

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

Barbara Bulgarelli Alves de Aguiar

**MODELAGEM MATEMÁTICA E SIMULAÇÃO DINÂMICA DE UM  
FORNO DE CAL COM ALIMENTAÇÃO DE LAMA SECA**

Belo Horizonte

2016

Barbara Bulgarelli Alves de Aguiar

**MODELAGEM MATEMÁTICA E SIMULAÇÃO DINÂMICA DE UM  
FORNO DE CAL COM ALIMENTAÇÃO DE LAMA SECA**

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

Orientador: Marcelo Cardoso

Coorientador: Esly Ferreira da Costa Junior

Belo Horizonte

2016

A282m	<p>Aguiar, Barbara Bulgarelli Alves de.  Modelagem matemática e simulação dinâmica de um forno de cal com  alimentação de lama seca [recurso eletrônico] / Barbara Bulgarelli Alves  de Aguiar. - 2016.  1 recurso online (108f. : il., color.) : pdf.</p> <p>Orientador: Marcelo Cardoso.  Coorientador: Esly Ferreira da Costa Júnior.</p> <p>Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais,  Escola de Engenharia.</p> <p>Bibliografia: f. 101-108.</p> <p>Exigências do sistema: Adobe Acrobat Reader.</p> <p>1. Engenharia química - Teses. 2. Modelagem matemática – Teses.  3. Indústria de celulose – Teses. 4. Cal – Indústria – Teses.  I. Cardoso, Marcelo. II. Costa Júnior, Esly Ferreira da. III. Universidade  Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. IV. Título.</p>
	CDU: 66.0(043)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**“MODELAGEM MATEMÁTICA E SIMULAÇÃO  
DINÂMICA DE UM FORNO DE CAL COM  
ALIMENTAÇÃO DE LAMA SECA”**

**Bárbara Burgarelli Alves de Aguiar**

Dissertação submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como parte dos requisitos à obtenção do título de **MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA**.

**213ª DISSERTAÇÃO APROVADA EM 14 DE JULHO DE 2016 POR:**

Prof. Dr. Daniel Moreira Saturnino  
PUC Minas

Profa. Dra. Andréa Oliveira Souza da Costa  
DEQ/UFMG

Prof. Dr. Esly Ferreira da Costa Júnior  
Co-orientador - DEQ/UFMG

Prof. Dr. Marcelo Cardoso  
Orientador - DEQ/UFMG

## **AGRADECIMENTOS**

Aos meus orientadores: Prof. Dr. Marcelo Cardoso e Prof. Dr. Esly Ferreira da Costa Junior pelo exemplo, orientação, ensinamentos, apoio, paciência e amizade.

Aos professores e funcionários administrativos do Departamento de Pós-Graduação da Engenharia Química da UFMG pelos ensinamentos e pelo apoio.

Aos meus amigos queridos do Laboratório de Processos Industriais – UFMG pela amizade, carinho, sugestões e ensinamentos.

A todos que passaram por minha vida e que de alguma forma me ajudaram nessa caminhada.

A CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) pela bolsa concedida.

E, à minha família, e a Deus.

*Do.*

*Or do not.*

*There is no “try”.*

*Mestre Yoda*

*(The Empire Strikes Back)*

## RESUMO

O forno rotativo tem sido utilizado em larga escala em vários processos industriais e dentro dele podem ocorrer várias transformações como, por exemplo: secagem, aquecimento, reações de redução, tais como a calcinação, e resfriamento. Para uma boa operação do forno é necessário o bom entendimento do processo e, o forno de cal na indústria de celulose, tem se mostrado desafiante por apresentar vários problemas que estão atrelados ao modo de operação, à ineficiência de processos anteriores ao forno, à presença de elementos que não tem participação ativa no processo (Mg, Mn, Fe, K, S, P, entre outros) e às tentativas de se trocar o uso de combustíveis fósseis por combustíveis alternativos sem o estudo devido. A modelagem matemática e a simulação têm ajudado no entendimento do processo, na melhoria do projeto e na operação dos fornos, deixando-os mais eficientes. O presente trabalho tem por objetivo apresentar o desenvolvimento da modelagem e a simulação dinâmica de um forno de cal para indústria de celulose. O modelo é representado por um sistema de equações diferenciais parciais, considerando os balanços de massa e energia do processo, além de equações complementares. Esse sistema de equações é resolvido através do Método das Linhas (MOL) com discretização por Diferenças Finitas da direção espacial e integração das equações diferenciais ordinárias (EDO) resultantes no *software* Matlab. O modelo prediz o perfil dinâmico de temperatura da fase gasosa e dos sólidos no leito, assim como o comportamento da reação de calcinação. Os dados obtidos foram comparados com a literatura e modelo conseguiu descrever satisfatoriamente o forno de cal.

**Palavras-chave:** Forno de cal, modelagem matemática, simulação, celulose.

## ABSTRACT

The rotary kiln has been used extensively in various industrial processes and inside several transformations may occur, for example, heating, drying, reduction reactions, such as calcination and cooling. For a good kiln operation a good understanding of the process is necessary, and the lime kiln in the pulp mill, has proven to be challenging to present several problems that are linked to the operation mode, the inefficiency of previous processes, the presence of elements that have no active participation in the process (Mg, Mn, Fe, K, S, P, among others) and attempts to replace the use of fossil fuels by alternative fuels without proper study. The mathematical modeling and simulation have been helping in the process understanding, design improving and operation of the kiln, making them more efficient. This study aims to present the development of the modeling and dynamic simulation of a lime kiln for the pulp mill. The model is represented by a system of partial differential equations, considering the mass and energy balances of the process, as well as additional equations. This system of equations is solved by the Method of Lines (MOL) with discretization by finite differences of the spatial direction and integration of ordinary differential equations (ODE) resulting in Matlab software. The model predicts the dynamic temperature profile of the gas phase and the solid bed, as well as the behavior of the calcination reaction. The data were compared with the literature, and model could satisfactorily describe the lime kiln.

**Keywords:** Lime kiln, mathematical modelling, simulation, pulp mill.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Principais etapas do processo <i>Kraft</i> de produção de celulose.....	22
Figura 2 - O ciclo de cálcio. ....	24
Figura 3 - Seção transversal de um forno rotativo. (a) Alimentação; (b) Saída dos gases; (c) Trevo de refratários e correntes; (d) Casca metálica do forno; (e) Injetor de combustível e ar secundário; (f) Sistema de resfriamento do material; (g) Soprador do ar de resfriamento; (h) Saída do produto. ....	26
Figura 4 - Estágios dentro do forno de calcinação na indústria de celulose. ....	28
Figura 5 - Perfil de temperatura dentro do forno de cal da indústria de celulose.....	29
Figura 6 - Zonas de correntes do forno. ....	32
Figura 7 - Representação esquemática do forno rotativo. Corte na seção transversal A-A'. $h$ : altura do leito; $w$ : velocidade de rotação do forno; $\Gamma$ : ângulo de enchimento; $\phi$ : ângulo de repouso do material; $R$ : raio do forno. ....	34
Figura 8 - Representação esquemática do forno rotativo. Corte longitudinal. ....	35
Figura 9 - Formação de anéis dentro do forno de cal. (a) Anéis formados. (b) Remoção do material impregnado na parede do forno.....	37
Figura 10 - Seção transversal dos nódulos da cal provenientes do forno. ....	37
Figura 11 - Grande bola formada dentro do forno.....	38
Figura 12 - Tipos de chama presentes nos fornos rotativos horizontais. ....	39
Figura 13 - Desgaste do refratário devido às altas temperaturas da chama. (a) Desgaste do refratário. (b) Queda de refratário.....	39
Figura 14 - Refratários de mesma composição que podem ter propriedades físico-químicas diferentes. ....	40
Figura 15 - Modos de deformação elástica em fornos de cal. ....	45
Figura 16 - Termografia do forno com desgaste ou queda no refratário. ....	46
Figura 17 - Estratégia de discretização em $z$ . ....	58
Figura 18 - Evolução temporal dos perfis axiais de temperatura do gás no forno: modelo da fase gasosa.....	83
Figura 19 - Evolução temporal dos perfis axiais de densidade do gás no forno: modelo da fase gasosa. ....	84
Figura 20 - Velocidade do gás: modelo da fase gasosa. ....	84

Figura 21 - Evolução temporal dos perfis axiais de temperatura do gás no forno para o caso adiabático.....	85
Figura 22 - Evolução temporal dos perfis axiais de temperatura do gás no forno considerando-se as perdas de calor.....	87
Figura 23 - Evolução temporal dos perfis axiais de densidade do gás no forno considerando-se as perdas de calor.....	87
Figura 24 - Evolução temporal dos perfis axiais de velocidade do gás no forno considerando-se as perdas de calor.....	88
Figura 25 - Gráfico da temperatura do gás em regime estacionário.....	89
Figura 26 - Gráfico da densidade do gás em regime estacionário.....	90
Figura 27 - Gráfico da velocidade do gás em regime estacionário.....	90
Figura 28 - Evolução temporal dos perfis axiais de área do sólido no forno: modelo da fase sólida.....	91
Figura 29 - Evolução temporal dos perfis axiais de área do sólido no forno, com transferência de calor.....	92
Figura 30 - Evolução temporal dos perfis axiais de temperatura do sólido no forno, com transferência de calor.....	93
Figura 31 - Evolução temporal dos perfis axiais da fração de $\text{CaCO}_3$ .....	94
Figura 32 - Evolução temporal dos perfis axiais de temperatura do sólido no forno, com a reação de calcinação.....	95
Figura 33 - Evolução temporal dos perfis axiais de temperatura do gás no forno, com a reação de calcinação.....	96
Figura 34 - Evolução temporal dos perfis axiais da área do sólido no forno, com a reação de calcinação.....	96
Figura 35 - Fração de $\text{CaCO}_3$ e $\text{CaO}$ em regime permanente.....	97
Figura 36 - Temperatura do gás e do sólido em regime permanente.....	98

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Reserva e produção mundial.....	18
Tabela 2 - Propriedades físicas da lama calcinada. ....	21
Tabela 3 - Típica composição da lama de $\text{CaCO}_3$ e $\text{CaO}$ . ....	43
Tabela 4 - Constantes da secagem. ....	47
Tabela 5 - Componentes da equação complementar.....	50
Tabela 6 - Constantes do modelo de turbulência.....	52
Tabela 7 - Valores constantes.....	61
Tabela 8 - Valores iniciais.....	61
Tabela 9 - Constantes para $h$ e $c_p$ do gás.....	63
Tabela 10 - Dados do gás natural.....	68
Tabela 11 - Valores constantes.....	68
Tabela 12 - Valores Iniciais.....	68
Tabela 13 - Valores constantes.....	70
Tabela 14 - Constantes do $\text{CaCO}_3$ para o cálculo de $h$ e $c_p$ .....	72
Tabela 15 - Constante da lei de Arrhenius para $\text{CaCO}_3$ .....	76
Tabela 16 - Constantes do $\text{CaCO}_3$ e $\text{CaO}$ para o cálculo de $h$ e $c_p$ .....	77
Tabela 17 - Valores de densidade.....	78
Tabela 18 - Valores de constantes. ....	79
Tabela 19 - Constantes para $h$ do $\text{CO}_2$ . ....	80
Tabela 20 - Parâmetros do forno e da simulação.....	80
Tabela 21 - Valores Iniciais.....	80
Tabela 22 – Valores e parâmetros constantes.....	82
Tabela 23 – Comparação com dados da literatura.....	99

## NOMENCLATURA

$A \rightarrow$  Área da seção transversal [ $\text{m}^2$ ];

$A_c \rightarrow$  Área de troca de calor por convecção [ $\text{m}^2$ ];

$A_r \rightarrow$  Área de troca de calor por radiação [ $\text{m}^2$ ];

$A_{cd} \rightarrow$  Área perpendicular na direção  $x$  [ $\text{m}^2$ ];

$D \rightarrow$  Difusividade térmica [ $\text{m}^2/\text{s}$ ];

$c_p \rightarrow$  Capacidade de calorífica específica [ $\text{J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$ ];

$f_{atexc} \rightarrow$  Quantidade de ar em excesso [%];

$h \rightarrow$  Entalpia [ $\text{J}$ ]

$K \rightarrow$  Constante da velocidade do sólido;

$k \rightarrow$  Condutividade térmica [ $\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ ];

$m \rightarrow$  Massa [ $\text{kg}$ ];

$\dot{m}_s \rightarrow$  Alimentação mássica de sólidos no forno [ $\text{kg}/\text{s}$ ];

$\dot{m}_g \rightarrow$  Vazão de alimentação do gás natural [ $\text{m}^3/\text{s}$ ];

$MM \rightarrow$  Massa molar [ $\text{kg}/\text{mol}$ ];

$MM_{gás} \rightarrow$  Massa molar do gás [ $\text{kg}/\text{mol}$ ];

$n \rightarrow$  Número de moles [ $\text{mol}$ ];

$N_z \rightarrow$  Número de pontos empregados na discretização;

$P \rightarrow$  Pressão [ $\text{Pa}$ ];

$PCI \rightarrow$  Poder calorífico inferior do gás natural [ $\text{MJ}/\text{kg}$ ];

$Q_{c,i} \rightarrow$  Fluxo de calor cedido pela fase gasosa ao ambiente no ponto  $i$  do forno por convecção [ $\text{J}/(\text{K}\cdot\text{s})$ ];

$Q_{r,i} \rightarrow$  Fluxo de calor cedido pela fase gasosa ao ambiente no ponto  $i$  do forno por radiação [ $\text{J}/(\text{K}^4\cdot\text{s})$ ];

$Q_{gw}$  → Taxa de transferência de calor por condução na parede do forno e fase gasosa [W];

$Q_{sw}$  → Taxa de transferência de calor por condução na parede do forno e fase sólida [W];

$R$  → Constante universal dos gases [J/mol.K];

$R_r$  → Resistência térmica [K/W].

$r$  → Raio do forno [m];

$S_{Energia}$  → Termo fonte de energia [J/m.s];

$S_{Massa}$  → Termo fonte de massa [kg/(m.s)];

$T$  → Temperatura [K];

$T_a$  → Temperatura ambiente [K];

$T_R$  → Temperatura de referência [K];

$t$  → Tempo [s];

$U$  → Coeficiente global de transferência de calor;

$V$  → Volume [m<sup>3</sup>];

$w$  → Velocidade de rotação do forno [rps];

$y$  → Fração molar;

$Z$  → Comprimento do reator [m];

$z$  → Comprimento discretizado na direção axial [m];

$z_{limite}$  → Posição em  $z$ , dada como limite da combustão [m].

### ***Letras gregas***

$\alpha$  → Ângulo de inclinação do forno [rad];

$\varepsilon$  → Emissividade ( $0 \leq \varepsilon \leq 1$ );

$\rho$  → Densidade [kg/m<sup>3</sup>];

$\sigma \rightarrow$  Constante de Stefan-Boltzmann ( $5,67 \cdot 10^{-8} \text{ [J/ (K}^4 \cdot \text{s} \cdot \text{m}^2)]$ );

$v \rightarrow$  Velocidade [m/s];

$\Delta x \rightarrow$  Espessura do plano x [m];

$\phi \rightarrow$  Ângulo de repouso do material [rad].

### ***Subscrito***

$e \rightarrow$  Entrada;

$g \rightarrow$  Indica parâmetros do gás;

$i \rightarrow$  Discretização em z;

$s \rightarrow$  Indica parâmetros do sólido;

## SUMÁRIO

1	Introdução .....	15
1.1	Objetivo geral .....	17
1.2	Objetivos específicos .....	17
2	Revisão Bibliográfica .....	18
2.1	O setor de cal no Brasil .....	18
2.1.1	Carbonato de cálcio - limestone .....	19
2.1.2	Óxido de Cálcio - Quicklime.....	20
2.2	Processo Kraft .....	22
2.2.1	Unidade de recuperação do licor preto .....	23
2.3	Fornos Rotativos.....	25
2.4	Forno de Cal .....	26
2.4.1	Secagem .....	29
2.4.2	Aquecimento .....	32
2.4.3	Calcinação .....	33
2.4.4	Resfriamento .....	33
2.5	Movimento do sólido no forno .....	34
2.6	Problemas operacionais que ocorrem no forno de cal .....	35
2.6.1	Aumento das emissões de particulados.....	35
2.6.2	Formação de anéis .....	36
2.6.3	Formação de bolas .....	37
2.6.4	Tamanho da chama e inutilização de refratários .....	38
2.6.5	Problemas relacionados à queima de combustíveis nos fornos.....	41
2.6.6	Non-process elements no ciclo do cálcio – NPEs .....	42
2.6.6.1	Sódio .....	43

2.6.6.2	Enxofre, Alumínio, Silício e Ferro .....	44
2.6.7	Deformação mecânica da casca .....	45
2.7	Modelagem matemática .....	46
2.7.1	Modelo unidimensional dinâmico para papel e celulose .....	46
2.7.2	Modelo tridimensional em estado estacionário implementado em CFD .....	49
2.7.2.1	Fase gasosa .....	50
2.7.2.2	Fase sólida .....	52
2.7.2.3	Parede do forno .....	53
2.7.3	Modelo em estado estacionário do forno de clínquer para indústria de cimento	53
3	Metodologia – Modelagem e Simulação .....	55
3.1	Modelo da fase gasosa .....	55
3.1.1	Desenvolvimento da modelagem .....	56
3.2	Modelo da fase gasosa com gases de combustão .....	62
3.2.1	Desenvolvimento da modelagem .....	62
3.3	Modelo da fase sólida .....	69
3.3.1	Modelagem da fase sólida .....	69
3.4	Modelo da fase sólida com variação de temperatura .....	71
3.4.1	Modelagem da fase sólida .....	71
3.5	Modelo da fase gasosa e fase sólida sem interação .....	73
3.6	Modelo da fase gasosa e fase sólida com transferência de calor .....	73
3.7	Modelos das fases gasosa e sólida com transferência de calor e reação de calcinação	73
3.7.1	Modelagem da reação de calcinação .....	74
3.8	Parede do forno .....	81
4	Discussão de Resultados .....	83
4.1	Modelo da fase gasosa .....	83



4.2	Modelo da fase gasosa com gases de combustão .....	85
4.3	Modelo da fase sólida .....	91
4.4	Modelo da fase gasosa e modelo da fase sólida com transferência de calor.....	92
4.5	Modelos das fases gasosa e sólida com transferência de calor e reação de calcinação	93
5	Conclusões.....	100
5.1	Sugestões para trabalhos futuros .....	100
	Referências Bibliográficas .....	101

## 1 INTRODUÇÃO

A sociedade moderna exige produtos de melhor qualidade, práticas que sejam mais seguras, operações que não prejudiquem o meio ambiente, que usem energia limpa e renovável, além da redução do desperdício e a reutilização de materiais. A fábrica de celulose atualmente, não é diferente e segue esse princípio possuindo uma unidade exclusiva para recuperar os compostos químicos utilizados no processo e entre outras funções, gerar energia e vapor. A princípio a implantação dessa unidade ocorreu para tornar o processo economicamente viável, porém, com tais exigências da sociedade moderna e de políticas ambientais, veio também o fator ambiental. O forno de cal, objeto de estudo deste trabalho, faz parte de uma das etapas dentro dessa unidade de recuperação e este tem como objetivo recuperar a maior parte da cal utilizada no processo *Kraft* de produção de celulose.

O forno de cal representa uma das etapas que mais demanda energia no processo de celulose, pois necessita de altas temperaturas ( $\sim 1200^{\circ}\text{C}$ ) para que ocorram as reações de calcinação, e utiliza combustíveis, como, o gás natural, óleo combustível, coque de petróleo, entre outros. Como a maioria dos equipamentos de troca térmica industriais, o forno opera em baixa eficiência térmica (YLINIEMI, 1999). O forno de cal é um alvo de pesquisa interessante devido a problemas como formação de bolas e anéis (KARHELA, 1996), além da instabilidade da chama causada pelo uso de combustíveis alternativos, que podem causar danos ou a perda total do material refratário.

Pela consciência ambiental desenvolvida nos dias de hoje, a troca de combustíveis fósseis, não renováveis, por combustíveis alternativos renováveis segue uma tendência mundial e faz com que esse estudo de predição e comportamento do forno de cal através da modelagem matemática e simulação se torne importante. O principal objetivo para se desenvolver um modelo dinâmico de processo, de acordo com Bequete (1998), é a melhoria e o entendimento de processos químicos, sendo esses modelos mais comumente utilizados para: treinamento de operadores, projetos de processo, projeto e análise de sistemas de segurança e projeto de sistemas de controle. A simulação de processo, de acordo com Finlayson (2006), é utilizada para se determinar o tamanho de equipamentos em plantas químicas, a quantidade de energia necessária para o processo, o rendimento global e a magnitude dos fluxos residuais.

A modelagem matemática e a simulação de processos nos permitem poupar recursos e horas de trabalho, predizer comportamentos de mudanças operacionais e seus impactos, além

de permitir o desenvolvimento de sistemas de controle compatíveis com a realidade operacional de equipamentos. Sendo assim, esse estudo oferece uma base para o entendimento e a redução ou eliminação dos problemas operacionais do forno de cal, melhorando assim, o processo de calcinação, bem como otimizando a utilização do forno para a troca de combustíveis fósseis para renováveis. Isso resulta no prolongamento da vida útil do mesmo e dos seus refratários.

Esta dissertação é constituída em cinco capítulos. O capítulo 2 apresenta uma revisão bibliográfica sobre o setor da cal no Brasil, o emprego da matéria-prima, o calcário mineral, o produto após a calcinação do carbonato de cálcio, a cal, o forno rotativo e suas divisões, os problemas que podem ocorrer nos fornos e modelos apresentados na literatura. O capítulo 3 descreve o desenvolvimento da modelagem matemática dinâmica para um forno de cal. O capítulo 4 exhibe os resultados obtidos e o capítulo 5 apresenta as conclusões do trabalho e sugestões para trabalhos futuros.

## 1.1 Objetivo geral

Este trabalho tem por objetivo desenvolver a modelagem matemática de um forno de cal da indústria de celulose e simular a sua operação. Os resultados de simulação serão comparados com dados da literatura.

## 1.2 Objetivos específicos

Os objetivos específicos deste trabalho estão descritos abaixo:

1. Desenvolver um modelo dinâmico simplificado que possa descrever o processo de calcinação;
2. Resolver o modelo proposto empregando o *software* Matlab;
3. Validar a simulação com dados da literatura;
4. Analisar o desempenho geral do forno com relação a dados da literatura/industriais.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo estão apresentados alguns conceitos e estudos relevantes ao tema, assim como os tópicos considerados importantes para o entendimento do trabalho, do funcionamento, da modelagem dinâmica e simulação de um forno de cal.

### 2.1 O setor de cal no Brasil

O Brasil é o quinto colocado no *ranking* mundial de produção de cal (CaO – óxido de cálcio), representando 2,4% da produção mundial, com uma produção em 2012 de 8,3 milhões de toneladas, conforme pode-se observar na Tabela 1. A China lidera esse ranking com 62,8% de produção, seguido dos Estados Unidos com 5,4%, Índia com 4,6% e Rússia com 3% (ABPC, 2014).

Tabela 1 - Reserva e produção mundial.  
(r) dados revisados; (p) dados preliminares. (1) somente cal virgem; (2) comercializado.

Discriminação Países	Reservas (t) 2013 <sup>(p)</sup>	Produção 1.000 (t)			
		2012 <sup>(r)</sup>	2013 <sup>(p)</sup>	%	
<b>Brasil</b>		<b>8.313</b>	<b>8.419</b>	<b>2,4</b>	
China		220.000	220.000	62,8	
Estados Unidos da América		18.800	19.000	5,4	
Índia		15.000	16.000	4,6	
Rússia	As reservas de calcário existentes são suficientes para a indústria da cal.	10.500	10.400	3,0	
Japão <sup>(1)</sup>		8.200	8.200	2,3	
Alemanha		6.670	6.500	1,9	
Itália <sup>(2)</sup>		6.200	6.000	1,7	
República da Coreia		5.200	5.100	1,4	
Turquia <sup>(2)</sup>		4.500	4.400	1,3	
Ucrânia		4.200	4.200	1,2	
Outros países		40.460	42.000	12,0	
<b>TOTAL</b>			<b>348.043</b>	<b>350.219</b>	<b>100,0</b>

Fonte: USGS – Mineral Commodity Summaries – 2014, Associação Brasileira dos Produtores de Cal – ABPC, 2014.

A Associação Brasileira dos Produtores de Cal (ABPC) classifica os produtores de cal da seguinte forma:

- Os produtores integrados são os que produzem cal (virgem e hidratada) a partir de calcário produzido em minas próprias;

- Os produtores não-integrados são aqueles que produzem cal (virgem e hidratada) a partir de calcário comprado de terceiros;
- Os produtores transformadores são aqueles que realizam a moagem e/ou produzem cal hidratada a partir de cal virgem adquirida;
- Os produtores cativos são os que produzem a cal para consumo próprio como, por exemplo, algumas siderúrgicas e indústrias de papel e celulose.

As principais empresas produtoras de cal no Brasil são as mineradoras de calcário, destacando-se: Mineração Belocal Ltda. (grupo Lhoist), Ical Indústria de Calcinação Ltda., Mineração Lapa Vermelha Ltda., Votorantim Cimentos S.A. e a Minercal – Ind. Mineradora Pagliato Ltda. (DNPM, 2014).

Essas empresas produzem cal a partir da pedra calcária, contendo principalmente carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) com umidade natural e a transformam através do processo de calcinação para consumo próprio ou não, em cal (óxido de cálcio,  $\text{CaO}$ ) para ser utilizada em vários outros processos em diversos setores. Uma parte da cal utilizada nas indústrias de papel e celulose é proveniente dessas empresas produtoras de cal e a maior parte é reaproveitada. Na unidade de recuperação do processo *Kraft*, a cal é transformada em uma lama de carbonato de cálcio contendo aproximadamente 20% de água e depois é calcinada em fornos de cal e volta a ser  $\text{CaO}$ , podendo assim, ser reutilizada no processo. Só há reposição de cal quando a reatividade da cal utilizada no processo de caustificação diminui.

