgO	0,000248
CaO	--	--	0,002952	CaO liv	0,000182
SO ₃	0,000114	0,000114	0,000114	K ₂ SO ₄	0,000085
K ₂ O	0,000109	0,000109	0,000109	Na ₂ SO ₄	0,000008
Na ₂ O	0,000015	0,000015	0,000015	TiO ₂	0,000008
TiO ₂	0,000015	0,000015	0,000015	CaSO ₄	0,000115
H ₂ O	0,000956	--	--	--	--
MgO	--	0,000236	0,000236	--	--

A porcentagem de calcinação do CaCO₃ na saída do cru do 4º estágio do preaquecedor apresentada por Weber (1963) é de 39%, porém este valor foi ajustado para 25%, a partir de um balanço de energia realizado no V.C. deste estágio. A baixa eficiência de separação

dos ciclones inferiores do preaquecedor, aliada a uma recirculação de finos na região de entrada do forno, poderiam explicar um valor medido para a calcinação neste estágio, incompatível com a quantidade de calor fornecida pelos gases à massa de sólidos.

As composições molares dos gases à saída do forno rotativo, 4º estágio, 3º estágio e do 1º estágio, bem como a quantidade de ar primário e de ar secundário para a combustão, são apresentadas na Tabela 5.16. O volume de ar necessário à combustão foi calculado levando-se em conta uma porcentagem de 4,2% de O_2 livre presente nos gases, na base seca, o que corresponde a um excesso de ar de 17%. O CO_2 oriundo da calcinação do carbonato de cálcio ($CaCO_3$) e da descarbonetação do carbonato de magnésio ($MgCO_3$), é somado à composição dos gases de combustão, assim como o vapor d'água oriundo da umidade do cru.

Tabela 5.16 - Composição elementar dos gases à saída do forno rotativo e do ar primário e ar secundário aquecidos no resfriador de clínquer.
[kmol/kg de clínquer].

Tipo de Gás	Saída 1º Estágio	Saída 3º Estágio	Saída 4º Estágio	Saída Forno	Ar Primário	Ar Secundário
CO_2	0,019779	0,019779	0,019543	0,016001	--	--
H_2O	0,003542	0,002586	0,002586	0,002586	--	--
SO_2	0,000055	0,000055	0,000055	0,000055	--	--
O_2	0,002805	0,002805	0,002805	0,002805	0,003961	0,012543
N_2	0,044345	0,044345	0,044345	0,044345	0,014893	0,047162
K_2O	0,000031	0,000031	0,000031	0,000031	--	--
Na_2O	0,000009	0,000009	0,000009	0,000009	--	--

A Figura 5.7 apresenta os principais dados relativos às temperaturas de operação em vários pontos da instalação. Entretanto, cabe ressaltar que as temperaturas relativas aos sólidos, apresentadas na Figura 5.7, em alguns pontos sofreram ajustes, em função de valores obtidos a partir de balanço de energia, realizado nos volumes de controle, relativos aos quatro estágios do preaquecedor. Optou-se, neste caso, pelo ajuste da temperatura dos sólidos em suspensão e não dos gases, devido ao fato que, quando em suspensão, os sólidos apresentam maior dificuldade de medição da mesma.

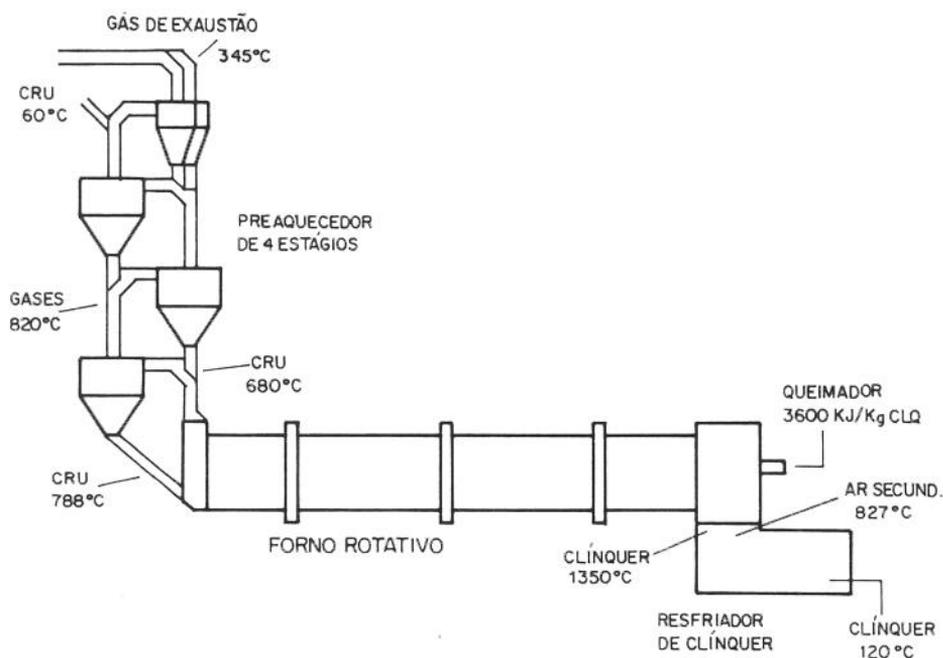


Figura 5.7 - Esquema da instalação de via seca com forno rotativo e preaquecedor de 4 estágios.

Os resultados dos cálculos relativos à exergia da corrente de gases e de sólidos nos vários pontos da instalação do forno de via seca com preaquecedor de 4 estágios são apresentadas na Fig. 5.8. Os seis volumes de controle são relativos: aos quatro estágios do preaquecedor, o forno rotativo e o resfriador de clínquer. A fim de permitir uma comparação posterior entre as diferentes instalações, foram considerados ainda mais dois volumes de controle distintos. O primeiro engloba os 3 primeiros estágios da torre de ciclones do preaquecedor, onde ocorre o preaquecimento do cru e a reação de decarbonetação do $MgCO_3$. O segundo volume de controle envolve o 4º estágio do preaquecedor e o forno rotativo, onde ocorrem as principais reações do processo, ou seja, as reações de calcinação e clinquerização.

A Figura 5.9 apresenta o diagrama de Grasmann relativo ao processo de produção de clínquer em forno dotado de preaquecedor.

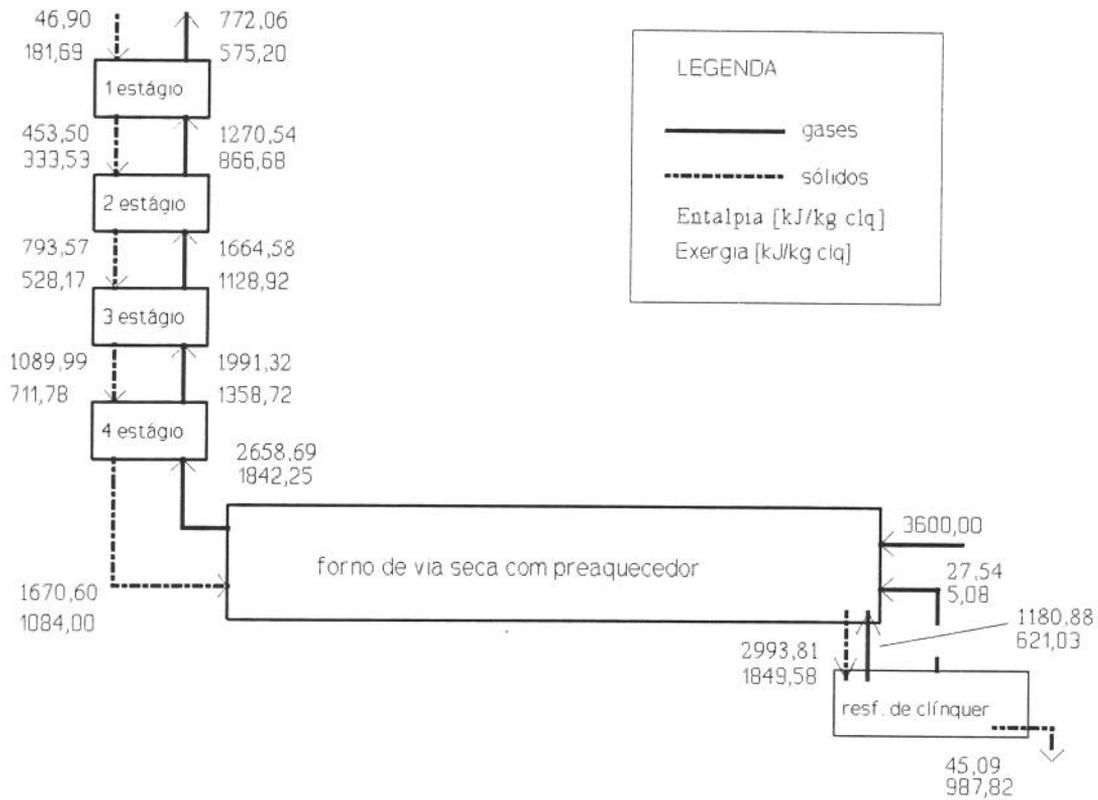


Figura 5.8 - Resultado dos cálculos de exergia e entalpia para uma instalação de forno rotativo de via seca com preaquecedor de 4 estágios.

Com base nos valores calculados, e utilizando-se as equações apresentadas anteriormente para o cálculo das eficiências de 1ª Lei e de 2ª Lei (Eficiência Racional), substituindo-se os valores correspondentes a cada volume de controle, obtiveram-se os resultados apresentados na Tabela 5.17.

Neste processo, a entalpia contida nos gases de exaustão do preaquecedor normalmente é aproveitado na secagem de matérias-primas no moinho de cru. Assim, a entalpia e a exergia dos gases na saída do 1º estágio do preaquecedor são consideradas nos respectivos cálculos de eficiência. Devido a isto, a eficiência deste sistema é ligeiramente maior que a do processo com forno Lepol.

Pelos resultados apresentados, verifica-se que a Eficiência Racional do forno rotativo aumenta, indicando que a divisão da etapa de calcinação leva a um melhor aproveitamento de energia nesse processo.

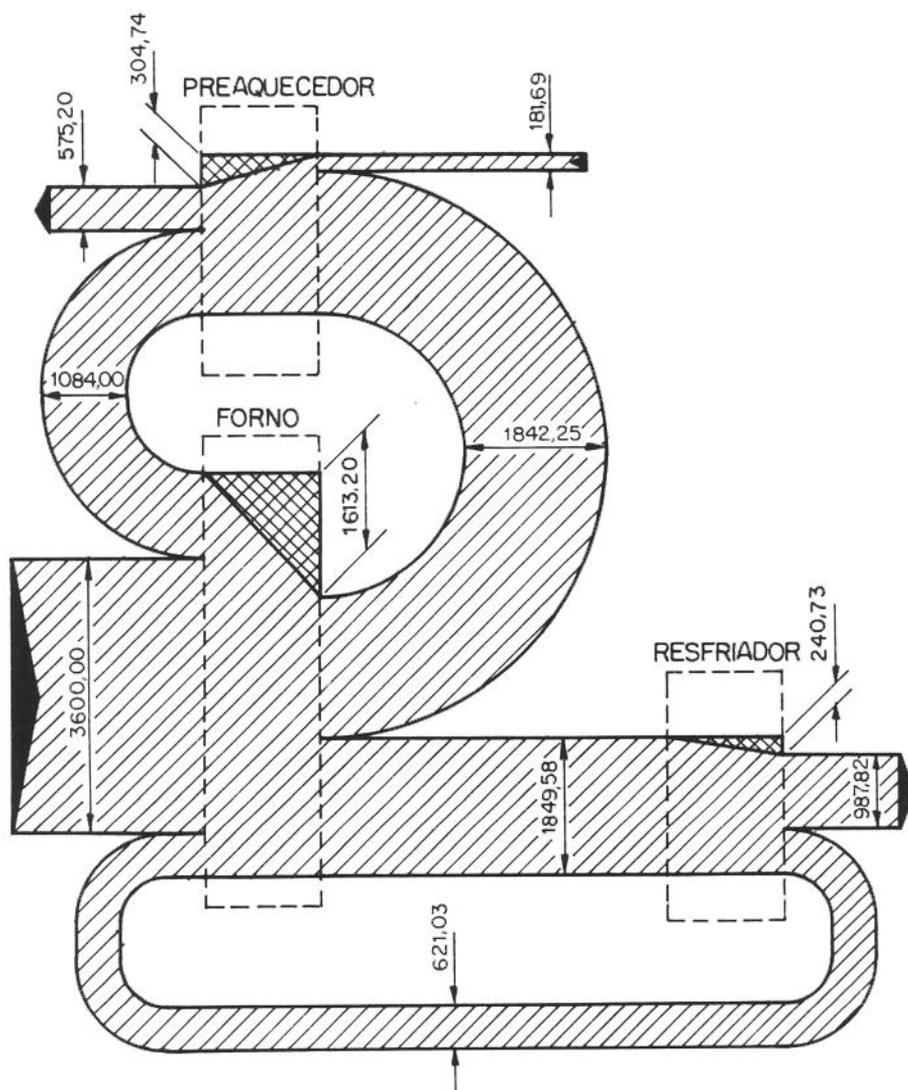


Figura 5.9 - Diagrama de Grassmann do processo com forno rotativo dotado de preaquecedor de ciclones.

Tabela 5.17 - Comparação entre a Eficiência de 1ª e 2ª Lei para o forno rotativo de via seca com preaquecedor de 4 estágios.

Vol. de Controle	Eficiência de 1ª Lei	Eficiência de 2ª Lei
1º Estágio	$\eta_{IL} = 0,816$	$\psi = 0,521$
2º Estágio	$\eta_{IL} = 0,863$	$\psi = 0,742$
3º Estágio	$\eta_{IL} = 0,907$	$\psi = 0,799$
Preaq. (Est. 1 a 3)	$\eta_{IL} = 0,856$	$\psi = 0,677$
4º Estágio	$\eta_{IL} = 0,870$	$\psi = 0,770$
Forno Rotativo	$\eta_{IL} = 0,616$	$\psi = 0,321$
4º Est. + Forno Rot.	$\eta_{IL} = 0,676$	$\psi = 0,397$
Resfr. de Clínquer	$\eta_{IL} = 0,919$	$\psi = 0,727$
Eficiência Global	$\eta_{IL} = 0,576$	$\psi = 0,267$

5.7 - ANÁLISE DE UM SISTEMA DE PRODUÇÃO DE CLÍNQUER COM FORNO ROTATIVO DE VIA SECA COM PRECALCINADOR E PRAQUECEDOR DE 4 ESTÁGIOS.

Os dados da instalação aqui analisada, de um forno rotativo dotado de precalcinator e preaquecedor de 4 estágios, referem-se a uma fábrica de cimento da Osaka Cement Co., reportados por Kobayashi et al. (1980), cujo esquema ilustrativo com dados de operação é apresentado na Figura 5.10. A instalação possui uma capacidade nominal de produção de clínquer da ordem de 3.000 t/dia, sendo constituída de um forno rotativo de via seca com as seguintes características: dimensões do forno, $\varnothing 3,8\text{m} \times 79,0\text{m}$; inclinação de 4%; rotação variável de 0,8 a 4,0 r.p.m.; queimador com capacidade máxima de 5 t/h de carvão mineral. O sistema de preaquecimento e precalcinação é constituído por uma torre de ciclones preaquecedores de 4 estágios, com altura total de 57 m; um precalcinator tipo "flash" (NSF-IHI) com diâmetro de $\varnothing 7,0\text{m}$, possuindo uma capacidade máxima de queima de 2,5 t/h, em cada um dos seus três queimadores. Esta fábrica foi a primeira no mundo a ter um precalcinator operando com 100% de carvão mineral em 1979. O resfriador de clínquer é do

tipo grelhas horizontais de 3 (três) estágios, com área efetiva de troca de calor de 72 m². O ar de resfriamento não utilizado como ar de combustão no forno rotativo ou no precalcinador tem seu calor residual aproveitado numa caldeira de recuperação, antes de ser somado aos gases de exaustão do sistema, que são utilizados nos moinhos para a secagem de carvão e do cru.

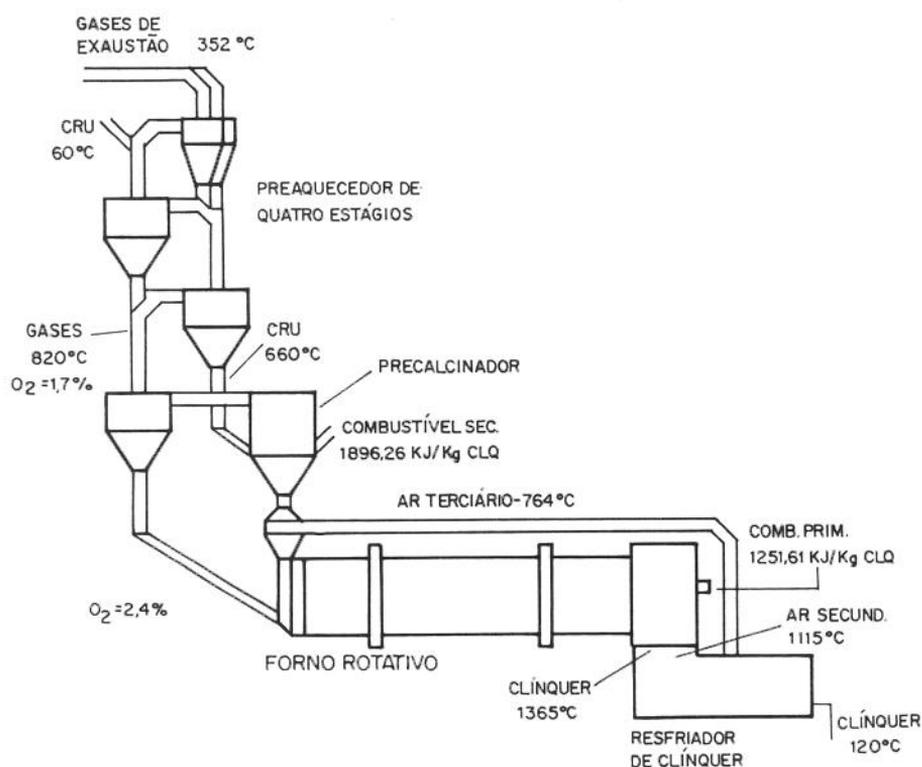


Figura 5.10 - Esquema da instalação de via seca com forno rotativo, precalcinador e preaquecedor de 4 estágios.

O carvão utilizado tanto nos queimadores do precalcinador quanto no do forno rotativo possui poder calorífico inferior de 29.586 kJ/kg, cuja composição química elementar é apresentada na Tabela 5.18. A instalação consome cerca de 60% do carvão necessário ao processo no precalcinador.

As composições químicas do cru, na entrada do 1º estágio, na entrada do precalcinador e na entrada do forno, assim como do clínquer, considerando os compostos

formados, são apresentadas na Tabela 5.19, onde foi considerada a incorporação das cinzas oriundas da queima do carvão mineral ao clínquer. A composição do clínquer foi calculada utilizando o método de Bogue (1952), considerando a formação de Cal livre de acordo com o método de Fundal (1979). As demais hipóteses com relação à presença de álcalis e enxofre seguem o mesmo padrão adotado nos itens anteriores.

Tabela 5.18 - Composição Química Elem. do Carvão Mineral utilizado no Forno Rotativo de Via Seca com Precalcinador e Preaquecedor de 4 Estágios.

Composição Química do Carvão	Composição Química das Cinzas
C - 74,6 %	CaO - 4,9 %
H - 4,3 %	SiO ₂ - 46,2 %
S - 1,5 %	Al ₂ O ₃ - 24,1 %
O - 3,6 %	Fe ₂ O ₃ - 11,2 %
N - 1,4 %	MgO - 2,2 %
H ₂ O - 0,7 %	SO ₃ - 4,1 %
Cinzas - 13,9 %	K ₂ O - 3,8 %
Const. Voláteis - 20,2 %	Na ₂ O - 0,8 %

Fonte: Kobayashi et al. (1980)

Os valores relativos à porcentagem de calcinação do CaCO₃ no precalcinador e 4º estágio foram obtidos fazendo-se um balanço de energia, a partir dos dados disponíveis de temperatura das correntes e considerando, para este volume de controle uma eficiência de primeira lei similar à do 4º estágio do forno, analisado no item anterior (5.6). Com base nesse balanço de energia, chegou-se a um grau de calcinação de 62,5%, o qual corresponde a uma perda de calor de aproximadamente 10% no precalcinador, o que aparentemente é compatível com as características do mesmo, visto este ser isolado internamente com um revestimento de refratários, e os sólidos estarem em contato íntimo com os gases de combustão e a chama. Deste modo, foram obtidos os valores relativos à composição dos sólidos, apresentados na Tabela 5.19.

Tabela 5.19 - Composição química elementar do cru e clínquer para o forno rotativo de via seca com precalcinador "Flash" NSF-IHI e preaquecedor de 4 estágios [kmol/kg de clínquer].

Elemento do Cru	Entrada 1º Estágio	Entrada do Precalcinador	Entrada do Forno	Compostos do clínquer	Saída do Forno
CaCO ₃	0,011853	0,011853	0,004444	C ₂ S	0,001240
SiO ₂	0,003562	0,003562	0,003631	C ₃ S	0,002391
Al ₂ O ₃	0,000563	0,000563	0,000584	C ₃ A	0,000464
Fe ₂ O ₃	0,000087	0,000087	0,000093	C ₄ AF	0,000143
MgCO ₃	0,000485	--	--	MgO	0,000490
CaO	--	--	0,007408	CaO liv	0,000159
SO ₃	0,000079	0,000079	0,000084	K ₂ SO ₄	0,000071
K ₂ O	0,000119	0,000119	0,000123	Na ₂ SO ₄	0,000016
Na ₂ O	0,000027	0,000027	0,000028	TiO ₂	0,000039
TiO ₂	0,000023	0,000023	0,000023	CaSO ₄	0,000030
H ₂ O	0,001605	--	--	--	--
MgO	--	0,000485	0,000490	--	--

As composições químicas dos gases de exaustão do forno, consideradas as inclusões de CO₂ oriundas da calcinação do carbonato de cálcio e da decarbonetação do carbonato de magnésio, assim como do vapor d'água oriundo da umidade do cru, nos vários pontos da instalação, são apresentadas na Tabela 5.20.

Tabela 5.20 - Composição elementar dos gases no forno rotativo de via seca com precalcinador tipo "Flash" NSF-IHI e preaquecedor de 4 estágios [kmol/kg de clínquer].

Tipo de Gás	Saída Sistema	Saída 4º Estágio	Saída Forno	Ar Primário Precalc.	Ar Terc. Precalc.	Ar Prim. Forno	Ar Sec. Forno
CO ₂	0,018952	0,018467	0,005296	--	--	--	--
H ₂ O	0,003953	0,002348	0,000931	--	--	--	--
SO ₂	0,000020	0,000020	0,000020	--	--	--	--
O ₂	0,000879	0,000879	0,000433	0,000362	0,004715	0,000315	0,003175
N ₂	0,032264	0,032264	0,013144	0,001362	0,017728	0,001184	0,011938
K ₂ O	0,000055	0,000055	0,000055	--	--	--	--
Na ₂ O	0,000012	0,000012	0,000012	--	--	--	--

Os resultados do cálculo da exergia e entalpia para a instalação do forno rotativo com precalcinador e preaquecedor de quatro estágios são apresentados na Figura 5.11, cujos valores foram utilizados nos cálculos das Eficiência de 1ª Lei e Eficiência de 2ª Lei (Eficiência Racional), apresentados na Tabela 5.21. O diagrama de Grassmann correspondente ao processo de via seca com forno dotado de precalcinador e preaquecedor é apresentado na Figura 5.12.

Tabela 5.21 - Comparação entre a Eficiência de 1ª e 2ª Lei para o forno rotativo via seca com precalcinador tipo "Flash" NSF-IHI e preaquecedor de 4 estágios.

VOLUME DE CONTROLE	Eficiência de 1ª Lei	Eficiência de 2ª Lei
Preaquecedor de Ciclones (Estágios de 1 a 3)	$\eta_{1L} = 0,909$	$\psi = 0,664$
Precalcinador + 4º Estágio	$\eta_{1L} = 0,875$	$\psi = 0,583$
Forno Rotativo	$\eta_{1L} = 0,738$	$\psi = 0,471$
Precalcinador + 4º Estágio + Forno	$\eta_{1L} = 0,842$	$\psi = 0,365$
Resfriador de Clínquer	$\eta_{1L} = 0,786$	$\psi = 0,581$
Eficiência Global	$\eta_{1L} = 0,669$	$\psi = 0,318$

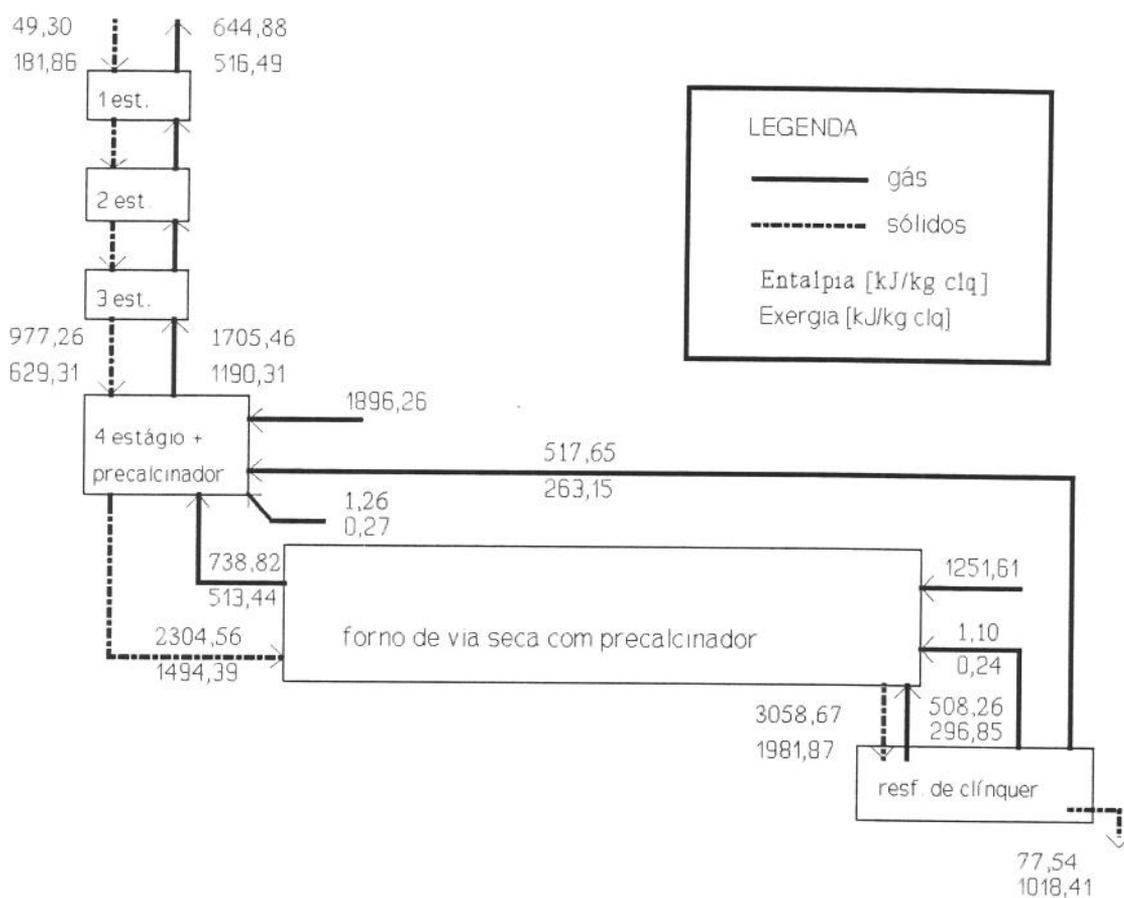


Figura 5.11 - Resultados do cálculo da exergia e entalpia para a instalação de via seca com forno rotativo, precalcinador e preaquecedor de 4 estágios.

