

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

Débora Goulart Faria

**CAPTURA, ARMAZENAMENTO E UTILIZAÇÃO DE DIÓXIDO DE CARBONO NA
INDÚSTRIA DE CIMENTO**

Belo Horizonte

2018

Débora Goulart Faria

**CAPTURA, ARMAZENAMENTO E UTILIZAÇÃO DE DIÓXIDO DE CARBONO NA
INDÚSTRIA DE CIMENTO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Linha de Pesquisa: Simulação e Otimização de Processos

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Cardoso

Belo Horizonte

2018

*Aos meus pais Tadeu e Maria Helena,
ao meu irmão Gustavo e à Vovó Maria,
por todo carinho, amor e apoio.*

AGRADECIMENTOS

Ao professor Marcelo Cardoso pela orientação, confiança, apoio e compreensão.

Ao professor Esa Vakkilainen pela incrível oportunidade de desenvolver parte deste trabalho na Lappeenranta University of Technology (LUT).

Ao Márcio pelas suas contribuições ao longo deste trabalho, amizade, carinho, apoio e paciência. Foi um enorme privilégio ter a sua companhia durante os meses que passamos na Finlândia.

À Mariana Machado pela contribuição para o desenvolvimento deste trabalho.

À banca examinadora pelas observações e sugestões.

Ao professor Gustavo Almeida pelas sugestões e contribuição.

Aos amigos do Laboratório de Processos Industriais (LPI), Matheus Fiuza, Diego, Matheus Bonavite, Mateus Braga, Andréia, Iara, Barbara, Paôlla, Jesus, Elém, Daniel José, Laís, Shirley, Fernanda por fazerem os meus dias mais leves e divertidos. Foi um enorme prazer ser a “chefe” de vocês.

Aos amigos do Sustainable Energy Laboratory – LUT, Ekaterina, Jussi, Lolo, Ettu, Juha, Katja por darem um sabor especial ao café finlandês.

Ao CNPq pelo auxílio financeiro.

Aos meus pais Tadeu e Maria Helena e ao meu irmão Gustavo por todo amor, carinho, incentivo, apoio e compreensão. Amo vocês!

À toda a minha família por ser o meu porto seguro.

À Daphne por me fazer acreditar que seria possível.

À Raquel por dividir todas as alegrias e dificuldades da vida de pós-graduando.

Às minhas queridas amigas Marcela, Vanessa e Rafaela por todos esses anos de amizade, carinho e companheirismo.

À Mariana Camargos pelas palavras sábias.

Muito obrigada!

*“Não haverá borboletas se a vida não passar
por longas e silenciosas metamorfoses.”*

(Rubem Alves)

RESUMO

A indústria de cimento é um dos setores responsáveis pelas maiores emissões de dióxido de carbono (CO₂) do mundo. Ao longo dos anos, várias medidas vêm sendo tomadas com o objetivo de reduzir as emissões de CO₂ dessa indústria. Tecnologias de captura de CO₂ para armazenamento e/ou utilização são apontadas como as alternativas mais relevantes para mitigação significativa de gases de efeito estufa. Dentre as tecnologias de captura de CO₂, a *oxy-fuel combustion* tem se destacado por apresentar maior eficiência de captura. Para utilização de CO₂, uma opção é a aplicação da tecnologia *power-to-gas*. Este trabalho avaliou a captura, armazenamento e utilização do CO₂ produzido pela indústria de cimento. A tecnologia *oxy-fuel combustion* foi empregada para a captura do CO₂ e a tecnologia *power-to-gas* foi aplicada para utilização do gás capturado. O processo convencional de clínquerização, o processo de clínquerização com captura de CO₂ por meio da *oxy-fuel combustion* e a integração das tecnologias *oxy-fuel combustion* e *power-to-gas* foram analisados mediante simulação computacional realizada no *software* comercial Aspen Plus[®]. A substituição de parte do combustível fóssil por combustíveis alternativos se mostrou satisfatória: houve redução das emissões de CO₂, tanto para o processo convencional, quanto para o processo com captura de CO₂ por meio da *oxy-fuel combustion*. As taxas de recirculação do gás de exaustão calculadas por meio das simulações variaram entre 54 e 56%. Para o processo de captura de CO₂ por meio da *oxy-fuel combustion*, o consumo de O₂ obtido variou entre 243,4 e 254,4 kgO₂/ton_{clínquer}. O consumo de energia elétrica devido à integração das tecnologias *oxy-fuel combustion* e *power-to-gas* foi bastante elevado. No entanto, foi possível produzir até 304,7 kg_{SNG}/t_{clínquer} atendendo aos padrões requeridos pela legislação brasileira, assumindo que 100% do CO₂ foi destinado para utilização.

Palavras-chave: produção de clínquerização, emissões de dióxido de carbono, captura de dióxido de carbono, armazenamento de dióxido de carbono, utilização de dióxido de carbono *oxy-fuel combustion*, *power-to-gas*, combustíveis alternativos, simulação computacional

ABSTRACT

The cement industry is one of the world's largest carbon dioxide (CO₂) emitters. Over the years, a number of measures have been conceived to reduce its CO₂ emissions. CO₂ capture technologies for storage and/or utilization are pointed out as the most relevant alternatives for significant greenhouse gases mitigation. Among CO₂ capture technologies, oxy-fuel combustion has stood out due to its greater capture efficiency. For CO₂ utilization, one alternative is to apply the power-to-gas technology. This work evaluated the CO₂ capture, storage and utilization in the cement industry. In the simulated scenarios, oxy-fuel combustion technology was employed to CO₂ capture and power-to-gas technology was applied to CO₂ utilization. The clinker conventional process, the oxy-fuel combustion clinker process and the integration of oxy-fuel combustion and power-to-gas technologies was analyzed through the steady-state modeling and simulation in the commercial flowsheet simulation software Aspen Plus[®]. The obtained results have shown that alternative fuels contribute to the reduction of CO₂ emissions in the oxy-fuel combustion clinker process as well as in the conventional process. The calculated values of flue gas recirculation ranged from 54 to 56%. The obtained values for O₂ consumption in oxy-fuel combustion ranged from 243.4 and 254.4 kgO₂/t_{clinker}. The electric energy consumption by the oxy-fuel combustion and power-to-gas technologies integration was rather high. However, values as high as 304.7 kg_{SNG}/t_{clinker} could be produced, which is well within the standards imposed by Brazilian laws, assuming that all CO₂ was destined for utilization.

Keywords: cement clinkering, carbon dioxide emissions, carbon dioxide capture, carbon dioxide storage, carbon dioxide utilization, oxy-fuel combustion, power-to-gas, alternative fuel, computer simulation

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Processo de fabricação de cimento.....	23
Figura 2 – Consumo mundial de energia na indústria de cimento por combustível	27
Figura 3 – Emissões diretas de CO ₂ por setor industrial em 2006.....	28
Figura 4 – Captura e armazenamento de CO ₂ (<i>Carbon Capture and Storage - CCS</i>).....	38
Figura 5 – Captura e utilização de CO ₂ (<i>Carbon Capture and Utilization - CCU</i>).....	38
Figura 6 – Técnicas de Captura de CO ₂ : pré-combustão, pós-combustão, <i>oxy-fuel combustion</i>	39
Figura 7 – Esquema do processo de pré-combustão para captura de CO ₂	40
Figura 8 – Configuração <i>oxy-fuel combustion</i> parcial utilizada na indústria de cimento	44
Figura 9 – Configuração <i>oxy-fuel combustion</i> completa utilizada na indústria de cimento.....	45
Figura 10 – Esquema da tecnologia <i>power-to-gas</i>	51
Figura 11 – Influência da pressão e temperatura na composição de equilíbrio da reação de metanação do CO ₂ e da reação inversa de deslocamento gás-água	54
Figura 12 – Exemplo de metanação em reator de leito fixo com resfriamento intermediário e recirculação de gás (Topsøe TREMP®).....	56
Figura 13 – Etapas realizadas durante a execução do trabalho.....	60
Figura 14 - Processo convencional de produção de clínquer.....	69
Figura 15 – Modelo para representação da torre de pré-aquecimento da farinha com os gases de combustão no forno de produção de clínquer.....	70
Figura 16 – Diagrama de fases dos componentes do clínquer em função da temperatura.....	72
Figura 17 – Fluxograma representando o modelo para a combustão: a) calcinador; b) forno	73
Figura 18 – Zonas do forno rotativo de clínquer.....	75
Figura 19 – Modelo do forno de clínquer.....	76
Figura 20 – Modelo do resfriador de clínquer	77

Figura 21 - Modelo para representação da combustão com utilização de combustíveis alternativos no processo de clínquerização: a) calcinador; b) forno	79
Figura 22 – Processo de produção de clínquer com captura de CO ₂ por meio da <i>oxy-fuel combustion</i> completa	81
Figura 23 – Modelo do precipitador eletrostático, da condensação da água e recirculação do gás de exaustão do processo de produção de clínquer	83
Figura 24 – Processo de clínquerização com captura, armazenamento e utilização de CO ₂ por meio da integração das tecnologias <i>oxy-fuel combustion</i> e <i>power-to-gas</i>	87
Figura 25 – Modelo da eletrólise da água	88
Figura 26 – Modelo do processo de metanação	89
Figura 27 – Emissões de CO ₂ do processo convencional de clínquerização utilizando combustível fóssil e combustíveis alternativos	96
Figura 28 – Taxa de recirculação do gás de exaustão (<i>Flue Gas Recirculation</i> – FGR) em função da temperatura do clínquer na saída do forno para o processo de clínquerização com captura de CO ₂ por meio da <i>oxy-fuel combustion</i> utilizando combustível fóssil	99
Figura 29 – Taxa de recirculação do gás de exaustão (<i>Flue Gas Recirculation</i> – FGR) em função da temperatura do clínquer na saída do forno para o processo de clínquerização com captura de CO ₂ por meio da <i>oxy-fuel combustion</i> utilizando combustível fóssil e combustíveis alternativos	101
Figura 30 – Vazão mássica e concentração molar de O ₂ para diferentes taxas de recirculação do gás de exaustão (<i>Flue Gas Recirculation</i> – FGR) do processo de clínquerização com captura de CO ₂ por meio da <i>oxy-fuel combustion</i> utilizando combustível fóssil	102
Figura 31 – Vazão mássica de O ₂ para a taxa de recirculação do gás de exaustão (<i>Flue Gas Recirculation</i> – FGR) mais adequada do processo de clínquerização com captura de CO ₂ por meio da <i>oxy-fuel combustion</i> utilizando combustível fóssil e combustível alternativo	103
Figura 32 – Concentração molar de O ₂ para a taxa de recirculação do gás de exaustão (<i>Flue Gas Recirculation</i> – FGR) mais adequada do processo de clínquerização com captura de CO ₂ por meio da <i>oxy-fuel combustion</i> utilizando combustível fóssil e combustível alternativo	104

Figura 33 – Concentração molar de CO₂ para o processo convencional de clinquerização e para taxa de recirculação do gás de exaustão (*Flue Gas Recirculation* – FGR) mais adequada do processo de clinquerização com captura de CO₂ por meio da *oxy-fuel combustion* utilizando combustível fóssil e combustível alternativo 105

Figura 34 – Emissões CO₂ para o processo convencional de clinquerização e para taxa de recirculação do gás de exaustão (*Flue Gas Recirculation* – FGR) mais adequada do processo de clinquerização com captura de CO₂ por meio da *oxy-fuel combustion* utilizando combustível fóssil e combustível alternativo 106

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Maiores produtores mundiais de cimento.....	22
Tabela 2 – Consumo de eletricidade por seção/equipamento na produção de cimento	27
Tabela 3 – Emissões de CO ₂ por GJ de energia na queima de combustíveis fósseis na indústria de cimento.....	30
Tabela 4 – Medidas para aumento da eficiência energética no processo produtivo de cimento	32
Tabela 5 – Análise imediata, análise elementar e poder calorífico de combustíveis alternativos	34
Tabela 6 – Processos de clinquerização simulados e principais objetivos.....	62
Tabela 7 – Propriedades dos componentes do clínquer (25 °C e 1 bar) e coeficientes para cálculo do calor específico (1 bar)	65
Tabela 8 – Unidades modulares do Aspen Plus® utilizadas na modelagem dos processos	66
Tabela 9 – Transformações químicas e físicas de formação do clínquer	69
Tabela 10 – Eficiência de separação sólido-gás dos ciclones.....	71
Tabela 11 – Composição da farinha crua	72
Tabela 12 – Análise imediata, análise elementar e poder calorífico dos combustíveis sólidos utilizados durante a simulação do processo de clinquerização.....	74
Tabela 13 – Dados de entrada da simulação do processo convencional de produção de clínquer	77
Tabela 14 – Parâmetros utilizados durante a simulação do processo convencional de clinquerização utilizando combustível fóssil (carvão) e combustíveis alternativos	80
Tabela 15 – Dados de entrada da simulação do processo de clinquerização com captura de CO ₂ por meio da <i>oxy-fuel combustion</i>	85
Tabela 16 – Dados para validação do modelo de metanação	90
Tabela 17 – Composição mássica e temperatura do clínquer na saída do forno	93
Tabela 18 – Temperaturas de saída dos ciclones da torre de pré-aquecimento	93

Tabela 19 – Validação do modelo do processo convencional de clinquerização utilizando combustível fóssil.....	94
Tabela 20 – Resultados das simulações do processo convencional de clinquerização utilizando combustível fóssil e combustíveis alternativos.....	98
Tabela 21 – Validação do modelo do processo de metanação.....	108
Tabela 22 – Resultados das simulações processo de clinquerização integrando as tecnologias <i>oxy-fuel combustion</i> e <i>power-to-gas</i>	109
Tabela 23 – Composição molar do SNG	111
Tabela 24 – Processos de clinquerização simulados e principais resultados.....	112

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASU – Unidade de Separação de Ar (*Air Separation Unit*)

C₃A – Aluminato Tricálcico (3CaO • Al₂O₃)

C₂S – Silicato Bicálcico (2CaO • SiO₂)

C₃S – Silicato Tricálcico (3CaO • SiO₂)

C₄AF – Ferro Aluminato Tetracálcico (4CaO • Al₂O₃ • Fe₂O₃)

CCS – Captura e Armazenamento de Dióxido de Carbono (*Carbon Capture and Storage*)

CCU – Captura e Utilização de Dióxido de Carbono (*Carbon Capture and Utilization*)

CCUS – Captura, Armazenamento e Utilização de Dióxido de Carbono (*Carbon Capture, Utilization, and Storage*)

CDR – Combustível Derivado de Resíduos Sólidos Urbano

CFD – Fluido Dinâmica Computacional (*Computational Fluid Dynamics*)

DEA – Dietanolamina

DRM – Reforma a Seco do Metano (*Dry Reforming of Methane*)

ECBM – Recuperação Avançada de Metano em Camadas de Carvão (*Enhanced Coal Bed Methane Recovery*)

EOR – Recuperação Aprimorada de Petróleo (*Enhanced Oil Recovery*)

FGR – Recirculação do Gás de Exaustão (*Flue Gas Recirculation*)

IGGC – Ciclo Combinado com Gaseificação Integrada (*Integrate Gasefication Combined Cycle*)

MDEA – Metildietanolamina

MEA – Monoetanolamina

OEDC – Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico (*Organisation for Economic Co-operation and Development*)

OFC – *Oxy-fuel Combustion*

ORC – Ciclo de Rankine Orgânico (*Organic Rankine Cycle*)

PCI – Poder Calorífico Inferior

PCS – Poder Calorífico Superior

PEM – Membrana Eletrolítica Polimérica (*Polymer Electrolyte Membrane*)

PVC – Policloreto de Vinila (*Polyvinyl Chloride*)

RCR – Recuperação de Calor Residual

RSU – Resíduos Sólidos Urbanos

SCR – Redução Catalítica Seletiva (*Selective Catalytic Reduction*)

SNG – Gás Natural Sintético (*Synthetic Natural Gas*)

SOEC – Célula Eletrolítica de Óxido Sólido (*Solid Oxide Electrolysis Cell*)

LISTA DE SÍMBOLOS

E_r – Erro relativo percentual

E_s – Consumo de energia elétrica pelo eletrolisador [kWh/Nm³]

PCS_{H_2} – Poder calorífico superior do hidrogênio [kWh/Nm³]

$X_{literatura}$ – valor encontrado na literatura

$X_{simulação}$ – valor obtido na simulação

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	17
1.1. Objetivos	19
<i>1.1.1. Objetivo geral</i>	<i>19</i>
<i>1.1.2. Objetivos específicos</i>	<i>20</i>
1.2. Justificativa	20
1.3. Estrutura do trabalho	21
2. REVISÃO DA LITERATURA	22
2.1. A Indústria de Cimento	22
2.2. Processo de fabricação de cimento	23
2.3. Consumo energético	25
2.4. Emissões de CO₂	28
2.5. Redução das emissões de CO₂ da indústria de cimento	30
<i>2.5.1. Recuperação de calor residual</i>	<i>31</i>
<i>2.5.2. Aumento da eficiência energética do processo produtivo</i>	<i>31</i>
<i>2.5.3. Utilização de combustíveis alternativos na produção de cimento</i>	<i>33</i>
<i>2.5.4. Substituição de compostos do clínquer</i>	<i>36</i>
<i>2.5.5. Captura, armazenamento e utilização de dióxido de carbono – CCUS</i>	<i>37</i>
<i>2.5.5.1. Captura de CO₂</i>	<i>39</i>
<i>2.5.5.1.1. Pré-combustão</i>	<i>40</i>
<i>2.5.5.1.2. Pós-combustão</i>	<i>41</i>
<i>2.5.5.1.3. Oxy-fuel Combustion</i>	<i>43</i>
<i>2.5.5.2. Armazenamento de CO₂</i>	<i>46</i>
<i>2.5.5.3. Utilização de CO₂</i>	<i>48</i>
2.6. Power-to-gas	50
<i>2.6.1. Eletrólise da água</i>	<i>52</i>
<i>2.6.2. Metanação</i>	<i>53</i>
2.7. Simulação computacional do processo convencional de clinquerização	56
3. METODOLOGIA	60
3.1. Configuração do simulador Aspen Plus®	63
3.2. Simulação computacional do processo convencional de clinquerização	68
<i>3.2.1. Simulação computacional do processo convencional de clinquerização utilizando combustível fóssil</i>	<i>69</i>
<i>3.2.2. Simulação computacional do processo convencional de clinquerização utilizando combustível fóssil e combustíveis alternativos</i>	<i>78</i>
3.3. Simulação computacional do processo de clinquerização com captura de CO₂ por meio da oxy-fuel combustion completa	81
<i>3.3.1. Simulação computacional do processo de clinquerização com captura de CO₂ por meio da oxy-fuel combustion utilizando combustível fóssil</i>	<i>84</i>
<i>3.3.2. Simulação computacional do processo de clinquerização com captura de CO₂ por meio da oxy-fuel combustion utilizando combustível fóssil e combustíveis alternativos</i>	<i>85</i>
3.4. Simulação computacional do processo de clinquerização com captura, armazenamento e utilização de CO₂ por meio da integração das tecnologias oxy-fuel combustion e power-to-gas	86
<i>3.4.1. Simulação computacional da tecnologia power-to-gas</i>	<i>87</i>
<i>3.4.1.1. Eletrólise alcalina da água</i>	<i>87</i>
<i>3.4.1.2. Metanação</i>	<i>88</i>

3.4.2. <i>Integração das tecnologias oxy-fuel combustion e power-to-gas</i>	90
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	92
4.1. Simulação computacional do processo convencional de clinquerização	92
4.1.1. <i>Simulação computacional do processo convencional de clinquerização utilizando combustível fóssil</i>	92
4.1.2. <i>Simulação computacional do processo convencional de clinquerização utilizando combustível fóssil e combustíveis alternativos</i>	96
4.2. Simulação computacional do processo de clinquerização com captura de CO₂ por meio da oxy-fuel combustion completa	99
4.3. Simulação computacional do processo de clinquerização com captura, armazenamento e utilização de CO₂ por meio da integração das tecnologias oxy-fuel combustion e power-to-gas	107
4.4. Resumo dos resultados dos processos de clinquerização simulados	111
5. CONCLUSÃO	114
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	116
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	117
APÊNDICE A – FLUXOGRAMAS DOS PROCESSOS DE PRODUÇÃO DE CLÍNQUER	i
APÊNDICE B – RESULTADOS DAS SIMULAÇÕES DOS PROCESSOS DE PRODUÇÃO DE CLÍNQUER	vi

1. INTRODUÇÃO

A indústria de cimento é um dos setores mais intensivos em consumo energético e emissão de dióxido de carbono (CO₂) do mundo (CARRASCO-MALDONADO *et al.*, 2016). Estima-se que cerca de 5% das emissões antropogênicas mundiais de CO₂ sejam geradas pelas indústrias cimenteiras (IEA e WBCSD, 2009; IEAGHG, 2013). Aproximadamente metade de todo o CO₂ produzido durante a fabricação de cimento é originária da calcinação de calcário, enquanto que uma outra grande parte tem origem na queima do combustível que é necessário para o piro-processamento da matéria-prima ($\approx 40\%$) e o restante, por meio de processos que utilizam energia elétrica e de processos de transporte ($\approx 10\%$) (BENHELAL e RAFIEI, 2012; USÓN *et al.*, 2013; ATSONIOS *et al.*, 2015; MIKULČIĆ *et al.*, 2016). No total, a produção de um kg de cimento libera cerca de 0,66 - 0,80 kg de CO₂ (IEA e WBCSD, 2009).

Ao longo dos anos, a indústria do cimento estabeleceu várias medidas para reduzir suas emissões de CO₂. Essas incluem a substituição de combustíveis fósseis por combustíveis alternativos, aumento da eficiência energética do processo, substituição dos componentes do clínquer, recuperação de calor residual, entre outras. Apesar de efetivas, essas medidas isoladamente não são suficientes para atingir os índices de redução de emissões de CO₂ estabelecidos. Tecnologias de captura de CO₂ para armazenamento e/ou utilização são apontadas como as alternativas mais relevantes para mitigação significativa de gases de efeito estufa e para tornar os processos mais sustentáveis em termos econômicos em um período de longo prazo (IEA e WBCSD, 2009; ATSONIOS *et al.*, 2015; WBCSD, 2015; CARRASCO-MALDONADO *et al.*, 2016; CORMOS e CORMOS, 2017).

Existem três métodos potenciais para capturar o CO₂ de fontes estacionárias de emissões, sendo classificados como: pré-combustão, pós-combustão e *oxy-fuel combustion*. Para a indústria do cimento, os métodos de captura pós-combustão e *oxy-fuel combustion* são os mais adequados. Isto, porque a rota de pré-combustão tem a desvantagem de não capturar o CO₂ produzido durante o processo de calcinação (MADLOOL *et al.*, 2013; CARRASCO-MALDONADO *et al.*, 2016; CORMOS e CORMOS, 2017). Entre duas opções mais vantajosas, a *oxy-fuel combustion* possui a vantagem de ter maior eficiência de captura que a técnica de pós-combustão (ECRA, 2012). Na *oxy-fuel combustion* o ar é utilizado como comburente na queima do combustível é substituído por uma mistura de oxigênio (O₂) e de gás de exaustão a ser recirculado no processo (principalmente CO₂ e H₂O) (CARRASCO-MALDONADO *et al.*, 2016).

Após capturado, o CO₂, agora concentrado, pode ser armazenado em depósitos subterrâneos ou pode ser utilizado para a produção de combustíveis, produtos químicos, materiais, entre outros. A tecnologia *power-to-gas* é uma opção de utilização de CO₂, na qual gás natural sintético (*Synthetic Natural Gas* – SNG), rico em metano (CH₄), é produzido a partir da reação de CO₂ com hidrogênio (H₂), produzido por meio da eletrólise da água. Além de contribuir para a redução das emissões de CO₂, o *power-to-gas* tem um papel importante no setor energético. A produção de energia eólica e solar mundial tem crescido nos últimos anos, no entanto, essas fontes de energia são flutuantes e intermitentes, e precisam ser equilibradas a fim de atingir estabilidade do sistema elétrico. Essa estabilidade pode ser atingida por meio do armazenamento do excesso de eletricidade produzido. O *power-to-gas* permite, mediante conversão em gás metano, o armazenamento de excesso de eletricidade produzido por fontes de energia renovável (GARCÍA–GARCÍA *et al.*, 2016; GÖTZ *et al.*, 2016; LEONZIO, 2017). Para converter eletricidade em SNG por meio do *power-to-gas* é necessária uma fonte de CO₂ como unidades de biogás, gaseificação de biomassa, estações de tratamento de esgoto, usinas de energia de combustíveis fósseis ou processos industriais (ferro gusa e aço, cimento, celulose, alumínio) (BAILERA *et al.*, 2015; GÖTZ *et al.*, 2016). No entanto, o SNG não é o único produto do *power-to-gas*, sendo também produzido oxigênio (O₂) durante a etapa de eletrólise da água (SCHIEBAHN *et al.*, 2015). Uma possibilidade para utilizar o O₂ produzido e para obter CO₂ em elevadas concentrações é integrar o *power-to-gas* com o processo de captura de CO₂ *oxy-fuel combustion*. Na *oxy-fuel combustion* uma mistura de oxigênio e gás de exaustão da combustão recirculado atua como comburente. Oxigênio em elevadas concentrações (≈ 95 vol%) pode ser obtido por meio de uma unidade de separação de ar (*Air Separation Unit* – ASU), no entanto esse processo ainda possui custos bastante elevados (CARRASCO-MALDONADO *et al.*, 2016). Assim, a integração do *power-to-gas* e da *oxy-fuel combustion* poderia eliminar a necessidade de uma ASU para produção de O₂ e o CO₂ concentrado seria capturado e utilizado para produzir SNG, rico em metano. Além de permitir a captura e utilização de CO₂ e o armazenamento de excesso de eletricidade, a integração dos processos *oxy-fuel combustion* e *power-to-gas* possibilitaria uma economia circular, na qual recursos poderiam ser gerados a partir de resíduos. Devido ao grande volume de CO₂ gerado durante a produção de clínquer, a indústria de cimento é apontada como uma ótima candidata para implantação da *oxy-fuel combustion* e integração com o *power-to-gas*.

As tecnologias para captura, armazenamento e utilização de dióxido de carbono (*Carbon Capture, Utilization and Storage* - CCUS) estão em fase de pesquisa e muito ainda

deve ser realizado com o objetivo de atingir preços competitivos e torná-las comercialmente disponíveis. Granados *et al.* (2014) analisaram o efeito da recirculação do gás de exaustão da combustão no forno rotativo de clínquer mediante um modelo de fluidodinâmica computacional (*Computational Fluid Dynamics* - CFD). O efeito da recirculação do gás de exaustão da combustão também foi examinado por Hökfors *et al.* (2015) por meio de simulação computacional com Aspen Plus®. Zheng *et al.* (2016) avaliaram a qualidade do cimento produzido sob atmosfera *oxy-fuel* e constataram que ele possui composição química similar ao cimento produzido de maneira convencional. Carrasco-Maldonado *et al.* (2017) investigaram o novo *design* para queimador do forno de clínquer que seria utilizado na *oxy-fuel combustion*. Leonzio (2017) realizou uma análise tecno-econômica para uma unidade de *power-to-gas* a ser implantada na Alemanha. García-García *et al.* (2016) investigaram o uso de óxido de alumínio (Al_2O_3) como suporte de catalisadores para serem usados durante a etapa de metanação do *power-to-gas*. Em diversos trabalhos Bailera e colaboradores apresentaram a integração de *power-to-gas* e *oxy-fuel combustion* para unidades de geração de energia (BAILERA *et al.*, 2015; BAILERA *et al.*, 2016; BAILERA *et al.*, 2017b). Entretanto nenhum trabalho foi realizando integrando os dois processos com a indústria de cimento.

Esse trabalho propõe-se a avaliar a captura de CO_2 para indústria de cimento empregando a *oxy-fuel combustion* e a utilização do CO_2 para produção de SNG por meio do *power-to-gas*. A integração dos processos foi analisada mediante simulação computacional realizada no *software* comercial Aspen Plus®.

1.1. Objetivos

Os objetivos desse trabalho são apresentados na sequência.

1.1.1. Objetivo geral

O objetivo geral do trabalho foi realizar uma avaliação da captura, utilização e armazenamento de dióxido carbono na indústria de cimento por meio da integração das tecnologias *oxy-fuel combustion* e *power-to-gas*, utilizando simulação computacional

1.1.2. Objetivos específicos

- a) Desenvolver um modelo para integração das tecnologias *oxy-fuel combustion* e *power-to-gas* no software Aspen Plus®;
- b) Avaliar a influência da utilização de combustíveis alternativos sobre as emissões de CO₂ da indústria de cimento no processo convencional de produção de clínquer e no processo de produção de clínquer com captura de CO₂ por meio da *oxy-fuel combustion*;
- c) Avaliar a influência da utilização de combustíveis alternativos sobre parâmetros operacionais do processo de captura de CO₂ por meio da *oxy-fuel combustion* na indústria de cimento;
- d) Avaliar o consumo de energia elétrica para utilização do CO₂ capturado na indústria de cimento e a capacidade de produção de SNG por meio da tecnologia *power-to-gas*.

1.2. Justificativa

O crescimento da população, práticas agrícolas intensificadas, desmatamento, industrialização e o uso predominante de energia associada a fontes de combustíveis fósseis vem alavancando o aumento das emissões de CO₂. Do início do período industrial (1750) até o ano de 2016, houve crescimento de 145% nas emissões globais de CO₂ (WMO, 2017). A indústria de cimento é um dos setores que mais contribui para esse panorama. Em recente relatório, Lubin *et al.* (2017) mostraram que 250 empresas de diversos setores (petróleo, gás, mineração, energia, aço, cimento e transporte) são responsáveis por um terço do dióxido de carbono emitido no mundo. Desse grupo, cinco empresas são as maiores produtoras globais de cimento (LafargeHolcim, Anhui Conch Cement, China National Building Materials, HeidelbergCement, CEMEX) (SAUNDERS, 2015). Esse cenário alerta para a necessidade de adoção de práticas de captura de CO₂, assim como, para armazenamento e utilização desse gás, especialmente em setores industriais como o de fabricação de cimento, visto que elas são apontadas como as tecnologias mais eficientes para reduzir o CO₂ emitido em todo o mundo (IEA e WBCSD, 2009).

Contudo, para que as tecnologias de CCUS possam ser implementadas de maneira segura e eficiente pelas indústrias de cimento, é necessário que sejam feitas avaliações de modificações que devem ser realizadas no processo de clínquerização e implicações que elas podem causar sobre o desempenho dos equipamentos e produtos. Assim, o uso de ferramentas de simulação

computacional para análise de processos vem a contribuir diretamente na análise técnica para que a CCUS se torne cada vez mais viável e para que as metas de redução de emissões de CO₂ possam ser alcançadas.

1.3. Estrutura do trabalho

O presente trabalho está dividido em capítulos assim distribuídos:

Capítulo 1: apresenta a introdução do assunto dissertado neste trabalho.

Capítulo 2: apresenta a revisão da literatura existente sobre os assuntos abordados neste trabalho, como o processo de fabricação de cimento, emissões de CO₂ no processo fabril, consumo energético e redução das emissões de CO₂ na indústria de cimento, tecnologias *oxy-fuel combustion* e *power-to-gas*, e simulação computacional do processo de clínquerização.

Capítulo 3: detalha a metodologia empregada na análise preliminar da captura, armazenamento e utilização de CO₂ na indústria de cimento por meio da integração das tecnologias *oxy-fuel combustion* e *power-to-gas*.

Capítulo 4: expõe e discute os resultados obtidos por meio da execução da metodologia do capítulo anterior.

Capítulo 5: apresenta as principais conclusões deste trabalho.

Capítulo 6: apresenta sugestões para trabalhos futuros.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. A Indústria de Cimento

A produção mundial de cimento cresceu em torno de 92% entre os anos de 2004 e 2014, saltando de 2,19 bilhões de toneladas para 4,19 bilhões de toneladas (CEMBUREAU, 2017b), destacando a relevância do setor e a importância da redução das emissões de CO₂ da indústria cimenteira.

A fabricação de cimento não é uniformemente distribuída no mundo todo, ela depende de fatores econômicos, sociais e geográficos. As indústrias de cimento estão, geralmente, localizadas próximas às matérias primas, minas de calcário e argila, evitando altos custos de transporte. Em 2015, a produção de cimento mundial foi estimada em 4,6 bilhões de toneladas, sendo que 51% foram produzidas pela China (2,35 bilhões de toneladas). Outras regiões e países que produziram grande parcela do cimento mundial foram Índia, Estados Unidos, Brasil, Turquia, Japão e parte da Europa (USÓN *et al.*, 2013; CEMBUREAU, 2017a). Na Tabela 1 pode-se observar a produção de cimento (milhões de toneladas) entre os anos de 2010 e 2015 dos maiores produtores mundiais.

Tabela 1 – Maiores produtores mundiais de cimento

PAÍSES	Produção de Cimento (milhões de toneladas)									
	2001	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015
China	661,0	1361,2	1388,4	1644,0	1881,9	2063,2	2137,0	2420,0	2480,0	2350,0
Índia	102,9	170,5	185,0	205,0	220,0	240,0	270,0	280,0	260,0	270,0
EU28*	225,6	269,1	250,8	209,0	192,1	191,6	172,6	166,6	166,8	167,2
EUA	88,9	95,5	86,3	63,9	65,2	68,6	74,9	77,4	83,2	83,4
Turquia	30,0	49,3	51,4	54,0	62,7	63,4	63,9	72,7	71,2	72,8
Brasil	39,4	45,9	51,6	51,7	59,1	63,0	68,8	70,0	72,0	72,0
Federação Russa	28,7	59,9	53,5	44,3	50,4	56,1	53,0	72,0	68,4	69,0
Indonésia	31,1	35,0	38,5	36,9	39,5	45,2	32,0	56,0	65,0	65,0
Coréia do Sul	52,0	52,2	51,7	50,1	47,4	48,2	48,0	47,3	63,2	63,0
Japão	79,5	71,4	67,6	59,6	56,6	56,4	51,3	57,4	53,8	55,0
Arábia Saudita	20,0	30,3	37,4	37,8	42,5	48,0	50,0	57,0	55,0	55,0
México	33,2	38,8	37,1	35,1	34,5	35,4	35,4	34,6	35,0	35,0
Alemanha	32,1	33,4	33,6	30,4	29,9	33,5	32,4	31,5	32,1	31,1
Itália	39,8	47,5	43,0	36,3	34,4	33,1	26,2	23,1	24,0	20,8

* EU28 - 28 países da União Europeia

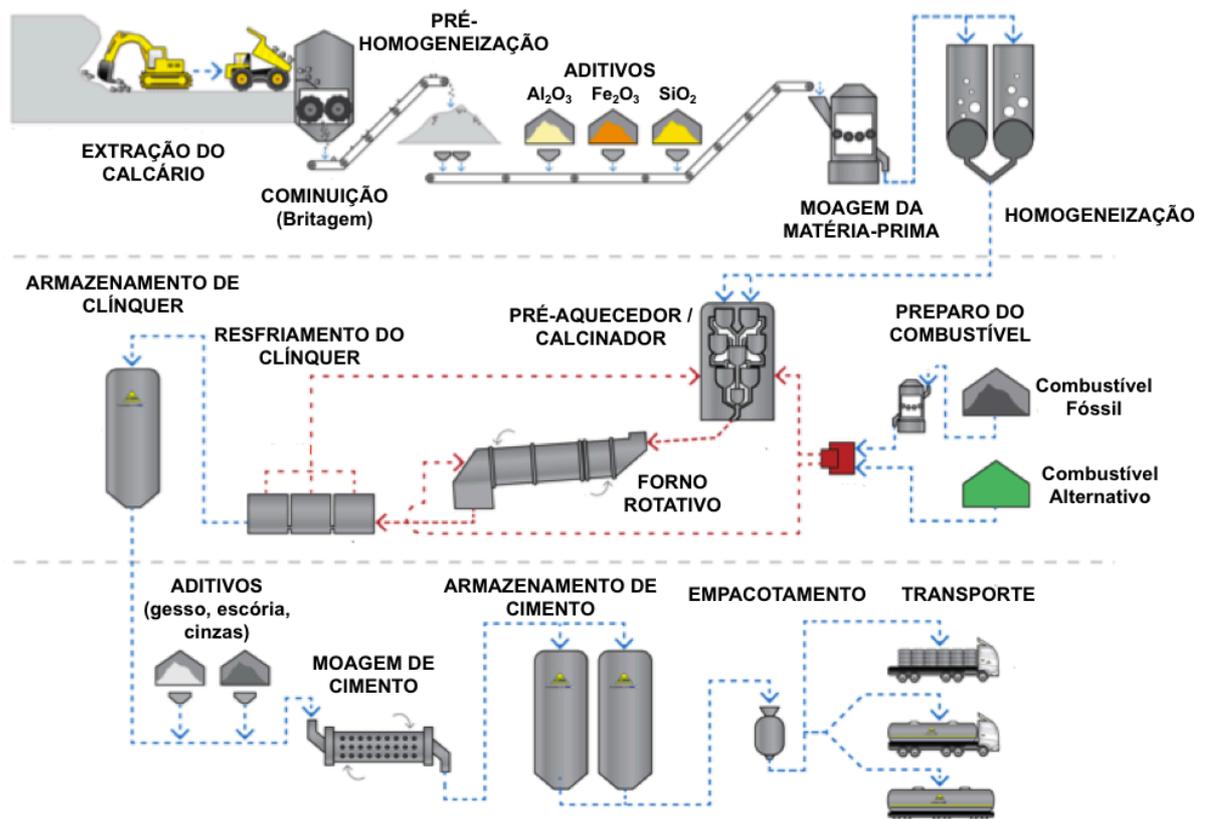
Fonte: CEMBUREAU (2017a)

Ao longo dos anos a indústria de cimento tem crescido e se desenvolvido com um foco crescente em uma produção mais sustentável, economicamente e energeticamente viável. Pesquisas extensas vem sendo realizadas visando produtos de elevada qualidade, melhor utilização de energia, reduções de emissões de CO₂.

2.2. Processo de fabricação de cimento

O processo de produção de cimento, conforme apresentado por CIMA (2015), é dividido em três etapas principais: preparo da matéria-prima, processo de clínquerização e preparo do cimento. O esquema do processo, conforme apresentado na Figura 1, será detalhado a seguir.

Figura 1 – Processo de fabricação de cimento



Fonte: Adaptado de CIMA (2015).

O clínquer é tipicamente produzido a partir de duas matérias-primas diferentes, carbonato de cálcio ou calcário ($CaCO_3$) e aluminossilicatos ou argilas ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot H_2O$). Muitas vezes, os dois componentes primários não possuem a composição desejada para a produção de cimento. Por esta razão, outros materiais como minério de ferro, bauxita, laterita

e areia são adicionados. Esses materiais contêm minerais como óxido de ferro (Fe_2O_3), óxido de alumínio (Al_2O_3) e dióxido de silício (SiO_2) (BHATTY *et al.*, 2004; CEMBUREAU, 2013; GAO *et al.*, 2016).

Após a extração, o calcário é transportado por meio de correias mecânicas para britadores primários e secundários. A fim de se obter uma granulometria ideal para o processo de clínquerização, a britagem terciária também pode ser utilizada (INGRAM e DAUGHERTY, 1991; MADLOOL *et al.*, 2011; RAHMAN *et al.*, 2015b; GAO *et al.*, 2016).

As características químico-mineralógicas das principais matérias-primas (calcário e argila) podem variar significativamente. Portanto, pré-homogeneizar esses materiais é, muitas vezes necessário após a britagem secundária (BHATTY *et al.*, 2004). Em seguida, o material pré-homogeneizado e os aditivos (minério de ferro, bauxita, laterita e areia) são dosados com base em parâmetros químicos preestabelecidos, dando origem à farinha crua.

Após a dosagem, a farinha crua é conduzida para a moagem e secagem, na qual são utilizados, normalmente, moinhos de bolas e moinhos verticais. A matéria-prima entra úmida no moinho e a secagem é feita utilizando gases de exaustão do forno. Após moída a farinha crua seca é conduzida para peneiras, com o objetivo de realizar a classificação granulométrica. O material que atingiu a granulometria desejada é encaminhado para os silos de homogeneização. As partículas com tamanho superior ao desejado retornam para processo de moagem (GAO *et al.*, 2016). Um sistema contínuo de silos é utilizado durante a homogeneização da farinha. É extremamente importante que todo material seja adequadamente homogeneizado a fim de se obter uma composição química uniforme e o clínquer possa ser produzido com a qualidade pretendida (RAHMAN *et al.*, 2015b).

A etapa seguinte é o processo de clínquerização, na qual a farinha crua passa por reações químicas e físicas se transformando em clínquer. Essa etapa inclui a torre de pré-aquecimento, calcinador, forno e resfriador e é onde se tem o maior consumo de energia térmica.

A torre de pré-aquecimento consiste em uma série de ciclones verticais que funcionam como trocadores de calor contracorrente. A farinha escoia em sentido descendente enquanto o gás quente que sai do forno flui em sentido ascendente. No calcinador, em temperaturas próximas a $700\text{ }^\circ\text{C}$ o carbonato de cálcio (CaCO_3) começa a se decompor e óxido de cálcio (CaO) e dióxido de carbono (CO_2) são formados. A calcinação é uma reação endotérmica e necessita de calor para que possa acontecer. Aproximadamente 80 - 95% da farinha é calcinada antes de ser alimentada no forno (MADLOOL *et al.*, 2011; CAMPANARI *et al.*, 2016; FERNANDES, 2016; GAO *et al.*, 2016).

Após passar pelo calcinador a farinha passa por uma série de reações no forno rotativo em que o óxido de cálcio reage com dióxido de silício (SiO_2), óxido de alumínio (Al_2O_3), óxido de ferro (Fe_2O_3) formando os principais componentes do clínquer, silicato bicálcico (C_2S), silicato tricálcico (C_3S), aluminato tricálcico (C_3A), ferro aluminato tetracálcico (C_4AF). Dentro do forno, sólidos e gases escoam em direções contrárias com o objetivo de se obter melhor eficiência de troca de calor. A inclinação e a rotação do forno fazem com que a farinha se mova em direção às zonas mais quentes e atinja temperaturas superiores a $1450\text{ }^\circ\text{C}$. Geralmente, coque de petróleo e carvão mineral são utilizados como combustíveis, mas a chama que irá aquecer os gases também pode ser produzida por meio de gás natural, óleo e combustíveis alternativos (USÓN *et al.*, 2013; RAHMAN *et al.*, 2015b; GAO *et al.*, 2016; MIKULČIĆ *et al.*, 2016).

O clínquer deixa o forno com temperatura em torno de $1500\text{ }^\circ\text{C}$ e é resfriado até aproximadamente $150 - 200\text{ }^\circ\text{C}$. O objetivo do resfriamento é diminuir a temperatura do clínquer e parar rapidamente reações que ainda estão acontecendo. Além disso, deseja-se recuperar energia térmica. O ar que sai do resfriador pode ser injetado no forno (ar secundário) e/ou no calcinador (ar terciário) e utilizado na combustão (BHATTY *et al.*, 2004; MADLOOL *et al.*, 2011).

A etapa final da produção de cimento é a adição e mistura de aditivos no clínquer e a posterior moagem. Cerca de $4 - 5\%$ de gesso é adicionado para controlar o tempo de solidificação do cimento final. Também são acrescentados escória, cinzas, materiais cerâmicos e pozzolânicos. A composição final depende do tipo de uso que o cimento terá. A moagem, usualmente, é feita em moinhos de bolas, moinhos verticais, *roller press* ou na combinação deles. O produto final é homogeneizado, armazenado em silos e distribuído para os consumidores (USÓN *et al.*, 2013; SALAS *et al.*, 2016).

2.3. Consumo energético

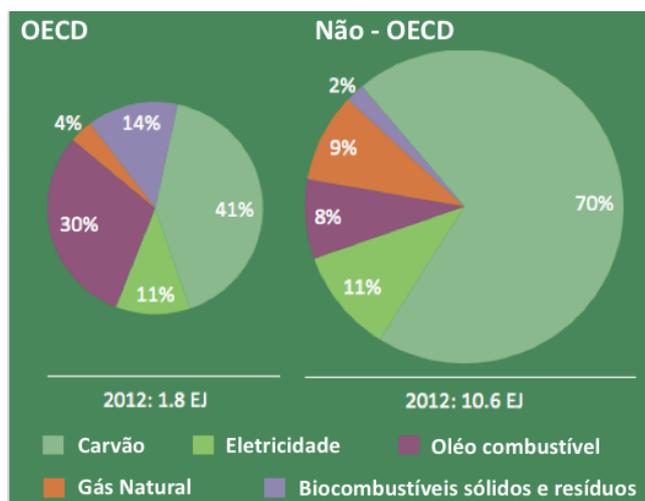
A indústria de cimento é um dos maiores consumidores de energia do mundo. Em torno de $12 - 15\%$ de toda a energia consumida pelo setor industrial é utilizada para a produção de cimento (MADLOOL *et al.*, 2011). Em uma planta típica aproximadamente 25% da energia utilizada é elétrica e 75% é térmica (KARELLAS *et al.*, 2013), sendo que os custos com energia térmica representam $20 - 25\%$ dos custos totais de produção (MADLOOL *et al.*, 2011).

De acordo com a base de dados *Getting the Numbers Right – GNR* (CSI, 2015), a demanda média global de energia térmica para produção de clínquer no ano de 2015, excluindo a secagem de combustíveis, foi de 3.510 MJ/t_{clínquer}. Essa demanda variou entre 3.000 MJ/t_{clínquer} em processos bem eficientes (matérias-primas com baixa umidade e boa capacidade de queima, fornos com sistema de pré-aquecimento e alta capacidade produtiva) e 5.700 MJ/t_{clínquer} em processos menos eficazes.