Os subitens 2.1.1 e 2.1.2 descrevem o carbonato de cálcio,  $\text{CaCO}_3$ , e o óxido de cálcio,  $\text{CaO}$ , bem como as utilizações mais comuns destes compostos.

### **2.1.1 Carbonato de cálcio - limestone**

O mineral calcário é composto, na sua maioria, de carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ), o qual é formado pela compactação de corais e plantas no fundo de oceanos. Pode ser uma substância macia e branca como giz, em meio a substâncias duras como o mármore. A maioria dos depósitos comerciais de calcário são compostos por rochas marrons e macias. O calcário é uma rocha sedimentar composta do mineral calcita (carbonato de cálcio) e/ou mineral dolomita (carbonato de magnésio) junto com outras quantidades menores de outros minerais (BES, 2006).

Na natureza, os tipos de calcário são definidos pela concentração de carbonato de magnésio ( $\text{MgCO}_3$ ) (ASTM C51):

- Calcário Magnesiano é constituído de 5% a 35% de carbonato de magnésio;
- Calcário Dolomítico é constituído de 35% a 46% de carbonato de magnésio;
- Pedra calcária com altas concentrações de cálcio, mineral calcita, contém menos de 5% de carbonato de magnésio.

O calcário cominuído e peneirado pode ser utilizado em uma grande variedade de aplicações, entre as quais:

- Ajuste de pH para o tratamento de água;
- Mistura em diversos compostos para ajuste de composição de alguns produtos (cimento para alvenaria, concreto pré-misturado, asfalto, massa de acabamento, etc.);
- Dessulfurização de gases de combustão;
- Produção de blocos de pedra.

A pedra calcária é a substituta para a cal em várias aplicações como na agricultura, *fluxing* e na remoção de enxofre. O calcário, que contém menos material reativo, é lento para reagir e, dependendo da aplicação, pode ter outras desvantagens se comparada com a cal. No entanto, a pedra calcária é consideravelmente mais barata do que a cal ( $\text{CaO}$ ) (BES, 2006).

Na indústria de celulose, o carbonato de cálcio é o principal componente da lama produzida na etapa de caustificação, antes de ser enviada para o forno de cal. Essa lama é composta por pequenas partículas com diâmetros na faixa de 0,1-100 $\mu\text{m}$  (KARHELA, 1996).

### 2.1.2 Óxido de Cálcio - *Quicklime*

Óxido de Cálcio, também chamado de cal, cal virgem ou *caustic lime*, é um dos produtos químicos mais antigos e mais vitais para o homem. Forrando fogueiras com pedras, nossos ancestrais descobriram que o calor transformava a pedra calcária em um material novo e diferente (BES, 2006). Este material, agora branco e macio, reagia com a água e liberava calor. Os antigos romanos utilizaram a cal em construções e em vias, sendo que esse o uso continua até o presente. Hoje, a pedra calcária em uma granulometria adequada é convertida à cal através do processo de calcinação em fornos rotativos horizontais ou verticais (BES,

2006). O termo calcinação se refere ao processo de decomposição térmica da pedra calcária em óxido de cal e dióxido de carbono, CO<sub>2</sub> (LUNDQVIST, 2009).

A cal virgem é o material alcalino mais barato e o mais utilizado nos processos industriais. De acordo com Bes (2006) ela é utilizada para uma grande variedade de aplicações, entre elas:

- agricultura: A cal melhora a eficiência dos fertilizantes;
- indústria de alumínio: A cal auxilia na remoção da sílica da bauxita durante a produção de alumina;
- extração de metais na indústria: A cal serve para promover a flotação na recuperação de cobre, mercúrio, zinco, níquel, chumbo, ouro e prata;
- controle da poluição: A cal é utilizada na absorção de dióxido de enxofre dos gases de exaustão provenientes de fundições e de plantas geradoras de energia;
- tratamento de água: A cal serve no tratamento da água industrial e potável, incluindo a água para consumo humano nas cidades e a água de processo utilizada na indústria. Ela suaviza a água removendo a dureza do bicarbonato e destrói as bactérias existentes;
- produção de papel: A cal é utilizada na recuperação da soda cáustica que é utilizada no processo de transformação dos cavacos de madeira em celulose. A cal pode branquear a celulose e também dissolver componentes não-celulósicos de palhas e desintegrar essas fibras durante a produção de *strawboard* e papelão.

Para a indústria de celulose, o óxido de cálcio, CaO, é o principal componente da lama calcinada. As partículas de CaO possuem um diâmetro na faixa de 0,1-10µm e tem um formato de cristal cúbico. Quando os *pellets* são formados dentro do forno de cal, esses podem chegar a alguns centímetros (KARHELA, 1996). As principais propriedades da lama calcinada são apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2 - Propriedades físicas da lama calcinada.

	<b>Média</b>	<b>Faixa</b>
<i>Porosidade [%]</i>	58	44-67
<i>Área de superfície [m<sup>2</sup>/g]</i>	0,34	0,21-0,43
<i>Raio do cristal [µm]</i>	5,6	4,2-8,6
<i>Diâmetro do poro [µm]</i>	5,1	2,8-7,3

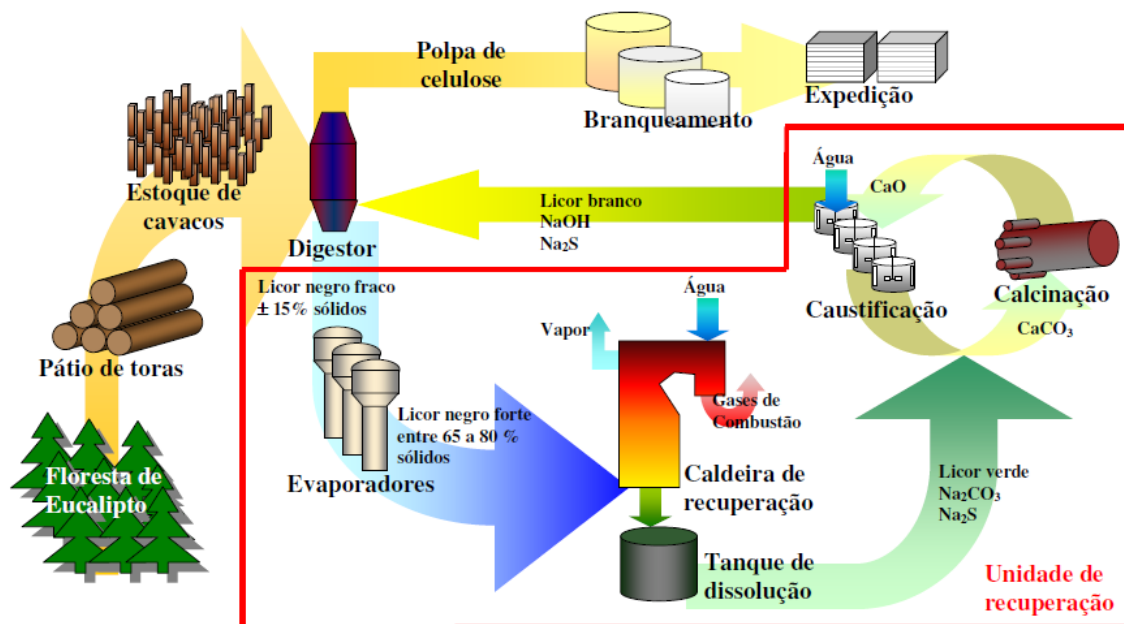
Fonte: KARHELA, 1996.



## 2.2 Processo Kraft

A madeira é composta de celulose, hemiceluloses e lignina e é a principal matéria-prima na fabricação de papel e celulose (CARVALHO *et al.*, 2009). Dentre os diversos processos de separação da celulose, o mais utilizado atualmente, em torno de 95%, é o processo químico sulfato, denominado “*Kraft*”. Esse processo ocorre em meio alcalino à base de sulfeto de sódio ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) e de hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ ). Em uma fábrica de produção de celulose *Kraft*, podemos observar a divisão de duas unidades principais de processamento. A primeira é responsável por se obter a polpa celulósica e a segunda se propõe à recuperação de compostos químicos e a gerenciamento das utilidades no processo. Os objetivos dessas unidades são: recuperar os compostos para se obter o licor branco ( $\text{Na}_2\text{S}$  e  $\text{NaOH}$ ), fornecer água, vapor, energia elétrica e ar comprimido para o processo, além de tratar os efluentes (ALMEIDA, 2006), conforme pode-se observar na Figura 1.

Figura 1 - Principais etapas do processo *Kraft* de produção de celulose.



Fonte: FERREIRA, 2007.

Os cavacos de madeira com aproximadamente 2cm de tamanho e esfericidade de 0,2, de acordo com Souza-Santos (2010), alimentam continuamente o digestor onde são aquecidos com o licor de cozimento. Este licor é constituído por licor branco e por licor preto fraco proveniente da etapa de lavagem. O licor preto adicionado tem a função de diluente e garante

a boa circulação da polpa e dos reagentes dentro do digestor, poupando assim, o uso excessivo de água nova no processo (CARDOSO, 1998). O digestor funciona como um vaso de pressão, onde os cavacos e o licor atravessam zonas de temperaturas crescentes até atingir a zona de cozimento. A partir deste ponto, a temperatura é mantida constante. (FERREIRA, 2007).

Após o cozimento, obtém-se a polpa de celulose como produto final, impregnada de licor residual, denominado licor preto fraco. Este licor contém cerca de 13 a 17% de sólidos dissolvidos e segue para a unidade de recuperação. Já a polpa de celulose é lavada e segue para as etapas de branqueamento, secagem e expedição (FERREIRA, 2007).

### **2.2.1 Unidade de recuperação do licor preto**

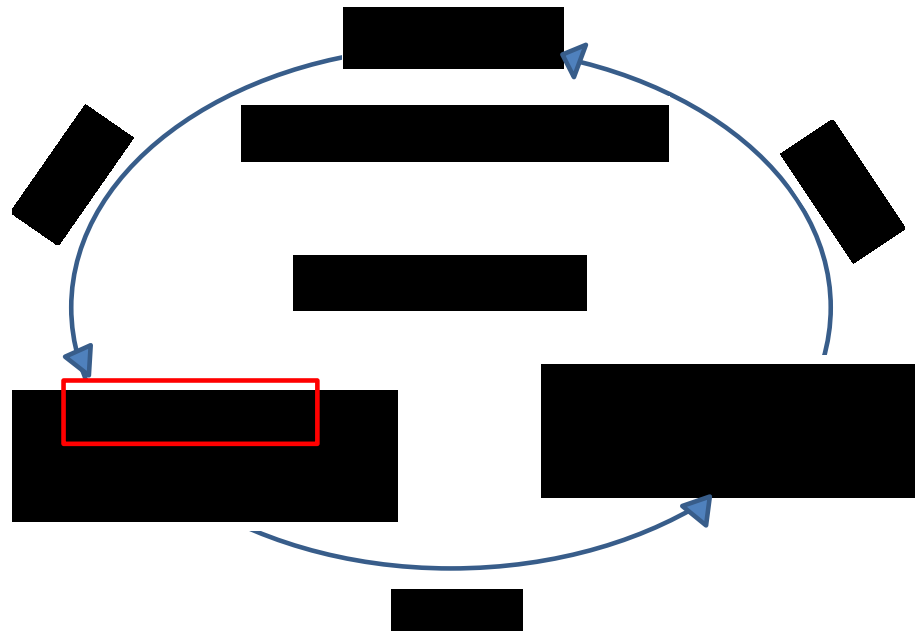
De acordo com Cardoso (1998), no processo *Kraft*, a etapa de recuperação do licor preto é uma das partes essenciais e tem como objetivos:

1. Recuperar os compostos inorgânicos na forma de licor branco para ser reutilizado no digestor – ciclo do sódio e ciclo do cálcio – minimizando perdas;
2. Gerar energia elétrica e vapor superaquecido para o processo, minimizando custos.

No ciclo do sódio, o licor preto fraco é concentrado em evaporadores de múltiplos efeitos até uma concentração em torno de 65 a 80% de sólidos, transformando-se em licor preto forte, e depois queimado na caldeira de recuperação. O material orgânico é queimado e o inorgânico é fundido, separado, dissolvido em solução aquosa, clarificado e filtrado, formando assim o licor verde. O licor verde é composto por carbonato e sulfeto de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e  $\text{Na}_2\text{S}$ ) e recebe a cal,  $\text{CaO}$ , quando ocorre o apagamento ou extinção da cal (*slaking*), para depois converter carbonato de sódio,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , em hidróxido de sódio,  $\text{NaOH}$ , no processo de caustificação (GEORGALLIS, 2004).

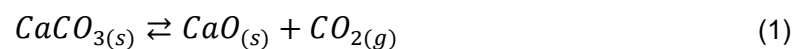
Esse processo de recuperação contém dois ciclos básicos: o ciclo de recuperação do sódio e o ciclo de recuperação do cálcio. O processo *Kraft* pode ser considerado um processo cíclico por causa da interação entre essas duas unidades (FERREIRA, 2007). Neste trabalho, o foco é no forno de cal que se encontra no ciclo do cálcio, conforme ilustrado pela Figura 2.

Figura 2 - O ciclo de cálcio.



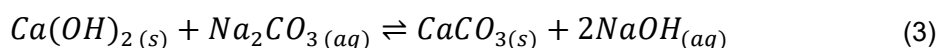
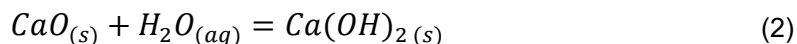
Fonte: Adaptação de LUNDQVIST, 2009.

No ciclo de recuperação do cálcio, fornos de cal são utilizados para reverter a lama de carbonato de cálcio em óxido de cálcio para ser reutilizado no processo de caustificação (GEORGALLIS, 2004). Essa reação, chamada de calcinação e descrita pela Equação 1, acontece em altas temperaturas (815°C ou mais). Neste equipamento ocorre a reação de calcinação e a transferência de calor entre os gases e o material fundido, que está sendo reagido (VENKATESH, 1992).



No processo de caustificação, ocorrem duas reações, que foram separadas em duas etapas no ciclo da Figura 2 e representadas pela Equação 2 e pela Equação 3. No primeiro momento ocorre a extinção da cal em um tanque com agitador, chamado de extintor ou apagador. O CaO reage com a água presente no licor verde, tornando-se hidróxido de cálcio, Ca(OH)<sub>2</sub>. Em seguida, a segunda reação ocorre no tanque extintor e continua em tanques com agitadores, chamados de caustificadores e dispostos normalmente em série, no qual o Ca(OH)<sub>2</sub> reage com o carbonato de sódio, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, produzindo o carbonato de cálcio, CaCO<sub>3</sub>, e o hidróxido de sódio, NaOH. Apesar das reações serem separadas em tanques com

nomenclaturas diferentes, no primeiro tanque ocorre tanto a reação da Equação 2 quanto a Equação 3 (VENKATESH, 1992).



O hidróxido de sódio segue no processo para compor o licor de cozimento no digestor, que é a primeira etapa do processo de separação da celulose. O material restante compõe uma lama que decanta em um silo. Logo após a retirada, esta é lavada para seguir no processo, sendo reenviada com 75 a 80% de sólidos para o forno de cal; fechando-se o ciclo do cálcio.

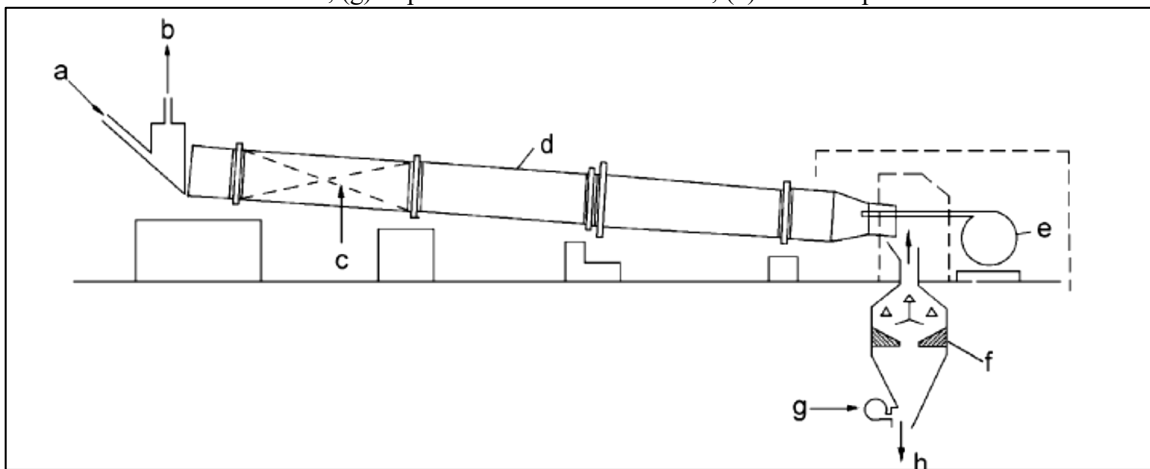
### 2.3 Fornos Rotativos

O forno rotativo tem sido utilizado em larga escala em vários processos industriais e nele, várias transformações podem ocorrer como, por exemplo: secagem, incineração, aquecimento, resfriamento e reações de redução, tais como calcinação (BOATENG e BARR, 1996; JAUHARI *et al.*, 1998). Algumas dessas aplicações têm sido publicadas: a oxidação da magnetita (DAVIS, 1996; RYBKIN *et al.*, 2008), o endurecimento de pelotas de minério de ferro (YOUNG *et al.*, 1979; THURLBY, 1988), a calcinação do coque (BUI *et al.*, 1993; MARTINS, OLIVEIRA e FRANCA, 2001; ARNAUTOV e LAPAEV, 2012), secagem (FRIEDMAN, MARSHALL, 1949; YLINIEMI, 1999; CRISTO, 2004; MIHINDUKULASURIYA e JAYASURIYA, 2015), como incinerador de resíduos industriais para outras áreas (ROVAGLIO *et al.*, 1998; SANTI, 2003; LI, H.; LIU, G. e CAO, Y., 2015), recuperação de cal na indústria de papel e celulose (KARHELA, 1996; GEORGALLI, 2004) e na produção de clínquer na indústria cimenteira (MUJUMDAR *et al.*, 2007; SÖĞÜT, OKTAY, KARAKOÇ, 2009; LUO *et al.*, 2015).

O forno rotativo tradicional consiste em um cilindro rotativo de 40 a 120m de comprimento e de 2 a 4m de diâmetro, inclinado em um ângulo de 1° a 2,5°, com uma velocidade de rotação que pode variar de 0,5 a 1,5rpm (KARHELA, 1996).

O material é alimentado na extremidade superior (elevada) e o combustível e o ar de combustão são injetados na extremidade mais baixa, ou seja, o forno trabalha em contracorrente e funciona basicamente como um trocador de calor e um reator químico. O produto descarregado na extremidade mais baixa segue para um resfriador, que pode ser utilizado como pré-aquecimento para o ar do combustível (BES, 2006). A Figura 3 mostra as seções de um forno rotativo.

Figura 3 - Seção transversal de um forno rotativo. (a) Alimentação; (b) Saída dos gases; (c) Trevo de refratários e correntes; (d) Casca metálica do forno; (e) Injetor de combustível e ar secundário; (f) Sistema de resfriamento do material; (g) Soprador do ar de resfriamento; (h) Saída do produto.



Fonte: BES, 2006.

Em um forno rotativo, a maioria dos processos com reação opera em altas temperaturas. Dentre suas principais funções, estão o aquecimento do sólido e o fornecimento de calor para as reações endotérmicas (JAUHARI *et al.*, 1998). Por isso, o projeto do queimador é muito importante para a eficiência e para uma operação confiável do forno (BES, 2006).

## 2.4 Forno de Cal

De acordo com Lundqvist (2009) a maneira mais comum de se fazer a calcinação é utilizando um forno rotativo de cal. A lama de cal entra no final do nível mais alto do forno (alimentação) e é transportada para o nível mais baixo (descarga) através da rotação e da inclinação do equipamento. Ao longo do forno, a lama é aquecida pelos gases quentes da combustão que se movem em contracorrente ao movimento do sólido.

A energia que entra em um forno pode ser transferida para três direções (GRACE *et al.*, 1989):

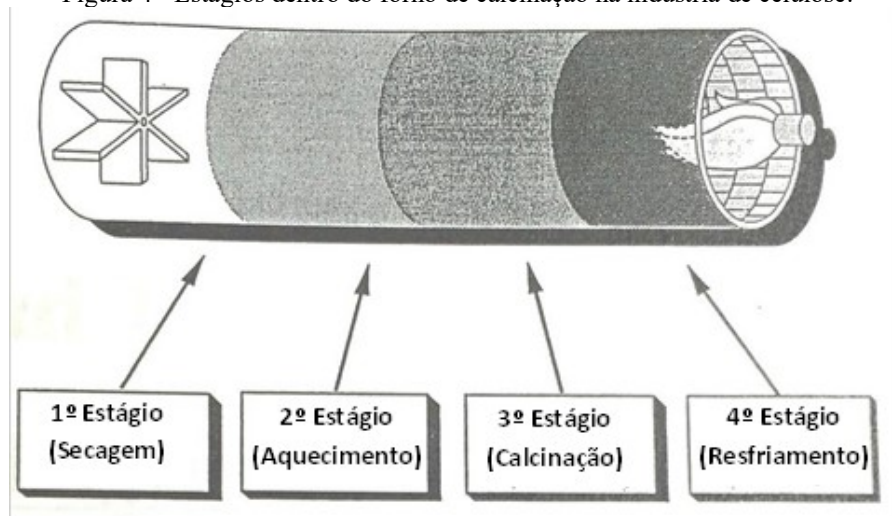
1. Para os sólidos;
2. Para fora do invólucro do forno (casca) – perdas pela parede;
3. Para fora do forno junto com os gases de combustão na entrada de lama.

A energia transferida para os sólidos é usada para o aquecimento, secagem e calcinação da lama de cal. A energia necessária para a calcinação será relativamente constante e difícil de influenciar, pois se trata de uma reação endotérmica em que, ao atingir a temperatura de reação, toda a energia transferida é usada na transformação mantendo esse processo praticamente isotérmico. Já a energia para a secagem dependerá da umidade contida da lama de cal. Uma separação eficiente da lama do licor branco resultará em material mais seco na alimentação, sendo, portanto, crucial para a eficiência energética do forno (LUNDQVIST, 2009).

O forno de cal pode ser dividido em seções ou estágios, conforme pode ser observado na Figura 4, nas quais ocorrem as etapas do processo de calcinação (LUNDQVIST, 2009):

1. A secagem da lama de carbonato de cálcio acontece no primeiro estágio. Essa zona geralmente é equipada de um sistema de correntes para melhorar a transferência de calor do gás quente para a lama;
2. No segundo estágio, a lama é aquecida até atingir a temperatura de calcinação (em torno de 850°C);
3. A calcinação do  $\text{CaCO}_3$  ocorre no terceiro estágio e os sólidos permanecem na temperatura de calcinação até que todo o  $\text{CO}_2$  seja retirado da partícula.
4. A sinterização da cal e o resfriamento acontecem no quarto e último estágio. Quando os particulados de cal são aquecidos por mais tempo, as partículas se aglomeram, formando assim partículas maiores e permitindo o resfriamento.

Figura 4 - Estágios dentro do forno de calcinação na indústria de celulose.

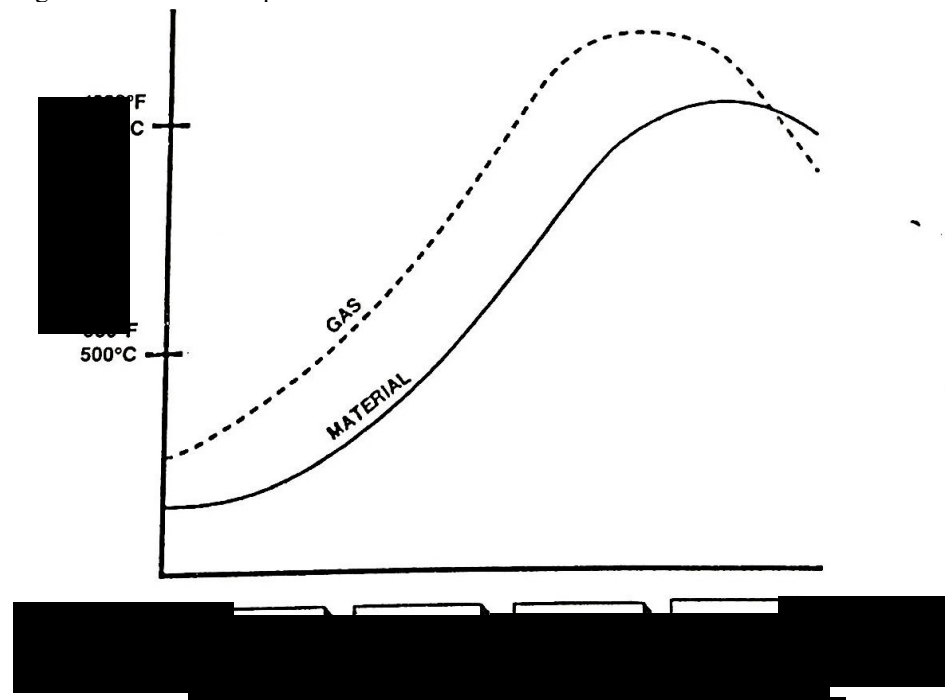


Fonte: VENKATESH, 1992.

O posicionamento de zonas diferentes dentro do forno é muito importante para a qualidade da cal. Se a zona de sinterização for muito longa, há o risco de queimar a cal (*overburning*) e reduzir a quantidade disponível do produto. Por outro lado, se a zona de sinterização for muito pequena resultará na saída da cal como particulados em conjunto com o gás, pois esta não terá tempo de residência suficiente para formar os *pellets*. Logo, o tempo de residência do material tem que ser programado para atender um produto que é reativo na caustificação e manejável (TRAN, 2000).

A Figura 5 representa o perfil típico de temperatura em cada estágio ao longo do forno.

Figura 5 - Perfil de temperatura dentro do forno de cal da indústria de celulose.