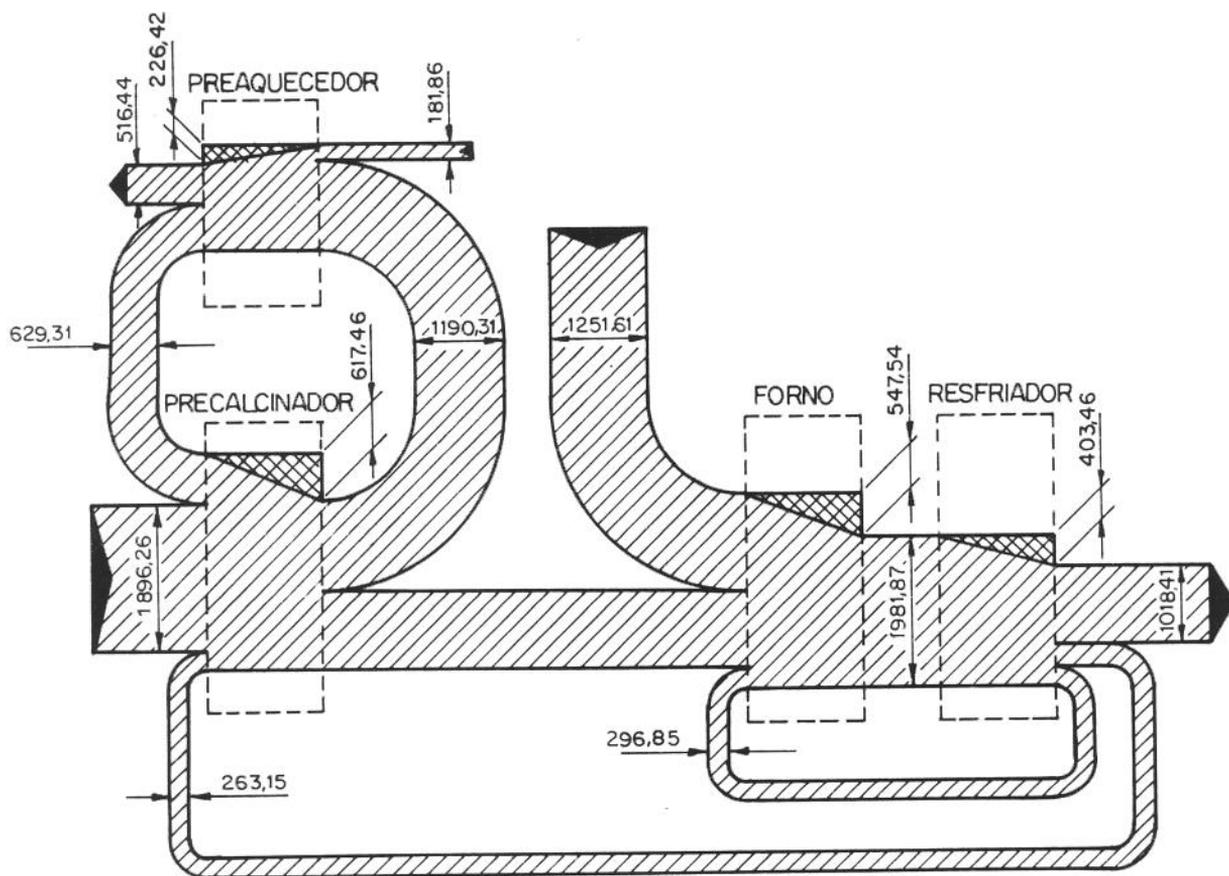


Figura 5.12 - Diagrama de Grassmann para o forno dotado de precalcinator e preaquecedor de 4 estágios.

5.8 - COMPARAÇÃO DE RESULTADOS E DISCUSSÃO

Com base nos resultados obtidos para a eficiência de 1ª Lei, nos quatro processos apresentados resumidamente na Tabela 5.22, pode-se fazer uma análise comparativa entre os mesmos.

Tabela 5.22 - Resultados Obtidos para a Eficiência de 1ª Lei (η_{1L}) para os Quatro Processos Analisados.

VOLUME DE CONTROLE	Forno de Via Úmida	Forno Lepol	Forno c/ Preaquecedor	Forno c/ Precalcinador
Preaquecedor de Ciclones (Estágios de 1 a 3)	--	--	0,856	0,909
4º Estágios + (Precalcinador)	---	--	0,870	0,875
Preaquecedor de Grelhas	--	0,752	--	--
Forno Rotativo	0,508	0,622	0,616	0,738
4º Est. + Precalc. + Forno	--	--	0,676	0,842
Resfriador de Clínquer	0,856	0,870	0,919	0,786
Eficiência Global	0,283	0,482	0,576	0,669

A princípio, pode-se verificar que as maiores perdas de calor ocorrem no forno de via úmida. Isto se deve, em grande parte, ao fato de todas as reações de formação do clínquer ocorrerem no interior do forno rotativo, bem como a evaporação da água contida na pasta. Isto faz com que, o forno tenha uma relação comprimento/diâmetro alta, e por conseqüência maiores perdas de calor pelo casco. Além disto, os gases que deixam o sistema, após a passagem pelo precipitador eletrostático, são lançados na atmosfera sem nenhum aproveitamento de seu calor residual. Tais fatos levam o forno de via úmida a apresentar baixos valores de eficiência, tanto pela análise ao nível da Primeira Lei, quanto da Segunda.

No caso da análise pela Eficiência Racional, verifica-se que a geração de irreversibilidades é muito grande, tanto pelos fatos já citados no parágrafo anterior, mas também na

combustão, transferência de calor dos gases para os sólidos com grande diferencial de temperaturas, e as reações químicas. O valor da $\psi = 0.273$ para o forno rotativo, reafirma estas conclusões. No cálculo da eficiência global, o subsistema que contribui para os baixos valores encontrados é também o forno rotativo. Isto indica, conforme será analisado mais à frente, que a subdivisão do processo em etapas, que possam ocorrer externamente ao forno, contribui para uma melhoria da eficiência do global do mesmo (Silva and Nebra, 1994a), (Silva e Nebra, 1994b).

O forno Lepol, idealizado para diminuir as perdas de calor ocasionadas com a alta umidade da pasta, e também para aproveitar melhor os gases de exaustão do forno, com base nos resultados apresentados nas Tabelas 5.22 e 5.23, verifica-se maior eficiência deste sistema se comparado ao forno de via úmida. Pela eficiência de Primeira Lei, verifica-se o alto grau de recuperação do calor residual dos gases de exaustão do forno no preaquecedor de grelhas e uma melhoria da eficiência do forno rotativo.

Tabela 5.23 - Resultados Obtidos para a Eficiência de 2ª Lei (ψ) para os Quatro Processos Analisados.

VOLUME DE CONTROLE	Forno de Via Úmida	Forno Lepol	Forno c/ Preaquecedor	Forno c/ Precalcinador
Preaquecedor de Ciclones (Estágios de 1 a 3)	--	--	0,677	0,664
4º Estágios + (Precalcinador)	--	--	0,770	0,583
Preaquecedor de Grelhas	--	0,715	--	--
Forno Rotativo	0,273	0,284	0,321	0,471
4º Est. + Precalc. + Forno	--	--	0,397	0,365
Resfriador de Clínquer	0,568	0,581	0,727	0,581
Eficiência Global	0.155	0,244	0,267	0.318

Analisado segundo a eficiência de Segunda Lei (ψ), verifica-se que o forno Lepol apresenta um eficiência maior em cerca de 1 ponto percentual em relação à eficiência do forno de via úmida. Entretanto, a alta Eficiência Racional do preaquecedor de grelhas, contribui para um aumento significativo de sua eficiência global. Este fato se justifica pelo alto grau de calcinação alcançado pelo cru (de 49%) na saída do preaquecedor

de grelhas, mostrando os efeitos da subdivisão do processo de produção em etapas.

No caso do forno com preaquecedor de ciclones, existe um ganho de eficiência muito grande em relação ao processo de via úmida, e pequeno em relação ao processo com forno Lepol. O fato do processo de via seca com forno dotado de preaquecedor de ciclones, exigir uma umidade do cru inferior a 1%, leva a uma diminuição do consumo de calor e, conseqüentemente, eleva o rendimento global do sistema.

O alto grau de recuperação do calor residual dos gases de exaustão do forno rotativo nos preaquecedores, permitindo o aquecimento do cru até a temperatura de início da calcinação do CaCO_3 , faz com que se obtenham eficiências de Primeira Lei acima de 80% nos preaquecedores e percentuais razoáveis de calcinação do cru, conforme apresentado na Tabela 5.22. Em relação ao forno de via úmida, este processo possui o dobro da eficiência.

No forno com preaquecedor de ciclones, o aumento da Eficiência Racional do sistema deve-se à calcinação parcial do cru no 4º estágio da torre, e a uma maior eficiência do resfriador de clínquer. No valor de $\psi=0,677$ encontrado para os primeiros 3 estágios do preaquecedor, está embutida a exergia contida nos gases, que deixam o sistema de preaquecimento, cujo calor é aproveitado na secagem das matérias-primas.

O subsistema composto pelo 4º estágio e o forno rotativo, no qual ocorrem as principais reações do processo, apresenta uma eficiência racional $\psi=0,397$. Comparando-se este valor aos encontrados em três trabalhos de Silva e Nebra (1992), (1993a) e (1993c), onde os cálculos foram feitos considerando-se os óxidos puros ao longo de todo o processo, pode-se concluir que: a diferença entre os resultados, de aproximadamente 20 pontos percentuais, em níveis muito próximos para os fluxos de massa e temperaturas, representa a destruição de exergia nas reações de formação do clínquer, em relação à exergia transferida neste subsistema.

Analisando o forno com sistema de precalcinação, no qual cerca de 60% do calor necessário ao processo, oriundo da queima de combustível, são fornecidos no precalcificador, verifica-se que o mesmo apresenta a maior eficiência térmica entre os quatro processos. Convém lembrar que a queima de combustível no precalcificador ocorre em temperaturas mais baixas do que aquelas verificadas no forno (entre 900 e 1200°C), e que existe uma intensa troca de calor dos gases com os sólidos em suspensão, o que contribui para uma diminuição da geração de irreversibilidade na etapa de calcinação (Silva e Nebra, 1994a), (Silva e Nebra, 1994b).

Ocorrendo a maior parte da reação de calcinação no precalcinador, externamente ao forno rotativo, este por ser mais curto, apresenta um aumento em sua Eficiência Racional (ψ), em relação aos fornos rotativos dos demais processos. Verifica-se pela Tabela 5.23, que o subsistema constituído pelo forno continua sendo a parte do processo, onde ocorrem as maiores irreversibilidades, seguido do subsistema constituído pelo precalcinador e o quarto estágio.

A partir de uma simulação do processo com forno rotativo dotado de preaquecedor e também do forno com precalcinador e preaquecedor, operando com o mesmo carvão mineral ($P_{ci} = 25.392$ kJ/kg e 24,9% de cinzas) utilizado pelo processo de via úmida analisado no item 5.4 deste Capítulo, chegou-se aos seguintes resultados apresentados na Tabela 5.24.

Tabela 5.24 - Eficiência Racional para o Processo de Forno com Preaquecedor e Forno com Precalcinador e Preaquecedor, Operando com Carvão Mineral de $P_{ci} = 25.392$ kJ/kg e teor de cinzas de 24,9%.

Eficiência Racional do Volume de Controle	Forno Rotativo com Preaq. de 4 Estágios	Forno Rotativo com Precalc. e Preaquecedor
Preaquecedor (3 estágios)	$\psi = 0,707$	$\psi = 0,802$
4º Est. + Precalc. + Forno	$\psi = 0,422$	$\psi = 0,472$
Resfriador de Clínquer	$\psi = 0,652$	$\psi = 0,684$
Eficiência Global	$\psi = 0,288$	$\psi = 0,329$

O maior teor de cinzas do carvão mineral leva a uma redução da quantidade de cru introduzida no sistema, a fim de obter-se um clínquer com características idênticas às anteriores. Isto leva a um aumento da eficiência global do sistema, em função do aproveitamento maior dos gases de exaustão do forno no preaquecimento do cru, e também do ar de resfriamento como ar de combustão.

O processo com forno rotativo dotado de preaquecedor de ciclones, quando utilizando um combustível de maior teor de cinzas, apresenta uma maior Eficiência Racional, o mesmo ocorrendo com o forno dotado com precalcinador, alcançando-se neste caso níveis maiores. Com esta análise, constata-se que os fornos de via seca são os mais apropriados para o uso de combustíveis com maior teor de cinzas, conforme discutido anteriormente no Capítulo 4.

Capítulo 6

ANÁLISE TERMOECONÔMICA DOS PROCESSOS DE PRODUÇÃO DE CIMENTO

Este Capítulo analisa os processos de produção de cimento, com base na teoria termoeconômica desenvolvida por Valero et al. (1986), (1987), (1993), (1994). A análise foi feita a partir dos dados de fluxos de exergia, obtidos na análise exérgica do Capítulo 5, assim como pelos dados de consumo específico de energia elétrica, verificados em todas as etapas de produção de cimento, desde a preparação das matérias-primas, até a moagem final. Com esse método é possível obter a quantidade de exergia necessária à produção unitária de clínquer ou de cimento, bem como de suas etapas intermediárias. Se conhecidos os custos monetários envolvidos no processo, também é possível obter os custos unitários de produção. Desse modo, são calculados os custos exérgicos e custos exergoeconômicos, envolvidos nos quatro processos de produção de cimento.

6.1 - TEORIA TERMOECONÔMICA

Um processo industrial produtivo pode ser considerado como um sistema formado de várias unidades (equipamentos e máquinas), relacionadas entre si, através de fluxos de materiais, energia ou informações trocadas. A produção de cimento em uma fábrica de ciclo completo pode ser também considerada como um sistema, a qual se dá através de uma série de etapas, que são: a extração das matérias-primas, a preparação das mesmas, a moagem do cru ou da pasta, homogeneização, fabricação do clínquer a partir da queima do cru ou pasta em forno, armazenamento do clínquer e, finalmente, a moagem do cimento. Todas estas etapas desempenham funções próprias, permitindo uma análise particular de sua função dentro do processo global de produção.

A exergia como uma função de estado (uma vez definidas as condições ambientais) reflete a quantidade mínima de trabalho dispendido para se obter um produto a partir do

ambiente de referência. Assim, pode-se dizer que a exergia é independente do processo utilizado para a fabricação de um produto e representa um "custo mínimo" (em termos energéticos) necessário para produzi-lo. Como todos os processos reais são irreversíveis, verificando-se destruição ou perdas de exergia, ter-se-á sempre que a exergia necessária para obter um produto funcional, denominada aqui de "Custo Exergético" (B^*), será função do processo utilizado, incorporando as perdas exergéticas do processo, e qualquer que seja este, o custo exergético será sempre maior que a exergia (Lozano and Valero, 1987). Assim:

Custo Exergético > Exergia

Desse modo, a otimização energética do processo deve caminhar no sentido de maximizar o valor da eficiência exergética " η " e de minimizar o valor do custo exergético unitário " k ", cujas definições são apresentadas a seguir:

$$\eta_B = \frac{\text{Exergia}}{\text{Custo Exergético}} \quad (6.1)$$

$$k = \frac{\text{Custo Exergético}}{\text{Exergia}} \quad (6.2)$$

Para o cálculo dos Custos Exergéticos (B^*) em um sistema é necessário, inicialmente, definir os fluxos de calor, trabalho ou matéria, nos volumes de controle, representados por fluxos de materiais sólidos, gases ou energia, definindo aqueles que atuam como fontes de exergia (ou combustíveis), denominados de "FUEL" (F), necessários à fabricação de um determinado "PRODUTO" (P) pelo sistema. Assim, a exergia contida em um produto obtido num sistema analisado, será dada por:

$$\text{PRODUTO (P)} = \text{FUEL (F)} - \text{PERDAS (L)} - \text{DESTRUIÇÃO (D)} \quad (6.3)$$

A eficiência exergética global (η_B) do processo no sistema pode ser calculada pelas

seguintes relações:

$$\eta_B = \frac{\text{PRODUTO (P)}}{\text{FUEL (F)}} \quad (6.4)$$

ou; de (6.3):

$$\eta_B = 1 - \frac{\text{PERDAS (L)} + \text{DESTRUIÇÃO (D)}}{\text{FUEL (F)}} \quad (6.5)$$

A inversa da eficiência exergética representa o consumo de exergia requerido por uma instalação para a obtenção de um produto, representado pelo custo exergético unitário (k), o qual pode ser calculado pela relação entre:

$$k = \frac{1}{\eta_B} = \frac{\text{FUEL (F)}}{\text{PRODUTO (P)}} \quad (6.6)$$

$$k = 1 + \frac{\text{PERDAS (L)} + \text{DESTRUIÇÃO (D)}}{\text{PRODUTO (P)}} \quad (6.7)$$

No processo de produção de cimento são considerados como FUEL: a exergia sob a forma de energia elétrica fornecida para o acionamento de motores de máquinas diversas, ventiladores, exaustores, transportadores, moinhos, britadores, etc.; a exergia fornecida pela queima de combustíveis nos queimadores dos fornos, sejam combustíveis queimados no forno rotativo ou no precalcinador; ar aquecido utilizado como ar de combustão primário, secundário ou terciário, cujo aquecimento se dá no processo de resfriamento do clínquer. No resfriador, a exergia contida no clínquer é considerada FUEL, por ser a fonte de energia para o aquecimento do ar de combustão.

As matérias-primas utilizadas na fabricação do cru ou da pasta, nos processos de secagem e aquecimento, são consideradas como PRODUTOS, bem como o clínquer na saída do forno, na entrada e saída do processo de armazenamento do clínquer e na moagem do cimento. A exceção nesta consideração é o resfriador de clínquer, como foi dito acima.

Os gases quentes que são emitidos através da chaminé do forno para a atmosfera sem

nenhum aproveitamento, são considerados como PERDAS, e no cálculo do Custo Exergético o seu valor é considerado nulo. Igualmente o mesmo ocorre com as perdas de calor para o ambiente, pela transferência de calor através do revestimento de refratários do forno, paredes do resfriador de clínquer, preaquecedores e precalcinadores.

6.1.1 - MATRIZ DE INCIDÊNCIA E DEFINIÇÃO DE F, P E L

Para se realizar a análise termodinâmica de uma planta ou de um processo, esta deverá definir-se previamente como um conjunto de equipamentos ou subsistemas, de tal forma que todos eles constituam a planta como um todo, e de outro conjunto de fluxos de matéria, calor e trabalho, através dos quais estes se relacionam entre si e com o entorno da planta. Deste modo pode-se dizer que:

$$\text{Sistema Energético} = \text{Subsistemas ou Equipamentos} \\ + \text{ Fluxos de Matérias e/ou Energia}$$

A relação entre os fluxos e subsistemas se estabelece mediante a Matriz de Incidência A (n,m), na qual n representa o número de subsistemas e m o número de fluxos (Valero et al., 1987). A Figura 6.1 apresenta um exemplo de um sistema energético genérico, com os respectivos subsistemas e fluxos correspondentes.

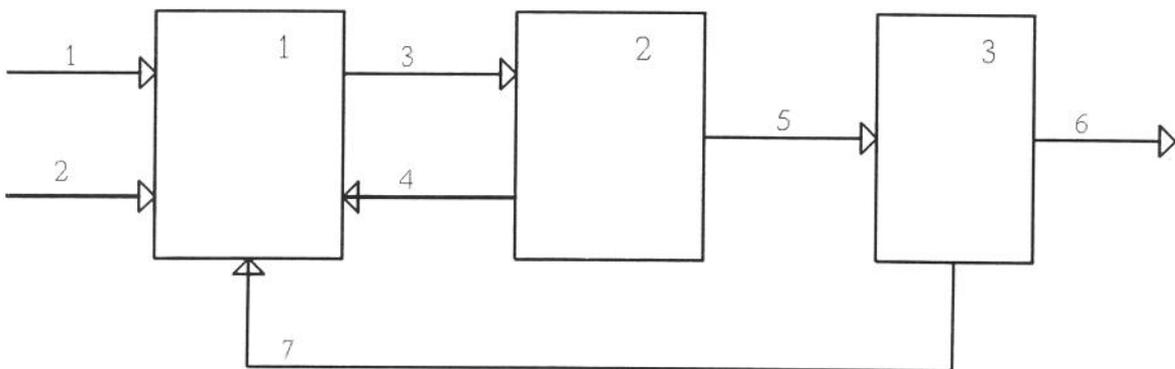


Figura 6.1 - Esquema de um sistema energético genérico.

A Tabela 6.1 representa a matriz do sistema energético genérico, na qual os elementos da matriz a_{ij} tomam o valor de +1 se o fluxo j entra no subsistema i , e de -1, se o abandona, sendo 0, se não existe relação física entre eles. Desta forma, fica caracterizada a estrutura física da planta.

Tabela 6.1 - Matriz de Incidência do Sistema Genérico Apresentado.

Fluxos		1	2	3	4	5	6	7
Subsistema	1	1	1	-1	1	0	0	1
	2	0	0	1	-1	-1	0	0
	3	0	0	0	0	1	-1	-1
SISTEMA		1	1	0	0	0	-1	0

A estrutura produtiva do Sistema apresentado na Fig. 6.1 é apresentado na Tabela 6.2, onde são identificados os fluxos de FUEL e de PRODUTO.

Tabela 6.2 - Estrutura Produtiva de um Sistema Genérico

i	SUBSISTEMA	FUEL (F)	PRODUTO (P)
1	1	1 + 2 + 7	3 - 4
2	2	3 - 4	5
3	3	5	6 + 7
	SISTEMA	1 + 2	6

Em caso de funcionamento do regime permanente, os balanços de matéria, energia e exergia são dados por: $A \times M = 0$, $A \times E = 0$ e $A \times B = D$, onde M , E e B são vetores coluna de dimensão (m) , cujos elementos correspondem, respetivamente, à massa, energia e exergia dos fluxos. Quando o elemento j dos vetores M , E , e B corresponde a um

fluxo de massa: M_j - representa a massa; E_j - representa a energia ($h_j - h_{j,o}$); B_j - a exergia ($h_j - T_o \cdot s_j$). Se o elemento j corresponde a um fluxo de calor ou trabalho, então: $M_j = 0$, E_j é Q_j ou W_j e B_j é $Q_j(1 - T_o/T_j)$ ou W_j . O elemento D_i do vetor D de dimensão (n) representa a exergia destruída no equipamento i , sendo a causa das irreversibilidades internas (Lozano and Valero, 1988).

Em forma matricial, a definição F-P-L do conjunto de equipamentos deverá cumprir a condição:

$$F - P - L = D$$

e como $A \times B = D$, as novas matrizes, A_F , A_P e A_L , podem ser definidas como apresentado a seguir, onde:

$$A_F \times B = F$$

$$A_P \times B = P$$

$$A_L \times B = L$$

e devem satisfazer necessariamente a igualdade: $A = A_F - A_P - A_L$

Em todas as condições de operação deve-se garantir que:

$$P \geq 0 \quad F \geq 0 \quad L \geq 0 \quad P \leq F \quad 0 \leq \eta_B \leq 1$$

6.1.2 - REGRA DE ATRIBUIÇÃO DE CUSTOS

Valero et al. (1986), (1987), formularam um procedimento para atribuição de custos, baseado unicamente na termodinâmica. As bases de seu método são transcritas a seguir:

- O custo exergético de um fluxo (B^*), Fuel (F^*) ou Produto (P^*), é a quantidade real de exergia que tem sido necessária para produzi-lo.

- Uma análise detalhada da natureza do processo e a definição de F-P-L permite resolver o problema de atribuição de custos.

- O custo exergético dos fluxos de entrada em um equipamento deve ser repercutido nos fluxos úteis que deixam o mesmo.

Desta forma, Valero definiu algumas proposições básicas para o problema de atribuição de custos, são elas:

PROPOSIÇÃO 1: O custo exergético é uma propriedade conservativa e portanto,

$$\Sigma B^* = 0$$

PROPOSIÇÃO 2: Para as componentes múltiplas do combustível total de um subsistema, o custo exergético unitário dos fluxos de saída deve ser igual ao dos fluxos de entrada.

PROPOSIÇÃO 3: Se um subsistema tem um produto total formado por vários componentes, então todas elas terão o mesmo custo exergético.

PROPOSIÇÃO 4: Se uma componente do produto tiver vários fluxos de saída, a todos eles se atribuirá o mesmo custo exergético unitário.

PROPOSIÇÃO 5: Na ausência de uma atribuição externa aos fluxos de perdas do sistema, deve-se atribuir-lhes um custo exergético nulo, uma vez que não tem utilidade posterior.

PROPOSIÇÃO 6: Na ausência de um valor externo, o custo exergético dos fluxos de entrada ao sistema é igual a sua exergia. Se o fluxo j que entra em qualquer um dos subsistemas, externo à fronteira definida para o sistema, ou seja proveniente do entorno, ou de outro subsistema, então: $B_j^ = B_j$.*

Considerando um sistema constituído de vários subsistemas, o balanço de custos exergéticos, baseado na Proposição 1, dos (n) subsistemas que o constituem corresponderá ao sistema de equações:

$$A \times B^* = 0$$

Uma vez que o número de fluxos (m) é sempre maior que o número de subsistemas

(n), a matriz **A** necessitará de (m-n) equações para a resolução do problema de atribuição de custos exergéticos a todos os fluxos. Deve então ser determinada uma matriz $\alpha(m-n,m)$ e um vetor coluna $\omega(m-n)$ que satisfaça a:

$$\alpha \times B^* = \omega$$

Assim, o sistema de equações necessário ao cálculo dos custos exergéticos será dado por:

$$\begin{bmatrix} \mathbf{A} \\ \dots \\ \alpha \end{bmatrix} \times \mathbf{B}^* = \begin{bmatrix} \mathbf{0} \\ \dots \\ \omega \end{bmatrix}$$

A matriz α e o vetor coluna ω são determinados segundo as regras de atribuição de custos antes mencionadas.

Definindo:

$$\mathbf{A} = \begin{bmatrix} \mathbf{A} \\ \dots \\ \alpha \end{bmatrix} \quad \mathbf{Y} = \begin{bmatrix} -\mathbf{Y}^* \\ \dots \\ \omega \end{bmatrix}$$

Fazendo $\mathbf{Y}^* = 0$, o sistema pode ser escrito de uma forma mais compacta em que:

$$\mathbf{A} \times \mathbf{B}^* = \mathbf{Y}^*$$

Com isto, a matriz será agora de dimensões (m,m), tendo, portanto, uma solução única.

Sendo conhecidos os valores das exergias dos m fluxos, a resolução do sistema dependerá da atribuição externa de valores ao vetor coluna \mathbf{Y}^* , para que os custos exergéticos dos fluxos do sistema possam ser conhecidos.

NOTA: Alguns subsistemas ou equipamentos se caracterizam pela ausência de um produto mensurável em termos de exergia. Neste trabalho, encontramos alguns desses subsistemas, representados em uma fábrica de cimento pelo processo de moagem, uma vez que a mudança de granulometria dos materiais, apesar de exigir o aporte de grande quantidade de energia, ainda não tem uma forma de quantificá-la em termos da exergia do material pelos métodos tradicionais. No decorrer das análises termoeconômicas de cada tipo de processo, este assunto será discutido novamente.

Outros valores podem ser calculados a partir da obtenção dos custos exergéticos para um dado sistema, os quais são listados abaixo (Valero et al., 1993):

- custo exergético unitário, dado por:

$$K_i^* = \frac{B_i^*}{B_i} \quad (6.8)$$

- irreversibilidade do subsistema:

$$I_i = F_i - P_i \quad (6.9)$$

- porcentagem de irreversibilidade gerada no subsistema em relação ao total de FUEL introduzido no sistema global:

$$\delta = \frac{I_i}{F_T} \quad (6.10)$$

- custo exergético unitário do FUEL:

$$K_{F_i}^* = \frac{F_i^*}{F_i} \quad (6.11)$$

- custo exergético unitário do PRODUTO:

$$K_{P_i}^* = \frac{P_i^*}{P_i} \quad (6.12)$$

6.1.3 - CUSTOS EXERGOECONÔMICOS

O cálculo dos custos monetários de um sistema ou planta industrial envolvidos no processo de produção possui grande importância, principalmente, quando estes custos podem ser calculados nos vários subsistemas ou equipamentos que constituem o sistema ou planta industrial.

Com base na mesma teoria anteriormente discutida, pode-se definir ainda um outro custo, chamado de custo exergoeconômico (Π), que representa a soma das contribuições de diversos fluxos de exergia (B) na constituição do custo monetário de um dado produto. Assim, o custo exergético (B^*) representa a quantidade de exergia gasta para produzir um determinado produto, e o custo exergoeconômico, os custos monetários originados no processo produtivo, associando na sua obtenção, não apenas o custo de energéticos, como também de capital, operação, manutenção, etc.

Conforme a teoria de Valero et al. (1986), a matriz $A(m,m)$ definida previamente para o cálculo dos custos exergéticos (B^*), multiplicada pelo vetor coluna Π , que representa os custos exergoeconômicos a serem calculados, será igual ao vetor coluna Z , que contém as atribuições econômicas externas para os fluxos de matéria, calor ou trabalho do sistema analisado. Assim:

$$A \times \Pi = Z$$

cujas incógnitas, Π_j , são os custos exergoeconômicos dos m fluxos.

$$Z = \begin{bmatrix} -Z \\ \dots \\ \omega_z \end{bmatrix}$$

O vetor ω_z é a atribuição externa de valores econômicos aos fluxos de entrada do sistema ou daquelas saídas que não formam o produto total. Já o vetor $-Z$ engloba os custos de capital, manutenção, amortizações, pessoal, etc.

6.2 - CÁLCULO DO CONSUMO DE ENERGIA ELÉTRICA NOS PROCESSOS

Cada tipo de processo de produção de cimento possui peculiaridades próprias, que os levam a terem diferentes consumos de energia elétrica e térmica. Do mesmo modo, as matérias-primas no momento da dosagem das mesmas na entrada da moagem do cru ou da pasta, carrega consigo uma exergia embutida ou um custo exergético, bem como um custo exergoeconômico, originários no transporte e preparação prévia destas, principalmente do calcário e da argila.

A fim de evidenciar estas diferenças, procurou-se obter os valores médios em termos de consumo de energia elétrica para as várias etapas de produção do cimento, em termos de [kWh/kg de clínquer], a partir de dados fornecidos diretamente por alguns produtores nacionais de cimento, fornecedores de equipamentos, dados de catálogo, e dados de operação encontrados em algumas referências (Duda, 1977), (Corraleno, 1982), (Kreisberg and Schonbach, 1984), (Kobayashi et al., 1980), (Mainar y Aguilar, 1991), (Scheuer and Ellerbrock, 1992). Nos valores médios calculados que são apresentados na Tabela 6.3, não se levou em conta a dureza ou a composição química dos compostos a partir da etapa de moagem das matérias-primas, considerando apenas a capacidade nominal de produção dos equipamentos. Isto pode trazer algumas distorções aos resultados, visto que a composição química do clínquer e sua forma de queima pode levá-lo a uma dureza maior que a normal, exigindo maior consumo de energia na moagem. Por outro lado, a variação da granulometria de moagem do cru e principalmente do clínquer, pode acarretar grandes variação no consumo de energia elétrica. Segundo Weber (1963), a alteração da granulometria na moagem do clínquer, de 3.000 cm^2/g para 4.000 cm^2/g (superfície específica Blaine), acarreta um aumento da ordem de 48% no consumo específico de energia elétrica, dado em kWh/t de clínquer. Os valores apresentados na Tabela 6.3 para consumo na moagem de cimento levam em conta uma granulometria média de 3500 cm^2/g .