De acordo com CSI e ECRA (2017), as reações endotérmicas que ocorrem com as matérias-primas durante a formação do clínquer governam o consumo de energia térmica. Do ponto de vista teórico, uma faixa entre de 1.650 a 1.800 MJ/t_{clínquer} são necessários para o processamento de cimento, mas dependendo da umidade da matéria-prima esse valor pode ser adicionado em 200 a 1.000 MJ/t_{clínquer} da energia requerida em relação à base seca, atingindo uma demanda de 1.850 a 2.800 MJ/t_{clínquer} para secagem e reações químicas e mineralógicas. Também deve-se considerar a energia térmica extra que deve ser utilizada devido a perdas térmicas do processo. Apesar disso, os fornos de cimento têm elevada eficiência térmica quando comparados com equipamentos térmicos presentes em outros processos industriais. O calor do gás de exaustão do forno, do ar de exaustão do resfriador são comumente reaproveitados em outras etapas do processamento, como na secagem de matérias-primas e combustíveis.

O carvão é o combustível mais utilizado pela indústria de cimento, consumindo cerca de 4% da produção mundial (330 Mt/ano). Para cada tonelada de cimento produzido cerca de 200 - 450 kg de carvão são consumidos (SAUNDERS e EDWARDS, 2016). Segundo IEA (2015), entre os países membros da Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico (*Organisation for Economic Co-operation and Development - OECD*), no ano de 2012, o consumo de carvão representou 41% do consumo de total de energia. Já entre os países não membros da OECD esse consumo foi maior, atingindo 70%. No que diz respeito ao consumo de biocombustíveis sólidos e resíduos, nos países membros da OECD esse consumo representou 14% do consumo total de energia. Entre países não membros da OECD esse consumo foi bastante reduzido, atingindo apenas 2% do consumo de total de energia, como pode ser visto na Figura 2.

Figura 2 – Consumo mundial de energia na indústria de cimento por combustível



Fonte: Adaptado de IEA (2015).

O consumo médio mundial de energia elétrica entre os anos de 2012 e 2014 para o processamento de cimento foi de 104 kWh/t_{cimento}, variando entre 85 e 129 kWh/t_{cimento} em processos mais e menos eficientes, respectivamente (CSI, 2015). Os processos de moagem são os que possuem maior demanda de energia elétrica. Na Tabela 2 é apresentada a distribuição consumo de eletricidade durante as etapas de produção de cimento.

Tabela 2 – Consumo de eletricidade por seção/equipamento na produção de cimento

Seção/Equipamento	Consumo de eletricidade (%)
Mina, britagem, empilhamento	2,00
Moagem matéria-prima e transporte	24,00
Alimentação do forno, forno e resfriador	29,30
Moinho de carvão	6,70
Moagem cimento e transporte	30,70
Empacotamento	2,00
Iluminação, bombas e serviços	5,30
Total	100,00

Fonte: Madlool *et al.* (2011).

O consumo de energia elétrica depende de fatores como a eficiência dos equipamentos, das propriedades físico-químicas das matérias-primas e do clínquer, das tecnologias e técnicas que estão sendo utilizadas. As tecnologias de redução de emissões de material particulado requerem maior consumo de energia, o mesmo acontece com as unidades de controle de emissões de NO_x e SO₂. Por exemplo, a tecnologia de redução catalítica seletiva (*Selective*

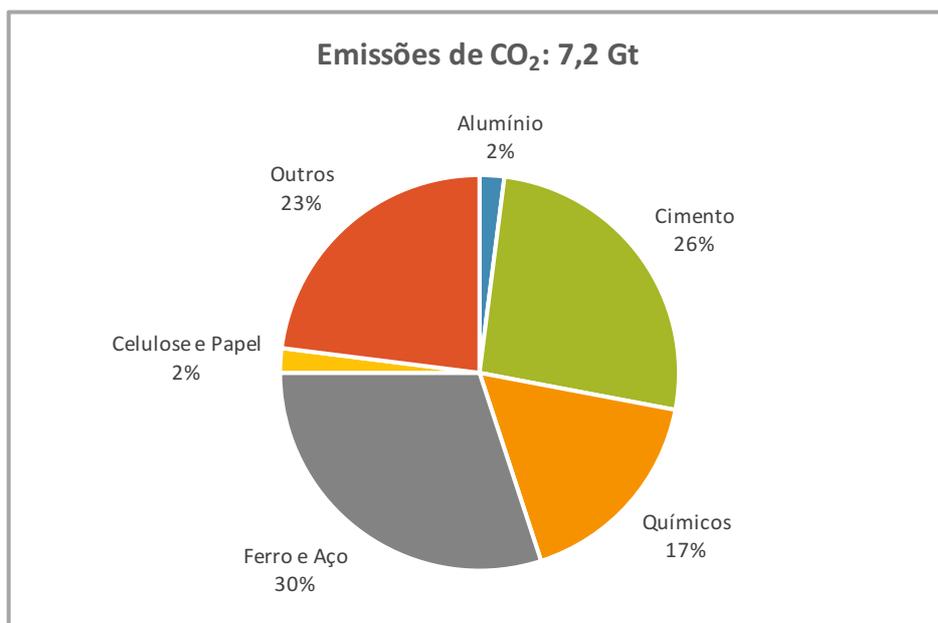
Catalytic Reduction - SCR) para diminuição das emissões NO_x resulta em um aumento na demanda de energia elétrica de $5 \text{ kWh/t}_{\text{clínquer}}$ (CSI e ECRA, 2017). As emissões de NO_x e SO_2 devem ser controladas, uma vez que esses gases são responsáveis por problemas ambientais graves como formação de chuva ácida e *smog* fotoquímico (REZAEI *et al.*, 2015).

Devido às melhorias no processo, prevê-se que a demanda de energia térmica do processo de clínquerização seja reduzida para $3.300 - 3.400 \text{ MJ/t}_{\text{clínquer}}$ em 2030 e para $3.150 - 3.250 \text{ MJ/t}_{\text{clínquer}}$ em 2050. Espera-se também uma redução do consumo de energia elétrica para aproximadamente $100 \text{ kWh/t}_{\text{cimento}}$ em 2030 e $90 - 95 \text{ kWh/t}_{\text{cimento}}$ em 2050 em média (CSI e ECRA, 2017).

2.4. Emissões de CO_2

O setor industrial é responsável por aproximadamente 40% das emissões mundiais de CO_2 . Em 2006, as emissões industriais diretas¹ de CO_2 chegaram a 7,2 Gt e as emissões indiretas² a 3,4 Gt. Em torno de um quarto das emissões diretas do setor industrial, cerca de 1,8 Gt, teve como origem a indústria de cimento, tornando-a a segunda maior fonte industrial de CO_2 , atrás apenas da indústria de produção de ferro gusa e aço (Figura 3) (TAM *et al.*, 2009).

Figura 3 – Emissões diretas de CO_2 por setor industrial em 2006



Fonte: Adaptado de Tam *et al.* (2009).

¹ Combustão de combustível e processos relacionados com o setor industrial.

² Emissão relacionada a geração e uso de eletricidade na indústria.

A participação da indústria de cimento para a emissão total de CO₂ (processos industriais, desmatamento, transporte, energia, agropecuária, entre outros) varia de um país para outro. Nos Estados Unidos, 2% de todas emissões de CO₂ são originadas do processo de produção de cimento (WORRELL e GALITSKY, 2008). Na Espanha 7% das emissões totais de CO₂ são geradas por esta indústria (GARCÍA-GUSANO *et al.*, 2015), enquanto na Alemanha as cimenteiras participam com 2,9% das emissões totais de carbono (BRUNKE e BLES, 2014). Na China, maior produtor de cimento e maior emissor de gases de efeito estufa, as emissões desse setor representam 15% das emissões totais de carbono (CHEN *et al.*, 2015). No Brasil, a indústria de cimento foi responsável por 28,5% das emissões de CO₂ de processos industriais em 2014 (BRASIL, 2016).

Nas últimas décadas, houve uma pequena redução mundial nas emissões de CO₂ para cada tonelada de clínquer produzida pela indústria de cimento. No ano de 2015 a emissão bruta de CO₂ foi de 843 kg de CO₂/tonelada de clínquer, já a emissão líquida foi de 813 kg de CO₂/tonelada de clínquer (CSI, 2015). A emissão bruta contabiliza o CO₂ gerado durante o processo de calcinação da matéria-prima, pela queima de combustíveis fósseis e pelo uso de resíduos como combustíveis alternativos, enquanto a emissão líquida exclui o CO₂ formado durante a queima de resíduos usados como combustíveis alternativos. A exclusão é feita porque a queima de resíduos evita a sua disposição em aterros e/ou incineradores e evita que uma quantidade equivalente de combustível fóssil seja queimada para produzir clínquer. A diferença entre as emissões brutas e líquidas globalmente são de aproximadamente 4% das emissões totais, embora haja uma ampla variedade regional (WBCSD, 2009).

Dois fontes principais são responsáveis pelas emissões de CO₂ na indústria de cimento. A primeira é a do processo de calcinação da matéria-prima, sendo responsável por aproximadamente 50% das emissões. Durante a calcinação, o CaCO₃ e MgCO₃ são decompostos termicamente em unidades piro-processadoras produzindo CaO, MgO, respectivamente e CO₂. A segunda fonte é a queima de combustíveis que emite em torno de 40% do CO₂. O restante, cerca de 10%, refere-se à utilização da energia elétrica e das energias envolvidas nas etapas de transporte das matérias primas e produtos no processo de produção do cimento (BENHELAL e RAFIEI, 2012; ARACHCHIGE *et al.*, 2013; USÓN *et al.*, 2013; ABDUL-WAHAB *et al.*, 2016; MIKULČIĆ *et al.*, 2016). A Tabela 3 apresenta a emissão de CO₂ por GJ de energia para diferentes combustíveis nas indústrias de cimento da Europa (EU27) em 2006.

Tabela 3 – Emissões de CO₂ por GJ de energia na queima de combustíveis fósseis na indústria de cimento

Combustível	kt de CO ₂ /GJ
Coque de petróleo	97,5
Carvão	94,6
Óleo combustível	77,4
Gás natural	56,1

Fonte: Pardo *et al.* (2011).

Em dezembro de 2015, durante a Conferência das Nações Unidas sobre Mudanças Climáticas foi aprovado o Acordo de Paris, no qual um dos objetivos é manter o aumento da temperatura média global abaixo de 2 °C e buscar esforços para limitar o aumento da temperatura a 1,5 °C acima dos níveis pré-industriais (UNFCCC, 2015). Nesse mesmo evento, com o apoio de 16 grandes produtores de cimento, a Low Carbon Technology Partnerships initiative (LCTPi), liderada pela World Business Council for Sustainable Development (WBCSD), anunciou um plano de ação visando reduzir entre 20 e 25% das emissões mundiais de CO₂ da indústria de cimento até 2030. A redução acontecerá, principalmente, por meio de melhorias do processo de produção e desenvolvimento de novos cimentos com substituição parcial do clínquer por compostos alternativos (MARSH, 2016).

2.5. Redução das emissões de CO₂ da indústria de cimento

A indústria de cimento tem alto potencial para reduzir as emissões de CO₂. Nos últimos anos, vários estudos nessa área vêm sendo realizados com o objetivo de reduzir os impactos ambientais, aumentar a eficiência energética e operacional do processo de produção de cimento (MADLOOL *et al.*, 2011; HILLS *et al.*, 2015; ISHAK e HASHIM, 2015; RAHMAN *et al.*, 2015b; CARRASCO-MALDONADO *et al.*, 2016; MIKULČIĆ *et al.*, 2016). Segundo a IEA e WBCSD (2009), diversas melhorias poderiam ser realizadas para diminuir os níveis de emissões de CO₂. Elas foram divididas em quatro principais categorias, a saber: substituição dos componentes do clínquer, aumento da eficiência energética do processo produtivo, utilização de combustíveis alternativos, implementação de técnicas de captura e armazenamento de CO₂. Além disso, tecnologias de recuperação de calor residual do sistema de clínquerização também podem ser utilizadas (XU *et al.*, 2016).

2.5.1. Recuperação de calor residual

As unidades de produção de cimento possuem alto potencial para Recuperação do Calor Residual (RCR) do processo de clínquerização. Estima-se que em torno de 35 - 40% do calor utilizado no processo seja perdido para o ambiente. O sistema de RCR pode ser utilizado para aumentar a eficiência energética do sistema e para reduzir as emissões indiretas de CO₂ (MADLOOL *et al.*, 2011; KARELLAS *et al.*, 2013; FERGANI *et al.*, 2016; XU *et al.*, 2016).

O calor residual do gás de exaustão do pré-aquecimento e do ar de exaustão do resfriador podem ser eficientemente utilizados no sistema de RCR para produzir energia elétrica. Assim, a fábrica de cimento pode ser considerada então uma unidade de cogeração, onde dois produtos poderiam ser gerados pelo mesmo processo, eletricidade e clínquer (KARELLAS *et al.*, 2013). O Ciclo de Rankine Orgânico (*Organic Rankine Cycle* - ORC) demonstra ser uma tecnologia de RCR promissora para ser integrada ao processo de clínquerização. Ele utiliza fluidos orgânicos (propano, iso-propano, iso-butano) que possuem baixo ponto de ebulição e pressão de vapor maior que a da água (AMIRI e VASEGHI, 2015). Por isso, correntes de calor a baixas temperaturas (200 - 400 °C) podem ser utilizadas para produzir vapor e em seguida energia elétrica (MADLOOL *et al.*, 2011; CAMPANA *et al.*, 2013; XU *et al.*, 2016).

Diversos sistemas de recuperação de calor na indústria de cimento encontram-se em operação e bons resultados têm sido obtidos. Na Alemanha, um sistema com capacidade de geração de 1,5 MW opera na unidade da Heidelberger Zement (BRONICKI, 2000). Outra unidade na Alemanha, em Rohrdorf, foi projetada para gerar 6,8 MW de energia (SIEMENS, 2010). Em Narsingarh na Índia, um sistema com capacidade de geração de 12 MW de energia entrou em operação em 2016 (HEIDELBERGCEMENT, 2016).

2.5.2. Aumento da eficiência energética do processo produtivo

Diversas medidas podem ser realizadas para aumentar a eficiência energética da indústria de cimento. Ações de melhoria podem ser efetuadas em todas as etapas do processo, desde a preparação da matéria prima até o armazenamento do produto acabado. Algumas melhorias que podem ser implantadas são: utilização de moinhos de rolos para moagem da farinha e de combustível sólido, uso de separadores/classificadores de elevada eficiência para separação granulométrica dos materiais, aumentar o número de estágios de pré-aquecimento da farinha antes de entrar no forno, otimizar a recuperação de calor do sistema de resfriamento de

clínquer, instalação de ciclones com menor queda de pressão, substituição do sistema de vedação do forno para reduzir perdas de calor e a penetração de ar falso, processo de controle e gerenciamento dos moinhos de cimento, bem como utilização de moinhos verticais para moagem do cimento (MADLOOL *et al.*, 2011).

A Tabela 4 apresenta um resumo de algumas medidas que podem ser realizadas para tornar as cimenteiras mais eficientes. Também são apresentados os potenciais de redução das emissões de CO₂, economia de energia térmica e elétrica no processo produtivo.

Tabela 4 – Medidas para aumento da eficiência energética no processo produtivo de cimento

Medidas para aumento da eficiência energética	Economia de energia térmica (GJ/t_{clínquer})	Economia de energia elétrica (kWh/t_{clínquer})	Redução de emissão de CO₂ (kgCO₂/t_{clínquer})
Moinhos de rolos (moagem da farinha)	0,08-0,114	6-11,9	1,24-10,45
Moinhos de rolos (moagem do combustível sólido)	-	7-10*	0,2-0,3
Separadores/classificadores de alta eficiência	0,02-0,057	3,18-6,3	0,51-5,23
Número de estágios de pré-aquecimento	0,08-0,111	-	8,44-9,3
Recuperação de calor do sistema de resfriamento de clínquer	0,05-0,16	-	0,8-40,68
Ciclones com menor queda de pressão	0,02-0,04	0,66-4,4	0,16-2,67
Sistema de vedação do forno	0,011	-	0,3
Controle e gerenciamento dos moinhos de cimento	0,03-0,045	1-4,2	0,9-4,11
Moinhos verticais para moagem de cimento	0,2-0,29	10-25,93	8,82-26,66
Sopradores de alta eficiência	-	0,11-0,7	-
Motores de alta eficiência	0,03-0,31	0-0,25	0-47

* kWh/t_{carvão}

Fonte: Madlool *et al.* (2013).

Segundo Madlool *et al.* (2013), ao aplicar medidas que visam o aumento da eficiência energética pode-se reduzir o consumo de 3,4 GJ/t_{clínquer} de energia térmica, 35 kWh/t_{clínquer} de energia elétrica e reduzir a emissão de 212,54 kgCO₂/t_{clínquer} na produção de cimento em uma fábrica tradicional.

2.5.3. Utilização de combustíveis alternativos na produção de cimento

Como as emissões de CO₂ relacionadas à queima de combustíveis fósseis representam aproximadamente 40% das emissões da indústria de cimento, a substituição desses combustíveis por combustíveis alternativos tem se tornado cada vez mais significativa. O ambiente alcalino, as temperaturas elevadas e o longo tempo de residência do forno permitem que uma grande variedade de resíduos seja incinerada (RAHMAN *et al.*, 2015b). Além de contribuir com a redução dos impactos ambientais, a utilização desses resíduos diminui os gastos com combustíveis fósseis, possibilitando também uma maior eficiência econômica da unidade industrial (STRAZZA *et al.*, 2011; SCHNEIDER, 2015).

Diversas fontes alternativas de combustíveis podem ser coprocessadas na indústria de cimento (RAHMAN *et al.*, 2015b). Entre elas, destacam-se: óleos usados, solventes, resíduos plásticos, resíduos de produtos de origem animal, lodo de esgoto, pneus inservíveis, biomassas, resíduos sólidos urbano (RSU), resíduos sólidos de alumínio, entre outros. A escolha da fonte a ser utilizada depende de vários fatores, tais como disponibilidade, preço, facilidade de transporte e manejo, tempo de armazenamento e estar de acordo com as regulamentações ambientais. Também é importante avaliar o estado físico do combustível (sólido, líquido ou gasoso), toxicidade (compostos orgânicos, metais pesados), propriedades físicas (densidade, homogeneidade), composição química, umidade, conteúdo de cinzas, poder calorífico (> 14,0 MJ/kg), emissões de gases que tendem a agravar o efeito estufa e possíveis alterações a serem realizadas na unidade industrial a partir da utilização destes resíduos (USÓN *et al.*, 2013; RAHMAN *et al.*, 2015b; TSILYANNIS, 2016; ASAMANY *et al.*, 2017; GEORGIPOULOU e LYBERATOS, 2017).

Uma grande preocupação ao utilizar combustíveis alternativos é referente ao conhecimento sobre a sua composição química. A utilização de resíduos como combustíveis contendo enxofre, sódio, potássio e especialmente cloro podem causar sérios problemas ao processo. Esses compostos volatilizam em temperaturas elevadas e condensam nas superfícies dos equipamentos com temperaturas mais baixas, como por exemplo nos pré-aquecedores, podendo causar sérias incrustações nos mesmos (MUT *et al.*, 2015). Resíduos plásticos, principalmente o policloreto de vinila (*Polyvinyl Chloride* - PVC), possuem elevado teor de cloro e uma análise rigorosa deve ser realizada antes de utilizá-los. Um excesso de 0,7% de cloro pode impactar negativamente a qualidade do clínquer (MURRAY e PRICE, 2008).

O combustível alternativo derivado de pneus inservíveis é um dos mais empregados nas indústrias de cimento. Ele possui diversas vantagens como alto poder calorífico inferior (35,6 MJ/kg), baixa umidade, alta quantidade de carbono e baixo grau de diversificação do material. As cintas de aço dos pneus podem ser usadas como substituintes de matéria-prima rica em ferro e o restante processado como combustível (KÄÄNTEE *et al.*, 2004; USÓN *et al.*, 2013; RAHMAN *et al.*, 2015b). O coprocessamento dos pneus não causa diferenças significativas na composição do clínquer (PUERTAS e BLANCO-VARELA, 2004; NAKOMCIC-SMARAGDAKIS *et al.*, 2016). Os resíduos plásticos também possuem alto poder calorífico (22 - 42 MJ/kg) e são considerados promissores candidatos para substituição de combustíveis fósseis utilizados na indústria de cimento (RAHMAN *et al.*, 2015b; ASAMANY *et al.*, 2017). A Tabela 5 apresenta dados relativos à análise imediata, análise elementar, poder calorífico de diferentes combustíveis alternativos e carvão. No entanto, devido ao fato de um mesmo tipo de combustível poder ser obtido de fontes diferentes, pode haver variações na composição química e no poder calorífico do combustível.

Tabela 5 – Análise imediata, análise elementar e poder calorífico de combustíveis alternativos

Descrição	Carvão	Pneu Inservível	RPOA*	Lodo de esgoto	RSA**	RSU***	Resíduos Plásticos	Óleo Usado	Biomassa (casca de arroz)
<i>Análise Imediata (% mássica)</i>									
Umidade (ar)	3,00	0,62	6,80	0,20	0,60	31,20	0,01	9,10	9,96
Cinzas	11,10	4,78	34,40	20,20	71,00	35,17	0,45	2,37	20,61
Voláteis	35,90	66,64	32,70	47,30	4,10	64,83	98,80	–	54,68
Carbono Fixo	53,00	27,96	26,10	32,30	24,30	–	0,74	–	15,02
<i>Análise Elementar (% mássica)</i>									
Umidade	3,00	0,62	6,80	0,20	0,60	31,20	0,01	9,10	9,96
Cinzas	11,10	4,78	34,40	20,20	71,00	35,17	0,45	2,37	20,61
Carbono	70,6	83,87	35,30	52,50	26,2	34,88	84,65	68,3	34,94
Hidrogênio	4,30	7,09	4,90	6,40	0,30	4,65	13,71	10,5	5,46
Nitrogênio	1,20	0,24	8,40	9,20	0,60	1,02	0,65	4,40	0,11
Enxofre	1,30	1,23	0,50	0,80	0,30	0,15	0,01	0,04	–
Oxigênio (por diferença)	11,8	2,17	–	31,10	1,20	23,11	0,95	4,69	38,86
Cloro	0,07	0,149	0,26	–	–	1,02	0,03	0,60	–
<i>Poder calorífico</i>									
PCI (MJ/kg)	27,40	–	13,06	–	9,29	15,40	29,00 - 40,00	25,90	13,50
PCS (MJ/kg)	28,40	37,80	14,19	25,50	9,36	–	–	–	–

* RPOA – Resíduos de Produtos de Origem Animal; ** RSA – Resíduos Sólidos de Alumínio; *** RSU – Resíduos Sólidos Urbano

Fonte: Rahman *et al.* (2015b).

Os resíduos sólidos urbanos (RSU) são combustíveis altamente heterogêneos, mas devido à sua grande disponibilidade o seu coprocessamento tem despertado grande interesse pela indústria de cimento (RAHMAN *et al.*, 2015b). No entanto, a maioria das plantas de cimento não queimam diretamente o RSU. Componentes indesejáveis podem causar problemas ambientais, técnicos e afetar a qualidade do clínquer (USÓN *et al.*, 2013). Além disso, propriedades como poder calorífico e umidade podem apresentar grande variação dificultando o coprocessamento. Uma alternativa à queima direta é a produção de combustível derivado de resíduos sólidos urbano (CDR). Por meio de uma série de processos como triagem, trituração, mistura, secagem, o CDR é produzido a partir do RSU, a fim de se obter um combustível com características padronizadas, maior homogeneidade, maior poder calorífico (15 - 20 MJ/kg) e menor umidade que o RSU (RAHMAN *et al.*, 2015b; ASADI, 2016).

Alguns autores reportaram a redução das emissões de CO₂ pelas indústrias de cimento ao substituir combustíveis fósseis por combustíveis alternativos. Segundo Murray e Prince (2008), resíduos plásticos como poliestireno e polietileno usados como combustível alternativo podem reduzir a emissão de CO₂ em aproximadamente 1,0 tonelada de CO₂ por tonelada de carvão substituído. Também foi relatado que ao usar CDR, é possível reduzir a emissão em 1,61 tonelada de CO₂ por tonelada de carvão substituído (GENON e BRIZIO, 2008).

Mundialmente, apenas 15% da energia utilizada na indústria de cimento é gerada pela queima de combustíveis alternativos. Em relação à indústria de cimento, esse cenário é um pouco melhor em países desenvolvidos. Na União Europeia, estima-se que 64% das fábricas de cimento já façam uso das fontes alternativas de combustível (USÓN *et al.*, 2013), sendo que na Alemanha aproximadamente 60% dos combustíveis consumidos são alternativos (HORSLEY *et al.*, 2016). Nos Estados Unidos a substituição de combustíveis fósseis por alternativos gira em torno de 20 - 70% (PCA, 2009). Na União Europeia estima-se que 64% das plantas de cimento já façam uso das fontes alternativas de combustível (USÓN *et al.*, 2013). Já na China, maior produtor mundial de cimento, a utilização desses combustíveis não chega a 1% (XU *et al.*, 2014). No Brasil, em 2015, 9,7% da energia térmica utilizada pelas indústrias de cimento foi gerada por combustíveis alternativos (ABCP, 2016).

O custo dos combustíveis alternativos pode aumentar consideravelmente nos próximos anos devido à taxação das emissões de carbono. A utilização de combustíveis fósseis se tornaria mais cara, o que levaria o aumento da procura por combustíveis alternativos, com isso ficaria cada vez mais difícil comprar combustíveis alternativos a preços aceitáveis. A Agência

Internacional de Energia (*International Energy Agency – IEA*) prevê que até 2030 será economicamente viável para a indústria de cimento usar combustíveis alternativos, quando os preços chegarão a cerca de 30% dos custos de combustíveis convencionais, aumentando para 70% até 2050 (IEA e WBCSD, 2009).

2.5.4. Substituição de compostos do clínquer

O cimento Portland padrão contém em sua composição aproximadamente 95 - 97% de clínquer e 3 - 5% de gesso (IEA e WBCSD, 2009; MIKULČIĆ *et al.*, 2016). O percentual de clínquer utilizado para produzir o cimento pode ser reduzido mediante da adição de outros compostos. Entretanto, essa substituição parcial do clínquer causa impactos nas propriedades do cimento, por esse motivo padrões determinam os tipos e as frações de constituintes alternativos que podem ser utilizados (CEMBUREAU, 2013). Em todo o mundo, o cimento produzido que contém compostos alternativos em sua composição possui em média 78% de clínquer, sendo que esse percentual varia de uma região para outra. Na China em 2010 esse valor foi de apenas 63,2% (IEA e WBCSD, 2009; XU *et al.*, 2016).

Os principais compostos inseridos ao cimento, em substituição ao clínquer, são: escória de alto-forno, cinzas volantes, pozolanas, ganga, calcário e cinzas vulcânicas. A disponibilidade desses materiais que podem ser utilizados em substituição ao clínquer varia consideravelmente. Em regiões onde há grande produção de ferro gusa haverá grande oferta de escória, enquanto, as cinzas volantes serão facilmente encontradas em locais próximos à usinas de geração de energia à carvão (CEMBUREAU, 2013).

Ao substituir o clínquer por outros compostos no cimento, as emissões de CO₂ por tonelada de cimento deverão ser reduzidas devido ao menor percentual de clínquer no mesmo. Estima-se que 4% dessas emissões podem ser reduzidas ao diminuir para 70% o percentual de clínquer no cimento (CEMBUREAU, 2013). Segundo resultados apresentados por Lei *et al.* (2011), o potencial de redução de emissões de CO₂ por meio da substituição de clínquer por outros compostos é maior que o da utilização de combustíveis alternativos, bem como da melhoria da eficiência energética do processo produtivo.

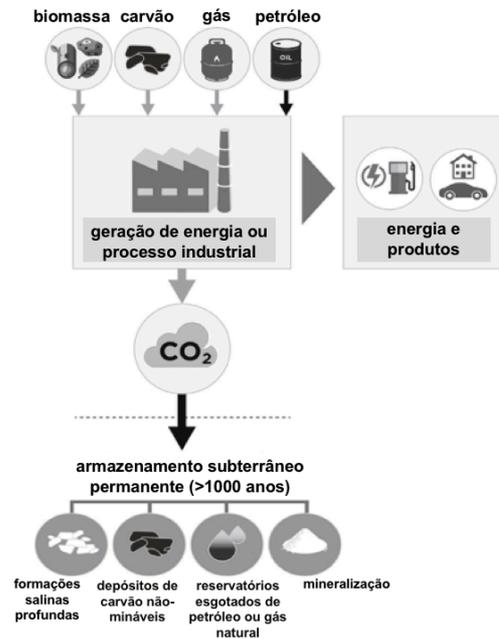
2.5.5. Captura, armazenamento e utilização de dióxido de carbono – CCUS

Os conceitos de captura, armazenamento e utilização de CO₂ (*Carbon Capture, Utilization and Storage* - CCUS) são regularmente usados no contexto da gestão de carbono e de mudanças climáticas, podendo ser divididos em duas categorias, captura e armazenamento de CO₂ (*Carbon Capture and Storage* - CCS) e captura e utilização de CO₂ (*Carbon Capture and Utilization* - CCU) (LI *et al.*, 2016; AL-MAMOORI *et al.*, 2017).

A CCS refere-se a uma família de tecnologias para separar o CO₂ produzido pelas indústrias ou por outras fontes de emissão, transportar o CO₂ capturado para locais específicos e armazená-lo permanentemente em depósitos subterrâneos, como formações salinas profundas, reservatórios esgotados de petróleo ou gás natural, depósitos em camadas de carvão não-mináveis e outras formações geológicas (BRUHN *et al.*, 2016).

A CCS é vista como uma das tecnologias mais promissoras para a mitigação das mudanças climáticas (TAM *et al.*, 2009). Segundo Bennaceur *et al.* (2008), cenários mostram que a CCS pode contribuir com cerca de um quinto da redução de emissões necessária para atingir a meta de 50% de redução das emissões de CO₂ até 2050. No entanto, essa motivação por trás da CCS é muitas vezes criticada pelo fato de não contribuir com a diminuição da geração de CO₂ e não reunir esforços para eliminar o uso de combustíveis fósseis e desenvolver energias renováveis (BRUHN *et al.*, 2016; SALAS *et al.*, 2016). Além disso, as incertezas relacionadas à segurança e ao armazenamento geológico permanente do CO₂ tem ocasionado resistência pública a esta técnica em alguns países (STYRING *et al.*, 2011; BRUHN *et al.*, 2016). Uma representação da tecnologia CCS é apresentada na Figura 4.

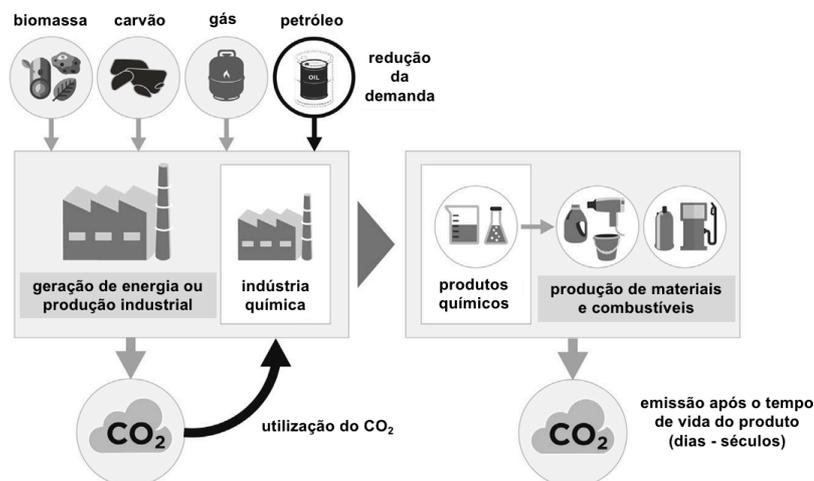
Figura 4 – Captura e armazenamento de CO₂ (*Carbon Capture and Storage - CCS*)



Fonte: Adaptado de Bruhn *et al.* (2016).

As tecnologias de CCU transformam o CO₂ capturado em produtos de alto valor agregado como materiais e combustíveis (CUÉLLAR-FRANCA e AZAPAGIC, 2015; BRUHN *et al.*, 2016; LI *et al.*, 2016; AL-MAMOORI *et al.*, 2017). A CCU é vista como uma possível alternativa ou complemento ao armazenamento geológico de CO₂ e pode aumentar o valor econômico do CO₂ capturado (IEA, 2013). A Figura 5 mostra uma representação da tecnologia CCU.

Figura 5 – Captura e utilização de CO₂ (*Carbon Capture and Utilization - CCU*)



Fonte: Adaptado de Bruhn *et al.* (2016).

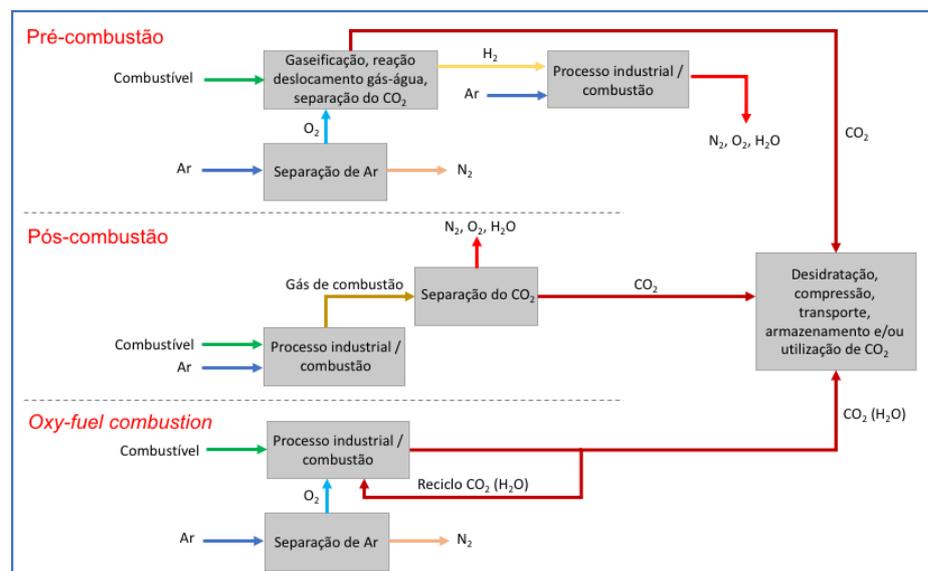
Enquanto na CCS o CO₂ pode ser permanentemente armazenado, na CCU o CO₂ é temporariamente sequestrado. Após certo tempo, no fim da vida do produto, o CO₂ incorporado pode ser novamente lançado na atmosfera (BRUHN *et al.*, 2016).

Dessa forma, as tecnologias de CCU, isoladamente, possuem um potencial de redução de emissão de CO₂ limitado e predominantemente indireto, não sendo considerada uma estratégia primária para atingir as metas ambiciosas estabelecidas pelo Acordo de Paris (BRUHN *et al.*, 2016). Apesar de não ser apontada como um artifício principal para a mitigação das mudanças climáticas, existem bons argumentos para investir na CCU ao lado da CCS (CCUS). Primeiro a CCU pode ser implantada em paralelo à CCS exercendo um papel importante em uma estratégia de mitigação maior. Em segundo lugar, a CCU pode colaborar substancialmente para uma economia circular, na qual recursos podem ser gerados a partir de resíduos de emissões, além de auxiliar na redução do consumo de recursos fósseis e no desenvolvimento de combustíveis alternativos (STYRING *et al.*, 2011; BRUHN *et al.*, 2016; LI *et al.*, 2016).

2.5.5.1. Captura de CO₂

Três técnicas vêm sendo desenvolvidas para capturar o CO₂ gerado pelos setores energético e industrial, sendo elas: pré-combustão, pós-combustão e *oxy-fuel combustion* (MANN E COLE 2007), conforme apresentado na Figura 6.

Figura 6 – Técnicas de Captura de CO₂: pré-combustão, pós-combustão, *oxy-fuel combustion*



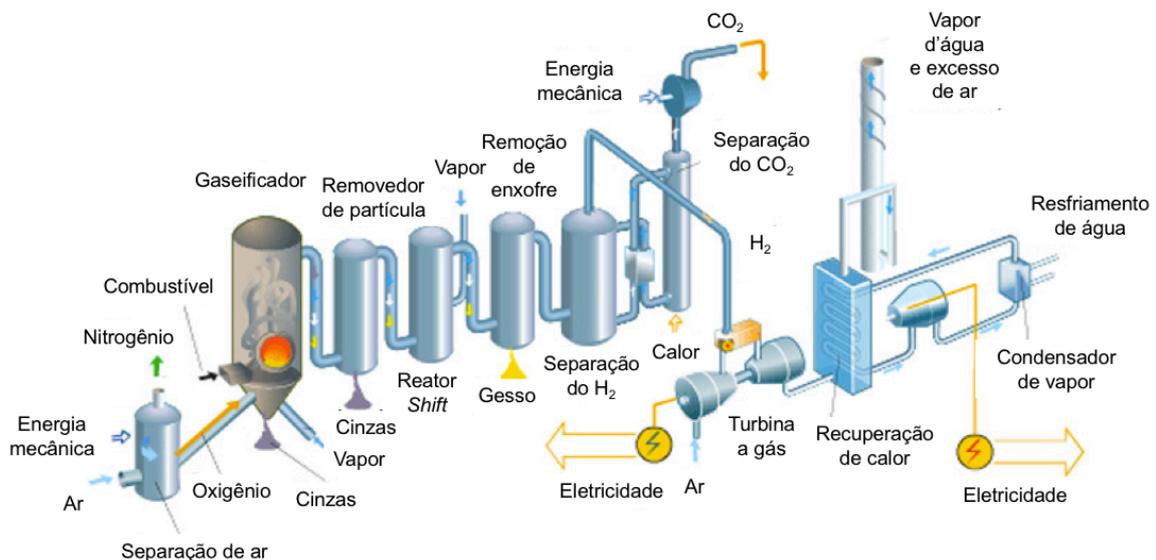
Fonte: Adaptado de Mann e Cole (2007).

As técnicas de captura de CO₂ possuem conceitos distintos que se diferem em termos de custo econômico, nível de maturidade, penalidade energética, demanda de materiais, intensidade de emissão e requisitos de instalação e reconfiguração (SINGH *et al.*, 2011). A etapa de captura de CO₂ é tipicamente a mais cara e com maior consumo de energia, por isso a seleção da técnica a ser utilizada depende de considerações econômicas e de confiabilidade (HILLS *et al.*, 2015; LIANG *et al.*, 2016).

2.5.5.1.1. Pré-combustão

A pré-combustão é um mecanismo de captura de CO₂ aplicado antes da combustão de combustíveis fósseis e de biomassa (Figura 7). Usualmente, essa técnica é empregada em ciclo combinado com gaseificação integrada (*Integrate Gasification Combined Cycle - IGCC*).

Figura 7 – Esquema do processo de pré-combustão para captura de CO₂



Fonte: Adaptado de IEAGHG (2012).

Na pré-combustão, oxigênio é utilizado no processo de gaseificação de combustíveis fósseis ou de biomassa com o intuito de produzir gás de síntese, constituído principalmente por H₂ e CO. Em seguida, o gás gerado é direcionado para o reator no qual ocorre a reação de deslocamento gás-água, formando CO₂ e H₂. Após o produto formado passar pela dessulfurização e pela unidade separadora de dióxido de carbono, o CO₂ poderá ser capturado e o H₂ poderá ser utilizado em outros processos de geração de energia (THEO *et al.*, 2016;

NEMITALLAH *et al.*, 2017). A concentração de CO₂ na entrada do separador geralmente encontra-se na faixa de 15 a 60% (base seca e a pressão total é tipicamente 2 - 7 MPa (IPCC, 2005). Existem diversas técnicas para separar o CO₂ formado durante a reação de deslocamento gás-água, entre elas a separação criogênica, absorção, adsorção e separação por membranas. Cada um desses métodos possui uma série de vantagens e limitações, sendo possível por meio de uma análise, determinar a melhor técnica a ser utilizada em cada circunstância (NEMITALLAH *et al.*, 2017).

No panorama da indústria de cimento, os sistemas de pré-combustão são os menos relevantes, visto que só podem ser capturadas as emissões de CO₂ provenientes dos combustíveis. As emissões de CO₂ oriundas do processo de calcinação da matéria-prima ($\approx 50\%$) não podem ser capturadas (CARRASCO-MALDONADO *et al.*, 2016). Portanto, a redução das emissões de CO₂, caso seja aplicada a técnica de pré-combustão na indústria de cimento, é parcial.

2.5.5.1.2. Pós-combustão

Na tecnologia de pós-combustão, o CO₂ gerado por meio da queima completa dos combustíveis com ar é separado do gás de exaustão (MADLOOL *et al.*, 2013; CARRASCO-MALDONADO *et al.*, 2016; LIANG *et al.*, 2016). A principal vantagem dessa técnica é que ela não exige modificações no processo de combustão, sendo que a mesma pode ser implementada como uma opção de *retrofit* nos processos já existentes (WANG *et al.*, 2011; NEMITALLAH *et al.*, 2017).

Diversas tecnologias de separação de CO₂ podem ser empregadas para sua captura após o processo de pós-combustão. Estas incluem: adsorção; absorção física; absorção química; separação criogênica, separação por membranas e separação biológica por meio de algas (WANG *et al.*, 2011; CARRASCO-MALDONADO *et al.*, 2016). Essas tecnologias se diferem uma das outras de acordo com a sua complexidade, aspectos econômicos e grau de desenvolvimento (NEMITALLAH *et al.*, 2017).

A absorção gás-líquido é um método de captura de CO₂ pós-combustão bem desenvolvido e vem sendo utilizado no setor industrial (produção de amônia, fertilizantes, entre outros) durante anos. Apesar de ser uma tecnologia madura em alguns processos químicos, suas aplicações para captura de CO₂ no setor de energia são bem recentes. Diversos solventes químicos vêm sendo testados, entre eles monoetanolamina (MEA), dietanolamina (DEA) e

metildietanolamina (MDEA) (CORMOS, 2015; NEMITALLAH *et al.*, 2017). No entanto, os processos de separação utilizando solventes possuem algumas desvantagens devido à degradação da amina por SO₂, alta taxa de corrosão dos equipamentos e alto consumo de energia durante a regeneração do solvente (WANG *et al.*, 2015). Assim como a absorção gás-líquido, a *Ca-looping* é uma promissora técnica para reduzir as emissões de CO₂. Ela se baseia na carbonatação/calцинаção multi-cíclica de CaO em altas temperaturas (PETRESCU *et al.*, 2017). Entretanto, antes de ser implantada em escala comercial possui desafios importantes a serem vencidos, sendo um deles a queda da atividade do adsorvente durante os ciclos de captura/regeneração (ERANS *et al.*, 2016). Os processos de separação por membranas para captura pós-combustão são convenientes por possuírem um sistema mecânico relativamente simples, condições operacionais normalmente estacionárias, fácil aumento de escala e flexibilidade. Por outro lado, existem barreiras relacionadas a potenciais incrustações na superfície das membranas, elevado custo e alto consumo energético de compressores e capacidade de integração com processos de grande escala (BRUNETTI *et al.*, 2010; WANG *et al.*, 2015; CARRASCO-MALDONADO *et al.*, 2016).

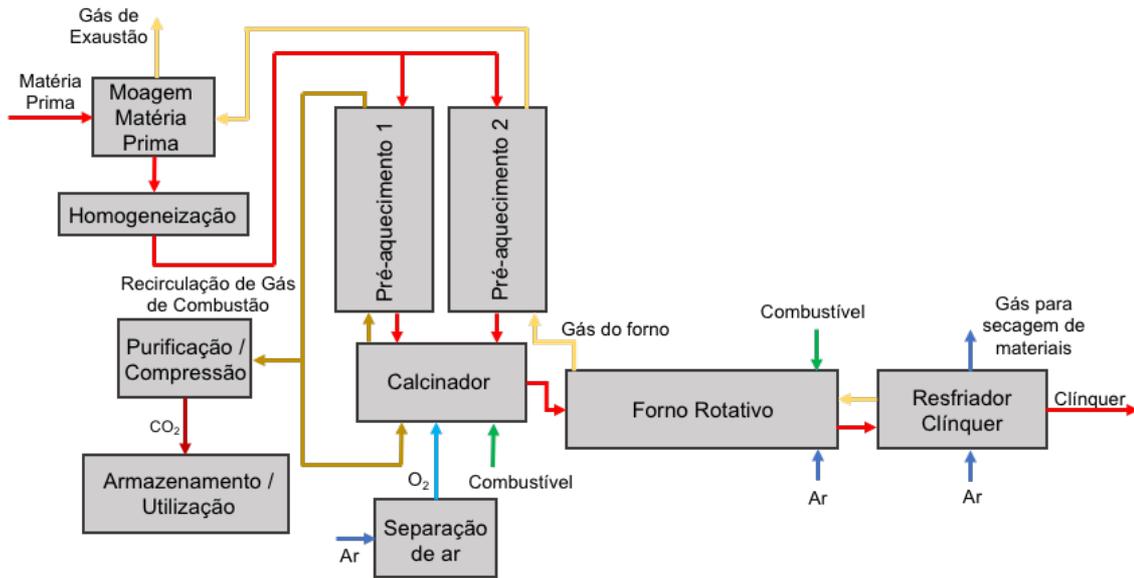
Vários autores avaliaram a aplicação de processos de pós-combustão para captura de CO₂ na indústria de cimento. Cormos e Cormos (2017) compararam o método de absorção gás-líquido utilizando MDEA como solvente e a tecnologia *Ca-looping* mediante modelagem e simulação de processo. Os resultados mostraram que o sistema *Ca-looping* possui significativa vantagem técnica e econômica quando comparado à técnica de absorção gás-líquido. Scholes *et al.* (2014) avaliaram o uso de membranas para separação de CO₂ do gás de exaustão do processo de produção de clínquer e compararam com outras tecnologias em termos de demanda de energia e custo. Os processos utilizando membranas se mostraram competitivos economicamente quando comparados à técnica de absorção utilizando MEA, no entanto, devido ao seu custo elevado, as membranas apresentaram desvantagens econômicas em relação ao *Ca-looping*. Atsonios *et al.* (2015) realizaram a simulação da integração do processo *Ca-looping* com uma fábrica de cimento já existente usando o *software* comercial Aspen Plus®. As análises revelaram que o *Ca-looping* e que absorção usando MEA são técnicas economicamente equivalentes, e que o *Ca-looping* tem potencial para se tornar mais competitivo por meio do emprego de equipamentos com custos menores.