Fonte: Adaptada de VENKATESH, 1992.

As zonas de secagem, aquecimento, calcinação e resfriamento são explicadas mais detalhadamente nos subitens a seguir.

#### 2.4.1 *Secagem*

O primeiro estágio no forno de cal é o de secagem, processo pelo qual os materiais voláteis, geralmente água, são evaporados de um material para se obter um produto sólido com baixa ou sem umidade (PERRY, 2008). A secagem é uma operação comercial de grande importância em várias indústrias passando pelo setor de alimentos, agrícola, de mineração e de manufaturados (YLINIEMI, 1999).

A umidade pode estar vinculada ao sólido de duas maneiras: se a umidade estiver na microestrutura do sólido, é chamada de umidade vinculada e, se não estiver vinculada e em excesso, é chamada de umidade desvinculada. (KARHELA, 1996).

De acordo com Mujumdar (2006), quando um sólido úmido é submetido a uma secagem térmica, dois processos ocorrem simultaneamente:



1. Transferência de energia (maior parte na forma de calor) do meio que cerca a partícula para evaporar a umidade superficial;
2. Transferência de massa da água (umidade interna) para superfície do sólido e subsequente evaporação devido ao processo de transferência de energia.

A taxa de realização da secagem é regulada pela velocidade que esses dois processos acontecem. A transferência de energia na forma de calor do ambiente para a partícula úmida pode ocorrer via convecção, condução ou radiação e, em alguns casos, pode ser resultado da combinação desses efeitos. (MUJUMDAR, 2006)

No processo 1, a remoção de água da superfície do material em forma de vapor depende de condições externas de temperatura, vazão e umidade do ar, área de superfície exposta e pressão. No processo 2, o movimento da umidade interna do sólido é uma função da natureza física do sólido, da temperatura e da umidade contida. Em uma operação de secagem qualquer, um destes processos pode ser um fator limitante que regula a taxa de secagem, embora ambos aconteçam simultaneamente durante todo o ciclo de secagem (MUJUMDAR, 2006).

De acordo com Karhela (1996), esses dois estágios podem ser representados (modelados) por dois modelos cinéticos diferentes de acordo com a Equação 4 e a Equação 5 para o processo 1 e pela Equação 6 e Equação 7 para o processo 2. O primeiro processo é modelado por uma cinética de ordem zero e, no segundo, a secagem é feita por um modelo de primeira ordem. As duas cinéticas são representadas pela lei de Arrhenius. Essa relação é dada pela Equação 4 e Equação 6, sendo que a Equação 5 representa  $K_{H_2O,1}$  e a Equação 7 representa  $K_{H_2O,2}$ , em que  $m_{H_2O}$  é a massa de água presente no sólido,  $m_{total}$ , a massa total,  $\Phi$ , a constante de Arrhenius,  $\Delta E$ , a energia de ativação da água,  $R$ , a constante universal dos gases e  $T$ , a temperatura.

$$\frac{dm_{H_2O}}{dt} = -K_{H_2O,1}, \text{ quando } \frac{m_{H_2O}}{m_{total}} > 0,1 \quad (4)$$

$$K_{H_2O,1} = \Phi_{H_2O,1} e^{-\Delta E_{H_2O}/RT} \quad (5)$$

$$\frac{dm_{H_2O}}{dt} = -K_{H_2O,2} \cdot m_{H_2O}, \text{ quando } \frac{m_{H_2O}}{m_{total}} \leq 0,1 \quad (6)$$

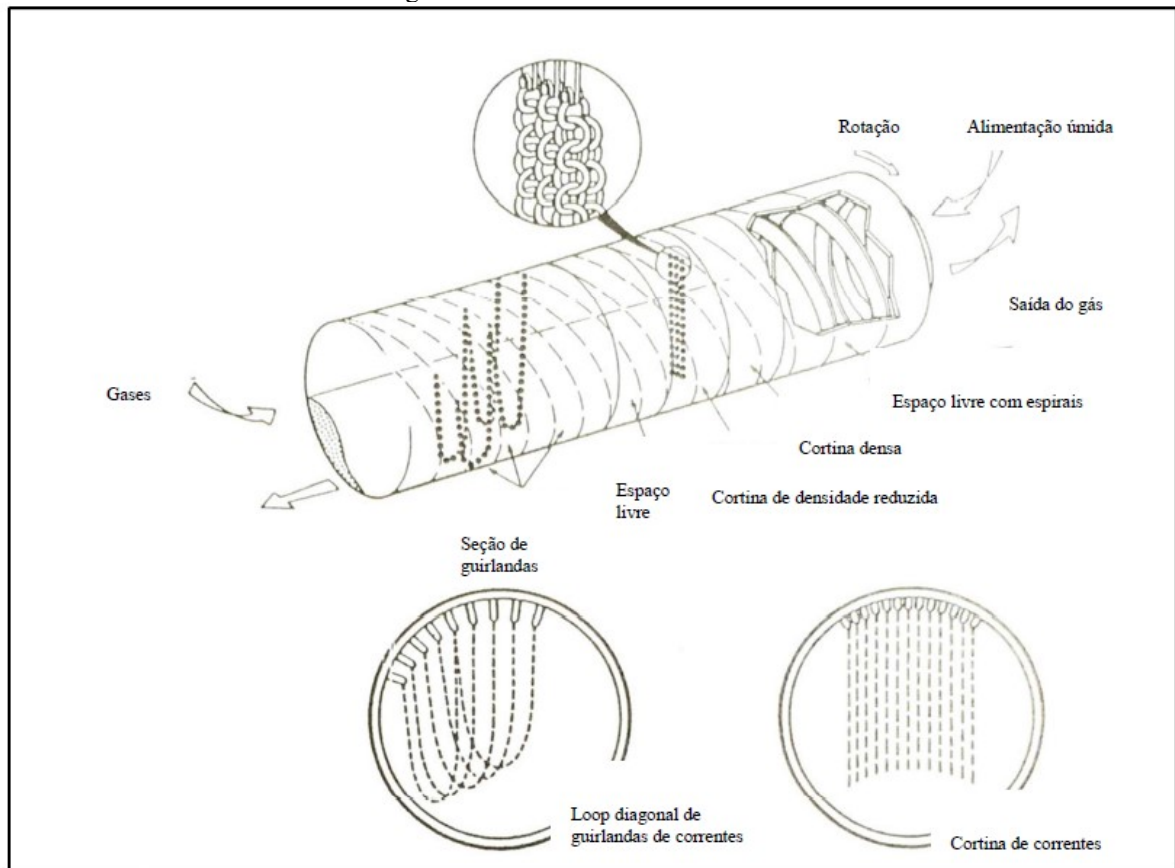
$$K_{H_2O,2} = \Phi_{H_2O,2} e^{-\Delta E_{H_2O}/RT} \quad (7)$$

Existem muitos motivos para se fazer uma secagem, que vão de motivos econômicos a atendimento de especificações. Alguns materiais, quando secos, ganham valor por atenderem melhor as especificações das condições operacionais, como combustíveis e matérias-primas (HELDER, 2004).

Nesta etapa de secagem, a água é evaporada da lama úmida de cal que entra no forno contendo 68% ou mais de sólidos. Para ajudar neste processo, correntes de metal são penduradas na parede do forno para aumentar a transferência de calor entre o gás quente e a lama, conforme observado na Figura 6. Com a rotação do forno, a lama adere nas correntes, o que promove um contato maior com o gás quente, melhorando a troca de calor entre o gás e a lama. As correntes são projetadas para promover uma secagem da lama em torno de 95%, porém algumas já conseguem deixar o material livre de umidade. Elas também funcionam como uma cortina para os particulados e ajudam a minimizar a perda de material que é levado com os gases (VENKATESH, 1992).

O gás que deixa o lado da alimentação do forno é formado por produtos da combustão, dióxido de carbono proveniente da calcinação e água evaporada da lama de cal. A vazão do gás é controlada por ventiladores de tiragem induzida localizado na extremidade de alimentação (HOUGH, 1985). Esses ventiladores são com frequência, um dos fatores limitantes da capacidade do forno, pois a vazão desses gases depende da capacidade operacional do ventilador (GRACE *et al.*, 1989).

Figura 6 - Zonas de correntes do forno.



Fonte: VENKATESH, 1992.

#### 2.4.2 Aquecimento

No segundo estágio, a lama seca é aquecida por um sistema de trocadores de calor como elevadores (*lifters*) e misturadores (*tumblers*) acoplados à parede do forno. Esse sistema agita o carbonato de cálcio e promove uma boa mistura do material com os gases de combustão. Em alguns fornos, barreiras de aço são incluídas na zona de aquecimento para aumentar a transferência de calor (VENKATESH, 1992).

Essa etapa de aquecimento é de grande importância, pois propicia um ambiente ideal para que ocorra a reação de calcinação.

### 2.4.3 Calcinação

A calcinação acontece na terceira zona, onde o  $\text{CO}_2$  é liberado do material fundido para o gás e os *pellets* de CaO começam a ser formados, de acordo com a reação endotérmica representada pela Equação 1, dependente da temperatura. A temperatura mínima necessária para que essa reação ocorra é  $815^\circ\text{C}$ , mas temperaturas acima de  $1149^\circ\text{C}$  podem resultar na queima da cal e conseqüentemente, poderá afetar na qualidade e na reatividade dentro do processo de extinção (*slaking*), além de danificar os refratários do forno (VENKATESH, 1992).

Uma exigência no processo de calcinação é que o produto de cal deve conter baixas quantidades de  $\text{CaCO}_3$  sem queimar demais e causar uma cal menos reativa. Um bom parâmetro para a maioria dos fornos de cal é que o carbonato residual esteja entre 1 a 2%, resultando em uma cal de qualidade com pequenas quantidades de material queimado (*overburning*) (GRACE *et al.*, 1989). A fração de CaO ativa na calcinação é expressa pela reatividade, que normalmente varia entre 85 a 95%. Além disso, para mostrar a qualidade do produto, a reatividade da cal é usada como indicador para o acúmulo de *non-process elements*, NPEs<sup>1</sup> no ciclo da cal (TRAN, 2000).

### 2.4.4 Resfriamento

O estágio final, o resfriamento, ocorre quando os *pellets* passam por baixo do queimador e se movem para a descarga do forno. Os *pellets* de cal quente se resfriam e trocam calor com o fluxo de ar secundário a ser alimentado no forno (VENKATESH, 1992).

---

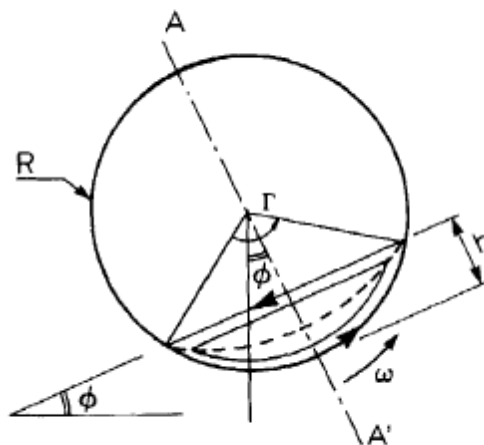
<sup>1</sup> A tradução do termo *non-process elements*, NPEs, é amplamente discutida por pessoas da área de papel e celulose. Alguns defendem traduzi-lo como “elementos não processáveis” e outros como “elementos não processuais”. Porém, por falta de consenso da tradução do termo, a expressão será apresentada somente em inglês.

## 2.5 Movimento do sólido no forno

No projeto de um forno rotativo, um dos principais problemas é o cálculo das dimensões do forno e as suas condições de operação para uma dada taxa de alimentação, sendo o tempo de residência do material o principal parâmetro de análise para esta questão (KRAMERS e CROOCKEWIT, 1952). Houve um estudo experimental extenso sobre a relação do tempo de passagem do sólido dentro do forno rotativo e as variáveis mensuráveis do forno feito por Sullivan, Maier e Ralston (1927) (SAEMAN, 1951). Os dados empíricos e as correlações feitas por esses autores foram largamente utilizadas para estudos posteriores, por exemplo, para Saeman (1951), Kramers e Croockewit (1952) e Perron e Bui (1990). As equações desenvolvidas a partir desses dados foram amplamente utilizadas e melhoradas para representar o movimento do sólido no forno, por exemplo, por Li *et al.*, (2002) e Mujundar e Ranade (2006).

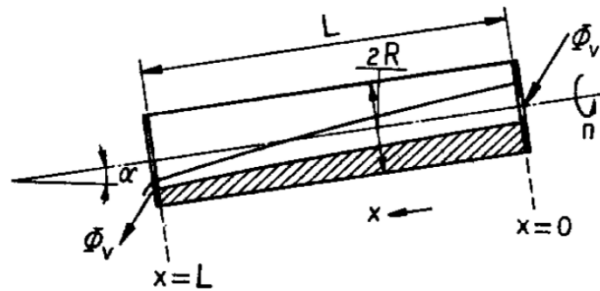
O movimento axial dos sólidos dentro do forno é dependente das seguintes variáveis: fluxo de massa dos sólidos, velocidade rotação do forno, altura do sólido no leito (grau de enchimento), tamanho da partícula, ângulo de repouso do material e inclinação do forno, conforme podemos observar na Figura 7. A velocidade axial do sólido varia ao longo do comprimento do forno, causando uma variação da altura dos sólidos no leito, conforme Figura 8, porém alguns autores assumem que essa altura não varia ao longo do forno (MUJUNDAR e RANADE, 2006).

Figura 7 - Representação esquemática do forno rotativo. Corte na seção transversal A-A'.  $h$ : altura do leito;  $w$ : velocidade de rotação do forno;  $\Gamma$ : ângulo de enchimento;  $\phi$ : ângulo de repouso do material;  $R$ : raio do forno.



Fonte: PERRON e BUI, 1990.

Figura 8 - Representação esquemática do forno rotativo. Corte longitudinal.  
 $\alpha$ : inclinação do forno;  $\phi_v$ : fluxo de massa dos sólidos; L: comprimento do forno; n: velocidade rotação do forno.



Fonte: KRAMERS e CROOCKEWIT, 1952.

## 2.6 Problemas operacionais que ocorrem no forno de cal

No forno de cal, alguns problemas estão atrelados ao modo de operação e à divisão correta das quatro zonas ou estágios. O não cumprimento desses estágios pode ocasionar em perda de material por meio da formação excessiva de particulados, além da queima excessiva ou inexistente, prejudicando a quantidade de cal disponível no processo, assim como sua qualidade.

A ineficiência de processos anteriores ao forno também pode gerar problemas. Por exemplo, se a lavagem da lama de cal for ineficiente, essa pode conter acúmulo de compostos indesejados como NaOH e Na<sub>2</sub>S, provenientes do licor branco. Esses compostos aglomeram o CaCO<sub>3</sub> e deixam o ambiente propício para a formação de bolas e anéis, o que resulta em baixa eficiência térmica e, em casos extremos, na parada total do forno para a retirada de material.

As tentativas de utilizar combustíveis alternativos sem o estudo devido para o bom funcionamento da chama podem gerar instabilidade e ocasionar a inutilização dos refratários. As altas temperaturas, que são comuns em fornos de calcinação, também podem causar problemas como deformação mecânica. A seguir esses assuntos serão discutidos mais detalhadamente.

### 2.6.1 Aumento das emissões de particulados

Enquanto a lama de cal se move ao longo do forno, parte dos sólidos formará particulados que são carregados pelo gás. Uns dos riscos mais diretos é a perda mássica de material, considerando que os particulados levados pelo gás tipicamente chegam a ser de 5 a 20% da lama seca. A maior parte dos particulados é recuperado através de precipitadores eletrostáticos e lavadores de gases (*scrubbers*). Porém, se a *scrubber* molhada for usada, a poeira trará uma água adicional para a alimentação, reduzindo a eficiência do forno. Um tipo moderno de ciclones coletores de poeira pode retornar o material seco para o forno evitando, assim, esse problema e aumentando a eficiência energética (MANNING *et al.*, 2007).

### 2.6.2 Formação de anéis

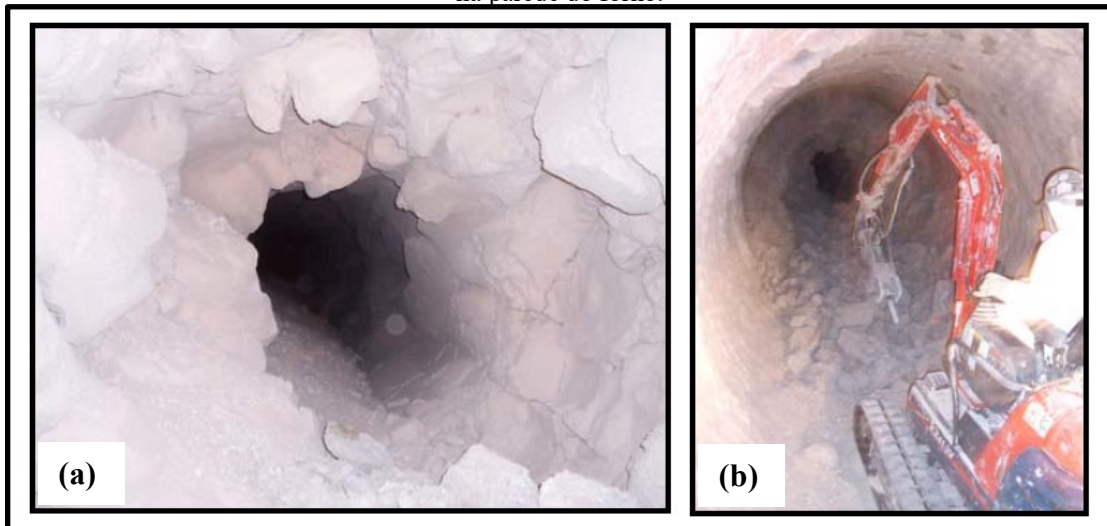
Um problema de operação do forno de cal é a formação de anéis de incrustação em sua parte interna. Esses anéis obstruem o movimento da lama de cal e, em casos severos, podem causar a parada geral do forno para a remoção do material. Existem muitos tipos de anéis, mas os mais problemáticos são os anéis formados no meio dos fornos, onde a zona de aquecimento ocorre (TRAN, 2000).

As causas da formação de anéis não são totalmente compreendidas. No entanto, acredita-se ter uma conexão entre essa formação e com os níveis de álcalis (*alkali*) e de enxofre (*sulfur*) no ciclo de cálcio. Compostos de sódio tem relativamente baixo ponto de fusão o que faz com o que a lama fique mais propícia a aderir nos refratários. Esse fato pôde ser evidenciado em um trabalho experimental em que foi verificada a influência da concentração de sódio (presente na forma de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) contida na lama de cal. Quando a lama de cal é composta por carbonato de cálcio puro, essa não tende a depositar nas paredes. No entanto, com 5% de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  na lama, foram encontrados muitos depósitos no tubo onde ocorreu o experimento. Com esse experimento, pôde-se correlacionar a deposição de anéis no tubo com a incrustação em fornos rotativos de porte industrial (TRAN *et al.*, 1992).

Além da formação de anéis devido à presença de sódio, esse problema também pode ser causado pela recarbonatação da cal. Nesse processo, a lama de cal adere à parede do forno e essa começa a aumentar a dureza e a formar anéis. O  $\text{CaO}$  é convertido para  $\text{CaCO}_3$  e a estrutura do anel vai se fortalecendo. A recarbonatação é favorecida pela redução das temperaturas e pela elevação das concentrações de  $\text{CO}_2$ . O endurecimento do anel devido a

formação de  $\text{CaSO}_4$  também ocorre, mas é menos comum devido a relativamente baixas concentrações de  $\text{SO}_2$  nos fornos (TRAN *et al.*, 1992). É possível observar na Figura 9 a formação de anéis dentro do forno.

Figura 9 - Formação de anéis dentro do forno de cal. (a) Anéis formados. (b) Remoção do material impregnado na parede do forno.

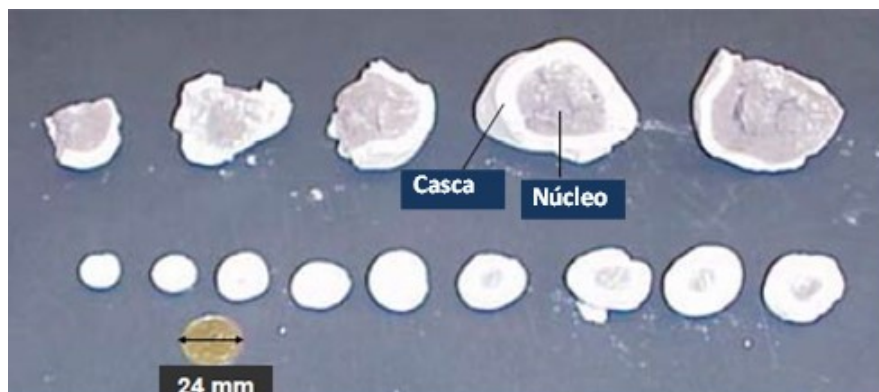


Fonte: TRAN, 2000.

### 2.6.3 Formação de bolas

A cal formada na calcinação tem o tamanho ideal de aproximadamente 2cm (3/4in) de diâmetro e, se a lama não for aquecida e seca devidamente, grandes bolas de cal podem se formar dentro do forno (VENKATESH, 1992). As bolas de cal são ilustradas na Figura 10.

Figura 10 - Seção transversal dos nódulos da cal provenientes do forno.





Fonte: TRAN, 2000.

As pedras ou bolas são formadas na parte fria do forno, entre a zona de secagem e aquecimento, e apresentam  $\text{CaCO}_3$  internamente e uma camada de  $\text{CaO}$  externamente. Essas bolas podem crescer à medida que se movimentam dentro do forno (POLUCENO, 2015), conforme ilustrado na Figura 11.

Figura 11 - Grande bola formada dentro do forno.



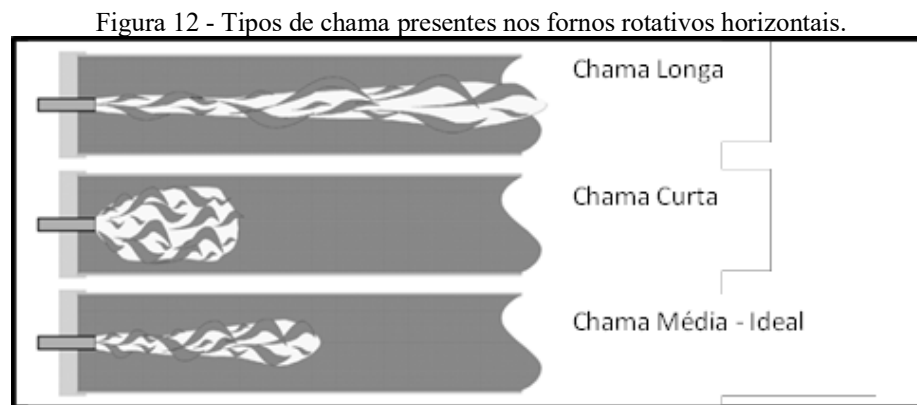
Fonte: MEDEIROS, 2015.

As causas prováveis de ocorrências de bolas foram descritas por Poluceno (2015) e Medeiros (2015), sendo elas:

- Mudanças rápidas na alimentação do forno;
- Falhas ou erros em medidores: de vazão e de densidade da lama e de vazão de combustível;
- Desajustes no chuveiro de emergência (lama acima de 30% de umidade);
- Variações no teor de sódio e enxofre da lama (aglomerantes que facilitam a formação de bolas).

#### **2.6.4 Tamanho da chama e inutilização de refratários**

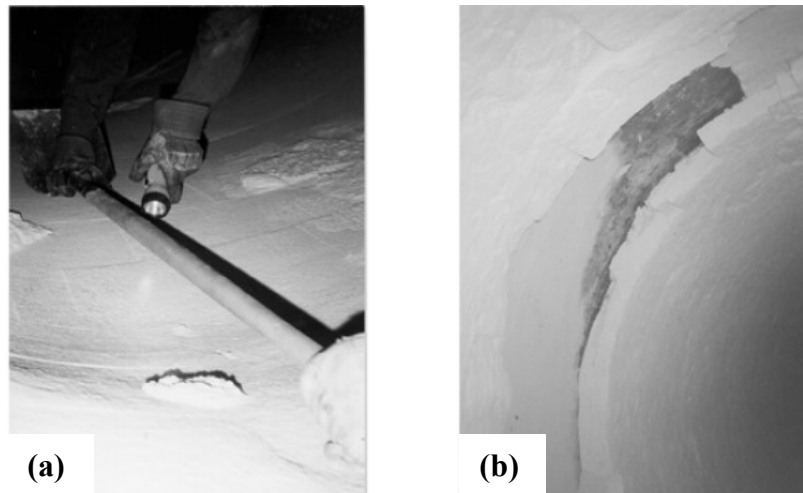
O típico queimador de fornos de cal tem diferentes estágios que são utilizados para misturar combustíveis com o ar primário para produzir a chama no padrão e na forma exigida (FARDADI, 2010). A chama deve ter o comprimento correto: se estiver muito curta, pode causar temperaturas excessivas em uma determinada região do forno e prejudicar os refratários; se estiver muito longa, não transfere calor suficiente para o sólido na a zona de calcinação e, como o resultado, a temperatura aumenta e a eficiência térmica diminui no final do forno (BES, 2006). Os tipos de chama estão ilustrados na Figura 12.



Fonte: ADAMS, 2008.

O queimador deve produzir uma chama longa e branda para que a liberação de calor seja distribuída ao longo de uma grande parte do forno. Uma chama mais curta promove uma temperatura mais elevada em uma determinada região do forno, o que faz com que a transferência de calor seja mais eficiente, mas pode resultar na queima da cal (*overburned*) e provocar danos no refratário do forno como desgaste e queda (HOUGH, 1985). A chama não deve encostar nos refratários pois o material do refratário pode começar a fundir pelas altas temperaturas (BES, 2006). Na Figura 13 (a), o operador compara uma barra reta de ferro com a superfície do refratário, e mostra o desnível deste em relação à barra. Na Figura 13 (b), observa-se uma falta do revestimento dos refratários, causada pela queda.