Tabela 6.3 - Valores Médios de Consumo de Energia Elétrica nas Várias Etapas de Fabricação do Cimento Portland Comum em [$\times 10^{-3}$ kWh/kg de clínquer].

ETAPAS OU EQUIPAMENTOS	FORNO LONGO VIA ÚMIDA	FORNO LEPOL	F. C/ PRAQUECEDOR DE CICLONES	FORNO COM PRAEQ. E PRE-CALCINADOR
Britagem primária e secundária de calcário,	4,171	4,171	4,171	4,171
Britagem de argila	1,020	1,020	1,020	1,020
Transporte de M. P.	1,943	1,943	1,943	1,943
Moinho de Cru ou Pasta	23,508	23,508	33,584	33,584
Homogeneização	1,601	3,358	4,800	4,800
Alimentação e exaustão do forno rotativo	7,139	18,797	17,852	17,700
Acionamento do forno	9,261	5,408	5,408	3,000
Acionam. do soprador de ar primário	1,763	1,063	1,103	0,964
Resfriador de clínquer	7,750	7,000	6,500	6,500
Transporte de clínquer	2,520	2,520	2,520	2,520
Moagem do clínquer	48,278	40,000	44,722	44,722
Secagem do carvão	9,000	5,426	5,629	4,915
Precip. eletrostático	1,200	0,750	0,650	0,650

Os dados apresentados na Tabela 6.3 levam ainda em conta, as diferenças relacionadas com o consumo de combustível dos vários processos, que acarretam as diferenças no consumo de energia elétrica no sistema de exaustão, resfriador de clínquer, acionamento dos sopradores de ar primário, preparação e secagem do carvão, e ainda no tratamento dos gases no precipitador eletrostático.

No Brasil, existem atualmente tarifas regionalizados para a energia elétrica, com pequenas diferenças entre os preços das concessionárias. As tarifas são divididas em 3 grandes grupos: Tarifa Convencional, Tarifa Horó-Sazonal Azul e Tarifa Horó-Sazonal Verde. O setor

cimenteiro compra energia elétrica dentro dos preços da Tarifa Hora-Sazonal Azul, sendo suas fábricas normalmente classificadas dentro dos Subgrupos A2 e A3, os preços relativos a estes Subgrupos de tarifas foram utilizados na análise exergoeconômica dos processos. Os valores expressos ainda em URV/MWh e posteriormente convertidos para R\$/MWh, para a região de concessão da Companhia Energética de Minas Gerais (CEMIG) escolhida para esta análise, e publicados no Diário Oficial da União em 29/04/94 foram transcritos para a Tabela 6.4.

Tabela 6.4 - Valores das Tarifas Hora-Sazonal Azul.

SEGMENTO HORÁRIO	Demanda (R\$/kW)			
	Ponta		Fora de Ponta	
Subgrupo				
A1 (230 kV ou mais)	5,51		1,15	
A2 (88 a 138 kV)	5,92		1,16	
A3 (69 kV)	7,95		2,17	
A3a (30 a 44 kV)	9,29		3,10	
A4 (2,3 a 25 kV)	9,63		3,21	
AS (Subterrâneo)	10,08		4,93	
SEGMENTO HORO-SAZONAL	Consumo (R\$/MWh)			
	Ponta		Fora de Ponta	
Subgrupo	Seca	Úmida	Seca	Úmida
A1 (230 kV ou mais)	31,38	27,45	22,20	18,87
A2 (88 a 138 kV)	33,25	31,02	23,82	21,85
A3 (69 kV)	37,67	33,40	25,95	22,40
A3a (30 a 44 kV)	60,92	56,39	28,98	25,61
A4 (2,3 a 25 kV)	63,17	58,46	30,04	26,54
AS (Subterrâneo)	66,11	61,18	31,43	27,78

Fonte: CEMIG (1994).

Para a análise exergoeconômica foram utilizados os valores apresentados para o Subgrupo A2, uma vez que o consumo intensivo de energia no processo de produção faz com que as concessionárias de energia forneçam a energia elétrica numa tensão mais alta para as fábricas de cimento. Assim, levando-se em conta os preços de operação no horário sazonal

fora de ponta, na ponta, e no período úmido e seco; para uma fábrica operando totalmente, para uma operação apenas do forno e seus equipamentos auxiliares, na ponta, tanto para o período úmido e seco, realizou-se um levantamento de custos para uma análise global, comparando-se os custos obtidos nas diferentes tarifas.

6.3 - ANÁLISE TERMOECONÔMICA DO PROCESSO DE VIA ÚMIDA

O processo de via úmida possui um maior consumo específico de energia térmica, porém em alguns equipamentos o consumo específico de energia elétrica é menor que nos outros processos. Entretanto, custos de manutenção, os quais não serão objeto de discussão neste trabalho, podem nivelar os custos de produção. Por exemplo, segundo Duda (1977) o consumo de energia elétrica na moagem do processo por via úmida é 30% menor em relação ao processo de via seca, considerada a mesma granulometria final. Entretanto, esta vantagem é anulada pelo menor desgaste dos corpos moedores e placas de desgaste do moinho de via seca, que representa somente 30 a 40% do correspondente ao caso de via úmida. Esta análise se prenderá apenas à análise dos custos no consumo de energia na produção do clínquer e do cimento, não levando em conta outros custos do processo produtivo.

A fim de realizar uma primeira análise termoeconômica deste processo, uma fábrica de cimento teve suas diversas seções e equipamentos agrupados de tal forma que o processo produtivo ficou dividido em 4 (quatro) grandes subsistemas, a saber: 1) preparação das matérias-primas, moagem e homogeneização da pasta; 2) forno rotativo de via úmida; 3) resfriador de clínquer; 4) armazenamento, transporte e moagem do cimento.

A Figura 6.2 apresenta um esquema com a estrutura física da fábrica de cimento que opera no processo de via úmida. A identificação dos vários fluxos envolvidos no processo é apresentada na Tabela 6.5, e a identificação da estrutura produtiva na Tabela 6.6, onde o fluxo de gases de exaustão do forno rotativo não é listado, por representar uma perda de custo exergético nulo. Cabe ainda salientar que o consumo de energia relativo ao acionamento do forno, e acionamento dos sopradores, exaustores e grelhas do resfriador de clínquer foram somados num único fluxo, o de número 7 da Figura 6.2 apresentada.

Com base nos dados apresentados no Capítulo 5, na análise exergética do processo

de via úmida, em que o carvão mineral utilizado possui $P_{ci} = 25.392$ [kJ/kg], considerou-se este combustível para a análise termoeconômica com um custo de R\$ 39,87/t, sendo apenas um referencial, visto os valores encontrados, não identificarem com precisão a sua composição química.

Tabela 6.5 - Descrição dos Fluxos no Processo de Produção de Cimento por Via Úmida.

FLUXOS	DESCRIÇÃO DOS FLUXOS
1	Entrada das matérias-primas (calcário, argila, areia e minério de ferro e água)
2	Energia elétrica - acionamento de motores e equipamentos das etapas de preparação, moagem e homogeneização da pasta
3	Entrada da pasta homogeneizada no forno rotativo
4	Energia elétrica - acionamento de motores e equipamentos do forno rotativo, exaustor do forno, e do resf. de clínquer
5	Entrada de combustível
6	Entrada do ar primário de combustão
7	Entrada do ar secundário de combustão
8	Saída do clínquer do forno rotativo
9	Saída do clínquer do resfriador de clínquer
10	Energia elétrica - acionamento de motores e equipamentos de transporte, armazenamento e moagem do cimento
11	Saída do cimento

Tabela 6.6 - Definição de FUEL, PRODUTO e PERDAS no Processo de Via Úmida.

i	SUBSISTEMA	FUEL (F)	PRODUTO (P)	PERDAS (L)
1	Prep., moagem e homogeneização da pasta	2	3-1	-
2	Forno rotativo de via úmida	4+5+6+7	8-3	-
3	Resfriador de clínquer	8-9	6+7	-
4	Armaz., transporte e moagem do cimento	10	11-9	-
	PLANTA	2+4+5+10	11-1	-

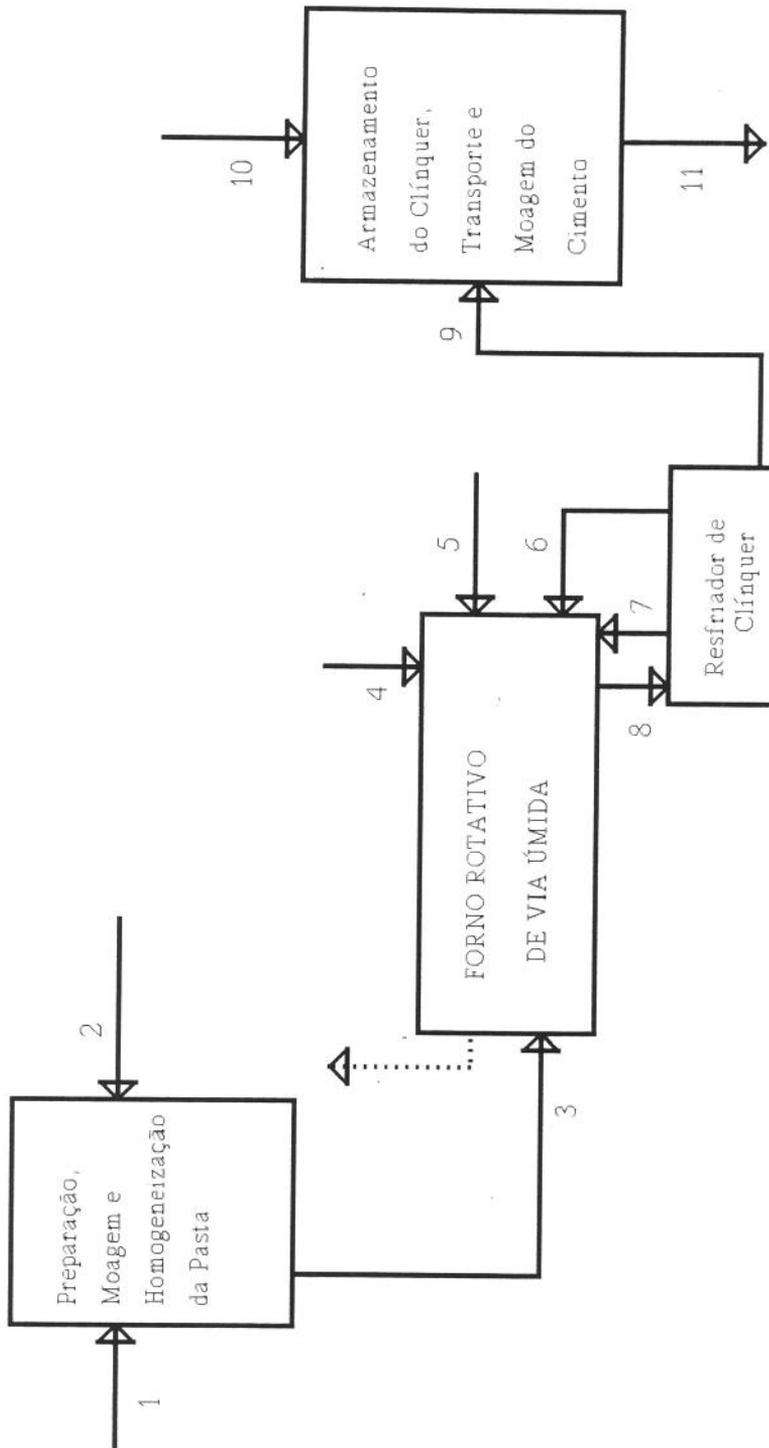


Figura 6.2 - Esquema da Estrutura Física de operação uma Fábrica de Cimento Portland de Via Úmida.

Foram feitas algumas suposições para análise desse sistema, uma vez que a moagem é um processo dissipativo, no qual é difícil quantificar a variação de exergia na mudança de granulometria dos materiais. Assim, fez-se a consideração de que haveria uma variação mínima no conteúdo de umidade entre a entrada e saída do sistema de moagem da pasta, dando um diferencial de exergia da ordem de 1 kJ/kg de clínquer. No caso da moagem do cimento, foi considerado que o clínquer no volume de controle relativo ao armazenamento, transporte e moagem do cimento, entrava neste numa temperatura de 25°C e saía a 60°C. Tal fato repercute no custo exergético unitário e no custo exergético unitário do FUEL, apresentando valores muito elevados.

Baseado nessas definições, foi obtida a matriz $[A_i]$ e o vetor coluna Y_1^* , os quais são apresentados no sistema à frente (6.13).

$$\begin{bmatrix}
 1 & 1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & -1 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & -1 & 1 & -1 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & -1 \\
 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -x_1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -x_2 & 0 & 0
 \end{bmatrix}
 \times
 \begin{bmatrix}
 B_1^* \\
 B_2^* \\
 B_3^* \\
 B_4^* \\
 B_5^* \\
 B_6^* \\
 B_7^* \\
 B_8^* \\
 B_9^* \\
 B_{10}^* \\
 B_{11}^*
 \end{bmatrix}
 =
 \begin{bmatrix}
 0 \\
 0 \\
 0 \\
 0 \\
 w_1 \\
 w_2 \\
 w_3 \\
 w_4 \\
 w_5 \\
 0 \\
 0
 \end{bmatrix}
 \quad (6.13)$$

As primeiras quatro linhas da matriz correspondem aos fluxos de entrada e saída de exergia dos volumes de controle. Da quinta à nona linha estão representados os fluxos correspondentes às entradas externas de exergia. As duas últimas linhas correspondem a

bifurcações de correntes no interior do sistema. Assim, os coeficientes da matriz $[A_1]$ definidos de acordo com as proposições de atribuições de custos do item 6.1.2, são:

$$\frac{B(6)^*}{B(6)} = \frac{B(7)^*}{B(7)} \quad -x_1 = -\frac{B(6)}{B(7)} \quad (6.14)$$

$$\frac{B(8)^*}{B(8)} = \frac{B(9)^*}{B(9)} \quad -x_2 = -\frac{B(8)}{B(9)} \quad (6.15)$$

O vetor coluna Y^*_1 , que representa os valores externos dados para os fluxos de entrada no processo de via úmida, tem os seguintes valores não nulos, representados pelos fluxos externos de matéria, energia elétrica e energia térmica (oriunda da queima de combustíveis), onde:

$$w_1 = B(1); w_2 = B(2); w_3 = B(4); w_4 = B(5); w_5 = B(10).$$

Substituindo os valores calculados para os fluxos de exergia nos vários pontos do sistema representado na Figura 6.2, no vetor coluna $[Y_1]$ e também nos coeficientes apresentados na Matriz $[A_1]$, resolvendo o sistema de equações através do método de inversão de matrizes (Wolfram, 1991), chegou-se aos valores apresentados na Tabela 6.7. Os valores para os custos exergéticos (B^*) encontrados na Tabela 6.7 foram calculados por:

$$A^{-1} \times Y^* = B^*$$

Os valores de eficiência e custo unitário apresentados na Tabela 6.8 foram calculados com base nas definições dos fluxos que correspondem a FUEL e PRODUTO, conforme descrito na Tabela 6.6. O rendimento exergético foi calculado segundo a Eq. 6.4, considerando os fluxos de Exergia (B) e o custo exergético unitário (k), conforme a Eq. 6.6.

Os demais valores foram calculados conforme definição apresentada pela Equações (6.8), (6.9), (6.10), (6.11) e (6.12).

Tabela 6.7 - Resultado do cálculo do valor dos fluxos de Exergia, Custo Exergético e Custo Exergético Unitário.

Ponto	Exergia (B) [kJ/kg clínquer]	Custo Exergético (B*) [kJ/kg clínquer]	$K^* = (B^*/B)$
1	131,74	131,74	1,000
2	116,03	116,03	1,000
3	132,74	247,82	1,867
4	130,01	130,01	1,000
5	5.756,00	5.756,00	1,000
6	4,43	47,98	10,832
7	452,69	4.903,22	10,831
8	1.830,03	11.084,00	6,057
9	1.012,63	6.133,78	6,057
10	182,87	182,87	1,000
11	1013,63	6.316,65	6,232

Tabela 6.8 - Resultados do Cálculo de Eficiências e Custos nos Subistema de Produção de Cimento por Via Úmida.

V.C.	FUEL (F) [kg/kg clq]	PRODUTO (P) [kg/kg clq]	IRREV. (I) [kJ/kg clq]	η_B	k	δ	K^*_{Fi}	K^*_{Pi}
1	116,03	1,00	115,03	0,009	116,03	0,019	1,0000	116,080
2	6.343,13	1.697,29	4.645,84	0,268	3,737	0,751	1,7085	6,385
3	817,40	457,12	360,28	0,559	1,788	0,058	6,0573	10,831
4	182,87	1,00	181,87	0,005	182,87	0,029	1,0000	182,87
5	6.184,91	881,89	5.303,02	0,143	7,013	0,857	1,0000	7,013

Verifica-se por estes resultados que a maior geração de irreversibilidades ocorre no forno rotativo, conforme já discutido no Capítulo anterior, correspondendo a 75,1% de destruição da exergia fornecida ao processo como um todo.

Considerando o custo de R\$ 39,87/t de carvão mineral (Ribeiro, 1994), (AAE, 1994), e as tarifas de energia elétrica apresentadas na Tabela 6.4, para os Subgrupos A2 e A3, calcularam-se os custos de energéticos para a produção de cimento pelo processo de via úmida, dados em (R\$/t), cujos resultados estão na Tabela 6.9.

NOTA: Os preços dos combustíveis utilizados neste trabalho referem-se aos preços de venda, sem os custos de ICMS, frete e outros impostos.

Tabela 6.9 - Custo Energéticos de Produção no Processo de Via Úmida [R\$/t de clínquer]

PERÍODO	HORO-SAZONAL	CUSTO [R\$/ton de clínquer]	
		A2	A3
Úmido	Fora de Ponta	11,64	11,71
Úmido	Ponta	12,73	13,02
Seco	Fora de Ponta	11,88	12,13
Seco	Ponta	13,00	13,53
Úmido	Apenas o Forno Operando na Ponta	11,97	12,10
Seco	Apenas o Forno Operando na Ponta	12,22	12,55

Com os valores apresentados na Tabela 6.9, é possível calcular as diferenças entre os custos de produção do cimento, para diferentes horários de operação total da fábrica ou da seção de queima apenas no horário de ponta. Por esses resultados, verifica-se um acréscimo no custo de 9,4%, entre a operação no período horo-sazonal de ponta e no fora de ponta.

6.4 - ANÁLISE TERMOECONÔMICA DO PROCESSO COM FORNO LEPOL

O Forno Lepol representa o processo de produção de cimento por via semi-seca.

Muitas fábricas operam no mundo com este processo, conforme visto anteriormente no Capítulo 3. Este forno não apresenta um consumo específico de calor maior do que instalações com fornos de via seca com preaquecedores de ciclones, e consome muito menos energia elétrica no processo. Entretanto, pesam sobre ele algumas desvantagens que são (Erhard and Scheuer, 1994):

- relativamente alto custo de montagem;
- altos custos operacionais;
- alta demanda na qualidade e uniformidade das matérias-primas;
- baixo potencial de calor residual para secagem e moagem, e
- limitação no uso de combustíveis de baixo poder calorífico.

Para a análise deste processo, o mesmo foi dividido em 5 (cinco) subsistemas, a saber: 1) etapa de preparação das matérias-primas, moagem da pasta, homogeneização e preparação dos nódulos; 2) preaquecedor de grelhas, com o exaustor do forno e o precipitador eletrostático; 3) forno rotativo, considerando também neste subsistema os equipamentos auxiliares de acionamento, exaustor do resfriador, soprador de ar primário, etc.; 4) resfriador de clínquer; 5) transporte, armazenamento e moagem do cimento.

A Figura 6.3 apresenta um esquema deste processo. Nota-se que no preaquecedor de grelhas é indicada uma saída de fluxo, para a qual não é definida nenhuma numeração. Isto foi feito por este fluxo representar os gases de exaustão do preaquecedor, que normalmente o deixam em temperaturas entre 120 e 150°C, de modo que sua exergia pode ser desprezada, e considerada como nula. Assim, o processo com forno Lepol, foi representado para esta análise como tendo apenas 14 fluxos, não sendo definidos fluxos correspondentes para as perdas diversas que ocorrem, através da transferência de calor pelo casco do forno rotativo, paredes do preaquecedor, paredes do resfriador de clínquer, bem como nos equipamentos de moagem e preparação do cru, armazenamento e moagem do cimento.

A descrição dos fluxos apresentados na Figura 6.3 são listados na Tabela 6.10, e a definição de FUEL, PRODUTO e PERDAS na Tabela 6.11. Os valores correspondentes à Exergia (B) dos vários fluxos são dados na Tabela 6.12.

Tabela 6.10 - Descrição dos Fluxos no Processo de Produção de Cimento em Forno Lepol.

FLUXOS	DESCRIÇÃO DOS FLUXOS
1	Entrada de matérias-primas (calcário, argila, areia, minério de ferro e água).
2	Energia elétrica - acionamento de motores e equipamentos das etapas de preparação, moagem e homogeneização da pasta, equipamentos de nodulização e diminuição da umidade.
3	Entrada dos nódulos no preaquecedor de grelhas do Forno Lepol.
4	Energia elétrica - acionamento das grelhas do preaquecedor, exaustor do forno e precipitador eletrostático, equipamentos de alimentação dos nódulos no preaquecedor.
5	Saída do gás de exaustão do forno rotativo e entrada no preaquecedor.
6	Entrada do cru parcialmente calcinado no forno rotativo.
7	Energia elétrica - acionamento do forno rotativo, dos exaustores e das grelhas do resfriador de clínquer.
8	Entrada de combustível no queimador do forno.
9	Entrada de ar primário no forno rotativo.
10	Entrada de ar secundário aquecido no forno rotativo.
11	Saída do clínquer do forno rotativo e entrada no resfriador.
12	Saída do clínquer do resfriador de clínquer.
13	Energia elétrica - acionamento de motores e equipamentos para transporte de clínquer e moagem do cimento.
14	Saída do Cimento

Tabela 6.11 - Definição de FUEL, PRODUTO e PERDAS no Processo com Forno Lepol.

i	SUBSISTEMA	FUEL (F)	PRODUTO (P)	PERDAS (L)
1	Prep., moagem e homog. da pasta	2	3-1	-
2	Preaquecedor de grelhas	4+5	6-3	-
3	Forno rotativo	7+8+9+10-5	11-6	-
4	Resfriador de clínquer	11-12	9+10	-
5	Armaz., transporte e moagem do cimento	13	14-12	-
	PLANTA	2+4+7+8+13	14-1	-

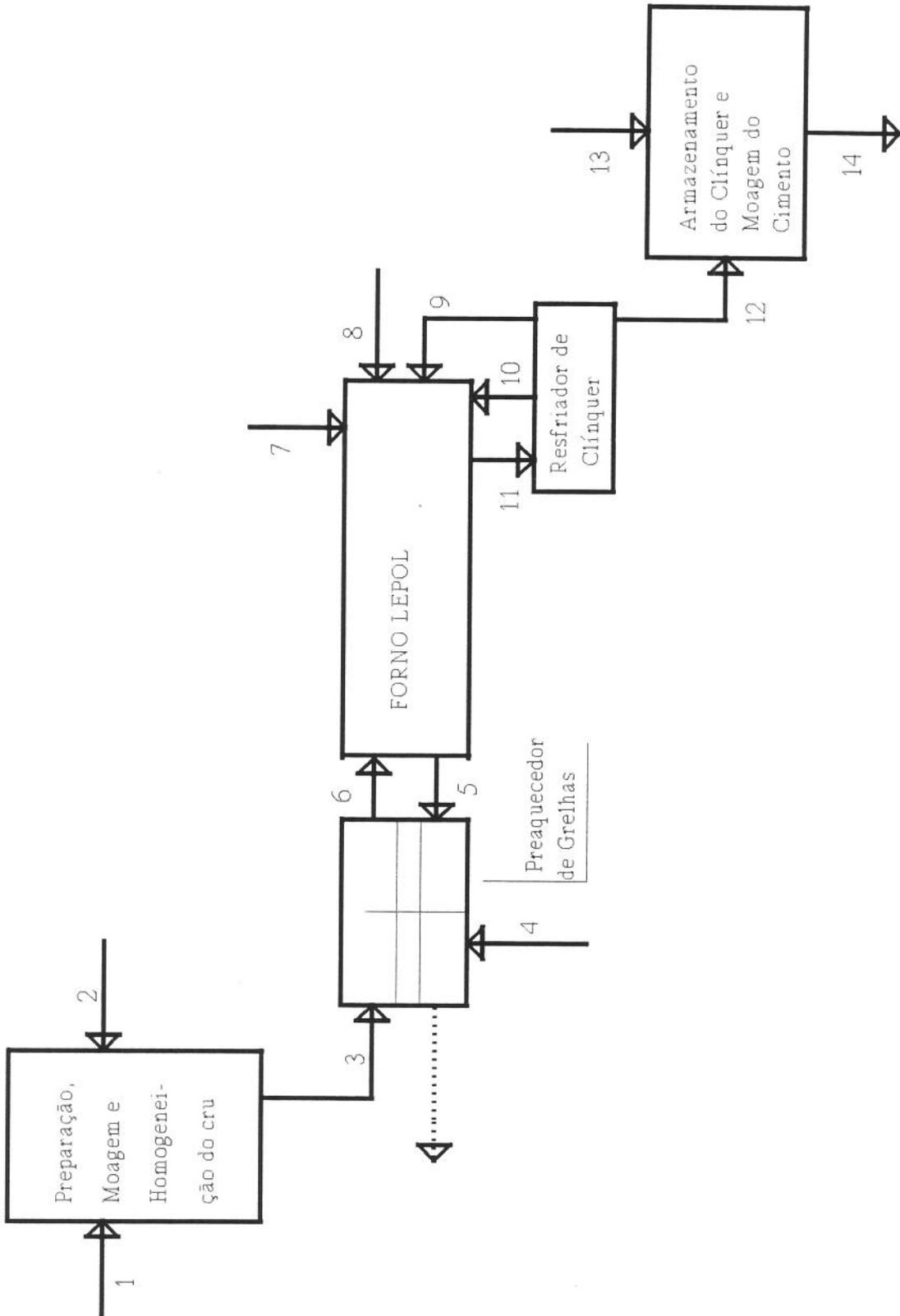


Figura 6.3 - Esquema representativo dos fluxos de Exergia numa fábrica de cimento com Forno Lepol.

A matriz de incidência $[A_2]$, e o vetor coluna Y_2^* , representativos do processo de produção em Forno Lepol, são apresentados no sistema abaixo (6.16).

$$\begin{bmatrix}
 1 & 1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 1 & 1 & 1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & -1 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & -1 & 1 & -1 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & -1 \\
 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & -x_1 & -x_1 & -x_1 & -x_1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -x_2 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -x_3 & 0 & 0
 \end{bmatrix}
 \times
 \begin{bmatrix}
 B_1^* \\
 B_2^* \\
 B_3^* \\
 B_4^* \\
 B_5^* \\
 B_6^* \\
 B_7^* \\
 B_8^* \\
 B_9^* \\
 B_{10}^* \\
 B_{11}^* \\
 B_{12}^* \\
 B_{13}^* \\
 B_{14}^*
 \end{bmatrix}
 =
 \begin{bmatrix}
 0 \\
 0 \\
 0 \\
 0 \\
 0 \\
 0 \\
 w_1 \\
 w_2 \\
 w_3 \\
 w_4 \\
 w_5 \\
 w_6 \\
 0 \\
 0 \\
 0
 \end{bmatrix}
 \tag{6.16}$$

onde, os coeficientes da matriz $[A_2]$ correspondem a:

$$\frac{B(5)^*}{B(5)} = \frac{B(7)^* + B(8)^* + B(9)^* + B(10)^*}{B(7) + B(8) + B(9) + B(10)}
 \tag{6.17}$$

$$-x_1 = - \frac{B(5)}{B(7) + B(8) + B(9) + B(10)}$$

$$\frac{B(9)^*}{B(9)} = \frac{B(10)^*}{B(10)} \quad -x_2 = - \frac{B(9)}{B(10)}
 \tag{6.18}$$

$$\frac{B(11)^*}{B(11)} = \frac{B(12)^*}{B(12)} \quad -x_3 = - \frac{B(11)}{B(12)}
 \tag{6.19}$$

O vetor coluna Y_2^* representativo dos valores externos dos fluxos de entrada no processo em Forno Lepol tem seus valores não nulos, representados pelos fluxos externos de matéria, energia elétrica e energia térmica, definidos como:

$$w_1 = B(1); w_2 = B(2); w_3 = B(4); w_4 = B(7); w_5 = B(8); w_6 = B(13).$$

Os resultados obtidos após a inversão da matriz A_2 e sua multiplicação pelo vetor coluna Y_2^* são apresentados na Tabela 6.12 e 6.13.

Tabela 6.12 - Resultados do cálculo do valor dos fluxos de Exergia, Custo Exergético e Custo Exergético Unitário.