2.5.5.1.3. *Oxy-fuel Combustion*

A *oxy-fuel combustion* é vista como uma das tecnologias de captura de CO₂ mais promissoras para reduzir as emissões de gases causadores do efeito estufa. Na *oxy-fuel combustion*, o ar utilizado como comburente na queima do combustível é substituído por uma mistura de oxigênio (O₂) e de gás de exaustão recirculado (principalmente CO₂ e H₂O), na qual a temperatura da combustão é controlada pela taxa de recirculação do gás de combustão (*Flue Gas Recirculation* – FGR). A exclusão do nitrogênio (N₂) no processo faz com que seja gerada uma corrente com elevada concentração de CO₂ (> 80%), permitindo que este seja capturado com maior eficiência. Essa corrente pode ter suas impurezas e umidade removidas, ser comprimida e em seguida armazenada ou utilizada em outro processo (TOFTEGAARD *et al.*, 2010; CARRASCO-MALDONADO *et al.*, 2016; YIN e YAN, 2016; CSI e ECRA, 2017). Para que a captura seja eficiente e a concentração de CO₂ na saída do sistema atinja os níveis desejados, é importante que o vazamento de ar falso seja fortemente controlado, impedindo a entrada de N₂ no processo. A presença de N₂ diminui a concentração de CO₂ no gás de exaustão, dificultando a captura do CO₂. No entanto, isso ainda é um problema crítico para a aplicação de processos de *oxy-fuel combustion* (CSI e ECRA, 2017).

Duas configurações principais de *oxy-fuel combustion* têm sido propostas para a indústria de cimento, parcial e completa. Na configuração parcial (Figura 8), a mistura oxigênio/gás de exaustão é utilizada apenas no calcinador. Já na configuração completa (Figura 9), a mistura é empregada no calcinador e no forno rotativo (CARRASCO-MALDONADO *et al.*, 2016).

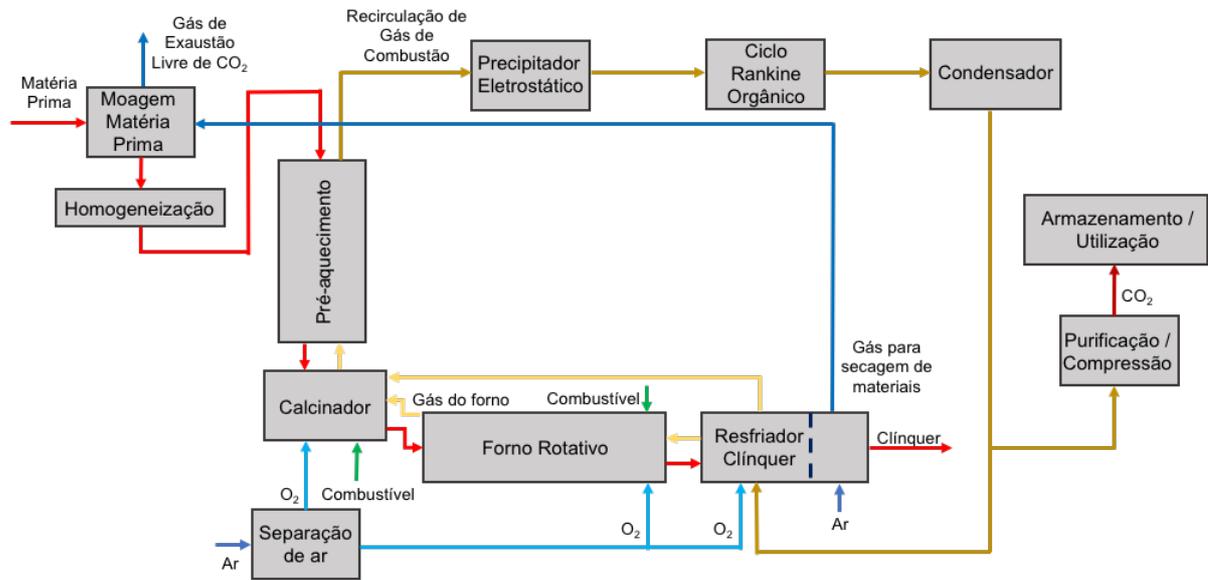
Figura 8 – Configuração *oxy-fuel combustion* parcial utilizada na indústria de cimento



Fonte: Adaptado de ECRA (2012) e Carrasco-Maldonado *et al.* (2016).

De acordo com o *layout* básico proposto por ECRA (2012) e Carrasco-Maldonado *et al.* (2016), duas torres de pré-aquecimento são necessárias para a operação da *oxy-fuel combustion* parcial. Em uma das torres é empregada as condições *oxy-fuel* e a outra é operada conforme o modo convencional, utilizando os gases de exaustão do forno. O material pré-aquecido de ambas as torres passam pelo calcinador antes de entrar no forno. Uma das vantagens dessa configuração é que apenas a torre de pré-aquecimento e o calcinador necessitam passar por *retrofitting*, sendo assim o forno e o resfriador podem ser os que já são utilizados no processo de operação convencional (IEAGHG, 2013). Estima-se que entre 55 e 75% do CO₂ emitido durante o processo de clínquerização possa ser capturado ao utilizar a *oxy-fuel combustion* parcial (CSI e ECRA, 2017).

Figura 9 – Configuração *oxy-fuel combustion* completa utilizada na indústria de cimento



Fonte: Adaptado de ECRA (2012) e Carrasco-Maldonado *et al.* (2016).

Na *oxy-fuel combustion* completa, a torre de pré-aquecimento, o calcinador e a geometria do forno permanecem inalteradas. Entretanto, os queimadores do forno e o resfriador precisam ser redesenhados. Neste caso, o resfriador seria dividido em dois estágios, no primeiro gás de exaustão é utilizado para o resfriamento. Como a temperatura final do clínquer não pode ser atingida em apenas um estágio, é necessário um segundo estágio alimentado com ar ambiente (ECRA, 2012). Unidades de precipitação eletrostática, dessulfurização, redução catalítica seletiva de NO_x e condensação podem ser instaladas para aumentar a qualidade do gás de exaustão e recirculação (HU e YAN, 2012). Com o objetivo de aumentar a eficiência energética do processo, também poder ser adicionada uma unidade de recuperação de calor (Ciclo de Rankine Orgânico - ORC). Prevê-se que essa configuração possa capturar mais de 90% do CO_2 produzido por uma determinada fábrica de cimento (IEAGHG, 2013).

Para a implementação da tecnologia *oxy-fuel combustion* nos processos de produção de cimento é necessário que o O_2 utilizado durante a combustão apresente elevado nível de pureza. Estima-se que a demanda de oxigênio para uma fábrica de cimento com capacidade de produção de $3000 \text{ t}_{\text{clínquer}}/\text{d}$ seja em torno de $0,25 - 0,35 \text{ t}_{\text{O}_2}/\text{t}_{\text{clínquer}}$ (CARRASCO-MALDONADO *et al.*, 2016). Existem vários processos para a produção de oxigênio. Os três principais, independentemente de utilizar tecnologias convencionais ou emergentes são: destilação criogênica, adsorção e separação por membranas (ZHOU *et al.*, 2015). Outra possibilidade é utilizar o O_2 residual produzido pela tecnologia *power-to-gas* durante a etapa de produção de

hidrogênio por meio da eletrólise da água (BAILERA *et al.*, 2015; CSI e ECRA, 2017). Esta pode ser uma alternativa promissora, uma vez que possibilita a integração das tecnologias *oxy-fuel combustion* e a *power-to-gas*. O oxigênio gerado pelo *power-to-gas* pode ser utilizado no processo *oxy-fuel combustion* para captura de CO₂, e o CO₂ capturado durante esse processo pode ser utilizado como reagente no processo *power-to-gas* durante a etapa de metanação.

Nos últimos anos, muitas pesquisas relacionadas à operação, qualidade do clínquer e projetos de equipamentos para a tecnologia de *oxy-fuel combustion* na indústria de cimento foram realizadas experimentalmente e por meio de simulações computacionais (ECRA, 2012; GRANADOS *et al.*, 2014; HÖKFORS *et al.*, 2015; ECRA, 2016; WANG *et al.*, 2016; ZHENG *et al.*, 2016; CARRASCO-MALDONADO *et al.*, 2017). Ainda assim, espera-se que a primeira instalação comercial de produção de cimento com *oxy-fuel combustion* entre em operação apenas a partir de 2025. Para 2050, é prevista uma quantidade significativa de indústrias de cimento equipada com essa tecnologia de captura de carbono e que a redução das emissões de CO₂ possam chegar a 50 - 60% das emissões atuais. No que se diz respeito à estimativa de custos, ainda existe uma enorme incerteza, resultante do desenvolvimento ainda incompleto da tecnologia (CSI e ECRA, 2017).

2.5.5.2. Armazenamento de CO₂

Depois de capturado, o CO₂ que será armazenado deve ser transportado para os locais de armazenamento. As opções para o transporte de CO₂ em escala comercial são caminhões, navios e tubulações. O transporte por meio de caminhões não é o mais apropriado para projetos em larga escala como o CCUS, uma vez que ele possui custo elevado, risco de vazamento relativamente grande e quantidade limitada de transporte por caminhão. Para transporte de longa distância para locais de armazenamento marítimo, os navios podem ser a opção mais interessante. Entretanto, o transporte por tubulações é visto como o método de transporte mais seguro. O transporte por tubulações vem sendo utilizado durante anos pela indústria, sendo que sua maior aplicação é em projetos de recuperação aprimorada de petróleo (*Enhanced Oil Recovery* - EOR) (MING *et al.*, 2014; ZHANG e HUISINGH, 2017).

A tecnologia de armazenamento de CO₂ se refere a uma variedade de medidas técnicas para injetar e armazenar o CO₂ capturado. As técnicas com potencial para realizar o armazenamento de CO₂ são armazenamento geológico subterrâneo, armazenamento oceânico profundo e carbonatação mineral (mineralização) (BRUHN *et al.*, 2016).

A carbonatação mineral e métodos de produção industrial aprimorada como EOR podem ser classificados tanto como tecnologias de armazenamento quanto de utilização de CO₂. IPCC (2005), Ming *et al.* (2014) e Zhang e Huisingh (2017) especificaram ambos os métodos como tecnologias de armazenamento de CO₂. De maneira oposta, Cuéllar-Franca e Azapagic (2015) e Al-Mamoori *et al.* (2017) os classificaram como tecnologias de utilização de CO₂. Já Stryring *et al.* (2011) categorizaram como tecnologias de armazenamento de CO₂ os métodos de produção industrial aprimorada e como tecnologia de utilização de CO₂ a carbonatação mineral. Neste trabalho, os métodos de produção industrial aprimorada como EOR serão classificados como tecnologias de armazenamento de CO₂ e a carbonatação mineral como tecnologia de utilização de CO₂.

O armazenamento geológico subterrâneo inclui uma série de opções, como aquíferos salinos profundos, reservatórios de petróleo e gás natural empobrecidos, depósitos de carvão não-mináveis, e produção industrial aprimorada (AMINU *et al.*, 2017). O armazenamento geológico subterrâneo é tido como uma das técnicas de sequestro mais eficientes quando comparado com armazenamento oceânico e carbonatação mineral, devido a fatores como acessibilidade, segurança, aspectos econômicos e impactos ao meio ambiente (AMINU *et al.*, 2017). A técnica de armazenagem geológica de CO₂ associada à produção industrial aprimorada tem um grande potencial para melhoria do processo, pois permite o armazenamento em grande escala, favorecendo a redução das emissões de CO₂ e ao mesmo tempo contribuindo com o aumento da produção industrial. Esta abordagem inclui a recuperação aprimorada de petróleo (*Enhanced Oil Recovery* - EOR), a recuperação avançada de metano em camadas de carvão (*Enhanced Coal Bed Methane Recovery* - ECBM), entre outras (ZHANG e HUISINGH, 2017). A injeção de CO₂ em reservatórios empobrecidos de petróleo e em leitos de carvão faz com que o CO₂ seja fisicamente adsorvido, fazendo com que o petróleo e o metano presos nas formações geológicas sejam expelidos. A ECBM se encontra em fase de pesquisa e ainda não está comercialmente disponível. A EOR é uma tecnologia relativamente madura e vem sendo utilizada há muitos anos (MING *et al.*, 2014; CUÉLLAR-FRANCA e AZAPAGIC, 2015; ZHANG e HUISINGH, 2017).

O armazenamento de CO₂ em reservatórios oceânicos profundos desperta bastante interesse em razão da sua grande capacidade. Os oceanos ocupam a maior parte da superfície terrestre, no entanto existe uma resistência em relação a sua utilização devido a potenciais impactos ambientais relacionados à acidificação da água do mar nos pontos de injeção de CO₂ (HOFMANN e SCHELLNHUBER, 2010; MING *et al.*, 2014).

As principais preocupações com o armazenamento de CO₂ estão relacionadas a potenciais danos ao meio ambiente, caso ocorra vazamento de uma determinada corrente concentrada de CO₂. Além disso, pode acontecer asfixia e morte de pequenos animais, alteração do pH da água ou do solo (CUÉLLAR-FRANCA e AZAPAGIC, 2015; ZHANG e HUISINGH, 2017). Existe ainda preocupações relacionadas ao alto custo, consumo energético, segurança, confiabilidade e incertezas políticas que podem prejudicar a implantação de projetos de armazenamento de CO₂ (ZHANG e HUISINGH, 2017).

2.5.5.3. Utilização de CO₂

Nos últimos anos, possibilidades de utilização de CO₂ em processos industriais vêm sendo discutidas e desenvolvidas por centros de pesquisa e pela comunidade industrial. O CO₂ capturado pode ser utilizado em diversos processos obtendo uma série de produtos. Alguns exemplos são a conversão do CO₂ em combustíveis e produtos químicos por meio de processos químicos e biológicos, bem como a carbonatação mineral (CUÉLLAR-FRANCA e AZAPAGIC, 2015; AL-MAMOORI *et al.*, 2017).

A conversão química de CO₂ em combustíveis é considerada uma das possibilidades mais promissoras para redução de emissões de CO₂ em processos industriais por meio de sua utilização. Metano, metanol e gás de síntese são alguns dos compostos que podem ser produzidos por meio da utilização do CO₂ capturado como matéria-prima. A hidrogenação e a reforma a seco do metano (*Dry Reforming of Methane* - DRM) são rotas mais significantes para produção de combustíveis por meio da utilização do CO₂ produzido nos processos industriais. Além de possibilitar a produção de combustíveis que podem ser utilizados como substitutos de combustíveis fósseis, a hidrogenação de CO₂ pode ser uma solução à questão do armazenamento de excedentes de energia elétrica gerados por fontes renováveis de energia ao ser integrada ao processo de produção de hidrogênio via eletrólise da água na tecnologia *power-to-gas*. A DRM também é considerada uma das tecnologias mais importantes para a síntese de metanol por meio do processo Fischer-Tropsch e para a síntese de outros combustíveis (AL-MAMOORI *et al.*, 2017). Uma das desvantagens da conversão química de CO₂ em combustíveis é que, devido à elevada instabilidade termodinâmica do CO₂, ela requer o desenvolvimento de catalisadores de alta seletividade. Além disso, os combustíveis produzidos oferecem períodos de armazenamento limitados para o CO₂ capturado, pois ao serem queimados, ocorrerá nova liberação de CO₂ (CUÉLLAR-FRANCA e AZAPAGIC, 2015).

Por meio de transformações químicas, uma diversidade de produtos pode ser obtida utilizando CO₂ como matéria-prima. Os produtos mais importantes a serem produzidos por meio da transformação química de CO₂ são: a ureia, carbonatos, poliuretano, ácido acrílico e acrilatos (STYRING *et al.*, 2011; BOOT-HANDFORD *et al.*, 2014). Eles podem ser aplicados em produtos farmacêuticos, agroquímicos, polímeros, lubrificantes e revestimentos. Os maiores desafios desses processos de conversão estão relacionados às altas temperaturas e pressões de operação e ao uso de catalisadores no processo (AL-MAMOORI *et al.*, 2017).

A biotecnologia de algas é outra possibilidade para utilização de CO₂ mediante biofixação do CO₂ e da produção de combustíveis renováveis. As microalgas têm a capacidade de converter CO₂ (da atmosfera ou de gases de exaustão de processos industriais) em compostos orgânicos contendo carbono e biomassa, com elevada capacidade energética como lipídios, carotenoides, acetona e bioetanol (ZHU *et al.*, 2017). A biomassa cultivada deve passar por um processo de secagem antes de ser convertida termoquimicamente ou bioquimicamente em combustível. A conversão termoquímica inclui processos de gaseificação, liquefação e pirólise. Já a conversão bioquímica depende de processos biológicos e químicos, tais como: digestão anaeróbica, fermentação alcoólica e esterificação (BRENNAN e OWENDE, 2010). Lara-Gil *et al.* (2014) avaliaram a toxicidade do gás de exaustão da indústria de cimento para a utilização de sistemas de microalgas como o objetivo de fixar o CO₂, mostrando resultados que a utilização direta, sem pré-tratamento, é possível. A tecnologia ainda se encontra em estágio de desenvolvimento e o principal desafio para torná-la comercialmente disponível e viável é alcançar a produção de algas em grande escala com custos competitivos (STYRING *et al.*, 2011).

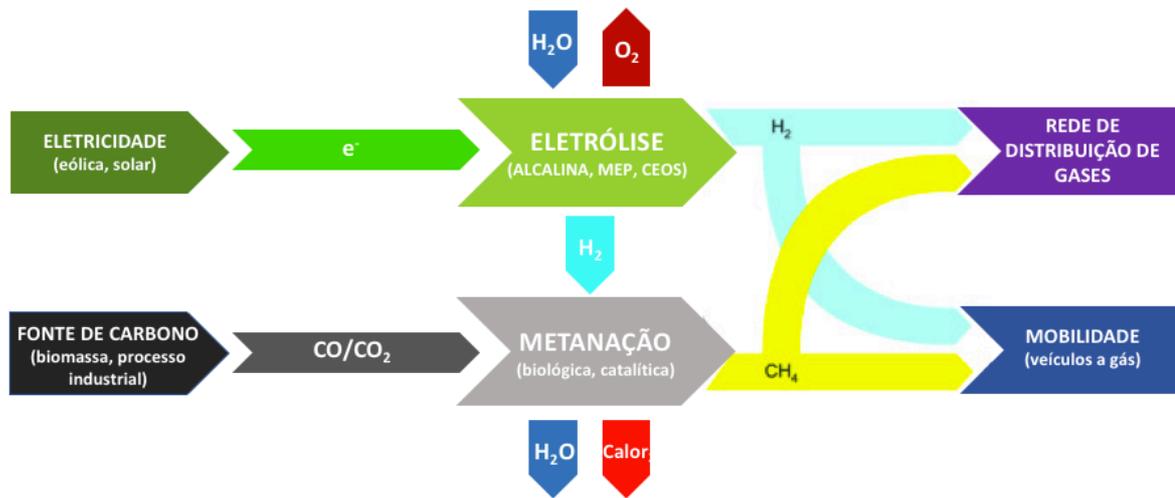
A carbonatação mineral é um processo de mineralização no qual o CO₂ reage com óxidos de metais alcalinos-terrosos, como cálcio e magnésio, formando carbonatos. Estas reações podem acontecer naturalmente, uma vez que elas são termodinamicamente favorecidas, porém sob condições ambientais o processo é muito lento dificultando a sua aplicação em grande escala. A carbonatação mineral possibilita o armazenamento de CO₂ por longos períodos de tempo com baixo risco de vazamento do gás, no entanto, apesar de esforços consideráveis para acelerar essa reação, a cinética lenta ainda é a principal desvantagem da comercialização do processo de carbonatação mineral (HERZOG, 2002; IPCC, 2005; ZHANG e HUISINGH, 2017).

Nos últimos anos, ocorreram progressos na concepção e no desenvolvimento de novas tecnologias de fabricação de produtos de valor agregado a partir do CO₂. Apesar disso, poucas

aplicações foram implantadas em escala industrial, sendo que a maioria das opções de tecnologias consideradas atualmente ainda estão em fase de desenvolvimento em laboratório. Os custos elevados e a baixa eficiência dessas técnicas são os principais fatores para um progresso tão lento. No entanto, as expectativas futuras relacionadas à utilização do CO₂ pelas indústrias são bastante positivas. Para os próximos anos, espera-se que a continuidade das pesquisas viabilize o desenvolvimento e a comercialização dessas tecnologias com desempenho satisfatório e preços competitivos para a redução de emissões de CO₂ nos processos produtivos (AL-MAMOORI *et al.*, 2017).

2.6. Power-to-gas

A produção de energia elétrica por meio de fontes renováveis, como solar e eólica, tem se intensificado nos últimos anos em todo o mundo, inclusive no Brasil. No entanto, essa geração é flutuante e intermitente, devendo ser equilibrada a fim de se garantir uma estabilidade do sistema elétrico. Logo, o armazenamento com grande capacidade e a longo prazo de excedentes de energia renovável faz-se necessário. O *power-to-gas* tem se destacado como uma solução para essa condição desfavorável, por permitir que o excesso de eletricidade gerado possa ser armazenado por meio da transformação de energia elétrica em gás metano (CH₄). No *power-to-gas*, hidrogênio (H₂) é produzido por eletrólise da água e em seguida é combinado com uma fonte residual externa de CO/CO₂ produzindo gás metano por meio do processo de metanação. O metano resultante das reações envolvendo CO₂ e H₂, conhecido como gás natural sintético (*Synthetic Natural Gas* – SNG), pode ser injetado em redes de distribuição de gases existentes, ser utilizado no transporte rodoviário ou ser armazenado para uso posterior (GÖTZ *et al.*, 2016; BAILERA *et al.*, 2017c; LEONZIO, 2017). A Figura 10 apresenta um esquema da tecnologia *power-to-gas*.

Figura 10 – Esquema da tecnologia *power-to-gas*

Fonte: Adaptado de Götz *et al.* (2016).

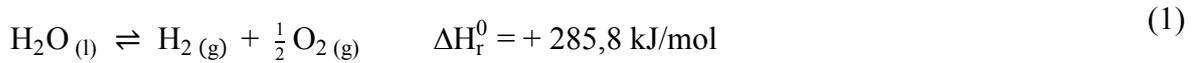
Na Europa, podem ser encontradas diversas unidades piloto da tecnologia *power-to-gas*, sendo que a maioria delas estão localizadas na Alemanha. A maior instalação empregando a tecnologia *power-to-gas* foi desenvolvida pela Solar Fuel GmbH e construída em Werlte (Alemanha). Esta unidade tem uma capacidade elétrica de 6,3 MW, produzindo 360 Nm³/h de metano que é injetado na rede local de distribuição de gás (LEONZIO, 2017).

Além de ser uma promissora maneira de armazenamento de excedentes de energia elétrica, o *power-to-gas* apresenta outras vantagens importantes. A tecnologia *power-to-gas*, por requerer grandes quantidades de CO₂ de uma forma contínua, pode ser integrada a diversas outras tecnologias, como por exemplo, os processos de captura de CO₂, como pós-combustão e *oxy-fuel combustion*, assim contribuindo para uma economia circular, na qual as emissões de CO₂ podem ser convertidas em recursos energéticos de maior valor agregado e mais ambientalmente sustentáveis. Além disso, pode ser um componente estratégico importante para a mitigação das mudanças climáticas por utilizar uma fração de CO₂ que seria lançada na atmosfera e por produzir um gás com alto potencial para substituição dos combustíveis fósseis (BRUHN *et al.*, 2016; BAILERA *et al.*, 2017c). O O₂ produzido pela eletrólise da água pode ser ainda utilizado para aumentar a eficiência econômica dos sistemas de *oxy-fuel combustion* (GÖTZ *et al.*, 2016). Para cada kg de H₂ produzido são gerados 8 kg de O₂. Outras opções de valorização do O₂ seria usá-lo em alto-fornos e em fornos a arco elétrico da indústria siderúrgica, derretimento de vidros, processos de gaseificação e para fins médicos (KATO *et al.*, 2005). Em uma série de trabalhos, Bailera e colaboradores modelaram e analisaram a

integração do *power-to-gas* e da *oxy-fuel combustion* em caldeiras utilizando o *software* Aspen Plus®, apresentaram perspectivas e aplicações futuras para o sistema híbrido, bem como investigaram os benefícios da integração térmica do calor no processo de metanação (BAILERA *et al.*, 2015; BAILERA *et al.*, 2016; BAILERA *et al.*, 2017a; BAILERA *et al.*, 2017b). Nenhum trabalho foi encontrado na literatura propondo a integração da tecnologia *power-to-gas* à indústria de cimento.

2.6.1. Eletrólise da água

A eletrólise da água é um processo de dissociação das moléculas da água em hidrogênio e oxigênio utilizando energia elétrica (Equação 1). Essa reação eletroquímica pode ser segmentada em duas etapas. No cátodo ocorre a reação de redução (Equação 2) e no ânodo ocorre a reação de oxidação (Equação 3). Dependendo da tecnologia empregada, o transportador de carga pode ser OH⁻, H₃O⁺, O²⁻ (SHEN *et al.*, 2011; GÖTZ *et al.*, 2016).



Três tecnologias de eletrólise diferentes podem ser empregadas no *power-to-gas*, eletrólise alcalina, membranas eletrolíticas poliméricas (*Polymer Electrolyte Membrane* - PEM) e célula eletrolítica de óxido sólido (*Solid Oxide Electrolysis Cell* - SOEC) (SHEN *et al.*, 2011; GÖTZ *et al.*, 2016). Entre essas tecnologias, a eletrólise alcalina é apontada como a mais desenvolvida e há anos encontra-se comercialmente disponível. Na eletrólise uma solução aquosa alcalina de hidróxido de potássio (KOH) ou hidróxido de sódio (NaOH) é utilizada como eletrólito (GÖTZ *et al.*, 2016).

De acordo com os fabricantes, eletrolisadores alcalinos podem ser operados com a capacidade de projeto variando entre 20 e 100%, sendo possível uma sobrecargada de 150%. Pelo fato do *power-to-gas* ser uma fonte de energia flutuante e intermitente, essa flexibilidade de operação da eletrólise alcalina faz com ela seja uma boa opção para o armazenamento de energia. Contudo, para que isso se confirme, os eletrolisadores devem ser operados de maneira contínua. Uma grande desvantagem da eletrólise alcalina é que os eletrólitos alcalinos usados

são altamente corrosivos, gerando altos custo de manutenção. Estima-se que o tempo de vida de um eletrolisador alcalino seja de aproximadamente 30 anos, sendo considerado elevado quando comparado às outras tecnologias de eletrólise da água. Mesmo sendo bem desenvolvida, nos últimos anos, a processo de eletrólise alcalina vem sendo otimizado, principalmente no que se refere à eficiência e ao investimento total (GÖTZ *et al.*, 2016).

A eletrólise por membrana eletrolítica polimérica (*Polymer Electrolyte Membrane* - PEM) se baseia em um eletrólito polimérico sólido (Nafion[®], fumapem[®]), sendo responsável por gerar alta condutividade e alta pressão de operação, sem requerer o uso de reagentes químicos de elevado risco (CARMO *et al.*, 2013). As células PEM possuem aproximadamente um terço do volume das células de eletrólise alcalina, possuem rápido tempo de resposta e melhor comportamento dinâmico, podendo ser bem integrada a fontes flutuantes de energia (FERRERO e SANTARELLI, 2017). Contudo, um meio altamente corrosivo combinado à alta tensão elétrica ($\approx 2,00$ V) exige o uso de materiais nobres e caros, como catalisadores (platina, irídio e rutênio) e coletores de corrente à base de titânio. Para que a PEM possa contribuir para uma economia baseada em hidrogênio, mais pesquisas devem ser realizadas visando à maior durabilidade do sistema e custos reduzidos (CARMO *et al.*, 2013).

A célula eletrolítica de óxido sólido (*Solid Oxide Electrolysis Cell* - SOEC) é a tecnologia mais recente para eletrólise da água e ainda se encontra em escala laboratorial. Quando comparada com os sistemas de eletrólise anteriores, a SOEC possui maior eficiência de conversão, menor demanda de energia e opera sob uma diferença de potencial reduzida ($\approx 1,07$ V). Os maiores desafios relacionados ao desenvolvimento da SOEC são rápida degradação do material empregado e baixa estabilidade quando combinado a fontes flutuantes e intermitente de energia. Além disso, devido à temperatura elevada, o produto da eletrólise é uma mistura de hidrogênio e vapor, e requer processamento adicional, aumentando ainda mais os custos (LAGUNA-BERCERO, 2012; CARMO *et al.*, 2013; GÖTZ *et al.*, 2016).

2.6.2. Metanação

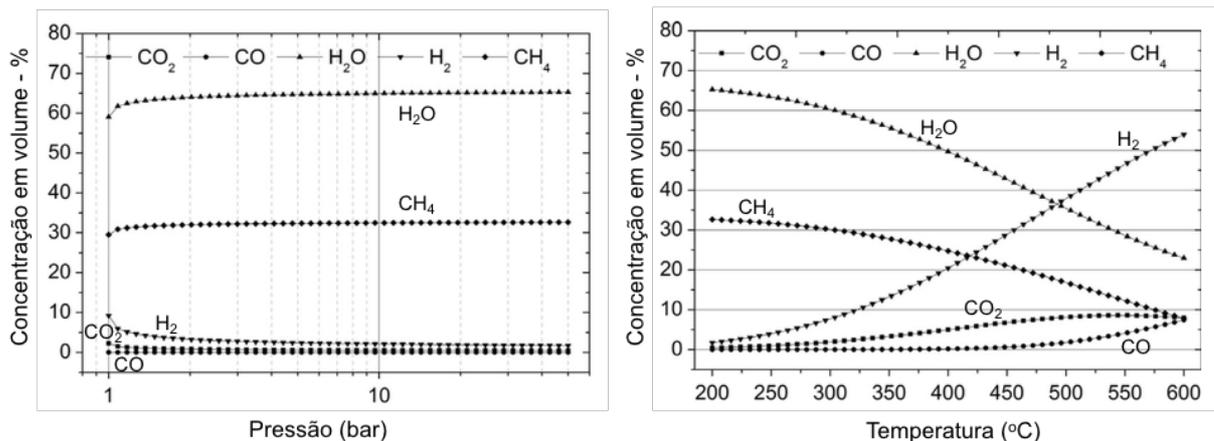
A metanação é a etapa do processo *power-to-gas* na qual se objetiva produzir metano a partir de hidrogênio e óxidos de carbono. Diversas reações acontecem durante essa fase, a principal delas é a hidrogenação do CO₂, também conhecida como reação de Sabatier (Equação 4). É resultado de um mecanismo de dois passos, a reação inversa de deslocamento gás-água (Equação 5) e a hidrogenação do monóxido de carbono (Equação 6). Adicionalmente a reação

de Boudouard (Equação 7) também pode ocorrer (GARCÍA–GARCÍA *et al.*, 2016; GÖTZ *et al.*, 2016).



O equilíbrio químico das reações de hidrogenação de CO e CO₂ é influenciado pela pressão e temperatura. Altas pressões favorecem a formação de CH₄, por outro lado, devido à natureza exotérmica dessas reações, temperaturas elevadas limitam a formação de metano (GAO *et al.*, 2015; GÖTZ *et al.*, 2016; RÖNSCH *et al.*, 2016). Na Figura 11 é mostrada a interferência da pressão e temperatura na composição de equilíbrio da reação de metanação do CO₂ e da reação inversa de deslocamento gás-água. A temperatura de referência é de 300 °C (gráfico à direita), pressão de referência é 1 bar (gráfico à esquerda) e a composição do gás de entrada é $y_{\text{H}_2} = 0,8$ e $y_{\text{CO}_2} = 0,2$.

Figura 11 – Influência da pressão e temperatura na composição de equilíbrio da reação de metanação do CO₂ e da reação inversa de deslocamento gás-água



Fonte: Adaptado de Rönsch *et al.* (2016).

A conversão de H₂ e CO₂ em CH₄ pode ser realizada por dois métodos diferentes, a metanação biológica e a metanação catalítica. A metanação biológica é um processo anaeróbio em que microrganismos do grupo *hydrogenotrophic methanogenic archaea* são usados sob

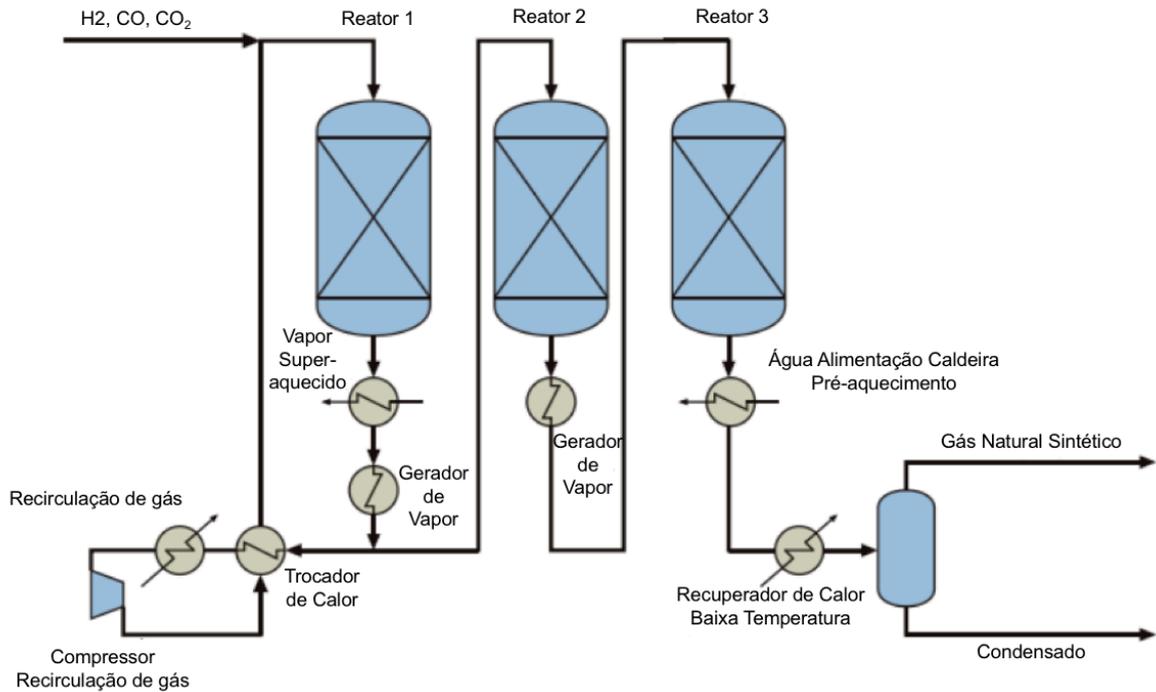
condições mesofílicas e termofílicas de temperatura (entre 20 e 70 °C) e geralmente em pressão ambiente. A eficiência de conversão depende de fatores como o tipo de microrganismo, concentração das células, tipo de reator, pressão, pH e temperatura. No entanto, esse processo é complexo e ainda não se encontra bem desenvolvido (GÖTZ *et al.*, 2016; RÖNSCH *et al.*, 2016; LEONZIO, 2017).

A metanação catalítica é um processo mais conhecido e vem sendo utilizado há muitos anos em várias aplicações industriais, usando catalisadores à base de Ni, Fe, Co, Ru, Rh, Pt, Pd, W, Mo em suportes óxidos de TiO₂, SiO₂, MgO, Al₂O₃, SiC, ZrO₂, CeO₂, Ce_xZr_{1-x}O₂ (BROOKS *et al.*, 2007; GAO *et al.*, 2015). Habitualmente, os reatores de metanação catalítica são operados em temperaturas entre 200 e 500 °C e em pressão entre 1 e 100 bar (GÖTZ *et al.*, 2016). Na teoria, catalisadores devem possuir alta atividade em baixas temperaturas (200 e 300 °C) e elevada estabilidade em altas temperaturas (500 e 700 °C). Por esta razão é um desafio desenvolver um catalisador que opere de maneira estável em temperaturas em que não ocorre limitação termodinâmica da reação (GAO *et al.*, 2015).

Ao longo dos anos, várias configurações de reatores de metanação catalítica foram desenvolvidas, como reatores de leito fixo, leito fluidizado, estruturados, três-fases. Os reatores de leito fixo se encontram em estado bem avançado de desenvolvimento e estão comercialmente disponíveis, enquanto os outros reatores ainda se encontram em escala de demonstração e em fase de pesquisa (GÖTZ *et al.*, 2016; RÖNSCH *et al.*, 2016). Um dos reatores de leito fixo comercialmente disponível é a configuração TREMP[®] que foi criada pela empresa dinamarquesa Haldor Topsøe.

Na configuração TREMP[®] a reação de metanação acontece em um conjunto de reatores adiabáticos de leito fixo, nos quais as temperaturas variam entre 250 e 700 °C. Devido a natureza exotérmica da reação de metanação, no primeiro reator há uma recirculação de gás para controlar o aumento da temperatura. O gás de saída do primeiro reator é resfriado e vapor superaquecido é produzido. Em seguida, o gás entra nos estágios subsequentes da metanação. O gás que deixa o processo apresenta em sua composição entre 94 e 98% de CH₄. O número de reatores e o arranjo do processo podem variar dependendo da aplicação (TOPSØE, 2009). A Figura 12 mostra uma representação esquemática da configuração TREMP[®].

Figura 12 – Exemplo de metanação em reator de leito fixo com resfriamento intermediário e recirculação de gás (Topsøe TREMP®)



Fonte: Adaptado de Topsøe (2009).

2.7. Simulação computacional do processo convencional de clínquerização

A modelagem de um reator contracorrente com diversas reações químicas combinadas com transferência de calor e massa em um sistema heterogêneo e multifásico ainda é um problema não completamente resolvido (MEYER *et al.*, 2016). Ao longo de décadas, trabalhos vêm sendo desenvolvidos com o objetivo de solucionar esse problema, mas devido à complexidade do forno rotativo de clínquer ainda existem muitas barreiras a serem ultrapassadas para que esse processo possa ser simulado da maneira mais próxima possível da realidade. Uma dessas barreiras é a escassez de dados experimentais termodinâmicos e cinéticos para representar as transformações químicas e físicas da matéria-prima que ocorrem durante o processo.

Mediante um modelo tridimensional baseado em fluidodinâmica computacional (*Computational Fluid Dynamics - CFD*), incluindo o módulo para cálculo de radiação pelo método de Monte Carlo, Mastorakos *et al.* (1999) modelaram o processo de formação de clínquer em forno rotativo. Para o cálculo das reações químicas em fase sólida, foi utilizado o modelo cinético com a equação de Arrhenius. Os fatores pré-exponenciais e a energia de

ativação foram definidos por tentativa e erro até atingir a composição química do clínquer esperada na saída do forno. No entanto, vários pesquisadores modelaram e simularam o processo.

Mintus *et al.* (2006) desenvolveram um programa para simulação do processo úmido de produção de clínquer utilizando modelo unidimensional. Foram consideradas as transferências de massa e de energia entre as fases. As expressões de Arrhenius utilizadas para o cálculo cinético foram propostas por Spang (1972), Guruz e Bac (1981) e Specht (1993).

Mujumdar e Ranade (2006) apresentaram um modelo unidimensional para simular as reações que ocorrem na fase sólida. A variação da altura do leito e a formação da fase líquida próxima à região do queimador foram levadas em consideração. O balanço de energia, incluindo transferência de calor por convecção, condução e radiação, foi resolvido com base na aproximação de estado pseudo-estacionário. No cálculo do balanço de massa, para a reação de calcinação foi utilizado os parâmetros cinéticos propostos por Rao (1996) e para as reações de formação de C_2S , C_3S , C_3A e C_4AF foram empregados os dados definidos por Mastorakos *et al.* (1999) por meio de tentativa e erro.

Para simular os processos que ocorrem em fornos rotativos de cimento, Mujumdar *et al.* (2006) utilizaram um modelo unidimensional composto por três submodelos. Um modelo foi desenvolvido para simular a variação da altura do leito no forno, um modelo para simular reações e transferência de calor na região do leito e um modelo para simular combustão de carvão e transferência de calor na região entre a parede do forno e o leito sólido (*freeboard*). A formação da fase líquida e a formação de colagem dentro do forno foram contabilizadas. Assim como Mujumdar e Ranade (2006), Mujumdar *et al.* (2006) utilizaram os parâmetros cinéticos apresentados por Rao (1996) e Mastorakos *et al.* (1999).

Com o objetivo de construir um simulador integrado, Mujumdar *et al.* (2007) desenvolveram modelos matemáticos para a torre de pré-aquecimento, calcinador, forno rotativo e resfriador e em seguida os conectou. Para a torre de pré-aquecimento, modelos foram implementados para simular a transferência de calor e o contato entre as fases gás e sólido. O calcinador foi modelado considerando, simultaneamente, a combustão de partículas de carvão e a calcinação de farinha crua. Três submodelos acoplados entre si foram utilizados para modelar as reações e a transferência de calor que acontecem dentro do forno rotativo. O resfriador de clínquer foi simulado mediante um modelo bidimensional, no qual foi considerada a transferência de calor entre o ar e clínquer quente. Os modelos individuais foram acoplados entre si e as equações foram resolvidas iterativamente.

Fidaros *et al.* (2007) desenvolveram um modelo numérico para descrever os processos de fluxo de calor e transporte que ocorrem no calcinador. O modelo numérico baseia-se na solução das equações de Navier-Stokes para o fluxo de gás e na dinâmica lagrangiana para as partículas discretas (BIRD *et al.*, 2002). Foram calculadas as distribuições das velocidades dos fluidos, temperaturas e concentrações dos reagentes e produtos, bem como as trajetórias de partículas e a sua interação com a fase gasosa.

Em recente trabalho Meyer *et al.* (2016) aplicaram equações de balanço de massa e energia combinadas a cálculos de equilíbrio termodinâmico (minimização da energia livre de Gibbs) e a cálculos cinéticos para simular transformações químicas e de fase, bem como de fluxos de massa e calor dentro do forno rotativo de clínquer. Os parâmetros termodinâmicos foram determinados por meio da base de dados comercial FactSage (BALE *et al.*, 2002), de dados experimentais (TAYLOR, 1997) e de ajustes por tentativa e erro. Os parâmetros cinéticos foram ajustados por tentativa e erro atingindo a composição mineralógica esperada para clínquer na saída do resfriador.

Softwares comerciais para simulação de processos, como Aspen Plus® e Aspen HYSYS®, foram utilizados por alguns autores para simular o processo completo de produção de clínquer ou parte dele (KÄÄNTEE *et al.*, 2004; ZHANG *et al.*, 2011; BENHELAL e RAFIEI, 2012; KADDATZ *et al.*, 2013; RAHMAN *et al.*, 2014; RAHMAN *et al.*, 2015a). Esses simuladores se baseiam em unidades modulares ou módulos sequenciais que, para cada operação unitária, contém um modelo matemático e um algoritmo computacional desenvolvido especificamente para resolver esse modelo. Em geral, as equações matemáticas desse modelo englobam balanços de massa e energia; relações termodinâmicas, como equilíbrio de fases e equilíbrio químico; correlações de taxa de transferência de calor, de massa e de momento; estequiometria de reação e dados cinéticos; e restrições físicas impostas ao processo (AL-MALAH, 2016; ADAMS, 2018).

A queima do combustível foi simulada no simulador comercial Aspen Plus® por meio de dois módulos de operação, sendo um reator RYIELD e um reator RGIBBS, por Zhang *et al.* (2011), Rahman *et al.* (2014) e Rahman *et al.* (2015a). O módulo de reator RYIELD foi utilizado para realizar os cálculos de decomposição do combustível e o módulo de reator RGIBBS foi utilizado para calcular a composição de equilíbrio dos produtos da combustão por meio da minimização de energia livre de Gibbs. Zhang *et al.* (2011) e Rahman *et al.* (2014) simularam a reação de calcinação da matéria-prima por meio de um reator estequiométrico (RSTOIC). Para a simulação do forno de clínquer, Rahman *et al.* (2015a)

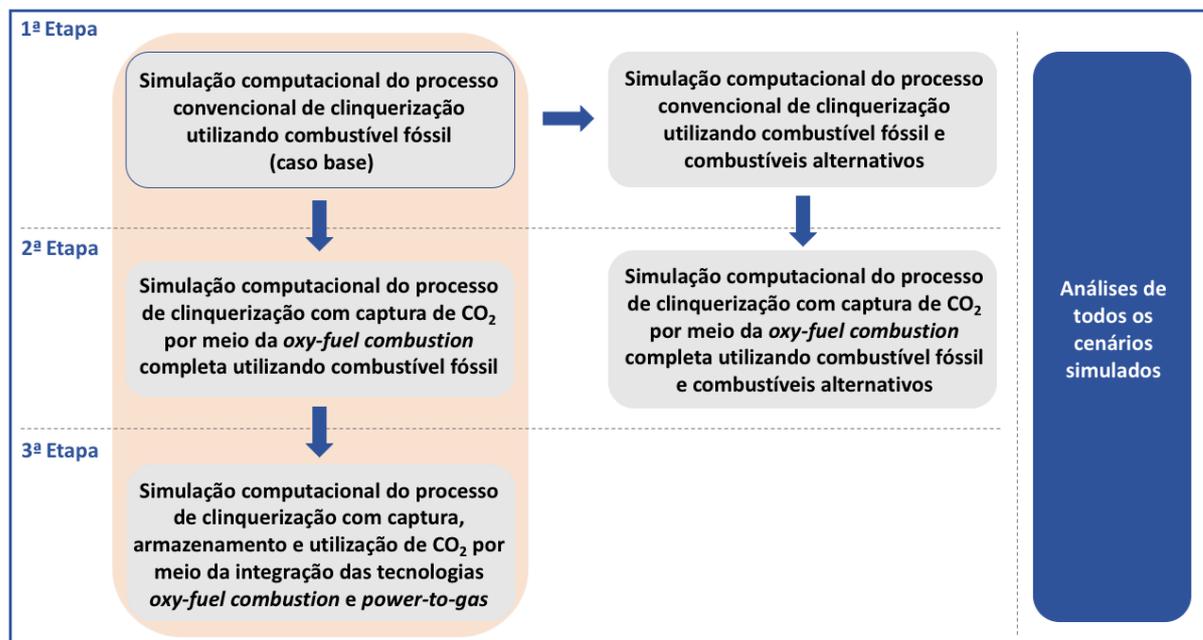
utilizaram três reatores estequiométricos (RSTOIC) em série. No entanto, seu trabalho não considerou escoamento contracorrente entre o sólido e o gás, fazendo com que na simulação a temperatura do clínquer na saída do forno e a temperatura do gás do forno fossem a mesma. É esperada uma diferença de temperatura próxima a 400 °C (KADDATZ *et al.*, 2013; FERNANDES, 2016; MEYER *et al.*, 2016). Benhelal e Rafiei (2012), ao simular o processo no *software* Aspen HYSYS®, utilizaram apenas um reator em seu modelo e também não consideraram escoamento contracorrente entre o sólido e o gás. O resfriador de clínquer foi simulado por meio de um módulo de trocador de calor por Rahman *et al.* (2015a).