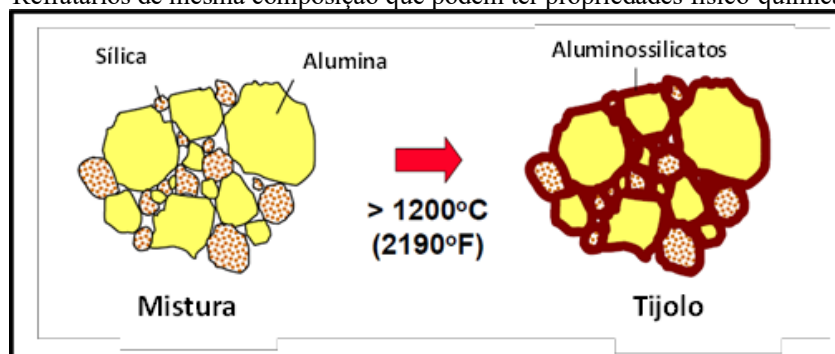
Figura 13 - Desgaste do refratário devido às altas temperaturas da chama. (a) Desgaste do refratário. (b) Queda de refratário.



Fonte: ADAMS, 2008.

Para manter a integridade estrutural do forno, é importante ter um refratário que seja capaz de suportar elevadas temperaturas e ataques provocados por compostos químicos. Devido a mudanças na temperatura, diferentes materiais refratários são normalmente utilizados ao longo do forno. As composições mais comuns são as de sílica e alumínio e nas zonas mais quentes são utilizados os com maior teor de alumínio com o propósito de resistir mais o calor (GRACE *et al.*, 1989). A Figura 14 apresenta refratários com a mesma composição química que podem apresentar diferentes propriedades, como sílica e alumina, e aluminossilicatos que são formados depois de um tratamento térmico desses compostos.

Figura 14 - Refratários de mesma composição que podem ter propriedades físico-químicas diferentes.



Fonte: TRAN, 2000.

### 2.6.5 *Problemas relacionados à queima de combustíveis nos fornos*

Os combustíveis mais utilizados em fornos de cal são o óleo combustível e o gás natural. Em muitos fornos uma variedade de combustíveis pode ser utilizada no mesmo queimador, o que aumenta a flexibilidade e torna possível o uso de qualquer combustível disponível. O uso de biocombustíveis aumenta à medida que o preço do óleo bruto também aumenta, bem como as políticas ambientais para a utilização de combustíveis renováveis. Subprodutos do processo ou matérias-primas disponíveis podem ser biocombustíveis mais interessantes. Por exemplo, o *tall oil* e metanol, ambos subprodutos do processo *Kraft*, são combustíveis líquidos que podem ser utilizados sem muita modificação no processo. Outro exemplo são os tipos diferentes de biocombustíveis sólidos como casca ou lignina, que por outro lado, exigem uma preparação prévia antes de alimentar o queimador (LUNDQVIST, 2009).

Basicamente existem duas formas de preparar os combustíveis sólidos utilizados em usinas (LUNDQVIST, 2009):

1. Os sólidos são secos e, em seguida, moídos até formar um pó fino, o qual é alimentado no queimador;
2. Os sólidos são secos e, em seguida, gaseificados em uma mistura de gás que alimenta o queimador.

As usinas suecas utilizam biocombustíveis sólidos no forno de cal e o processo de preparação do combustível é normalmente mais desafiador do que a combustão convencional. Anomalias de funcionamento podem causar a parada da linha de preparação e durante esse período, outros combustíveis devem ser utilizados, o que justifica a necessidade de um sistema de reserva para garantir o abastecimento de combustível no forno (LUNDQVIST, 2009).

Nas usinas suecas, parece haver mais problemas relacionados com o processo de gaseificação do combustível do que com o processo de queima da madeira em pó. A gaseificação faz com que o forno tenha uma disponibilidade de 65-75%, enquanto a madeira em pó de 80-90%. Essa disponibilidade é a relação entre o tempo de operação do forno pelo tempo total (LUNDQVIST, 2009).

Existe outro fator que diferencia os dois processos de preparação do combustível sólido. Quando se utiliza o pó de madeira como um combustível, todas as cinzas acabam na cal queimada (*reburned*), enquanto na gaseificação uma porção da cinza será eliminada do processo através da própria gaseificação. Uma vez que o acúmulo de silício, fósforo e outros *NPEs* podem causar problemas, especialmente quando se utilizam biocombustíveis, existem vantagens com o processo de gaseificação nesta perspectiva (LUNDQVIST, 2009).

#### ***2.6.6 Non-process elements no ciclo do cálcio – NPEs***

No forno de cal existe a presença de materiais que não tem uma participação ativa no processo e que são provenientes de outras etapas da recuperação química. Controlá-los é muito importante pois tendem a acumular-se e levar a alguns problemas operacionais, como a incrustação (LUNDQVIST, 2009). De acordo com Poluceno (2015), essas impurezas podem variar de 7 a 15%, sendo possível encontrar os seguintes elementos presentes na lama de cal: Na (Sódio), Mg (Magnésio), Mn (Manganês) , Fe (Ferro), K (Potássio), S (Enxofre), P (Fósforo).

Uma típica composição da lama e do produto da cal, de acordo com Karhela (1996), é apresentada na Tabela 3. Nesta tabela estão representadas médias de valores da composição de dez fornos canadenses da lama de carbonato de cálcio em base seca e do produto calcinado.

Tabela 3 - Típica composição da lama de  $\text{CaCO}_3$  e  $\text{CaO}$ .

<i>[%]</i>	<i>Lama</i>	<i>Produto</i>
<b>Sólido</b>	70	100
<b>Sólido seco</b>		
<i>CaO</i>	54,0	92,5
<i>CO<sub>2</sub></i>	42,0	1,3
<i>Na<sub>2</sub>O</i>	1,0	1,5
<i>SO<sub>3</sub></i>	0,5	1,1
<i>SiO<sub>2</sub></i>	0,5	0,7
<i>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></i>	0,5	0,2
<i>MgO</i>	0,4	1,6
<i>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	0,2	0,2
<i>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	0,1	0,3
<i>Outros</i>	0,8	0,6

Fonte: KARHELA, 1996

Nos itens seguintes são detalhados alguns desses elementos.

#### 2.6.6.1 Sódio

De acordo com Tran (2000), existem três tipos de compostos de sódio na lama de cal:

- Sódio solúvel em água;
- Sódio insolúvel em água;
- *Guarded* sódio.

O primeiro tipo deriva-se do licor branco residual presente na lama de cal. A composição majoritária é de  $\text{NaOH}$  e  $\text{Na}_2\text{S}$ , mas existe uma presença menor de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e  $\text{NaCl}$  (TRAN, 2000).

O segundo tipo de sódio, insolúvel em água, está quimicamente ligado a silicatos. É formado principalmente em reações entre sódio solúvel em água com sílica ou minerais silicatos presentes na lama ou no material do refratário do forno. É esperado que estes sejam inertes dentro do forno (TRAN, 2000).

O *guarded* sódio se comporta de maneiras diferentes em temperaturas diferentes: é insolúvel em água em temperatura ambiente, mas torna-se solúvel em água quando submetido

a altas temperaturas. Esse composto não pode ser minimizado pela lavagem da lama de cal (processo que antecede ao forno de cal), pois a água não conseguirá retirá-lo da lama já que este processo acontece em temperatura ambiente, o que o torna difícil de controlar. Essa formação de *guarded* sódio não é totalmente entendida (LUNDQVIST, 2009).

Por conta do baixo ponto de fusão, os compostos de sódio podem contribuir para a formação de bolas e anéis (VENKATESH, 1992; TRAN, 2000).

#### **2.6.6.2 Enxofre, Alumínio, Silício e Ferro**

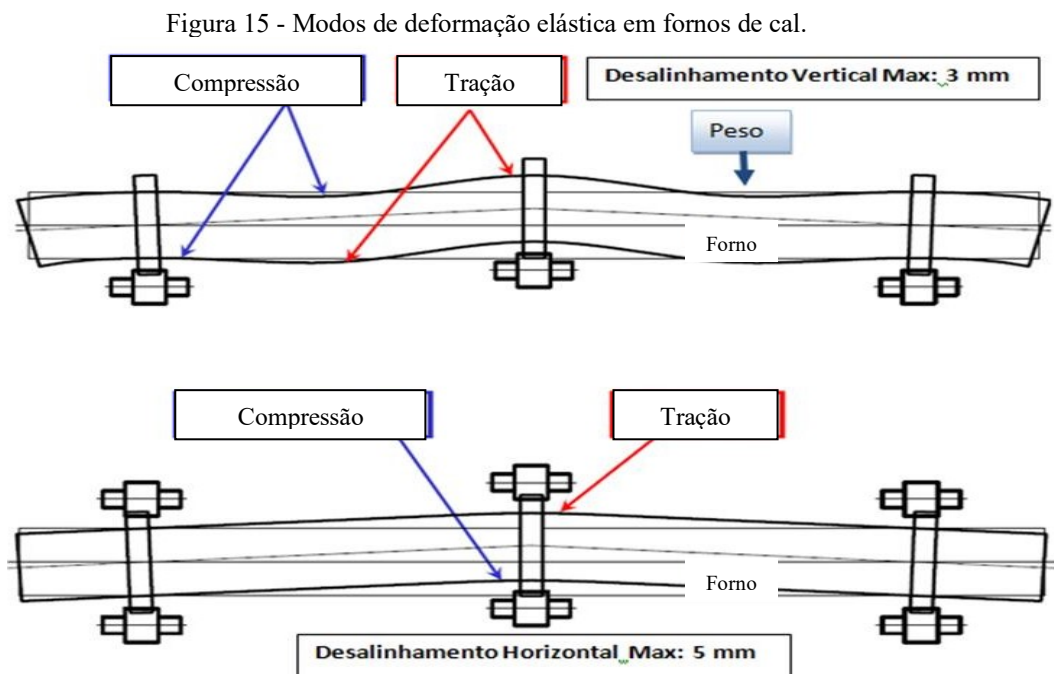
O enxofre pode entrar no ciclo do cálcio pelo produto de queima de um combustível contendo enxofre tanto na descarga de material quanto pela lama de  $\text{CaCO}_3$  na alimentação. Na combustão, o enxofre no combustível primeiramente irá se oxidar em óxido de enxofre,  $\text{SO}_2$ , podendo depois formar  $\text{SO}_3$  (trióxido de enxofre) (LUNDQVIST, 2009). Também pode reagir com o  $\text{CaO}$  e formar o  $\text{CaSO}_4$  (sulfato de cálcio), e com o  $\text{NaOH}$  e formar  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (sulfato de sódio).

O enxofre e o hidrogênio podem reagir e formar o sulfeto de hidrogênio,  $\text{H}_2\text{S}$ . Essa transformação é causada por condições precárias de funcionamento do queimador. O  $\text{H}_2\text{S}$  é o principal componente de TRS (*Total Reduced Sulfur*) e deve ser minimizado. O sulfeto de sódio,  $\text{Na}_2\text{S}$ , proveniente do licor branco, também pode reagir com o dióxido de carbono e com a água, e formar o sulfeto de hidrogênio (LUNDQVIST, 2009). Caso haja excesso de oxigênio e temperaturas acima de  $1000^\circ\text{C}$  no final do forno,  $\text{H}_2\text{S}$  rapidamente oxida e se torna  $\text{SO}_2$  (TRAN, 2000). Ou seja, o sulfeto de hidrogênio é formado nas partes mais frias do forno: nas zonas de secagem e aquecimento.

O alumínio, o silício e o ferro podem entrar no ciclo de cálcio por meio de: impurezas da cal comprada; por transferência da etapa de clarificação do licor verde quando esta se torna ineficiente e carrega parte desses *dregs* de volta para o sistema; e pelo refratário do forno. O impacto desses compostos é a redução de cal disponível no processo (VENKATESH, 1992).

### 2.6.7 Deformação mecânica da casca

Conforme apresentado na a Figura 15, as deformações podem ser de dois modos: verticais elásticas e horizontais elásticas, nas quais ambas são reversíveis. Essas deformações são devido ao peso, ao desalinhamento do eixo vertical e às influências da temperatura, rotação e distribuição de cargas. Essas deformações devem ser monitoradas para que não ultrapassem os limites de deformações elásticas e se tornem deformações plásticas (MEDEIROS, 2015).

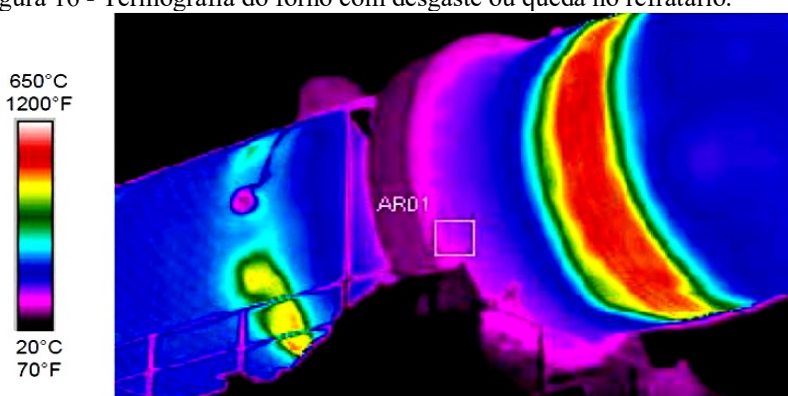


Fonte: MEDEIROS, 2015.

Na Figura 16, ilustra-se uma deformação plástica através de uma carga térmica causada pela queda de refratários que pode resultar em um dano permanente ao forno após seu resfriamento. Esse tipo de problema deve ser rapidamente corrigido para evitar maiores danos ao resto do refratário e ao forno.



Figura 16 - Termografia do forno com desgaste ou queda no refratário.



Fonte: MEDEIROS, 2015

## 2.7 Modelagem matemática

Diversos trabalhos sobre modelagem matemática de forno de cal são encontrados na literatura. Lundqvist (2009) descreveu os balanços de massa e energia para um forno de cal em uma indústria de celulose utilizando o processo de polpação química *Kraft*; Heydenrych (2001) descreveu uma modelagem em estado estacionário do forno rotativo de cal; Bes (2006) desenvolveu uma simulação dinâmica de processo da calcinação do mineral calcário em fornos verticais; Francey (2009) descreveu os impactos da queima de combustíveis alternativos em fornos de cal em indústria de celulose no processo *Kraft*; Fardadi (2010) desenvolveu uma modelagem da formação e emissão de particulados geradas no forno de cal. Três trabalhos merecem destaques: Karhela (1996), Georgallis (2004) e Martins, Oliveira, e Franca (2002), e são detalhados nos subitens a seguir.

### 2.7.1 Modelo unidimensional dinâmico para papel e celulose

Karhela (1996) desenvolveu uma modelagem matemática em estado dinâmico para um forno de cal para funcionar como uma unidade modular de um simulador. A modelagem foi separada em fase gasosa e fase sólida, além do modelo correspondente à parede do forno.

Na fase sólida, foram utilizados um modelo da secagem do carbonato de cálcio e um modelo da cinética de reação de calcinação. O modelo para a secagem foi dividido em duas etapas. O primeiro processo é modelado por uma taxa de secagem de ordem zero e, o segundo, a taxa de secagem é feita por um modelo de primeira ordem pela lei de Arrhenius.

Essa relação é dada pela Equação 4, Equação 5, Equação 6 e Equação 7, já descritas, sendo a constante de Arrhenius,  $\Phi$ , e a energia de ativação da água,  $\Delta E$ , dadas pelos valores especificados na Tabela 4.

Tabela 4 - Constantes da secagem.

	<b>Valor</b>	<b>Unidade</b>
$\Phi_{H_2O,1}$	$7,08 \times 10^7$	$\frac{kg}{ms}$
$\Phi_{H_2O,2}$	$7,08 \times 10^7$	$\frac{1}{s}$
$\Delta E_{H_2O}$	75.659	$\frac{kJ}{kg.mol}$

Fonte: KARHELA, 1996.

Karhela (1996) comprovou através de experimentos que não havia grandes variações na cinética de reação entre considerar a lama de cal com impurezas e a lama de cal com carbonato de cálcio ( $CaCO_3$ ) puro. Logo, foi utilizado uma cinética de reação, levando em consideração o  $CaCO_3$  puro, e a cinética adotada como sendo de primeira ordem, conforme pode ser observado na Equação 8, o qual  $K_{CaCO_3}$  é uma taxa dependente da temperatura.

$$\frac{dm_{CaCO_3}}{dt} = -K_{CaCO_3} m_{CaCO_3} \quad (8)$$

A dependência do  $K_{CaCO_3}$  com a temperatura é representada pela Lei de Arrhenius, representada pela Equação 9, o qual  $\phi_{CaCO_3}$  é a constante de Arrhenius, R é a constante dos gases ideais, T, a temperatura e  $\Delta E$  é a energia de ativação.

$$K_{CaCO_3} = \phi_{CaCO_3} e^{-\Delta E_{CaCO_3}/RT} \quad (9)$$

Para a fase gasosa foram considerados os modelos unidimensionais, na posição axial  $z$ , representados por equações parciais, Equação 10, Equação 11, Equação 12 e Equação 13. O balanço de massa é representado pela Equação 10.

$$\frac{\partial A\rho}{\partial t} + \frac{\partial A\rho v}{\partial z} = S_{Mass} \quad (10)$$

Para o balanço de massa, temos  $A$  representando a área da seção transversal,  $\rho$  a densidade,  $v$  a velocidade do gás e  $S_{Mass}$  o fator fonte que considera a geração e o consumo no processo. No caso do termo fonte de massa, foi considerado o acréscimo de massa de  $\text{CO}_2$  liberado pela reação de calcinação e o acréscimo de  $\text{H}_2\text{O}$  evaporado na zona de secagem. A Equação 11 representa a conservação de quantidade de movimento, nos quais,  $p$  é a pressão e  $S_{Mom}$  é o termo fonte, que inclui as perdas de pressão devido à fricção e mudanças de pressão pelo uso de bombas, ventiladores, válvulas, entre outros.

$$\frac{\partial A\rho v}{\partial t} + \frac{\partial A\rho v^2}{\partial z} + \frac{A\partial p}{\partial z} = S_{Mom} \quad (11)$$

A Equação 12 representa a conservação de energia, em que,  $h$  é a entalpia e  $S_{Enth}$  o termo fonte de energia. O fator fonte considerou a energia da água e de  $\text{CO}_2$  provenientes da evaporação e da calcinação.

$$\frac{\partial A\rho h}{\partial t} + \frac{\partial A\rho v h}{\partial z} = S_{Enth} \quad (12)$$

Para as mudanças de fração mássicas, tem-se a Equação 13, sendo  $C$  a fração mássica de cada componente presente no gás e  $S_{Conc}$  o termo fonte, que descreve as mudanças na fração devido a reações químicas.

$$\frac{\partial A\rho C}{\partial t} + \frac{\partial A\rho v C}{\partial z} = S_{Conc} \quad (13)$$

A equação de difusão de calor foi considerada como modelo de condução de calor através da parede do forno, descrita pela equação parcial, Equação 14, em que  $T$  é a temperatura e  $D$  a difusividade térmica.

$$\frac{\partial T}{\partial t} = D \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} \quad (14)$$

A Equação 15 descreve a difusividade térmica,  $D$ , sendo  $k$  a condutividade térmica,  $c_p$  a capacidade de calorífica específica, e  $\rho$  a densidade do material refratário.

$$D = \frac{k}{\rho c_p} \quad (15)$$

### ***2.7.2 Modelo tridimensional em estado estacionário implementado em CFD***

Foi apresentado por Georgallis (2004), um modelo tridimensional em estado estacionário para prever o fluxo e a transferência de calor em um forno rotativo de cal. Os fenômenos importantes na zona de aquecimento e calcinação foram considerados e o modelo é fundamentado na solução global de três submodelos para o fluxo quente, para o leito e para parede/refratário giratória. Uma solução em fluidodinâmica computacional, CFD, foi desenvolvida. A zona de correntes com a evaporação de água não foi considerada, ou seja, considerou-se a alimentação do material seco, sem umidade.

### 2.7.2.1 Fase gasosa

A solução encontrada para a fase gasosa foi obtida pelo método de volumes finitos. O modelo inclui efeitos de empuxo, turbulência (modelo padrão  $\kappa$ - $\varepsilon$ ), evolução e combustão das espécies gasosas, além do processo de radiação dentro do forno. O gás natural e óleo foram utilizados como combustíveis.

As equações de conservação de massa, momento e energia, em estado estacionário, podem ser escritas na forma geral da Equação 16 e pelos termos das equações presentes na Tabela 5, onde estão representados os possíveis valores de  $\xi$ , do coeficiente de difusão  $\Gamma_\xi$  e do termo fonte  $S_\xi$  das 11 equações diferenciais parciais a serem resolvidas.

$$\nabla \cdot [\rho \xi \vec{V} - \Gamma_\xi \nabla \xi] = S_\xi \quad (16)$$

Tabela 5 - Componentes da equação complementar.

Equações	$\xi$	$\Gamma_\xi$	$S_\xi$
Continuidade	1	0	0
Momento (3)	$\vec{V}$	$\mu_e$	$-\nabla P + \rho \vec{g} - \frac{2}{3} \nabla(\rho \kappa) - \frac{2}{3} \nabla(\mu_e \nabla \cdot \vec{V}) + \nabla \left( \mu_e \cdot \frac{\partial \vec{V}}{\partial x_i} \right)$
Energia Cinética Turbulenta	$\kappa$	$\frac{\mu_e}{\sigma_\kappa}$	$G - \rho \varepsilon$
Taxa de Dissipação de $\kappa$	$\varepsilon$	$\frac{\mu_e}{\sigma_\varepsilon}$	$\frac{C_1 G \varepsilon}{\kappa} - \frac{C_2 \rho \varepsilon^2}{\kappa}$
Espécies (4)	$m_i$	$\frac{\mu_e}{S m_t}$	$A m_i \rho \frac{\varepsilon}{\kappa}$
Energia	$h$	$\frac{\mu_e}{Pr_t}$	$S_h$

Fonte: GEORGALLIS, 2004.

A conservação de massa, representada pela equação de continuidade, é composta apenas pelo termo convectivo ( $\nabla \cdot [\rho \vec{V}] = 0$ ).

O termo fonte na equação de momento considera a pressão e as forças gravitacionais (efeito empuxo), assim como os três termos adicionais provenientes do regime turbulento e laminar. A notação “i” se refere ao eixo considerado nesta equação ( $i = 1, 2, 3$ ). A viscosidade efetiva, coeficiente de difusão da equação do momento, é dada pela Equação 17, na qual a  $\mu_t$  é a viscosidade turbulenta e  $\mu$  é a viscosidade dinâmica molecular, sendo o processo difusivo impulsionado pela turbulência. Quanto menor a viscosidade dinâmica molecular mais o processo difusivo será descrito pela viscosidade turbulenta. Por meio da Equação 18, a viscosidade turbulenta pode ser calculada.

$$\mu_e = \mu_t + \mu \quad (17)$$

$$\mu_t = C_\mu \rho \frac{\kappa^2}{\varepsilon} \quad (18)$$

O termo de geração da energia cinética turbulenta  $G$ , presente nas equações de Energia Cinética Turbulenta e de Taxa de Dissipação da Energia Cinética Turbulenta, é dado pela Equação 19, nas quais  $u$ ,  $v$  e  $w$  são as três componentes da velocidade  $\vec{V}$  nas direções de coordenada  $x$ ,  $y$  e  $z$ .

$$G = \mu_t \left\{ 2 \cdot \left[ \left( \frac{\partial u}{\partial x} \right)^2 + \left( \frac{\partial v}{\partial y} \right)^2 + \left( \frac{\partial w}{\partial z} \right)^2 \right] + \left( \frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \right)^2 + \left( \frac{\partial w}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial z} \right)^2 + \left( \frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y} \right)^2 \right\} \quad (19)$$

Na equação de transporte, a notação “i” ( $m_i$ ) representa as espécies consideradas:  $O_2$ ,  $CH_4$ ,  $CO_2$  e  $H_2O$ . Na equação de energia, o termo fonte  $S_h$  considera a combustão e a

transferência de calor por radiação. As demais constantes do modelo estão apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6 - Constantes do modelo de turbulência.

$C_\mu$	$C_1$	$C_2$	$\sigma_\kappa$	$\sigma_\varepsilon$	$Sm_t$	$Pr_t$
0,09	1,44	1,92	1,0	1,22	1,0	1,0

Fonte: GEORGALLIS, 2004.

### 2.7.2.2 Fase sólida

O modelo do leito de materiais sólidos foi representado pelos balanços de energia tridimensional e de massa por espécie e resolvido pelo método dos elementos finitos.

Georgallis (2004) considera que, na reação endotérmica de calcinação, o dióxido de carbono gerado é instantaneamente transportado para fase gasosa. O balanço de massa é dado pela Equação 20, nos quais  $\vec{V}$  é a velocidade do sólido,  $R$  é a taxa de reação de calcinação,  $\phi$  é a fração volumétrica de  $\text{CaCO}_3$  e  $D_g$  é o coeficiente de difusão granular.

$$\vec{V} \cdot \nabla \phi - \nabla \cdot [D_g \nabla \phi] = -R \quad (20)$$

O balanço de energia para o leito de carbonato e/ou cal dentro do forno é representada pela Equação 21, na qual  $K$  é condutividade térmica e  $m_3$  é a massa de  $\text{CaCO}_3$  transformada em  $\text{CO}_2$ .

$$\vec{V} \cdot \nabla [\rho C_p T] - \nabla \cdot [(K) \nabla T] = -\rho_{\text{CaCO}_3} R (h_{\text{CaCO}_3} + m_3 C_{p\text{CO}_2} T) \quad (21)$$

A taxa de reação de calcinação no leito é dada pela Equação 22, sendo  $T_c$  a temperatura de calcinação,  $\nu$  a fração de sólidos,  $K_{CaO}$  a condutividade térmica da camada de CaO,  $r_s$  raio da partícula de cal e  $h_{CaCO_3}$  a entalpia de reação de calcinação.

$$R = \left( \frac{3\nu K_{CaO}}{h_{CaCO_3} \rho_{CaCO_3}} \right) \left( \frac{T - T_c}{r_s^2} \right) \quad (22)$$

### 2.7.2.3 Parede do forno

O modelo da parede giratória e dos refratários está representado pela Equação 23, sendo que o cálculo da velocidade angular do material sólido no forno é dado pela Equação 24, em que o índice  $w$  representa a parede,  $\vec{\Omega}$  é o vetor taxa de rotação e  $R$  é o vetor raio do forno de cal.

$$\nabla[\rho_w \vec{V}_w C_{pw} - K_w \nabla T] = 0 \quad (23)$$

$$\vec{V}_w = \vec{\Omega} \times R. \quad (24)$$

### 2.7.3 *Modelo em estado estacionário do forno de clínquer para indústria de cimento*

O trabalho do Martins, Oliveira e Franca (2002) apresenta um modelo unidimensional em estado estacionário para representar e simular um forno rotativo para produção de clínquer na indústria cimenteira.