Ponto	Exergia (B) [kJ/kg clínquer]	Custo Exergético (B*) [kJ/kg clínquer]	$K^* = (B^*/B)$
1	137,12	137,12	1,0000
2	122,40	122,40	1,0000
3	149,56	259,52	1,7352
4	70,37	70,37	1,0000
5	2.213,11	3.791,07	1,7130
6	1.289,26	4.120,95	3,1964
7	68,03	68,03	1,0000
8	3.470,19	3.470,19	1,0000
9	3,61	24,52	6,7836
10	493,18	3.349,20	6,7910
11	1.852,38	7.241,83	3,9095
12	989,42	3.868,11	3,9095
13	153,07	153,07	1,0000
14	990,93	4.021,18	4,0580

Tabela 6.13 - Resultados do Cálculo de Eficiências e Custos nos Subsistemas de Produção de Cimento em Forno Lepol.

V.C.	FUEL (F) [kg/kg clq]	PROD. (P) [kg/kg clq]	IRREV. (I) [kJ/kg clq]	η_B	k	δ	K_{Fi}^*	K_{Pi}^*
1	122,40	12,44	109,96	0,102	9,839	0,028	1,000	9,839
2	2.283,48	1.139,70	1.143,78	0,499	2,004	0,294	1,691	3,388
3	1.821,90	563,12	1.258,78	0,309	3,235	0,324	1,713	5,542
4	862,96	496,80	366,17	0,576	1,737	0,094	3,909	6,791
5	153,07	1,51	151,56	0,010	101,372	0,039	1,000	101,372
6	3.884,06	853,81	3030,25	0,220	4,549	0,780	1,000	4,549

Por estes resultados, verifica-se que a destruição de exergia nesse sistema é dividida entre o preaquecedor de grelhas e o forno rotativo, sendo que as irreversibilidades geradas correspondem respectivamente a 29,4% e 32,4% do total de exergia fornecida ao sistema.

Os custos de produção, obtidos pela substituição de w_i no vetor coluna pelos custos unitários monetários para a exergia, são apresentados na Tabela 6.14, de acordo com os diferentes custos de energia elétrica, para a classe de tarifa A2 e o custo da tonelada de carvão mineral de R\$ 43,72/t (Ribeiro, 1994),(AAE, 1994).

Tabela 6.14 - Custo Energéticos de Produção [R\$/t de clínquer]

PERÍODO	HORO-SAZONAL - Classe de Tarifa A2	CUSTO [R\$/t]
Úmido	Fora de Ponta	7,64
Úmido	Ponta	8,69
Seco	Fora de Ponta	7,87
Seco	Ponta	8,95
Úmido	Apenas o Forno Operando na Ponta	7,99
Seco	Apenas o Forno Operando na Ponta	8,23

Neste processo, o custo de produção pode variar em torno de 13,7% em função do custo diferenciado, para o período horo-sazonal de ponta e fora de ponta, tanto em relação ao período úmido como o seco. Verifica-se pela Tabela 6.14, que somente a operação do sistema de queima durante o período de ponta, acarreta um acréscimo no custo de produção de apenas 4,6%, em relação à operação no período horo-sazonal fora de ponta.

6.5 - ANÁLISE TERMOCÔNOMICA DO FORNO COM PREAQUECEDOR DE QUATRO ESTÁGIOS

O processo de via seca com forno dotado de preaquecedor de quatro estágios é um dos processos mais utilizados atualmente em todo o mundo, conforme visto no Capítulo 3. Devido suas vantagens operacionais, este processo pode utilizar combustíveis de maior teor de enxofre, sem alterar significativamente suas emissões de SO₂. Entretanto, a fim de permitir melhores condições de queima, o cru é moído numa granulometria normalmente 99% abaixo de 110 μm, o que leva a um aumento no consumo de energia elétrica na moagem de cru.

A fim de realizar uma análise termoeconômica deste processo, uma fábrica de cimento de ciclo completo teve suas diversas seções e equipamentos agrupados de tal forma, que o processo produtivo ficou dividido em 6 (seis) grandes subsistemas, constituídos por: 1) preparação das matérias-primas, moagem e homogeneização do cru; 2) preaquecedor, formado pelos 3 primeiros estágios da torre de ciclones e pelo sistema de alimentação de cru no primeiro estágio do preaquecedor; 3) quarto estágio da torre de ciclones; 4) forno rotativo de via seca e seu sistema de acionamento; 5) resfriador de grelhas; 6) armazenamento, transporte e moagem do cimento.

A Figura 6.4 apresenta um esquema com a estrutura física da fábrica de cimento que opera no processo de via seca, com forno dotado de preaquecedor de ciclones. A identificação dos vários fluxos envolvidos nesse processo é apresentada na Tabela 6.15 e, a identificação da estrutura produtiva, na Tabela 6.16.

Neste processo, os gases de exaustão do sistema de preaquecimento são aproveitados em cerca de 30% para a secagem das matérias-primas no sistema de moagem, sendo o restante emitido para a atmosfera, após passar pelo precipitador eletrostático. Deste modo, o fluxo de

exergia dos gases aproveitados é identificado na Figura 6.4 com o número 4, e pelo fluxo de exergia de número 5 os gases perdidos, de valor exergético nulo.

O consumo de energia elétrica relativo ao acionamento do forno rotativo, sopradores, exaustores e grelhas do resfriador de clínquer, foram somados em um único fluxo, o de número 11, da Figura 6.4. O fluxo de exergia de número 6 da mesma figura representa o consumo de energia elétrica do sistema de exaustão do preaquecedor, bem como do sistema de alimentação de cru. A energia elétrica consumida nos sopradores e alimentadores do sistema de queima, relativo ao ar primário, foi considerada no fluxo de número 13.

Tabela 6.15 - Descrição dos Fluxos no Processo de Produção de Cimento em Forno Rotativo com Preaquecedor de Ciclones.

FLUXOS	DESCRIÇÃO DOS FLUXOS
1	Entrada de matérias-primas (calcário, argila, areia e minério de ferro).
2	Energia elétrica - acionamento de motores e equipamentos das etapas de preparação, moagem e homogeneização do cru.
3	Entrada do cru no primeiro estágio do preaquecedor de ciclones
4	Saída de gás do 1º estágio do preaq. para o moinho de cru (30%)
5	Saída de gás do 1º estágio do preaq. p/ precip. eletrostático (70%)
6	Energia elétrica - acionamento exaustor do forno e precipitador eletrostático, equipamentos de alimentação do cru no preaquecedor.
7	Entrada do cru preaquecido no quarto estágio do preaquecedor.
8	Saída do gás de exaustão do quarto estágio do preaquecedor.
9	Entrada do cru parcialmente calcinado no forno rotativo.
10	Saída do gás de exaustão do forno rotativo.
11	Energia elétrica - acionamento do forno rotativo, exaustores de ar do resfriador de clínquer e acionamento do resfriador de clínquer.
12	Entrada de combustível no queimador do forno rotativo.
13	Entrada de ar primário no forno rotativo.
14	Entrada de ar secundário aquecido no forno rotativo.
15	Saída do clínquer do forno rotativo e entrada no resfriador.
16	Saída do clínquer do resfriador de clínquer.
17	Energia elétrica - acionamento de motores e equipamentos para transporte de clínquer e moagem do cimento.
18	Saída do Cimento

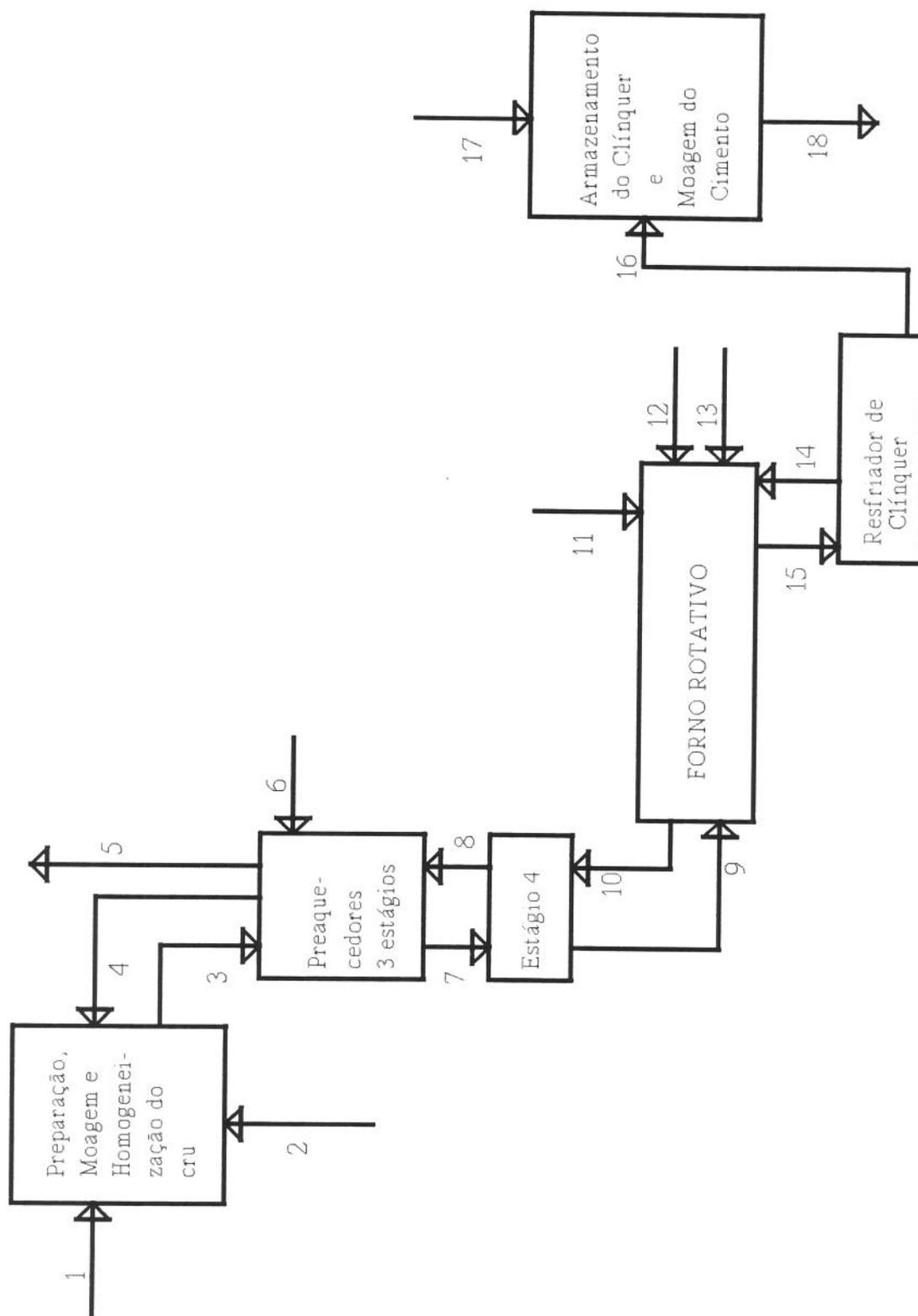


Figura 6.4 - Esquema representativo dos fluxos de Exergia numa Fábrica de Cimento com forno rotativo dotado de preaquecedor de ciclones de 4 estágios.

Os coeficientes da matriz, definidos conforme a atribuição de valores de custos unitários, são:

$$\frac{B(3)^*}{B(3)} = \frac{B(7)^*}{B(7)} \quad -x_1 = -\frac{B(3)}{B(7)} \quad (6.21)$$

$$\frac{B(8)^*}{B(8)} = \frac{B(10)^*}{B(10)} \quad -x_2 = -\frac{B(8)}{B(10)} \quad (6.22)$$

$$\frac{B(10)^*}{B(10)} = \frac{B(11)^*+B(12)^*+B(13)^*+B(14)^*}{B(11)+B(12)+B(13)+B(14)} \quad -x_3 = -\frac{B(10)}{B(11)+B(12)+B(13)+B(14)} \quad (6.23)$$

$$\frac{B(15)^*}{B(15)} = \frac{B(16)^*}{B(16)} \quad -x_4 = -\frac{B(15)}{B(16)} \quad (6.24)$$

O vetor coluna Y_3^* , que representa os valores externos dados para os fluxos de entrada do processo de via seca em forno com preaquecedor de ciclones, tem os seguintes valores não nulos, representados pelos fluxos externos de matéria, energia elétrica e energia térmica, onde:

$$w_1 = B(1); w_2 = B(2); w_3 = B(4); w_4 = B(7); w_5 = B(8); w_6 = B(13).$$

Substituindo os valores obtidos na análise exergética do Capítulo 5, para os fluxos de exergia nos vários pontos do sistema representados na Figura 6.4, no vetor coluna $[Y]$ e também nos coeficientes apresentados na Matriz $[A_3]$, e resolvendo o sistema através do método de inversão de matrizes, chegou-se aos valores apresentados na Tabela 6.17.

Os valores de eficiência e custo exergético unitário, bem como da irreversibilidade gerada apresentados na Tabela 6.18, foram calculados com base nas definições dadas na Tabela 6.16, para os fluxos correspondentes a FUEL, PRODUTO e PERDAS.

Tabela 6.17 - Resultados do cálculo do valor dos fluxos de Exergia, Custo Exergético e Custo Exergético Unitário para o Forno com Preaquecedor.

Ponto	Exergia (B) [kJ/kg clínquer]	Custo Exergético (B*) [kJ/kg clínquer]	$K^* = (B^*/B)$
1	166,49	166,49	1,0000
2	163,86	163,86	1,0000
3	181,69	688,30	3,7883
4	172,56	357,95	2,0743
5	0,0	0,0	1,0000
6	66,61	66,61	1,0000
7	711,78	2.696,49	3,7884
8	1.358,72	2.299,53	1,6924
9	1.084,00	3.514,84	3,2425
10	1.842,25	3.117,88	1,6924
11	63,13	63,13	1,0000
12	3.600,00	3.600,00	1,0000
13	3,97	3,97	1,0000
14	621,03	3.590,19	5,7810
15	1.849,58	7.654,26	4,1384
16	982,05	4.064,06	4,1383
17	170,07	170,07	1,0000
18	983,60	4.234,13	4,3047

Tabela 6.18 - Resultados dos Cálculos de Eficiência e Custos Unitários nos Subsistemas de Produção de Cimento em Forno com Preaquecedor.

V.C.	FUEL (F) [kg/kg clq]	PROD. (P) [kg/kg clq]	IRREV. (I) [kJ/kg clq]	η_b	k	δ	K^*_{Fi}	K^*_{Pi}
1	336,42	15,20	321,22	0,045	22,133	0,079	1,000	34,330
2	1.252,77	530,09	722,68	0,423	2,363	0,178	1,603	3,788
3	483,53	372,22	111,31	0,770	1,299	0,027	1,692	2,199
4	2.445,88	765,58	1.680,30	0,313	3,195	0,413	1,692	5,407
5	867,53	621,03	246,50	0,716	1,397	0,061	4,138	5,781
6	170,07	1,55	168,52	0,009	109,723	0,041	1,000	109,723
7	4.067,64	817,11	3.250,53	0,201	4,978	0,799	1,000	4,978

Com base no custo de R\$ 43,72/t de carvão mineral (Ribeiro, 1994),(AAE, 1994) e das tarifas horo-sazonal azul de energia elétrica para o segmento A2 da Tabela 6.4, foram calculados os custos energéticos da produção de cimento para o processo com preaquecedor de ciclone, os quais são apresentados na Tabela 6.19.

Tabela 6.19 - Custo Energéticos de Produção no Processo com Preaquecedor de Ciclones [R\$/ton. de clínquer]

PERÍODO	HORO-SAZONAL - Classe de Tarifa A2	CUSTO [R\$/t]
Úmido	Fora de Ponta	8,25
Úmido	Ponta	9,44
Seco	Fora de Ponta	8,49
Seco	Ponta	9,73
Úmido	Apenas o Forno Operando na Ponta	8,59
Seco	Apenas o Forno Operando na Ponta	8,84

Os custos energéticos de produção do processo com forno dotado de preaquecedor apresenta uma variação de 14,42% em relação à operação total do sistema no período de ponta e fora de ponta, e de cerca de 2,9% em relação à operação no período úmido e seco. A operação apenas do sistema de queima durante o período de ponta, acarreta um acréscimo no custo energético de produção da ordem de 4,12%.

6.6 - ANÁLISE TERMOECONÔMICA DE FORNO COM PRECALCINADOR E PREAQUECEDOR DE QUATRO ESTÁGIOS

As vantagens oferecidas pelo sistema constituído pelo forno com precalcinator e preaquecedor de ciclones, discutidas nos Capítulos anteriores, residem num menor carregamento térmico, quase o dobro da produção para um dado diâmetro do forno rotativo em relação a outros processos, possibilidade de operar com vários tipos de combustíveis sem

problemas e baixa emissão de NOx e SOx.

A fim de fazer uma análise termoeconômica deste processo, ele foi dividido em 6 (seis) volumes de controle ou subsistemas, englobando as seguintes etapas ou equipamentos, a saber: 1) preparação das matérias-primas, moagem e homogeneização do cru; 2) preaquecedor, formado pelos 3 primeiros estágios da torre de ciclones e pelo sistema de alimentação do cru no primeiro estágio do preaquecedor, bem como o sistema de exaustão do sistema de queima; 3) precalcinador e o quarto estágio do preaquecedor; 4) forno rotativo e seu sistema de acionamento; 5) resfriador de grelhas; 6) armazenamento, transporte do clínquer e moagem do cimento.

A Figura 6.5 apresenta um esquema com a estrutura física deste processo, no qual a instalação é dotada de um precalcinador com fornecimento de ar terciário, para mistura com o gás de exaustão do forno antes da queima. A identificação dos vários fluxos envolvidos nesse processo é apresentada na Tabela 6.20 e, a identificação da estrutura produtiva na Tabela 6.21.

Assim como no processo com forno dotado de preaquecedor de ciclones, os gases de exaustão do sistema são parcialmente aproveitados para a secagem do cru no moinho de bolas, em torno de 30%, de modo que, o fluxo de exergia de número 4, é totalmente dissipado no primeiro volume de controle. O fluxo com o restante da exergia contida no gás à saída do primeiro estágio do preaquecedor, por não ter aproveitamento posterior, é considerado nulo, não sendo portanto relacionado na Figura 6.5, na qual está apenas indicado.

O consumo de energia elétrica relativo ao acionamento do precipitador eletrostático, do sistema de alimentação de cru no preaquecedor e dos exaustores do forno, foram somados em um único fluxo, o de número 5. No fluxo de número 12 foi somado o consumo de energia elétrica relativo ao acionamento das grelhas do resfriador de clínquer e sopradores, o qual agrega ainda, a energia relativa ao acionamento do forno rotativo e de seu sistema de levantamento. Na instalação analisada (ver Capítulo 5), devido ao fato de se trabalhar com um escoamento de baixa velocidade do ar terciário no seu conduto, esse sistema dispensa o uso de exaustores no resfriador de clínquer, ou na entrada do precalcinador, sendo toda a tiragem feita pelos exaustores principais do forno.

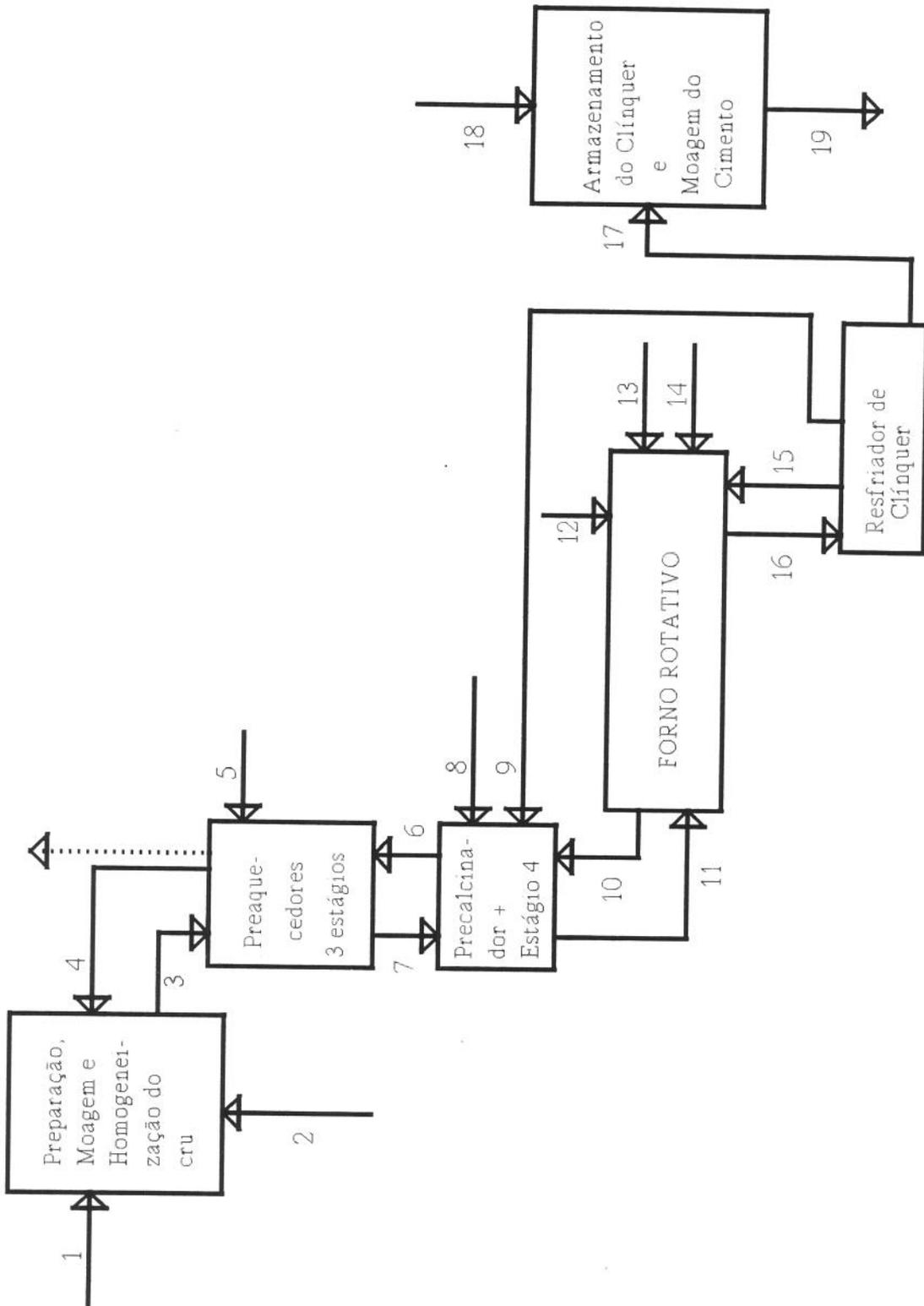


Figura 6.5 - Esquema representativo dos fluxos de Exergia numa Fábrica de cimento com forno rotativo dotado de precalcinador e preaquecedor de ciclones de 4 estágios.

Tabela 6.20 - Descrição dos Fluxos no Processo de Produção de Cimento em Forno Rotativo com Precalcinador e Preaquecedor de Ciclones.

FLUXOS	DESCRIÇÃO DOS FLUXOS
1	Entrada de matérias-primas (calcário, argila, areia e minério de ferro).
2	Energia elétrica - acionamento de motores e equipamentos das etapas de preparação, moagem e homogeneização do cru.
3	Entrada do cru no primeiro estágio do preaquecedor de ciclones
4	Saída de gás do primeiro estágio do preaquecedor de ciclones
5	Energia elétrica - acionamento exaustor do forno e precipitador eletrostático, equipamentos de alimentação do cru no preaquecedor.
6	Saída do gás de exaustão do quarto estágio do preaquecedor.
7	Entrada do cru preaquecido no precalcinador.
8	Entrada do combustível no queimador do precalcinador.
9	Entrada de ar terciário no precalcinador vindo do resfriador de clínquer.
10	Saída do gás de exaustão do forno rotativo.
11	Entrada do cru parcialmente calcinado no forno rotativo.
12	Energia elétrica - acionamento do forno rotativo, exaustores de ar do resfriador de clínquer.
13	Entrada de combustível no queimador principal do forno rotativo.
14	Entrada de ar primário no forno rotativo.
15	Entrada de ar secundário aquecido no forno rotativo.
16	Saída do clínquer do forno rotativo e entrada no resfriador.
17	Saída do clínquer do resfriador de clínquer.
18	Energia elétrica - acionamento de motores e equipamentos para transporte de clínquer e moagem do cimento.
19	Saída do Cimento

Tabela 6.21 - Definição de FUEL, PRODUTO e PERDAS no Processo com Forno Rotativo com Precalcinador e Preaquecedor de Ciclones de Quatro Estágios.

i	SUBSISTEMA	FUEL (F)	PRODUTO (P)	PERDAS(L)
1	Prep., moagem e homogeneização da pasta	2+4	3-1	-
2	Preaquecedor (3 Estágios)	6+5-4	7-3	-
3	Precalcinador + 4º Estágio	10+9+8-6	11-7	-
4	Forno rotativo	15+14+13+12-10	16-11	-
5	Resfriador de clínquer	16-17	15	-
6	Armaz., transporte e moagem do cimento	18	19-17	-
	PLANTA	2+5+8+12+13+14+18	19-1	-

Com base nas proposições apresentadas pela regra de atribuição de custos, obteve-se a matriz de incidência $[A_4]$ deste sistema e o vetor coluna Y^*_4 , os quais são apresentados no sistema (6.25).

$$\begin{bmatrix}
 1 & 1 & -1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 1 & -1 & 1 & 1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 1 & 1 & 1 & 1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 1 & 1 & 1 & 1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 1 & -1 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & -1 & 0 & 0 \\
 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 1 & -x_1 & -x_1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & -x_2 & -x_2 & -x_2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -x_3 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & -x_4 & -x_4 & -x_4 & -x_4 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -x_5 & 0 & 0 & 0
 \end{bmatrix}
 \cdot x
 \begin{bmatrix}
 B_1^* \\
 B_2^* \\
 B_3^* \\
 B_4^* \\
 B_5^* \\
 B_6^* \\
 B_7^* \\
 B_8^* \\
 B_9^* \\
 B_{10}^* \\
 B_{11}^* \\
 B_{12}^* \\
 B_{13}^* \\
 B_{14}^* \\
 B_{15}^* \\
 B_{16}^* \\
 B_{17}^* \\
 B_{18}^* \\
 B_{19}^*
 \end{bmatrix}
 =
 \begin{bmatrix}
 0 \\
 0 \\
 0 \\
 0 \\
 0 \\
 0 \\
 0 \\
 w_1 \\
 w_2 \\
 w_3 \\
 w_4 \\
 w_5 \\
 w_6 \\
 w_7 \\
 w_8 \\
 0 \\
 0 \\
 0 \\
 0 \\
 0
 \end{bmatrix}
 \tag{6.25}$$

Os coeficientes da matriz $[A_4]$, definidos conforme a atribuição de valores de custos unitários são dados por:

$$\frac{B(4)^*}{B(4)} = \frac{B(5)^*+B(6)^*}{B(5)+B(6)} \quad -x_1 = - \frac{B(4)}{B(5)+B(6)} \quad (6.26)$$

$$\frac{B(6)^*}{B(6)} = \frac{B(8)^*+B(9)^*+B(10)^*}{B(8)+B(9)+B(10)} \quad -x_2 = - \frac{B(6)}{B(8)+B(9)+B(10)} \quad (6.27)$$

$$\frac{B(9)^*}{B(9)} = \frac{B(15)^*}{B(15)} \quad -x_3 = - \frac{B(9)}{B(15)} \quad (6.28)$$

$$\frac{B(10)^*}{B(10)} = \frac{B(12)^*+B(13)^*+B(14)^*+B(15)^*}{B(12)+B(13)+B(14)+B(15)} \quad -x_4 = - \frac{B(10)}{B(12)+B(13)+B(14)+B(15)} \quad (6.29)$$

$$\frac{B(16)^*}{B(16)} = \frac{B(17)^*}{B(17)} \quad -x_5 = - \frac{B(16)}{B(17)} \quad (6.30)$$

O vetor coluna Y_4^* , que representa os valores externos dados para os fluxos de entrada do processo de via seca com precalcinador e preaquecedor de ciclones, tem os seguintes valores não nulos:

$$w_1 = B(1); w_2 = B(2); w_3 = B(5); w_4 = B(8); \\ w_5 = B(12); w_6 = B(13); w_7 = B(14); w_8 = B(18).$$

Substituindo-se os valores obtidos na análise exérgica do Capítulo 5, para os fluxos de exergia no sistema apresentado e resolvendo pelo método de inversão de matrizes, chegou-se aos resultados apresentados na Tabela 6.22 e na Tabela 6.23.

Tabela 6.22 - Resultados do cálculo do valor dos fluxos de Exergia, Custo Exergético e Custo Exergético Unitário para um Forno com Precalcinador e Preaquecedor.

Ponto	Exergia (B) [kJ/kg clínquer]	Custo Exergético (B*) [kJ/kg clínquer]	$K^* = (B^*/B)$
1	163,04	163,04	1,0000
2	163,86	163,86	1,0000
3	181,86	585,22	3,2179
4	154,95	258,31	1,6671
5	66,06	66,06	1,0000
6	1.190,31	2.028,43	1,7041
7	629,31	2.421,40	3,8477
8	1.896,26	1.896,26	1,0000
9	263,15	1.645,86	6,2545
10	513,44	1.012,76	1,9725
11	1.494,39	4.947,87	3,3110
12	51,89	51,89	1,0000
13	1.251,61	1.251,61	1,0000
14	3,47	3,47	1,0000
15	296,85	1.856,65	6,2545
16	1.981,87	7.098,72	3,5818
17	1.004,01	3.596,20	3,5848
18	170,07	170,07	1,0000
19	1.005,53	3.766,26	3,7456

Tabela 6.23 - Resultados do Cálculo da Eficiência e Custos Unitários, nos Subistema de Produção de Cimento em Forno com Precalcinador e Preaquecedor.