As descrições das unidades modulares utilizadas por esses autores são apresentadas no capítulo seguinte, na Tabela 8.

3. METODOLOGIA

A execução do trabalho foi dividida em três etapas principais, conforme apresentado na Figura 13, sendo elas: (1) simulação computacional do processo convencional de clínquerização; (2) simulação computacional do processo de clínquerização com captura de CO₂ por meio da *oxy-fuel combustion*; (3) simulação computacional do processo de clínquerização com captura, armazenamento e utilização de CO₂ por meio da integração das tecnologias *oxy-fuel combustion* e *power-to-gas*; e análises de todos os cenários simulados no decorrer do desenvolvimento de todas as etapas. Essas três etapas são detalhadas a seguir.

Figura 13 – Etapas realizadas durante a execução do trabalho



Fonte: Elaborado pela autora.

A execução do trabalho seguiu uma linha principal, que corresponde na Figura 13 aos três quadros à esquerda sombreados, na qual as análises de todos os cenários simulados e avaliados foram realizadas baseando-se na utilização de combustível fóssil (carvão). Durante a primeira etapa, desenvolveu-se um modelo para simulação do processo convencional de clínquerização utilizando combustível fóssil (Modelo 1) no simulador comercial Aspen Plus[®]. Em seguida, na segunda etapa, com base no Modelo 1, desenvolveu-se um modelo para simulação computacional do processo de clínquerização com captura de CO₂ por meio da *oxy-fuel combustion* utilizando combustível fóssil (Modelo 2). Na terceira etapa, a partir do Modelo 2, foi desenvolvido um modelo para simulação computacional do processo de clínquerização

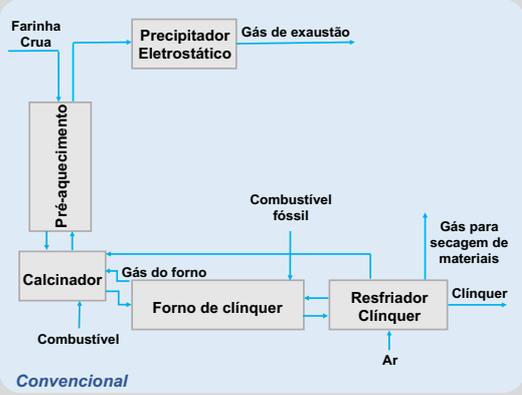
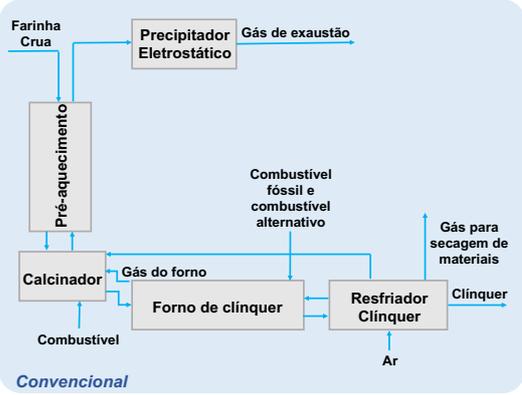
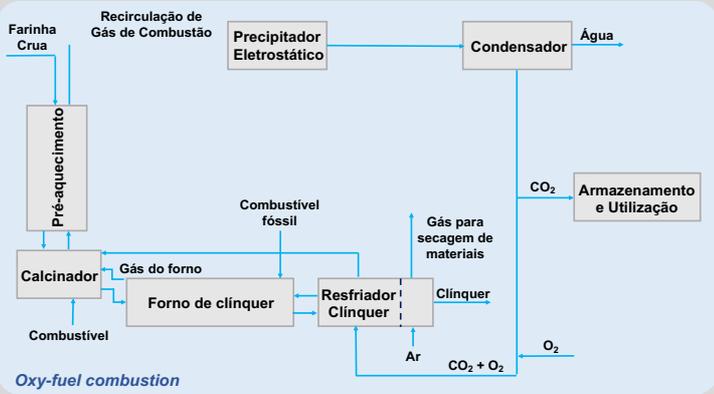
com captura, armazenamento e utilização de CO₂ por meio da integração das tecnologias *oxy-fuel combustion* e *power-to-gas* (Modelo 3). Concomitantemente, o estudo seguiu uma linha secundária, com o objetivo de analisar o impacto da utilização dos combustíveis alternativos sob as emissões de CO₂, na qual, durante a primeira etapa a partir do Modelo 1, desenvolveu-se um modelo para simulação do processo convencional de produção de clínquer utilizando combustível fóssil e combustíveis alternativos (Modelo 4). Com base no Modelo 4, durante a segunda etapa, desenvolveu-se um modelo para simulação computacional do processo de clínquerização com captura de CO₂ por meio da *oxy-fuel combustion* utilizando combustível fóssil e combustíveis alternativos (Modelo 5). Durante as análises com combustíveis alternativos, não foi realizada simulação computacional do processo de clínquerização com captura, armazenamento e utilização de CO₂ por meio da integração das tecnologias *oxy-fuel combustion* e *power-to-gas* (terceira etapa), uma vez que uma parcela do CO₂ capturado é destinada para utilização por meio da tecnologia *power-to-gas*, sendo a outra parcela destinada para o armazenamento. Logo, a redução nas emissões de CO₂ devido ao uso de combustíveis alternativos não teria impacto nos cenários simulados para utilização de CO₂ por meio da tecnologia *power-to-gas*.

As simulações realizadas neste estudo tiveram o propósito de quantificar as emissões de CO₂ e avaliar variáveis do processo de clínquerização. Dessa forma, por simular processos baseando-se em balanços de massa e de energia, o *software* comercial Aspen Plus[®] foi selecionado para realização de uma análise global do processo de clínquerização.

Um resumo dos processos de clínquerização simulados e os principais objetivos relacionados às simulações realizadas são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 – Processos de clinquerização simulados e principais objetivos

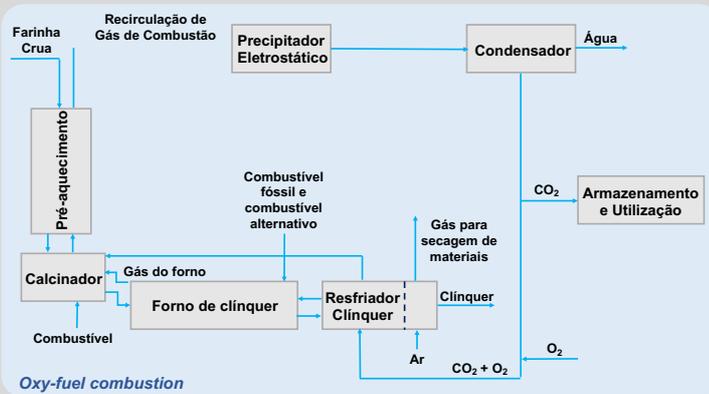
(continua)

Processo de clinquerização	Objetivo
<p data-bbox="357 412 935 441">Convencional utilizando combustível fóssil (1ª etapa)</p>  <p data-bbox="400 837 517 860"><i>Convencional</i></p>	<p data-bbox="1078 412 1430 472">Apoiar o desenvolvimento dos modelos das demais simulações.</p>
<p data-bbox="264 904 1031 965">Convencional utilizando combustível fóssil e combustíveis alternativos (1ª etapa)</p>  <p data-bbox="400 1359 517 1382"><i>Convencional</i></p>	<p data-bbox="1078 904 1430 1055">Analisar o impacto da utilização de combustíveis alternativos sobre as emissões de CO₂ do processo convencional de clinquerização.</p>
<p data-bbox="300 1435 995 1496">Com captura de CO₂ por meio da <i>oxy-fuel combustion</i> utilizando combustível fóssil (2ª etapa)</p>  <p data-bbox="304 1890 469 1912"><i>Oxy-fuel combustion</i></p>	<p data-bbox="1078 1435 1430 1496">Avaliar variáveis do processo, como:</p> <ul data-bbox="1129 1503 1430 1778" style="list-style-type: none"> • FGR; • geração de CO₂; • consumo de O₂; • concentração de CO₂ no gás de exaustão; • concentração de O₂ no gás que será utilizado para queima do combustível.

(conclusão)

Processo de clinquerização**Objetivo**

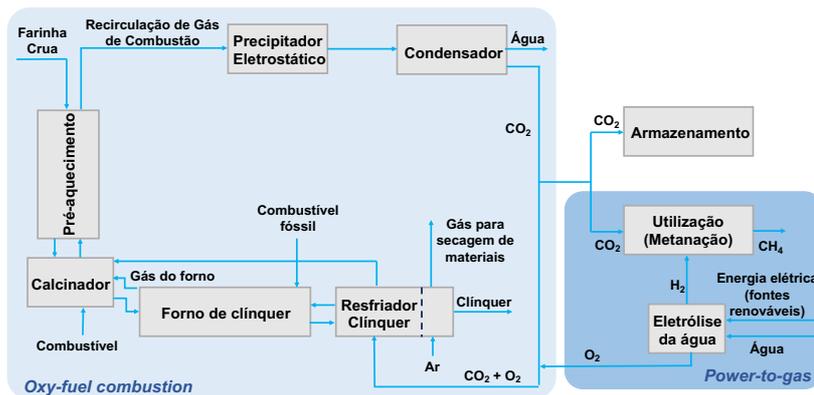
Com captura de CO₂ por meio da *oxy-fuel combustion* utilizando combustível e combustíveis alternativos (2ª etapa)



Avaliar o impacto da utilização de combustíveis alternativos sobre as variáveis do processo, como:

- FGR;
- geração de CO₂;
- consumo de O₂,
- concentração de CO₂ no gás de exaustão;
- concentração de O₂ no gás que será utilizado para queima do combustível.

Com captura, armazenamento e utilização de CO₂ por meio da integração das tecnologias *oxy-fuel combustion* e *power-to-gas* (3ª etapa)



Avaliar:

- a demanda de energia elétrica pelo processo *power-to-gas*;
- a capacidade de produção de SNG;
- a composição química do SNG produzido.

Fonte: Elaborado pela autora.

3.1. Configuração do simulador Aspen Plus®

O simulador Aspen Plus® foi configurado para o desenvolvimento dos modelos e realização das simulações propostas neste trabalho. Foram selecionados o método para cálculo de propriedades termodinâmicas e de transporte, os modelos para o cálculo da entalpia e da densidade dos combustíveis sólidos e das cinzas, e o método numérico para solução das equações dos modelos desenvolvidos. Os poderes caloríficos dos combustíveis sólidos foram especificados, os componentes do clínquer foram criados e as unidades modulares a serem utilizadas na modelagem dos processos foram definidas.

Um grande número de métodos para cálculo de propriedades termodinâmicas e de transporte estão disponíveis no Aspen Plus® (ASPENTECH, 2017b; a). O método SOLIDS, por ser indicado para simulações envolvendo processamento de carvão, processos pirometalúrgicos e diversos outros processos com a presença de sólidos, foi escolhido para o cálculo das propriedades termodinâmicas e de transporte da simulação do processo de clínquerização (ASPENTECH, 2017c). Em simulações envolvendo sólidos, é necessário subdividir as correntes em subcorrentes e, a cada corrente, associar uma *classe de corrente* que será utilizada, uma vez que as propriedades termodinâmicas e de transporte de fases fluidas e sólidas não podem ser calculadas pelos mesmos tipos de modelos. A subcorrente MIXED é utilizada para componentes líquidos e gasosos. A subcorrente NC (*Nonconventional*) é utilizada para sólidos heterogêneos que não possuem massa molar definida. Já a subcorrente CISOLID (*Conventional Inert Solid*) é utilizada para sólidos homogêneos que possuem massa molar definida (ASPENTECH, 2013). Uma classe de corrente define a estrutura de uma corrente em termos de: número de subcorrentes, tipo de componente transportado em cada subcorrente, bem como especifica se a subcorrente considera ou não informações relacionadas à distribuição granulométrica das partículas. A classe de corrente MIXCINC, que engloba três subcorrentes (MIXED, CISOLID e NC) e não considera a distribuição das partículas, foi selecionada para os cálculos. Os componentes fluídos, como ar e gás de combustão, foram destinados à subcorrente MIXED. Os combustíveis sólidos juntamente com as cinzas, devido ao fato da sua caracterização ser obtida por análise elementar da composição química, foram definidos como sólidos não-convencionais e atribuídos à subcorrente NC. Os demais sólidos, como compostos provenientes das matérias primas e compostos do clínquer, foram definidos como sólidos convencionais e alocados na subcorrente CISOLID. Os sólidos não-convencionais não participam dos cálculos de equilíbrio químico e de fases, enquanto os sólidos convencionais podem participar dos cálculos de equilíbrio químico e de fases no módulo do reator de equilíbrio RGIBBS, que se baseia na minimização da energia livre de Gibbs (ASPENTECH, 2017c). Para que os cálculos de equilíbrio químico e de fases envolvendo sólidos não-convencionais possam ser realizados, é necessário que esses sólidos sejam decompostos em componentes individuais, sendo transformados em sólidos convencionais e direcionados para a sub-corrente CISOLID.

Os modelos HCOALGEN e DCOALIGT foram utilizados para o cálculo da entalpia e da densidade, respectivamente, dos combustíveis sólidos e das cinzas (ASPENTECH, 2013; RAHMAN *et al.*, 2015a; ASPENTECH, 2017b). Os poderes caloríficos do combustível fóssil

e dos combustíveis alternativos foram especificados em base seca por meio do parâmetro HCOMB (ASPENTECH, 2013; 2017b).

Devido à complexidade da composição mineral do clínquer e à escassez de dados experimentais, os componentes do clínquer C_2S , C_3S , C_3A e C_4AF não faziam parte da base de dados do *software* Aspen Plus®. No entanto, o simulador permite que os usuários criem componentes por meio da introdução de dados como massa molar, volume molar, entalpia de formação e calor específico. Os componentes do clínquer C_2S , C_3S , C_3A e C_4AF foram criados segundo as propriedades da Tabela 7 e definidos como sólidos convencionais. Os cálculos dos calores específicos dos sólidos foram realizados baseados na equação *Aspen solid heat capacity polynomial* (Equação 8) (ASPENTECH, 2017c; b).

$$C_{p,i}^{*,8} = C_{1i} + C_{2i}T + C_{3i}T^2 + \frac{C_{4i}}{T} + \frac{C_{5i}}{T^2} + \frac{C_{6i}}{\sqrt{T}} \text{ para } C_{7i} \leq T \leq C_{8i} \quad (8)$$

Os coeficientes utilizados para os cálculos dos calores específicos (Equação 8) são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 – Propriedades dos componentes do clínquer (25 °C e 1 bar) e coeficientes para cálculo do calor específico (1 bar)

Componentes do clínquer	Massa Molar (kg/kmol)	Volume Molar (cm ³ /mol)	$\Delta_f H^0$ (kJ/mol)	Coeficientes - Calor Específico		
				C_{1i} (J/mol.K)	C_{2i} (J/mol.K ²)	C_{3i} (J.K/mol)
C_2S	172,239	52	-2308	152	0,037	-3,03E+06
C_3S	228,317	73	-2931	209	0,036	-4,25E+06
C_3A	270,193	89	-3561	261	0,019	-5,06E+06
C_4AF	485,963	130	-5080	374	0,073	0,00E+00

Fonte: Matschei *et al.* (2007).

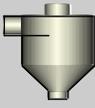
Para resolução das equações dos modelos, foi selecionado o método de Broyden. Esse método é uma generalização do método da secante para resolução de sistemas de equações não-lineares e faz parte da classe de métodos quasi-Newton. O método de Broyden não exige o cálculo da matriz Jacobiana $J(x_k)$ do método de Newton, ele constrói uma matriz de aproximação B_k que é atualizada a cada iteração, conforme a Equação 9 (SOUZA, 2015),

$$B_k = B_{k-1} + (y_k - B_{k-1}s_{k-1}) \frac{s_{k-1}^T}{s_{k-1}^T s_{k-1}} \quad (9)$$

para $k > 0$, sendo $y_k = F(x_k) - F(x_{k-1})$, $s_{k-1} = x_k - x_{k-1}$ e $B_0 = J(x_0)$.

O Aspen Plus® possui em sua biblioteca uma quantidade restrita de unidades modulares de operações unitárias, impossibilitando a simulação de alguns processos mediante a utilização de uma única unidade modular ou módulo. Contudo, esses módulos podem ser interligados e modelos que representem processos mais complexos podem ser criados a partir dos módulos existentes (ZHANG *et al.*, 2011; BENHELAL e RAFIEI, 2012; RAHMAN *et al.*, 2015a). É importante ressaltar que a simulação realizada dessa maneira permite obter resultados bem próximos aos dados de processos. Para a simulação de cada etapa do processo de produção de clínquer, foi utilizado um conjunto de unidades modulares que está detalhado na Tabela 8. A escolha de cada módulo a ser utilizado baseou-se nas especificações das unidades modulares e na disponibilidade de parâmetros operacionais do processo, obtidos na literatura.

Tabela 8 – Unidades modulares do Aspen Plus® utilizadas na modelagem dos processos
(continua)

Unidade Modular	Descrição	Etapa em que foi utilizada
 MIXER	<ul style="list-style-type: none"> • Combina correntes de entrada em uma corrente de saída. 	<ul style="list-style-type: none"> • Combustão; • Recirculação do gás de exaustão; • Metanação.
 FSPLIT	<ul style="list-style-type: none"> • Combina correntes de entrada e divide a corrente resultante em duas ou mais correntes de saída; • As correntes de saída possuem a mesma composição, temperatura e pressão da corrente resultante. 	<ul style="list-style-type: none"> • Resfriador de clínquer; • Recirculação do gás de exaustão; • Metanação.
 SSPLIT	<ul style="list-style-type: none"> • Combina correntes de entrada e divide a corrente resultante em duas ou mais correntes de saída baseado na divisão de subcorrentes; • A vazão mássica de cada subcorrente na corrente de saída pode diferir; • As subcorrentes das correntes de saída possuem a mesma composição, temperatura e pressão que as subcorrentes de entrada. 	<ul style="list-style-type: none"> • Torre de pré-aquecimento; • Forno de clínquer; • Precipitador eletrostático.

(continuação)

Unidade Modular	Descrição	Etapa em que foi utilizada
 <p>FLASH2</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Separa uma ou mais correntes de entrada em duas correntes de saída baseando-se no equilíbrio líquido-vapor ou no equilíbrio líquido-líquido-vapor. Uma corrente de saída corresponde à fase vapor e a outra à fase líquida. 	<ul style="list-style-type: none"> • Condensação da água; • Metanação.
 <p>SEP</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Combina uma ou mais correntes de entrada e separa a corrente resultante em duas ou mais correntes de saída baseando-se na vazão mássica, molar ou volumétrica especificada ou nas frações de separação de cada componente; • A especificação de separação de cada componente pode ser realizada para cada subcorrente. 	<ul style="list-style-type: none"> • Eletrólise da água.
 <p>HEATER</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Combina uma ou mais correntes de entrada e determina a temperatura e a fase da corrente de saída; • Assume que todas as subcorrentes da corrente de saída estão em equilíbrio térmico entre si, estando, portanto, à mesma temperatura; • Uma carga térmica pode ser fornecida (ou retirada) da mistura. 	<ul style="list-style-type: none"> • Torre de pré-aquecimento; • Resfriador de clínquer; • Condensação da água; • Metanação.
 <p>RSTOIC</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Modela reações em paralelo e em série; • A estequiometria e a conversão ou a extensão molar de cada reação são conhecidas; • A cinética da reação não é requerida. 	<ul style="list-style-type: none"> • Calcinador; • Forno de clínquer; • Eletrólise da água.
 <p>RYIELD</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Indicado para casos em que a estequiometria da reação não é conhecida ou não é relevante; • Os rendimentos dos produtos de cada reação podem ser especificados diretamente na janela para especificações da unidade modular ou por meio de uma sub-rotina. 	<ul style="list-style-type: none"> • Combustão.
 <p>RGIBBS</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Calcula equilíbrio químico e de fases baseando-se na minimização da energia livre de Gibbs; • A cinética da reação não é requerida. 	<ul style="list-style-type: none"> • Combustão; • Metanação.

(conclusão)

Unidade Modular	Descrição	Etapa em que foi utilizada
 COMPR	<ul style="list-style-type: none"> • Utilizada para modelar um compressor ou uma turbina; • Três modelos de compressores: politrópico centrífugo, politrópico de descolamento positivo e isentrópico; • Para modelagem de turbinas, apenas o modelo isentrópico está disponível. 	<ul style="list-style-type: none"> • Metanação.

Fonte: Schefflan (2011) e Aspentech (2017c).

A forma como as unidades modulares foram conectadas para o desenvolvimento dos modelos, as considerações realizadas, os dados de entrada dos processos, bem como a descrição dos cenários simulados são apresentadas nas seções a seguintes.

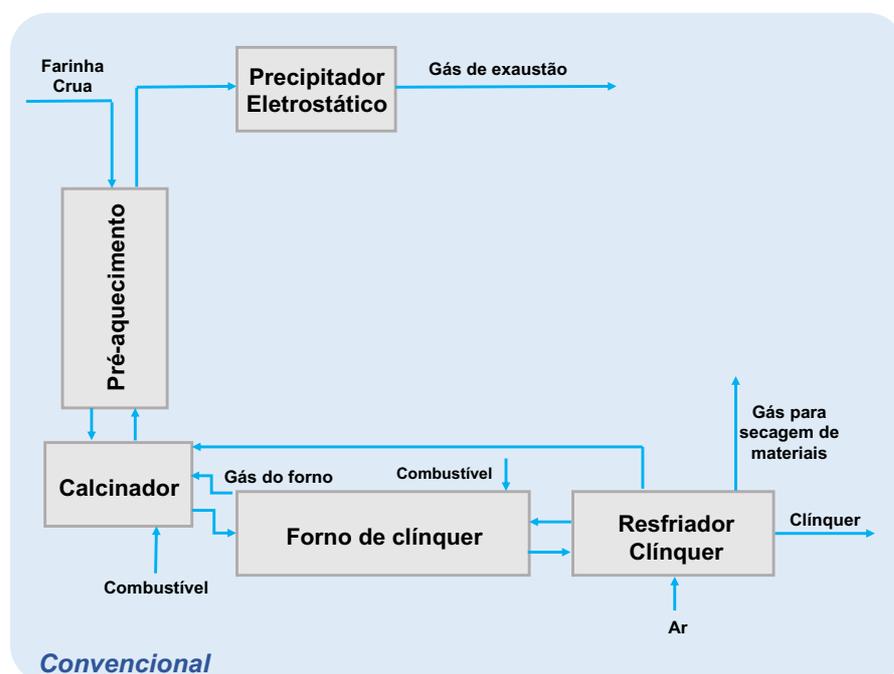
3.2. Simulação computacional do processo convencional de clinquerização

A simulação do processo convencional de clinquerização foi dividida em duas partes. Inicialmente, foi realizada a simulação para o processo utilizando combustível fóssil (carvão) baseando-se, principalmente, na simulação realizada por Campanari *et al.* (2016) e também em simulações realizadas por Zhang *et al.* (2011), Benhelal e Rafiei (2012), Rahman *et al.* (2014) e Rahman *et al.* (2015a). Esses autores simularam o processo de clinquerização completo ou parte dele, como apresentado no capítulo anterior. No entanto nenhum deles simulou a torre de pré-aquecimento, o resfriador de clínquer e o fluxo contracorrente dos gases e sólidos no forno, como realizado nesse trabalho. Em seguida, com o propósito de avaliar o efeito da utilização de combustíveis alternativos sobre as emissões de CO₂ pela indústria de cimento, foi realizada a simulação do processo utilizando combustível fóssil (carvão) e combustíveis alternativos. Para esta avaliação, foi realizado um levantamento na literatura sobre os principais combustíveis alternativos utilizados no setor cimenteiro (ARIYARATNE, 2009; RAHMAN *et al.*, 2015b).

3.2.1. Simulação computacional do processo convencional de clínquerização utilizando combustível fóssil

O processo convencional de clínquerização foi baseado em uma fábrica de cimento (Figura 14) com capacidade de produção de 2.900 t_{clínquer}/d e com consumo térmico de 3.200 kJ/kg_{clínquer}. Esse processo foi simulado no *software* Aspen Plus® em regime permanente, baseando-se em balanços de massa e energia e na estequiometria das reações conhecidas.

Figura 14 - Processo convencional de produção de clínquer



Fonte: Elaborado pela autora.

O modelo incluiu torre de pré-aquecimento com cinco estágios, calcinador, forno de clínquer e resfriador. Considerou-se que o processo era operado sob pressão atmosférica (1,01325 bar), que não ocorria queda de pressão nos equipamentos e ainda que o clínquer era composto pelos componentes C_2S , C_3S , C_3A e C_4AF . As transformações químicas e físicas de formação do clínquer que foram consideradas durante a simulação são apresentadas na Tabela 9. Para os propósitos desse modelo, a distribuição granulométrica do material sólido durante o processo de produção de clínquer não foi contemplada.

Tabela 9 – Transformações químicas e físicas de formação do clínquer

Os trocadores de calor (HEATER) foram utilizados para representar a troca de calor entre a fase sólida e a fase gasosa e a perda de calor do sistema para o ambiente. Baseado na simulação realizada por Campanari *et al.* (2016), a perda de calor na torre de pré-aquecimento foi fixada em 19 kJ/kg_{clínquer}.

Os separadores (SSPLIT) foram utilizados para representar a separação sólido-gás nos ciclones. A unidade modular CYCLONE não foi utilizada para a modelagem dessa etapa do processo, uma vez que ela requer que dados de distribuição granulométrica do material sólido sejam especificados, e devido à escassez de dados na literatura, assumiu-se que o modelo do processo de clínquerização não consideraria a distribuição granulométrica das partículas. Como a distribuição granulométrica das partículas não foi considerada, a separação sólido-gás foi especificada baseando-se em dados de eficiência de separação apresentados por Campanari *et al.* (2016), possibilitando, assim, a representação dos ciclones por meio de separadores SSPLIT. É importante ressaltar, que neste processo, os ciclones atuam mais como uma forma de promover o contato e a transferência de calor do que um equipamento de classificação de particulados. Na Tabela 10 são apresentadas as eficiências de separação sólido-gás utilizadas em cada estágio.

Tabela 10 – Eficiência de separação sólido-gás dos ciclones

Ciclones	Eficiência de separação (%)
1º estágio	95,20
2º estágio	86,01
3º estágio	85,97
4º estágio	85,74
5º estágio	75,60

Fonte: Campanari *et al.* (2016).

Essas eficiências correspondem à porcentagem de sólidos presentes na alimentação de cada ciclone que foi separada e destinada para o *underflow*, em que o 1º estágio representa o ciclone do topo da torre de pré-aquecimento e o 5º estágio corresponde ao ciclone próximo ao calcinador. É importante ressaltar, que os ciclones utilizados no processo têm a função de pré-aquecer a farinha, criando um contato adequado entre as fases (sólido e gás), e de separar essas fases (BENHELAL e RAFIEI, 2012).

A composição da farinha crua (RAW-MEAL) na entrada da torre pré-aquecimento utilizada na simulação do processo de produção de clínquer é apresentada na Tabela 11.

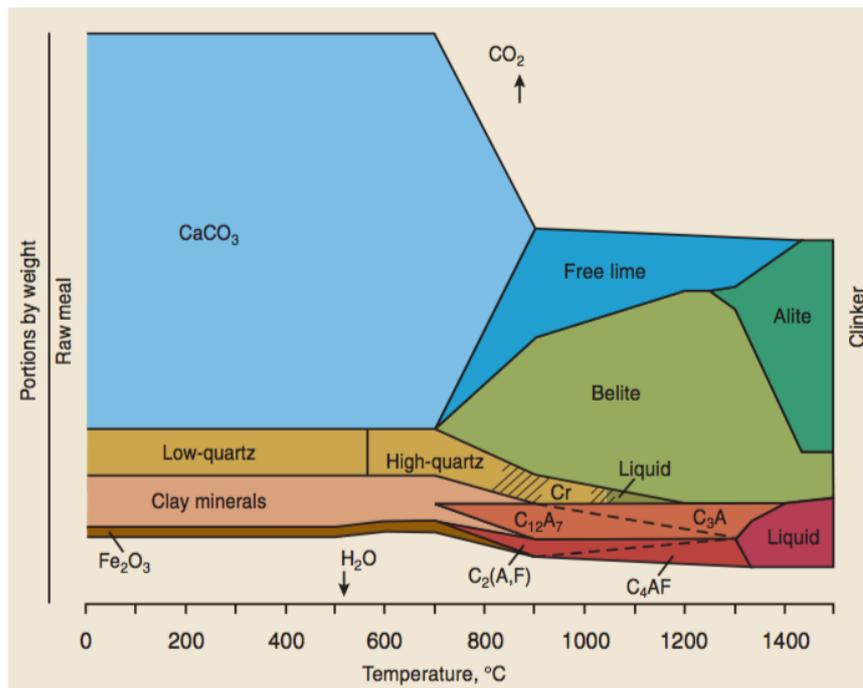
Tabela 11 – Composição da farinha crua

Componente	Composição mássica (%)
CaCO ₃	79,47
SiO ₂	14,34
Al ₂ O ₃	3,49
Fe ₂ O ₃	2,70

Fonte: Mastorakos *et al.* (1999).

O processo de decomposição da farinha no calcinador foi simulado mediante a unidade modular RSTOIC, que representa um reator estequiométrico (ZHANG *et al.*, 2011; RAHMAN *et al.*, 2014). Assumiu-se que nessa etapa acontece a decomposição do CaCO₃ e o início da formação do C₂S. A conversão da reação de calcinação foi fixada em 90% (ARIYARATNE, 2009; MADLOOL *et al.*, 2011). A taxa de conversão da reação de formação do C₂S foi ajustada em 15% com base na faixa de temperatura em que a reação ocorre (Tabela 9) e no diagrama de fases dos componentes do clínquer em função da temperatura (Figura 16). Os óxidos SiO₂, Al₂O₃ e Fe₂O₃, presentes na farinha, foram considerados inertes. A perda de calor no calcinador foi fixada em 43,5 kJ/kg_{clínquer} (MUJUMDAR *et al.*, 2007).

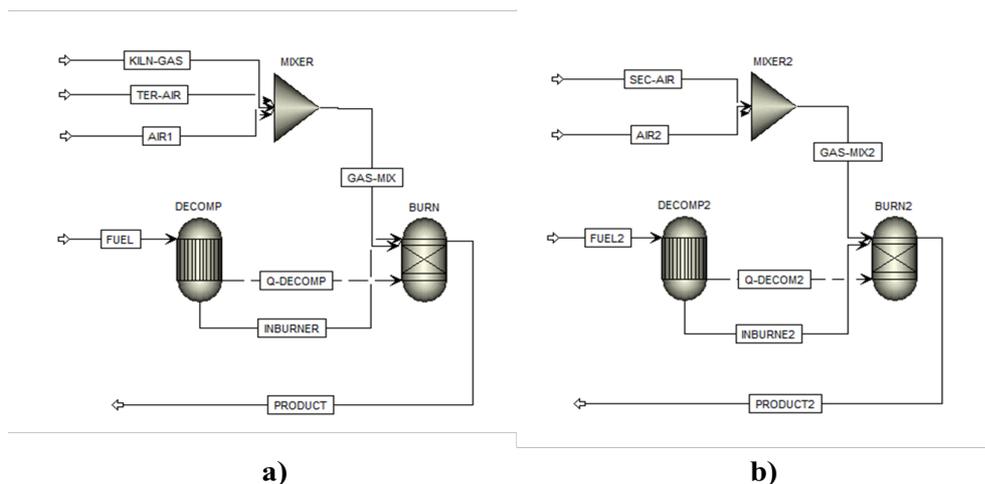
Figura 16 – Diagrama de fases dos componentes do clínquer em função da temperatura



Fonte: Bhatta *et al.* (2004).

A queima do combustível fóssil (carvão), tanto no calcinador quanto no forno de clínquer, foi simulada utilizando dois módulos de reatores (RYIELD e RGIBBS) e um misturador (MIXER), e baseou-se em cálculos de equilíbrio químico e de fases (ZHANG *et al.*, 2011; ASPENTECH, 2013; RAHMAN *et al.*, 2014; RAHMAN *et al.*, 2015b). A Figura 17 apresenta o fluxograma do modelo para a combustão no calcinador e no forno.

Figura 17 – Fluxograma representando o modelo para a combustão: a) calcinador; b) forno



Fonte: Elaborada pela autora.

O módulo RYIELD (reator de rendimento) foi selecionado para realizar a decomposição do combustível e o módulo RGIBBS (reator de equilíbrio) para realizar os cálculos da combustão. O cálculo dos rendimentos no reator RYIELD foram realizados por meio de uma sub-rotina. Para isso, foi criado um bloco calculadora que se baseou na composição química elementar do combustível (carvão) (ASPENTECH, 2013). A vazão mássica de combustível fóssil (carvão) utilizada foi calculada com base no consumo térmico do processo de produção de clínquer e no poder calorífico do combustível. A composição química elementar e o poder calorífico do carvão utilizado na simulação são apresentados na Tabela 12. Assumiu-se que 38% da energia térmica disponível foi requerida pelo forno e os 62% restantes pelo calcinador (CAMPANARI *et al.*, 2016). O calor de decomposição do reator RYIELD e a corrente material contendo o combustível decomposto foram transferidas diretamente para o módulo de reator RGIBBS. Em relação à combustão no calcinador, o reator RGIBBS também foi alimentado com ar primário e ar de transporte (AIR1), ar terciário (TER-AIR) e ar do forno (KILN-GAS). Em relação à combustão no forno, o reator RGIBBS também foi alimentado com ar primário e

ar de transporte (AIR2) e ar secundário (SEC-AIR). As cinzas foram consideradas inertes durante a combustão.

Tabela 12 – Análise imediata, análise elementar e poder calorífico dos combustíveis sólidos utilizados durante a simulação do processo de clínquerização

	Carvão		Pneu inservível		Lodo de esgoto seco		Casca de arroz		RPOA*		CDR**	
<i>Análise Imediata (% mássica)</i>	Base úmida	Base seca	Base úmida	Base seca	Base úmida	Base seca	Base úmida	Base seca	Base úmida	Base seca	Base úmida	Base seca
Umidade	4,1		1,3		4		11,2		1,9		6,45	
Cinzas	28,48	29,7	7,01	7,1	31,01	32,3	18,29	20,6	18,44	18,8	10,99	11,75
Voláteis	11,99	12,5	61,39	62,2	52,03	54,2	48,31	54,4	72,01	73,4	71,1	76
Carbono Fixo	55,43	57,8	30,3	30,7	12,96	13,5	22,2	25	7,65	7,8	11,46	12,25
<i>Análise Elementar (% mássica)</i>												
Carbono	69,43	72,4	79,22	80,27	29,66	30,9	27,92	31,44	45,32	46,2	38,12	40,75
Hidrogênio	4,12	4,3	7,34	7,43	4,42	4,6	4,23	4,76	6,57	6,7	7,08	7,57
Nitrogênio	1,25	1,3	0,46	0,46	4,32	4,5	0,49	0,56	9,52	9,7	0,26	0,28
Enxofre	0,72	0,75	1,56	1,58	1,06	1,1			0,64	0,65	0,5	0,53
Oxigênio	8,25	8,6	3,12	3,16	25,44	26,5	37,86	42,64	16,75	17,07	36,1	38,59
Total (com halogênios)	99,86	99,85	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
<i>Poder calorífico</i>												
PCI (MJ/kg)	26,73	27,98	37,85	38,38	10,43	10,97	10,7	12,36	19,32	19,74	17,22	18,57
PCS (MJ/kg)	27,72	28,91	39,48	40	11,49	11,97	11,9	13,4	20,8	21,21	18,92	20,22

* RPOA – Resíduos de Produtos de Origem Animal

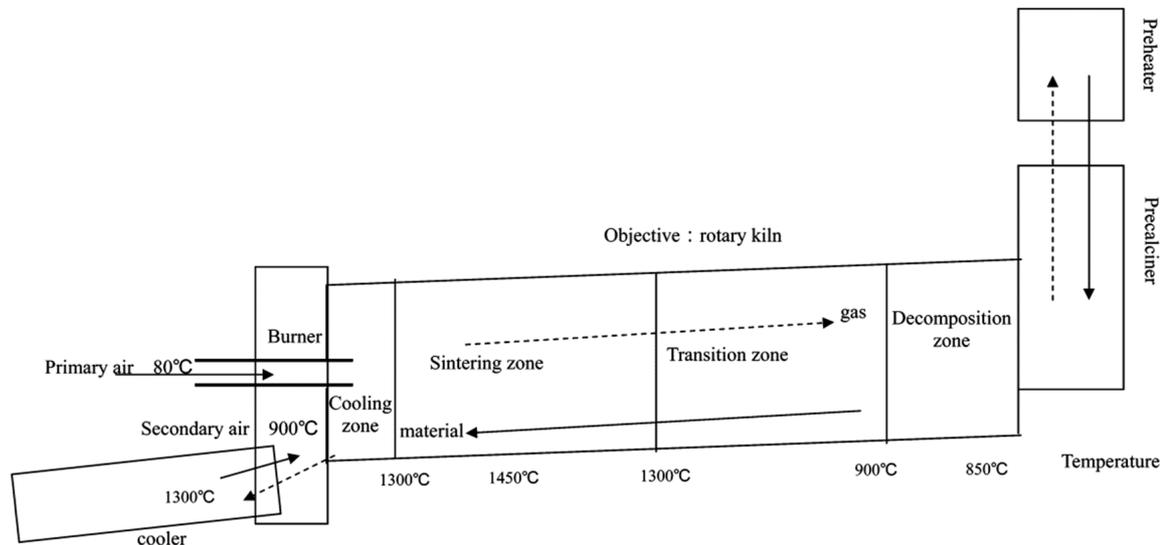
** CDR – Combustível derivado de resíduos sólidos urbano

Fonte: Phyllis2 (2018).

Segundo Wang *et al.* (2006), os fornos de clínquer podem ser divididos em quatro zonas: decomposição, transição, sinterização e resfriamento (Figura 18). Na zona de decomposição, a reação de formação de CaO se completa e se inicia a formação de C₂S, C₃A, C₄AF. Na zona de transição, a fase sólida atinge temperaturas próximas a 1300 °C e os componentes C₂S, C₃A, C₄AF são completamente formados. A zona de sinterização é aquela em que aproximadamente 20 - 30% da fase sólida é transformada em fase líquida, ao mesmo tempo em que ocorre a formação do C₃S por meio da reação do C₂S com o CaO livre. A zona de resfriamento é onde

o clínquer começa a resfriar. No entanto, em processos secos essa região é muito pequena (WANG *et al.*, 2006).

Figura 18 – Zonas do forno rotativo de clínquer

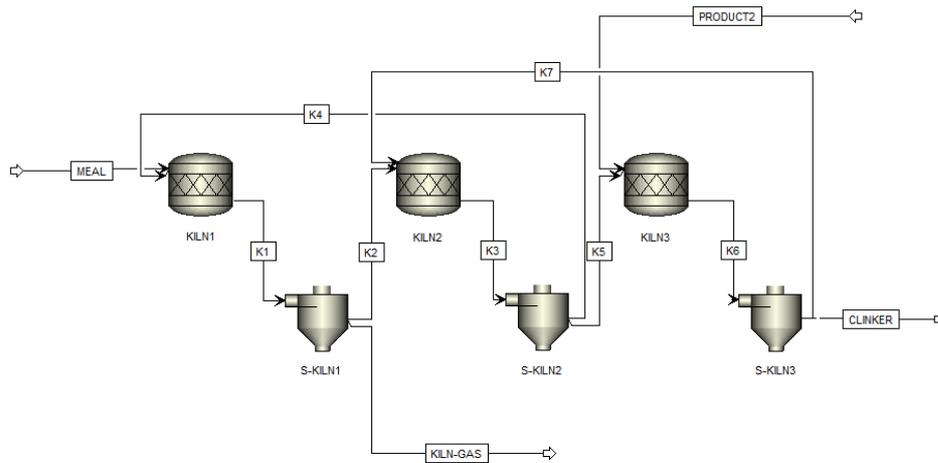


Fonte: Wang *et al.* (2006).

Devido à escassez de dados cinéticos e termodinâmicos das reações de formação de clínquer, e por ter sido reportado por outros autores (MASTORAKOS *et al.*, 1999; MEYER *et al.*, 2016) o ajuste desses parâmetros por tentativa e erro até se obter a composição desejada do clínquer, optou-se por modelar o forno de clínquerização por meio de reatores estequiométricos. Três reatores estequiométricos (RSTOIC) e três separadores sólido-gás (SSPLIT) foram utilizados para simular as diferentes fases da formação do clínquer que ocorrem dentro do forno.

Cada zona do forno, decomposição, transição, sinterização, conforme descrito por Wang *et al.* (2006), foi representada por um reator. A zona de resfriamento, devido ao seu tamanho reduzido, foi representada juntamente com o resfriador. Os separadores sólido-gás (SSPLIT) foram utilizados com o objetivo de representar o escoamento contracorrente entre o sólido e o gás. A corrente de saída do separador SSPLIT contendo sólidos foi direcionada para o próximo reator e/ou para o resfriador. Já a corrente de saída do separador SSPLIT contendo gases foi direcionada para o reator anterior e/ou para a combustão do calcinador como gases do forno (KILN-GAS). Dessa maneira, foi possível assegurar que as temperaturas de saída dos gases e dos sólidos do forno fossem diferentes. A Figura 19 apresenta o modelo do forno de clínquer.

Figura 19 – Modelo do forno de clínquer

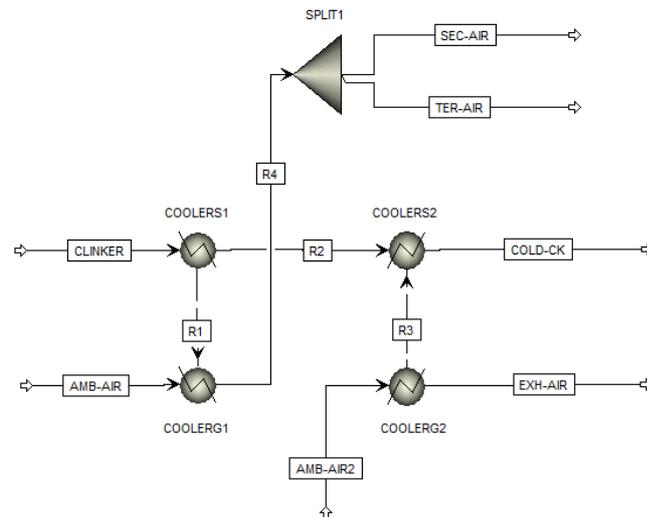


Fonte: Elaborada pela autora.

A taxa de conversão de cada reação em cada reator foi estimada a partir da composição química da farinha, da composição esperada do clínquer, e também a partir do diagrama de fases dos componentes do clínquer em função da temperatura, apresentado na Figura 16. Apesar de as cinzas serem reativas em temperaturas elevadas e de exercerem influência na composição do clínquer, elas foram consideradas inertes (RAHMAN *et al.*, 2015a). A perda de calor no forno foi fixada em $180 \text{ kJ/kg}_{\text{clínquer}}$ (CAMPANARI *et al.*, 2016) e distribuída entre os três reatores com base no tamanho de cada zona do forno, conforme as dimensões apresentadas por Wang *et al.* (2006).

O resfriador foi representado por meio de um conjunto de trocadores de calor (HEATER) conforme Figura 20. Após a troca de calor, uma parcela do ar utilizado durante o resfriamento foi separada por um módulo separador (FSPLIT) dando origem ao ar secundário e ao ar terciário. A vazão de ar (AMB-AIR) utilizada para o resfriamento do clínquer e que, posteriormente, deu origem ao ar secundário e ar terciário, foi ajustada de modo que concentração molar de O_2 na corrente de saída do calcinador fosse de $3 \pm 0,1\%$, que é geralmente relatado na literatura (ALSOP *et al.*, 2007; FERNANDES, 2016). As frações da corrente de ar AMB-AIR que originaram as correntes de ar secundário e ar terciário foram ajustadas de modo que a concentração molar de O_2 na saída da combustão do calcinador (PRODUCT) e na saída da combustão do forno (PRODUCT2) fossem as mais próximas quanto possível. O restante do ar utilizado para o resfriamento do clínquer (EXH-AMB) foi direcionado para o ambiente, podendo ser utilizado para a secagem de materiais.

Figura 20 – Modelo do resfriador de clínquer



Fonte: Elaborada pela autora.

Todas as unidades modulares utilizadas para representar o processo convencional de produção de clínquer foram conectadas por meio de correntes de processo, envolvendo massa e calor. O fluxograma completo desse processo é apresentado no Apêndice A, Figura A-1.

As vazões mássicas e as temperaturas das correntes de entrada do forno para a simulação do processo convencional de produção de clínquer são as apresentadas na Tabela 13. As correntes de ar, AIR1, AIR2, AMB-AIR e AMB-AIR2, foram especificadas com a seguinte composição molar: 79 mol% de N₂ e 21 mol% de O₂.