A equação de conservação de massa no forno é dada pela Equação 25, na qual  $s$  e  $g$  se referem às fases do sólido e do gás, respectivamente,  $A$  é a área da seção transversal,  $u_i$  a velocidade da fase,  $\rho_i$  é a densidade da espécie  $i$  presentes no clínquer,  $m_i$  é a taxa de fluxo de



massa das espécies  $i$  por unidade de comprimento do forno e  $R_i$  é a taxa de consumo da espécie  $i$  ao longo do forno.

$$\frac{d}{dx}(u_l A_l \rho_{i,l}) = m_{i,l} + R_{i,l} \quad l = s, g \quad (25)$$

A equação do balanço de energia no forno é dada pela Equação 26, na qual  $G$  é taxa de fluxo de massa da fase,  $T_l$  é a temperatura da fase  $l$ ,  $Q_i$  é taxa de fluxo de calor por radiação, condução e convecção,  $H_j$  é o calor sensível devido à transferência de massa das espécies  $j$  entre as fases,  $\Delta H_k$  é o calor de reação de calcinação  $k$  e  $R_k$  é a taxa de consumo por unidade de comprimento das espécies  $i$  devido à reação de calcinação.

$$G_l c_{pl} \frac{dT_l}{dx} = \left[ \sum_{i=1}^m Q_i + \sum_{j=1}^n H_j m_j + \sum_{k=1}^o \Delta H_k R_k \right]_l \quad l = s, g \quad (26)$$

### 3 METODOLOGIA – MODELAGEM E SIMULAÇÃO

Com o intuito de representar o funcionamento do forno de cal, os seguintes modelos foram passo a passo desenvolvidos:

1. Modelo da fase gasosa;
2. Modelo da fase gasosa com os gases de combustão;
3. Modelo da fase sólida;
4. Modelo da fase sólida com variação de temperatura;
5. Modelo da fase gasosa e modelo da fase sólida sem interação;
6. Modelo da fase gasosa e modelo da fase sólida com transferência de calor;
7. Modelos das fases gasosa e sólida com transferência de calor e reação de calcinação.

A modelagem matemática desenvolvida no presente trabalho considera o funcionamento do forno em condições ideais, ou seja, nenhum tipo de problema operacional foi considerado. As seguintes etapas foram descritas: aquecimento, calcinação e resfriamento. Portanto, a umidade inicial do sólido não foi considerada e a etapa de secagem não foi modelada neste trabalho.

Esse tipo de desenvolvimento detalhado tem a finalidade de facilitar o entendimento, mostrando a evolução dos modelos, de auxiliar na depuração da simulação e de encontrar possíveis erros. Após a conclusão do modelo, o mesmo proporcionará uma base para o desenvolvimento de outros modelos, como a modelagem de um dos problemas operacionais apresentados e a consideração de outras composições de entrada da lama de cal.

Nos subitens seguintes mostraremos o detalhamento de cada modelo citado.

#### 3.1 Modelo da fase gasosa

Com a finalidade de simplificar o modelo da fase gasosa, algumas considerações foram feitas para esta primeira etapa:

- O modelo é unidimensional com escoamento na direção axial. As variações das propriedades na direção radial são desprezíveis quando comparadas às variações na direção

axial, conforme adotado em diversos trabalhos na literatura para fornos rotativos (LI e FRIDAY, 1974; MARTINS, OLIVEIRA e FRANCA, 2002);

- A pressão do ar é assumida constante ao longo do forno;
- A fase gasosa é representada por um gás ideal;
- Os balanços de massa e energia dos gases são empregados na geração das equações do modelo. Conforme será discutido posteriormente, a partir destes balanços e da consideração de pressão constante, o perfil de velocidade pode ser determinado.

### 3.1.1 Desenvolvimento da modelagem

Como são empregadas duas variáveis independentes (posição axial e tempo), o modelo é composto por equações diferenciais parciais (EDP). O balanço de massa para a fase gasosa, integrado em toda a área transversal do forno e diferencial na direção axial é dado pela EPD descrita pela Equação 27 (KARHELA, 1996).

$$\frac{\partial A\rho}{\partial t} + \frac{\partial A\rho v}{\partial z} = S_{Massa} \quad (27)$$

Nos quais,

- $\rho \rightarrow$  Densidade [ $\text{kg}/\text{m}^3$ ];
- $A \rightarrow$  Área da seção transversal [ $\text{m}^2$ ];
- $t \rightarrow$  Tempo [s];
- $v \rightarrow$  Velocidade [m/s];
- $z \rightarrow$  Comprimento na direção axial [m];
- $S_{Massa} \rightarrow$  Termo fonte de massa [ $\text{kg}/(\text{m}\cdot\text{s})$ ].

Ressalta-se que nesta primeira parte da modelagem, por se restringir à modelagem da fase gasosa, o termo fonte de massa é nulo.

O balanço de energia para a fase gasosa, integrado em toda a área transversal do forno e diferencial na direção axial é dado pela EPD apresentada Equação 28 (KARHELA, 1996).

$$\frac{\partial A\rho h}{\partial t} + \frac{\partial A\rho v h}{\partial z} = S_{Energia} \quad (28)$$

Nos quais,

- $h$  → Entalpia [J];
- $S_{Energia}$  → Termo fonte de energia [J/m.s].

O termo fonte de energia da fase gasosa é um parâmetro de ajuste considerado constante e igual a 50.000J/m.s nesta etapa. A equação de estado que representa os gases ideais é dada pela Equação 29.

$$PV = nRT \quad (29)$$

Nos quais,

- $P$  → Pressão [Pa];
- $V$  → Volume [m<sup>3</sup>];
- $n$  → Número de moles [mol];
- $R$  → Constante universal dos gases [J/mol.K];
- $T$  → Temperatura [K].

Mas, sabendo das relações da Equação 30 e da Equação 31, podemos substituir e rescrever a Equação 29 em função da densidade, dada pela Equação 32.

$$n = \frac{m}{MM_{gás}} \quad (30)$$

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (31)$$

$$\rho = \frac{PMM_{gás}}{RT} \quad (32)$$

Nos quais,

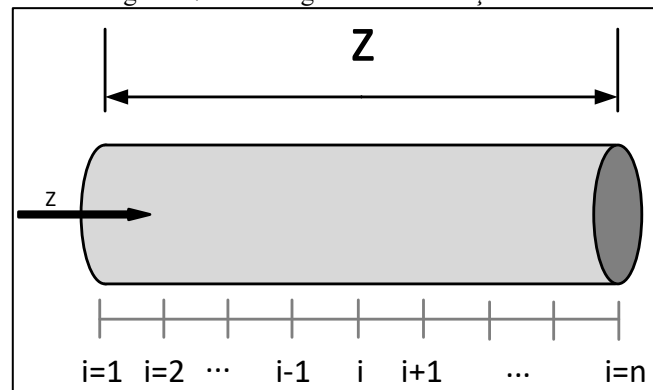
- $m \rightarrow$  Massa [kg];
- $MM_{gás} \rightarrow$  Massa molar do gás [kg/mol].

Derivando-se a Equação 32 em relação ao tempo, utilizando a regra do produto, e considerando a pressão constante, obtém-se a Equação 33.

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{P}{RT} \cdot \frac{dMM_{gás}}{dt} - \frac{PMM_{gás}}{RT^2} \cdot \frac{dT}{dt} \quad (33)$$

Com intuito de resolver numericamente esse sistema de EDPs, empregou-se o método das linhas conforme citado em Pinto e Lages (2001). Ou seja, a Equação 27 e a Equação 28 foram discretizadas na direção espacial  $z$  por diferenças finitas para trás, ou *upwind* (empregado pelo fato das EDPs serem parabólicas), conforme ilustrado na Figura 17 (SOUSA, 2009). Assim o sistema foi transformado em um sistema de equações diferenciais ordinárias (ODEs) a ser integrado no tempo. Para a integração no tempo, foi utilizada a função “*ode45*” do *Matlab*, que resolve sistemas de ODEs através do método de *Runge Kutta* de 4ª ordem.

Figura 17 - Estratégia de discretização em  $z$ .



Fonte: Do autor.

Considerando as premissas iniciais e discretizando *upwind* a Equação 27 em  $z$ , obtém-se, após algumas manipulações, a Equação 34, sendo a área transversal constante no tempo.

$$\frac{d\rho_{gi}}{dt} = \frac{A_{g(i-1)}\rho_{g(i-1)}v_{g(i-1)} - A_{gi}\rho_{gi}v_{gi}}{A_{gi}\Delta z} + \frac{S_{Massa,g}}{A_{gi}} \quad (34)$$

No qual,

- $g \rightarrow$  Índice que indica parâmetros do gás.

Entretanto, já se tem uma equação para o cômputo da derivada da densidade em cada ponto, considerando-se a Equação 33 discretizada, tem-se a Equação 35.

$$\frac{d\rho_{gi}}{dt} = \frac{P}{RT_{gi}} \cdot \frac{dMM_{gás_i}}{dt} - \frac{PMM_{gás_i}}{RT_{gi}^2} \cdot \frac{dT_{gi}}{dt} \quad (35)$$

Como já há uma equação para o cômputo da derivada da densidade no ponto  $i$  (Equação 35), a Equação 36 só pode ser satisfeita se for empregada para o cálculo da velocidade em cada ponto  $i$ .

$$v_{gi} = \frac{1}{A_{gi}\rho_{gi}} \left( A_{g(i-1)}\rho_{g(i-1)}v_{g(i-1)} - A_{gi}\Delta z \frac{d\rho_{gi}}{dt} + \Delta z \cdot S_{Massa,g} \right) \quad (36)$$

Considerando as premissas iniciais e discretizando *upwind* a Equação 28 em  $z$ , obtém-se, após algumas manipulações, a Equação 37, sendo a área transversal constante no tempo.

$$\frac{dh_{gi}\rho_{gi}}{dt} = \frac{A_{g(i-1)}\rho_{g(i-1)}v_{g(i-1)}h_{g(i-1)} - A_{gi}\rho_{gi}v_{gi}h_{gi}}{A_{gi}\Delta z} + \frac{S_{Energia,g}}{A_{gi}} \quad (37)$$

A diferencial da entalpia é por definição dada pela Equação 38 (SMITH, VAN NESS e ABBOTT, 2007).

$$dh_i = c_p dT_i \quad (38)$$

Manipulando-se a Equação 37, utilizando a regra do produto para o termo do lado esquerdo da equação e substituindo-se a Equação 38, obtém-se a Equação 39.

$$\rho_{gi} c_{pgi} \frac{dT_{gi}}{dt} + h_{gi} \frac{d\rho_{gi}}{dt} = \frac{A_{g(i-1)} \rho_{g(i-1)} v_{g(i-1)} h_{g(i-1)} - A_{gi} \rho_{gi} v_{gi} h_{gi}}{A_{gi} \Delta Z} + \frac{S_{Energia,g}}{A_{gi}} \quad (39)$$

Substituindo a Equação 36 na Equação 39, obtemos a Equação 40 e manipulando as variáveis, pode-se obter a variação da temperatura no tempo, representada pela Equação 41.

$$\begin{aligned} \rho_{gi} c_{pgi} \frac{dT_{gi}}{dt} + h_{gi} \frac{d\rho_{gi}}{dt} &= \frac{A_{g(i-1)} \rho_{g(i-1)} v_{g(i-1)} h_{g(i-1)}}{A_{gi} \Delta Z} \\ &- \frac{h_{gi} \left( A_{g(i-1)} \rho_{g(i-1)} v_{g(i-1)} - A_{gi} \Delta Z \frac{d\rho_{gi}}{dt} + \Delta Z \cdot S_{Massa,g} \right)}{A_i \Delta Z} \\ &+ \frac{S_{Energia,g}}{A_{gi}} \end{aligned} \quad (40)$$

$$\begin{aligned} \frac{dT_{gi}}{dt} &= \frac{1}{A_{gi} \rho_{gi} c_{pgi}} \left[ A_{g(i-1)} \rho_{g(i-1)} v_{g(i-1)} \cdot \frac{(h_{g(i-1)} - h_{gi})}{\Delta Z} + S_{Energia,g} \right. \\ &\quad \left. - h_{gi} \cdot S_{Massa,g} \right] \end{aligned} \quad (41)$$

A entalpia do sistema foi calculada pela Equação 42.

$$h_{gi} = c_{pgi}(T_g - T_R) \quad (42)$$

No qual,

- $T_R \rightarrow$  Temperatura de referência [K].

Os valores que foram considerados constantes estão listados na Tabela 7 e o valor inicial da temperatura do gás é dado pela Tabela 8.

Tabela 7 - Valores constantes.

<i>Constantes</i>	<i>Valor</i>	<i>Unidade</i>
$A$	1	m <sup>2</sup>
$Z$	1	m
$c_{pg}$	1004,8	J/(kg.K)
$MM_{gás}$	0,02898	kg/mol
$T_R$	278,15	K
$R$	8,314	[J/(mol.K)]
$P$	101.325	Pa
$S_{Energia,g}$	50.000	J/(m.s)
$S_{Massa,g}$	0	kg/(m.s)

Fonte: Do autor.

No qual,

- $Z \rightarrow$  Comprimento do reator [m];
- $S_{Energia,g} \rightarrow$  Termo fonte de energia do gás [J/m.s];
- $S_{Massa,g} \rightarrow$  Termo fonte de massa do gás [kg/m.s].

Tabela 8 - Valores iniciais.

Variável	Valor	Unidade
$T_g$	298,15	K
$v_g$	1	m/s

Fonte: Do autor.



### 3.2 Modelo da fase gasosa com gases de combustão

No desenvolvimento do modelo da fase gasosa com os gases de combustão, algumas considerações foram acrescentadas e modificadas em relação ao item 3.1, são elas:

- O modelo é unidimensional com escoamento na direção axial;
- A fase gasosa é representada por um gás ideal. Ressalta-se que o ar atmosférico à temperatura ambiente já é bem representado pela idealidade, sendo que as altas temperaturas da fase gasosa aumentam sua idealidade;
- A pressão do ar foi assumida constante ao longo do forno, esta consideração é razoável porque a área da seção transversal de cerca de 8m<sup>2</sup> faz com que a perda de carga na fase gasosa na direção axial do forno seja muito pequena, tendo efeito desprezível no cálculo da densidade, fortemente influenciada pela temperatura;
- Os balanços de massa e energia dos gases de combustão são empregados na geração das equações do modelo.

#### 3.2.1 Desenvolvimento da modelagem

Nesta etapa da modelagem foram utilizadas as Equações 27 a 41 do modelo anterior, e foram acrescentadas as equações referentes à combustão dos gases de queima.

A entalpia do sistema pode ser calculada pela Equação 43 e a capacidade calorífica pela Equação 44 (NIST, 2016). Ambas estão representadas por um polinômio em função da temperatura e do inverso da temperatura e as constantes (que poderão mudar com o aumento de temperatura de operação do sistema) estão indicadas na Tabela 9, separadas por espécies. As seguintes espécies estão presentes no gás: CH<sub>4</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub>.

$$h_{gi} = aT_g + b \frac{T_g^2}{2} + c \frac{T_g^3}{3} + d \frac{T_g^4}{4} - \frac{e}{T_g} + f - h \quad (43)$$

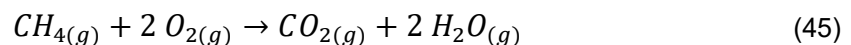
$$c_{pg} = \left( a + bT_g + cT_g^2 + dT_g^3 + \frac{e}{T_g^2} \right) \quad (44)$$

Tabela 9 - Constantes para  $h$  e  $c_p$  do gás.

	a	b	c	d	e	f	h
<b>CO<sub>2</sub></b> <b>&lt;1200K</b>	24,99	55,19	-33,69	7,95	-0,14	-403,61	-393,52
<b>CO<sub>2</sub></b> <b>&gt;1200K</b>	58,17	2,72	-0,49	0,04	-6,45	-425,92	-393,52
<b>H<sub>2</sub>O</b> <b>&lt;1700K</b>	30,09	6,83	6,79	-2,53	0,08	-250,88	-241,83
<b>H<sub>2</sub>O</b> <b>&gt;1700K</b>	41,96	8,62	-1,49	0,09	-11,16	-272,18	-241,83
<b>N<sub>2</sub></b>	26,09	8,22	-1,98	0,16	0,04	-7,99	0
<b>O<sub>2</sub></b>	29,66	6,14	-1,19	0,09	-0,22	-9,86	0
<b>CH<sub>4</sub></b> <b>&lt;1300K</b>	-0,7	108,48	-42,52	5,86	0,68	-76,84	-74,87
<b>CH<sub>4</sub></b> <b>&gt;1300K</b>	85,81	11,26	-2,11	0,14	-26,42	-153,53	-74,87

Fonte: NIST, 2016.

Foi considerado o gás natural como o principal gás a ser queimado no queimador, respeitando a reação de queima representada pela Equação 45.



De acordo com a Equação 45, o número de moles não se altera com a reação e, portanto, a massa molar dos gases não se altera neste modelo.

A taxa de queima do combustível foi considerada linear ao longo de  $z$ , chegando até um  $z$  limite conhecido, onde consideramos que todo metano foi consumido, e fazendo, assim, um controle do tamanho da chama. Na simulação foi criada uma variável chamada “Rendimento” que foi inserida no balanço de massa para indicar o rendimento da queima. Esse rendimento é dado pela Equação 46 e pela Equação 47.

$$Rendimento_i = \frac{z_i}{z_{limite}}, \quad \text{quando } z_i \leq z_{limite} \quad (46)$$

$$Rendimento_i = 1, \quad \text{quando } z_i > z_{limite} \quad (47)$$

O balanço de massa em moles é dado pelas Equações 48 a 53.

$$n_{CH_4} = n_{eCH_4} \cdot (1 - Rendimento_i) \quad (48)$$

$$n_{eO_2} = (1 + fatexc) \cdot \left(\frac{2}{1}\right) \cdot n_{eCH_4} \quad (49)$$

$$n_{O_2} = n_{eO_2} - 2 \cdot n_{eCH_4} \cdot Rendimento_i \quad (50)$$

$$n_{N_2} = \left(\frac{79}{21}\right) \cdot n_{eO_2} \quad (51)$$

$$n_{CO_2} = n_{eCO_2} + \left(\frac{1}{1}\right) n_{eCH_4} \cdot Rendimento_i \quad (52)$$

$$n_{H_2O} = n_{eH_2O} + \left(\frac{2}{1}\right) n_{eCH_4} \cdot Rendimento_i \quad (53)$$

Nos quais,

- $n \rightarrow$  Fluxo molar de cada espécie [mol/s];
- $n_e \rightarrow$  Fluxo molar de cada espécie na entrada do forno [mol/s].

A variável *fatexc* representa a quantidade de ar em excesso, que pode variar de 0 a 20% (SMITH, VAN NESS e ABBOTT, 2007). Valores de ar maiores do que 20% podem

ocasionar instabilidade da chama e gerar uma chama intensa e concentrada. Já valores insuficientes de ar podem gerar uma chama longa e causar o resfriamento do forno (VENKATESH, 1992). A quantidade de ar para realizar a combustão foi calculada utilizando a relação estequiométrica.

A massa molar do gás foi calculada através da média ponderada entre os componentes do gás, demonstrada pela Equação 54.

$$MM_{gás_i} = \frac{\sum_i n_i \cdot MM_i}{\sum_i n_i} \quad (54)$$

As frações de cada componente foram calculadas para auxiliar no cálculo do  $c_p$  nas Equações 55 a 60.

$$n_{total} = n_{O_2} + n_{CO_2} + n_{H_2O} + n_{N_2} + n_{CH_4} \quad (55)$$

$$y_{CH_4} = \frac{n_{CH_4}}{n_{total}} \quad (56)$$

$$y_{N_2} = \frac{n_{N_2}}{n_{total}} \quad (57)$$

$$y_{O_2} = \frac{n_{O_2}}{n_{total}} \quad (58)$$

$$y_{CO_2} = \frac{n_{CO_2}}{n_{total}} \quad (59)$$

$$y_{H_2O} = \frac{n_{H_2O}}{n_{total}} \quad (60)$$

A capacidade de calorífica do gás total,  $c_{pg}$ , é calculada pela soma das frações molares (Equações 56 a 60) de cada componente multiplicadas pelo seu respectivo valor de  $c_{pj}$ , calculada por meio do polinômio da Equação 44, conforme a Equação 61. A entalpia total do gás,  $h_g$ , também é calculada pela soma das frações de cada componente multiplicadas pelo respectivo valor de  $h_j$ , representada pelo polinômio da Equação 43, e esse somatório é representado pela Equação 62.

$$c_{pg} = \sum_{j=1}^n y_j \cdot c_{pj} \quad (61)$$

$$h_g = \sum_{j=1}^n y_j \cdot h_j \quad (62)$$

Embora nesta parte do trabalho apenas a fase gasosa tenha sido modelada, estimou-se as perdas de calor do gás para a fase sólida e para as paredes do forno, considerando-se os mecanismos de radiação e de convecção. Essas perdas também serão consideradas nos próximos modelos, e são representadas pela Equação 63 e Equação 64 (HOTTEL *et al.*, 2008).

$$Q_{r,i} = A_{r,i} \varepsilon \sigma (T_a^4 - T_i^4) \quad (63)$$

Em que,

- $Q_{r,i}$  → Fluxo de calor cedido pela fase gasosa ao ambiente no ponto  $i$  do forno por radiação [J/(K<sup>4</sup>.s)];
- $A_r$  → Área de troca por radiação [m<sup>2</sup>];
- $\varepsilon$  → Emissividade ( $0 \leq \varepsilon \leq 1$ );
- $\sigma$  → Constante de Stefan-Boltzmann ( $5,67 \cdot 10^{-8}$  [J/ (K<sup>4</sup>.s.m<sup>2</sup>)]);

- $T_a \rightarrow$  Temperatura ambiente [K].

$$Q_{c,i} = A_{c,i}U(T_a - T_i) \quad (64)$$

Em que,

- $Q_{c,i} \rightarrow$  Fluxo de calor cedido pela fase gasosa ao ambiente no ponto  $i$  do forno por convecção [J/(K.s)];
- $A_c \rightarrow$  Área de troca por convecção [m<sup>2</sup>];
- $U \rightarrow$  Coeficiente global de transferência de calor.

Os fatores  $A_{r,i}\varepsilon\sigma$  e  $A_{c,i}U$  foram ajustados através de várias simulações por tentativa e erro para que a temperatura máxima de entrada no forno não ultrapassasse a 1200°C e para que a temperatura de saída do gás ficasse em torno de 300°C, conforme os dados apresentados na literatura por Venkatesh (1992).

O termo fonte de energia foi calculado de acordo com a energia liberada pela queima do metano, representado pela Equação 65 e pela Equação 66.

$$S_{Energia,g_i} = \left( \frac{n_{eCH_4} \cdot PCI \cdot MM_{CH_4}}{zt} \right) - Q_{r,i} - Q_{c,i}, \text{ quando } z_i \leq z_{limite} \quad (65)$$

$$S_{Energia,g_i} = 0 - Q_{r,i} - Q_{c,i}, \quad \text{quando } z_i > z_{limite} \quad (66)$$

Em que,

- $PCI \rightarrow$  Poder calorífico inferior do gás natural [MJ/kg].

Os dados do gás natural são especificados por Lundqvist (2009) e mostrados na Tabela 10.

Tabela 10 - Dados do gás natural.

	<b>PCI</b>	<b>Temperatura Adiabática de Chama</b>
<b>Combustível</b>	MJ/kg	°C
<b>Gás Natural</b>	50	2053

Fonte: Adaptado de LUNDQVIST, 2009.

Os valores constantes utilizados na simulação estão especificados na Tabela 11 e os valores iniciais na Tabela 12.

Tabela 11 - Valores constantes.

<b>Constantes</b>	<b>Valor</b>	<b>Unidade</b>
$A$	8	$m^2$
$Z$	100	m
$r$	1,8	m
$MM_{gás}$	0,0277	kg/mol
$T_R$	278,15	K
$T_a$	298,15	K
$R$	8,314	[J/(mol.K)]
$P$	101325	Pa
$PCI$	$50 \cdot 10^6$	J/kg
$S_{Massa,g}$	0	kg/(m.s)
$A_r \cdot \epsilon \cdot \sigma$	$9,4 \cdot 10^{-8}$	J/(K <sup>4</sup> .s)
$A_c \cdot U$	108	J/(K.s)
$z_{limite}$	30	m
$\dot{m}_g$	0,8	m <sup>3</sup> /s
$Nz$	101	-

Fonte: Do autor.

Em que,

- $\dot{m}_g \rightarrow$  Vazão de alimentação do gás natural [m<sup>3</sup>/s];
- $Nz \rightarrow$  Número de pontos empregados na discretização.

Tabela 12 - Valores Iniciais.

<b>Variável</b>	<b>Valor</b>	<b>Unidade</b>
$T_g$	298,15	K

Fonte: Do autor.

### 3.3 Modelo da fase sólida

No desenvolvimento do modelo da fase sólida, algumas considerações foram feitas:

- O modelo é unidimensional com escoamento na direção axial;
- Foi considerada a variação da área do sólido dentro do forno;
- A fase sólida é representada por apenas um material, definido inteiramente como carbonato de cálcio;
- O balanço de massa e energia dos sólidos são empregados na geração das equações do modelo.