V.C.	FUEL (F) [kg/kg clínquer]	PROD. (P) [kg/kg clínquer]	IRREV. (I) [kJ/kg clínquer]	η_B	k	δ	K^*_{Fi}	K^*_{Pi}
1	318,81	18,82	299,99	0,059	16,940	0,083	1,324	22,432
2	1.101,42	447,45	653,97	0,406	2,462	0,181	1,667	4,104
3	1.482,54	865,08	617,46	0,584	1,714	0,171	1,704	2,921
4	1.090,38	487,48	602,90	0,447	2,237	0,167	1,973	4,412
5	977,86	296,85	681,01	0,304	3,294	0,189	3,582	6,254
6	170,07	1,52	168,55	0,009	111,888	0,047	1,000	111,888
7	3.603,23	842,49	2.760,74	0,234	4,277	0,766	1,000	4,277

Considerando um custo para o carvão mineral de R\$ 43,72 e a tarifa horo-sazonal azul, A2, Seca e Fora de Ponta, e substituindo-se os valores de exergia no vetor Y_4^* pelos seus custos monetários, obteve-se os resultados apresentados na Tabela 6.24.

Tabela 6.24 - Custo Energéticos de Produção em Forno com Precalcinador e Preaquecedor de Ciclones de 4 Estágios [R\$/ton. de clínquer]

PERÍODO	HORO-SAZONAL - Classe de Tarifa A2	CUSTO [R\$/t]
Úmido	Fora de Ponta	7,42
Úmido	Ponta	8,58
Seco	Fora de Ponta	7,67
Seco	Ponta	8,86
Úmido	Apenas o Forno Operando na Ponta	7,83
Seco	Apenas o Forno Operando na Ponta	8,09

6.7 - DISCUSSÃO E COMPARAÇÃO DE RESULTADOS

Os sistemas de produção de cimento Portland são grandes geradores de irreversibilidades, conforme pode-se verificar nos resultados comparativos apresentados na Tabela 6.25. A necessidade de fornecimento de exergia sob a forma de energia elétrica e térmica por unidade de produto, verificada através do custo exergético unitário, mostra que todos os sistemas destroem uma alta porcentagem da exergia a eles fornecida.

Tabela 6.25 - Comparação dos Custos Exergéticos na Produção de Cimento Portland.

TIPO DE PROCESSO	Forno Longo de Via Úmida	Via Semi-Seca Forno Lepol	Forno c/ Preaquecedor	Forno c/ Precalcinador
δ - destruição de exergia	0,857	0,780	0,799	0,766
K^* - Custo Exergético Unitário	6,232	4,058	4,305	3,746

Comparando-se os custos energéticos de produção dos vários processos, a partir do uso de carvão mineral, conforme apresentado na Tabela 6.26, pode-se concluir que o processo de via úmida utilizando um carvão mineral de custo mais baixo, em torno de -8,8%, em relação ao carvão utilizado no forno com precalcinador, possui um custo de produção superior a este em 56,87%.

A diferença entre o custo energético de produção do forno com preaquecedor de ciclones e o forno com precalcinador e preaquecedor, queimando carvão mineral é da ordem de R\$560.000/ano. Entretanto, o menor consumo de refratários, a maior produção do forno e principalmente a possibilidade de utilização de combustíveis alternativos, poderão resultar em grandes diferenças entre os dois processos.

O impacto da variação do custo do combustível sobre o custo energético de produção, pode ser verificado através do gráfico apresentado na Figura 6.6, no qual a variação é dada em termos percentuais. O custo do carvão mineral utilizado em cada processo produtivo teve o seu custo variado de -15% a +15%, obtendo-se assim os custos energéticos de produção. Observa-se através deste gráfico que o processo de via úmida é o mais sensível à variação do custo do combustível, devido ao seu alto consumo específico de calor por kg de clínquer.

Tabela 6.26 - Custos Energéticos da Produção de Cimento a Partir do Uso de Carvão Mineral como Combustível Padrão [R\$/ton. de clínquer]

PERÍODO	HORO-SAZONAL Classe de Tarifa A2	Forno de V. Úmida CUSTO [R\$/t]	Forno Lepol CUSTO [R\$/t]	Forno c/ Preaq. CUSTO [R\$/t]	Forno c/ Precalc. CUSTO [R\$/t]
Úmido	Fora de Ponta	11,64	7,64	8,25	7,42
Úmido	Ponta	12,73	8,69	9,44	8,58
Seco	Fora de Ponta	11,88	7,87	8,49	7,67
Seco	Ponta	13,00	8,95	9,73	8,86
Úmido	Apenas o Forno Operando na Ponta	11,97	7,99	8,59	7,83
Seco	Apenas o Forno Operando na Ponta	12,22	8,23	8,84	8,09

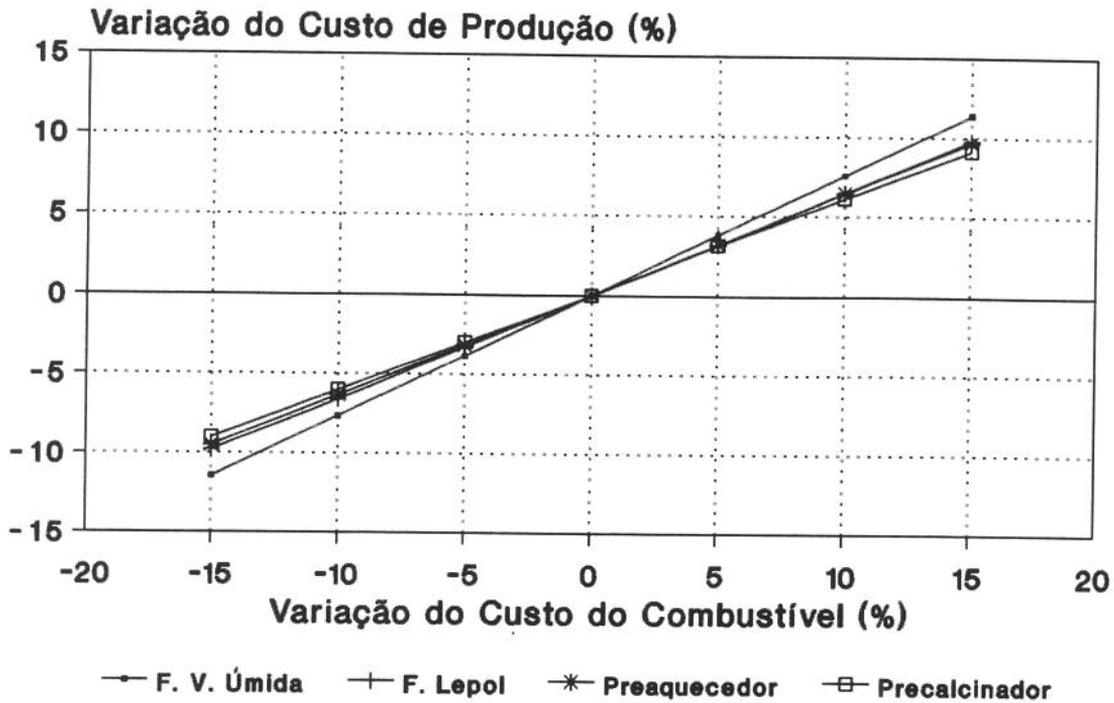


Figura 6.6 - Variação do Custo Energético de Produção em Função da Variação do Custo do Combustível em até 15%.

Utilizando as matrizes de incidência definidas nos quatro processos, e com base em diferentes custos de combustíveis, sua composição química, e grau de substituição do carvão mineral, tomado aqui como combustível padrão, calculou-se os custos energéticos de produção e a sua variação percentual em relação aquele obtido com o carvão, considerando os custos de energia elétrica na Classe Horo-Sazonal Azul, período de Seca e Fora de Ponta. Os dados de poder calorífico, custo do combustível e grau de substituição, são apresentados na Tabela 6.27, e os resultados dos custos energéticos de produção na Tabela 6.28.

O grau de substituição do carvão mineral por combustíveis alternativos ou residuais, foi obtido a partir de valores reais, verificados junto a 190 fabricantes, a nível internacional, conforme os trabalhos de Huhta (1986) e Raimundo Jr e Menon (1994).

Assim, é possível avaliar com a teoria termoeconômica, os diferentes impactos no custo energético de produção do cimento, do uso de combustíveis alternativos e residuais, nos quatro diferentes processos. Com base em dados reais de substituição de carvão mineral por

outros energéticos, obteve-se os valores desta simulação para os quatro processos de produtivos.

Com base no grau de substituição do carvão mineral por outros combustíveis, apresentado na Tabela 6.27, pode-se concluir, através dos resultados obtidos e apresentados na Tabela 6.28, que a utilização de determinados combustíveis (ex.: pó de coque e coque fluido de petróleo) leva a uma queda significativa do custo de energia na produção. O custo de transporte e a disponibilidade dos combustíveis, os quais não foram considerados aqui, podem influir ainda mais nestes custos.

Contudo, os problemas operacionais podem desestimular o uso de alguns destes combustíveis ou os custos de manutenção decorrentes de sua utilização.

A tecnologia de co-processamento de resíduos perigosos, na qual a empresa geradora paga à fábrica de cimento pelo trabalho de incineração, conforme visto, dependendo do valor pago e do grau de substituição de combustíveis no forno, podem levar fornos de via úmida a terem custos energéticos de produção equiparados aos de instalações, que operam com combustíveis tradicionais.

Se for tomado como combustível padrão o óleo combustível num forno com preaquecedor de ciclones, processo mais utilizado atualmente no Brasil, a sua substituição por uma mistura de carvão mineral (40%) e coque de petróleo (60%), pode reduzir o custo energético de produção em cerca de -21,73%. Para um instalação com produção diária de 2.000 t/d, isto pode representar, uma economia anual em torno de R\$ 1.400.000,00.

Obtendo-se informações sobre outros custos, como: pessoal, manutenção, equipamentos, custos indiretos, etc., estes poderiam ser incorporados a esta análise, obtendo-se assim, informação completa e precisa, a respeito dos custos de produção, os pontos de possíveis melhorias, e o impacto que uma mudança nestes custos origina no custo do produto final.

Tabela 6.27 - Tipos, Poder Calorífico, Grau de Substituição do Carvão Mineral e Custos de Aquisição, dos Principais Combustíveis Utilizados na Fabricação do Cimento Portland.

TIPO DE COMBUSTÍVEL	PODER CALORÍFICO INFERIOR [kJ/kg]	CUSTO DO COMBUSTÍVEL [R\$/tonelada]	GRAU DE SUBSTITUIÇÃO [%]
Carvão Mineral			
p/ Forno de Via Úmida	25.392	39,87	100
p/ Forno Lepol	29.586	43,72	100
p/ Forno c/ Preaqueedor	29.092	43,72	100
p/ Forno c/ Precalcinador	29.586	43,72	100
Pó de Coque	29.075	25,77	45
Finos de Carvão Mineral	23.260	35,83	10
Carvão de Xisto	20.934	25,12	10
Finos de Carvão Vegetal	13.956	23,17	8
Resíduo Asfáltico	30.238	26,31	10
Pneus	27.262	40,89	20
Carcaça de Bateria	25.586	23,28	3
Coque Fluido de Petróleo	32.564	32,56	20
Coque Fluido de Petróleo	32.564	32,56	60
Gás Natural	39.348 [kJ/m ³]	R\$ 0,141001/m ³	100
Óleo Combustível - 7A	39.884	70,70	100
Carvão Vegetal	28.465	122,50	50
Resíduo Perigoso - I ^a	34.740	-300,00	5
Resíduo Perigoso - II ^b	30.140	-700,00	2
Resíduo Perigoso - II ^b	30.140	-700,00	3

a- Resíduo contendo grande quantidade de xileno (custo estimado).

b- Resíduo contendo grande quantidade de fenol (custo estimado).

Fonte: Huhta (1986), Ribeiro (1994), AAE (1994).

Tabela 6.28 - Custos Energéticos de Produção e sua Variação com o Uso de Diferentes Combustíveis, para a Classe de Tarifa de Energia Elétrica Horo-Sazonal Azul, do Subgrupo A2, Período de Seca e Fora de Ponta.

TIPO DE COMBUSTÍVEL	Forno de Via Úmida		Forno Lepol		Forno c/ Preaquecedor		Forno c/ Precalcinador	
	[R\$/t cim]	[%]	[R\$/t cim]	[%]	[R\$/t cim]	[%]	[R\$/t cim]	[%]
Carvão Mineral ^a	11,88	--	7,87	--	8,50	--	7,66	--
Pó de Coque	10,10	-14,98	6,94	-11,82	7,51	-11,65	6,83	-10,84
Finos de Carvão Mineral	11,86	-0,17	7,89	+ 0,25	8,52	+ 0,24	7,68	+ 0,26
Carvão de Xisto	11,66	-1,85	7,77	- 1,27	8,40	- 1,18	7,58	- 1,04
Finos de Carvão Vegetal	11,92	+0,34	7,92	+ 0,64	8,55	+ 0,56	7,71	+ 0,65
Resíduo Asfáltico	11,47	-3,45	7,66	- 2,67	8,28	- 2,59	7,47	- 2,48
Pneus	11,79	-0,76	7,88	+ 0,13	8,50	0,00	7,68	+ 0,26
Carcaça de Bateria	11,76	-1,01	7,81	- 0,76	8,44	- 0,71	7,61	- 0,65
Coque Fluido de Petróleo	11,22	-5,56	7,53	- 4,32	8,14	- 4,24	7,36	- 3,92
Coque Fluido de Petróleo	9,91	-16,58	6,87	-12,71	7,42	-12,71	6,76	-11,75
Gás Natural ^b	23,46	+97,47	15,17	+92,76	15,99	+88,12	14,29	+86,55
Óleo Combustível - 7A	13,04	+9,76	8,89	+12,96	9,48	+11,53	8,59	+12,14
Carvão Vegetal ^c	19,74	+66,16	12,77	+62,26	13,55	+59,41	12,11	+58,09
Resíduo Perigoso I	8,94	-24,75	6,11	-22,46	6,68	-21,41	6,07	-20,76
Resíduo Perigoso II	9,02	-24,77	6,15	-21,86	6,72	-20,94	6,11	-20,23
Resíduo Perigoso II	7,59	-36,11	5,29	-32,78	5,83	-31,41	5,33	-30,42

a- O carvão mineral foi tomado como combustível padrão nesta análise.

b- Considerando custo levantado junto à COMGÁS para os consumidores de grande volume de gás.

c- Considerando custo comercial do carvão vegetal para o Estado de São Paulo.

Capítulo 7

FORMAÇÃO E CONTROLE DE POLUENTES NO PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE CIMENTO PORTLAND

A indústria de cimento pode apresentar altas taxas de emissões de CO_2 , SO_x e NO_x , nos gases de exaustão do forno rotativo. O grau destas emissões depende do tipo de combustível utilizado e das características do processo de produção de clínquer. As altas temperaturas exigidas no processo contribuem para a formação em níveis elevados de NO_x , que de certa forma, independe do processo, à exceção dos fornos com precalcinadores. As emissões de SO_x estão ligadas principalmente à presença de enxofre nas matérias-primas, que constituem o cru ou a pasta, ou o existente nos combustíveis utilizados. As emissões de CO_2 estão condicionadas ao tipo de processo produtivo, ao tipo de combustível utilizado e, também, à constituição química do cru. Assim, neste Capítulo, procura-se inter-relacionar os mecanismos que induzem à formação destes poluentes, bem como algumas formas de controle de suas emissões.

Nos últimos anos, com a crescente procura por novos energéticos, especialmente no caso do co-processamento de resíduos industriais nos fornos rotativos de cimenteiras, tem-se também estudado os efeitos decorrentes da introdução de cloro e seus compostos na operação e nas emissões de poluentes para a atmosfera. Os combustíveis residuais, em muitos casos, apresentam traços de metais pesados e outros compostos perigosos, que levam a uma necessidade maior de monitoramento das emissões, a fim de se evitar maiores problemas ambientais. Os princípios básicos que norteiam o seu uso do ponto de vista ambiental, são objetos de discussão neste Capítulo.

7.1 - FORMAÇÃO E CONTROLE DAS EMISSÕES DE SO_x

Devido ao aumento da preocupação com a proteção ambiental, o estudo acerca das emissões de óxidos de enxofre (SO_x) nos fornos rotativos tem ganhado grande importância,

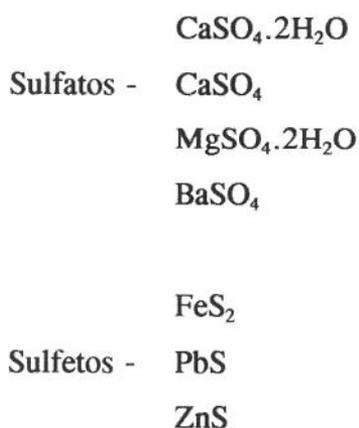
principalmente, devido à tendência atual de utilização de combustíveis de baixo poder calorífico e alto teor de enxofre, em muitos casos. A formação desses óxidos no processo de fabricação do cimento Portland, ocorre a partir da presença de sulfatos e sulfetos, nas matérias-primas utilizadas na preparação do cru ou da pasta, e também, devido ao uso de combustíveis com alto teor de enxofre (Silva et al., 1993b).

Do ponto de vista termodinâmico, o dióxido de enxofre (SO_2) tem uma forte tendência a reagir com o oxigênio do ar, originando SO_3 , de acordo com a Equação (7.1):



Entretanto, a quantidade de produto formado por esta reação é considerada desprezível, se não ocorrerem condições catalíticas. Contudo, se houver formação de SO_3 , ele reage rapidamente com o vapor presente na atmosfera, formando ácido sulfúrico no estado aquoso (Seinfeld, 1986).

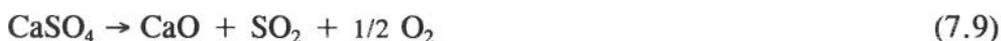
Os compostos de enxofre, presentes nas matérias-primas, que dão origem aos óxidos de enxofre são:



Os sulfetos podem ser oxidados no forno para a forma de SO_2 . Como exemplo, pode-se citar a reação de formação de SO_2 a partir da pirita, a qual ocorre numa temperatura entre 400 e 600°C. Estas temperaturas ocorrem entre o segundo e o terceiro estágio do preaquecedor de ciclones, ou na zona de preaquecimento em fornos longos. A reação é representada nas Equações que se seguem:



Os sulfatos também podem reagir, formando inicialmente SO_3 e posteriormente SO_2 , conforme apresentado nas Eqs. (7.7), (7.8) e (7.9) (Goldman et al., 1981):



Os valores para a energia livre de Gibbs em função da temperatura, para a reação de dissociação do SO_3 , Equação (7.8) são apresentados na Figura 7.1. Verifica-se que a reação de dissociação passa a ocorrer, de forma espontânea, com uma temperatura de 1057K (784°C).

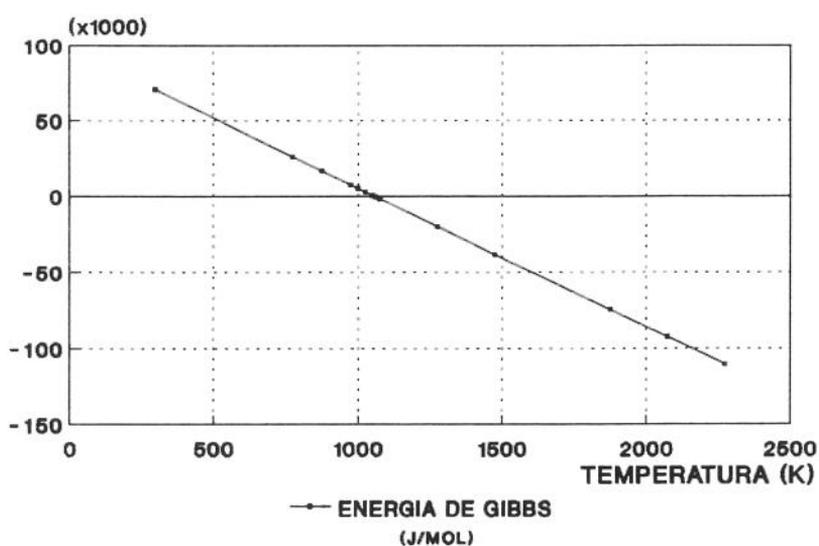


Figura 7.1 - Variação da Energia Livre de Gibbs para a Equação (7.8).

Em presença de carbono, o anidrido pode também ser transformado em dióxido de enxofre numa faixa de temperatura situada entre 900 e 1000°C, conforme o seguinte conjunto de reações:



Na combustão, praticamente todo o enxofre contido no combustível será oxidado à forma gasosa de SO₂. Desta forma, o SO₂ é normalmente formado por oxidação ou dissociação.

A presença de álcalis nas matérias-primas sob a forma de Na₂O e K₂O, contribuem para a absorção do SO₂, devido à grande afinidade entre ambos. Assim, os álcalis evaporados do cru, na zona de clínquerização do forno, absorvem o dióxido de enxofre, formando sulfatos alcalinos durante a oxidação. Havendo excesso de SO₂ após a reação com os álcalis, existe ainda, a reação com o CaO oriundo da calcinação do CaCO₃ e, com o próprio carbonato de cálcio, dando origem aos sulfatos de cálcio. Estes sulfatos são incorporados pelo clínquer, alterando as suas características e qualidade. Porém, os sulfatos alcalinos formam-se preferencialmente e são mais resistentes à dissociação do que os sulfatos de cálcio. As reações que resultam nestes sulfatos são as seguintes (Nielsen an Jepsen, 1990):



Estas reações são influenciadas pela temperatura, composição das espécies químicas e da pressão, que nas instalações de produção de clínquer estão muito próximas da atmosfera. Até a temperatura de 1600°C na pressão de 1 atm, conforme será visto mais à frente, a reação de formação do anidrido é espontânea e estável, quanto maior for o teor de O₂ livre presente

nos gases (Kreft, 1990). Entretanto, esta reação sofre ainda a influência da granulometria dos sólidos segundo Devismes et al.(1990), onde numa temperatura em torno de 1300°C, as partículas de CaO devem possuir uma granulometria com valor de Blaine entre 0,3 a 1 m²/g, para que a absorção seja realizada de forma eficiente.

7.1.1 - PROCESSO DE VIA ÚMIDA EM FORNO LONGO

Em razão da mistura de materiais utilizadas na moagem da pasta, das condições na zona de queima do forno, e da circulação interna de gases, de 30 a 80% dos componentes de enxofre são decompostos na zona de queima, formando o SO₂, que somado ao SO₂ formado na queima do combustível, pode ser emitido em cerca de 40 a 60% para a atmosfera. Neste sistema, considerando a circulação interna, a evaporação e taxas de absorção, cerca de 30% do enxofre que entra com a pasta será emitido pela chaminé, na forma gasosa (Nielsen and Jepsen, 1990).

Sendo maior o consumo específico de calor nos fornos de via-úmida, as emissões de SO₂ dependem muito mais do conteúdo de enxofre no combustível do que na pasta.

7.1.2 - PROCESSO SECO - FORNO COM PRAQUECEDOR DE CICLONES

Nos estágios inferiores do preaquecedor, onde o cru atinge temperaturas acima de 800°C, é iniciado o processo de calcinação parcial do CaCO₃. O CaO liberado da calcinação nestes estágios, pode em suspensão absorver o SO₂ presente nos gases de exaustão do forno, formando o CaSO₂. Por este caminho, quase todo o SO₂ formado no forno é absorvido pelo cru e reintroduzido no forno. Entretanto, de 30 a 50% do SO₂ formado a partir dos sulfetos presentes no cru deixam o preaquecedor. No caso de haver circulação dos gases de exaustão do preaquecedor pelo moinho de cru, apenas de 15 a 40% do SO₂ formado de compostos presentes no cru, será emitido pela chaminé (Nielsen, 1991).

7.1.3 - PROCESSO SECO - FORNO COM PRECALCINADOR E PRAQUECEDOR

Com a tecnologia atual, pode-se queimar no precalcinador até 60% do combustível necessário ao processo, gerando um alto nível de calcinação (de até 90%), criando condições ideais para a absorção do SO_2 vindo do forno, devido ao alto conteúdo de CaO livre, baixa granulometria deste, fase sólida em suspensão e uma temperatura entre 900 e 1000°C (Nielsen, 1990). Quando o cru possuir alto teor de pirita, pode ser necessária a injeção de CaO no fluxo de gases, nos estágios superiores do preaquecedor, em proporções adequadas conforme a necessidade de redução das emissões de SO_2 . A passagem dos gases, também pelo moinho de cru, pode reduzir ainda mais as mesmas, conforme resultados experimentais verificados em três instalações com precalcinadores, os quais são apresentados na Figura 7.2 (Nielsen, 1991).

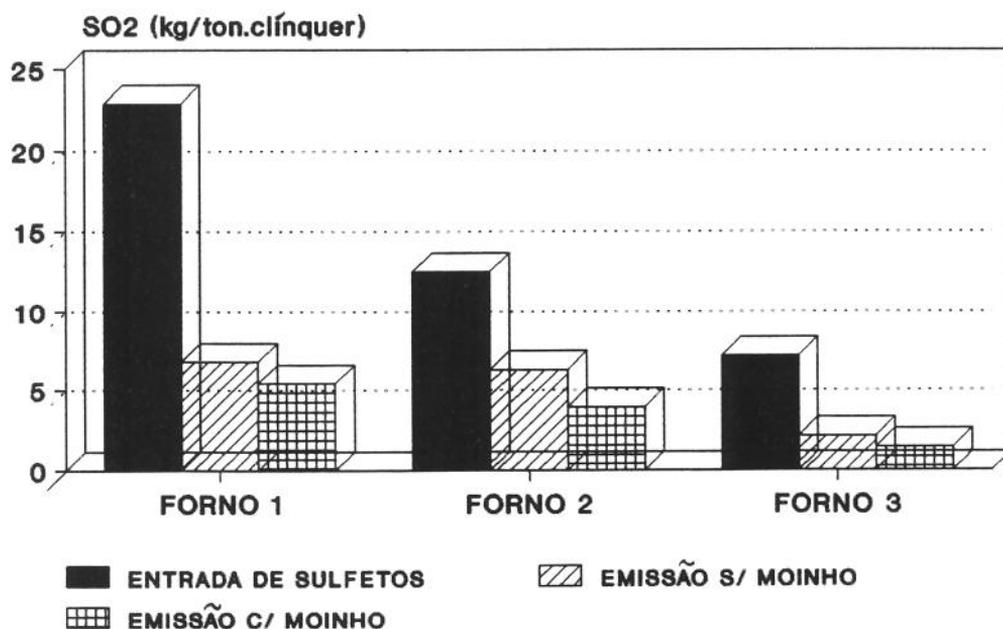


Figura 7.2 - Nível de absorção de SO_2 em 3 diferentes instalações com precalcinadores (Nielsen, 1991).

Como este processo consome metade do calor que seria necessário ao processo de via-úmida, aliado à grande absorção de SO_2 pelo CaO, podem ser utilizados combustíveis com maior teor de enxofre do que em outros processos. Em instalações dotadas de precalcinadores

com fornecimento de ar externo ao forno (ar terciário), se for instalado um by-pass para os gases de exaustão do forno, pode-se passar estes por um sistema de condicionamento, onde cal hidratado reage com o dióxido de enxofre com maior efetividade, reduzindo o nível destas emissões.

7.1.4 - LIMITES PARA AS EMISSÕES DE SO_x

Os limites das emissões de SO_x normalmente tem o seu controle a partir dos níveis de SO₂ nos gases de exaustão.

No Brasil, os limites para as emissões de SO₂ levam em conta apenas as concentrações deste poluentes no ar: 80 µg/m³, ou 0,03 ppm de média aritmética anual, não excedendo o limite de 365 µg/m³ de concentração máxima num período de 24 horas, e não pode ser excedida mais de uma vez por ano.

Na Alemanha, o limite de emissões de SO₂ é de 400 mg/Nm³ (em base seca). Na Suíça o limite de emissões deste gás é de 500 mg/Nm³. Na União Européia os valores adotados variam entre 400 e 750 mg/Nm³ em base úmida (Nielsen, 1991).

No Japão os limites de emissão de SO₂ levam em conta a altura da chaminé e a localização da fábrica. Valores específicos são exigidos para novas fábricas construídas em áreas especiais (Brna, 1990).

7.2 - FORMAÇÃO E CONTROLE DAS EMISSÕES DE NO_x

O óxido de nitrogênio (NO) é formado durante a combustão, por oxidação do nitrogênio molecular do ar de combustão (NO térmico), bem como do nitrogênio contido no combustível (NO do combustível). A elevada temperatura de chama no forno rotativo, bem como sua atmosfera oxidante, contribuem para a formação de grande quantidade de NO. Nas zonas de baixa temperatura do forno, ocorre a oxidação do NO em NO₂. Contudo, o NO₂

normalmente aparece em porcentagens menores que 10%, do NOx emitido por um sistema de exaustão de um forno rotativo (Kreft, 1986).

As reações de formação de NO e NO₂ a partir do nitrogênio e oxigênio do ar são as seguintes:



Os fatores que determinam a concentração de NOx nos gases de combustão do forno são: a temperatura de chama, o formato da chama, a taxa de excesso de ar, e o tempo de permanência do gás e do material na zona de queima em alta temperatura.