Tabela 13 – Dados de entrada da simulação do processo convencional de produção de clínquer

Corrente de entrada	Vazão Mássica (kg/s)	Temperatura (°C)
Farinha (RAW-MEAL)	54,35 ¹	60 ¹
Ar primário e Ar de transporte combustão do calcinador (AIR1)	0,74 ¹	55 ²
Ar primário e Ar de transporte combustão do forno (AIR2)	3,30 ¹	55 ²
Ar para resfriamento do clínquer (AMB-AIR)	39,40 ³	55 ²
Ar para resfriamento do clínquer (AMB-AIR2)	39,90 ¹	55 ²
Carvão para combustão no calcinador (COAL)	2,42 ³	60 ¹
Carvão para combustão no forno (COAL2)	1,48 ³	60 ¹

Fonte: ¹ Campanari *et al.* (2016); ² Fernandes (2016); ³ Calculado pela autora.

O modelo do processo convencional de produção de clínquer desenvolvido por meio de unidades modulares no Aspen Plus® foi validado a partir de dados apresentados por Campanari *et al.* (2016) e Mastorakos *et al.* (1999). Os dados pertinentes à validação foram a composição mássica e a temperatura do clínquer na saída do forno, as temperaturas de saída dos ciclones da torre de pré-aquecimento, as emissões de CO₂ do processo, a concentração molar de CO₂ no gás de exaustão, as temperaturas e as vazões mássicas do clínquer após resfriamento, do gás de exaustão do resfriador, do gás de exaustão da torre de pré-aquecimento, do gás do forno, da farinha na entrada do forno, na saída do calcinador, do ar secundário e do ar terciário. Para cada uma das variáveis de saída analisadas, foi calculado o erro relativo percentual (E_r) entre o valor obtido na simulação ($x_{\text{simulação}}$) e o valor encontrado na literatura ($x_{\text{literatura}}$), de acordo com a Equação 10 (CHAPRA e CANALE, 2016).

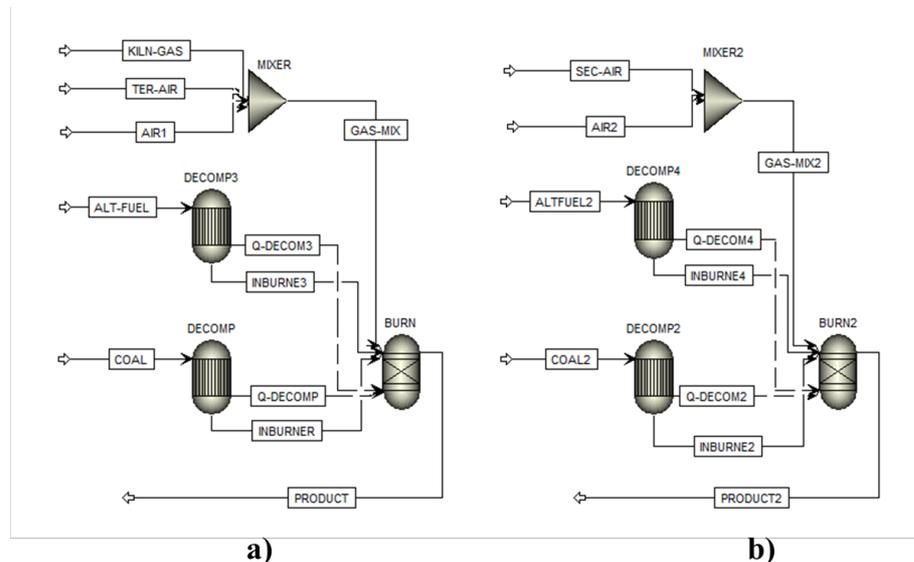
$$E_r (\%) = \frac{|x_{\text{simulação}} - x_{\text{literatura}}|}{x_{\text{literatura}}} \cdot 100 \quad (10)$$

3.2.2. Simulação computacional do processo convencional de clínquerização utilizando combustível fóssil e combustíveis alternativos

Com objetivo de avaliar a influência da utilização de combustíveis alternativos por meio de combustão direta sobre as emissões de CO₂ da indústria de cimento, foi proposta uma modificação no modelo do processo convencional de produção de clínquer desenvolvido.

No modelo da combustão do calcinador e do forno, foi adicionado um módulo de reator de rendimento (RYIELD) para decomposição do combustível alternativo (RAHMAN *et al.*, 2014). O módulo RYIELD foi conectado ao módulo RGIBBS, já presente na simulação para combustíveis sólidos, por meio de uma corrente de material e uma corrente de calor (Figura 21). O fluxograma completo do processo modificado é apresentado no Apêndice A, Figura A-2.

Figura 21 - Modelo para representação da combustão com utilização de combustíveis alternativos no processo de clínquerização: a) calcinador; b) forno



Fonte: Elaborada pela autora.

Para a análise da influência da utilização dos combustíveis alternativos sobre as emissões de CO₂ pela indústria de cimento, foram escolhidos cinco combustíveis, sendo: pneu inservível, lodo de esgoto seco, casca de arroz, resíduos de produtos de origem animal e combustível derivado de resíduos sólidos urbano (CDR). A escolha foi feita com base na magnitude dos efeitos da utilização de cada um deles sobre a qualidade do clínquer, no poder calorífico, na disponibilidade e nos requisitos de armazenamento do combustível (RAHMAN *et al.*, 2015b). A análise imediata, a análise elementar e o poder calorífico dos combustíveis avaliados foram apresentados na Tabela 12.

Os combustíveis alternativos podem ser alimentados no calcinador e/ou no forno (queimador principal ou na câmara de entrada do forno). Ao definir o local apropriado para a alimentação, deve-se certificar de que existam condições favoráveis para ignição e queima do material, que o tempo de residência seja suficiente para a combustão completa do combustível antes da imersão no leito de material, e que o gás formado possua composição e temperatura favoráveis para baixa geração de poluentes. No entanto, apesar de intensos esforços por parte da indústria, até agora não foi possível definir uma condição de alimentação universalmente ideal dos combustíveis alternativos no calcinador e no forno de clínquer (MERSMANN, 2014). Portanto, o local de alimentação de cada combustível alternativo foi definido de acordo com Ariyaratne (2009).

A taxa de substituição dos combustíveis alternativos variou de 5 a 35% da energia térmica necessária para operação do sistema (RAHMAN *et al.*, 2015b). A vazão mássica do combustível alternativo utilizada durante a combustão foi calculada a partir do poder calorífico do combustível e da demanda de energia térmica. Assim como no processo em que foi utilizado apenas combustível fóssil, a vazão de ar (AMB-AIR) utilizada para o resfriamento do clínquer e que, posteriormente, deu origem ao ar secundário e ar terciário, foi ajustada de modo que a concentração molar de O₂ na corrente de saída do calcinador fosse de $3 \pm 0,1\%$ (ALSOP *et al.*, 2007; FERNANDES, 2016).

A taxa de substituição de cada combustível alternativo, o local de substituição e as vazões mássicas de combustível fóssil (carvão), de combustível alternativo, de ar secundário e de ar terciário utilizadas durante a simulação são apresentadas na Tabela 14.

Tabela 14 – Parâmetros utilizados durante a simulação do processo convencional de clínquerização utilizando combustível fóssil (carvão) e combustíveis alternativos

Combustível	Pneu inservível	Lodo de esgoto seco	Casca de arroz	RPOA*	CDR**
Taxa da substituição (% em relação ao consumo térmico total) ¹	30	5	20	35	30
Local de substituição ²	Forno	Calcinador	Calcinador	Forno	Calcinador
Vazão mássica de combustível alternativo (kg/s) ³	0,82	0,47	1,82	1,82	1,72
Vazão mássica de carvão no calcinador (COAL) (kg/s) ³	2,42	2,22	1,64	2,42	1,25
Vazão mássica de carvão no forno (COAL2) (kg/s) ³	0,31	1,48	1,48	0,12	1,48
Vazão mássica de ar terciário (TER-AIR) (kg/s) ³	26,79	26,69	25,19	26,79	25,19
Vazão mássica de ar secundário (SEC-AIR) (kg/s) ³	11,11	12,61	12,61	12,91	12,61
Vazão mássica de ar secundário + terciário (AMB-AIR) (kg/s) ³	37,90	39,3	37,8	39,7	37,8

* RPOA – Resíduos de Produtos de Origem Animal

** CDR – Combustível derivado de resíduos sólidos urbano

Fonte: ¹ Rahman *et al.* (2015b); ² Ariyaratne (2009); ³ Calculado pela autora.

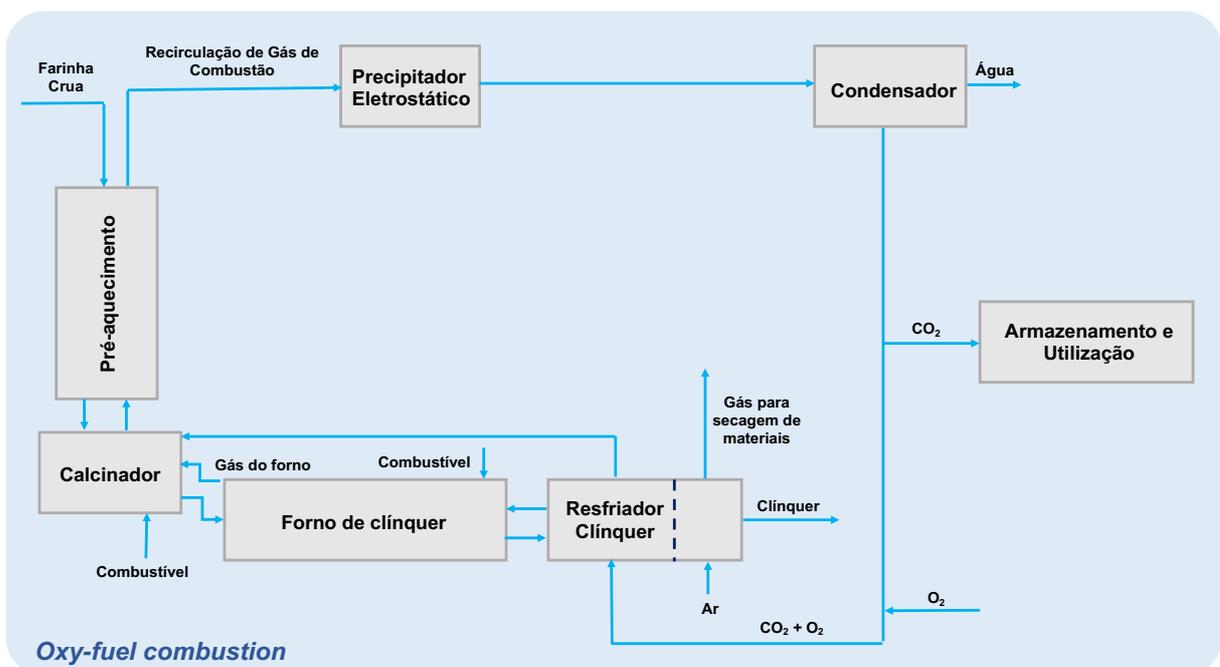
Os demais parâmetros utilizados durante a simulação do processo convencional de produção de clínquer utilizando combustível fóssil e combustíveis alternativos foram os mesmos utilizados para a simulação do processo convencional de produção de clínquer utilizando apenas combustível fóssil.

Analisou-se o efeito da utilização dos combustíveis alternativos selecionados sobre as emissões de CO_2 , o consumo de ar (secundário + terciário), as temperaturas de vários pontos do processo.

3.3. Simulação computacional do processo de clinquerização com captura de CO_2 por meio da *oxy-fuel combustion* completa

Assim como na simulação do processo convencional de clinquerização, a simulação computacional do processo de clinquerização com captura de CO_2 por meio da *oxy-fuel combustion* completa, em que a mistura de O_2 e de gás de exaustão recirculado é empregada na queima do combustível no calcinador e no forno rotativo (Figura 22), também foi dividida em duas partes.

Figura 22 – Processo de produção de clínquer com captura de CO_2 por meio da *oxy-fuel combustion* completa



Fonte: Elaborada pela autora.

Inicialmente, foi realizada a simulação do processo de clinquerização com captura de CO₂ por meio da *oxy-fuel combustion* utilizando combustível fóssil baseado em simulações realizadas por Granados *et al.* (2014) e Hökfors *et al.* (2015). Em seguida, com o propósito de avaliar o efeito da utilização de combustíveis alternativos sobre o processo *oxy-fuel combustion* para captura de CO₂ e sobre as emissões de CO₂ pela indústria de cimento, foi realizada a simulação do processo de clinquerização com captura de CO₂ por meio da *oxy-fuel combustion* utilizando combustível fóssil e combustíveis alternativos. O modelo desenvolvido para a simulação do processo convencional de clinquerização foi tomado como base, e a partir dele, alterações no processo foram implementadas para o desenvolvimento dos modelos para simulação do processo de clinquerização com captura de CO₂ por meio da *oxy-fuel combustion*.

Para a simulação do processo de clinquerização com captura de CO₂ por meio da *oxy-fuel combustion* no software Aspen Plus[®], foram acrescentadas ao modelo do processo convencional de clinquerização uma unidade para precipitação eletrostática e uma unidade para condensação da água do gás de exaustão do processo. Também foi realizada a substituição do ar utilizado durante a combustão no calcinador e no forno por uma mistura de gás de exaustão do processo recirculado e oxigênio. O CO₂ capturado foi direcionado para armazenamento e para utilização.

Uma unidade modular de separação (SSPLIT) foi utilizada para a modelagem do precipitador eletrostático. Considerou-se que a eficiência de separação sólido-gás foi de 99,9% (HU e YAN, 2012). O Aspen Plus[®] possui em sua biblioteca uma unidade para separação sólido-gás por meio de precipitação eletrostática (ESP), no entanto esse módulo requer a distribuição granulométrica das partículas sólidas. Como as dimensões das partículas não foram consideradas durante a simulação do processo de clinquerização, optou-se por realizar uma simplificação no modelo e utilizar a unidade modular SSPLIT.

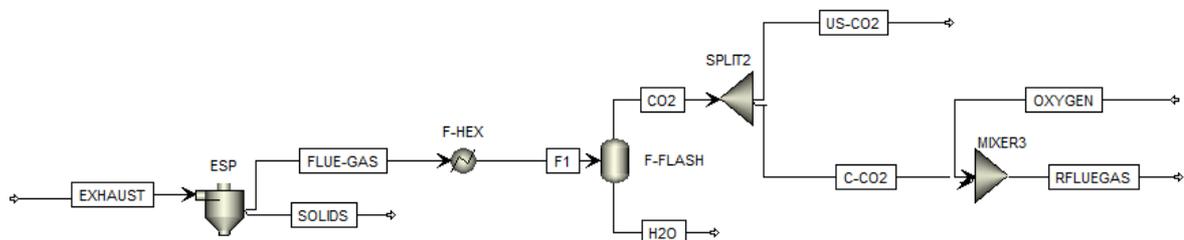
A simulação da condensação da água presente no gás de exaustão foi realizada por meio de um módulo de trocador de calor (HEATER) e um separador flash (FLASH2). No trocador de calor (HEATER), o gás de exaustão foi resfriado até 25 °C, possibilitando assim, no separador flash (FLASH2), a condensação de 60% da água presente (TAKAMI *et al.*, 2009).

A corrente correspondente à fase vapor, rica em CO₂, proveniente do separador FLASH2, foi direcionada para um separador FSPLIT e deu origem a duas correntes. A taxa de separação da fase vapor é um parâmetro importante do processo, denominado de taxa de recirculação do gás de exaustão (*Flue Gas Recirculation* – FGR). Análises foram realizadas para definir qual era a FGR mais adequada para o processo de clinquerização, como será

detalhado adiante. Uma das correntes de vapor, rica em CO₂, foi recirculada e a ela misturado oxigênio para resfriamento do clínquer e posterior utilização na combustão do forno e do calcinador. A outra corrente de vapor deu origem ao CO₂ capturado do processo de clínquerização e direcionado para o armazenamento e utilização.

A Figura 23 apresenta o modelo para separação sólido-gás por meio de precipitação eletrostática, condensação da água e recirculação do gás de exaustão do processo de produção de clínquer.

Figura 23 – Modelo do precipitador eletrostático, da condensação da água e recirculação do gás de exaustão do processo de produção de clínquer



Fonte: Elaborada pela autora.

No processo convencional de produção de cimento, no qual a combustão é realizada com ar, o clínquer é resfriado com ar e parte do calor recuperado é utilizado no forno e no calcinador por meio do ar secundário e ar terciário, respectivamente. No processo de *oxy-fuel combustion*, o nitrogênio é indesejável e o ar não pode ser usado para fins de resfriamento. Logo, o resfriador foi dividido em dois estágios. O primeiro estágio foi operado com a mistura de gás de exaustão recirculado e oxigênio, que foi posteriormente utilizada para combustão no forno e no calcinador. O segundo estágio foi operado com ar, que em seguida foi direcionado para secagem de matérias-primas e/ou preparação de combustível (HÖKFORS *et al.*, 2015; CARRASCO-MALDONADO *et al.*, 2016).

Segundo ECRA (2012) e Zheng *et al.* (2016), a *oxy-fuel combustion* não causa impactos significativos na qualidade do clínquer. Por esse motivo, foram mantidas as reações químicas e respectivas conversões utilizadas no modelo do calcinador e no modelo do forno do processo convencional de produção de clínquer, utilizando ar para a combustão. Outras variáveis do processo, como eficiência de separação sólido-gás dos ciclones, composição e vazão mássica da farinha crua, foram as mesmas utilizadas na simulação do processo convencional de

produção de cimento utilizando combustível fóssil. Durante a simulação, não foi considerado o possível vazamento de ar falso (i. e. N₂) para o sistema. O vazamento de ar falso deve ser evitado, uma vez que a presença de N₂ reduz a concentração do CO₂ no gás de exaustão do processo.

3.3.1. Simulação computacional do processo de clinquerização com captura de CO₂ por meio da oxy-fuel combustion utilizando combustível fóssil

Com o objetivo de avaliar qual a taxa de recirculação do gás de exaustão (*Flue Gas Recirculation* – FGR) mais adequada para o processo de captura de CO₂ por meio da *oxy-fuel combustion* utilizando combustível fóssil, foram criados 11 cenários nos quais diferentes FGR foram analisadas. As FGR variaram entre 30% e 80% (30%, 40%, 50%, 52%, 53%, 54%, 55%, 56%, 60%, 70% e 80%). A escolha dessas FGR foi baseada em trabalhos realizados por IEAGHG (2013), Granados *et al.* (2014) e Hökfors *et al.* (2015). Em cada cenário analisado, a vazão mássica de oxigênio que foi misturada ao gás de exaustão recirculado e posteriormente utilizado na combustão do calcinador e do forno, foi ajustada para que a concentração molar de oxigênio na corrente de saída do calcinador fosse de $3 \pm 0,1\%$. Também foram analisados, em cada cenário, o consumo de oxigênio pelo processo e a concentração molar de oxigênio no gás de recirculação. Para a FGR mais adequada para processo, foi analisada a concentração de CO₂ na saída da torre de pré-aquecimento e as emissões de CO₂. A composição, a vazão mássica e a temperatura de entrada da farinha crua, a vazão mássica e o poder calorífico do combustível fóssil (carvão) foram os mesmos utilizados na simulação do processo convencional de clinquerização utilizando combustível fóssil (Tabela 11, Tabela 12 e Tabela 13). Os demais dados de entrada para a simulação do processo de clinquerização com captura de CO₂ por meio da *oxy-fuel combustion* são apresentados na Tabela 15.

Tabela 15 – Dados de entrada da simulação do processo de clinquerização com captura de CO₂ por meio da *oxy-fuel combustion*

Parâmetro de entrada	
Temperatura (AMB-AIR2) [°C]	55,0 ¹
Vazão mássica (AMB-AIR2) [kg/s]	21,9 ²
Temperatura do O ₂ (OXYGEN) [°C]	80,0 ³

Fonte: ¹ Campanari *et al.* (2016), ² Ajustado pela autora, ³ Bailera *et al.* (2017b).

O fluxograma do processo de captura de CO₂ por meio da *oxy-fuel combustion* completa na indústria de cimento é apresentado no Apêndice A, Figura A-3.

3.3.2. Simulação computacional do processo de clinquerização com captura de CO₂ por meio da *oxy-fuel combustion* utilizando combustível fóssil e combustíveis alternativos

Para a avaliação do efeito da utilização de combustíveis alternativos sobre o processo *oxy-fuel combustion* para captura de CO₂ e sobre as emissões de CO₂ pela indústria de cimento, foram selecionados os mesmos combustíveis alternativos, as mesmas taxas e o local de substituição de cada combustível, bem como as mesmas vazões mássicas de combustível fóssil e alternativos que foram utilizadas durante a simulação do processo convencional de clinquerização utilizando combustível fóssil e combustíveis alternativos. As modificações realizadas no modelo da combustão também foram mantidas, tanto para a combustão no calcinador, quanto para a combustão no forno, sendo acrescentado um reator de rendimento (RYIELD) para decomposição dos combustíveis alternativos, conforme apresentado na Figura 21.

Para cada combustível alternativo utilizado, foram criados seis cenários para análise da taxa de recirculação do gás de exaustão (*Flue Gas Recirculation* – FGR) mais adequada para o processo de captura de CO₂ por meio da *oxy-fuel combustion* utilizando combustível fóssil e combustíveis alternativos. As FGR analisadas nesses cenários foram definidas a partir dos resultados obtidos na simulação do processo de captura de CO₂ por meio da *oxy-fuel combustion* utilizando combustível fóssil. Verificou-se a faixa em que se encontrava a FGR mais adequada para o processo utilizando apenas combustível fóssil e a mesma faixa foi aplicada para o processo utilizando combustível fóssil e combustíveis alternativos. Para cada combustível e para cada cenário analisado, a vazão mássica de oxigênio que foi misturada ao gás de exaustão recirculado e posteriormente utilizado na combustão do calcinador e do forno, também foi

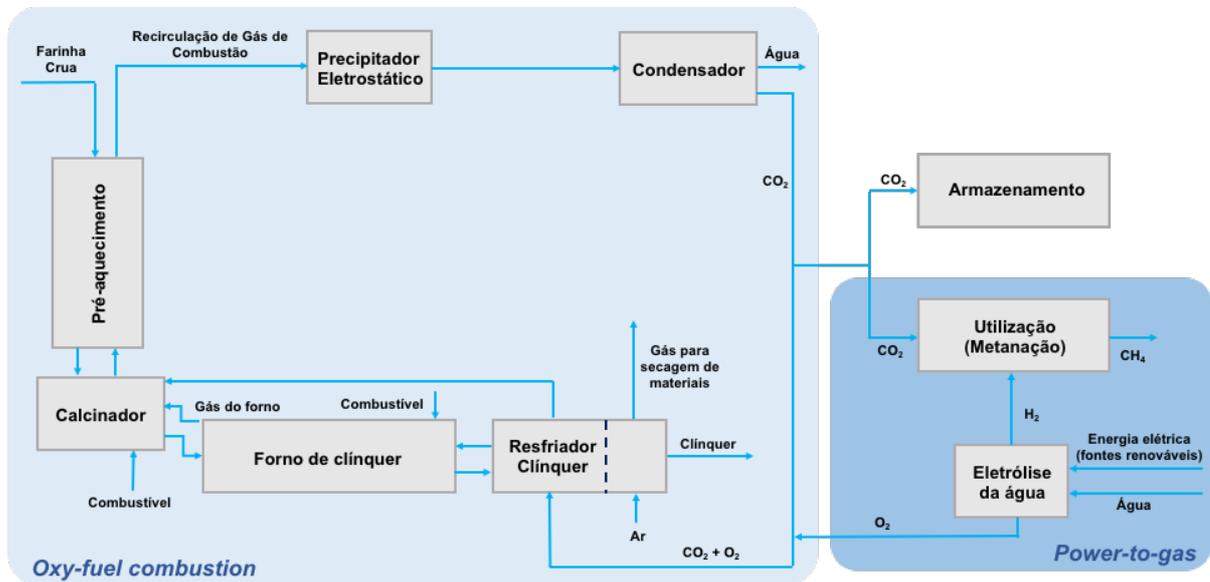
ajustada para que a concentração molar de oxigênio na corrente de saída do calcinador fosse de $3 \pm 0,1\%$. Para a FGR mais adequada para processo, foram analisados, para cada combustível, o consumo de oxigênio pelo processo e a concentração molar de oxigênio no gás de recirculação, a concentração molar de CO₂ na saída da torre de pré-aquecimento e as emissões de CO₂. A composição, a vazão mássica e a temperatura de entrada da farinha crua, e a vazões mássicas e o poder calorífico dos combustíveis alternativos e do combustível fóssil (carvão), foram os mesmos utilizados na simulação do processo convencional de clínquerização utilizando combustível fóssil e combustíveis alternativos (Tabela 11, Tabela 12 e Tabela 14). Os demais dados de entrada para a simulação do processo de clínquerização com captura de CO₂ por meio da *oxy-fuel combustion* foram apresentados na Tabela 15.

O fluxograma do processo de captura de CO₂ por meio da *oxy-fuel combustion* completa utilizando combustível fóssil e combustíveis alternativos na indústria de cimento é apresentado no Apêndice A, Figura A-4.

3.4. Simulação computacional do processo de clínquerização com captura, armazenamento e utilização de CO₂ por meio da integração das tecnologias *oxy-fuel combustion* e *power-to-gas*

A integração das tecnologias *oxy-fuel combustion* e *power-to-gas* foi realizada por meio das correntes de CO₂ e O₂. O oxigênio gerado no processo *power-to-gas* por meio da eletrólise alcalina da água foi utilizado como comburente no processo de captura de CO₂ *oxy-fuel combustion*. Parte do CO₂ capturado no processo de clínquerização foi utilizado como reagente no processo *power-to-gas* durante a etapa de metanação. A fração de CO₂ que não foi destinada para utilização por meio da tecnologia *power-to-gas* foi dirigida para o armazenamento. O processo de clínquerização com captura, armazenamento e utilização de CO₂ por meio da integração das tecnologias *oxy-fuel combustion* e *power-to-gas* é apresentado na Figura 24.

Figura 24 – Processo de clínquerização com captura, armazenamento e utilização de CO₂ por meio da integração das tecnologias *oxy-fuel combustion* e *power-to-gas*



Fonte: Elaborado pela autora.

Foi desenvolvido um modelo para simulação da tecnologia *power-to-gas*, e em seguida, este foi integrado ao modelo do processo de clínquerização com captura de CO₂ por meio da *oxy-fuel combustion*.

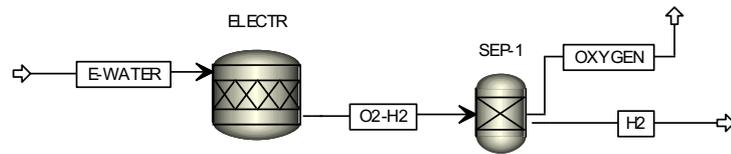
3.4.1. Simulação computacional da tecnologia *power-to-gas*

O modelo para simulação da tecnologia *power-to-gas* desenvolvido no *software* Aspen Plus[®] foi dividido em duas etapas: eletrólise alcalina da água e metanação.

3.4.1.1. Eletrólise alcalina da água

A eletrólise alcalina da água foi modelada no Aspen Plus[®] utilizando um módulo de reator estequiométrico (RSTOIC) e um módulo de separação de componentes (SEP), como apresentado na Figura 25.

Figura 25 – Modelo da eletrólise da água



Fonte: Elaborada pela autora.

O módulo separador (SEP) foi responsável por dividir o produto da eletrólise em duas correntes, uma contendo oxigênio e outra composta por hidrogênio e água que não reagiu durante a eletrólise.

Baseado na literatura, assumiu-se que a conversão da água em hidrogênio e oxigênio foi de 99,9%, o consumo de eletricidade pelo eletrolisador foi de 4,3 kWh/Nm³H₂ e a temperatura de operação do eletrolisador foi 80 °C (HERDEM *et al.*, 2014; BAILERA *et al.*, 2015). Sobre essas condições de operação, a eficiência do eletrolisador (η_E) foi calculada de acordo com a Equação 11, onde PCS_{H₂} é o poder calorífico superior do hidrogênio, que sob condições normais de pressão é igual a 3,54 kWh/Nm³, e E_s é o consumo de energia elétrica (ZHANG *et al.*, 2010; KOPONEN, 2015).

$$\eta_E = \frac{PCS_{H_2}}{E_s} \quad (11)$$

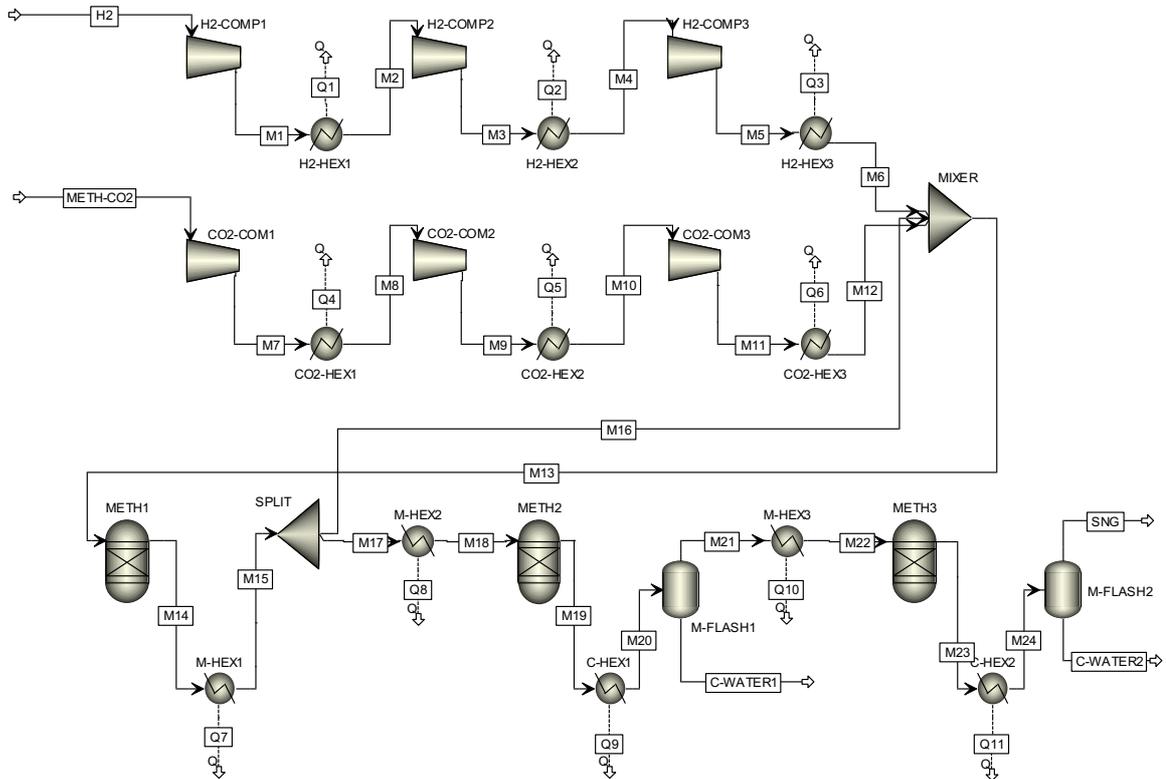
O modelo da eletrólise alcalina da água foi posteriormente conectado ao modelo de metanação por meio da corrente de hidrogênio (H₂).

3.4.1.2. Metanação

A simulação do processo de metanação, baseada na configuração TREMP® (TOPSØE, 2009), foi realizada no Aspen Plus®. Foram utilizados três reatores de equilíbrio adiabáticos baseados na minimização da energia livre de Gibbs (RGIBBS) com estágios de condensação intermediários e recirculação do gás no primeiro reator (BAILERA *et al.*, 2015; BAILERA *et al.*, 2016; BAILERA *et al.*, 2017b). O objetivo foi atingir uma concentração molar de metano superior a 85% na saída do processo, que corresponde ao limiar de concentração exigida pela

legislação brasileira para injeção do gás natural na rede de distribuição (BRASIL, 2008). A Figura 26 apresenta o fluxograma representativo do modelo do processo de metanação.

Figura 26 – Modelo do processo de metanação



Fonte: Elaborada pela autora.

O H₂ e o CO₂ procedentes da eletrólise da água e do processo de produção de clínquer via *oxy-fuel combustion*, respectivamente, passaram por dois sistemas de compressão (30 bar) com estágios de resfriamento intermediário para a temperatura de 120 °C. Para a representação de cada sistema de compressão com resfriamento intermediário, foram utilizados três compressores isentrópicos (COMPR) e dois trocadores de calor (HEATER). De acordo com a Equação 4, a razão molar H₂:CO₂ na entrada do processo de metanação foi fixada em 4. Após a compressão, os gases foram pré-aquecidos até a temperatura de 300 °C e foram direcionados juntamente com o gás de recirculação para o primeiro reator (RGIBBS). Em virtude da perda da área de superfície ativa do catalisador em temperaturas superiores a 600 °C, o gás que deixou o primeiro reator foi resfriado até 300 °C e 72,5% dele foi recirculado para o primeiro reator. Os outros 37,5% do gás foram resfriados até 250 °C antes de entrar no segundo reator (RGIBBS). O gás de saída do segundo reator foi resfriado (138 °C) e parcialmente condensado

com o propósito de evitar a inibição da reação de metanação. Antes de entrar no terceiro reator (RGIBBS), o gás foi pré-aquecido até 250 °C. Logo após sair do terceiro reator o gás foi novamente resfriado (40 °C) e condensado. O aquecimento e resfriamento do gás ao longo do processo foram realizados em trocadores de calor do tipo HEATER. Para a representação da condensação foram utilizados um trocador de calor (HEATER) e um separador flash (FLASH2). Assumiu-se que a queda de pressão ao longo dos reatores foi de 3% e dos estágios de condensação de 2%.

O modelo do processo de metanação para utilização do CO₂ produzido pela indústria de cimento foi validado por meio de dados apresentados por Bailera *et al.* (2017b). Os dados para validação do modelo são apresentados na Tabela 16. Para cada uma das variáveis de saída analisadas, foi calculado o erro relativo percentual (E_r) entre o valor obtido na simulação ($X_{\text{simulação}}$) e o valor encontrado na literatura ($X_{\text{literatura}}$), de acordo com a Equação 10.

Tabela 16 – Dados para validação do modelo de metanação

	Temperatura [°C]	Pressão [bar]	Vazão [Nm ³ /h]	CO ₂	H ₂	CH ₄	H ₂ O	CO	O ₂
				[% molar]					
H ₂ (H2)	80,0	1,0	22310,1	0,0	99,9	0,0	0,1	0,0	0,0
CO ₂ (METH-CO2)	30,0	1,0	5859,1	94,5	0,0	0,0	4,3	0,0	1,2

Fonte: Bailera *et.al.* (2017b).

3.4.2. Integração das tecnologias *oxy-fuel combustion* e *power-to-gas*

O modelo do processo de clinquerização com captura de CO₂ por meio da *oxy-fuel combustion* utilizando combustível fóssil foi conectado ao modelo da tecnologia *power-to-gas* por meio das correntes OXYGEN e METH-CO2. O fluxograma completo da integração processo de captura de CO₂ por meio da *oxy-fuel combustion* com a tecnologia *power-to-gas* na indústria de cimento é apresentado no Apêndice A, Figura A-5.

De acordo com a demanda de oxigênio pela *oxy-fuel combustion* e com a quantidade de CO₂ capturado e destinado para utilização por meio da tecnologia *power-to-gas*, foi avaliada a demanda de energia elétrica para o processo de eletrólise alcalina da água. Para isso, considerando a FGR mais adequada para o processo, foram criados cenários em que se variou a quantidade de CO₂ destinado à utilização e ao armazenamento. Foram criados seis cenários, nos quais foi avaliada a demanda de energia elétrica para o processo de eletrólise alcalina da água quando diferentes frações (10%, 20%, 40%, 60%, 80% e 100%) do CO₂ capturado na indústria de cimento mediante o processo *oxy-fuel combustion* foram destinadas para utilização

por meio da tecnologia *power-to-gas*. Outro cenário foi criado para analisar qual foi a potência elétrica requerida para o processo de eletrólise alcalina da água quando a quantidade de oxigênio produzida foi apenas a requerida pelo processo de captura de CO₂ *oxy-fuel combustion*. Neste caso, a quantidade de CO₂ destinada à utilização por meio da tecnologia *power-to-gas* foi apenas a necessária para reagir, durante o processo de metanação, com o hidrogênio produzido pela eletrólise alcalina da água. Para cada um desses cenários, analisou-se também a capacidade de produção do SNG, a composição química desse gás e se ela estava de acordo com o padrão requerido pela legislação brasileira.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após desenvolver os modelos e executar as simulações do processo de clinquerização, os resultados obtidos foram tratados e analisados. Os resultados, as interpretações e as inferências levantadas a partir da análise dos dados são apresentadas e discutidas em três etapas principais, assim como apresentado na Figura 13: (1) simulação computacional do processo convencional de clinquerização; (2) simulação computacional do processo de clinquerização com captura de CO₂ por meio da *oxy-fuel combustion*; (3) simulação computacional do processo de clinquerização com captura, armazenamento e utilização de CO₂ por meio da integração das tecnologias *oxy-fuel combustion* e *power-to-gas*.

4.1. Simulação computacional do processo convencional de clinquerização

Os resultados e as discussões relacionadas à simulação computacional do processo convencional de clinquerização utilizando combustível fóssil e do processo utilizando combustível fóssil e combustíveis alternativos são apresentadas nas seções a seguir.

4.1.1. Simulação computacional do processo convencional de clinquerização utilizando combustível fóssil

O modelo desenvolvido para a simulação do processo convencional de clinquerização utilizando combustíveis fósseis foi validado a partir de dados apresentados por Mastorakos *et al.* (1999) e Campanari *et al.* (2016). Essas duas referências serviram para validação do modelo, uma vez que os valores das variáveis utilizados para a validação estavam disponíveis em diferentes fontes. No entanto, o processo de clinquerização é um processo bem desenvolvido e estabelecido, logo os dados reportados na literatura possuem poucas variações.

A composição mássica e a temperatura do clínquer obtidas por meio da simulação e os valores de referência obtidos na literatura são apresentados na Tabela 17. Todas as variáveis de saída analisadas apresentaram um erro relativo inferior a 10%. Na simulação realizada, o C₃S, componente do clínquer em maior concentração, atingiu composição mássica de 59,08%, enquanto a composição presente na literatura foi de 59,81%, apresentando um erro relativo de 1,22%. A temperatura do clínquer na saída do forno, obtida durante a simulação, foi de 1466,4 °C, aproximando-se bastante do valor presente na literatura, 1512 °C (Mastorakos *et al.*, 1999), e alcançado um erro relativo de 3,11%. É importante que a temperatura do clínquer na

saída do forno atinja valores próximos à 1450 °C para que o clínquer formado apresente composição química e características físicas desejadas.

Tabela 17 – Composição mássica e temperatura do clínquer na saída do forno

Variáveis de saída	Simulação ¹	Referência ²	Erro relativo (%) ¹
C ₂ S [% massa]	18,62	18,08	2,99
C ₃ S [% massa]	59,08	59,81	1,22
C ₃ A [% massa]	7,18	7,31	1,78
C ₄ AF [% massa]	12,63	12,42	1,69
CaO livre [% massa]	2,49	2,29	8,73
Temperatura (CLINKER) [°C]	1466,4	1512,0	3,11

Fonte: ¹ Calculado pela autora, ² Mastorakos *et al.* (1999).

As temperaturas de saída nos ciclones da torre de pré-aquecimento também apresentaram um erro relativo inferior à 10% quando comparadas com dados reportados por Campanari *et al.* (2016), conforme apresentado na Tabela 18.

Tabela 18 – Temperaturas de saída dos ciclones da torre de pré-aquecimento

Ciclones	Temperatura de saída [°C]	Temperatura de saída [°C]	Erro relativo [%] ¹
	(Simulação) ¹	(Referência) ²	
1º estágio	341,8	312,5	9,38
2º estágio	520,0	484,1	7,42
3º estágio	658,3	622,7	5,72
4º estágio	770,1	742,9	3,66
5º estágio	864,2	852,0	1,43

Fonte: ¹ Calculado pela autora, ² Campanari *et al.* (2016).

Dentre os ciclones da torre de pré-aquecimento, o primeiro ciclone obteve a temperatura de saída com o maior erro relativo, 9,38%. Isso provavelmente se deve ao fato de que no desenvolvimento do modelo considerou-se que na saída dos ciclones as fases sólida e gasosa encontravam-se em equilíbrio térmico. Além disso, o erro relativo de cada estágio pode ter se acumulado à medida que os estágios foram se aproximando do topo da torre de pré-aquecimento.

A Tabela 19 apresenta outros resultados da simulação do processo de clinquerização utilizando combustível fóssil, como emissões de CO₂, concentração molar do CO₂ no gás de exaustão da torre de pré-aquecimento, temperatura e vazão mássica do clínquer após

resfriamento, do gás de exaustão do resfriador, do gás de exaustão da torre de pré-aquecimento, do gás do forno, da entrada do forno, da saída do calcinador, do ar secundário e do ar terciário.

Tabela 19 – Validação do modelo do processo convencional de clínquerização utilizando combustível fóssil

Variáveis de saída	Simulação ¹	Referência ²	Erro relativo [%] ¹
Emissões de CO ₂ [kg/s]	27,41	28,21	2,84
Emissões de CO ₂ [kgCO ₂ /tonClínquer]	810,9	863,1	6,05
Temperatura do clínquer após resfriamento (COLD-CK) [°C]	115,7	114,9	0,70
Vazão mássica de clínquer (COLD-CK) [kg/s]	33,8	32,7	3,36
Temperatura do gás de exaustão do resfriador (EXH-AIR) [°C]	247,0	284,9	13,30
Vazão mássica de gás de exaustão do resfriador (EXH-AIR) [kg/s]	39,9	39,9	0,00
Temperatura do gás de exaustão da torre de pré-aquecimento (EXHAUST) [°C]	341,8	312,5	9,38
Vazão mássica de gás de exaustão da torre de pré-aquecimento (EXHAUST) [kg/s]	67,9	65,9	3,03
Concentração molar de CO ₂ (EXHAUST) [%]	31,5	31,9	1,25
Temperatura do gás do forno (KILN-GAS) [°C]	1094,2	1078,5	1,46
Vazão mássica de gás do forno (KILN-GAS) [kg/s]	18,6	17,1	8,77
Temperatura da entrada do forno (MEAL) [°C]	864,2	852,0	1,43
Vazão mássica da entrada do forno (MEAL) [kg/s]	35,0	38,3	8,62
Temperatura da saída do calcinador (PRODUCTC) [°C]	865,2	852,0	1,55
Vazão mássica da saída do calcinador (PRODUCTC) [kg/s]	111,1	114,2	2,71
Temperatura do ar secundário (SEC-AIR) [°C]	971,7	1137,0	14,54
Vazão mássica de ar secundário (SEC-AIR) [kg/s]	12,6	10,8	16,67
Temperatura do ar terciário (TER-AIR) [°C]	971,7	1049,8	7,44
Vazão mássica de ar terciário (TER-AIR) [kg/s]	26,8	26,2	2,29

Fonte: ¹ Calculado pela autora, ² Campanari *et al.* (2016).

A temperatura do gás de exaustão do resfriador, a temperatura do ar secundário e a vazão de ar secundário apresentaram erros relativos de 13,30%, 14,54% e 16,67%, respectivamente. Esses erros podem estar relacionados ao fato de que um separador SPLIT foi utilizado para separar as correntes de ar secundário e ar terciário no modelo do resfriador. As correntes de

saída do separador SPLIT possuem a mesma temperatura, no entanto, na prática, é esperada uma diferença de temperatura entre essas correntes. Logo, a temperatura do ar secundário pode ter influenciado a vazão do ar secundário, assim como a temperatura do gás de exaustão do resfriador, e por essa razão foram obtidos erros relativos elevados. Entretanto, esses erros não apresentam alto impacto na avaliação, pois na prática podem ocorrer oscilações no processo fazendo com que existam flutuações nas medições. Além disso, essas variáveis não são as mais relevantes do processo e variáveis de saída mais significativas como emissões de CO₂, temperatura do gás do forno e temperatura na saída do calcinador se aproximaram bastante dos valores obtidos na literatura.

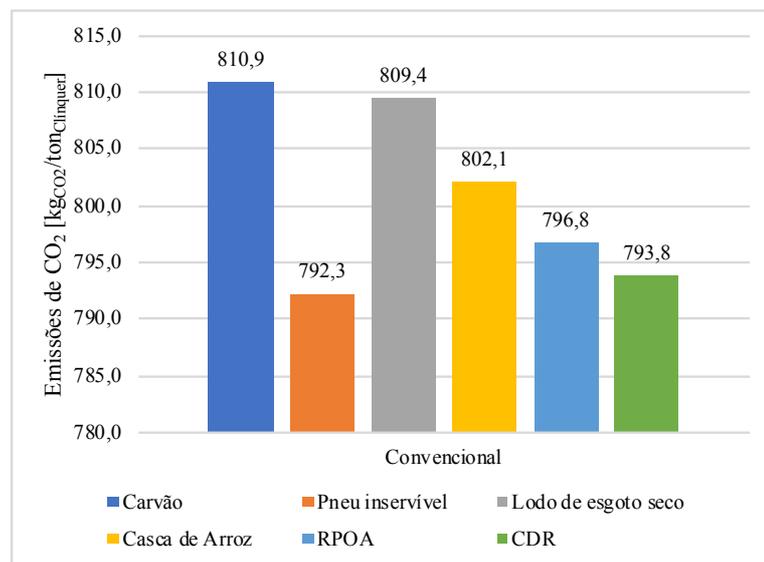
Para as variáveis de maior importância nesse estudo, o erro relativo calculado foi pequeno. As emissões de CO₂ em quilograma de CO₂ por segundo apresentou erro relativo de 2,84%. Já o erro relativo das emissões de CO₂ em quilograma de CO₂ por tonelada de clínquer foi de 6,05% quando comparado à Campanari *et al.* (2016). No entanto, essas pequenas variações estão de acordo com o previsto. Para as simulações realizadas, o valor encontrado para as emissões de CO₂ foi de 810,9 kg de CO₂/tonelada de clínquer. Segundo Zhu (2000), as emissões de CO₂ pela indústria de cimento variam entre 732 e 758 kg de CO₂/tonelada de clínquer. De acordo com Worrel *et al.* (2001), para cada tonelada de clínquer, são emitidos 883 kg de CO₂. Conforme CSI (2015), são emitidos 843 kg de CO₂/tonelada de clínquer, enquanto por Campanari *et al.* (2016), para cada tonelada de clínquer são emitidos 863,1 kg de CO₂.