#### 3.3.1 Modelagem da fase sólida

O balanço de massa para a fase sólida, integrado em toda a área transversal do forno e diferencial na direção axial, é dado pela EPD, Equação 27 (KARHELA, 1996). A Equação 27 foi discretizadas na direção espacial  $z$  por diferenças finitas para frente, ou *forward*, pelo fato de estar movimentando em contracorrente em relação à fase gasosa, e para facilitar os cálculos. Utilizando a regra do produto no lado esquerdo da Equação 27 para área,  $A_s$ , e para densidade,  $\rho_s$ , pois ambos variam com o tempo, e discretizando em  $z$  por diferenças finitas o lado direito dessa mesma equação, tem-se a Equação 67. Após algumas manipulações, obtém-se a Equação 68.

$$\begin{aligned} \frac{dA_{si}}{dt} \rho_{s(i)} + \frac{d\rho_{s(i)}}{dt} A_{si} \\ = - \left[ \frac{A_{s(i+1)} \rho_{s(i+1)} v_{s(i+1)} - A_{s(i)} \rho_{s(i)} v_{s(i)}}{\Delta z} \right] + S_{Massa,s} \end{aligned} \quad (67)$$

$$\frac{dA_{si}}{dt} = - \left[ \frac{A_{s(i+1)} \rho_{s(i+1)} v_{s(i+1)} - A_{s(i)} \rho_{s(i)} v_{s(i)}}{\rho_{s(i)} \cdot \Delta z} \right] - \frac{A_{si}}{\rho_{s(i)}} \frac{d\rho_{si}}{dt} + \frac{S_{Massa,s}}{\rho_{s(i)}} \quad (68)$$

Nos quais,



- $s \rightarrow$  Índice que representa o sólido.
- $S_{Massa,s} \rightarrow$  Fonte de massa para o sólido.

Foi considerada uma velocidade média do sólido dentro do forno, de acordo com Saeman (1951), que é representada pela Equação 69. As constantes utilizadas na simulação estão descritas na Tabela 13.

$$v_s = -K \cdot r \cdot w \cdot \alpha \cdot \left( \frac{1}{\text{sen}(\phi)} \right) \quad (69)$$

Nos quais,

- $K \rightarrow$  Constante da velocidade do sólido;
- $r \rightarrow$  Raio do forno [m];
- $w \rightarrow$  Velocidade de rotação do forno [rps]
- $\alpha \rightarrow$  Ângulo de inclinação do forno [rad];
- $\phi \rightarrow$  Ângulo de repouso do material [rad];

Tabela 13 - Valores constantes.

Constantes	Valor	Unidade
$Z$	100	m
$K$	3,98	-
$r$	1,8	m
$w$	1,3	rpm
$\alpha$	2,5	°
$\phi$	35	°
$\dot{m}_s$	11,5	kg/s
$\rho_s$	1.680	kg/m <sup>3</sup>
$Nz$	101	-
$t_{max}$	10.800	s

Fonte: Do autor.

No qual,

- $\dot{m}_s \rightarrow$  Vazão mássica de alimentação de sólidos no forno [kg/s];
- $t_{max} \rightarrow$  Tempo máximo de integração [s].

O valor inicial da área ocupada pelo sólido foi representado pela Equação 70.

$$A_s = -\left(\frac{\dot{m}_s}{\rho_s \cdot v_s}\right) \quad (70)$$

Nos quais,

- $\rho_s \rightarrow$  Densidade do sólido no ponto inicial [ $\text{kg/m}^3$ ];
- $v_s \rightarrow$  Velocidade média do sólido ao longo do forno [ $\text{m/s}$ ].

### 3.4 Modelo da fase sólida com variação de temperatura

Nesta parte do desenvolvimento do modelo da fase sólida foi acrescentada a variação da temperatura do sólido. As premissas do item 3.3 continuam válidas para esta etapa.

#### 3.4.1 Modelagem da fase sólida

O balanço de energia para a fase sólida, integrado em toda a área transversal do forno e diferencial na direção axial, é dado pela EPD Equação 28 (KARHELA, 1996). A Equação 28 foi discretizadas na direção espacial z por diferenças finitas para frente, ou *forward*, pelo fato de estar movimentando em contracorrente em relação à fase gasosa, e para facilitar os cálculos. Utilizando a regra do produto para o termo do lado esquerdo da Equação 28 e considerando a relação da Equação 38, obtém-se a Equação 71 e após algumas manipulações obtém-se a Equação 72.

$$\begin{aligned} \frac{dT_{si}}{dt} A_{si} \rho_{si} c_{psi} + h_{si} \rho_{si} \frac{dA_{si}}{dt} + A_{s(i)} h_{s(i)} \frac{d\rho_{si}}{dt} \\ = - \frac{A_{s(i+1)} \rho_{s(i+1)} v_{s(i+1)} h_{s(i+1)} - A_{s(i)} \rho_{s(i)} v_{s(i)} h_{s(i)}}{\Delta z} \\ + S_{\text{Energia,s}} \end{aligned} \quad (71)$$

$$\frac{dT_{si}}{dt} = \frac{1}{A_{si}\rho_{si}c_{ps_i}} \left\{ -A_{s(i)}h_{s(i)} \frac{d\rho_{si}}{dt} - h_{s(i)}\rho_{s(i)} \frac{dA_{si}}{dt} - \left[ \frac{A_{s(i+1)}\rho_{s(i+1)}v_{s(i+1)}h_{s(i+1)} - A_{s(i)}\rho_{s(i)}v_{s(i)}h_{s(i)}}{\Delta z} \right] + S_{Energia,s} \right\} \quad (72)$$

Em que,

- $S_{Energia,s}$  → Fator fonte de energia para o sólido.

A  $c_{ps}$  e a  $h_s$  passam a serem calculadas por meio da Equação 73 e Equação 74, respectivamente. As constantes dessas equações são mostradas na Tabela 14. A capacidade calorífica total do sólido,  $c_{ps}$ , é calculada pela soma das frações multiplicadas pelo seu respectivo valor de  $c_{pj}$ , calculada por meio do polinômio dado pela Equação 73, sendo representada pela Equação 75. No caso, estamos considerando que o sólido só tem carbonato de cálcio. A entalpia total do sólido,  $h_s$ , também é calculada pela soma das frações de cada componente multiplicadas pelo respectivo valor de  $h_j$ , representada pelo polinômio dado na Equação 74, e o somatório é representado pela Equação 76 (SMITH, VAN NESS e ABBOTT, 2007).

$$c_{ps} = R(a + b.T_s + d.T_s^{-2}) \quad (73)$$

$$h_s = R\left(a.T_s + \frac{b.T_s^2}{2} - \frac{d}{T_s}\right) \quad (74)$$

Tabela 14 - Constantes do  $\text{CaCO}_3$  para o cálculo de  $h$  e  $c_p$ .

	<b>a</b>	<b>b</b>	<b>d</b>
<b>CaCO<sub>3</sub></b>	12,572	$2,637 \cdot 10^{-3}$	$-3,120 \cdot 10^{-5}$

Fonte: Adaptada de SMITH, VAN NESS e ABBOTT, 2007.

$$c_{ps} = \sum_{j=1}^n y_j \cdot c_{pj} \quad (75)$$

$$h_s = \sum_{j=1}^n y_j \cdot h_j \quad (76)$$

### 3.5 Modelo da fase gasosa e fase sólida sem interação

No desenvolvimento do modelo, as premissas feitas nos itens 3.2 e 3.4 são válidas. Nesta etapa da modelagem os modelos da fase gasosa e da fase sólida foram integrados em uma única simulação, porém sem a troca térmica entre as fases.

Alguns parâmetros foram adequados para que os modelos fossem resolvidos. Foi alterado o tempo máximo de integração ( $t_{max}$ ) para adequar a dinâmica tanto do sólido quanto do gás e o enchimento do forno para evitar erros numéricos.

### 3.6 Modelo da fase gasosa e fase sólida com transferência de calor

No desenvolvimento do modelo com troca térmica, as premissas feitas nos itens 3.2 e 3.4 continuam válidas. Também foram consideradas perdas em forma de calor nos termos fontes de energia do gás ( $S_{Energia,g}$ ) e ganho em forma de calor no termo fonte de energia do sólido ( $S_{Energia,s}$ ). A Equação 62 e a Equação 63 representam a transmissão de calor por radiação e convecção, respectivamente (HOTTEL *et al.*, 2008).

### 3.7 Modelos das fases gasosa e sólida com transferência de calor e reação de calcinação

Nesta parte do desenvolvimento dos modelos da fase gasosa e sólida com a reação de calcinação foi acrescentada a variação da fração do sólido. As premissas dos itens 3.2 e 3.4 continuam válidas para esta etapa, acrescentando-se:

- A fase sólida é representada por carbonato de cálcio e óxido de cálcio;

- Os balanços de massa e energia globais e os balanços de massa por espécie dos sólidos são empregados no equacionamento do modelo.

### 3.7.1 Modelagem da reação de calcinação

Neste modelo foi necessário acrescentar um balanço de massa por espécie para completar o balanço global e representar a perda de massa devido à reação de calcinação. A Equação 77 representa o balanço de massa para o carbonato de cálcio.

$$\frac{\partial A_s \rho_s X_s}{\partial t} + \frac{\partial A_s \rho_s v_s X_s}{\partial z} = S_{\text{MCaCO}_3} \quad (77)$$

Nos quais,

- $X_s \rightarrow$  Fração de carbonato de cálcio;
- $S_{\text{MCaCO}_3} \rightarrow$  Termo fonte de massa do carbonato de cálcio.

Após utilizar a regra do produto, pois a área,  $A_s$ , a densidade,  $\rho_s$ , e a fração,  $X_s$ , variam com o tempo, e usando diferenças finitas para a discretização em  $z$ , obtém-se a Equação 78. Em seguida, rearranjando e manipulando as variáveis, obtém-se a Equação 79.

$$\begin{aligned} & A_{si} \rho_{si} \frac{dX_{si}}{dt} + A_{s(i)} X_{s(i)} \frac{d\rho_{si}}{dt} + X_{s(i)} \rho_{s(i)} \frac{dA_{si}}{dt} \\ & = - \left[ \frac{A_{s(i+1)} \rho_{s(i+1)} v_{s(i+1)} X_{s(i+1)} - A_{s(i)} \rho_{s(i)} v_{s(i)} X_{s(i)}}{\Delta z} \right] \\ & + S_{\text{MCaCO}_3} \end{aligned} \quad (78)$$

$$\frac{dX_{si}}{dt} = \frac{1}{A_{si}\rho_{si}} \left\{ -A_{s(i)}X_{s(i)} \frac{d\rho_{si}}{dt} - X_{s(i)}\rho_{s(i)} \frac{dA_{si}}{dt} - \left[ \frac{A_{s(i+1)}\rho_{s(i+1)}v_{s(i+1)}X_{s(i+1)} - A_{s(i)}\rho_{s(i)}v_{s(i)}X_{s(i)}}{\Delta z} \right] + S_{M\text{CaCO}_3} \right\} \quad (79)$$

O termo fonte de massa de carbonato de cálcio considera o consumo de massa de  $\text{CaCO}_3$  e esse consumo é representado pela cinética de reação da calcinação, dada pela Equação 80, sendo considerada como uma reação de primeira ordem (KARHELA, 1996).

$$\frac{dm_{\text{CaCO}_3}}{dt} = -K_{\text{CaCO}_3} m_{\text{CaCO}_3} \quad (80)$$

A taxa de reação  $r_{\text{CaCO}_3}$  é dada pela Equação 81 (LEVENSPIEL, 2000). Mas, sabendo das relações da Equação 82 e da Equação 83, podemos reescrever a Equação 80 na Equação 84.

$$r_{\text{CaCO}_3} = -K_{\text{CaCO}_3} \cdot C_{\text{CaCO}_3} \quad (81)$$

$$C_{\text{CaCO}_3} = \frac{m_{\text{CaCO}_3}}{V_T} \quad (82)$$

$$X_s \rho_s = \frac{m_{\text{CaCO}_3}}{V_T} \therefore C_{\text{CaCO}_3} = X_s \rho_s \quad (83)$$

$$\frac{d \frac{m_{\text{CaCO}_3}}{V_T}}{dt} = -K_{\text{CaCO}_3} \frac{m_{\text{CaCO}_3}}{V_T} \quad (84)$$

Em que,

- $r_{\text{CaCO}_3}$  → Taxa de reação [1/s];
- $C_{\text{CaCO}_3}$  → Concentração [ $\frac{\text{kg}_{\text{CaCO}_3}}{\text{m}_3^{\text{leito}}}$ ];
- $V_T$  → Volume total do leito [m<sup>3</sup>];
- $\rho_s$  → Densidade dos sólidos [kg/m<sup>3</sup>].

Substituindo as variáveis, a Equação 85 é alcançada e, manipulando e simplificando, pode-se encontrar a Equação 86, que corresponde ao  $S_{\text{M}_{\text{CaCO}_3}}$ .

$$\frac{dX_s \rho_s}{dt} = -K_{\text{CaCO}_3} X_s \rho_s \quad (85)$$

$$\frac{dX_s}{dt} = -K_{\text{CaCO}_3} X_s \because r_{\text{CaCO}_3} = -K_{\text{CaCO}_3} X_s \quad (86)$$

Para a Equação 77 continuar balanceada em suas unidades, a Equação 86 é multiplicada pela densidade,  $\rho_s$ , e pela área,  $A_s$ , obtendo a Equação 87, no qual a variável  $K_{\text{CaCO}_3}$  é representada pela lei de Arrhenius, representada na Equação 9 (KARHELA, 1996; LEVENSPIEL, 2000).

$$S_{\text{M}_{\text{CaCO}_3}} = r_{\text{CaCO}_3} = -K_{\text{CaCO}_3} X_s \rho_s A_s \quad (87)$$

As constantes utilizadas na lei de Arrhenius estão descritas na Tabela 15, sendo  $\phi_{\text{CaCO}_3}$  a constante de Arrhenius e  $\Delta E$  a energia de ativação.

Tabela 15 - Constante da lei de Arrhenius para  $\text{CaCO}_3$ .

Constantes	Valor	Unidade
$\phi_{\text{CaCO}_3}$	$1,27 \cdot 10^{27}$	1/s
$\Delta E$	$6,2 \cdot 10^5$	J/mol

Fonte: KARHELA, 1996.

A  $c_{ps}$  e a  $h_s$  continuam sendo calculadas por meio da Equação 73 e Equação 74, respectivamente, e as constantes dessas equações são mostradas na Tabela 16, com o acréscimo do componente CaO. A capacidade de calorífica total do sólido,  $c_{ps}$ , é calculada pela Equação 75, e a entalpia total do sólido,  $h_s$ , também é calculada pela Equação 76.

Tabela 16 - Constantes do  $\text{CaCO}_3$  e  $\text{CaO}$  para o cálculo de  $h$  e  $c_p$ .

	<b>a</b>	<b>b</b>	<b>d</b>
$\text{CaCO}_3$	12,572	$2,637 \cdot 10^{-3}$	$-3,120 \cdot 10^{-5}$
$\text{CaO}$	6,104	$0,443 \cdot 10^{-3}$	$-1,047 \cdot 10^{-5}$

Fonte: Adaptada de SMITH, VAN NESS e ABBOTT, 2007.

Sabendo que a densidade é representada pela relação da Equação 88 e que o volume é representado pela Equação 89, na qual a massa total é a soma das massas de carbonato de cálcio e de óxido de cálcio, pode-se reescrever e obter a Equação 90.

$$\rho_s = \frac{m_{Total}}{V_{Total}} \quad (88)$$

$$V_T = \frac{m_{Total}}{\rho_{Total}} \quad (89)$$

$$\rho_s = \frac{m_{CaO} + m_{CaCO_3}}{\frac{m_{CaO}}{\rho_{CaO}} + \frac{m_{CaCO_3}}{\rho_{CaCO_3}}} \quad (90)$$

Substituindo a fração do carbonato de cálcio e considerando a massa total na Equação 90, a Equação 91 é encontrada. Colocando em evidência a massa total, simplificando a Equação 91, obtemos a Equação 92, nas quais as densidades individuais para cada composto foi retirada de Georgallis (2004) e demonstradas na Tabela 17.



$$\rho_s = \frac{m_{Total}(1 - X_s) + m_{Total}(X_s)}{\frac{m_{Total}(1 - X_s)}{\rho_{CaO}} + \frac{m_{Total}(X_s)}{\rho_{CaCO_3}}} \quad (91)$$

$$\rho_s = \frac{1}{\frac{(1 - X_s)}{\rho_{CaO}} + \frac{(X_s)}{\rho_{CaCO_3}}} \quad (92)$$

Tabela 17 - Valores de densidade.

Densidade	Valor	Unidade
$CaCO_3$	1680	kg/m <sup>3</sup>
$CaO$	950	kg/m <sup>3</sup>

Fonte: Adaptada de GEORGALLIS, 2004.

Utilizando-se a relação de derivadas parciais, podemos obter a variação da densidade no tempo representada por variáveis conhecidas, mostrada pela Equação 93. Já foi definida anteriormente a variação da fração no tempo apresentada pela Equação 79, mas ainda falta definir a variação da densidade com a fração de carbonato. Então, derivando-se a Equação 92 e rearranjando as variáveis, obtém-se a Equação 94.

$$\frac{d\rho_s}{dt} = \frac{d\rho_s}{dX_s} \cdot \frac{dX_s}{dt} \quad (93)$$

$$\frac{d\rho_s}{dX_s} = \frac{\frac{1}{\rho_{CaO}} - \frac{1}{\rho_{CaCO_3}}}{\left(\frac{(1 - X_s)}{\rho_{CaO}} + \frac{(X_s)}{\rho_{CaCO_3}}\right)^2} \quad (94)$$

Para representar a perda de CO<sub>2</sub> na fase sólida, o  $S_{Massa,s}$ , podemos considera-se a Equação 95, sendo que esta será também considerada no acréscimo de massa no termo fonte de massa na fase gasosa,  $S_{Massa,g}$ . Para considerar a perda de energia devido à reação de

calcinação, tem-se o desconto no termo fonte de energia dos sólidos,  $S_{Energia,s}$ , representado pela Equação 96. As constantes estão listadas na Tabela 18.

$$S_{Massa,s} = - \frac{MM_{CO_2}}{MM_{CaCO_3}} \cdot S_{M_{CaCO_3}} \quad (95)$$

$$S_{Energia,s} = - \Delta H \cdot \frac{MM_{CaO}}{MM_{CaCO_3}} \cdot S_{M_{CaCO_3}} \quad (96)$$

Em que,

- $\Delta H$  → Entalpia da reação de calcinação [ $\frac{J}{kg_{(CaO)}}$ ];
- $MM_{CO_2}$  → Massa molar do  $CO_2$ ;
- $MM_{CaO}$  → Massa molar do  $CaO$ ;
- $MM_{CaCO_3}$  → Massa molar do  $CaCO_3$ .

Tabela 18 - Valores de constantes.

Constantes	Valor	Unidade
$\Delta H$	$2966.10^3$	J/kg
$MM_{CO_2}$	$44.01.10^{-3}$	kg/mol
$MM_{CaO}$	$56.0774.10^{-3}$	kg/mol
$MM_{CaCO_3}$	$100.0869.10^{-3}$	kg/mol

Fonte: Adaptada de KARHELA, 1996 e NIST, 2016.

Foi considerada, no fator fonte de energia do sólido e do gás, a perda de energia ocasionada pela saída do  $CO_2$  do sólido e o acréscimo dessa energia ao gás, representada pela Equação 97. As constantes se encontram na Tabela 19 (NIST, 2016).

$$h_{CO_2} = aT_g + b \frac{T_g^2}{2} + c \frac{T_g^3}{3} + d \frac{T_g^4}{4} - \frac{e}{T_g} + f - h \quad (97)$$

Tabela 19 - Constantes para h do CO<sub>2</sub>.

	<b>a</b>	<b>b</b>	<b>c</b>	<b>d</b>	<b>e</b>	<b>f</b>	<b>h</b>
<i>CO</i> <sub>2</sub> <1200K	24,99	55,19	-33,69	7,95	-0,14	-403,61	-393,52
<i>CO</i> <sub>2</sub> >1200K	58,17	2,72	-0,49	0,04	-6,45	-425,92	-393,52

Fonte: NIST, 2016.

A Tabela 20 está resumindo os parâmetros do forno e os parâmetros da simulação e na Tabela 21, estão os valores iniciais da simulação.

Tabela 20 - Parâmetros do forno e da simulação.

<b>Parâmetros</b>	<b>Valor</b>	<b>Unidade</b>
<i>A</i>	8	m <sup>2</sup>
<i>Z</i>	100	m
<i>r</i>	1,8	m
<i>K</i>	3,98	-
<i>w</i>	1,3	rpm
<i>α</i>	2,5	°
<i>φ</i>	35	°
<i>Nz</i>	101	-
<i>t</i> <sub>max</sub>	10.800	s
<i>m</i> <sub>g</sub>	1,2	m <sup>3</sup> /s
<i>m</i> <sub>s</sub>	11,5	kg/s

Fonte: Do autor.

Tabela 21 - Valores Iniciais.

<b>Variável</b>	<b>Valor</b>	<b>Unidade</b>
<i>T</i> <sub>g</sub>	298,15	K
<i>T</i> <sub>s</sub>	343,15	K
<i>A</i> <sub>s</sub>	0,6040	m <sup>2</sup>
<i>X</i> <sub>s</sub>	1	-

Fonte: Do autor.

### 3.8 Parede do forno

Foi definido um valor para a perda de calor pela parede proporcional à diferença entre a temperatura do gás e a temperatura ambiente, representada pela Equação 98, e à diferença entre a temperatura do sólido e a temperatura ambiente, representada pela Equação 99 (HOTTEL *et al.*, 2008). As constantes podem ser chamadas de R representada pela Equação 100.

$$Q_{gw,i} = \frac{kA_{cd}}{\Delta x} (T_{g,i} - T_a) \quad (98)$$

$$Q_{sw,i} = \frac{kA_{cd}}{\Delta x} (T_{s,i} - T_a) \quad (99)$$

$$R = \frac{kA_{cd}}{\Delta x} \quad (100)$$

Em que,

- $Q_{gw}$  → Taxa de transferência de calor por condução na parede do forno e fase gasosa [W];
- $Q_{sw}$  → Taxa de transferência de calor por condução na parede do forno e fase sólida [W];
- $k$  → Condutividade térmica [W/m.K];
- $A_{cd}$  → Área perpendicular na direção x [m<sup>2</sup>];
- $\Delta x$  → Espessura do plano x [m];
- $R_r$  → Resistência térmica [K/W].

As constantes utilizadas na simulação para definir as perdas pela parede do forno estão representadas pela Tabela 22.

Tabela 22 – Valores e parâmetros constantes.

<b>Parâmetros</b>	<b>Valor</b>	<b>Unidade</b>
$R_r$	45	K/W
$T_a$	300	K

Fonte: Do autor.

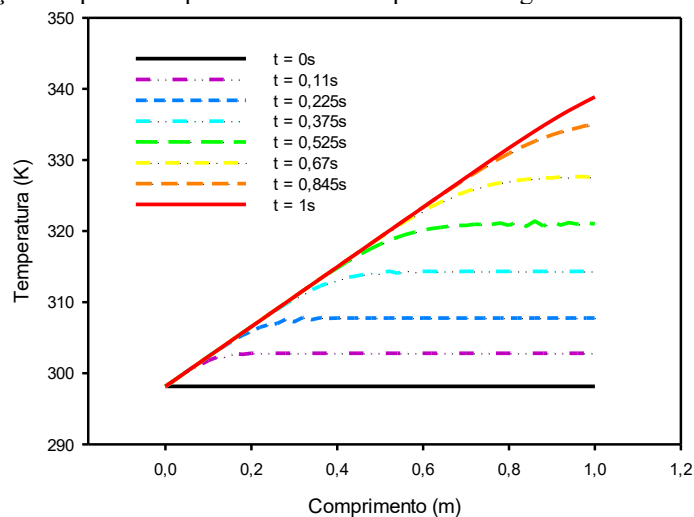
## 4 DISCUSSÃO DE RESULTADOS

Conforme apresentado na metodologia, o modelo foi feito por etapas e foi subdividido em modelos menores: fase gasosa, fase gasosa com gases da combustão, fase sólida, fase gasosa e sólida com transferência de calor e, por último, fases gasosa e sólida com transferência de calor e reação de calcinação. Nos subitens a seguir serão apresentados e discutidos alguns dados gerados por esses modelos por meio da simulação.

### 4.1 Modelo da fase gasosa

O modelo da fase gasosa, a princípio, foi simulado para um leve aquecimento do gás em um tubo cilíndrico de 1 metro de comprimento e  $1\text{m}^2$  de área da seção transversal, conforme evidenciado anteriormente pela Tabela 7. Os dados de entrada da simulação foram listados na Tabela 8 (item 3.1). Na Figura 18, Figura 19 e Figura 20, pode-se observar a evolução temporal dos perfis axiais de temperatura, densidade e velocidade da fase gasosa, respectivamente.

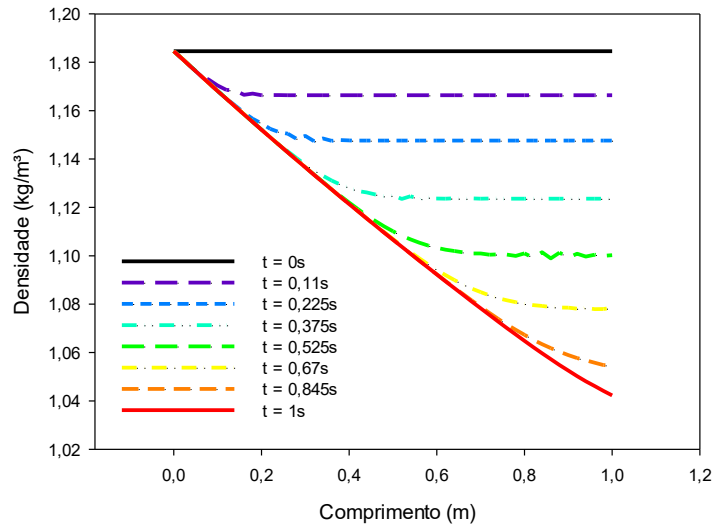
Figura 18 - Evolução temporal dos perfis axiais de temperatura do gás no forno: modelo da fase gasosa.