Considerando a queima de 1 kg de combustível sob as mesmas condições de excesso de ar (1,5% de O₂ livre), a concentração de equilíbrio teórica para a formação de NO, obtida através do cálculo do equilíbrio químico para a reação de formação de NOx é dada pela Figura 7.3, verificando-se a nível teórico, que a mudança do tipo de combustível também altera a formação do NO (Silva et al., 1993b).

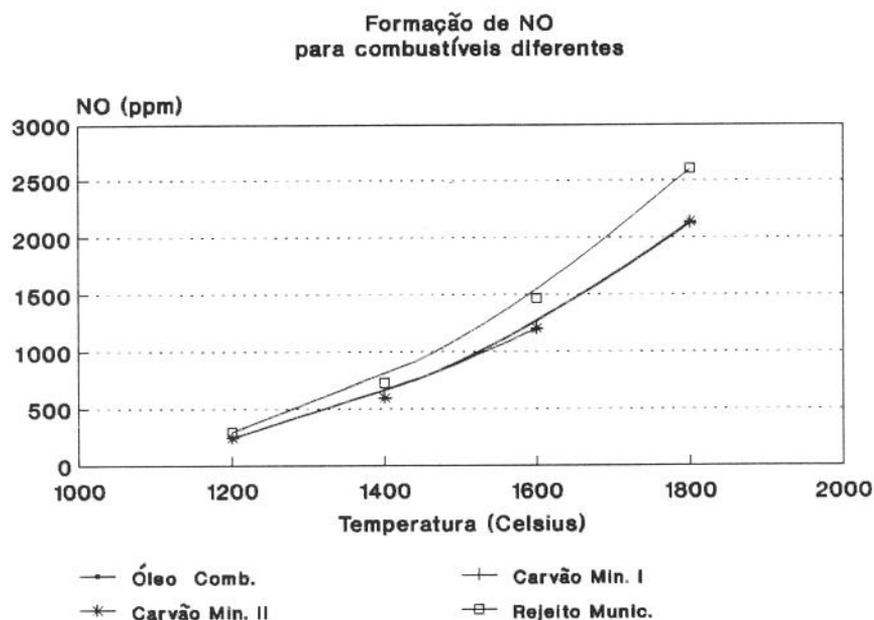


Figura 7.3 - Formação de NO no forno rotativo com o uso de diferentes combustíveis em função da temperatura de chama.

7.2.1 - FORNOS SEM QUEIMA SECUNDÁRIA DE COMBUSTÍVEIS

Fornos de via úmida, de via seca longos e de via seca com preaquecedores, têm em comum, o fato das suas emissões de NO serem determinadas exclusivamente pelas condições na zona de queima do forno. Os gases do forno, ao abandonarem esta região sofrem uma queda de temperatura, a um nível em que o NO é decomposto muito lentamente. Apesar do consumo de combustível dos fornos de via-úmida, ser de 1,5 a 2 vezes maior que os dos demais sistemas, o grande volume de gases combinado como o longo tempo de retenção destes, permite uma redução dos NOx, a níveis equivalentes ao de um forno longo de via-seca ou de um forno com preaquecedor.

7.2.2 - FORNO COM SISTEMA DE PRECALCINAÇÃO - QUEIMA SECUNDÁRIA

Nos fornos com precalcinadores, o combustível consumido é queimado em dois pontos, a saber, no queimador principal do forno rotativo e no queimador do precalcinador (queima secundária). No calcinador, pode-se queimar em temperaturas em torno de 1000°C cerca de até 60% do combustível necessário ao processo, com fornecimento do ar de combustão através de um duto de ar externo ao forno. Com isto, a formação do NO térmico na queima secundária fica reduzida. Porém, haverá uma contribuição ao aumento das emissões de NOx, pela formação de NO do combustível.

Os resultados de medições feitas sobre as emissões de NOx, em uma instalação com forno rotativo dotado de precalcinador, são apresentados na Figura 7.4, na qual 20% dos gases do forno passam por um by-pass (Kreft, 1986). A instalação possui um precalcinador com fornecimento de ar terciário e um preaquecedor de 4 estágios, cujos resultados comprovam a redução das emissões com o estabelecimento de um regime estável de operação na mesma.

Pode-se ainda reduzir a formação de NO no precalcinador, a partir da queima escalonada de combustível, que ocasiona a conversão de parte do NO em N₂, devido a primeira queima ser feita com fator de excesso de ar de 0,9. No forno rotativo, o uso da

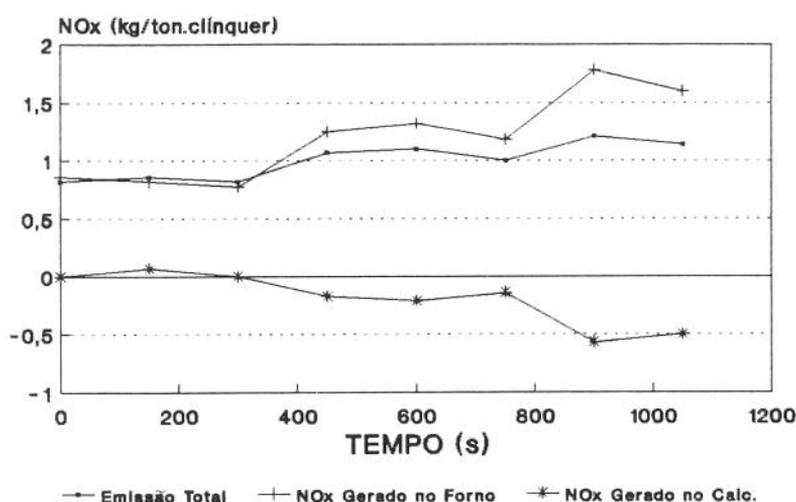


Figura 7.4 - Variação das emissões de NO num forno rotativo com precalcinador e by-pass de 20% dos gases.

recirculação de parte do gás de exaustão, reduz a temperatura de chama e conseqüentemente reduz a formação de NO, o que também pode ser feito com a injeção de cru na zona de queima do forno. A redução catalítica não-seletiva de NO nos gases do forno e nos gases de exaustão do precalcinador usando NH_3 tem sido testada por muitos fabricantes, devendo ser usada no futuro conforme os padrões a serem impostos para as emissões de NOx.

7.2.3 - LIMITES PARA AS EMISSÕES DE NOx

A Legislação Brasileira estabelece uma concentração máxima de oxidantes fotoquímicos de $160 \mu\text{g}/\text{m}^3$, ou 0,08 ppm, a qual não deve ser excedida mais do que uma vez por ano.

Na Alemanha os limites estabelecidos para as emissões de NOx referem-se às emissões de NO_2 , diferenciadas para cada tipo de forno, ou seja: a) fornos com preaquecedores de grelhas - $1500 \text{ mg NO}_2/\text{Nm}^3$ (seco); b) fornos com preaquecedor de ciclones sem utilização do gás de exaustão para a secagem de material no moinho de cru - 1800 mg

NO_2/Nm^3 (seco); fornos com preaquecedor de ciclones com utilização do gás de exaustão para a secagem de material no moinho de cru - $1300 \text{ mg NO}_2/\text{Nm}^3$ em base seca (Kreft and Schutte, 1986).

Nos países pertencentes à União Européia são adotados limites para emissões de NO_2 variando entre 1300 e $1800 \text{ mg NO}_2/\text{Nm}^3$ em base úmida (Nielsen, 1991).

7.3 - FORMAÇÃO DE CO_2

As emissões de CO_2 decorrentes da produção de clínquer são relacionadas à queima de combustíveis nos fornos, e também, com a descarbonetação do MgCO_3 e calcinação do CaCO_3 . De acordo com o processo produtivo e o tipo de combustível utilizado, podem ser verificados diferentes níveis de emissões de CO_2 . A Figura 7.5, apresenta uma comparação entre os processos de via úmida, via seca em forno com preaquecedor e em forno com precalcinação, utilizando carvão mineral, gás natural e óleo combustível.

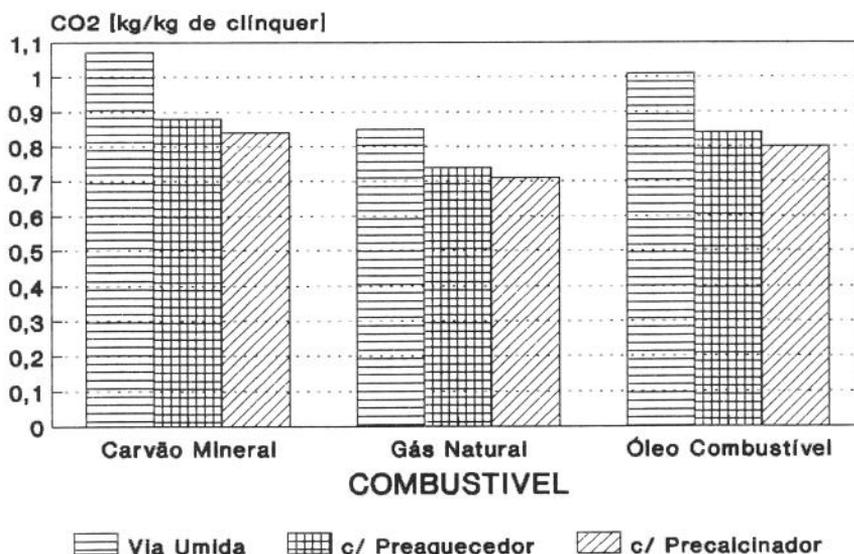


Figura 7.5 - Emissões de CO_2 nos processos de via úmida, via seca com preaquecedor de ciclones e de via seca com precalcinação, para três diferentes tipos de combustíveis.

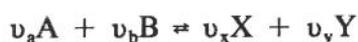
Com a preocupação crescente quanto ao efeito estufa causado pela grandes emissões de CO₂ para a atmosfera, a indústria cimenteira, com emissões específicas acima de 700 kg de CO₂ por tonelada de clínquer tem procurado diminuí-las. A possibilidade atual de queima de combustíveis derivados de resíduos nos fornos rotativos, ou a substituição de matérias-primas na moagem do cru por resíduos industriais, permite em alguns casos reduzir a quantidade de CO₂ gerado na calcinação. O co-processamento de resíduos nos fornos rotativos, indiretamente pode reduzir as emissões de CO₂ também, por evitar uma dupla combustão, ou seja, de maior quantidade de combustível fóssil no forno, e a incineração do resíduo em incineradores convencionais. A produção de cimentos compostos, utilizando adições ativas oriundas de outros industriais, como as escórias de alto-forno por exemplo, permite a obtenção de cimentos com menores níveis específicos de emissão de CO₂.

7.4 - EQUILÍBRIO QUÍMICO E CINÉTICA DAS REAÇÕES

A fim de analisar as reações que se processam no forno rotativo, no precalcificador e no preaquecedor, com respeito à formação de poluentes, procurou-se obter as suas equações de equilíbrio químico, de modo a identificar seu comportamento nas várias temperaturas do processo de produção do clínquer.

Em função da tendência atual de utilização de resíduos industriais como combustíveis, procurou-se também, identificar os tempos de permanência necessários para a destruição de alguns compostos perigosos, para eficiências de destruição e remoção (DRE), acima de 99,9% e 99,99%. Os compostos perigosos analisados, referem-se aos apresentados na Tabela 4.14.

Para uma dada reação tem-se:



A constante de equilíbrio químico pode ser escrita, com base nas atividades dos compostos que tomam parte da reação, conforme a Eq. (7.19).

$$0 = \Delta G^\circ + R.T. \ln \left[\frac{a_x^{vx} \cdot a_y^{vx}}{a_a^{va} \cdot a_b^{vb}} \right] \quad (7.19)$$

ou

$$\frac{-\Delta G^\circ}{R.T} = \ln \left[\frac{a_x^{vx} \cdot a_y^{vx}}{a_a^{va} \cdot a_b^{vb}} \right] \quad (7.20)$$

Assim, tem-se que:

$$\ln K = \frac{-\Delta G^\circ}{R.T} \quad (7.21)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T.\Delta S^\circ \quad (7.22)$$

$$\Delta H^\circ = \sum n_p (\Delta h + h_f)_p - \sum n_r (\Delta h + h_f)_r \quad (7.23)$$

$$\Delta S^\circ = \sum n_p (\Delta s + s_f)_p - \sum n_r (\Delta s + s_f)_r \quad (7.24)$$

Para a análise da variação da energia livre de Gibbs (ΔG°) e do grau de avanço das reações, pesquisou-se na bibliografia, dados de entalpia e entropia de formação de vários compostos e os coeficientes para cálculo da variação de C_p com a temperatura. Os valores dos coeficientes de C_p , apresentados na Tabela 7.1, são válidos para o cálculo da variação de entalpia e entropia, respectivamente, para as Equações (7.25) e (7.26). Já os valores apresentados na Tabela 7.2 são válidos para as Equações (7.27) e (7.28).

Tabela 7.1 - Coeficientes utilizados para o cálculo das entalpias e entropias em função da temperatura nas Eqs.(7.25) e (7.26), e valores das entalpias e entropias de formação de alguns compostos.

Compostos	A	B	C	h_f [kJ/kmol]	s_f [kJ/kmol.K]
CaO	10,00	0,00484	180.000,0	-634.597,6	39,77
SO ₂	7,70	0,00530	0,0	-395.158,4	256,18
O ₂	8,27	0,00026	187.700,0	0,0	205,11
CaSO ₄	18,52	0,02197	0,0	-1.433.286,0	106,74
K ₂ O	16,40	0,00000	0,0	-361.670,4	98,37
K ₂ SO ₄	33,10	0,00000	0,0	-1.434.123,6	175,81

Fonte: Sandler (1989), Smith and Van Ness (1987), Perry (1982).

$$\Delta h = 4,186 \cdot \left[A \cdot (T-T_0) + \frac{B}{2} \cdot (T^2-T_0^2) - C \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right] \quad (7.25)$$

$$\Delta s = 4,186 \cdot \left[A \cdot \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + B \cdot (T-T_0) - \frac{C}{2} \cdot \left(\frac{1}{T^2} + \frac{1}{T_0^2} \right) \right] \quad (7.26)$$

Tabela 7.2 - Coeficientes utilizados para o cálculo das entalpias e entropias em função da temperatura nas Eqs. (7.27) e (7.28), e valores das entalpias e entropias de formação de alguns compostos.

Compostos	A	B	C	D	h_f [kJ/kmol]	s_f [kJ/kmol.K]
CaCO ₃	24,98	2,62	6,20	-9.760,0	-1.207.242,4	88,74
CaO	11,67	0,54	1,56	-4.051,0	-634.597,0	39,77
SO ₃	13,90	3,05	3,22	-5.495,0	-395.158,4	256,18
SO ₂	11,04	0,94	1,84	-3.992,0	-296.966,7	248,02
MgCO ₃	18,62	6,90	4,16	-7.560,0	-1.096.732,0	65,72
MgO	10,18	0,87	1,48	-3.609,0	-601.528,0	27,41
H ₂ O	18,04	0,00	0,00	-5.379,0	-241.950,0	188,79
Na ₂ O	15,70	2,70	0,00	-4.921,0	-421.530,0	71,16
Na ₂ SO ₄	29,06	9,67	0,00	-7.837,0	-1.396.031,0	149,57
N ₂	6,83	0,45	0,12	-2.117,0	0,0	191,59
O ₂	7,16	0,50	0,40	-2.313,0	0,0	205,11
NO	7,03	0,46	0,14	-2.184,0	90.417,0	210,72
CO ₂	10,57	1,05	2,06	-3.936,0	-393.710,0	213,78

Fonte: Carvalho et al. (1977).

$$\Delta h = 4,186 \cdot [A \cdot T + B \cdot 1 \times 10^{-3} \cdot T^{-3} + C \cdot 1 \times 10^5 \cdot T^{-1} + D] \quad (7.27)$$

$$\Delta s = 4,186 \cdot \left[A \cdot \ln \frac{T}{T_0} + 2 \cdot B \cdot 1 \times 10^{-3} \cdot (T - T_0) + \frac{C}{2} \cdot 1 \times 10^5 \cdot \left(\frac{1}{T^2} - \frac{1}{T_0^2} \right) \right] \quad (7.28)$$

7.4.1 - FORMAÇÃO DOS SULFATOS ALCALINOS E DE CÁLCIO

Uma vez conhecidos os valores para a energia livre de Gibbs, e tendo-se as reações relativas ao grau de avanço para cada reação, é possível estimar a quantidade de enxofre que pode ser absorvida num sistema de produção de clínquer. As reações de formação dos sulfatos de cálcio, de sódio e de potássio, possuem a mesma equação para o grau de avanço, conforme dado a seguir:

$$K = \frac{1}{(y_{O_2})^{0,5} \cdot (y_{SO_2})} \quad (7.29)$$

onde:

$$y_{O_2} = 0,5 - 0,5 \cdot e_1; \quad y_{SO_2} = 1 - e_1.$$

Deve-se observar, que em se tratando de sólidos, no cálculo da constante de equilíbrio é dado o valor 1 para a sua atividade (Smith and Van Ness, 1987).

Substituindo-se os valores apresentados nas Tabelas 7.1 e 7.2, nas Equações correspondentes para de cálculo da variação de ΔG° em função da temperatura, obteve-se os valores plotados no gráfico apresentado na Figura 7.6, para as reações de formação dos sulfatos alcalinos e de cálcio, na faixa de temperatura entre 850 e 1600°C. Os valores correspondentes ao grau de avanço para as mesmas reações são apresentados na Figura 7.7.

Nota-se por estes resultados, que a maior absorção de enxofre para a formação desses sulfatos, tem a possibilidade de ocorrer em níveis elevados, em temperaturas inferiores a 1300°C. A partir desta temperatura, as reações de formação de sulfatos de sódio e de cálcio

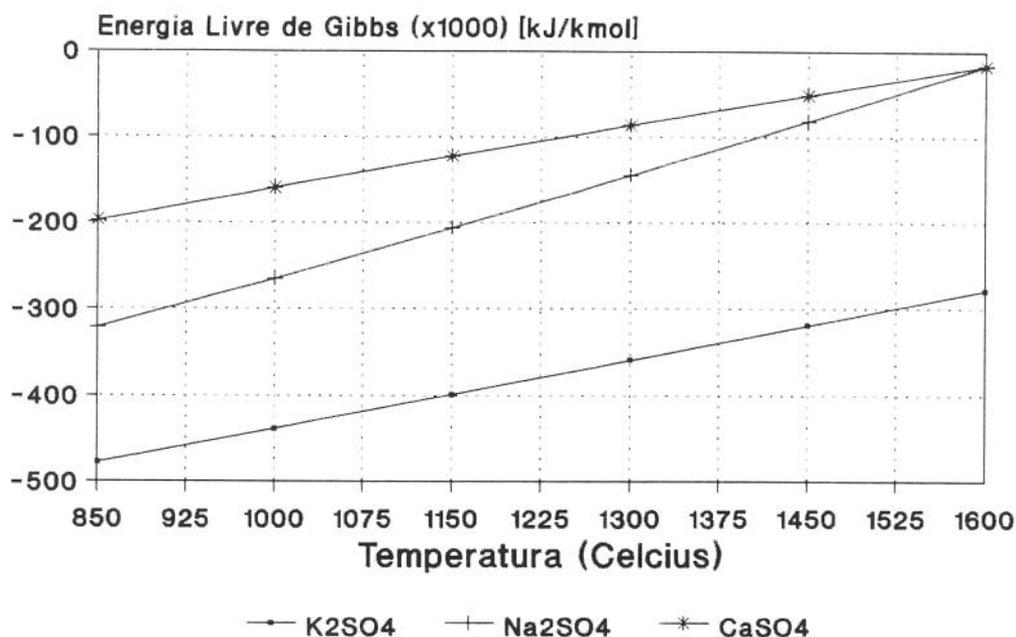


Figura 7.6 - Variação da Energia Livre de Gibbs para as Reações de Formação dos Sulfatos Alcalinos e Sulfato de Cálcio.

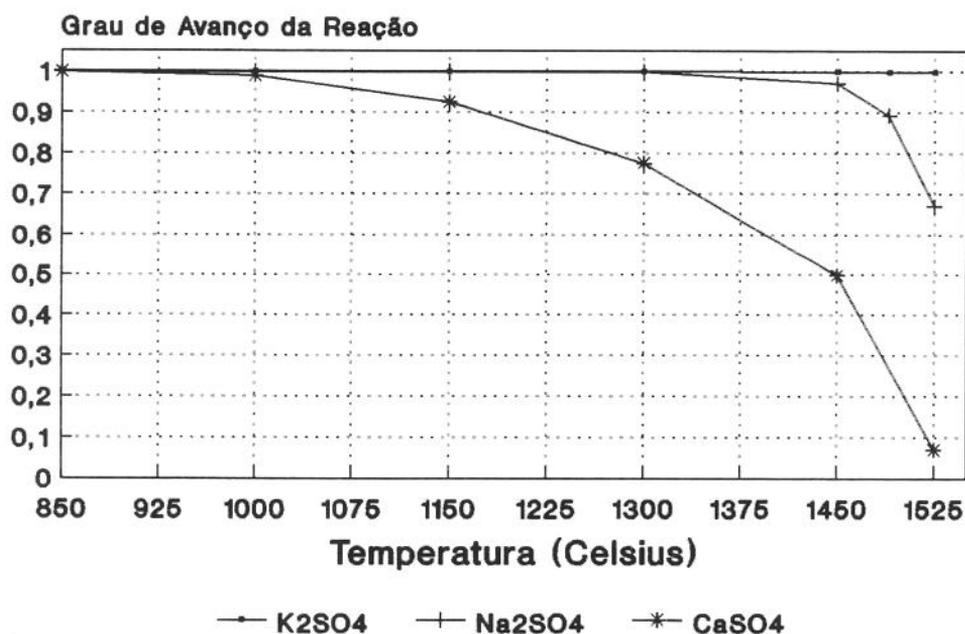


Figura 7.7 - Variação do Grau de Avanço das Reações de Formação dos Sulfatos Alcalinos e do Sulfato de Cálcio.

passam a ter uma queda mais significativa no grau de avanço. Tal fato, explica a melhor capacidade dos fornos com preaquecedores e com precalcinaidores utilizarem combustíveis com alto teor de enxofre, visto que na entrada do forno e no último estágio do preaquecedor, existe

grande quantidade de CaO livre e circulação de álcalis, além de temperaturas do gás entre 800 e 1000°C. O sulfato alcalino (K_2SO_4) apresenta seu ponto de ebulição em 1689°C, o que favorece a sua passagem pelo forno no estado sólido, já o sulfato de cálcio ($CaSO_4$), apresenta seu ponto de fusão em torno de 1400°C (Chahine, 1991). Tanto o $CaSO_4$ como o Na_2SO_4 tendem a dissociar-se, em temperaturas acima de 1650°C, conforme cálculos de ΔG° para as suas respectivas reações de formação, a partir do SO_2 .

Entretanto, é importante salientar que a granulometria do cru, e por conseqüência do CaO, tem influência significativa no grau de formação e absorção do enxofre no forno.

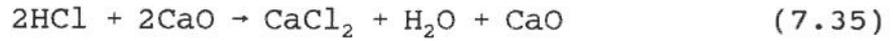
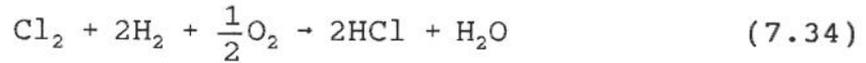
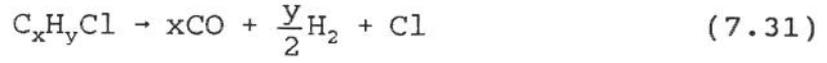
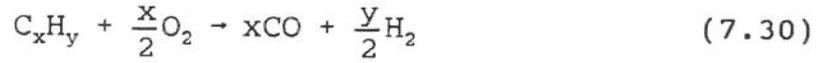
Havendo uma utilização de combustíveis de maior teor de enxofre num forno, pela análise do tempo de permanência das partículas e gases numa determinada temperatura, do grau de avanço da reação das reações de sua absorção, é possível, estimar o grau de emissões de SO_2 para a atmosfera.

7.4.2 - REAÇÕES COM COMPOSTOS CLORADOS

Compostos clorados como PVC, solventes, plásticos, resíduos petroquímicos, dioxinas e PCBs, apresentam restrições para a sua queima em fornos rotativos, devido aos problemas operacionais com os ciclos internos formados, bem como pela formação de HCl e a destruição incompleta de alguns componentes.

A alta temperatura dos gases de combustão dos fornos rotativos favorecem a queima e destruição de compostos clorados, aliado ao tempo de residência superior a 2 segundos, que asseguram a destruição completa dos compostos tóxicos, como será analisado no próximo item. Contudo, a queima de compostos clorados levam à formação de HCl, o qual pode ser convertido em $CaCl_2$ na atmosfera alcalina do forno, em temperaturas que favorecem esta reação (Silva et al., 1994c).

Baseado nos estudos de Jones and Lindsted (1988), nos quais as reações de combustão são analisadas por etapas, estabeleceu-se uma cadeia de reações para a estimativa do grau de formação de HCl, originado da queima de um organo-clorado:



Através do levantamento das constantes de equilíbrio para as Equações (7.34) e (7.35), apresentadas respectivamente nas Equações (7.36) e (7.37), foi possível estimar o grau de avanço da reação de formação do HCl em função da temperatura, a partir da reação entre o CaO e HCl.

$$K = \frac{(y_{HCl})^2 \cdot (y_{H_2O})}{(y_{Cl_2}) \cdot (y_{H_2})^2 \cdot (y_{O_2})^{0,5}} \quad (7.36)$$

onde:

$$K = \frac{(y_{H_2O})}{(y_{HCl})^2} \quad (7.37)$$

$y_{Cl} = 1 - e_1$; $y_{H_2} = 2 - e_1$; $y_{O_2} = 0,5 - 0,5 \cdot e_1$; $y_{HCl} = 2e_1 - 2e_2$; $y_{H_2O} = e_1 + e_2$; $y_{CaO} = 2 - e_2$; $y_{CaCl_2} = e_2$.

Tomando as relações de equilíbrio, em função da temperatura para as equações apresentadas, pode-se estimar que no final do processo, de 6 a 17% do cloro introduzido no forno, será liberado para o ambiente na forma de HCl, após sua conversão parcial em $CaCl_2$, conforme apresentado no gráfico da Figura 7.8. Baseando-se nos limites permitidos para as emissões de HCl, e considerando-se as condições de dispersão dos gases na atmosfera, pode-se estabelecer através de um balanço de massa, os limites máximos de introdução de cloro no forno.

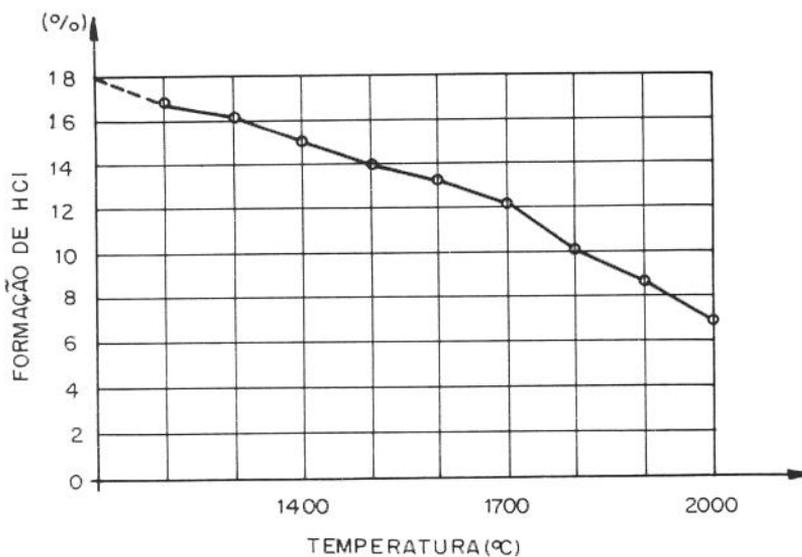


Figura 7.8 - Formação de HCl em função da temperatura.

A queima de muitos compostos clorados, deve ainda ser considerada a nível da eficiência de destruição de determinados compostos, conforme é apresentado a seguir.

7.4.3 - EFICIÊNCIA DE DESTRUÇÃO E REMOÇÃO DE RESÍDUOS PERIGOSOS

A seqüência de reações químicas envolvidas na destruição de compostos orgânicos presentes em resíduos perigosos é um processo complicado, que consiste de uma série de decomposições, polimerização, e reações de radicais livres. O processo destrutivo de significância na incineração são a pirólise e a oxidação. Em geral, em temperaturas suficientemente altas, a taxa total de reação pode ser conservativamente descrita pela cinética de primeira ordem (Castaldini, 1986).

Baseando-se na suposição de que o resíduo perigoso está na fase gasosa antes que uma decomposição ou oxidação ocorra, a taxa de destruição de um constituinte orgânico perigoso é dada por:

$$\frac{dC_A}{dt} = -k_{rc} \cdot C_A \quad (7.38)$$

onde:

C_A - concentração do constituinte perigoso A no tempo t;

k_{rc} - taxa constante de reação.

A solução para a Equação (7.37) pode ser expressa como:

$$\ln \frac{C_A}{C_{A_0}} = -k_{rc} \cdot \Delta t \quad (7.39)$$

sendo:

C_{A_0} - concentração inicial do constituinte perigoso A

Δt - tempo requerido para alcançar a concentração final C_A .