Diante dos resultados obtidos, pode-se verificar que o modelo desenvolvido para a simulação do processo de clínquerização utilizando combustível fóssil comportou-se bem quando comparado à Mastorakos *et al.* (1999) e Campanari *et al.* (2016). O modelo foi capaz de representar de maneira satisfatória a variável de maior interesse neste estudo, as emissões de CO₂, além das outras variáveis do processo presentes na Tabela 19.

4.1.2. Simulação computacional do processo convencional de clinquerização utilizando combustível fóssil e combustíveis alternativos

As emissões de CO₂, objeto de estudo deste trabalho, foram analisadas para o processo convencional de clinquerização utilizando combustível fóssil e combustíveis alternativos, sendo apresentadas na Figura 27.

Figura 27 – Emissões de CO₂ do processo convencional de clinquerização utilizando combustível fóssil e combustíveis alternativos



RPOA – Resíduos de Produtos de Origem Animal

CDR – Combustível Derivado de Resíduos Sólidos Urbano

Fonte: Elaborado pela autora.

A variação observada entre as emissões de CO₂ para cada um dos combustíveis analisados se justificam pelas diferenças de composição de cada mistura combustível e pela forma como os cálculos foram conduzidos na simulação. Mais especificamente, os cálculos termodinâmicos correspondentes à combustão foram realizados em um reator RGIBBS, cujas subrotinas de cálculos se baseiam na minimização da energia de Gibbs total do sistema. Para uma dada pressão e temperatura, a energia de Gibbs total de um sistema é função da sua composição e das energias de Gibbs padrão de cada espécie reagente submetidos àquelas mesmas condições de temperatura e pressão (DENBIGH, 1981). Estas últimas, por sua vez, são características de cada espécie considerada. Logo, o ponto de mínimo encontrado pela subrotina do reator RGIBBS será função tanto dos combustíveis considerados quanto da proporção entre

os reagentes. Dessa forma, a variação observada entre as emissões calculadas representa o efeito cumulativo entre as diferentes composições e diferentes espécies. Para os cenários analisados, após considerados todos os efeitos mencionados, observa-se, pela Figura 27, que entre os três combustíveis com maior taxa de substituição, ou seja, pneu inservível, resíduos de produtos de origem animal (RPOA) e combustível derivado de resíduos sólidos urbano (CDR), que o pneu inservível foi o combustível que apresentou a maior redução das emissões de CO₂.

Para a taxa de substituição de carvão por pneu inservível utilizada durante as análises, houve uma redução das emissões de CO₂ de 2,3%, que representa uma redução de 17.800 toneladas de CO₂ por ano, considerando que a indústria de cimento processa 2.900 t_{clínquer}/d e opera 330 dias por ano. Nas análises realizadas constatou-se que para cada quilograma de carvão substituído é possível reduzir emissões de CO₂ em 0,61 quilograma. Resultado semelhante foi reportado por Murray e Prince (2008), ao utilizar pneu inservível é possível reduzir as emissões de CO₂ em 0,83 kg_{CO2}/kg_{carvão substituído}. Para resíduos de produtos de origem animal (RPOA) a redução foi de 1,7%, representando uma redução de 13.500 toneladas de CO₂ por ano. Para combustível derivado de resíduos sólidos urbano (CDR), a redução foi 16.400 toneladas de CO₂ por ano. De acordo com Murray e Prince (2008), a substituição de combustível fóssil por combustível renovável não proporciona redução das emissões de CO₂. Pela avaliação realizada, verificou-se que a redução é realmente pequena, atingindo apenas 0,08 kg_{CO2}/kg_{carvão substituído}. A redução das emissões de CO₂ ao substituir carvão isoladamente por um combustível alternativo pode parecer pouco expressiva. No entanto, mediante uma mistura de combustíveis alternativos, empresas já declararam ter sido possível substituir até 100% de combustível fóssil (RAHMAN *et al.*, 2015b). Além de contribuir para a redução das emissões de CO₂, o uso de combustíveis alternativos possui outras vantagens ambientais, contribui para o gerenciamento de resíduos e preserva as fontes de energia não renováveis (RAHMAN *et al.*, 2015b). Dessa forma, mais estudos devem ser realizados com o objetivo de definir uma mistura ideal de combustíveis alternativos para substituição dos combustíveis fósseis.

Os principais resultados das simulações do processo convencional de clínquerização utilizando combustível fóssil e combustíveis alternativos são apresentados na Tabela 20. No Apêndice B, na Tabela B-1 são apresentados resultados de outras variáveis de saída do processo convencional de clínquerização.

Tabela 20 – Resultados das simulações do processo convencional de clínquerização utilizando combustível fóssil e combustíveis alternativos

Variáveis de saída	Combustível					
	Carvão	Pneu inservível	Lodo de esgoto seco	Casca de arroz	RPOA*	CDR**
Temperatura do clínquer (CLINKER) [°C]	1466,4	1460,7	1460,3	1457,9	1441,7	1455,7
Temperatura do gás de exaustão da torre de pré-aquecimento (EXHAUST) [°C]	341,8	333,5	340,0	332,5	340,3	328,8
Temperatura do gás do forno (KILN-GAS) [°C]	1094,2	1084,5	1085,3	1070,3	1079,2	1064,4
Temperatura na saída do calcinador (PRODUCTC) [°C]	865,2	866,5	857,4	841,9	845,5	833,8
Vazão mássica ar secundário (SEC-AIR) [kg/s]	12,6	11,1	12,6	12,6	12,9	12,6
Vazão mássica ar terciário (TER-AIR) [kg/s]	26,8	26,8	26,7	25,2	26,8	25,2
Vazão mássica ar secundário + ar terciário (R2) [kg/s]	39,4	37,9	39,3	37,8	39,7	37,8

* RPOA – Resíduos de Produtos de Origem Animal

** CDR – Combustível Derivado de Resíduos Sólidos Urbano

Fonte: Elaborado pela autora.

Em todas as simulações envolvendo combustíveis alternativos, a temperatura do clínquer na saída do forno foi próxima a 1450 °C, no entanto elas foram inferiores à temperatura do cenário utilizando apenas combustível fóssil (carvão). As temperaturas em outros pontos do processo, como do gás de exaustão da torre de pré-aquecimento, do gás do forno, na saída do calcinador, apresentaram o mesmo comportamento, aproximando-se bastante à temperatura do cenário utilizando apenas combustível fóssil (carvão).

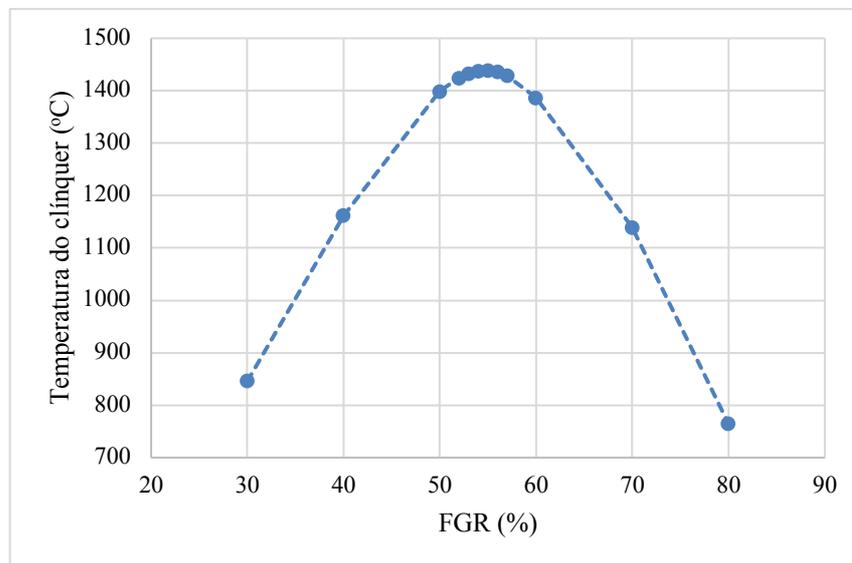
A vazão mássica de ar secundário + ar terciário (R2) para o cenário em que parte do combustível fóssil foi substituída por resíduos de produtos de origem animal (RPOA) foi superior ao cenário em que foi utilizado apenas combustível fóssil (carvão). Para outros cenários em que foi utilizado pneu inservível, lodo de esgoto seco, casca de arroz e combustível derivado de resíduos sólidos urbano (CDR), a vazão mássica de ar secundário + ar terciário (R2) foi inferior.

De maneira geral, para os cenários e as variáveis analisadas, a substituição de parte do combustível fóssil por combustíveis alternativos se mostrou satisfatória, houve redução das emissões de CO₂, destacando-se o pneu inservível, enquanto outras variáveis do processo se mantiveram bem próximos ao processo utilizando apenas combustível fóssil (carvão). Assim, isso enfatiza a importância ambiental do uso de combustíveis alternativos pela indústria de cimento.

4.2. Simulação computacional do processo de clínquerização com captura de CO₂ por meio da *oxy-fuel combustion* completa

A taxa de recirculação do gás de exaustão (*Flue Gas Recirculation* – FGR) em função da temperatura do clínquer na saída do forno para o processo de clínquerização com captura de CO₂ por meio da *oxy-fuel combustion* utilizando combustível fóssil é apresentada na Figura 28.

Figura 28 – Taxa de recirculação do gás de exaustão (*Flue Gas Recirculation* – FGR) em função da temperatura do clínquer na saída do forno para o processo de clínquerização com captura de CO₂ por meio da *oxy-fuel combustion* utilizando combustível fóssil



Fonte: Elaborado pela autora.

A temperatura do clínquer é um parâmetro para avaliação da FGR mais adequada para o processo *oxy-fuel combustion*, uma vez que temperaturas muito elevadas ou muito baixas podem comprometer a qualidade do principal componente do cimento. Logo, a FGR é uma das variáveis mais importantes do processo de captura de CO₂ por meio da *oxy-fuel combustion*.

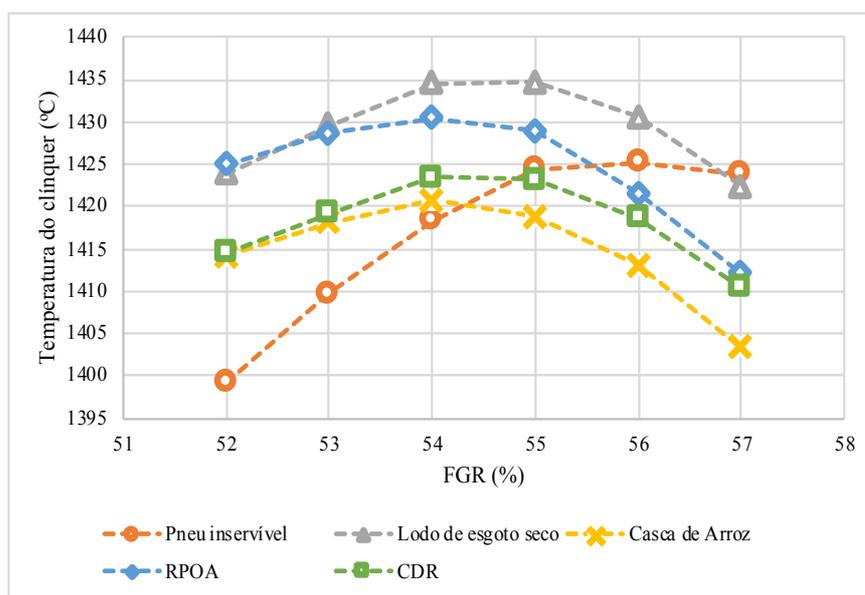
Para a FGR de 30%, a vazão do gás de recirculação do processo é pequena, o que proporciona altas temperaturas ao ar secundário e terciário. No entanto, a vazão de gás não é suficiente para que ocorra a troca de calor entre a fase sólida e a fase gasosa. Dessa maneira, o clínquer formado possui baixa temperatura, 846,5 °C, e não atinge as características necessárias para a produção de cimento. O C_3S , componente do cimento em maior concentração, só é formado em temperaturas superiores a 1330 °C (BHATTY *et al.*, 2004).

Para a FGR de 80%, a vazão de gás de recirculação do processo é elevada, de modo que a temperatura do ar secundário e ar terciário são mais baixas. Apesar da vazão de gás também ser alta não há energia suficiente para a troca de calor entre a fase gasosa e a sólida dentro do forno. Logo, o clínquer formado também possui baixa temperatura, 764,4 °C.

Já para a FGR de 55%, as temperaturas obtidas foram as mais semelhantes às encontradas no processo convencional. O clínquer atingiu a maior temperatura para o cenário em que a FGR foi de 55%, 1438,2 °C, indicando que essa é taxa de recirculação mais adequada para o processo de captura de CO_2 por meio da *oxy-fuel combustion*. Segundo Gimenez *et al.* (2014), a utilização de uma mistura de O_2 e CO_2 para a combustão proporciona um aumento de temperatura na saída do calcinador de 60 a 70 °C. Tal fato foi comprovado por meio dos cálculos realizados. Para a FGR de 55%, a temperatura na saída do calcinador aumentou de 865,2 °C para 932,1 °C, representando um aumento de aproximadamente 67 °C. A FGR obtida por meio das simulações realizadas está de acordo com dados apresentado por IEAGHG (2013), nos quais a FGR variou entre 52 e 56%. Quando comparado a dados reportados por Granados *et al.* (2014), o mesmo comportamento não foi apresentado. Granados *et al.* (2014) calcularam que a FGR ideal para o processo *oxy-fuel combustion* é 72%. No entanto, as temperaturas dos gases utilizados para combustão foram diferentes. Dessa maneira, pode-se concluir que as temperaturas dos gases utilizados para combustão é uma variável importante para determinar a FGR mais adequada para o processo *oxy-fuel combustion*.

A Figura 29 apresenta a taxa de recirculação do gás de exaustão (*Flue Gas Recirculation* – FGR) em função da temperatura do clínquer na saída do forno para o processo de clinquerização com captura de CO_2 por meio da *oxy-fuel combustion* utilizando combustível fóssil e combustíveis alternativos.

Figura 29 – Taxa de recirculação do gás de exaustão (*Flue Gas Recirculation* – FGR) em função da temperatura do clínquer na saída do forno para o processo de clínquerização com captura de CO₂ por meio da *oxy-fuel combustion* utilizando combustível fóssil e combustíveis alternativos



RPOA – Resíduos de Produtos de Origem Animal

CDR – Combustível Derivado de Resíduos Sólidos Urbano

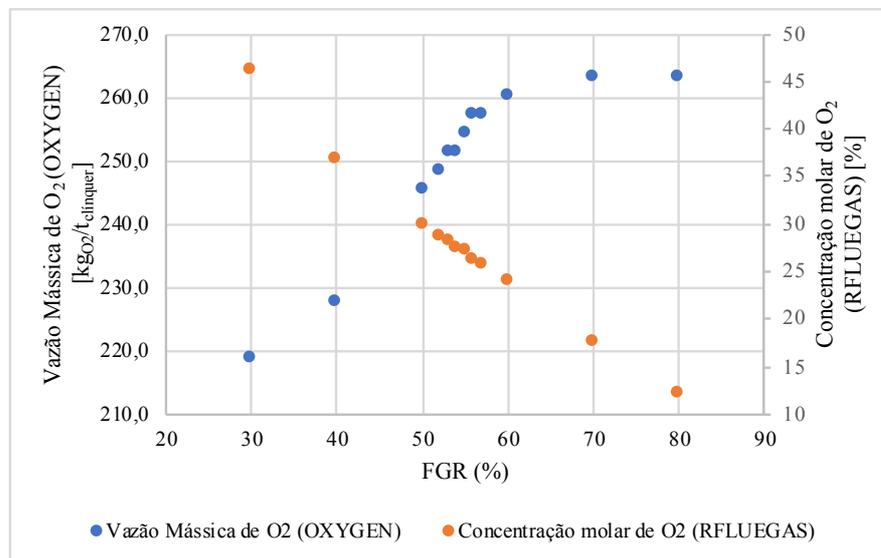
Fonte: Elaborado pela autora.

As taxas de recirculação do gás de exaustão para os combustíveis alternativos avaliados variaram entre 54 e 56%. Para o pneu inservível a FGR foi de 56%. Já para o lodo de esgoto seco, casca de arroz, produtos de origem animal (RPOA) e resíduos sólidos urbano (CDR) a FGR foi de 54%. Dessa maneira, o uso de combustíveis alternativos não causou impactos significativos na FGR.

A variação observada entre as FGR para cada um dos combustíveis analisados se justifica pelas diferenças de composição de cada mistura combustível e pelo fato dos cálculos termodinâmicos correspondentes à combustão terem sido realizados em um reator RGIBBS. Dessa forma, a variação observada entre as FGR calculadas representa o efeito cumulativo entre as diferentes composições e diferentes espécies dos combustíveis.

Foi avaliada a vazão mássica e a concentração molar de O₂ para diferentes taxas de recirculação do gás de exaustão (*Flue Gas Recirculation* – FGR) do processo de clínquerização com captura de CO₂ por meio da *oxy-fuel combustion* utilizando combustível fóssil. Os resultados são apresentados na Figura 30.

Figura 30 – Vazão mássica e concentração molar de O₂ para diferentes taxas de recirculação do gás de exaustão (*Flue Gas Recirculation* – FGR) do processo de clínquerização com captura de CO₂ por meio da *oxy-fuel combustion* utilizando combustível fóssil

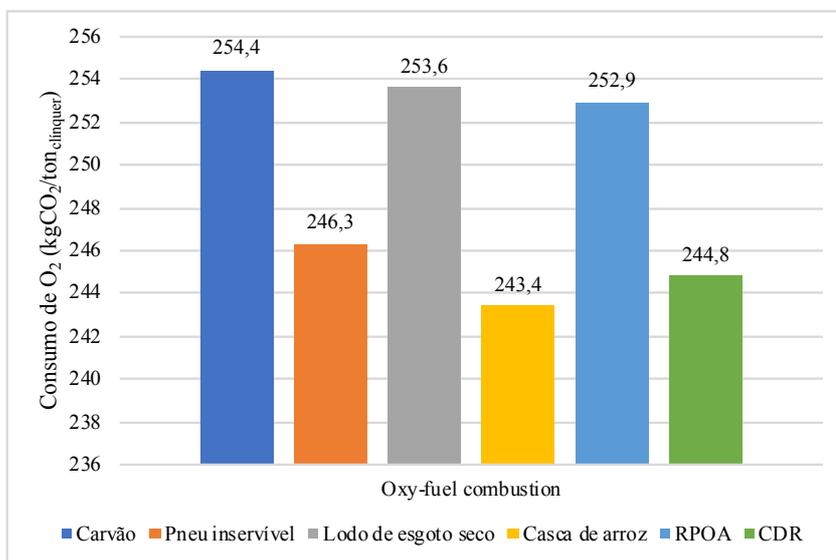


Fonte: Elaborado pela autora.

Para a FGR mais adequada para o processo de clínquerização com captura de CO₂ por meio da *oxy-fuel combustion* utilizando combustível fóssil, 55%, a vazão mássica de O₂ foi de 254,4 kgO₂/t_{clínquer} e a concentração molar de O₂ no gás utilizado para a combustão (RFLUEGAS) foi de 27,3%.

O consumo de O₂ para a taxa de recirculação do gás de exaustão (*Flue Gas Recirculation* – FGR) mais adequada do processo de clínquerização com captura de CO₂ por meio da *oxy-fuel combustion* utilizando combustível fóssil e combustível alternativo são apresentadas na Figura 31.

Figura 31 – Consumo de O₂ para a taxa de recirculação do gás de exaustão (*Flue Gas Recirculation* – FGR) mais adequada do processo de clinquerização com captura de CO₂ por meio da *oxy-fuel combustion* utilizando combustível fóssil e combustível alternativo



RPOA – Resíduos de Produtos de Origem Animal

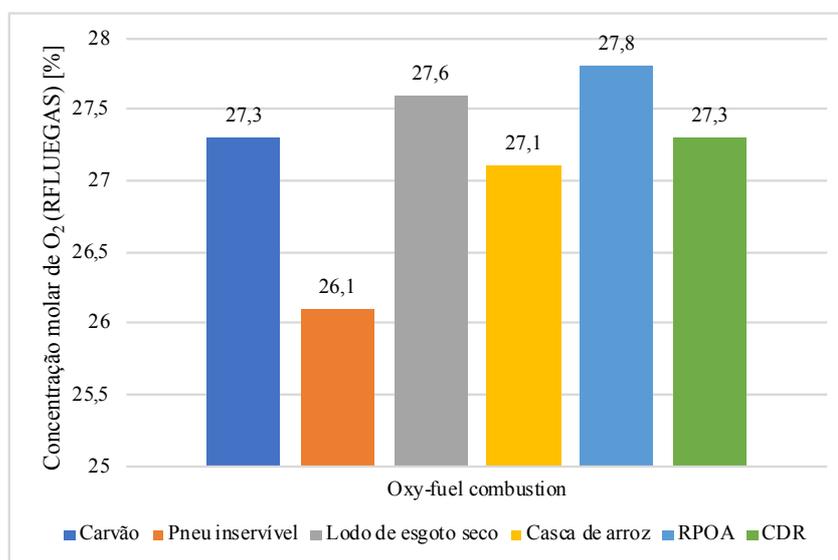
CDR – Combustível Derivado de Resíduos Sólidos Urbano

Fonte: Elaborado pela autora.

Ao utilizar combustíveis alternativos, houve redução do consumo de O₂. Para o caso em que usou apenas carvão, o consumo de O₂ foi de 254,4 kgO₂/ton_{clinquer}. Para o caso em que usou-se casca de arroz, o consumo foi de 243,4 kgO₂/ton_{clinquer}, representando uma redução de 4% quando comparado com o carvão. Utilizar combustíveis alternativos pode ser uma maneira de reduzir os custos associados à tecnologia de captura de CO₂ *oxy-fuel combustion*, visto que o O₂ é a matéria-prima mais importante do processo e a sua produção ainda possui custos elevados. De acordo com Carrasco-Maldonado *et al.* (2016), o consumo de O₂ pelo processo de clinquerização com captura de CO₂ por meio da *oxy-fuel combustion* varia entre 250 e 350 kgO₂/ton_{clinquer}, confirmando assim, os consumos obtidos por meio das simulações realizadas.

A Figura 32 apresenta a concentração molar de O₂ para a taxa de recirculação do gás de exaustão (*Flue Gas Recirculation* – FGR) mais adequada do processo de clinquerização com captura de CO₂ por meio da *oxy-fuel combustion* utilizando combustível fóssil e combustível alternativo.

Figura 32 – Concentração molar de O₂ para a taxa de recirculação do gás de exaustão (*Flue Gas Recirculation* – FGR) mais adequada do processo de clinquerização com captura de CO₂ por meio da *oxy-fuel combustion* utilizando combustível fóssil e combustível alternativo



RPOA – Resíduos de Produtos de Origem Animal

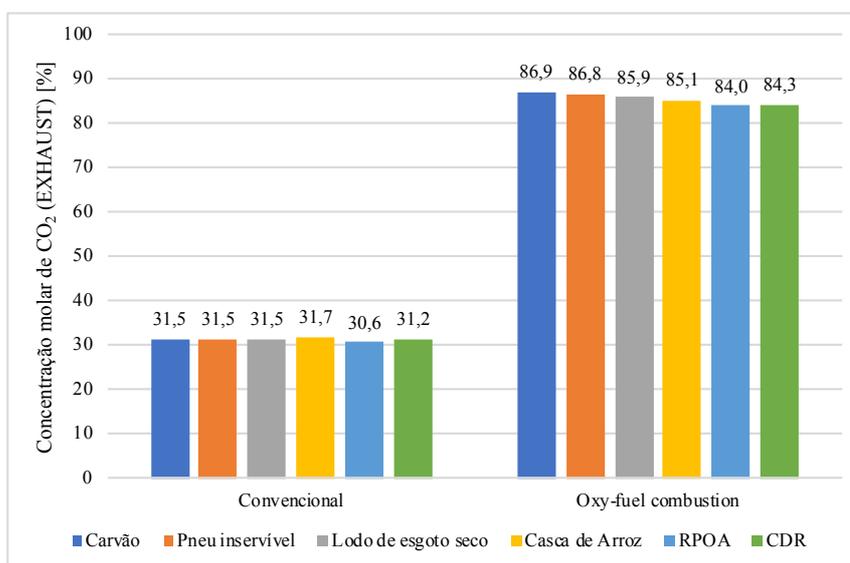
CDR – Combustível Derivado de Resíduos Sólidos Urbano

Fonte: Elaborado pela autora.

A concentração molar de O₂ no gás de recirculação para os diferentes combustíveis variou entre 26,1% e 27,8%. No processo em que foram utilizados resíduos de produtos de origem animal (RPOA) foi o que apresentou maior concentração molar de O₂, enquanto o processo que utilizou pneu inservível foi o que apresentou menor concentração molar de O₂.

As concentrações molares de CO₂ para o processo convencional de clinquerização e para taxa de recirculação do gás de exaustão (*Flue Gas Recirculation* – FGR) mais adequada do processo de clinquerização com captura de CO₂ por meio da *oxy-fuel combustion* utilizando combustível fóssil e combustível alternativo são apresentadas na Figura 33.

Figura 33 – Concentração molar de CO₂ para o processo convencional de clinquerização e para taxa de recirculação do gás de exaustão (*Flue Gas Recirculation* – FGR) mais adequada do processo de clinquerização com captura de CO₂ por meio da *oxy-fuel combustion* utilizando combustível fóssil e combustível alternativo



RPOA – Resíduos de Produtos de Origem Animal

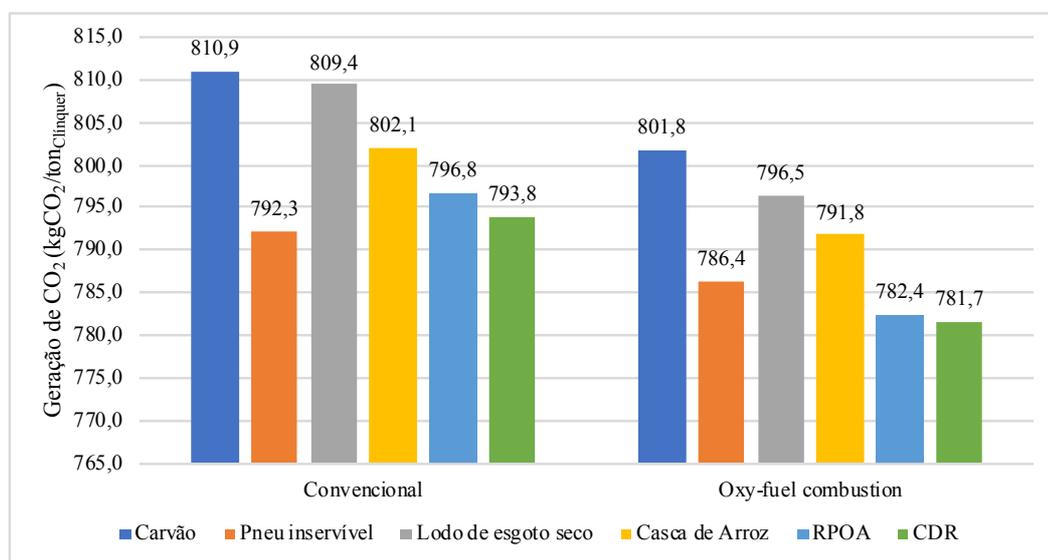
CDR – Combustível Derivado de Resíduos Sólidos Urbano

Fonte: Elaborado pela autora.

A concentração de CO₂ no gás de exaustão da torre de pré-aquecimento aumentou de aproximadamente 31% nos processos convencionais de clinquerização para aproximadamente 84-87% nos processos de clinquerização com captura de CO₂ por meio da *oxy-fuel combustion*. Resultado semelhante foi relatado por Hökfors *et al.* (2015), no qual a concentração de CO₂ aumentou de 33% no processo convencional de clinquerização utilizando combustível fóssil para 76% no processo de clinquerização com captura de CO₂ por meio da *oxy-fuel combustion* utilizando combustível fóssil. A exclusão de N₂ do processo faz com que a concentração de CO₂ no gás de exaustão do processo aumente e que este seja constituído principalmente por CO₂ e H₂O.

A Figura 34 apresenta as emissões CO₂ para o processo convencional de clinquerização e para taxa de recirculação do gás de exaustão (*Flue Gas Recirculation* – FGR) mais adequada do processo de clinquerização com captura de CO₂ por meio da *oxy-fuel combustion* utilizando combustível fóssil e combustível alternativo.

Figura 34 – Emissões CO₂ para o processo convencional de clínquerização e para taxa de recirculação do gás de exaustão (*Flue Gas Recirculation* – FGR) mais adequada do processo de clínquerização com captura de CO₂ por meio da *oxy-fuel combustion* utilizando combustível fóssil e combustível alternativo



RPOA – Resíduos de Produtos de Origem Animal

CDR – Combustível Derivado de Resíduos Sólidos Urbano

Fonte: Elaborado pela autora.

A tecnologia *oxy-fuel combustion*, além de possibilitar a captura, armazenamento e utilização de CO₂ reduzindo as emissões, gerou uma quantidade inferior de CO₂ comparada ao processo convencional de clínquerização. Para o caso em que foi utilizado apenas carvão, a redução na geração de CO₂ foi 8709 toneladas de CO₂ por ano, considerando que a indústria de cimento produz 2900 toneladas de clínquer por dia e opera 330 dias por ano. Quando parte do carvão foi substituído por pneu inservível, a redução foi de 5646 toneladas de CO₂ por ano. Por lodo de esgoto seco, a redução foi de 12345 toneladas de CO₂ por ano. Por casca de arroz, a redução foi de 9857 toneladas de CO₂ por ano. Por resíduos de produtos de origem animal (RPOA), a redução foi de 13781 toneladas de CO₂ por ano e por combustível derivado de resíduos sólidos urbano (CDR) a redução foi 11579,7 de toneladas de CO₂ por ano. Vale ressaltar que essa redução é apenas para a geração de CO₂. Após capturado, armazenado e utilizado, a redução das emissões de CO₂ por meio da *oxy-fuel combustion* pode ser superior a 90% (CARRASCO-MALDONADO *et al.*, 2016).

Da mesma forma que no processo convencional de clínquerização, no processo de clínquerização com captura de CO₂ por meio da *oxy-fuel combustion*, a variação observada nas

gerações de CO₂ calculadas para o combustível fóssil e para os combustíveis alternativos representa o efeito cumulativo entre as diferentes composições e diferentes espécies dos combustíveis. Para os cenários em que foram comparadas as gerações de CO₂ do processo *oxy-fuel combustion*, observa-se pela Figura 34, que o combustível que menos gerou CO₂ foi combustível derivado de resíduos sólidos urbano (CDR). Quando comparado com o processo utilizando apenas carvão, obteve-se uma redução na geração de CO₂ de 19236 toneladas de CO₂ por ano. O processo usando apenas carvão gerou 801,8 kg_{CO2}/ton_{clinker}, enquanto o processo utilizando combustível derivado de resíduos sólidos urbano (CDR) gerou 781,7 kg_{CO2}/ton_{clinker}.

No Apêndice B, nas Tabelas B-2 a B-6, são apresentados resultados de outras variáveis de saída do processo de clinquerização com captura de CO₂ por meio da *oxy-fuel combustion*.

4.3. Simulação computacional do processo de clinquerização com captura, armazenamento e utilização de CO₂ por meio da integração das tecnologias *oxy-fuel combustion* e *power-to-gas*

Inicialmente, antes de realizar a integração das tecnologias *oxy-fuel combustion* e *power-to-gas*, o modelo desenvolvido para o processo de metanação foi validado por meio de dados apresentados por Bailera *et al.*, 2017b, conforme apresentado na Tabela 21. Resultados de outras variáveis de saída utilizadas para validação do processo de metanação são apresentados no Apêndice B, na Tabela B-8.

Tabela 21 – Validação do modelo do processo de metanação

	Temperatura [°C]	Pressão [bar]	Vazão [Nm ³ /h]*	CO ₂	H ₂	CH ₄ [% molar]	H ₂ O	CO	O ₂
Saída 1º reator (M14) – Simulação ¹	590,3	29,1	69150,5	4,6	20,3	23,9	50,6	0,6	0,0
Saída 1º reator – Referência ²	592,1	29,1	69143,3	4,5	20,0	24,0	50,8	0,7	0,0
Erro relativo [%] ¹	0,3	0,0	0,0	2,2	1,5	0,4	0,4	14,3	-
Saída 2º reator (M19) – Simulação ¹	425,2	28,2	17623,5	1,7	6,7	29,7	61,8	0,0	0,0
Saída 2º reator – Referência ²	421,9	28,2	17579,7	1,6	6,3	29,9	62,2	0,0	0,0
Erro relativo [%] ¹	0,8	0,0	0,2	6,2	6,3	0,7	0,6	-	-
Saída 3º reator (M23) – Simulação ¹	375,4	26,8	6932,2	0,6	3,6	76,2	19,6	0,0	0,0
Saída 3º reator – Referência ²	366,3	26,8	7090,9	0,7	2,9	77,3	19,1	0,0	0,0
Erro relativo [%] ¹	2,5	0,0	2,2	14,3	24,1	1,4	2,6	-	-
Gás natural sintético (SNG) – Simulação ¹	40,0	26,4	5500,9	0,7	4,5	94,6	0,3	0,0	0,0
Gás natural sintético (SNG) – Referência ²	40,0	26,3	5756,9	0,8	3,5	95,2	0,4	0,0	0,0
Erro relativo [%] ¹	0,0	0,4	4,4	12,5	28,6	0,6	25,0	-	-

* Nm³/h - 1 atm e 0 °CFonte: ¹ Calculado pela autora, ² Bailera *et.al.* (2017b).

Erros relativos superiores à 10% foram encontrados para a composição molar do SNG para os componentes CO₂, H₂, H₂O, CO. No entanto, esses componentes estão presentes em menor concentração e apenas uma casa decimal foi utilizada para apresentar o resultado. Logo, uma pequena variação na concentração proporcionou um erro relativo considerável. No entanto, para o componente em maior concentração, o CH₄, o erro relativo foi de apenas 0,6%. Para outras variáveis de saída, como temperatura, pressão e vazão, o modelo desenvolvido apresentou bons resultados quando comparados à Bailera *et.al.* (2017b). Apesar dos desvios apresentados, o modelo desenvolvido representou bem os dados de Bailera *et.al.* (2017b) e foi, portanto, utilizado para simular o processo de clinquerização com captura, armazenamento e utilização de CO₂ por meio da integração das tecnologias *oxy-fuel combustion* e *power-to-gas*.

Os resultados das simulações do processo de clínquerização integrando as tecnologias *oxy-fuel combustion* e *power-to-gas*, para a FGR de 55%, são apresentados na Tabela 22.

Tabela 22 – Resultados das simulações processo de clínquerização integrando as tecnologias *oxy-fuel combustion* e *power-to-gas*

Variáveis de saída	CO ₂ direcionado para utilização						
	10%	20%	21,9%**	40%	60%	80%	100%
Temperatura (METHCO ₂) [°C]	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0
Vazão mássica (METHCO ₂) [kg/s]	2,9	5,7	6,3	11,5	17,2	23,0	28,7
Vazão mássica de CO ₂ (METHCO ₂) [kg/s]	2,7	5,4	5,9	10,7	16,2	21,6	27,0
Temperatura (E-WATER) [°C]	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0
Vazão mássica (E-WATER) [kg/s]	4,4	8,9	9,7	17,6	26,6	35,5	44,3
Vazão Molar (O ₂ -H ₂) [kmol/h]	1327,9	2655,8	2905,9	5271,9	7967,4	10623,4	13277,8
Vazão mássica de H ₂ (O ₂ -H ₂) [kg/s]	0,5	1,0	1,1	2,0	3,0	4,0	5,0
Vazão molar de H ₂ (O ₂ -H ₂) [Nm ³ /h]*	19829,3	39657,7	43392,6	78724,2	118975,3	158635,2	198272,7
Vazão mássica de O ₂ (O ₂ -H ₂) [kg/s]	3,9	7,9	8,6	15,6	23,6	31,5	39,3
Vazão mássica de O ₂ (O ₂ -H ₂) [kgO ₂ /t _{clínquer}]	115,4	233,7	254,4	461,5	698,2	932,0	1162,7
Potência elétrica requerida [MW]	85,3	170,5	186,6	338,5	511,6	682,1	852,6
Energia elétrica requerida [MWh/t _{clínquer}]	0,7	1,4	1,5	2,8	4,2	5,6	7,0
Vazão mássica de H ₂ O (C-WATER1) [kg/s]	2,0	4,0	4,3	7,9	11,9	15,8	19,8
Vazão mássica de H ₂ O (C-WATER2) [kg/s]	0,3	0,6	0,6	1,1	1,7	2,2	2,8
Temperatura (SNG) [°C]	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0
Vazão mássica (SNG) [kg/s]	1,0	2,1	2,3	4,1	6,2	8,3	10,3
Vazão mássica (SNG) [kg _{SNG} /t _{clínquer}]	29,6	62,1	68,0	121,3	183,4	245,6	304,7

* Nm³/h - 1 atm e 0 °C

** Porcentagem de CO₂ que ao ser utilizada permite a produção da quantidade exata de oxigênio requerida pelo processo de captura de CO₂ *oxy-fuel combustion*

Fonte: Elaborado pela autora.

Nas simulações, a porcentagem de CO₂ direcionada para utilização na tecnologia *power-to-gas* variou entre 10 e 100%. No cenário em que 10% de CO₂ foi direcionado para utilização, a energia elétrica requerida pela eletrólise foi de 0,7 MWh/t_{clínquer}, a vazão de SNG produzido

foi de $29,6 \text{ kg}_{\text{SNG}}/\text{t}_{\text{clínquer}}$ e a vazão mássica de O_2 produzido foi de $115,4 \text{ kg}_{\text{O}_2}/\text{t}_{\text{clínquer}}$. Para o cenário em que 21,9% do CO_2 foi direcionado para utilização, a energia elétrica requerida pela eletrólise foi de $1,5 \text{ MWh}/\text{t}_{\text{clínquer}}$, a vazão de SNG produzido foi de $68,0 \text{ kg}_{\text{SNG}}/\text{t}_{\text{clínquer}}$ e a vazão mássica de O_2 produzido foi de $254,4 \text{ kg}_{\text{O}_2}/\text{t}_{\text{clínquer}}$, exatamente a mesma a quantidade de O_2 requerida pelo processo de clínquerização por meio da *oxy-fuel combustion*. Para o cenário em que 100% de CO_2 direcionado para utilização, a potência elétrica requerida pela eletrólise foi de $7 \text{ MWh}/\text{t}_{\text{clínquer}}$, a vazão de SNG produzido foi de $304,7 \text{ kg}_{\text{SNG}}/\text{t}_{\text{clínquer}}$ e a vazão mássica de O_2 produzido foi de $1162,7 \text{ kg}_{\text{O}_2}/\text{t}_{\text{clínquer}}$.

Segundo Götz *et al.* (2016), a demanda de energia pela eletrólise em uma unidade de gaseificação de biomassa é de 59,5 MW, para processos industriais é de 600 MW e para uma termoelétrica é de 6000 MW. Para a unidade produtora de cimento avaliada, que produz $2900 \text{ t}_{\text{clínquer}}/\text{d}$, e para o cenário em que 100% do CO_2 capturado foi destinado para utilização por meio do *power-to-gas*, a potência elétrica requerida foi de 852,6 MW, aproximando-se ao valor estimado por Götz *et al.* (2016). Essa demanda de energia é equivalente a $7,0 \text{ MWh}/\text{t}_{\text{clínquer}}$ ou a $25560 \text{ kJ}/\text{kg}_{\text{clínquer}}$, e é aproximadamente oito vezes maior que a energia térmica requerida pelo forno de produção de clínquer. Caso toda a potencia elétrica requerida para a utilização de 100% do CO_2 capturado pela indústria de cimento não esteja disponível no sistema elétrico para armazenamento na forma de SNG, apenas uma fração do CO_2 pode ser destinado para utilização e o restante pode ser destinado para armazenamento, assim reduzindo a demanda de energia. Apesar do elevado consumo de energia, a produção de SNG e de O_2 foi mais elevada ao utilizar 100% do CO_2 capturado. Como a quantidade de O_2 produzida foi superior à vazão necessária para o processo *oxy-fuel combustion*, o excedente produzido poderia ser utilizado para outra finalidade, ou até mesmo comercializado.

Para o cenário em que foram utilizados apenas 10% do CO_2 capturado, a potência elétrica requerida pela eletrólise foi menor. No entanto, a produção de SNG e de O_2 também foi inferior. Nesse caso, um outro processo de produção de O_2 deveria ser associado ao *power-to-gas* a fim de produzir a vazão de O_2 necessária de para captura de CO_2 por meio da *oxy-fuel combustion*. Outros processos que poderiam ser utilizados para a produção de O_2 são destilação criogênica, adsorção e separação por membranas.

Para o cenário em que foi utilizado 100% de CO_2 , o consumo de água pela eletrólise foi de $44,3 \text{ kg}/\text{s}$ e foi gerado pelo processo de metanação $22,8 \text{ kg}/\text{s}$, que representa aproximadamente 51% da água consumida. O mesmo comportamento foi apresentado nos outros cenários analisados. O aumento dos custos e as crescentes restrições para captação de

água e lançamento de efluentes, legislações ambientais cada vez mais rigorosas, redução da disponibilidade e qualidade dos recursos hídricos e a expansão da consciência ambiental têm tornado o reúso de efluentes uma alternativa econômica e ambientalmente viável para as indústrias. O reúso reduz o consumo de água bruta no sistema e minimiza a quantidade de efluentes a serem tratados e lançados no ambiente, contribuindo para a redução dos custos operacionais e preservação ambiental (MIRRE, 2012). Dessa maneira, dependendo da disponibilidade e qualidade da água para o processo *power-to-gas*, uma opção seria realizar o reúso da água gerada pela metanação. Preliminarmente, observou-se que existe a oportunidade de realizar o reúso de água no processo *power-to-gas*, no entanto, análises mais profundas devem ser realizadas para comprovar a viabilidade técnica e econômica da operação.

A Tabela 23 apresenta a composição molar do gás produzido por meio da integração das tecnologias *oxy-fuel combustion* e *power-to-gas*.

Tabela 23 – Composição molar do SNG

Composição molar (SNG) [%]	
H ₂	3,2
CO ₂	3,6
H ₂ O	0,3
N ₂	0,3
CH ₄	92,6

Fonte: Elaborado pela autora.

Durante o processo de metanação, o gás apresentou 92,6% de CH₄ em sua composição molar, atendendo os padrões estabelecidos pela legislação brasileira em que a concentração molar de CH₄ no gás deve ser superior à 85%.

4.4. Resumo dos resultados dos processos de clinquerização simulados

A Tabela 24 apresenta um resumo dos processos de clinquerização simulados e os principais resultados relacionados às simulações realizadas.

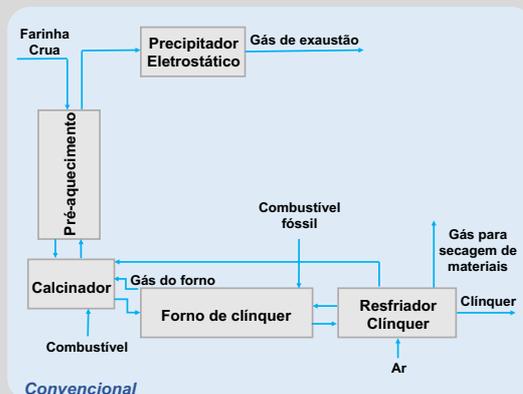
Tabela 24 – Processos de clínquerização simulados e principais resultados

(continua)

Processo de clínquerização

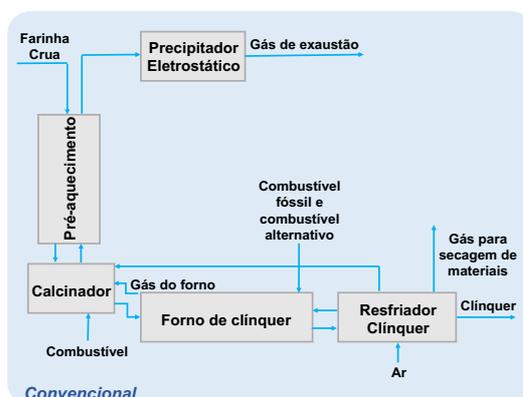
Resultados

Convencional utilizando combustível fóssil (1ª etapa)

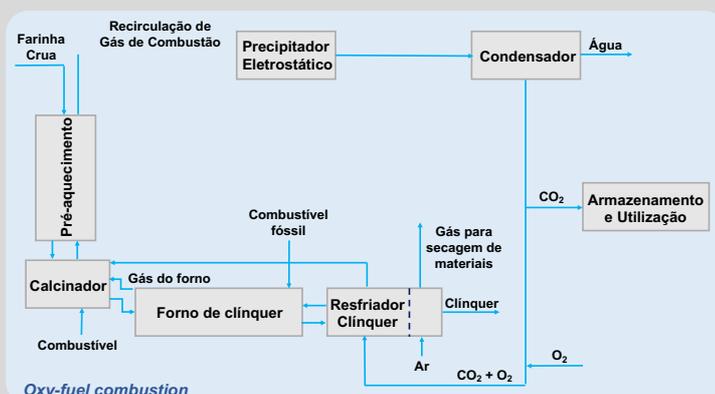


O modelo desenvolvido foi capaz de representar de maneira satisfatória a variável de maior interesse neste estudo, emissões de CO₂, além de outras variáveis do processo.

Convencional utilizando combustível fóssil e combustíveis alternativos (1ª etapa)



A substituição de parte do combustível fóssil por combustíveis alternativos se mostrou satisfatória, houve redução das emissões de CO₂ e outras variáveis do processo se mantiveram bem próximos ao processo utilizando apenas combustível fóssil (carvão).