Fonte: Do autor.

Pode-se verificar na Figura 18 que, conforme esperado, a temperatura da fase gasosa aumenta em relação à posição axial do tubo. Isto se deve a inserção de um valor constante de energia na entrada do tubo, o que faz com que a temperatura aumente com o tempo, com variação de 298K a 340K.

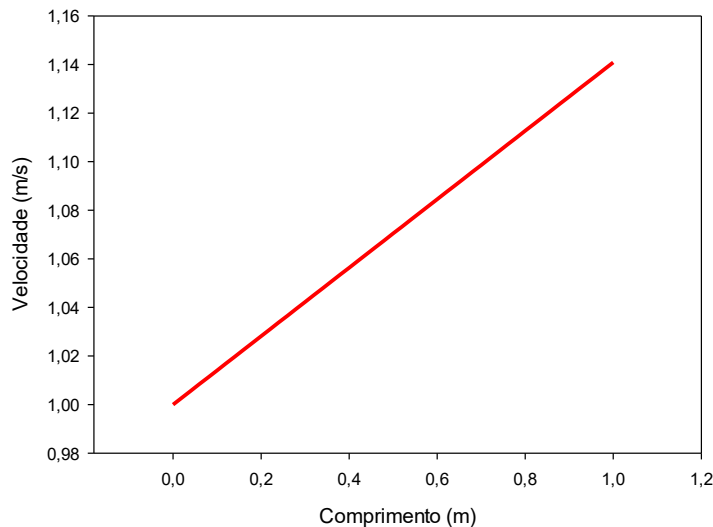
Figura 19 - Evolução temporal dos perfis axiais de densidade do gás no forno: modelo da fase gasosa.



Fonte: Do autor.

Na Figura 19, a densidade da fase gasosa em função do comprimento é apresentada. De acordo com esse gráfico, pode-se perceber que há um decréscimo da densidade ao longo do forno devido ao aumento da temperatura, com variação de  $1,18\text{kg/m}^3$  a  $1,04\text{kg/m}^3$ .

Figura 20 - Velocidade do gás: modelo da fase gasosa.



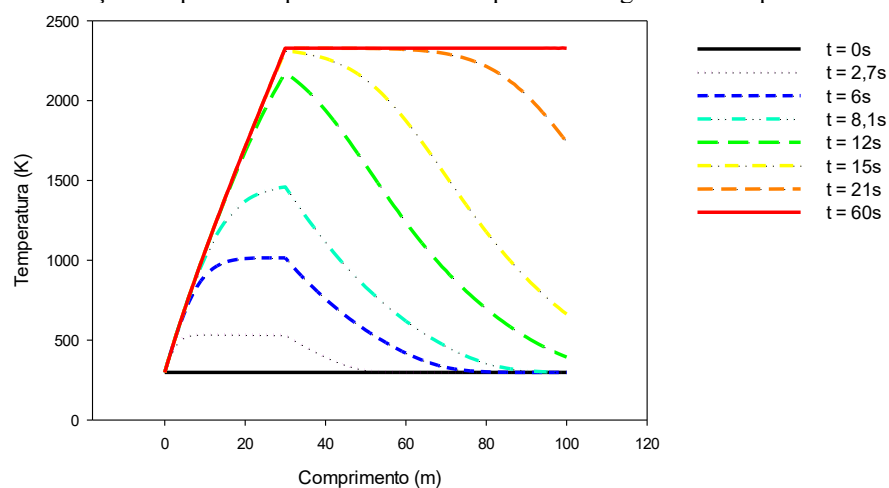
Fonte: Do autor.

Devido à redução da densidade da fase gasosa há um aumento da velocidade do gás, isto se deve ao próprio princípio do balanço de massa por unidade de comprimento do forno. Como pode ser observado na Figura 20, esse aumento de velocidade é linear, de 1,0 para 1,14m/s. É importante ressaltar que esta velocidade é variável em relação ao comprimento do forno e não em relação ao tempo, pois como a pressão foi considerada constante, a variação da densidade está compensando a variação da velocidade, conforme podemos analisar na Equação 36 apresentada anteriormente.

#### 4.2 Modelo da fase gasosa com gases de combustão

Inicialmente o modelo foi simulado para o caso adiabático, ou seja, sem transferência de calor para o meio. As simulações realizadas nesta etapa representam o forno com as dimensões reais, diâmetro de 3,6m e comprimento de 100m, conforme descrito pela Tabela 11 e o valor inicial descrito pela Tabela 12 (apresentados anteriormente no item 3.2). Na Figura 21, pode-se observar a evolução temporal do perfil axial de temperatura da fase gasosa ao longo do forno.

Figura 21 - Evolução temporal dos perfis axiais de temperatura do gás no forno para o caso adiabático.



Fonte: Do autor.

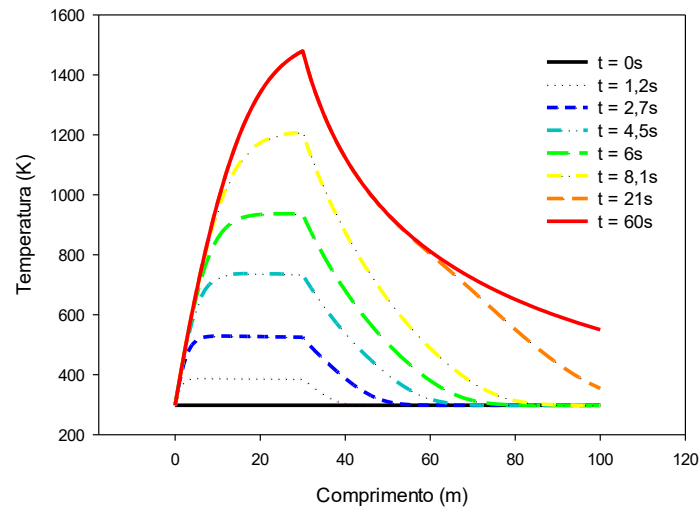


Verifica-se na Figura 21 que, conforme esperado, a temperatura da fase gasosa aumenta em relação ao tempo e a posição axial do forno. Em relação a posição no forno, este aumento atinge um valor máximo na posição entre 20 a 40m de comprimento, onde está inserido o ponto  $Z_{limite}$ . O  $Z_{limite}$  foi configurado para representar o comprimento da chama, que representa 1/3 do comprimento do forno. Foram feitas algumas simulações variando o comprimento da chama, mas para  $Z_{limite}$  maiores ou menores do que 30m não foi observado o aquecimento necessário para as etapas do processo no forno. Nota-se que a curva de temperatura, a partir do tempo 2,7s até 21s, elevar-se para depois descer. Isso é devido ao aquecimento interno do forno, onde a região com o maior pico de temperatura é representada pela chama no  $Z_{limite}$  (30m) e a parte mais fria está na posição de 100m, na saída. O forno então é aquecido até alcançar o equilíbrio térmico em regime permanente.

Observa-se também que, para efeitos práticos, a condição de regime permanente foi alcançada em 60 segundos de operação do forno. Ressalta-se que, em regime permanente, a temperatura alcançada pelo gás ao final da zona de combustão equivale à temperatura adiabática de chama, 2053°C (2326 K), reportada na literatura e apresentada pela Tabela 10 (LUNDQVIST, 2009). Este fato confirma que o balanço de energia no forno está correto, indicando também a convergência da malha empregada na discretização.

Após a análise para o caso adiabático, simulou-se a fase gasosa considerando-se as perdas de calor para o meio. Os resultados são apresentados na Figura 22, Figura 23, Figura 24, que apresentam a evolução temporal dos perfis de temperatura, densidade e velocidade do gás, respectivamente.

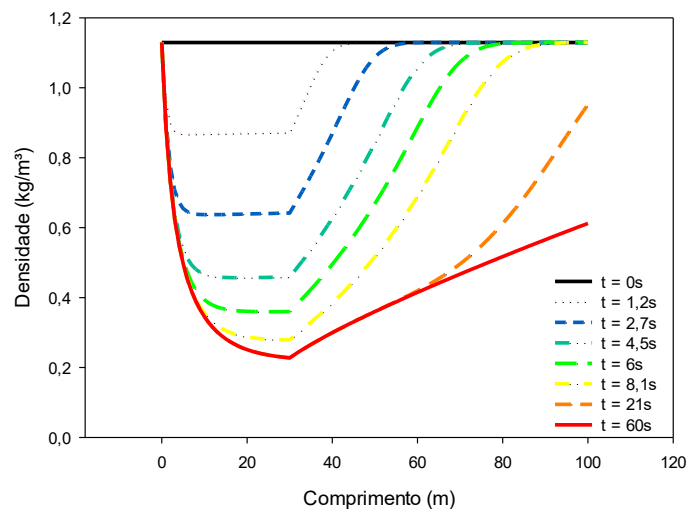
Figura 22 - Evolução temporal dos perfis axiais de temperatura do gás no forno considerando-se as perdas de calor.



Fonte: Do autor.

Quando as perdas de calor são consideradas, o perfil axial de temperatura é monotonamente crescente até o ponto no qual a combustão se encerra ( $z_{\text{limite}} = 30\text{m}$ ). Pode-se observar também que a derivada da temperatura com a posição axial diminui à medida em que o valor da temperatura aumenta. Isto era esperado pois as perdas de calor aumentam com o aumento da temperatura. Pode-se notar também, que o forno está sendo aquecido gradualmente e a temperatura está aumentando até chegar em regime permanente.

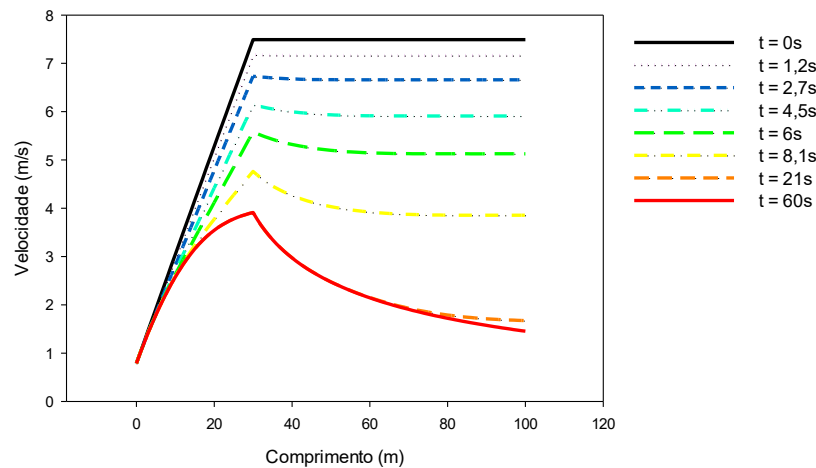
Figura 23 - Evolução temporal dos perfis axiais de densidade do gás no forno considerando-se as perdas de calor.



Fonte: Do autor.

A densidade do gás, representado na Figura 23, apresenta um forte decréscimo com o aumento da temperatura. Pode-se observar que o perfil da densidade é o inverso da temperatura. Portanto, no ponto em que a temperatura é máxima, nas proximidades do  $Z_{\text{limite}}$ , a densidade da fase gasosa atinge o seu valor mínimo.

Figura 24 - Evolução temporal dos perfis axiais de velocidade do gás no forno considerando-se as perdas de calor.

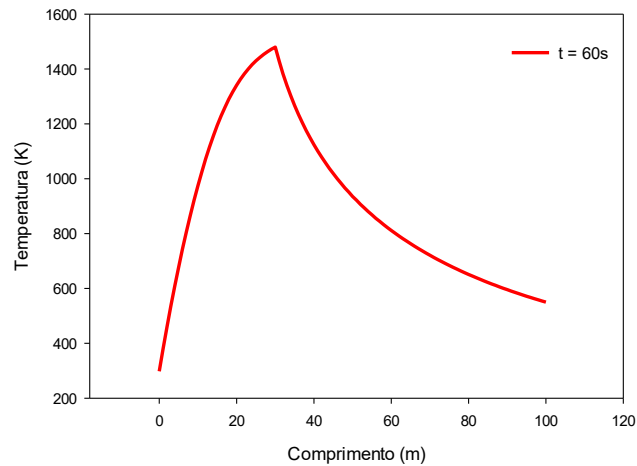


Fonte: Do autor.

A velocidade, representada pela Figura 24, a princípio aumenta com a diminuição da densidade, para expulsar todo o gás presente no forno e, logo após, começa a diminuir com o decréscimo da temperatura. Deste modo, o perfil de velocidade na zona inicial do forno, no tempo zero, no comprimento de 0 a 30m, apresenta esse comportamento de rampa com início em 0,78 m/s e término em 7,49 m/s. Essa variação deve-se à uma pequena alteração da temperatura influenciada pela variação de  $c_p$  do gás. O  $c_p$  do gás altera-se com a variação da fração dos compostos da queima do gás natural, devido à rampa de queima e à variável “Rendimento”. A variação da temperatura influencia na variação de densidade do gás, que influencia na velocidade do gás. Após esse comportamento de rampa, a velocidade se mantém constante em 7,49 m/s. Com o aumento da temperatura e a diminuição da densidade, a velocidade diminui até entrar em regime estacionário no tempo de 60 segundos, apresentando o pico de velocidade na posição de 30m.

Nos gráficos da Figura 25, Figura 26 e Figura 27, estão representados o regime estacionário da temperatura, densidade e velocidade do gás, respectivamente, no tempo igual a 60 segundos.

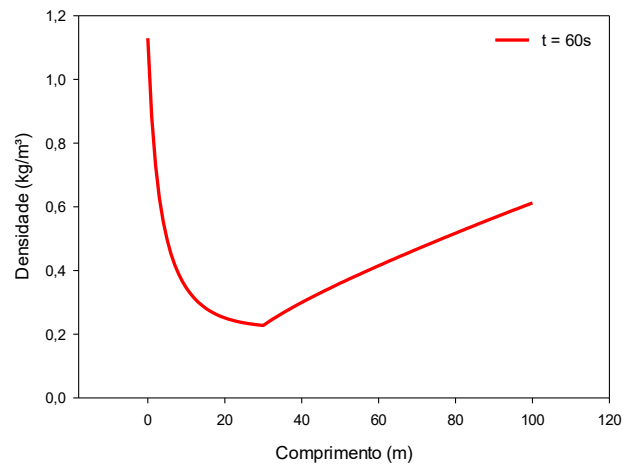
Figura 25 - Gráfico da temperatura do gás em regime estacionário.



Fonte: Do autor.

Pode-se observar na Figura 25 que a temperatura aumenta ao longo do comprimento do forno até o  $Z_{limite}$ , região do forno em que ocorre a combustão do gás natural, atingindo o valor máximo de temperatura em 1480K. Após este ponto, a temperatura vai diminuindo devido à transferência de calor da fase gasosa para o meio até atingir o valor final de 550K. Ressalta-se, que os parâmetros  $A_r.\epsilon.\sigma$  e  $A_c.U$  foram ajustados para que o valor das temperaturas máxima e do gás de saída do forno correspondessem aos valores mencionados acima, reportados na literatura (VENKATESH, 1992). Esses parâmetros quando ajustados em valores muito baixos, elevavam as temperaturas de pico (30m) e a temperatura de saída do gás e, quando muito altos, diminuía as temperaturas do forno e em nenhuma das opções se assemelhava com o funcionamento de um forno industrial.

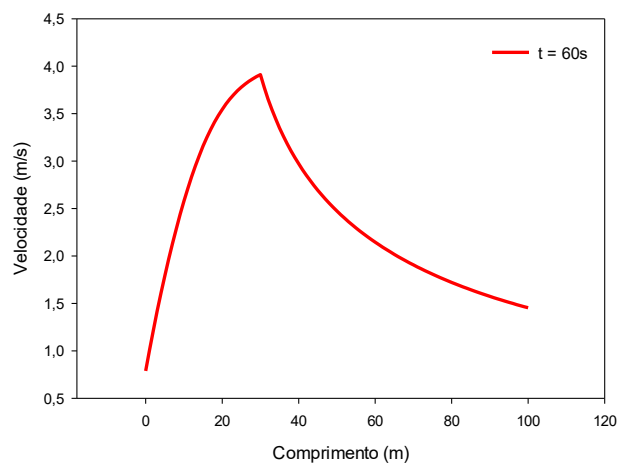
Figura 26 - Gráfico da densidade do gás em regime estacionário.



Fonte: Do autor.

A densidade da fase gasosa, quando o forno está operando em regime permanente (Figura 26), passa por uma redução acentuada em seu valor, no comprimento inicial, variando de 1,15 a 0,2kg/m<sup>3</sup>. Essa redução ocorre devido ao rápido aumento da temperatura nesta região. Depois do  $z_{limite}$ , a densidade passa por um acréscimo suave de seu valor devido a diminuição da temperatura. O valor final da densidade gasosa no forno é 0,6kg/m<sup>3</sup>.

Figura 27 - Gráfico da velocidade do gás em regime estacionário.



Fonte: Do autor.

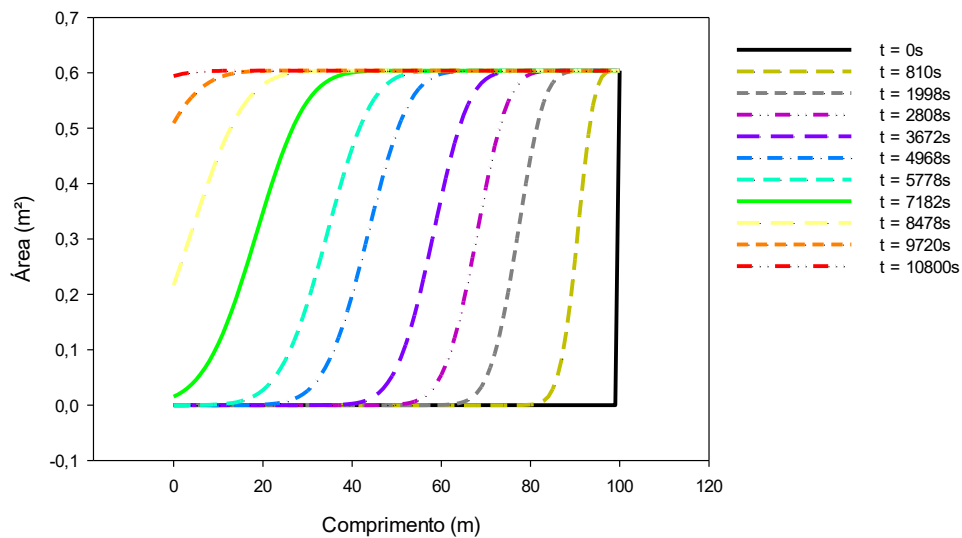
O comportamento da velocidade da fase gasosa quando o forno opera em estado estacionário é apresentado na Figura 27. É possível observar que a velocidade do gás aumenta com o aumento da temperatura. Esse aumento ocorre para compensar a diminuição da

densidade, segundo o balanço de massa. A velocidade atinge o valor máximo de 4m/s no  $Z_{\text{limite}}$  e, em seguida, seu valor diminui até atingir o valor final de 1,5m/s do forno.

### 4.3 Modelo da fase sólida

O modelo da fase sólida, o qual representa o escoamento do sólido ao longo do comprimento do forno, foi simulado para avaliação da área transversal do forno ocupado pelo sólido, ou seja, a variação do enchimento do forno. Na Figura 28, é possível observar a evolução temporal do perfil axial da área desta fase sólida em função do comprimento e do tempo.

Figura 28 - Evolução temporal dos perfis axiais de área do sólido no forno: modelo da fase sólida.



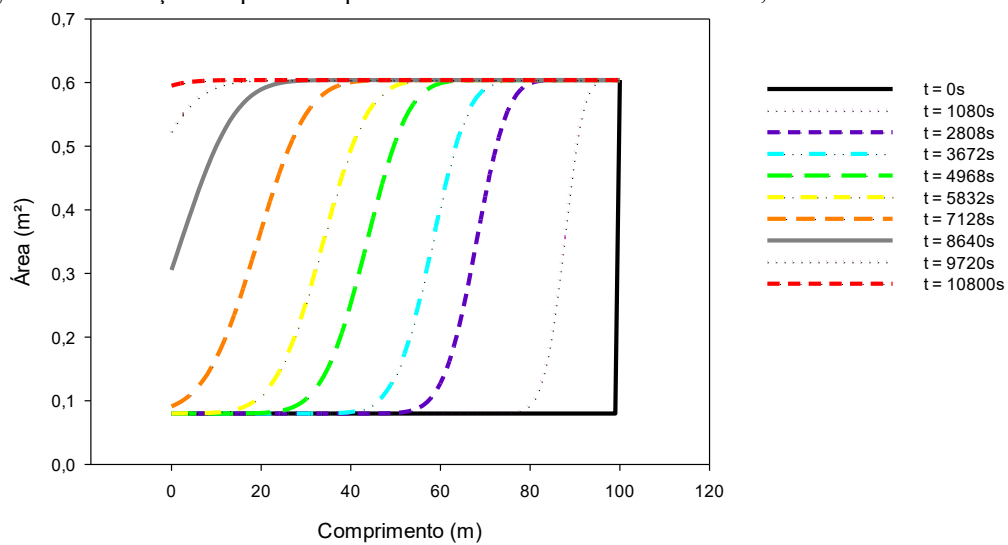
Fonte: Do autor.

Neste gráfico podemos observar a variação do enchimento de sólido ao longo do forno. Na simulação desse modelo o forno foi considerado inicialmente vazio e com uma alimentação de 11,5kg/s, que representa uma área de 0,6m<sup>2</sup> no ponto igual a 100m, retirados da dissertação de Karhela (1996). Após 10.800 segundos, o enchimento entra em regime estacionário, que representa 3 horas de tempo de residência do material dentro do forno.

#### 4.4 Modelo da fase gasosa e modelo da fase sólida com transferência de calor

A transferência de calor entre a fase gasosa e a fase sólida está representada pelas Figura 21, apresentada nos modelos anteriores, e pela Figura 30. A variação da área da seção transversal também é apresentada novamente pela Figura 29. Podemos observar que a Figura 29 se difere um pouco da Figura 28.

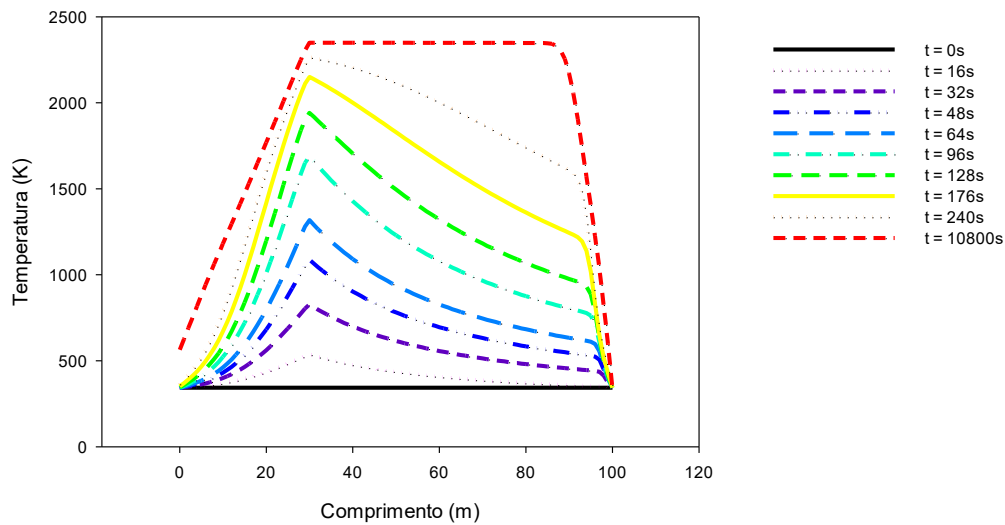
Figura 29 - Evolução temporal dos perfis axiais de área do sólido no forno, com transferência de calor.



Fonte: Do autor.

Neste gráfico podemos observar a variação do enchimento do forno. Neste caso com transferência de calor entre as fases, a simulação do forno foi iniciada contendo um pouco de material,  $0,08\text{m}^2$ , com a finalidade de evitar erros numéricos. O valor inicial para a alimentação continuou em  $11,5\text{kg/s}$  que representa uma área de  $0,6\text{m}^2$ . Após  $10.800$  segundos, o enchimento entra em regime estacionário, que representa  $3$  horas de tempo de residência do material no forno.

Figura 30 - Evolução temporal dos perfis axiais de temperatura do sólido no forno, com transferência de calor.



Fonte: Do autor.

Pode-se observar neste gráfico que o pico de temperatura do sólido coincide com o pico inicial da temperatura do gás, o que ocorre a 30 metros do início do forno. Nesse ponto ocorre uma transferência de calor mais intensa entre as fases por apresentar uma diferença maior entre as temperaturas do gás e sólido. Observa-se também que a dinâmica do gás é muito mais rápida do que a dinâmica de comportamento do sólido. A temperatura do gás atinge o regime permanente em torno de 60 segundos e a temperatura do sólido demora em torno de 300 segundos. Já o movimento do sólido demora 10.800 segundos para percorrer o comprimento do forno. Como ainda não está sendo considerada a reação de calcinação, nenhuma energia é descontada da temperatura do sólido, assim a temperatura do sólido entra em equilíbrio térmico com a temperatura do gás.