A dependência da taxa de reação constante (k_{rc}) com a temperatura pode ser correlacionada pela Equação de Arrhenius:

$$k_{rc} = A \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (7.40)$$

em que:

A - fator de frequência pré-exponencial de Arrhenius (s^{-1}),

E - energia de ativação ($J/kg.mol$)

Assim, para a destruição de um dado resíduo perigoso com eficiências de 99,9% e 99,99%, tempos de permanência diferentes serão verificados. Baseados nos dados da Tabela 4.14, obteve-se os tempos de permanência requeridos para a destruição de vários compostos, conforme apresentado nas Figuras 7.9 e 7.10.

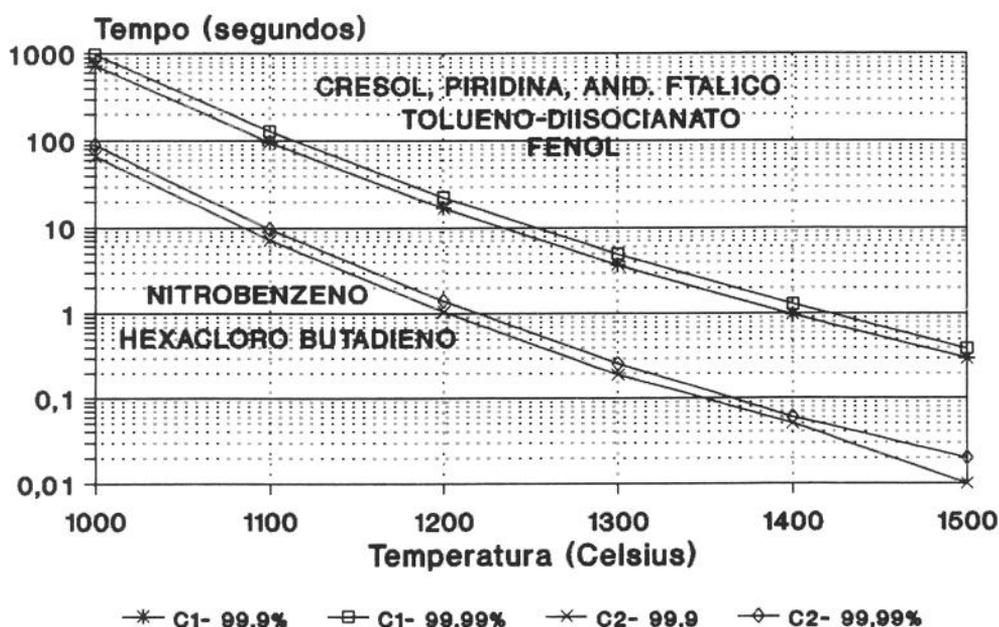


Figura 7.9 - Variação do tempo de permanência de alguns compostos perigosos para eficiências de destruição de 99,9% e 99,99%.

Verifica-se por estes gráficos, que alguns tipos de compostos exigem um longo tempo de permanência, para serem destruídos em temperaturas mais baixas. Assim, um estudo detalhado do escoamento e da transferência de calor no interior do forno, pode ser um grande auxílio, no controle dos subprodutos a serem formados nos fornos rotativos.

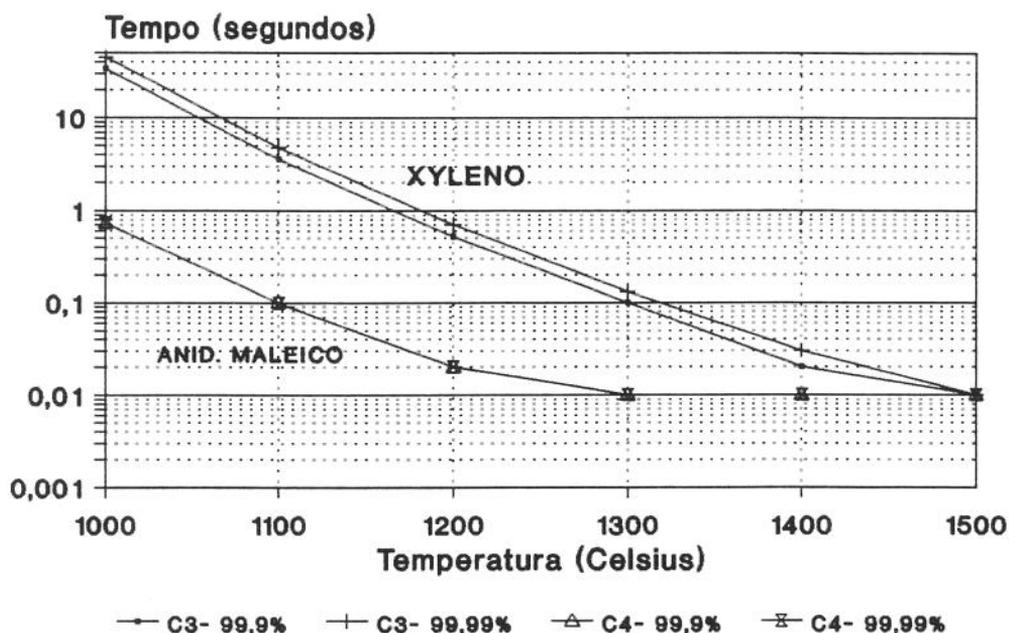


Figura 7.10 - Variação do tempo de permanência de alguns compostos perigosos para eficiências de destruição de 99,9% e 99,99%.

7.4.4 - LIMITES DE EMISÕES PARA METAIS PESADOS, PRODUTOS DE COMBUSTÃO INCOMPLETA E ÁCIDO CLORÍDRICO

As emissões de metais pesados para a atmosfera deve obedecer padrões estabelecidos para uma Máxima Exposição Individual (MEI), que é definida como uma exposição em alta concentração para uma pessoa, durante 24hs por dia, 365 dias por ano, numa vida estimada de 70 anos. Nos Estados Unidos, a Legislação para Caldeiras e Fornalhas Industriais, (USEPA-BIF), que tem se tornado padrão de referência, para o controle das emissões decorrentes do co-processamento de resíduos industriais, define os limites máximos para a MEI, conforme apresentado na Tabela 7.3 (Holcomb and Pedelty, 1992):

Com a queima de produtos clorados, existe a necessidade de controle também das emissões de ácido clorídrico que passa a ocorrer, além das possíveis emissões de outros compostos clorados decorrentes da combustão incompleta. Os limites estabelecidos na Legislação Americana diferem de um Estado para outro. Assim, a Califórnia adota o limite de 30 ppm, enquanto que nos Estados de Connecticut e Michigan, é estabelecida uma redução

de 90%. Na Suécia o limite estabelecido é de 63 ppm ou 100 mg/Nm³. Já na Alemanha o limite é de 31 ppm ou 50 mg/Nm³. No Japão, os limites estabelecidos na legislação são maiores, permitindo emissões de até 430 ppm ou 700 mg/m³ (Brna, 1990).

Tabela 7.3 - Limites Máximos de Emissões Segundo a U.S.EPA.

Substância	Limites [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Substância	Limites [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]
Antimônio	0,30	Cromo Hexav.	0,00083
Arsênio	0,0023	Chumbo	0,09
Bário	50,0	Mercurio	0,08
Berílio	0,0042	Prata	3,0
Cádmio	0,0056	Tálio	0,50
PRODUTOS DE COMBUSTÃO INCOMPLETA			
- 2,3,7,8-TCDD equivalente - 0,00000022 $\mu\text{g}/\text{m}^3$			
PRODUTOS ORGÂNICOS PERIGOSOS			
- Eficiência de Destruição e Remoção - 99,99%			

Fonte: Holcomb and Pedelty (1992).

7.5 - LIMITES DE UTILIZAÇÃO DE COMBUSTÍVEIS SECUNDÁRIOS

Pelas características de operação em alta temperatura, os fornos rotativos da indústria de cimento, podem ser considerados como incineradores versáteis, podendo queimar combustíveis no estado sólido, líquido ou gasoso. Pode ainda queimar uma variada gama de resíduos industriais e urbanos, em condições específicas. Contudo, deve-se atentar para a compatibilidade entre as cinzas oriundas da queima de resíduos e de outros sub-produtos com os compostos da matriz do clínquer, afim de se evitar queda da qualidade, problemas

operacionais na produção, problemas ambientais devidos às emissões de poluentes, e saúde dos operários que manuseiam o cimento em seu uso final.

A partir daí podem ser inicialmente identificadas algumas características presentes nos resíduos, que podem ser utilizados nestes fornos como combustíveis secundários. A quantidade de substituição do combustível primário pelo combustível secundário (resíduos), dependerá de sua composição química, do teor de cloro, traços de metais pesados presentes, e a constituição de suas cinzas. Muitos dos resíduos com possibilidade de queima, possuem alta umidade (às vezes maior que 20%), alto teor de cinzas (até mais de 40%), e baixo poder calorífico. Por vezes apresentam também alta porcentagem de constituintes como: álcalis, enxofre, cloro, titânio, metais pesados e P_2O_5 , etc. (Ahluwala, 1992).

Levando-se em conta as características dos combustíveis secundários, o controle da composição do cru ajuda a assegurar não somente que o produto final fique dentro das especificações, como também facilita uma operação equilibrada do forno. A redução das perturbações na entrada do forno por parte do processo, permite uma operação com alta taxa de produção, e com um correspondente impacto na eficiência de aproveitamento do calor. O problema de controle otimizado resulta do fato de que a composição dos diversos materiais é variável. Além disto, cada uma das matérias-primas podem conter quantidades diferentes dos óxidos que as constituem.

Por outro lado, um balanço de massa no forno, permite adequar a quantidade máxima de cloro e de metais pesados, a ser introduzida através dos combustíveis, em função do teor presente nas matérias-primas.

7.5.1 - CONTROLE DO PROCESSO DE MOAGEM DO CRU

Na operação de moagem do cru, os vários materiais que o constituem devem ser dosados antes da entrada do moinho de bolas ou de cilindros. Estas dosagens são feitas por meio de alimentadores com velocidade variável, cujo controle da velocidade de cada alimentador dará uma determinada mistura de materiais a constituírem o cru. As composições químicas de cada material na forma de óxidos são analisadas por meio de um espectrômetro de Raio-X. Um programa de controle converte as medições do analisador em porcentagem de cada componente do clínquer a ser obtido, e compara em seguida com os vários limites

desejados para um tipo particular de cimento a ser produzido no período. Assim, uma vez conhecidos os custos de cada matéria-prima e sua composição química, os combustíveis a serem utilizados, seu poder calorífico, sua composição química e de suas cinzas, pode-se procurar uma dosagem ótima pelo Método de Programação Linear, que atenda as restrições de composição, e que tenha um mínimo custo da mistura.

Do ponto de vista da economia de energia e da quantidade de combustível secundário a ser queimado, um descontrole de temperatura na zona de queima pode levar à obtenção de um clínquer fora das especificações, bem como uma diminuição na eficiência de destruição de compostos perigosos presentes nos resíduos. Se esta temperatura for maior que a requerida, haverá uma queima excessiva do clínquer, tornando-o mais duro, de maneira que consumirá mais energia na moagem final do cimento. Entretanto, esta maior temperatura contribuirá para um aumento da eficiência de destruição de compostos de resíduos para além de 99,99%. Um controle eficaz é facilitado, se o cru estiver com sua composição química adequadamente dosada (Bortoni et al., 1992).

7.5.2 - CONTROLE DA MISTURA

As principais matérias-primas utilizadas na moagem do cru são: calcário, argila, areia e minério de ferro. Entretanto, outros materiais podem ser utilizados dependendo das porcentagens encontradas nos seus constituintes (Peray and Wadel, 1972). Na queima de resíduos como combustíveis secundários, as cinzas geradas fornecem muitos dos constituintes presentes nestas matérias-primas, de modo que é preciso compatibilizá-las com a mistura de cru, afim de que sejam absorvidas em alta porcentagem pelo clínquer.

A partir dos quatro elementos principais que compõem o cru (CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3) calculam-se os seguintes parâmetros: Módulo de Sílica, Módulo de Alumina e o Fator de Saturação, os quais definem a mistura (Vital e Abdala, 1992). Cada um destes Módulos representa características das propriedades de queima do cru, conforme já descrito no Capítulo 2. Desta forma, sua otimização significa melhor estabilidade de operação do forno rotativo, com conseqüente redução no consumo de energia.

7.5.3 - OTIMIZAÇÃO DA MISTURA UTILIZANDO PROGRAMAÇÃO LINEAR

A fim de otimizar a porcentagem de cada matéria-prima utilizada na moagem do cru, considerando a incorporação das cinzas decorrentes da queima de combustíveis na zona de clínquerização do forno, bem como os limites máximos de introdução de cloro, é proposto um modelo de otimização, utilizando técnicas de programação linear.

As metodologias de controle que utilizam técnicas de Programação Linear procuram de uma forma geral modelar o problema de otimização da seguinte forma (Luenberger, 1973):

$$\begin{aligned} \text{Min } z &= c.x \\ \text{s.a. } Ax &= b \\ a &> 0 \end{aligned}$$

onde:

- z - Função Objetivo;
- c - Vetor de coeficientes da função objetivo;
- x - Vetor de incógnitas;
- A - Matriz de coeficientes técnicos;
- b - Vetor de restrições.

A otimização da mistura do Cru deve considerar a operação estável do forno, a qualidade do cimento produzido e, entre outros fatores, o custo mínimo da composição utilizada.

Assim, a função objetivo (z) do modelo deverá procurar a obtenção de um custo mínimo, considerando os custos (c) das matérias-primas e dos combustíveis utilizados na produção do clínquer. Os coeficientes técnicos (A), referem-se à porcentagem dos óxidos presentes nas matérias-primas e nas cinzas dos combustíveis, nas equações de restrições da mistura e dos módulos de controle. Nas restrições relativas ao consumo, os coeficientes (A) representam o poder calorífico do combustível. Os coeficientes (b) representam restrições de composição, consumo específico de calor, módulos de controle e a concentração máxima de emissão de poluentes.

Com base em análise química elementar das matérias-primas Vitral e Abdala (1992) levantaram os valores percentuais, cujos dados são apresentados na Tabela 7.4, para calcário, argila, areia e minério de ferro.

Tabela 7.4 - Composição das Matérias-Primas para a Moagem do Cru [%].

Material		CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO
Calcário	X1	50,66	5,04	1,19	0,67	0,78
Argila	X2	1,23	61,62	16,59	9,01	--
Areia	X3	1,13	93,00	2,87	2,87	0,10
Min. Ferro	X4	0,71	7,60	1,13	82,97	--

Com o objetivo de levantar dados para a otimização da mistura de cru, levantaram-se as composições químicas de um carvão mineral utilizado como combustível primário (Silva and Nebra, 1994), e a composição química de alguns combustíveis secundários como: combustível derivado de lixo urbano (Haley, 1985), lama de esgoto (Obrist, 1987) e pneus velhos (Saito et al, 1987); os quais são apresentados na Tabela 7.5. Foi também considerada a presença de componentes menores na composição destes resíduos, com relação a metais pesados, e produtos clorados, como no caso do combustível derivado do lixo.

7.5.4 - O MODELO DE OTIMIZAÇÃO

Tomando-se o carvão mineral como combustível primário (X5) a um custo de US\$ 35,00/tonelada, e o combustível derivado de lixo como combustível secundário (X6) pagando um custo de incineração de US\$ 20,00/tonelada à fábrica de cimento, formulou-se o seguinte modelo de otimização, considerando os custos destes tomados como referência, bem como os custos do calcário (US\$0,93/ton.), argila (US\$0,57/ton), areia (US\$1,54/ton), e minério de ferro (US\$0,77/ton). Este modelo, apresentado a seguir, tem nas linhas de 1 a 13, as restrições de composição química do clínquer; na linha 14 a restrição de consumo de calor;

na linha 15, uma restrição de ordem ambiental, relativa à emissão de ácido clorídrico nos gases de saída; e nas linhas de 16 a 21 as restrições dos Módulos de Controle da mistura, referentes à qualidade do clínquer, conforme descrito no Capítulo 2 (Equações: (2.1), (2.2) e (2.3)).

No modelo adotado a restrição ambiental introduzida limitava a quantidade máxima de cloro (Cl) que pudesse ser introduzida no forno rotativo, evitando assim emissões de HCl acima de 30 ppm.

Os resultados do cálculo de Otimização Linear para a composição química requerida para um tipo de cimento produzido em um forno rotativo de via úmida com consumo específico de calor de 5756 kJ/kg de clínquer, são apresentados na Tabela 7.6.

Tabela 7.5 - Composição Química Elementar de Vários Combustíveis.

Composição Química Elementar [%]	Carvão Mineral	Combustível Derivado de Lixo	Lama de Esgoto	Pneus Velhos
C -	63,9	34,2	24,98	85,73
H -	3,6	5,0	3,50	6,99
S -	4,6	0,4	0,43	1,75
O -	0,9	—	15,02	--
N -	1,8	1,1	3,50	< 1
Cl -	--	0,8	0,05	--
Cinzas -	24,9	29,6	46,2	--
CaO -	1,03	4,4	3,97	--
SiO ₂ -	9,32	15,3	14,09	--
Al ₂ O ₃ -	5,08	3,40	6,28	--
Fe ₂ O ₃ -	7,21	1,39	10,44	2,8
MgO -	0,44	0,09	0,69	--
K ₂ O -	0,85	0,56	0,51	--
Na ₂ O -	0,04	1,69	0,19	--
Poder Calorífico Inferior [kJ/kg]	29.092,	9.235,	9.850,	36.125,

$$\text{MIN } 0.93 X_1 + 0.57 X_2 + 1.54 X_3 + 0.77 X_4 + 35 X_5 - 20 X_6$$

SUJEITO A:

$$2) 50.66 X_1 + 1.23 X_2 + 1.13 X_3 + 0.71 X_4 + 1.03 X_5 + 4.41 X_6 \geq 64.0$$

$$3) 50.66 X_1 + 1.23 X_2 + 1.13 X_3 + 0.71 X_4 + 1.03 X_5 + 4.41 X_6 \leq 66.5$$

$$4) 5.04 X_1 + 61.62 X_2 + 93.0 X_3 + 7.6 X_4 + 9.32 X_5 + 15.27 X_6 \geq 20.0$$

$$5) 5.04 X_1 + 61.62 X_2 + 93.0 X_3 + 7.6 X_4 + 9.32 X_5 + 15.27 X_6 \leq 23.6$$

$$6) 1.19 X_1 + 16.59 X_2 + 2.87 X_3 + 1.13 X_4 + 5.8 X_5 + 3.4 X_6 \geq 3.5$$

$$7) 1.19 X_1 + 16.59 X_2 + 2.87 X_3 + 1.13 X_4 + 5.8 X_5 + 3.4 X_6 \leq 4.5$$

$$8) 0.67 X_1 + 9.01 X_2 + 1.20 X_3 + 82.97 X_4 + 7.21 X_5 + 1.4 X_6 \geq 1.8$$

$$9) 0.67 X_1 + 9.01 X_2 + 1.20 X_3 + 82.97 X_4 + 7.21 X_5 + 1.4 X_6 \leq 4.2$$

$$10) 0.78 X_1 + 0.10 X_3 + 0.44 X_5 + 0.09 X_6 \leq 6.5$$

$$11) 0.8 X_5 \geq 0.0$$

$$12) 0.85 X_5 + 0.56 X_6 \geq 0.0$$

$$13) 0.04 X_6 + 1.69 X_6 \geq 0.0$$

$$14) 25392.0 X_5 + 9235.0 X_6 = 5756.$$

$$15) 0.8 X_6 \leq 0.09$$

$$16) - 1.32 X_1 - 10.42 X_2 - 84.86 X_3 + 160.60 X_4 + 15.26 X_5 - 5.67 X_6 \leq 0.0$$

$$17) + 0.54 X_1 + 15.18 X_2 - 80.79 X_3 + 244.70 X_4 + 27.55 X_5 - 0.86 X_6 \geq 0.0$$

$$18) - 0.319 X_1 - 4.877 X_2 - 1.31 X_3 + 106.731 X_4 + 4.293 X_5 - 1.58 X_6 \leq 0.0$$

$$19) 0.485 X_1 + 5.935 X_2 + 0.13 X_3 + 206.29 X_4 + 12.94 X_5 + 0.10 X_6 \geq 0.0$$

$$20) - 3.624 X_1 + 17.775 X_2 + 23.708 X_3 + 7.564 X_4 + 3.271 X_5 + 3.899 X_6 \leq 0.0$$

$$21) - 3.496 X_1 + 19.366 X_2 + 25.826 X_3 + 8.243 X_4 + 3.571 X_5 + 4.282 X_6 \geq 0.0$$

Tabela 7.6 - Resultados do Modelo de Otimização Linear.

Função Objetivo $z = \text{US\$ } 5,55/\text{ton}$	Composição do Clínquer (óxidos puros)	Módulos de Controle	Cons. Específico de Calor = 5756 [kJ/kg clq.]
Quant. dos Compostos [kg/kg de clínquer] - $X_1 = 1,24635$ - $X_2 = 0,08311$ - $X_3 = 0,06206$ - $X_4 = 0,00000$ - $X_5 = 0,18577$ - $X_6 = 0,11250$	CaO - 64,00 % SiO ₂ - 20,62 % Al ₂ O ₃ - 4,50 % Fe ₂ O ₃ - 3,16 % MgO - 1,07 %	MS = 2,69 MA = 1,42 FS = 98,62	Porcentagem de Utilização dos Combustíveis Carvão Mineral = 82 % Comb. Derivado de Lixo = 18 %

Com base nos resultados apresentados, é possível prever a composição do cru quando se deseja queimar resíduos como combustíveis secundários nos fornos rotativos das indústrias de cimento, mantendo-se a composição química dentro de valores que estejam dentro de parâmetros de qualidade, com menor custo de fabricação. Também é possível encontrar os níveis máximos de substituição do combustível primário pelo combustível secundário, considerando ainda os níveis aceitáveis de emissão de poluentes.

Com os resultados encontrados verifica-se a viabilidade do modelo, para a identificação de quantidades máximas de substituição de resíduos como combustíveis secundários, podendo também serem agregadas a este modelo maiores restrições de controle ambiental, como por exemplo, a presença de metais pesados, o que sem dúvida é um parâmetro importantíssimo quando se trata da queima de resíduos industriais perigosos.

CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A escolha do processo de produção de cimento, se por via úmida ou por via seca, em um projeto de instalação de uma nova fábrica, tem atualmente, além das condicionantes relacionadas com as matérias-primas existentes na região de instalação, o seu grau de umidade, a porcentagem de álcalis, cloro e de enxofre, bem com os tipos, disponibilidade e custos dos combustíveis possíveis de serem utilizados.

As políticas nacionais de preços e de utilização de energéticos, tem levado o setor cimenteiro em diversos países a utilizarem combustíveis locais, nem sempre de boa qualidade. Isto implica na procura por alternativas tecnológicas, que permitam a sua queima, sem perdas de qualidade no cimento produzido, ou crescimento dos problemas operacionais na produção. Como exemplo desta política, pode-se citar a Índia, onde para permitir a utilização de seu carvão mineral com teor de cinzas superiores a 45%, foram construídas na última década, fornos dotados de precalcinadore e preaquecedores de cinco e de seis estágios. Aliado a isto, tem sido intensa a pesquisa por materiais que funcionem como mineralizadores, baixando a temperatura de clínquerização, a fim de compensar a menor temperatura de chama deste combustível.

Deste modo, conclui-se ainda que, a utilização de combustíveis alternativos tem propiciado o desenvolvimento tecnológico do processo, através de melhorias nos equipamentos de preaquecimento, de resfriamento e de queima, além de novos tipos de refratários que reduzam ainda mais as perdas de calor pelas paredes, e suportem a agressão de componentes menores advindos da queima de combustíveis alternativos.

Na procura de soluções alternativas ao uso de combustíveis fósseis, tem-se pesquisado o uso de combustíveis secundários, originários de outros processos industriais, que não apresentem restrições à queima no processo de produção do clínquer.

Como alternativa também do ponto de vista ambiental, o co-processamento de resíduos perigosos nos fornos rotativos, permite a destruição de vários compostos, a incorporação das cinzas decorrentes de sua queima à matriz do clínquer, representando assim,

uma forma de disposição final para os mesmos. Entretanto, os níveis de queima de resíduos perigosos nos fornos rotativos de cimenteiras, devem atender aos limites de emissões para a atmosfera, de produtos clorados, de produtos de combustão incompleta e de metais pesados.

Assim, a utilização de combustíveis na produção de cimento, está condicionada à política de uso de energéticos, de seus preços, restrições de ordem operacional, disponibilidade, e níveis máximos de emissão de poluentes advindos de sua queima.

O consumo de energia elétrica tem sido reduzido nos últimos anos, graças ao desenvolvimento de novos moinhos, com maior eficiência no uso da energia, porém o consumo específico de energia elétrica na produção de cimento como um todo, é condicionado principalmente pela qualidade exigida do produto, quanto à sua granulometria. A velocidade das reações de calcinação, de formação do clínquer e de absorção de SO_2 , tem na granulometria do cru uma de suas condicionantes, o que repercute no consumo de energia elétrica no sistema de moagem do cru, conforme discutido no trabalho.

O processo de produção do clínquer, conforme analisado no Capítulo 5, ao ter suas etapas subdivididas e realizadas em equipamentos distintos, tais como: o preaquecimento, a calcinação e a clinquerização; tem o consumo específico de calor reduzido, com um conseqüente aumento do rendimento exergetico da instalação. Nesse caminho, a tecnologia atual aponta para a construção de fornos verticais, com precalcinadores de leito fluidizado, em que todas as etapas são realizadas em equipamentos distintos. A desvantagem destes sistemas ainda é a sua baixa capacidade nominal de produção, limitada hoje em 300 t/d.

Com a análise termoeconômica, foi possível identificar os diferentes impactos no custo energético de produção do cimento, do uso de combustíveis alternativos e residuais, nos quatro processos produtivos. Com base em dados reais da substituição de carvão mineral por outros energéticos, obteve-se os valores desta simulação para os quatro processos de produtivos.

A teoria termoeconômica, permite avaliar a contribuição de cada etapa do processo no consumo global de energia de uma instalação, bem obter os custos da energia utilizada na produção. Pode-se também por este método, verificar a incidência de pequenas variações de custos num determinado equipamento ou subsistema, no custo final de produção. A incorporação ao método de maiores informações referentes à produção, tais como: custos de manutenção, mão de obra, custos dos equipamentos; permite avaliar os impactos destes, também no custo final de produção.

Com base no grau de substituição do carvão mineral por outros combustíveis, pode-se concluir, através dos resultados obtidos, que a utilização de determinados combustíveis levam a uma queda significativa do custo de energia na produção. O custo de transporte e a disponibilidade dos combustíveis, os quais não foram considerados aqui, podem influir ainda mais nestes custos.

Contudo, os problemas operacionais podem desestimular o uso de alguns destes combustíveis ou os custos de manutenção decorrentes de sua utilização.

A tecnologia de co-processamento de resíduos perigosos, na qual a empresa geradora para à fabrica de cimento pelo trabalho de incineração, conforme visto, dependendo do valor pago e do grau de substituição de combustíveis no forno, podem levar fornos de via úmida a terem custos energéticos de produção equiparados aos de instalações, que operam com combustíveis tradicionais.

Com a crescente utilização de combustíveis de baixo poder calorífico e com maior teor de enxofre, os processos de produção de clínquer em fornos convencionais de via-úmida ou em fornos de via-seca longos, podem apresentar altos níveis de emissão de SO₂, bem como alto consumo de energia para os dias atuais. Isto representa um forte argumento para a sua conversão para sistema mais modernos, ou até mesmo desativação, como vem ocorrendo em muitos países atualmente, inclusive no Brasil.

Nos sistemas com preaquecedores e com precalcinadores, o uso de matérias-primas com elevado teor de sulfetos pode levar a elevadas emissões de SO₂, exigindo tratamento dos gases nos estágios superiores do preaquecedor. Entretanto, estes sistemas surgem como uma alternativa tecnológica para o uso de combustíveis menos nobres na produção de cimento.

Apesar de não apresentar diferenças marcantes quanto ao nível de emissão de NO entre os vários tipos de processos, os fornos com precalcinadores e preaquecedores se dotados com sistemas automáticos de controle, podem ter o seu consumo específico de calor reduzido, com menor emissão de poluentes. O uso de queimadores de múltiplas vias e baixo NO_x, aliados à combustão escalonada na região de queima secundária, podem contribuir para uma redução de até 50% nas emissões de NO_x.

Com a atual tendência de uso de combustíveis alternativos em crescimento, os estudos de conservação de energia devem também atentar para os níveis de emissões decorrentes de alterações no processo, visto a importância do consumo de energéticos do setor.

Com base nos resultados apresentados no Capítulo 7, é possível prever a composição do cru quando se deseja queimar resíduos como combustíveis secundários nos fornos rotativos das indústrias de cimento, mantendo-se a composição química dentro de valores que estejam dentro de parâmetros de qualidade, com menor custo de fabricação. Também é possível encontrar os níveis máximos de substituição do combustível primário pelo combustível secundário, considerando ainda os níveis aceitáveis de emissão de poluentes.

Sugerem-se para trabalhos futuros, a implementação de custos mais precisos de vários tipos de energéticos, custo de mão-de-obra, de peças de manutenção, custos dos equipamentos, bem como os custos de implantação de uma fábrica, nos modelos de análise termoeconômica aqui apresentados. Isso permitiria identificar quais seriam os efeitos provocados por uma política de preços de energéticos, ou elevação dos custos de manutenção por exemplo, sobre a produção de cimento.