Com captura de CO₂ por meio da *oxy-fuel combustion* utilizando combustível fóssil (2ª etapa)

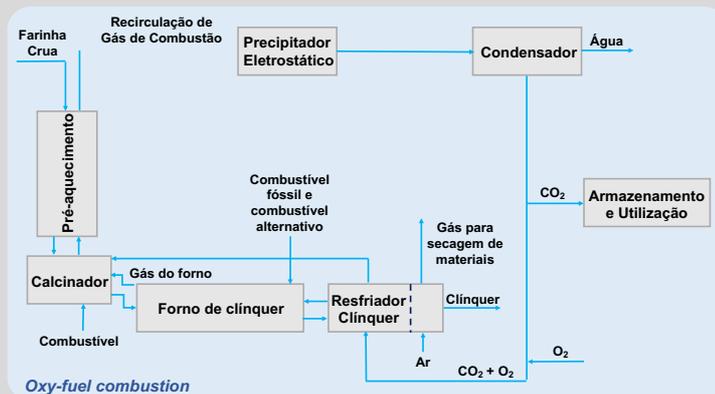
- A FGR adequada para o processo foi de 55%;
- Foram gerados 801,8 kgCO₂/ton_{clínquer};
- O consumo de O₂ foi de 254,4 kgO₂/ton_{clínquer};
- A concentração molar de CO₂ no gás de exaustão foi de 86,9%;
- A concentração de O₂ no gás que será utilizado para queima do combustível foi de 27,3%.

(conclusão)

Processo de clínquerização

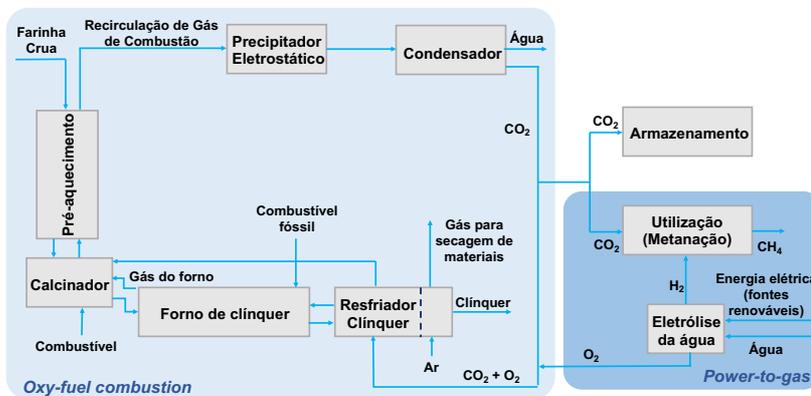
Resultados

Com captura de CO₂ por meio da *oxy-fuel combustion* utilizando combustível e combustíveis alternativos (2ª etapa)



- As FGR variaram entre 54 e 56%;
- Houve redução na geração de CO₂;
- Para os combustíveis analisados a geração de CO₂ variou entre 781,7 e 796,5 kgCO₂/ton_{clínquer};
- O consumo de O₂ variou entre 243,4 e 253,6 kgO₂/ton_{clínquer};
- A concentração molar de CO₂ no gás de exaustão variou entre 84,0 e 86,8%;
- A concentração de O₂ no gás que será utilizado para queima do combustível variou entre 26,1 e 27,8%.

Com captura, armazenamento e utilização de CO₂ por meio da integração das tecnologias *oxy-fuel combustion* e *power-to-gas* (3ª etapa)



- A demanda de energia elétrica pelo processo *power-to-gas* para o caso em que 100% do CO₂ foi destinado para utilização foi de 7,0 MWh/t_{clínquer}.
- Por meio da integração dos processos é possível produzir até 304,7 kgSNG/t_{clínquer} atendendo aos padrões requeridos pela legislação brasileira.

Fonte: Elaborado pela autora.

5. CONCLUSÃO

Tendo em vista os resultados obtidos nesse trabalho, conclui-se que o objetivo proposto de realizar uma avaliação da captura, utilização e armazenamento de CO₂ na indústria de cimento por meio da integração das tecnologias *oxy-fuel combustion* e *power-to-gas*, via simulação computacional, foi atingindo.

Apesar das simplificações realizadas, o modelo desenvolvido para o processo convencional de clínquerização utilizando combustível fóssil representou, com êxito, dados da literatura, principalmente no que diz respeito às emissões de CO₂. Logo, esse modelo foi utilizado como base para o desenvolvimento do modelo dos seguintes processos: (i) clínquerização convencional utilizando combustível fóssil e combustíveis alternativos, (ii) clínquerização com captura de carbono por meio da *oxy-fuel combustion* utilizando apenas combustível fóssil e utilizando combustível fóssil e combustíveis alternativos, (iii) clínquerização integrando as tecnologias *oxy-fuel combustion* e *power-to-gas*.

De forma geral, para os cenários e as variáveis analisadas, a substituição de parte do combustível fóssil por combustíveis alternativos se mostrou satisfatória, havendo redução das emissões de CO₂ tanto para o processo convencional quanto para o processo com captura de CO₂ por meio da *oxy-fuel combustion*. Dessa forma, o uso de combustíveis alternativos associado à tecnologia de captura de CO₂ pode contribuir para um incremento na mitigação das emissões de CO₂.

A utilização de combustíveis alternativos como substituinte do carvão não gerou diferenças significativas nos parâmetros operacionais do processo de captura de CO₂ por meio da *oxy-fuel combustion* na indústria de cimento. A FGR, a concentração de O₂ no gás de recirculação e a concentração de CO₂ no gás de exaustão da torre de pré-aquecimento para os diferentes combustíveis analisados se mantiveram com valores bem próximos. No entanto, ao utilizar combustíveis alternativos houve redução do consumo de O₂.

As avaliações realizadas mostraram que, apesar da alta demanda de energia elétrica, é possível empregar a tecnologia *power-to-gas* para a utilização do CO₂ capturado na indústria de cimento por meio da *oxy-fuel combustion*, uma vez que o SNG pode ser produzido de modo a atender aos padrões exigidos pela legislação brasileira. No entanto, existe a perspectiva de que, nas próximas décadas, o crescimento de fontes renováveis de energia, como eólica e solar contribua para a redução dos custos associados ao consumo de eletricidade. Apesar disso, mais

estudos devem ser realizados com o objetivo de analisar a viabilidade técnica e econômica dessa integração.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como trabalhos futuros sugere-se:

- Desenvolver um modelo matemático para o processo de clínquerização em que sejam consideradas as cinéticas das reações químicas e que considere os mecanismos de transferência de calor entre a fase sólida, a fase gasosa, a parede do forno, do calcinador, do ciclone, e o ambiente.
- Determinar uma mistura de combustíveis alternativos para substituir os combustíveis fósseis e proporcionar para maior redução das emissões de CO₂.
- Analisar o efeito do ar falso (N₂) sobre o processo de captura de CO₂ por meio da *oxy-fuel combustion*.
- Avaliar possíveis impactos da composição do gás de exaustão do processo de clínquerização com captura de CO₂ sobre o catalisador utilizado na durante a etapa de metanação.
- Analisar a possibilidade de reuso da água gerada no processo *power-to-gas*.
- Avaliar a viabilidade econômica da integração das tecnologias *oxy-fuel combustion* e *power-to-gas*.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABCP. **Panorama do Coprocessamento - Brasil 2016**. Associação Brasileira de Cimento Portland. 2016.

ABDUL-WAHAB, S. A.; AL-RAWAS, G. A.; ALI, S.; AL-DHAMRI, H. Impact of the addition of oil-based mud on carbon dioxide emissions in a cement plant. **Journal of Cleaner Production**, v. 112, p. 4214-4225, 2016. ISSN 0959-6526.

ADAMS, T. A. **Learn Aspen Plus in 24 hours**. McGraw-Hill Education, 2018. ISBN 9781260116458.

AL-MALAH, K. I. M. **Aspen Plus: Chemical Engineering Applications**. John Wiley & Sons, p. 1, 2016. ISBN 1119131235.

AL-MAMOORI, A.; KRISHNAMURTHY, A.; ROWNAGHI, A. A.; RAZEAI, F. Carbon capture and utilization update. **Energy Technology**, v. 5, p. 834-849, 2017. ISSN 2194-4296.

ALSOP, P. A.; CHEN, H.; TSENG, H. H. **Cement Plant Operations Handbook: For Dry Process Plants**. Tradeship Publications Ltd, 2007. ISBN 0952479729.

AMINU, M. D.; NABAVI, S. A.; ROCHELLE, C. A.; MANOVIC, V. A review of developments in carbon dioxide storage. **Applied Energy**, 2017. ISSN 0306-2619.

AMIRI, A.; VASEGHI, M. R. Waste heat recovery power generation systems for cement production process. **IEEE Transactions on Industry Applications**, v. 51, n. 1, p. 13-19, 2015. ISSN 0093-9994.

ARACHCHIGE, U. S. P. R.; KAWAN, D.; TOKHEIM, L.-A.; MELAAEN, M. C. Model Development for CO₂ capture in the cement industry. **International Journal of Modeling and Optimization**, v. 3, n. 6, p. 535, 2013. ISSN 2010-3697.

ARIYARATNE, W. K. H. **Alternative fuels in cement kilns – characterization and experiments**. 2009. (Dissertação de Mestrado). Faculty of Technology, Telemark University College.

ASADI, F. **Drying of Refuse-Derived Fuel (RDF)**. 2016. (Dissertação de Mestrado). Faculty of Technology, University College of Southeast Norway.

ASAMANY, E. A.; GIBSON, M. D.; PEGG, M. J. Evaluating the potential of waste plastics as fuel in cement kilns using bench-scale emissions analysis. **Fuel**, v. 193, p. 178-186, 2017. ISSN 0016-2361.

ASPENTECH. **Getting Started Modeling Processes with Solids**. Aspen Technology. 2013.

ASPENTECH. **Aspen Physical Property System - Physical Property Methods**. Aspen Technology. 2017a.

ASPENTECH. **Aspen Physical Property System - Physical Property Models**. Aspen Technology. 2017b.

ASPENTECH. **Aspen Plus V10 Help**. Bedford, MA, USA: Aspen Technology, 2017c.

ATSONIOS, K.; GRAMMELIS, P.; ANTIOHOS, S. K.; NIKOLOPOULOS, N.; KAKARAS, E. Integration of calcium looping technology in existing cement plant for CO₂ capture: process modeling and technical considerations. **Fuel**, v. 153, p. 210-223, 2015. ISSN 0016-2361.

BAILERA, M.; ESPATOLERO, S.; LISBONA, P.; ROMEO, L. M. Power to gas-electrochemical industry hybrid systems: A case study. **Applied Energy**, v. 202, p. 435-446, 2017a. ISSN 0306-2619.

BAILERA, M.; KEZIBRI, N.; ROMEO, L. M.; ESPATOLERO, S.; LISBONA, P.; BOUALLOU, C. Future applications of hydrogen production and CO₂ utilization for energy storage: Hybrid Power to Gas-Oxycombustion power plants. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 19, p. 13625-13632, 2017b. ISSN 0360-3199.

BAILERA, M.; LISBONA, P.; ROMEO, L. M. Power to gas-oxyfuel boiler hybrid systems. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, n. 32, p. 10168-10175, 2015. ISSN 0360-3199.

BAILERA, M.; LISBONA, P.; ROMEO, L. M.; ESPATOLERO, S. Power to Gas-biomass oxycombustion hybrid system: Energy integration and potential applications. **Applied Energy**, v. 167, p. 221-229, 2016. ISSN 0306-2619.

BAILERA, M.; LISBONA, P.; ROMEO, L. M.; ESPATOLERO, S. Power to gas projects review: lab, pilot and demo plants for storing renewable energy and CO₂. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 69, p. 292-312, 2017c. ISSN 1364-0321.

BALE, C. W.; CHARTRAND, P.; DEGTEROV, S. A.; ERIKSSON, G.; HACK, K.; MAHFOUD, R. B.; MELANÇON, J.; PELTON, A. D.; PETERSEN, S. FactSage

thermochemical software and databases. **Calphad**, v. 26, n. 2, p. 189-228, 2002. ISSN 0364-5916.

BENHELAL, E.; RAFIEL, A. Overview of Process Modeling Software: Utilizing Alternative Fuels in Cement Plant for Air Pollution Reduction. **Energy Science and Technology**, v. 4, n. 1, p. 10-18, 2012. ISSN 1923-8479.

BENNACEUR, K.; GIELEN, D.; KERR, T.; TAM, C. **CO₂ capture and storage: a key carbon abatement option**. Paris, France: OECD/IEA, 2008. ISBN 978-92-64-04140-0.

BHATTY, J. I.; MILLER, F. M.; KOSMATKA, S. H.; (ED.). **Innovations in Portland Cement Manufacturing**. Skokie, Illinois, USA: Portland Cement Association, 2004.

BIRD, R. B.; STEWART, W. E.; LIGHTFOOT, E. N. **Transport Phenomena**. John Wiley & Sons, 2002. ISBN 0-471-41077-2.

BOOT-HANDFORD, M. E.; ABANADES, J. C.; ANTHONY, E. J.; BLUNT, M. J.; BRANDANI, S.; MAC DOWELL, N.; FERNÁNDEZ, J. R.; FERRARI, M.-C.; GROSS, R.; HALLETT, J. P.; HASZELDINE, R. S.; HEPTONSTALL, P.; LYNGFELT, A.; MAKUCH, Z.; MANGANO, E.; PORTER, R. T. J.; POURKASHANIAN, M.; ROCHELLE, G. T.; SHAH, N.; YAOA, J. G.; FENNELL, P. S. Carbon capture and storage update. **Energy & Environmental Science**, v. 7, p. 130-189, 2014. ISSN 1754-5706.

BRASIL. **Resolução ANP Nº 16, de 17.6.2008 - DOU 18.6.2008**. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, 2008.

BRASIL. **Estimativas anuais de emissões de gases de efeito estufa - 3ª edição 2016**. MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, T., INOVAÇÕES E COMUNICAÇÕES. Brasília 2016.

BRENNAN, L.; OWENDE, P. Biofuels from microalgae—a review of technologies for production, processing, and extractions of biofuels and co-products. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, n. 2, p. 557-577, 2010. ISSN 1364-0321.

BRONICKI, L. Y. Organic rankine cycle power plant for waste heat recovery. **Blueprint for the Clean, Sustainable Energy Age**, p. 302, 2000.

BROOKS, K. P.; HU, J.; ZHU, H.; KEE, R. J. Methanation of carbon dioxide by hydrogen reduction using the Sabatier process in microchannel reactors. **Chemical Engineering Science**, v. 62, n. 4, p. 1161-1170, 2007. ISSN 0009-2509.

BRUHN, T.; NAIMS, H.; OLFE-KRÄUTLEIN, B. Separating the debate on CO₂ utilisation from carbon capture and storage. **Environmental Science & Policy**, v. 60, p. 38-43, 2016. ISSN 1462-9011.

BRUNETTI, A.; SCURA, F.; BARBIERI, G.; DRIOLI, E. Membrane technologies for CO₂ separation. **Journal of Membrane Science**, v. 359, n. 1, p. 115-125, 2010. ISSN 0376-7388.

BRUNKE, J.-C.; BLESLE, M. Energy conservation measures for the German cement industry and their ability to compensate for rising energy-related production costs. **Journal of Cleaner Production**, v. 82, p. 94-111, 2014. ISSN 0959-6526.

CAMPANA, F.; BIANCHI, M.; BRANCHINI, L.; DE PASCALE, A.; PERETTO, A.; BARESI, M.; FERMI, A.; ROSSETTI, N.; VESCOVO, R. ORC waste heat recovery in European energy intensive industries: Energy and GHG savings. **Energy Conversion and Management**, v. 76, p. 244-252, 2013. ISSN 0196-8904.

CAMPANARI, S.; CINTI, G.; CONSONNI, S.; FLEIGER, K.; GATTI, M.; HOPPE, H.; MARTÍNEZ, I.; ROMANO, M.; SPINELLI, M.; VOLDSUND, M. **Design and performance of CEMCAP cement plant without CO₂ capture**. Politecnico di Milano. 2016.

CARMO, M.; FRITZ, D. L.; MERGEL, J.; STOLTEN, D. A comprehensive review on PEM water electrolysis. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 12, p. 4901-4934, 2013. ISSN 0360-3199.

CARRASCO-MALDONADO, F.; BAKKEN, J.; DITARANTO, M.; HAUGEN, N. E.; LANGØRGEN, Ø.; GRATHWOHL, S.; MAIER, J. Oxy-fuel burner investigations for CO₂ capture in cement plants. **Energy Procedia**, v. 120, p. 120-125, 2017. ISSN 1876-6102.

CARRASCO-MALDONADO, F.; SPÖRL, R.; FLEIGER, K.; HOENIG, V.; MAIER, J.; SCHEFFKNECHT, G. Oxy-fuel combustion technology for cement production—State of the art research and technology development. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 45, p. 189-199, 2016. ISSN 1750-5836.

CEMBUREAU. **The role of CEMENT in the 2050 LOW CARBON ECONOMY**. The European Cement Association. Brussels, Belgium. 2013.

CEMBUREAU. **Activity Report 2016**. The European Cement Association. Brussels, Belgium. 2017a.

CEMBUREAU. World Statistical Report Edition 2017. The European Cement Association, 2017b. Disponível em: < https://cembureau.eu/media/1659/cimeurope_wsr_teaser_2017.pdf >. Acesso em: 31 de agosto de 2017.

CHAPRA, S. C.; CANALE, R. P. **Métodos Numéricos para Engenharia**. 7a edição. AMGH Editora Ltda, p. 846, 2016.

CHEN, W.; HONG, J.; XU, C. Pollutants generated by cement production in China, their impacts, and the potential for environmental improvement. **Journal of Cleaner Production**, v. 103, p. 61-69, 2015. ISSN 0959-6526.

CIMA. Production Process of Cement. Cement Industries of Malaysia Berhad, 2015. Disponível em: < <http://www.cima.com.my/process.aspx> >. Acesso em: 01 de novembro de 2017.

CORMOS, A.-M.; CORMOS, C.-C. Reducing the carbon footprint of cement industry by post-combustion CO₂ capture: Techno-economic and environmental assessment of a CCS project in Romania. **Chemical Engineering Research and Design**, p. 230-239, 2017. ISSN 0263-8762.

CORMOS, C.-C. Assessment of chemical absorption/adsorption for post-combustion CO₂ capture from Natural Gas Combined Cycle (NGCC) power plants. **Applied Thermal Engineering**, v. 82, p. 120-128, 2015. ISSN 1359-4311.

CSI. Getting the Numbers Right (GNR). World Business Council for Sustainable Development - Cement Sustainability Initiative (CSI), 2015. Disponível em: < <http://www.wbcscement.org/GNR-2015/index.html> >. Acesso em: 05 de setembro de 2017.

CSI; ECRA. **Development of State of the Art Techniques in Cement Manufacturing: Trying to Look Ahead**. Cement Sustainability Initiative, European Cement Research Academy. Duesseldorf, Germany. 2017.

CUÉLLAR-FRANCA, R. M.; AZAPAGIC, A. Carbon capture, storage and utilisation technologies: A critical analysis and comparison of their life cycle environmental impacts. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 9, p. 82-102, 2015. ISSN 2212-9820.

DENBIGH, K. G. **The principles of chemical equilibrium: with applications in chemistry and chemical engineering**. Cambridge University Pres, 1981.

ECRA. **ECRA CCS Project–Report on Phase III**. European Cement Research Academy. Duesseldorf, Germany. 2012.

ECRA. **ECRA CCS Project: Report on Phase IV.A**. European Cement Research Academy. Duesseldorf, Germany. 2016.

ERANS, M.; MANOVIC, V.; ANTHONY, E. J. Calcium looping sorbents for CO₂ capture. **Applied Energy**, v. 180, p. 722-742, 2016. ISSN 0306-2619.

FERGANI, Z.; TOUIL, D.; MOROSUK, T. Multi-criteria exergy based optimization of an Organic Rankine Cycle for waste heat recovery in the cement industry. **Energy Conversion and Management**, v. 112, p. 81-90, 2016. ISSN 0196-8904.

FERNANDES, B. B. **Simulação CFD de calcinadores da indústria de cimento visando redução de NO_x via queima estagiada**. 2016. (Dissertação de Mestrado). Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Minas Gerais.

FERRERO, D.; SANTARELLI, M. Investigation of a novel concept for hydrogen production by PEM water electrolysis integrated with multi-junction solar cells. **Energy Conversion and Management**, v. 148, p. 16-29, 2017. ISSN 0196-8904.

FIDAROS, D. K.; BAXEVANOU, C. A.; DRITSELIS, C. D.; VLACHOS, N. S. Numerical modelling of flow and transport processes in a calciner for cement production. **Powder Technology**, v. 171, n. 2, p. 81-95, 2007. ISSN 0032-5910.

GAO, J.; LIU, Q.; GU, F.; LIU, B.; ZHONG, Z.; SU, F. Recent advances in methanation catalysts for the production of synthetic natural gas. **RSC Advances**, v. 5, n. 29, p. 22759-22776, 2015. ISSN 2046-2069.

GAO, T.; SHEN, L.; SHEN, M.; LIU, L.; CHEN, F. Analysis of material flow and consumption in cement production process. **Journal of Cleaner Production**, v. 112, p. 553-565, 2016. ISSN 0959-6526.

GARCÍA-GUSANO, D.; GARRAÍN, D.; HERRERA, I.; CABAL, H.; LECHÓN, Y. Life cycle assessment of applying CO₂ post-combustion capture to the Spanish cement production. **Journal of Cleaner Production**, v. 104, p. 328-338, 2015. ISSN 0959-6526.

GARCÍA-GARCÍA, I.; IZQUIERDO, U.; BARRIO, V. L.; ARIAS, P. L.; CAMBRA, J. F. Power-to-Gas: Storing surplus electrical energy. Study of Al₂O₃ support modification. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 43, p. 19587-19594, 2016. ISSN 0360-3199.

GENON, G.; BRIZIO, E. Perspectives and limits for cement kilns as a destination for RDF. **Waste Management**, v. 28, n. 11, p. 2375-2385, 2008. ISSN 0956-053X.

GEORGIOPOULOU, M.; LYBERATOS, G. Life cycle assessment of the use of alternative fuels in cement kilns: A case study. **Journal of Environmental Management**, 2017. ISSN 0301-4797.

GIMENEZ, M.; PAXTON, C.; WASSARD, H.; MOGENSEN, O.; LECLERC, L.; CAVAGNE, P.; PERRIN, N. The oxycombustion option Lafarge, FLSmidth and Air Liquide aim to devise a commercial oxycombustion system to cut CO₂ emissions. **International Cement Review**, p. 37-43, 2014.

GÖTZ, M.; LEFEBVRE, J.; MÖRS, F.; KOCH, A. M.; GRAF, F.; BAJOHR, S.; REIMERT, R.; KOLB, T. Renewable Power-to-Gas: A technological and economic review. **Renewable Energy**, v. 85, p. 1371-1390, 2016. ISSN 0960-1481.

GRANADOS, D. A.; CHEJNE, F.; MEJÍA, J. M.; GÓMEZ, C. A.; BERRÍO, A.; JURADO, W. J. Effect of flue gas recirculation during oxy-fuel combustion in a rotary cement kiln. **Energy**, v. 64, p. 615-625, 2014. ISSN 0360-5442.

GURUZ, H. K.; BAC, N. Mathematical modelling of rotary cement kilns by the zone method. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 59, n. 4, p. 540-548, 1981. ISSN 1939-019X.

HEIDELBERGCEMENT. Electricity from waste heat. Heidelberg, Germany, 2016. Disponível em: < <http://www.heidelbergcement.com/en/electricity-from-waste-heat> >. Acesso em: 24 de agosto de 2017.

HERDEM, M. S.; FARHAD, S.; DINCER, I.; HAMDULLAHPUR, F. Thermodynamic modeling and assessment of a combined coal gasification and alkaline water electrolysis system for hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 7, p. 3061-3071, 2014. ISSN 0360-3199.

HERZOG, H. **Carbon sequestration via mineral carbonation: overview and assessment**. Massachusetts Institute of Technology, Laboratory for Energy and the Environment. Cambridge, Massachusetts. 2002.

HILLS, T.; LEESON, D.; FLORIN, N.; FENNELL, P. Carbon capture in the cement industry: technologies, progress, and retrofitting. **Environmental Science & Technology**, v. 50, n. 1, p. 368-377, 2015. ISSN 0013-936X.

HOFMANN, M.; SCHELLNHUBER, H. J. Ocean acidification: a millennial challenge. **Energy & Environmental Science**, v. 3, n. 12, p. 1883-1896, 2010. ISSN 1754-5706.

HÖKFORS, B.; VIGGH, E.; ERIKSSON, M. Simulation of oxy-fuel combustion in cement clinker manufacturing. **Advances in Cement Research**, v. 27, n. 1, p. 42-49, 2015. ISSN 0951-7197.

HORSLEY, C.; EMMERT, M. H.; SAKULICH, A. Influence of alternative fuels on trace element content of ordinary portland cement. **Fuel**, v. 184, p. 481-489, 2016. ISSN 0016-2361.

HU, Y.; YAN, J. Characterization of flue gas in oxy-coal combustion processes for CO₂ capture. **Applied Energy**, v. 90, n. 1, p. 113-121, 2012. ISSN 0306-2619.

IEA. **Technology Roadmap: Carbon capture and storage**. International Energy Agency. Paris, France. 2013.

IEA. **Energy Technology Perspectives 2015**. International Energy Agency. Paris, France. 2015.

IEA; WBCSD. **Cement Technology Roadmap 2009**. International Energy Agency, World Business Council for Sustainable Development. Paris, France. 2009.

IEAGHG. **Barriers to Implementation of CCS: Capacity Constraints**. Glos, UK. 2012.

IEAGHG. **Deployment of CCS in the Cement Industry**. Glos, UK. 2013.

INGRAM, K. D.; DAUGHERTY, K. E. A review of limestone additions to Portland cement and concrete. **Cement and Concrete Composites**, v. 13, n. 3, p. 165-170, 1991. ISSN 0958-9465.

IPCC. **IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage**. Prepared by Working Group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Metz, B., O. Davidson, H. C. de Coninck, M. Loos, and L. A. Meyer (eds.)]. Cambridge University Press. Cambridge, UK and New York, USA. 2005.

ISHAK, S. A.; HASHIM, H. Low carbon measures for cement plant – a review. **Journal of Cleaner Production**, v. 103, p. 260-274, 2015. ISSN 0959-6526.

KÄÄNTEE, U.; ZEVENHOVEN, R.; BACKMAN, R.; HUPA, M. Cement manufacturing using alternative fuels and the advantages of process modelling. **Fuel Processing Technology**, v. 85, n. 4, p. 293-301, 2004. ISSN 0378-3820.

KADDATZ, K. T.; RASUL, M. G.; RAHMAN, A. Alternative fuels for use in cement kilns: process impact modelling. **Procedia Engineering**, v. 56, p. 413-420, 2013. ISSN 1877-7058.

KARELLAS, S.; LEONTARITIS, A.-D.; PANOUSIS, G.; BELLOS, E.; KAKARAS, E. Energetic and exergetic analysis of waste heat recovery systems in the cement industry. **Energy**, v. 58, p. 147-156, 2013. ISSN 0360-5442.

KATO, T.; KUBOTA, M.; KOBAYASHI, N.; SUZUOKI, Y. Effective utilization of by-product oxygen from electrolysis hydrogen production. **Energy**, v. 30, n. 14, p. 2580-2595, 2005. ISSN 0360-5442.

KOPONEN, J. **Review of water electrolysis technologies and design of renewable hydrogen production systems**. 2015. (Dissertação de Mestrado). LUT School of Energy Systems, Lappeenranta University of Technology.

LAGUNA-BERCERO, M. A. Recent advances in high temperature electrolysis using solid oxide fuel cells: A review. **Journal of Power Sources**, v. 203, p. 4-16, 2012. ISSN 0378-7753.

LARA-GIL, J. A.; ÁLVAREZ, M. M.; PACHECO, A. Toxicity of flue gas components from cement plants in microalgae CO₂ mitigation systems. **Journal of Applied Phycology**, v. 26, n. 1, p. 357-368, 2014. ISSN 0921-8971.

LEI, Y.; ZHANG, Q.; NIELSEN, C.; HE, K. An inventory of primary air pollutants and CO₂ emissions from cement production in China, 1990–2020. **Atmospheric Environment**, v. 45, n. 1, p. 147-154, 2011. ISSN 1352-2310.

LEONZIO, G. Design and feasibility analysis of a Power-to-Gas plant in Germany. **Journal of Cleaner Production**, v. 162, p. 609-623, 2017. ISSN 0959-6526.

LI, Q.; CHEN, Z. A.; ZHANG, J.-T.; LIU, L.-C.; LI, X. C.; JIA, L. Positioning and revision of CCUS technology development in China. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 46, p. 282-293, 2016. ISSN 1750-5836.

LIANG, Z.; FU, K.; IDEM, R.; TONTIWACHWUTHIKUL, P. Review on current advances, future challenges and consideration issues for post-combustion CO₂ capture using amine-based absorbents. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 24, n. 2, p. 278-288, 2016. ISSN 1004-9541.

LUBIN, D.; MOORHEAD, J.; NIXON, T. **Global 250 Greenhouse Gas Emitters: A New Business Logic**. Thomson Reuters. 2017.

MADLOOL, N. A.; SAIDUR, R.; HOSSAIN, M. S.; RAHIM, N. A. A critical review on energy use and savings in the cement industries. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, n. 4, p. 2042-2060, 2011. ISSN 1364-0321.

MADLOOL, N. A.; SAIDUR, R.; RAHIM, N. A.; KAMALISARVESTANI, M. An overview of energy savings measures for cement industries. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 19, p. 18-29, 2013. ISSN 1364-0321.

MANN, D.; COLE, A. Breakthrough Carbon Capture. *The Triz Journal*, 2007. Disponível em: < <https://triz-journal.com/breakthrough-carbon-capture-exploiting-trade-offs/> >. Acesso em: 20 de outubro de 2017.

MARSH, D. **Paris Climate Conference elicits cement leaders' mammoth emissions reduction plan**. *Concrete Products*: Mining Media International. 119: 18-19 p. 2016.

MASTORAKOS, E.; MASSIAS, A.; TSAKIROGLOU, C. D.; GOUSSIS, D. A.; BURGANOS, V. N.; PAYATAKES, A. C. CFD predictions for cement kilns including flame modelling, heat transfer and clinker chemistry. **Applied Mathematical Modelling**, v. 23, n. 1, p. 55-76, 1999. ISSN 0307-904X.

MATSCHEI, T.; LOTHENBACH, B.; GLASSER, F. P. Thermodynamic properties of Portland cement hydrates in the system $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{CaSO}_4-\text{CaCO}_3-\text{H}_2\text{O}$. **Cement and Concrete Research**, v. 37, n. 10, p. 1379-1410, 2007. ISSN 0008-8846.

MERSMANN, M. **Burning alternative fuels in cement kilns**. *ZHG International*. 06 - 2014.

MEYER, V.; PISCH, A.; PENTTILÄ, K.; KOUKKARI, P. Computation of steady state thermochemistry in rotary kilns: Application to the cement clinker manufacturing process. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 115, p. 335-347, 2016. ISSN 0263-8762.

MIKULČIĆ, H.; KLEMEŠ, J. J.; VUJANOVIĆ, M.; URBANIEC, K.; DUIĆ, N. Reducing greenhouse gasses emissions by fostering the deployment of alternative raw materials and energy sources in the cleaner cement manufacturing process. **Journal of Cleaner Production**, v. 136, p. 119-132, 2016. ISSN 0959-6526.

MING, Z.; SHAOJIE, O.; YINGJIE, Z.; HUI, S. CCS technology development in China: Status, problems and countermeasures—Based on SWOT analysis. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 39, p. 604-616, 2014. ISSN 1364-0321.

MINTUS, F.; HAMEL, S.; KRUMM, W. Wet process rotary cement kilns: modeling and simulation. **Clean Technologies and Environmental Policy**, v. 8, n. 2, p. 112-122, 2006. ISSN 1618-954X.

MIRRE, R. C. **Metodologia para o gerenciamento sustentável de reúso de águas e efluentes industriais por meio da integração de processos**. 2012. (Tese de Doutorado). Universidade Federal do Rio de Janeiro.

MUJUMDAR, K. S.; ARORA, A.; RANADE, V. V. Modeling of rotary cement kilns: applications to reduction in energy consumption. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 45, n. 7, p. 2315-2330, 2006. ISSN 0888-5885.

MUJUMDAR, K. S.; GANESH, K. V.; KULKARNI, S. B.; RANADE, V. V. Rotary Cement Kiln Simulator (RoCKS): Integrated modeling of pre-heater, calciner, kiln and clinker cooler. **Chemical Engineering Science**, v. 62, n. 9, p. 2590-2607, 2007. ISSN 0009-2509.

MUJUMDAR, K. S.; RANADE, V. V. Simulation of rotary cement kilns using a one-dimensional model. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 84, n. 3, p. 165-177, 2006. ISSN 0263-8762.

MURRAY, A.; PRICE, L. **Use of Alternative Fuels in Cement Manufacture: Analysis of Fuel Characteristics and Feasibility for use in the Chinese Cement Sector**. U.S. Environmental Protection Agency. United States. 2008.

MUT, M. D. M. C.; NØRSKOV, L. K.; FRANDBEN, F. J.; GLARBORG, P.; DAM-JOHANSEN, K. Circulation of Inorganic Elements in Combustion of Alternative Fuels in Cement Plants. **Energy & Fuels**, v. 29, n. 7, p. 4076-4099, 2015. ISSN 0887-0624.

NAKOMCIC-SMARAGDAKIS, B.; CEPIC, Z.; SENK, N.; DORIC, J.; RADOVANOVIC, L. Use of scrap tires in cement production and their impact on nitrogen and sulfur oxides emissions. **Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects**, v. 38, n. 4, p. 485-493, 2016. ISSN 1556-7036.

NEMITALLAH, M. A.; HABIB, M. A.; BADR, H. M.; SAID, S. A.; JAMAL, A.; BEN-MANSOUR, R.; MOKHEIMER, E.; MEZGHANI, K. Oxy-fuel combustion technology: current status, applications, and trends. **International Journal of Energy Research**, 2017. ISSN 1099-114X.

PARDO, N.; MOYA, J. A.; MERCIER, A. Prospective on the energy efficiency and CO₂ emissions in the EU cement industry. **Energy**, v. 36, n. 5, p. 3244-3254, 2011. ISSN 0360-5442.

PCA. **Report on Sustainable Manufacturing**. Portland Cement Association. United States. 2009.

PETRESCU, L.; BONALUMI, D.; VALENTI, G.; CORMOS, A.-M.; CORMOS, C.-C. Life Cycle Assessment for supercritical pulverized coal power plants with post-combustion carbon capture and storage. **Journal of Cleaner Production**, v. 157, p. 10-21, 2017. ISSN 0959-6526.

PHYLLIS2. Database for biomass and waste. 2018. Disponible em: <
<https://www.ecn.nl/phyllis2/>>.

PUERTAS, F.; BLANCO-VARELA, M. T. Use of alternative fuels in cement manufacture. Effect on clinker and cement characteristics and properties. **Materiales de Construcción**, v. 54, n. 274, p. 51-64, 2004. ISSN 1988-3226.

RAHMAN, A.; RASUL, M.; KHAN, M.; SHARMA, S. Cement Kiln Process Modeling to Achieve Energy Efficiency by Utilizing Agricultural Biomass as Alternative Fuels. **Thermofluid Modeling for Energy Efficiency Applications**, p. 197-225, 2015a. ISSN 0128025891.

RAHMAN, A.; RASUL, M. G.; KHAN, M. M. K.; SHARMA, S. Aspen Plus based simulation for energy recovery from waste to utilize in cement plant preheater tower. **Energy Procedia**, v. 61, p. 922-927, 2014. ISSN 1876-6102.

RAHMAN, A.; RASUL, M. G.; KHAN, M. M. K.; SHARMA, S. Recent development on the uses of alternative fuels in cement manufacturing process. **Fuel**, v. 145, p. 84-99, 2015b. ISSN 0016-2361.

RAO, T. R. Kinetics of calcium carbonate decomposition. **Chemical Engineering & Technology**, v. 19, n. 4, p. 373-377, 1996. ISSN 1521-4125.

REZAEI, F.; ROWNAGHI, A. A.; MONJEZI, S.; LIVELY, R. P.; JONES, C. W. SO_x/NO_x removal from flue gas streams by solid adsorbents: a review of current challenges and future directions. **Energy & Fuels**, v. 29, n. 9, p. 5467-5486, 2015. ISSN 0887-0624.

RÖNSCH, S.; SCHNEIDER, J.; MATTHISCHKE, S.; SCHLÜTER, M.; GÖTZ, M.; LEFEBVRE, J.; PRABHAKARAN, P.; BAJOHR, S. Review on methanation – From fundamentals to current projects. **Fuel**, v. 166, p. 276-296, 2016. ISSN 0016-2361.

SALAS, D. A.; RAMIREZ, A. D.; RODRÍGUEZ, C. R.; PETROCHE, D. M.; BOERO, A. J.; DUQUE-RIVERA, J. Environmental impacts, life cycle assessment and potential improvement measures for cement production: a literature review. **Journal of Cleaner Production**, v. 113, p. 114-122, 2016. ISSN 0959-6526.

SAUNDERS, A. Preview: The top 100 global cement companies and global per capita capacity trends. *Global Cement*, 2015. Disponible em: <
<http://www.globalcement.com/magazine/articles/964-preview-the-top-100-global-cement-companies-and-global-per-capita-capacity-trends>>.

SAUNDERS, A.; EDWARDS, P. Coal for cement: Present and future trends. Global Cement, 2016. Disponível em: < <http://www.globalcement.com/magazine/articles/974-coal-for-cement-present-and-future-trends> >. Acesso em: 08 de março de 2018.

SCHEFFLAN, R. **Teach yourself the basics of Aspen Plus**. John Wiley & Sons, 2011. ISBN 978-0-470-56795-1.

SCHIEBAHN, S.; GRUBE, T.; ROBINIUS, M.; TIETZE, V.; KUMAR, B.; STOLTEN, D. Power to gas: Technological overview, systems analysis and economic assessment for a case study in Germany. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, n. 12, p. 4285-4294, 2015. ISSN 0360-3199.

SCHNEIDER, M. Process technology for efficient and sustainable cement production. **Cement and Concrete Research**, v. 78, p. 14-23, 2015. ISSN 0008-8846.

SCHOLES, C. A.; HO, M. T.; AGUIAR, A. A.; WILEY, D. E.; STEVENS, G. W.; KENTISH, S. E. Membrane gas separation processes for CO₂ capture from cement kiln flue gas. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 24, p. 78-86, 2014. ISSN 1750-5836.

SHEN, M.; BENNETT, N.; DING, Y.; SCOTT, K. A concise model for evaluating water electrolysis. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, n. 22, p. 14335-14341, 2011. ISSN 0360-3199.

SIEMENS. Generating power from industrial waste heat: First German cement works to take delivery of a heat recovery plant. 2010. Disponível em: < https://www.siemens.com/press/en/pressrelease/?press=/en/pressrelease/2010/industry_solutions/iis201007292.htm >. Acesso em: 24 de agosto de 2017.

SINGH, B.; STRØMMAN, A. H.; HERTWICH, E. G. Comparative impact assessment of CCS portfolio: life cycle perspective. **Energy Procedia**, v. 4, p. 2486-2493, 2011. ISSN 1876-6102.

SOUZA, E. A. **Métodos Iterativos para Problemas Não Lineares**. 2015. Universidade Federal Fluminense.

SPANG, H. A. A dynamic model of a cement kiln. **Automatica**, v. 8, n. 3, p. 309-323, 1972. ISSN 0005-1098.

SPECHT, E. **Kinetik der Abbaureaktionen**. Cuvillier Verlag, 1993. ISBN 3928815482.

STRAZZA, C.; DEL BORGHI, A.; GALLO, M.; DEL BORGHI, M. Resource productivity enhancement as means for promoting cleaner production: analysis of co-incineration in cement plants through a life cycle approach. **Journal of Cleaner Production**, v. 19, n. 14, p. 1615-1621, 2011. ISSN 0959-6526.

STYRING, P.; JANSEN, D.; DE CONINCK, H.; REITH, H.; ARMSTRONG, K. **Carbon Capture and Utilisation in the green economy: Using CO₂ to manufacture fuel, chemicals and materials**. The Centre for Low Carbon Futures 2011 and CO₂Chem Publishing 2012. York, UK. 2011.

TAKAMI, K. M.; MAHMOUDI, J.; TIME, R. W. A simulated H₂O/CO₂ condenser design for oxy-fuel CO₂ capture process. **Energy Procedia**, v. 1, n. 1, p. 1443-1450, 2009. ISSN 1876-6102.

TAM, C.; BARON, R.; GIELEN, D.; TAYLOR, M.; TAYLOR, P.; TRUDEAU, N.; PATEL, M.; SAYGIN, D. **Energy Technology Transitions for Industry: Strategies for the Next Industrial Revolution**. Paris, France: International Energy Agency, 2009. ISBN 978-92-64-06858-2. Disponível em: <
<https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/industry2009.pdf>>.

TAYLOR, H. F. W. **Cement chemistry**. Thomas Telford, 1997. ISBN 0727725920.

THEO, W. L.; LIM, J. S.; HASHIM, H.; MUSTAFFA, A. A.; HO, W. S. Review of pre-combustion capture and ionic liquid in carbon capture and storage. **Applied Energy**, v. 183, p. 1633-1663, 2016. ISSN 0306-2619.

TOFTEGAARD, M. B.; BRIX, J.; JENSEN, P. A.; GLARBORG, P.; JENSEN, A. D. Oxy-fuel combustion of solid fuels. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 36, n. 5, p. 581-625, 2010. ISSN 0360-1285.

TOPSØE, H. From solid fuels to substitute natural gas (SNG) using TREMP. 2009. Disponível em: <
<https://www.netl.doe.gov/File%20Library/research/coal/energy%20systems/gasification/gasification/trempe/trempe-2009.pdf>>. Acesso em: 03 de outubro de 2017.

TSILYANNIS, C. A. Cement manufacturing using alternative fuels: Enhanced productivity and environmental compliance via oxygen enrichment. **Energy**, v. 113, p. 1202-1218, 2016. ISSN 0360-5442.

UNFCCC. Paris Agreement. United Nations Framework Convention on Climate Change, 2015. Disponível em: <
http://unfccc.int/files/essential_background/convention/application/pdf/english_paris_agreement.pdf>.

USÓN, A. A.; LÓPEZ-SABIRÓN, A. M.; FERREIRA, G.; SASTRESA, E. L. Uses of alternative fuels and raw materials in the cement industry as sustainable waste management options. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 23, p. 242-260, 2013. ISSN 1364-0321.

WANG, M.; JOEL, A. S.; RAMSHAW, C.; EIMER, D.; MUSA, N. M. Process intensification for post-combustion CO₂ capture with chemical absorption: a critical review. **Applied Energy**, v. 158, p. 275-291, 2015. ISSN 0306-2619.

WANG, M.; LAWAL, A.; STEPHENSON, P.; SIDDEERS, J.; RAMSHAW, C. Post-combustion CO₂ capture with chemical absorption: a state-of-the-art review. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 89, n. 9, p. 1609-1624, 2011. ISSN 0263-8762.

WANG, M.; LIAO, B.; LIU, Y.; WANG, S.; QING, S.; ZHANG, A. Numerical simulation of oxy-coal combustion in a rotary cement kiln. **Applied Thermal Engineering**, v. 103, p. 491-500, 2016. ISSN 1359-4311.

WANG, S.; LU, J.; LI, W.; LI, J.; HU, Z. Modeling of pulverized coal combustion in cement rotary kiln. **Energy & Fuels**, v. 20, n. 6, p. 2350-2356, 2006. ISSN 0887-0624.

WBCSD. **Cement Industry Energy and CO₂ Performance: “Getting the Numbers Right”**. WBCSD Cement Sustainability Initiative (CSI). 2009.

WBCSD. **Low Carbon Technology Partnerships initiative: Cement**. World Business Council for Sustainable Development. 2015.

WMO. **WMO Greenhouse Gas Bulletin**. World Meteorological Organization. 2017.

WORREL, E.; PRICE, L.; MARTIN, N.; HENDRIKS, C.; MEIDA, L. O. Carbon dioxide emissions from the global cement industry. **Annual review of energy and the environment**, v. 26, n. 1, p. 303-329, 2001.

WORRELL, E.; GALITSKY, C. **Energy Efficiency Improvement and Cost Saving Opportunities for Cement Making. An ENERGY STAR Guide for Energy and Plant Managers**. Lawrence Berkeley National Laboratory. Berkeley, CA (US). 2008.

XU, J.-H.; FLEITER, T.; FAN, Y.; EICHHAMMER, W. CO₂ emissions reduction potential in China's cement industry compared to IEA's Cement Technology Roadmap up to 2050. **Applied Energy**, v. 130, p. 592-602, 2014. ISSN 0306-2619.

XU, J.-H.; YI, B.-W.; FAN, Y. A bottom-up optimization model for long-term CO₂ emissions reduction pathway in the cement industry: a case study of China. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 44, p. 199-216, 2016. ISSN 1750-5836.

YIN, C.; YAN, J. Oxy-fuel combustion of pulverized fuels: combustion fundamentals and modeling. **Applied Energy**, v. 162, p. 742-762, 2016. ISSN 0306-2619.

ZHANG, H.; LIN, G.; CHEN, J. Evaluation and calculation on the efficiency of a water electrolysis system for hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 20, p. 10851-10858, 2010. ISSN 0360-3199.

ZHANG, Y.; CAO, S.-X.; SHAO, S.; CHEN, Y.; LIU, S.-L.; ZHANG, S.-S. Aspen Plus-based simulation of a cement calciner and optimization analysis of air pollutants emission. **Clean Technologies and Environmental Policy**, v. 13, n. 3, p. 459-468, 2011. ISSN 1618-954X.

ZHANG, Z.; HUISINGH, D. Carbon dioxide storage schemes: Technology, assessment and deployment. **Journal of Cleaner Production**, v. 142, p. 1055-1064, 2017. ISSN 0959-6526.