Assim, sugerimos a análise detalhada de cada um destes processos, como sugestão para trabalhos futuros, analisando também os impactos ambientais e financeiros do uso de cada combustível, especificamente para aquela planta.

Sugere-se também, a continuidade do trabalho de análise das emissões de poluentes quando do uso de combustíveis residuais, o qual tende a curto prazo ser utilizado em maior escala no Brasil. Como esta técnica pode trazer, se bem aplicada, grandes benefícios para a comunidade geral, reduzindo em muito, os problemas ambientais oriundos da má disposição de resíduos perigosos em aterros industriais e sanitários.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AHLUWALLA, S.C. and PAGE, C.H. (1992). "Effect of Low Grades, Combustible Wastes and Non-Traditional Raw Materials". 9th International Congress on the Chemistry of Cement, pp. 82-122.
- ARPACI, V.S. and SELAMET, A. (1988). "Entropy Production in Flames"; Combustion and Flame; Nr. 73, pp. 251-259.
- ASTM (1978). "Significance of Tests and Properties of Concrete and Concrete-Making Materials." American Society for Testing and Materials, STP 169B, ASTM Committee C-9, Philadelphia.
- BALLART, F.F. (1991). "Modificación Horno 3 de la Fábrica de Alcanar de Cementos del Mar, S.A." Cemento-Hormigón, N°. 700, pp.1148-1159.
- BARBOSA, F.J.F. e MENON, G.J. (1993) "Avaliação da Qualidade do Clínquer em Função do Processo de Produção." Relatório de Projeto Integrado de Pesquisa - EFEI/CNPq, Depto de Mecânica, Proc. N° 501946/91-8, Itajubá-MG, 83 páginas.
- BAUER, L.A.F. (1985); "Materiais de Construção 1." Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2ª Edição, Rio de Janeiro-RJ.
- BEAUPUIS, G. (1992). "Données 1991 sur l'industrie cimentière française." CIMENTS, BÉTONS, PLÂTRES, CHAUX; N°. 796, 3, pp.147-148.
- BENOIT, M.R. e HAMEL, B.B. (1993). "Tratamento e Destruição de Resíduos Perigosos em Fornos de Cimento Portland." Revista Brasileira de Engenharia Química, Vol. XIII, N°.2, Dezembro, pp. 10-16.

- BEUER, M.B. (1986) Editor; "Enciclopedia of Material Science and Engineering." Pergamon Press, Vol.I, Great Britain.
- BOGUE, R.H. (1952). "La Chimie du Ciment Portland"; Éditions EYROLLES, Boulevard Saint-Germain, Paris.
- BORTONI, E.C., SILVA, R.J., HADDAD, J., CORREIA, P.B. (1992). "Otimização da Mistura de Cru de Clínquer com Restrições de Controle nos Módulos." XXIV Simpósio Brasileiro de Pesquisa Operacional, Salvador, Bahia.
- BRNA, T. G. (1990). "Cleaning of Flue Gases from Waste Combustors." Combustion Science and Technology, Vol. 74, pp. 83-98.
- BRUNNER, C.R. (1984). "Incineration Systems - Selection and Design." Incinerator Consultants Incorporates, New York, USA.
- BRUNNER, C.R. (1986). "Hazardous Air Emissions from Incineration." Chapman and Hall, USA.
- BYE, G.C. (1983). "Portland Cement: Composition, Production and Properties." Pergamon Press; Oxford.
- CARDOSO, C. and DIREITINHO, F. (1992). "Comparative Study on Energy Indicators for the Cement Sector in Brazil an the E.C.C." CEEETA/IDAE, Seminary ECC/Brazil, Energy Intensive Industrial Sectors; IPT-SP, São Paulo-SP, March 23 to 25.
- CARVALHO, J.L.R. et al. (1977). "Dados Termodinâmicos para Metalurgistas." Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte - MG.
- CASTALDINI, C. et al. (1986). "Disposal of Hazardous Wastes in Industrial Boilers and Furnaces." Noyes Publications, New Jersey, USA.

- CEMIG (1985). "Uso de Energia na Indústria de Cimento em Minas Gerais, 1980-1983." Companhia Energética de Minas Gerais, Belo Horizonte, 37 páginas.
- CHAHINE, G. (1991). "Incidence de l'incinération sur les émissions conventionnelles du four a ciment." CIMENTS, BÉTONS, PLATÊS, CHAUX.; N°. 791, 4/91., pp.215-218.
- CHATTERJEE, A.K. (1993). "Special & New Cements in a Historical Perspective." 3º Congresso Brasileiro de Cimento, ABCP - Associação Brasileira de Cimento Portland, São Paulo-SP, Vol.II, pp. 693-739.
- CORRALENO, J.A.A. (1982). "Técnicas de Conservación Energética en la Indústria -Tomo II. Ahorro em Processos." Ministério da Indústria y Energia, Comisaria de la Energia y Recursos Minerales, Centro de Estudos de Energia, Espanha.
- COUTINHO, L.G. et al. (1993). "Estudo da Competitividade da Indústria Brasileira - Competitividade da Indústria de Cimento." IE/UNICAMP-IEI/UFRJ-FDC-FUNCEX, Complexo VII- Mat. Construção, 7.1 - Cimento, Campinas-SP.
- CULP, A.W. (1991) "Principles of Energy Conversion." McGraw-Hill, 2nd Edition, Singapore.
- DEVISME, R. et all. (1990) "Entschwefelung von schwefeldioxidreichen Rauchgasen mit branntkal un Kalkhydrat - Bestimmung der spezifischen berflächen und der Porositat." ZEMENT-KALK-GIPS, 43 Jahrgang, Nr. 1, pp. 38-42.
- DUDA, W.H. (1977). "Manual Tecnológico del Cemento". Editores Técnicos Asociados, S.A.; Barcelona, Espana.
- EB-1 (1991). "Cimento Portland Comum, Especificação." ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas, Rio de Janeiro-RJ.

- EB-2 (1991). "Cimento Portland de Alta Resistência Inicial, Especificação." ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas, Rio de Janeiro-RJ.
- EB-208 (1991). "Cimento Portland de Alto Forno, Especificação." ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas, Rio de Janeiro-RJ.
- EB-758 (1991). "Cimento Portland Pozolânico, Especificação." ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas, Rio de Janeiro-RJ.
- EB-903 (1991). "Cimentos Portland Resistentes aos Sulfatos, Projeto de Revisão - Especificação." ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas, Rio de Janeiro-RJ.
- EB-2138 (1991). "Cimento Portland Composto, Especificação." ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas, Rio de Janeiro-RJ.
- ENCYCLOPAEDIA AMERICANA (1991). Encyclopaedia Americana International Edition; Grolier Incorporated; Vol. 13; pp. 784.
- ENCYCLOPAEDIA BRITANNICA (1959). Encyclopaedia Britannica, Inc.; Vol. 14, pp.85-86.
- ENCYCLOPAEDIA, THE ILLUSTRATED CHAMBERS'S (1968) Willian & Roberts Chambers, Limited.; Edinburgh, Scotland, Vol.X, pp.219.
- ENCYCLOPÉDIA MIRADOR INTERNACIONAL (1976). Encyclopédia Britânica do Brasil Ltd.
- ERHARD, H.S. and SCHEUER, A. (1994). "Burning Technology and Thermal Economy." ZEMENT-KALK-GIPS, Volume 47, E, Nº 2, pp.34-43.

- FONSECA, M.A.S, CARMO, A.J.B. e TERADA, O.A. (1990). "Desenvolvimento e Implantação do Sistema Integrado de Planejamento Energético - Estudos Setoriais: Cimento", IPT/SP - ELETROBRÁS, São Paulo - SP, Outubro.
- FREEMAN, H.M. (1983). "Hazardous Waste Destruction Processes." *Environmental Progress*, Vol. 2, N°. 4, November, pp. 205-210.
- FRIED, K.M. and RHUIHAUSEN, S. (1992). "Fabricação del Cimento". *Arquivo Técnico da Companhia de Cimento Portland Itaú*.
- FUNDAL, E. (1979). "The Burnability of Cement Raw Mixes." *World Cement Technology*, July/August, 195, pp.
- GABBARD, W.D. and GOSSMAN, D. (1990). "Hazardous Waste Fuels and the Cement Kiln - The Incineration Alternative." *ASTM Standardization News*, September, pp. 38-41.
- GAMBALE, E.A. et al. (1989). "Estudo de Inibidores de Expansão da Reação Álcali agregado." 2º Seminário Goiâno de Engenharia Estrutural, Goiânia, Setembro, pp. 114-143.
- GARDEIK, H.O. (1991). "Optimierung von Drehrohröfen der Zementindustrie im Hinblick auf Produktqualität, Energieeinsatz und Schadstoffemission." *ZEMENT-KALK-GIPS*, Nr. 3, 44 Jahrgang, pp. 105-109.
- GARRETT, H.M. (1985). "Precalciners Today - A Review." *Rock Products*, July, pp. 39-61.
- GHOSH, S.N. [Editor] (1986). "Advances in Cement Technology." Pergamon Press, Oxford.
- GIMÉNEZ, S., BLANCO, M.T., PALOMO, A. and PUERTAS, F. (1991). "Production of Cement Requiring Low Energy Expenditure - An Industrial Test." *ZEMENT-KALK-GIPS*, Nr. 1, 44 Jahrgang, pp. 12-15.

- GOLDMANN, W., KREFT, W., and SCHÜTTE, R. (1981). "Cyclic Phenomena of Sulphur in Cement Kilns." *World Cement Technology*, November, pp.424-430.
- HALEY, C.A.C (1985). "The Use of Refuse Derived Fuel in Cement Manufacture." *CIMENTS, BÉTONS, PLÂTES, CHAUX*; Nr. 754, March, pp. 155-158.
- HOLDERBANK (1984). "Simulação de Fornos." Holderbank Management & Consulting Ltd., Suíça.
- HOLCOMB, L.C. and PEDELTY, J.F. (1992). "Exposure to Emissions from Cement Kilns Burning Waste-Derived Fuels Compared to Health Based Standards." *Air & Waste Management Association, 85th Annual Meeting & Exhibition, Kansas City, Missouri, USA, June, 21-26.*
- HUCKAUF, H. (1988). "Stand und Möglichkeiten der rationellen Energieanwendung beim Zementklinkerbrand." [State of the art and possibilities of efficient energy utilization in cement clinker burning]; *Zement-Kalk-Gips*, 41 Jahrgang, Nr.4, pp. 153-157.
- HUHTA, R.S. (1985a). "Waste Fuel Survey Report." *Rock Products*, April, pp. 40-43.
- HUHTA, R.S. (1985b). "Waste Fuel Survey Report - II." *Rock Products*, May, pp. 46-49,67.
- HUHTA, R.S. (1990). "Waste as Fuel: A Survey Report." *Rock Products*, May, pp.92-100.
- IGAWA, T. and HATANO, H. (1986). "Energieersparnis durch Umbau eines 4stufigen Zyklonvorwärmers in einen 5stufigen Wärmetauscher." [Energy saving by conversion of a four stage into a five-stage cyclone preheater]; *Zement-Kalk-Gips*, Nr.12, pp. 661-663.
- JONES, W.P. and LINDESTEDT, R.P. (1988). "Global Reaction Schemes for Hydrocarbon Combustion." *Combustion and Flame*, 73, pp.233-249.

- JUNIOR, S.B. (1993). "Co-Processamento de Resíduos Industriais em Fornos de Cimento." *Revista Brasileira de Engenharia Química*, Vol. XIII, Nº 2, Dezembro, pp. 22-25.
- KIHARA, Y. e ZAMPIERE, V.A. (1985). "Aspectos microscópicos da interação das cinzas de carvão mineral com clínquer de cimento Portland." *Cerâmica*, 31 (185), Junho, pp. 99-104.
- KIRSCH, J. (1991). "Reducing Environmental Pollution by Using Secondary Fuel." *ZEMENT-KALK-GIPS*, Nr. 12, pp.605-610.
- KIRSCH, J. (1992). "Reducing Environmental Pollution by Using Secondary Fuels." *ZEMENT-KALK-GIPS*, Nº 2, pp. 23-26.
- KOBAYASHI, T.; KAWATA, T.; EGAMI, K.; ABE, H. (1980). "Development of IHI-NSF clinker burning process." *IHI Engineering Review*; Vol. 13; Nº. 2; April.
- KOTAS, T.J. (1985). "The Exergy Method of Thermal Plant Analysis", Butterworths, Great Britain.
- KREFT, W. and SCHÜTTE, R. (1986). "Breeinflussung der Stickstoffoxidemission durch die Betriebsparameter des Zementbrennprozess." *ZEMENT-KALK-GIPS*, 39 Jahrgang, Nr.10, pp. 566-568.
- KREFT, W. (1990). "Ecological Aspects of Cement Production Environmentally-Orientated Application of Technology as a Contribution to Climatic Protection." *Zement-Kalk-Gips*, Nº 5, pp. 153-159.
- KREISBERG, A.J. and SCHONBACH, B.H. (1984). "Economic Feasibility of Wet-to-Dry Conversion in North America." *IEEE Transactions on Industry Applications*, Vol. IA-20, Nº 3, May/June, pp. 549-561.

- KWECH, L. (1986). "Precalcining in the Cement Industry - the State of the Art." *Zement-Kalk-Gips*, Nr. 9, pp. 251-264.
- LIEBL, P. and GERGER, W. (1993). "Benefits and Limitations When Using Secondary Materials." *ZEMENT-KALK-GIPS*, E, N° 12, pp.327-332.
- LLOVET, P.P. (1990a). "La industria y el Mercado del Cemento en el Japón en el año 1988." *Cemento Hormigón*, AÑO LXI, N°. 682, Julio, pp. 751-757.
- LLOVET, P.P. (1990b). "Panorama de la Industria del Cemento Europea en al año 1989." *Cemento Hormigón*, AÑO LXI, N°. 687, Diciembre, pp.1407-1446.
- LLOVET, P.P (1991). "Panorama de la Industria del Cemento Europea en el año 1990." *Cemento Hormigón*, AÑO LXII, N°. 698, Octubre, pp.1265-1351.
- LLOVET, P.P. (1992a). "Panorama de la Industria del Cemento Americana en el año 1990." *Cemento Hormigón*, AÑO LXIII, Número 703, Febrero, pp.205-272.
- LLOVET, P.P. (1992b). "Panorama de la Industria del Cemento Europea en el año 1991." *Cemento Hormigón*, AÑO LXIII, N°. 711, Octubre, pp.1346-1429.
- LLOVET, P.P. (1992c). "Panorama de la Industria del Cemento Europea en el año 1991. Segunda parte: Países de Centro Europa." *Cemento Hormigón*, AÑO LXIII, N°. 714, Diciembre, pp.1773-1791.
- LOZANO, M.A. and VALERO, A. (1987). "Application of the Exergetic Costs Theory to a Steam Boiler in a Thermal Generating Station." *ASME, WAM, AES*, Vol. 3-2, pp.41-51.
- LOZANO, M.A. and VALERO, A. (1988). "Methodology for Calculating Exergy in Chemical Processes." *ASME Book G00449 (AES-Vol.4)*, pp.77-86.

- LUDERA, L.M.V. (1988). "Berechnungsmethoden fur zyklonvorwarmer von Drehrofen." [Design methods for cyclones preheaters of rotary kilns]; Zement-Kalk-Gips, 41 Jahrgang, Nr.11, pp. 551-558.
- LUDWIG, U. and URBONAS, L. (1993). "Synthesis and Reactivity of Fluoralinites and Fluoralinite Cements." [In German], ZEMENT-KALK-GIPS, Nr.9, pp. 568-592.
- LUENBERG, D.G. (1973). "Introduction to Linear and Nonlinear Programming." Addison-Wesley, Massachusetss.
- MAGNESITA S.A. (1993). Catálogos Técnicos.
- MAINAR, S.G. y AGUILAR, J.E. (1991). "Transformación de la Fábrica de Villaluenga de "Asland, S.A." com Hornos con Precalcinadores." Cemento Hormigón, N°. 700, pp.1109-1123.
- MANTUS, E.K. (1992) "All Fired Up - Burning Hazardous Waste in Cement Kilns." Environmental Toxicology International, Washington, USA.
- MARKOVSKY, I.B. e UDACHKIN, I.B. (1990). "Proposta do Consórcio Tsement para o Desenvolvimento da Indústria de Cimento na URSS no Período 1991-1995." [Em Russo], TSEMENT, nº. 9, Moscou.
- MEHOTA, V.N.; SCREENIVASAN, P.; HARTMANN, R.; (1992) "Operating experience with 5- and 6-stage cyclone preheater systems at Damoh Cement Works, India." Zement-Kalk-Gips, Nr.2, pp.27-32.
- MEHTA, P.K. (1977) Editor. "Cement Standards - Evolution and Trends." ASTM Special Technical Publication, STP 663, St. Louis, December.
- MENON, G.J., SILVA, R.J., ROCHA, A.S., RAIMUNDO JUNIOR, F.N. (1993). "Estudo do Processo de Combustão em Fornos Rotativos." 3º Congresso Brasileiro de Cimento,

ABCP - Associação Brasileira de Cimento Portland, Novembro, São Paulo-SP, Vol.II, pp. 479-497.

- MENZEL, K. (1987) "Zyklonwarmetauscher - Ein warmetechnischer Vergleich." [Cyclone preheaters - a heat technological comparison]; Zement-Kalk-Gips, 40 Jahrgang, Nr.3, pp. 118-126.
- MOIR, G.K. and GLASSER, F.P. (1992). "Mineralisers, Modifiers and Activators in the Clinkering Process." 9th International Congress on the Chemistry of Cement, pp. 125 152.
- MORAIS, S. (1993). "Utilização de Fornos de Cimento para Destruição Térmica de Resíduos Industriais." Revista Brasileira de Engenharia Química, Vol. XIII, Nº. 2, Dezembro, pp. 19-21
- MORRISON, R. e BOYD, R. (1973). "Química Orgânica." 7ª Edição, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1981.
- MULLINGER, P.J. and JENKINS, B.G. (1987). "Petroleum Coke Firing of Rotary Kilns." World Cement, March, pp. 48-56.
- NEVILLE, A.M. (1982). "Propriedades do Concreto." Editora PINI, 1ª Edição, São Paulo-SP.
- NIELSEN, P.B. and JEPSEN, O.L. (1990). "The formation os SO_x and NO_x in various pyroprocessing systems." WORLD CEMENT, December, pp.528-537.
- NIELSEN, P.B. (1991). "Die SO₂- und NO_x-Emissionen bei nodernena Zementdrehofen-anlagen mit Blick auf zukünftige Verordnungen." Zement-Kalk-Gips, 44 Jahrgang, Nr.9, pp.449-456.
- NOBIS, R.H. (1991). "Lastest Rotary Kiln Burner Technology: Possibilities and Experiences." IEEE Transactions on Industry Applications, Vol.27, Nº 5, September/October,

pp. 798-806.

- OBRIST, A. (1987). "Burning Sewage Sludge in Cement Kilns." *World Cement*, March, pp. 57-64.
- OLIVEIRA, W.S. (1992). "Réactivité et Aptitude à la Cuisson du Cru et son Influence sur la Spécification des Réfractaires pour Zonas de Cuisson et de Transition des Fours Rotatifs à Ciment." *CIMENTS, BÉTONS, PLÊTRES, CHAUX*; N°. 796, 3/92, pp.169-176.
- PATTON, W.J. (1978). "Materiais de Construção." EDUSP - Editora da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1ª Edição.
- PAUWELS, G.J. (1994). "Atlas Geográfico Melhoramentos." Comp. Melhoramentos de São Paulo, SP.
- PERAY, K.E. and WADDELL, J.J. (1972). "The Rotary Cement Kiln." Chemical Publishing Co., Inc.; New York, USA.
- PERRY, R.H. and CHILTON, C.H. (1982). "Chemical Engineers Handbook." McGraw-Hill International Book Company, Fifth Edition, International Student Edition.
- PETRUCCI, E.G.R. (1987). "Concreto de Cimento Portland." Editora Globo, Petrópolis, 11ª Edição.
- PUGH, P. (1988). "The History of Blue Circle." Cambridge Business Publishing, UK.
- RAIMUNDO JÚNIOR, F.N. et al, (1993). "O Uso de Combustíveis Alternativos na Indústria de Cimento." Trabalho Submetido ao XII COBEM - Congresso Brasileiro de Engenharia Mecânica, ABCM, Brasília-DF.

- RAIMUNDO JR, F.N. e MENON, G.J. (1993). "Combustão em Fornos Rotativos de Produção de Clínquer e Análise dos Combustíveis Mais Comuns em Uso." Relatório de Pesquisa EFEI/CNPq, Processo N°. 501946/91-8, 161 páginas.
- RAIMUNDO JR, F.N. e MENON, G.J. (1994). "Avaliação do Uso de Combustíveis Derivados de Refugos Industriais e Urbanos em Fornos Rotativos de Cimento." Relatório de Pesquisa EFEI/CNPq, Proc. N°. 501946/91-8, 43 páginas.
- RAMESOHL. H. (1993). "40 Years of Humboldt Preheaters." (in German) ZEMENT-KALK-GIPS, Nr. 6, pp.342-347.
- RIBEIRO, I. (1994). "Mineradoras canadenses reduzem preço e duplicam as exportações ao Brasil." Gazeta Mercantil, São Paulo, 18/04/94, Matérias-Primas, página 22.
- ROCHA, A.S., SILVA, R.J. (1994). "Estudo sobre a Formação e Controle das Emissões de Poluentes na Indústria Cimenteira." Relatório de Pesquisa EFEI/CNPq, 86 páginas.
- ROSEMAN, H.; LOCHER, F.M.; JESCHAR, R.; (1987) "Fuel energy consumption and operational behaviour of rotary cement kiln plants with precalcining." Zement-Kalk-Gips, N°, pp. 489-498.
- SAITO, I., SAKAE, K. and OGIRI, T. (1987). "Effective use of waste tyres by gasification in cement plant." World Cement, September, pp. 264-269.
- SANDLER, S.I. (1989). "Chemical and Engineering Thermodynamics." John Wiley & Sons, Inc., Singapore.
- SARDI, J.M. y SPETH, K. (1991). "Nova Línea de Producción de 2000 t/día de Clínker en la Fábrica de Morata de Jalón (Zaragoza)." Cemento-Hormigón, N° 700, pp.1087-1123.

- SARKAR, S.L., DASGUPTA, A., SINGH, P. (1992). "An Update on the Properties of Clinker and Cement Derived from Industrial Chemical Wastes." *World Cement*, October, pp.36-42.
- SCHEUER, L. and ELLERBROCK, H.G. (1992). "Possible ways of saving energy in cement production." *ZEMENT-KALK-GIPS*, N° 7, pp.175-182.
- SEKI, M., SHIMIZU, M., YAMAMOTO, Y., HIRAI, Y. (1976) "Development of IHI-SF cement clinker burning process." *IHI Engineering Review*.
- SHIMELL, P. (1985). "Waste Utilization for Firing Cement Kilns." *Indian Concrete Journal*, pp.10-12.
- SILVA, M.H.R.R. e MENON, G.J. (1993) "Análise da Produção e do Consumo de Energia na Indústria de Cimento no Brasil." *Relatório de Pesquisa, EFEI/CNPq*, 33 páginas.
- SILVA, R.J. (1990). "O Desenvolvimento de Novos Sistemas de Precalcinação Visando a Economia de Energia." *V Congresso Brasileiro de Energia*; Novembro, Rio de Janeiro-RJ, Vol. 2/3, pp. 568-577.
- SILVA, R.J. (1991). "O Processo de Combustão em Fornos Rotativos." *XI COBEM - Congresso Brasileiro de Engenharia Mecânica, ABCM, São Paulo-SP, Dezembro*, pp.89-92.
- SILVA, R.J. e NEBRA, S.A. (1992). "Análise Exergética do Processo de Precalcinação em Torres de Ciclones na Indústria de Cimento." *ENCIT-92, IV Encontro Nacional de Ciências Térmicas, ABCM, Rio de Janeiro-RJ, Dezembro*, pp. 211-214.
- SILVA, R.J. and NEBRA,S.A. (1993a). "Exergetic Analysis of Clinker Burning Process in Cement Industry"; *Energy Systems and Ecology, ASME, Cracow, Poland, July 5-9*, pp.739-745.

- SILVA, R.J., NEBRA, S.A, ROSSI, L.F.S. (1993b). "Emission and Control of Pollutants in Cement Industry"; Third International Conference on Waste Management in the Chemical and Petrochemical Industries; Salvador-BA, Brazil, CETREL S.A. - IAWQ, Vol.I, pp. 363-370.
- SILVA, R.J. and NEBRA, S.A. (1993c). "Análise Exergética do Processo de Produção de Clínquer na Indústria de Cimento em Instalações com e sem Precalcinador." COBEM 93, Congresso Brasileiro de Engenharia Mecânica, ABCM, Brasília-DF, Dezembro, pp.
- SILVA, R.J. and NEBRA, S.A. (1994a). "Comparative Exergetic Analysis of the Clinker Production Processes, in the Cement Industry." FLOWERS'94, Proceedings of Florence World Energy Research Symposium, Florence, Italy, 6-8 July, pp. 951-958.
- SILVA, R.J. e NEBRA, S.A. (1994b). "Análise Exergética Comparativa de Processos de Produção de Clínquer na Indústria Cimenteira." 10º Congresso Brasileiro de Engenharia Química, ABEQ - Associação Brasileira de Engenharia Química, 13 a 16 de Setembro, Anais Vol. 1, pp.26-31
- SILVA, R.J., ROSSI, L.F.S and NEBRA, S.A. (1994c). "Consideration About the Use of Secondary Fuels in Cement Plants." 7th International Symposium on Transport Phenomena in Manufacturing Process, The Pacific Center of Thermal-Fluids Engineering, UNAM, Acapulco, Mexico, August 28-31, pp.4-8.
- SMITH, J.M. and VAN NESS, H.C. (1987). "Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics." McGraw-Hill International Editions, Fourth Edition, Singapore.
- SNIC (1972). "Relatório Anual do Sindicato Nacional da Indústria de Cimento." Rio de Janeiro-RJ.
- SNIC (1991). "Relatório Anual do Sindicato Nacional da Indústria de Cimento." Rio de Janeiro-RJ.

- SPRUNG, S. (1985). "Technological Problems in Pyroprocessing Cement Clinker: Cause and Solution." Beton-Verlag, Düsseldorf.
- SPRUNG, S. (1992). "Reducing Environmental Pollution by Using Secondary Raw Materials." ZEMENT-KALK-GIPS, N° 7, pp.167-174.
- SPRUNG, S. (1993). "Effect of Energy Consumption and Environmental Control Measures on Clinker Properties." 3°. Congresso Brasileiro de Cimento, São Paulo, SP, 42 páginas.
- SUBBA RAO, V.V.; (1986) "Energy Conservation in Indian Cement Industry." Zement-Kalk-Gips, 39 Jahrgang, Nr.9, pp.520-523.
- SURANA, M.S. and JOSHI, S.N. (1990). "Use of mineralizers and fluxes for improved clinkerization and conservation of energy." ZEMENT-KALK-GIPS, Nr.1, pp. 43-47.
- SZARGUT, J., MORRIS, D.R., STEWARD, F.R. (1988). "Exergy Analysis of Thermal, Chemical, and Metallurgical Processes." Hemisphere Publishing Corporation, USA.
- VALERO, A., LOZANO, M.A., MUÑOZ, M. (1986). "A General Theory of Exergy Saving." ASME, WAM, AES-Vol. 2.3, pp.1-21.
- VALERO, A., GUALLAR, J., MUÑOZ, M. (1987). "The Exergetic Cost and Related Concepts. An Application to a Simple Cogeneration plant." Second Law Analysis of Thermal Systems, ASME Book I00236, pp.123-130.
- VALERO, A. (1989). "Thermoeconomics: A New Chapter of Physics." Workshop on Energy Analysis of Power Plants, Pisa.
- VALERO, A., SERRA, L., LOZANO, M.A. (1993). "Structural Theory of Thermoeconomics." Symposium on Thermodynamics and the Design, Analysis and Improvement of Energy Systems, ASME Winter Annual Meeting, November 28 - December 3, New Orleans, LA, USA. 10 pgs.

- VALERO, A. et al. (1994). "CGAM Problem: Definition and Conventional Solution." Energy, Vol. 19, Nº 3, pp.279-286.
- VALERO, A., LOZANO, M.A., SERRA, L. and TORRES, C. (1994) "Application of the Exergetic Cost Theory to the CGAM Problem." Subimeted to Energy, The Int. Journal, 17 pages.
- VITRAL, J.R.C. e ABDALA, J.M. (1992). "Informação Pessoal ao Autor no Setor de Qualidade." Cia de Cimento Portland Paraíso, Barroso-MG.
- WALBERG, H.S. (1967). "The Application of natural gas for clinker burning." Cement-Wapno-Gips, Nº. 11, pp.331-337.
- WEBER, P. (1963). "Heat Transfer in Rotary Kilns." Zement-Kalk-Gips, English Special Edition, Bauverlag GMBH, Germany.
- WEISWEILER, W. and DALLIBOR, W. (1992) "Incorporation of Fluorine into the Materials in Cement Kiln Plants under Different Modes of Operation." [In German] ZEMENT-KALK-GIPS, Nr. 3, pp. 135-140.
- WOLFRAM, S. (1991). "Mathematica - A System for Doing Mathematics by Computer." Addison-Wesley Publishing Company, Inc.; Second Edition, California.
- WORLD CEMENT (1993). "World's Largest Kiln Commisioned in Thailand." May, pp.48.