ZHENG, L.; HILLS, T. P.; FENNELL, P. Phase evolution, characterisation, and performance of cement prepared in an oxy-fuel atmosphere. **Faraday Discussions**, v. 192, p. 113-124, 2016. ISSN 1364-5498.

ZHOU, C.; SHAH, K.; SONG, H.; ZANGANEH, J.; DOROODCHI, E.; MOGHTADERI, B. Integration options and economic analysis of an integrated chemical looping air separation process for oxy-fuel combustion. **Energy & Fuels**, v. 30, n. 3, p. 1741-1755, 2015. ISSN 0887-0624.

ZHU, B.; CHEN, G.; CAO, X.; WEI, D. Molecular characterization of CO₂ sequestration and assimilation in microalgae and its biotechnological applications. **Bioresource Technology**, 2017. ISSN 0960-8524.

ZHU, S. L. GHG emissions of cement industry and the measures to reduce emission. **China Energy**, v. 7, n. 2, 2000.

APÊNDICE A – FLUXOGRAMAS DOS PROCESSOS DE PRODUÇÃO DE CLÍNQUER

Figura A-1 – Fluxograma do processo convencional de produção de clínquer utilizando combustível fóssil

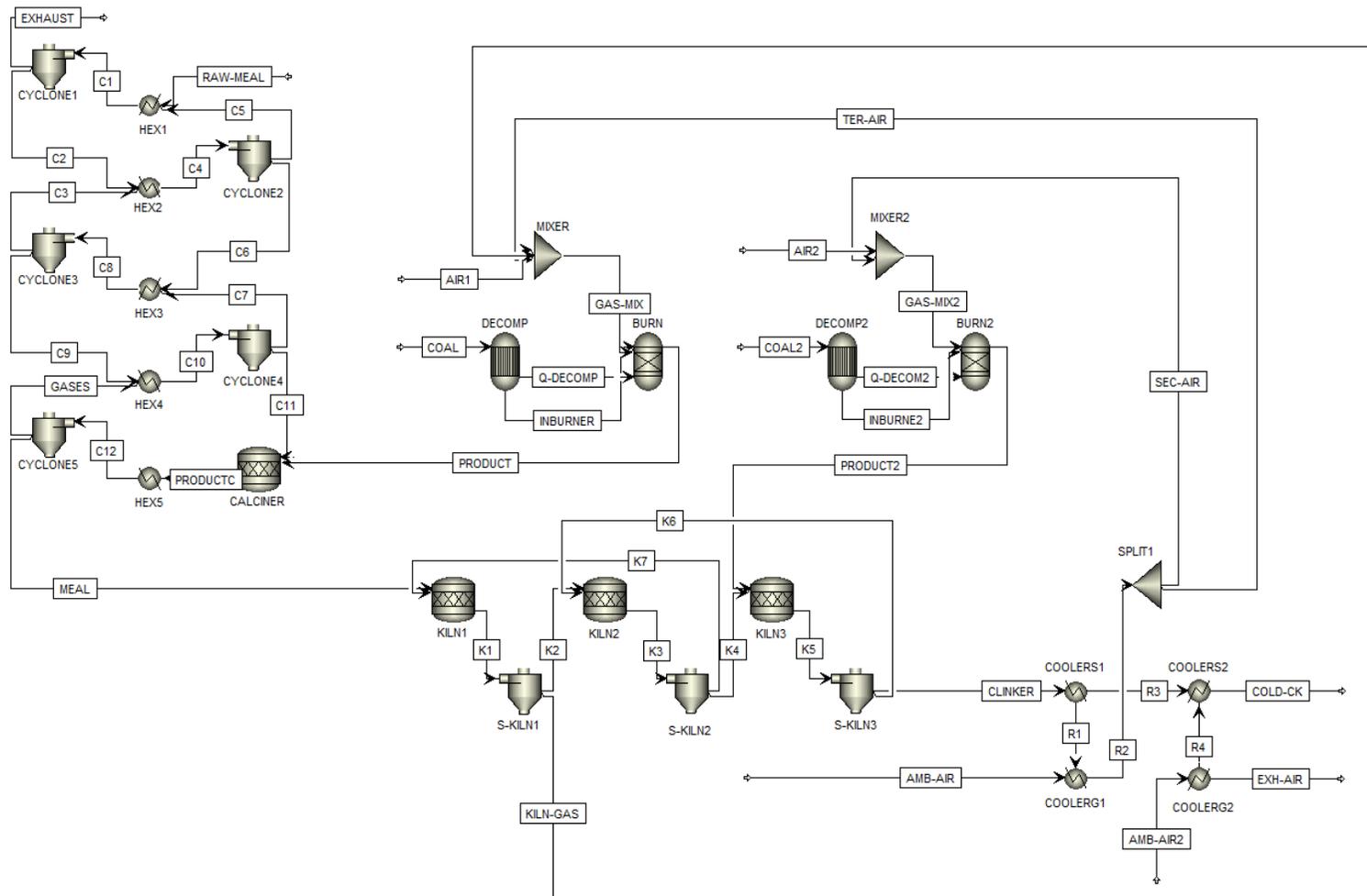


Figura A-2 – Fluxograma do processo convencional de produção de clínquer utilizando combustível fóssil e combustível alternativo

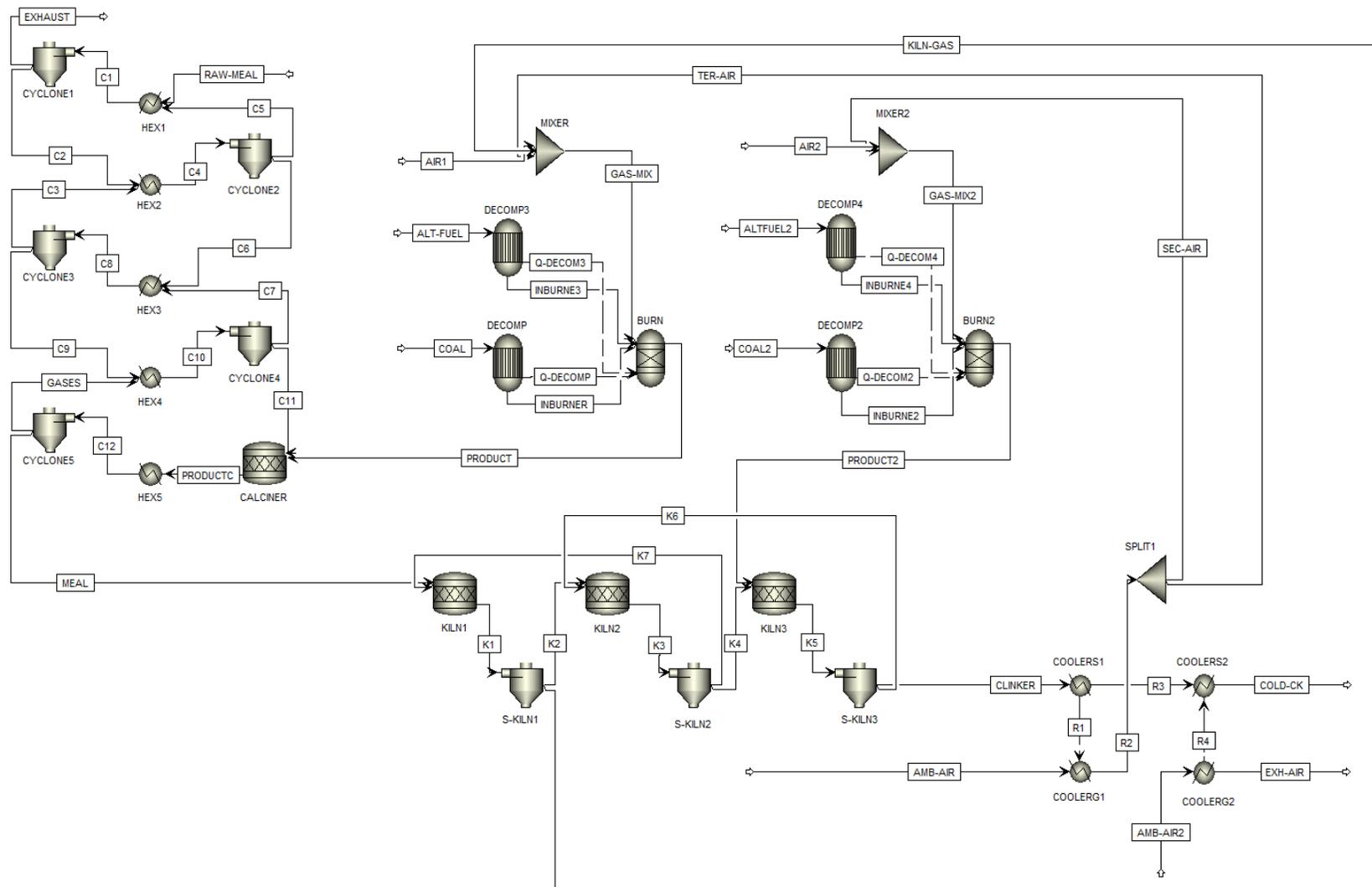


Figura A-3 – Fluxograma do processo de produção de clínquer utilizando combustível fóssil com captura de CO₂ por meio da *oxy-fuel*

combustion completa

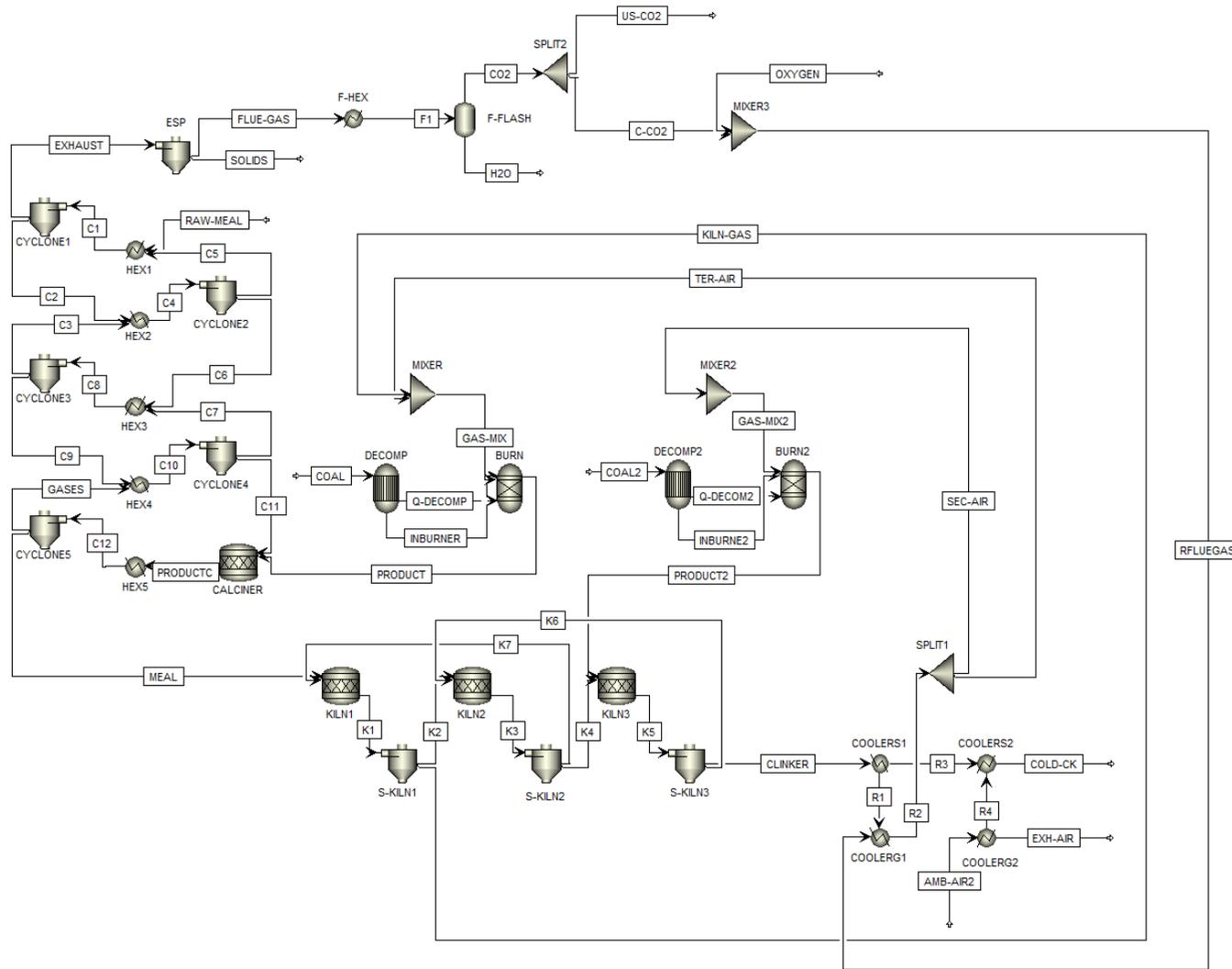


Figura A-4 – Fluxograma do processo de produção de clínquer utilizando combustível fóssil e combustível alternativo com captura de CO₂ por meio da *oxy-fuel combustion completa*

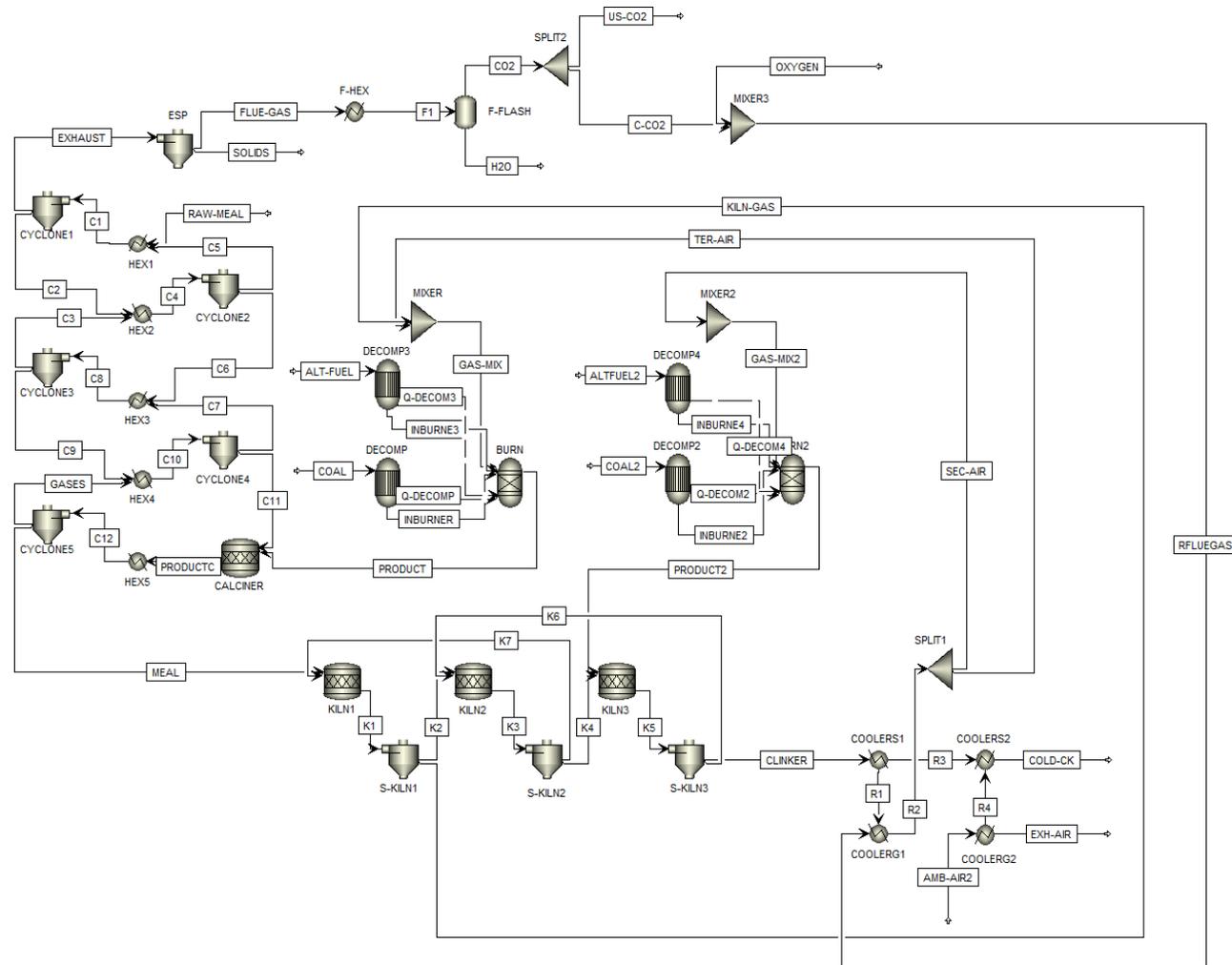
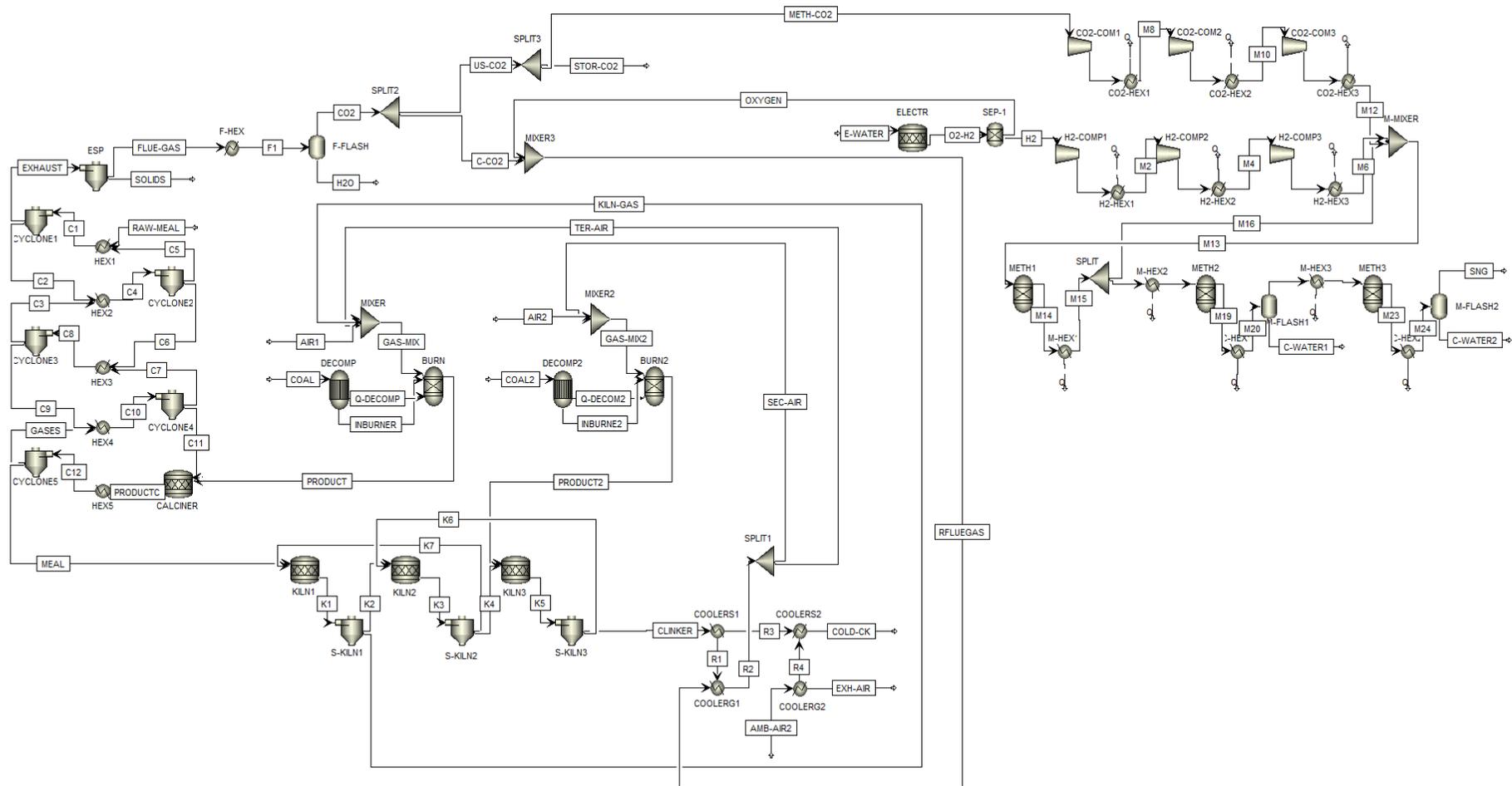


Figura A-5 – Fluxograma do processo de clínquerização com captura, armazenamento e utilização de CO₂ por meio da integração das tecnologias *oxy-fuel combustion* e *power-to-gas*



APÊNDICE B – RESULTADOS DAS SIMULAÇÕES DOS PROCESSOS DE PRODUÇÃO DE CLÍNQUER

Tabela B-1 – Resultados das simulações do processo convencional de clínquerização

Variáveis de saída	Combustível					
	Carvão	Pneu inservível	Lodo de esgoto seco	Casca de arroz	RPOA*	CDR**
Emissões de CO ₂ (kg/s)	27,41	26,70	27,44	27,35	27,09	26,91
Emissões de CO ₂ [kgCO ₂ /tonClínquer]	810,9	792,3	809,4	802,1	796,8	793,8
Temperatura do clínquer (CLINKER) [°C]	1466,4	1460,7	1460,3	1457,9	1441,7	1455,7
Temperatura do clínquer após resfriamento (COLD-CK) [°C]	115,7	115,1	116,7	117,6	117,1	116,1
Vazão mássica de clínquer (COLD-CK) [kg/s]	33,8	33,7	33,9	34,1	34,0	33,9
Temperatura gás de exaustão da torre de pré- aquecimento (EXHAUST) [°C]	341,8	333,5	340,0	332,5	340,3	328,8
Vazão mássica gás de exaustão da torre de pré- aquecimento (EXHAUST) [kg/s]	67,9	66,1	67,9	67,1	68,5	66,8
Concentração molar de CO ₂ (EXHAUST) [%]	31,5	31,5	31,5	31,7	30,6	31,2
Temperatura gás do forno (KILN-GAS) [°C]	1094,2	1084,5	1085,3	1070,3	1079,2	1064,4
Vazão mássica gás do forno (KILN-GAS) [kg/s]	18,6	16,8	18,6	18,6	19,2	18,6

(continua)

Temperatura entrada do forno (MEAL) [°C]	864,2	865,6	856,4	840,9	844,6	832,8
--	-------	-------	-------	-------	-------	-------

(conclusão)

Combustível

Variáveis de saída	Combustível					
	Carvão	Pneu inservível	Lodo de esgoto seco	Casca de arroz	RPOA*	CDR**
Vazão mássica entrada do forno (MEAL) [kg/s]	35,0	35,0	35,1	35,3	35,0	35,1
Temperatura saída do calcinador (PRODUCTC) [°C]	865,2	866,5	857,4	841,9	845,5	833,8
Vazão mássica saída do calcinador (PRODUCTC) [kg/s]	111,1	109,4	111,3	110,6	111,7	110,1
Temperatura ar secundário (SEC-AIR) [°C]	971,7	997,6	972,2	1007,5	949,6	999,6
Vazão mássica gás secundário (SEC-AIR) [kg/s]	12,6	11,1	12,6	12,6	12,9	12,6
Temperatura gás terciário (TER-AIR) [°C]	971,7	997,6	972,3	1007,5	48,85	999,6
Vazão mássica gás terciário (TER-AIR) [kg/s]	26,8	26,8	26,7	25,2	26,8	25,2

* RPOA – Resíduos de Produtos de Origem Animal

** CDR – Combustível Derivado de Resíduos Sólidos Urbano

Tabela B-2 – Resultados da simulação do processo de clínquerização com captura de CO₂ por meio da *oxy-fuel combustion* utilizando carvão

(continua)

Variáveis de saída	FGR											
	30%	40%	50%	52%	53%	54%	55%	56%	57%	60%	70%	80%
Emissões de CO ₂ [kg/s]	23,9	24,7	26,1	26,5	26,7	26,9	27,1	27,3	27,4	27,7	27,7	27,8
Emissões de CO ₂ [kgCO ₂ /tonClínquer]	707,1	730,8	772,2	784,0	789,9	795,9	801,8	807,7	810,7	819,5	819,5	822,5
Temperatura Clínquer (CLINKER) [°C]	846,5	1161,8	1398,8	1424,2	1432,4	1437,3	1438,2	1435,6	1428,4	1386,6	1139,4	764,4
Temperatura gás de exaustão da torre de pré-aquecimento (EXHAUST) [°C]	100,1	193,2	320,0	345,0	356,5	366,9	375,8	383,1	388,0	388,7	317,5	229,8
Vazão mássica gás de exaustão da torre de pré-aquecimento (EXHAUST) [kg/s]	43,7	50,7	61,1	64,2	65,6	66,6	68,1	70,3	71,3	76,6	100,9	149,1
Concentração molar de CO ₂ (EXHAUST) [%]	74,7	77,8	83,4	84,8	85,5	86,2	86,9	87,5	88,1	89,3	90,7	91,6
Temperatura gás do forno (KILN-GAS) [°C]	464,6	802,7	1085,9	1120,6	1132,7	1140,8	1143,8	1141,9	1133,9	1079,2	822,6	593,7

Vazão mássica gás do forno (KILN-GAS) [kg/s]	8,8	11,1	14,4	15,3	15,7	16,2	16,7	17,2	17,7	19,4	27,1	42,6
---	-----	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------

(continuação)

Variáveis de saída	FGR											
	30%	40%	50%	52%	53%	54%	55%	56%	57%	60%	70%	80%
Vazão Mássica de O ₂ (OXYGEN) [kg/s]	7,4	7,7	8,3	8,4	8,5	8,5	8,6	8,7	8,7	8,8	8,9	8,9
Temperatura saída do calcinador (PRODUCTC) [°C]	306,2	631,7	887,5	916,6	926,0	931,5	932,1	927,6	917,2	853,6	547,7	316,9
Vazão mássica saída do calcinador (PRODUCTC) [kg/s]	86,9	93,9	104,3	106,9	108,4	109,8	111,4	112,9	114,6	119,9	144,1	192,3
Temperatura (RFLUEGAS) [°C]	46,7	41,6	37,9	37,3	37,0	36,7	36,3	36,0	35,7	34,8	31,8	29,2
Vazão mássica (RFLUEGAS) [kg/s]	19,6	26,3	36,6	39,3	40,7	42,2	43,7	45,3	46,9	52,2	76,4	124,7
Concentração molar de CO ₂ (RFLUEGAS) [%]	44,3	53,7	63,3	65,3	66,4	66,5	69,5	68,8	70,4	73,0	79,4	84,7
Concentração molar de O ₂ (RFLUEGAS) [%]	46,1	36,8	29,9	28,7	28,1	27,5	27,3	26,3	25,7	23,9	17,6	12,1
Temperatura ar secundário (SEC-AIR) [°C]	1004,8	1119,7	1035,8	994,7	970,9	945,0	917,0	887,1	855,4	754,1	434,2	179,3
Vazão mássica gás secundário (SEC-AIR) [kg/s]	6,2	8,4	11,7	12,6	13,0	13,5	14,0	14,5	15,0	16,7	24,5	39,9
Temperatura gás terciário (TER-AIR) [°C]	1004,8	1119,7	1035,8	994,7	970,9	945,0	917,0	887,1	855,4	754,1	434,2	179,3
Vazão mássica gás terciário (TER-AIR) [kg/s]	13,1	17,9	24,9	26,7	27,7	28,7	29,7	30,8	31,9	35,5	52,0	84,8

(conclusão)

Variáveis de saída	FGR											
	30%	40%	50%	52%	53%	54%	55%	56%	57%	60%	70%	80%
Temperatura (US-CO2) [°C]	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0
Vazão mássica (US-CO2) [kg/s]	27,6	27,8	28,4	28,5	28,6	28,6	28,7	28,8	28,8	28,9	28,4	28,9
Fração Molar CO ₂ (US-CO2) [%]	79,6	82,3	87,5	88,8	89,4	90,1	90,7	91,3	91,8	92,9	93,4	93,4

Tabela B-3 – Resultados da simulação do processo de clínquerização com captura de CO₂ por meio da *oxy-fuel combustion* utilizando carvão e pneu inservível

(continua)

Variáveis de saída	FGR					
	52%	53%	54%	55%	56%	57%
Emissões de CO ₂ [kg/s]	25,8	26,0	26,2	26,4	26,5	26,7
Emissões de CO ₂ [kgCO ₂ /tonClínquer]	765,6	771,5	777,4	783,4	786,4	792,3
Temperatura Clínquer (CLINKER) [°C]	1399,2	1409,7	1418,4	1424,4	1425,2	1423,9
Temperatura gás de exaustão da torre de pré-aquecimento (EXHAUST) [°C]	333,9	346,1	357,4	367,5	376,1	383,0
Vazão mássica gás de exaustão da torre de pré-aquecimento (EXHAUST) [kg/s]	62,4	63,8	65,2	66,7	68,3	69,9
Concentração molar de CO ₂ (EXHAUST) [%]	83,9	84,6	85,4	86,1	86,8	87,4
Temperatura gás do forno (KILN-GAS) [°C]	1100,4	1115,2	1126,6	1133,5	1135,2	1132,2
Vazão mássica gás do forno (KILN-GAS) [kg/s]	14,0	14,3	14,8	15,3	15,7	16,3
Vazão Mássica de O ₂ (OXYGEN) [kg/s]	8,1	8,1	8,2	8,3	8,4	8,4
Temperatura saída do calcinador (PRODUCTC) [°C]	904,9	917,3	926,0	930,1	929,5	923,5
Vazão mássica saída do calcinador (PRODUCTC) [kg/s]	105,6	107,0	108,5	110,0	111,5	113,2
Temperatura (RFLUEGAS) [°C]	37,1	36,8	36,5	36,2	35,9	35,6
Vazão mássica (RFLUEGAS) [kg/s]	38,2	39,6	41,0	42,5	44,1	45,7
Concentração molar de CO ₂ (RFLUEGAS) [%]	65,2	66,3	67,3	68,4	69,4	70,4

(conclusão)

Variáveis de saída	FGR					
	52%	53%	54%	55%	56%	57%
Concentração molar de O ₂ (RFLUEGAS) [%]	28,4	27,8	27,2	26,6	26,1	25,6
Temperatura ar secundário (SEC-AIR) [°C]	994,7	972,7	949,6	925,0	897,1	868,3
Vazão mássica gás secundário (SEC-AIR) [kg/s]	11,5	11,9	12,3	12,8	13,5	13,8
Temperatura gás terciário (TER-AIR) [°C]	994,7	972,7	949,6	925,0	880,5	868,3
Vazão mássica gás terciário (TER-AIR) [kg/s]	26,7	27,7	28,7	29,7	30,8	31,9
Temperatura (US-CO ₂) [°C]	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0
Vazão mássica (US-CO ₂) [kg/s]	27,9	28,1	28,0	28,0	28,3	28,2
Concentração molar de (US-CO ₂) [%]	88,2	88,9	89,5	90,2	90,6	91,5

Tabela B-4 – Resultados da simulação do processo de clínquerização com captura de CO₂ por meio da *oxy-fuel combustion* utilizando carvão e lodo de esgoto seco

(continua)

Variáveis de saída	FGR					
	52%	53%	54%	55%	56%	57%
Emissões de CO ₂ [kg/s]	26,6	26,8	27,0	27,2	27,3	27,5
Emissões de CO ₂ [kgCO ₂ /tonClínquer]	784,7	790,6	796,5	802,4	805,3	811,2
Temperatura Clínquer (CLINKER) [°C]	1423,9	1429,6	1434,5	1434,6	1430,6	1422,3
Temperatura gás de exaustão da torre de pré-aquecimento (EXHAUST) [°C]	347,6	358,5	368,4	376,4	382,8	386,9
Vazão mássica gás de exaustão da torre de pré-aquecimento (EXHAUST) [kg/s]	64,0	65,4	66,8	68,4	69,9	71,6
Concentração molar de CO ₂ (EXHAUST) [%]	84,6	85,3	85,9	86,6	87,2	87,7
Temperatura gás do forno (KILN-GAS) [°C]	1121,2	1131,3	1137,9	1139,1	1135,0	1125,2
Vazão mássica gás do forno (KILN-GAS) [kg/s]	15,3	15,7	16,2	16,7	17,2	17,7
Vazão Mássica de O ₂ (OXYGEN) [kg/s]	8,4	8,5	8,6	8,6	8,7	8,7
Temperatura saída do calcinador (PRODUCTC) [°C]	918,0	925,9	929,7	928,4	921,9	909,8
Vazão mássica saída do calcinador (PRODUCTC) [kg/s]	107,4	108,8	110,3	111,8	113,3	115,0
Temperatura (RFLUEGAS) [°C]	37,3	37,0	36,7	36,4	36,1	35,8
Vazão mássica (RFLUEGAS) [kg/s]	39,4	40,8	42,3	43,8	45,4	47,0
Concentração molar de CO ₂ (RFLUEGAS) [%]	65,5	66,5	67,5	69,5	68,8	70,4
Concentração molar de O ₂ (RFLUEGAS) [%]	28,8	28,2	27,6	26,4	27,3	25,8

(conclusão)

Variáveis de saída	FGR					
	52%	53%	54%	55%	56%	57%
Temperatura ar secundário (SEC-AIR) [°C]	995,9	970,12	944,3	915,9	885,3	852,9
Vazão mássica gás secundário (SEC-AIR) [kg/s]	12,6	13,0	13,5	14,0	14,5	15,0
Temperatura gás terciário (TER-AIR) [°C]	995,9	970,2	944,3	915,9	885,3	852,9
Vazão mássica gás terciário (TER-AIR) [kg/s]	26,8	27,8	28,8	29,8	30,9	32,0
Temperatura (US-CO2) [°C]	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0
Vazão mássica (US-CO2) [kg/s]	28,6	28,6	28,7	28,8	28,8	28,9
Concentração molar de CO ₂ (US-CO2) [%]	89,0	89,6	90,2	90,8	91,4	91,9

Tabela B-5 – Resultados da simulação do processo de clínquerização com captura de CO₂ por meio da *oxy-fuel combustion* utilizando carvão e casca de arroz

(continua)

Variáveis de saída	FGR					
	52%	53%	54%	55%	56%	57%
Emissões de CO ₂ [kg/s]	26,7	26,9	27,0	27,2	27,3	27,4
Emissões de CO ₂ [kgCO ₂ /tonClínquer]	782,99	788,86	791,79	797,65	800,59	803,52
Temperatura Clínquer (CLINKER) [°C]	1414,2	1418,1	1420,7	1418,8	1413,1	1403,3
Temperatura gás de exaustão da torre de pré-aquecimento (EXHAUST) [°C]	349,5	359,2	367,4	373,8	378,4	380,8
Vazão mássica gás de exaustão da torre de pré-aquecimento (EXHAUST) [kg/s]	64,2	65,6	67,1	68,6	70,1	71,7
Concentração molar de CO ₂ (EXHAUST) [%]	83,8	84,5	85,1	86,3	85,9	86,8
Temperatura gás do forno (KILN-GAS) [°C]	1114,0	1120,9	1123,7	1121,2	1113,7	1100,9
Vazão mássica gás do forno (KILN-GAS) [kg/s]	15,3	15,7	16,2	16,7	17,2	17,7
Vazão Mássica de O ₂ (OXYGEN) [kg/s]	8,2	8,2	8,3	8,3	8,4	8,4
Temperatura saída do calcinador (PRODUCTC) [°C]	912,6	917,4	917,4	912,3	902,3	887,0
Vazão mássica saída do calcinador (PRODUCTC) [kg/s]	107,8	109,2	110,6	112,1	113,7	115,3
Temperatura (RFLUEGAS) [°C]	37,0	36,7	36,4	36,1	35,8	35,5
Vazão mássica (RFLUEGAS) [kg/s]	39,0	40,4	41,8	43,3	44,9	46,5
Concentração molar de CO ₂ (RFLUEGAS) [%]	66,4	67,5	68,4	69,4	70,4	71,3
Concentração molar de O ₂ (RFLUEGAS) [%]	28,3	27,7	27,1	26,5	25,9	25,3

(conclusão)

Variáveis de saída	FGR					
	52%	53%	54%	55%	56%	57%
Temperatura ar secundário (SEC-AIR) [°C]	999,6	972,3	944,9	915,3	883,6	850,4
Vazão mássica gás secundário (SEC-AIR) [kg/s]	12,6	13,0	13,5	14,0	14,5	15,0
Temperatura gás terciário (TER-AIR) [°C]	999,6	972,3	944,9	915,3	883,6	850,4
Vazão mássica gás terciário (TER-AIR) [kg/s]	26,4	27,4	28,3	29,3	30,4	31,5
Temperatura (US-CO2) [°C]	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0
Vazão mássica (US-CO2) [kg/s]	28,4	28,5	28,6	28,6	28,7	28,7
Concentração molar de CO ₂ (US-CO2) [%]	89,7	90,3	90,8	91,4	91,9	92,3

Tabela B-6 – Resultados da simulação do processo de clínquerização com captura de CO₂ por meio da *oxy-fuel combustion* utilizando carvão e resíduos de produtos de origem animal (RPOA)

(continua)

Variáveis de saída	FGR					
	52%	53%	54%	55%	56%	57%
Emissões de CO ₂ [kg/s]	26,2	26,4	26,6	26,8	26,9	27,0
Emissões de CO ₂ [kgCO ₂ /tonClínquer]	770,6	776,5	782,4	788,2	791,2	794,1
Temperatura Clínquer (CLINKER) [°C]	1425,0	1428,7	1430,4	1428,9	1421,5	1412,1
Temperatura gás de exaustão da torre de pré-aquecimento (EXHAUST) [°C]	347,7	358,2	367,5	375,2	380,8	384,5
Vazão mássica gás de exaustão da torre de pré-aquecimento (EXHAUST) [kg/s]	63,8	65,2	66,7	68,2	69,7	71,4
Concentração molar de CO ₂ (EXHAUST) [%]	82,6	83,3	84,0	84,6	85,2	85,8
Temperatura gás do forno (KILN-GAS) [°C]	1122,2	1131,2	1136,3	1136,4	1130,6	1120,1
Vazão mássica gás do forno (KILN-GAS) [kg/s]	15,4	15,8	16,2	16,7	17,2	17,7
Vazão Mássica de O ₂ (OXYGEN) [kg/s]	8,5	8,5	8,6	8,7	8,7	8,8
Temperatura saída do calcinador (PRODUCTC) [°C]	914,9	921,9	924,8	922,5	914,9	902,1
Vazão mássica saída do calcinador (PRODUCTC) [kg/s]	107,1	108,5	109,9	111,4	113,0	114,6
Temperatura (RFLUEGAS) [°C]	37,4	37,1	36,8	36,5	36,2	35,8
Vazão mássica (RFLUEGAS) [kg/s]	39,1	40,5	42,0	43,5	45,0	46,6
Concentração molar de CO ₂ (RFLUEGAS) [%]	64,8	65,8	66,8	67,8	68,8	69,7
Concentração molar de O ₂ (RFLUEGAS) [%]	28,9	28,4	27,8	28,2	26,6	26,0

(conclusão)

Variáveis de saída	FGR					
	52%	53%	54%	55%	56%	57%
Temperatura ar secundário (SEC-AIR) [°C]	1004,6	977,2	948,9	919,2	886,4	853,2
Vazão mássica gás secundário (SEC-AIR) [kg/s]	12,4	12,8	13,3	13,8	14,2	14,7
Temperatura gás terciário (TER-AIR) [°C]	1004,6	977,2	948,9	919,2	886,4	853,2
Vazão mássica gás terciário (TER-AIR) [kg/s]	27,0	27,7	28,7	29,7	30,8	31,9
Temperatura (US-CO2) [°C]	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0
Vazão mássica (US-CO2) [kg/s]	28,3	28,3	28,4	28,5	28,5	28,6
Concentração molar de CO ₂ (US-CO2) [%]	88,3	88,9	89,5	90,1	90,7	91,1

Tabela B-7 – Resultados da simulação do processo de clínquerização com captura de CO₂ por meio da *oxy-fuel combustion* utilizando carvão e combustível derivado de resíduos sólidos urbano (CDR)

(continua)

Variáveis de saída	FGR					
	52%	53%	54%	55%	56%	57%
Emissões de CO ₂ [kg/s]	26,2	26,3	26,5	26,7	26,8	26,9
Emissões de CO ₂ [kgCO ₂ /tonClínquer]	772,9	775,8	781,7	787,6	790,6	793,5
Temperatura Clínquer (CLINKER) [°C]	1414,5	1419,2	1423,4	1423,2	1418,7	1410,5
Temperatura gás de exaustão da torre de pré-aquecimento (EXHAUST) [°C]	341,6	351,5	360,4	367,6	372,9	376,3
Vazão mássica gás de exaustão da torre de pré-aquecimento (EXHAUST) [kg/s]	63,4	64,7	66,2	67,6	69,2	70,8
Concentração molar de CO ₂ (EXHAUST) [%]	83,0	83,6	84,3	85,0	85,6	86,1
Temperatura gás do forno (KILN-GAS) [°C]	1105,2	1113,5	1118,7	1118,6	1113,4	1102,8
Vazão mássica gás do forno (KILN-GAS) [kg/s]	15,3	15,7	16,2	16,7	17,2	17,7
Vazão Mássica de O ₂ (OXYGEN) [kg/s]	8,1	8,2	8,3	8,3	8,4	8,4
Temperatura saída do calcinador (PRODUCTC) [°C]	901,7	907,7	910,0	907,2	899,4	886,3
Vazão mássica saída do calcinador (PRODUCTC) [kg/s]	106,7	108,5	109,5	111,0	112,5	114,1
Temperatura (RFLUEGAS) [°C]	37,1	36,8	36,5	36,2	35,9	35,6
Vazão mássica (RFLUEGAS) [kg/s]	38,4	39,8	41,2	42,7	44,2	45,8
Concentração molar de CO ₂ (RFLUEGAS) [%]	66,0	67,1	68,0	69,0	70,0	70,9
Concentração molar de O ₂ (RFLUEGAS) [%]	28,5	27,9	27,3	26,7	26,1	25,5

(conclusão)

Variáveis de saída	FGR					
	52%	53%	54%	55%	56%	57%
Temperatura ar secundário (SEC-AIR) [°C]	1006,5	980,0	953,5	924,6	893,6	860,8
Vazão mássica gás secundário (SEC-AIR) [kg/s]	12,6	13,0	13,5	14,0	14,5	15,0
Temperatura gás terciário (TER-AIR) [°C]	1006,5	980,0	936,6	924,6	893,6	860,8
Vazão mássica gás terciário (TER-AIR) [kg/s]	25,8	26,8	27,7	28,7	29,7	30,8
Temperatura (US-CO2) [°C]	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0
Vazão mássica (US-CO2) [kg/s]	28,0	28,0	28,0	28,1	28,2	28,2
Concentração molar de CO ₂ (US-CO2) [%]	89,4	90,0	90,5	91,1	91,7	92,1

Tabela B-8 – Validação do modelo do processo de metanação

(continua)

	Temperatura	Pressão	Vazão	CO₂	H₂	CH₄	H₂O	CO	O₂
	[°C]	[bar]	[Nm ³ /h]*	[% molar]					
Entrada 1º reator (M13) – Simulação ¹	300,0	29,1	78303,3	10,0	41,5	15,3	32,7	0,4	0,09
Entrada 1º reator – Referência ²	307,7	30,0	78318,7	9,9	41,3	15,3	32,9	0,5	0,1
Erro relativo [%] ¹	2,5	3,0	0,0	1,0	0,5	0,0	0,6	20,0	10,0
Saída 1º reator (M14) – Simulação ¹	590,3	29,1	69150,5	4,6	20,3	23,9	50,6	0,6	0,0
Saída 1º reator – Referência ²	592,1	29,1	69143,3	4,5	20,0	24,0	50,8	0,7	0,0
Erro relativo [%] ¹	0,3	0,0	0,0	2,2	1,5	0,4	0,4	14,3	-
Entrada 2º reator (M18) – Simulação ¹	250,0	29,1	19016,4	4,6	20,3	23,9	50,6	0,6	0,0
Entrada 2º reator – Referência ²	250,0	29,1	18993,7	4,5	20,0	24,0	50,8	0,7	0,0
Erro relativo [%] ¹	0,0	0,0	0,1	2,2	1,5	0,4	0,4	14,3	
Saída 2º reator (M19) – Simulação ¹	425,2	28,2	17623,5	1,7	6,7	29,7	61,8	0,0	0,0
Saída 2º reator – Referência ²	421,9	28,2	17579,7	1,6	6,3	29,9	62,2	0,0	0,0
Erro relativo [%] ¹	0,8	0,0	0,2	6,2	6,3	0,7	0,6	-	-
Entrada 3º reator (M22) – Simulação ¹	250,0	27,6	7404,4	3,7	16,1	68,2	12,0	0,0	0,0
Entrada 3º reator – Referência ²	250,0	27,7	7544,6	3,6	14,7	69,7	12,0	0,0	0,0
Erro relativo [%] ¹	0,0	0,4	1,9	2,8	9,5	2,2	0,0	-	-
Saída 3º reator (M23) – Simulação ¹	375,4	26,8	6932,2	0,6	3,6	76,2	19,6	0,0	0,0
Saída 3º reator – Referência ²	366,3	26,8	7090,9	0,7	2,9	77,3	19,1	0,0	0,0
Erro relativo [%] ¹	2,5	0,0	2,2	14,3	24,1	1,4	2,6	-	-

	(conclusão)								
	Temperatura	Pressão	Vazão	CO₂	H₂	CH₄	H₂O	CO	O₂
	[°C]	[bar]	[Nm ³ /h]*	[% molar]					
Gás metano (SNG) – Simulação ¹	40,0	26,4	5500,9	0,7	4,5	94,6	0,3	0,0	0,0
Gás metano (SNG) – Referência ²	40,0	26,3	5756,9	0,8	3,5	95,2	0,4	0,0	0,0
Erro relativo [%] ¹	0,0	0,4	4,4	12,5	28,6	0,6	25,0	-	-