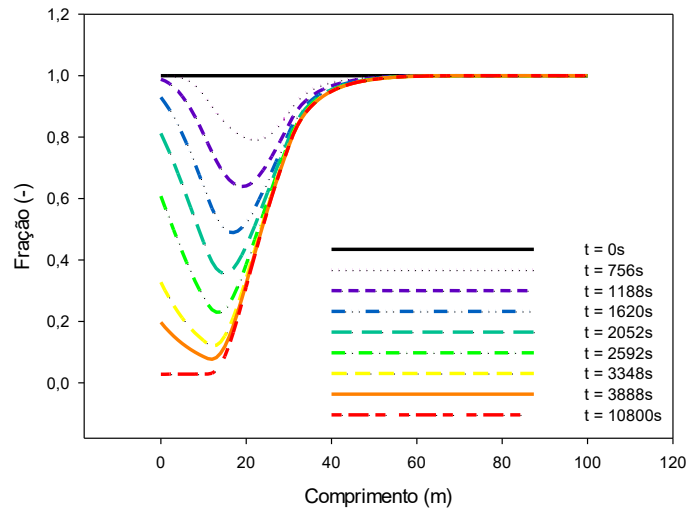
#### 4.5 Modelos das fases gasosa e sólida com transferência de calor e reação de calcinação

Nesta etapa, a fração de  $\text{CaCO}_3$  consumida ao longo do forno no regime transiente é apresentada na Figura 31. Na Figura 32, o novo perfil de temperatura do sólido é apresentado e, na Figura 33, o novo perfil de temperatura do gás. Na Figura 34, apresenta-se a variação da área. Já na Figura 35 é apresentadas as frações de  $\text{CaCO}_3$  e de  $\text{CaO}$  ao longo do forno no regime permanente e, na Figura 36 apresenta-se as temperaturas do gás e do sólido também



em regime permanente. Os parâmetros do forno e valores iniciais considerados nessa simulação foram representados pela Tabela 20 e Tabela 21 (item 3.7).

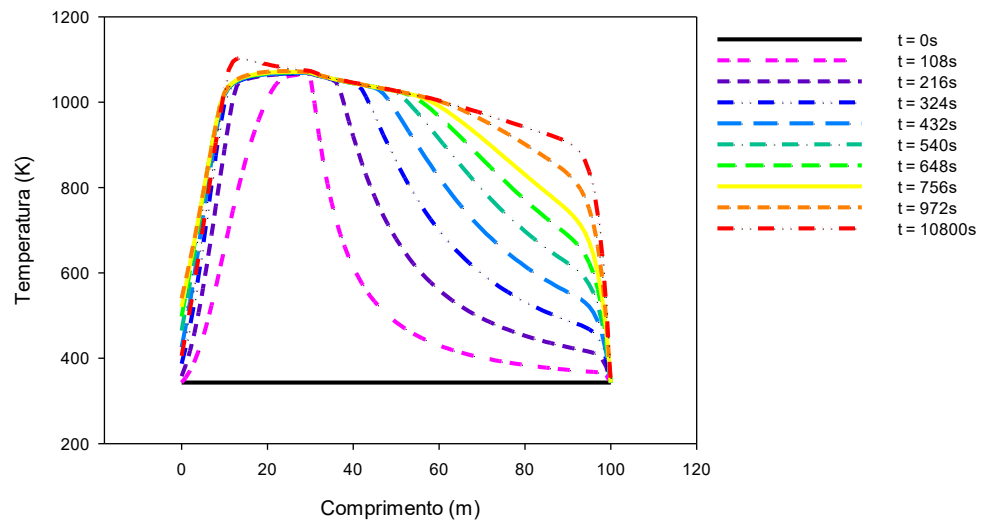
Figura 31 - Evolução temporal dos perfis axiais da fração de  $\text{CaCO}_3$ .



Fonte: Do autor.

Nota-se que na Figura 31 o carbonato de cálcio começa a reagir em torno dos 60 metros do início forno, mas só começa a reagir significativamente à medida que a temperatura do sólido aumenta. Inicialmente, o sólido é composto somente de  $\text{CaCO}_3$  (fração igual a 1) mas, após 10.800 segundos, essa fração chega a 0,02, o que significa que a reação de calcinação teve rendimento em torno de 98%. Esse resultado é aceitável segundo Venkatesh (1992), Arpalathi *et al.* (2000) e Grace *et al.*, (1989). No tempo de 756s, somente uma pequena fração de  $\text{CaCO}_3$  se transformou em  $\text{CaO}$  e uma grande parte do material saiu do forno sem se transformar e uma parte recarbonatou devido à falta de temperatura para a reação ocorrer. Com o passar do tempo e com o aquecimento do forno e do material, uma fração mais significativa consegue reagir, chegando assim no regime permanente com a maior parte dos sólidos transformados em  $\text{CaO}$ .

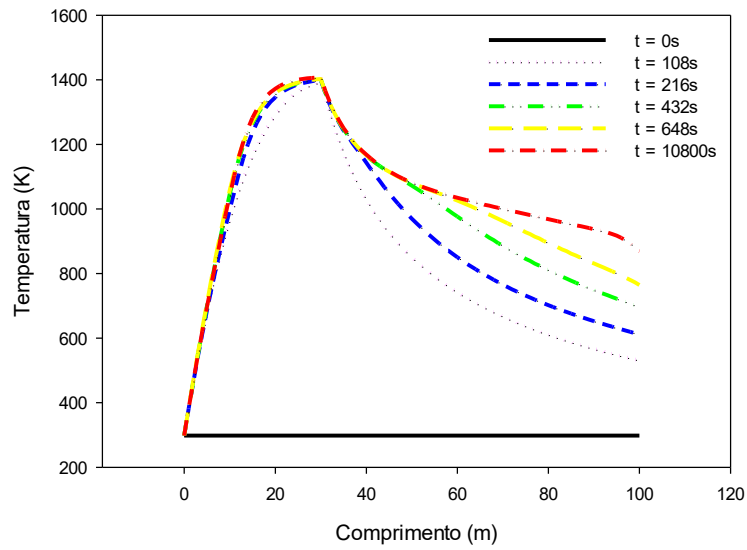
Figura 32 - Evolução temporal dos perfis axiais de temperatura do sólido no forno, com a reação de calcinação.



Fonte: Do autor.

A temperatura do sólido aumenta conforme o aumento da temperatura do gás, conforme observado na Figura 32. Ao chegar na temperatura de calcinação, em torno de  $850^{\circ}\text{C}$ , a temperatura do sólido começa a diminuir lentamente até alcançar um perfil mais reto e em forma de rampa, ocorrendo um pico em  $1100\text{K}$  e descendo até  $900\text{K}$ , em  $10.800$  segundos. Isso ocorre devido ao carácter endotérmico da reação de calcinação e, além disso, o sólido também perde energia para a parede por condução. O sólido entra no forno com uma temperatura aproximada de  $343\text{K}$  e sai com aproximadamente  $400\text{K}$ . Como a parte da secagem não foi considerada neste trabalho é plausível que o sólido saia a uma temperatura mais alta do que relatada na literatura por Karhela (1996), pois a energia que seria utilizada para secar está sendo utilizada para o aquecimento e reação do sólido.

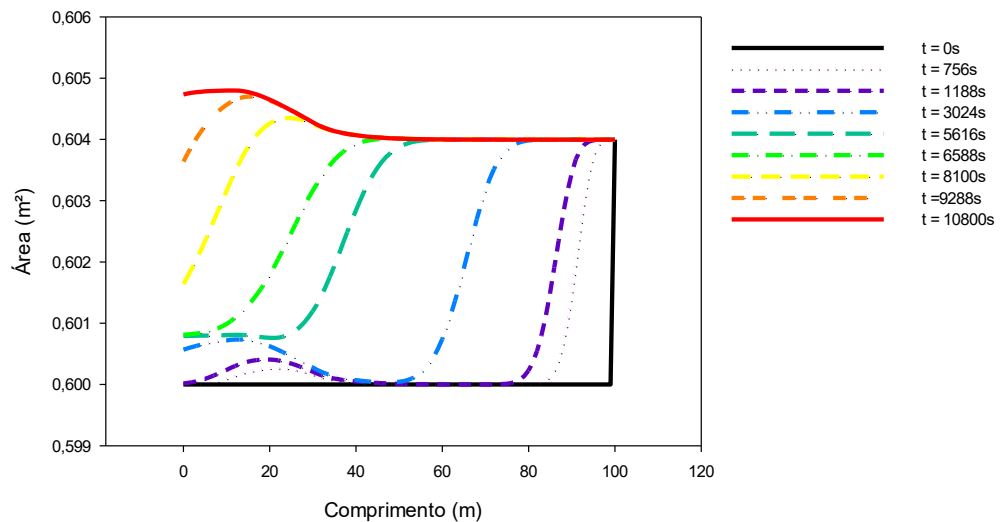
Figura 33 - Evolução temporal dos perfis axiais de temperatura do gás no forno, com a reação de calcinação.



Fonte: Do autor.

A temperatura do gás diminui ocasionada pela transferência de calor com o sólido e com a perda de energia para a parede (Figura 33). A temperatura em que o gás entra no forno é de 298K e sai com aproximadamente 800K e, o pico de temperatura está em torno de 1400K. Esses dados estão de acordo com Venkatesh (1992) e Karhela (1996).

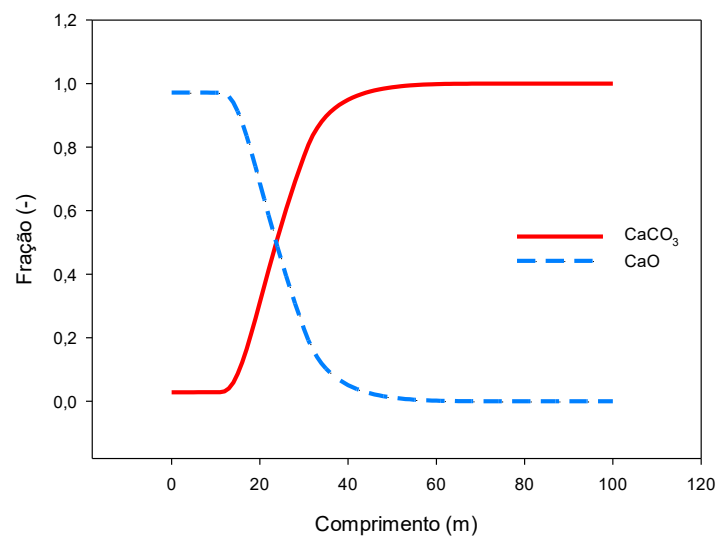
Figura 34 - Evolução temporal dos perfis axiais da área do sólido no forno, com a reação de calcinação.



Fonte: Do autor.

Nesta parte da simulação, o forno foi considerado cheio no tempo inicial, ou seja, 0,6m<sup>2</sup> de área da seção transversal ocupada pelo sólido. Percebe-se, por meio da Figura 34, uma variação na alimentação, porém essa a variação é muito pequena, mudando apenas na terceira casa decimal. A variação da área ocupada pelo sólido é devido à variação da densidade total do sólido, ocasionada pela reação de calcinação.

Figura 35 - Fração de CaCO<sub>3</sub> e CaO em regime permanente.

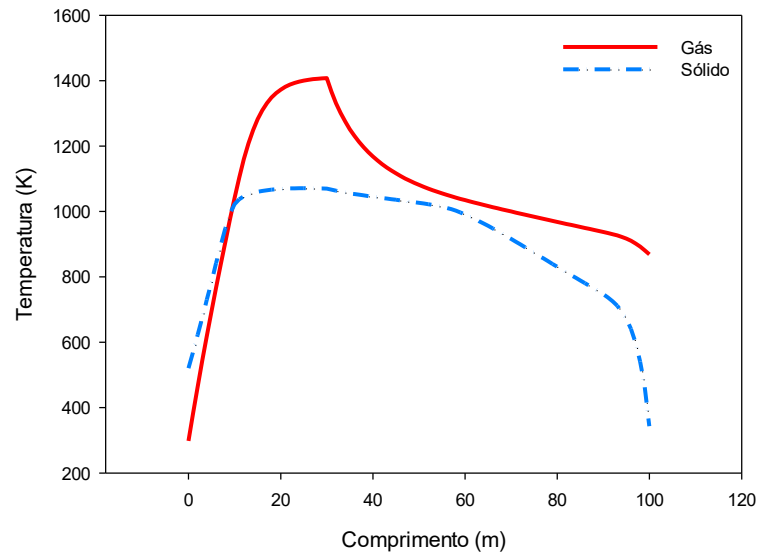


Fonte: Do autor.

Na Figura 35, é apresentada a fração de carbonato de cálcio e a fração de óxido de cálcio, no regime permanente, ao longo do comprimento do forno.

A temperatura do gás (linha vermelha contínua) e do sólido (linha azul pontilhada), no regime permanente, são ilustradas na Figura 36.

Figura 36 - Temperatura do gás e do sólido em regime permanente.



Fonte: Do autor.

Verificou-se que a temperatura da fase gasosa aumenta com a posição axial enquanto ocorre a combustão até o  $Z_{limite}$ , configurado na simulação. Logo após, a temperatura começa a diminuir devido ao término da combustão e às perdas para o sólido e parede. O pico de temperatura do gás chega à aproximadamente 1400K, sendo que a temperatura de saída dos gases (na etapa de aquecimento) é de 800K. A temperatura de saída do gás poderia ser menor se a etapa de secagem fosse considerada na simulação.

Observa-se também que a energia transferida para os sólidos é utilizada para o aquecimento e calcinação da lama de cal e o resfriamento. O aquecimento começa em 100 metros e termina em 60 metros do forno e a calcinação começa em 60 metros e termina em 10 metros. Já o resfriamento acontece entre 10 metros e o final do forno, onde acontece a descarga do sólido.

Mesmo se tratando de uma reação endotérmica, ao atingir a temperatura de reação de calcinação, toda energia transferida para o sólido é usada na transformação, de acordo com Lundqvist (2009). Por isso, observa-se que, na região em que ocorre a calcinação, a inclinação no perfil da temperatura é praticamente nula. A temperatura do sólido chega à aproximadamente 1100K e a saída do material está em torno de 500K.

A Tabela 23 apresenta uma comparação entre os dados simulados no modelo proposto com os dados dos seguintes autores: Venkatesh (1992), Arpalhti *et al.* (2000) e Karhela

(1996). Os valores de entrada correspondem à média de temperatura do gás e do sólido, 692°C e 218°C, respectivamente, dos autores.

Tabela 23 – Comparação com dados da literatura.

Autores	Material	Secagem			Aquecimento			Calcinação			Resfriamento		
		Média	Min	Max	Média	Min	Max	Média	Min	Max	Média	Min	Max
Venkatesh (1992)	Sólido	187.5	135	240	425	240	610	830	610	1050	1000	950	1050
	Gás	375	250	500	718.75	500	937.5	1068.75	937.5	1200	1037.5	875	1200
Arpalahti <i>et al.</i> , (2000)	Sólido	150	50	250	450	250	650	780	650	910	915	910	920
	Gas	525	250	800	905	800	1010	1355	1010	1700	1000	300	1700
Karbela (1996)	Sólido	112.5	60	165	457.5	165	750	770	750	790	845	790	900
	Gas	506	352	660	720	660	780	840	780	900	955	900	1010
Autor	Sólido	-	-	-	485.59	218.33	752.85	927.35	752.85	1101.85	893.85	685.85	1101.85
	Gas	-	-	-	749.76	691.67	807.85	1039.85	807.85	1271.85	981.75	691.65	1271.85

Fonte: Do autor.

Observa-se na Tabela 23, os valores encontrados neste trabalho aproximam-se dos valores obtidos pelos outros três autores. É importante notar que os dados da zona de secagem não foram comparados, pois o modelo desenvolvido assume que o sólido entra no forno sem umidade.

## 5 CONCLUSÕES

Neste trabalho foi desenvolvido gradativamente um modelo matemático para representação dinâmica de um forno de cal. Este modelo consegue descrever satisfatoriamente o comportamento e, por intermédio da simulação, a análise do mesmo pode ser obtida, fornecidos os parâmetros operacionais e definidas as considerações preliminares.

O modelo dinâmico foi implementado e simulado em Matlab. Os balanços de massa e energia representaram o processo e os parâmetros, os coeficientes termodinâmicos e as características físicas e operacionais são modificáveis. O modelo foi verificado comparando-se os resultados com dados da literatura.

Os parâmetros de projeto e operacionais são variáveis de entrada para determinação dos balanços de massa e energia do forno. O modelo foi validado por meio da comparação dos resultados obtidos com os dados da literatura. A inserção de novos modelos, tais como a representação de problemas operacionais, poderão ser implementados.

A análise da resposta em estado dinâmico é mais adequada quando se tem a intenção de conhecer e estudar melhor o processo de calcinação. Pelas respostas obtidas por meio da simulação, pode-se concluir que os objetivos foram alcançados.

### 5.1 Sugestões para trabalhos futuros

Após atingidos os objetivos deste trabalho, alguns tópicos são sugeridos para trabalhos futuros, de modo a aproveitar e melhorar o modelo e a simulação. Dentre eles estão:

- considerar a umidade da lama e inserir o modelo da secagem;
- considerar novos compostos na composição da lama de cal;
- melhorar o modelo da parede do forno;
- modelar e considerar um dos problemas do forno;
- desenvolver uma estratégia controle adequado para otimizar o funcionamento do forno.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABPC. Associação Brasileira de Produtores de Cal – Dados do setor, 2014. Disponível em <<http://www.dnpm.gov.br/dnpm/sumarios/cal-sumario-mineral-2014>>. Acesso em: 16 de Março, 2016.

ADAMS T.N. Alternative Fuel Impact on Lime Reburning Kiln Performance. Engineering, Pulping and Environmental Conference. Tappi. Portland, Oregon, USA, August 24-27, 2008.

ALMEIDA, G.M.. *Detecção de Situações anormais em Caldeiras de recuperação química*. 2006. 236 f. Tese de doutorado, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

ARNAUTOV, A. D.; LAPAEV, I. I. Physical modeling of rotary furnaces for coke calcination. Energy Saving And Environmental Protection. Russian Journal of Non-Ferrous Metals. Vol. 53, Issue 1, pp 61-66, February 2012.

ARPALAHTI, O., ENGDAHL, H., JANTTI, J., KIISKILA, E., LIIRI, O., PEKKINEN, J., PUUMALAINEN, R., SANKALA, H., VEHEMAAN-KREULA, J., Chapter 14: White liquor preparation. Papermaking science and technology, vol 6B. Fapet Oy, Helsinki, p 135 (2005).

ASTM C51. Standard Terminology Relating to Lime and Limestone. <<https://www.astm.org/Standards/C51.htm>>. Acesso em: 19 de Janeiro, 2016.

BEQUETE, B. W. **Process Dynamics: Modeling, Analysis and Simulation**. 1. ed. Prentice Hall international Series in the Physical and Chemical Engineering Sciences, 1998. 621 p. ISBN: 0-13-206889-3.



BES, A. *Dynamic Process Simulation of Limestone Calcination in Normal Shaft Kilns*. 2006. 120 f. Tese de doutorado. Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, Magdeburg, 2006.

BOATENG, A. A.; BARR, P.V. A thermal model for rotary kiln including heat transfer within the bed. **Int. J. Heat Mass Transfer**, Vol. 39, No 10, 2131-2147. 1996.

BOATENG, A.A. **Rotary Kilns – Transport Phenomena and Transport Process**. 1. ed. Butterworth-Heinemann - Elsevier, 2008. 369 p. ISBN: 978-0-7506-7877-3. 2008

BUI, R. T.; PERRON, J.; READ, M. Model-Based optimization of the operation of the coke calcining kiln. **Carbon**, Vol. 31, No 7, 1139-1147, 1993.

CARVALHO, W.; CANILHA, L.; FERRAZ, A.; MILAGRES, A.M.. Uma Visão sobre a estrutura, composição e biodegradação da madeira. **Quim. Nova**, Vol. 32, No. 8, 2191-2195, 2009.

CRISTO, H. P. *Modelagem, Simulação e Projeto de Secadores Rotativos Diretos*. 2004. 88 f. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2004.

DNPM. Departamento Nacional de Produção Mineral. Sumário mineral, 2014. ISSN: 0101-2053. <<http://www.dnpm.gov.br/dnpm/sumarios/sumario-mineral-2014>>. Acesso em: 16 de Março, 2016.

FARDADI, M.. *Modeling Dust Formation in Lime Kilns*. 2010. 165 f. Tese de doutorado. University of Toronto, Toronto, 2010.

FERREIRA, D. J. O. *Análise do escoamento de gases em uma caldeira de recuperação química via fluidodinâmica computacional*. 2007. 180 f. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2007.

FINLAYSON, B. A. **Introduction to Chemical Engineering Computing**. 1. Ed. Hoboken: Wiley, 2006. 352 p.. ISBN-13: 978-0-471-74062-9. ISBN-10: 0-471-74062-4.

FRANCEY, S. *Impacts of Burning Alternative Fuels in Lime Kilns at Kraft Pulp Mills*. 2009. 121 f. Dissertação de mestrado. University of Toronto, Toronto, 2009.

GEORGALLIS, M. *Mathematical Modelling of Lime Kiln*. 2004. 216 f. Tese de doutorado. University of British Columbia, Vancouver, 2004.

GEORGALLIS, M.; Nowak, P.; SALCUDEAN, M.; GARTSHORED, I. S. Modelling the Rotary Lime Kiln. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, Vol. 83, April 2005, 212-223, 2005.

GRACE T. M.; MALCOLM, E. W.; KOCUREK, M. J. *Pulp and Paper Manufacture*, Vol. 5: Alkaline pulping. Technical Section Canadian Pulp & Paper Association, Atlanta, 1989.

GREEN, D. W.; PERRY, R. H. **Perry's Chemical Engineers' Handbook**. 8. ed. McGraw-Hill, 2008. 2735 p. ISBN: 0-07-159313-6. DOI: 10.1036/0071422943.

GREEN, R.P., HOUGH, G.. **Chemical recovery in the Alkaline Pulping Processes**. Chapter 8 escrito por VENKATESH, V. *Lime Reburning: The Rotary Lime Kiln*. 3ª Edição. Tappi Pr, 1º de Junho, 1992. ISBN- 10: 0898522552; ISBN-13: 978-0898522556

LI, H.; LIU, G.; CAO, Y. Levels and environmental impact of PAHs and trace element in fly ash from a miscellaneous solid waste by rotary kiln incinerator, China. **Natural Hazard**. Vol. 76, Issue 2, pp 811-822. March 2015.

HEYDENRYCH, M. D. *Modelling of Rotary Kilns*. 2001. 123 f. Tese de doutorado. Universiteit Twente, Enschede, 2001.

HOTTEL, H.C., NOBLE, J.J., SAROFIM, A.F., SILCOX, G.D., WANKAT, P.C., KNAEBEL, K.S. **Perry's Chemical Engineers' Handbook**. Oitava Edição. USA: McGraw-Hill eBooks, 2008. Section 5. 5-16 HEAT AND MASS TRANSFER. ISBN 0-07-151128-8.

JAUHARI, R.; GRAY, M. R.; MASLIYA, J. H.. Gas-solid mass transfer in a rotating drum, **Can. J. Chem. Eng**, 76, 224-232, 1988.

KARHELA, T. *Dynamic Simulation Model of Rotary Lime Kiln*. 1996. 99 f. Dissertação de mestrado. Tampere University of Technology, Tampere, 1996.

KARHELA, T.; LAPPALAINEN, J.; JUSLIN, K.; PELTOLA, H. Dynamic Simulation Model of Rotary Lime kiln; International Chemical Recovery Conference Proceedings, Atlanta. Tappi, 1998.

KRAMERS, H.; CROOKEWIT, P. The passage of granular solids through inclined rotary kilns. **20a Chem. Eng. Sci**, Vol. 1, No. 6, 259-265, 1952.

LEVENSPIEL, O. *Engenharia das Reações Químicas*. 3. Ed. Editora Edgard Blücher Ltda, 2000. 563p.

LI, K. W., FRIDAY, J. R.. Simulation of Coke Calciners. **Carbon**, Ponca City, 29, Outubro de 1973. Vol. 12, 225–231, 1973.

LI, S. –Q.; CHI, Y.; LI, R. –D.; YAN, J. –H.; CEN, K. –F. Axial transport and residence time of MSW in rotary kilns: Part II. Theoretical and optimal analyses. **Power Technology**, 126, 228-240, 2002.

LUNDQVIST, P. *Mass and energy balances over the lime kiln in a Kraft pulp mill*. 2009. 79 f. Dissertação de mestrado. Uppsala University, Uppsala, 2009.

LUO, Q.; LI, P.; CAI, L.; ZHOU, P.; TANG, D.; ZHAI, P.; ZHANG, Q. A Thermoelectric Waste-Heat-Recovery System for Portland Cement Rotary Kilns. **Journal of Electronic Materials**. Vol. 44, Issue 6, pp 1750-1762. June 2015.

MANNING, R.; CACCHIONE, F.; HANSON, G. M. Examples of significant efficiency improvement projects in the lime recovery area. International Chemical Recovery conference, Montreal, 553-562, 2007.

MARTINS, M. A.; OLIVEIRA, L. S.; FRANCA, A. S. Modeling and simulation of petroleum coke calcination in rotary kilns. **Fuel**. Vol. 80, No 1, 1611-1622, 2001.

MARTINS, M. A.; OLIVEIRA, L. S.; FRANCA, A. S. Modelling and simulation of limestone calcination in Rotary kilns; Part 1: Pilot kiln. **ZKG International**, Vol. 55, No 4, 76-87, 2002

MEDEIROS, M. M. *Deformações Mecânicas em fornos de cal no processo Kraft*. 2015. 71 f. Monografia – Especialização em Tecnologia de Celulose e Papel. Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2015.

MEHRA, N. K.; CORNELL, C. F.; HOUGH, G. W.; Chap. 5. Cooking liquor preparation, in HOUGH, G., *Chemical Recovery in the Alkaline Pulping Process*. TAPPI Press, Atlanta, 191-256, 1985.

MIHINDUKULASURIYA, S. D. F.; JAYASURIYA, H. P. W. Drying of chilli in a combined infrared and hot air rotary dryer. **Journal of Food Science and Technology**. Vol. 52, Issue 8, pp 4895-4904. August 2015.

MUJUMDAR, A. S. **Handbook of Industrial Drying – Principles, Classification, and Selection of Dryers**. 3. Ed. Taylor & Francis Group, LLC, 2006. 1282 p.

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**, Vol. 62, No 1, 2590-2607, 2007. Doi: 10.1016/j.ces.2007.01.063.

MUJUMDAR, K. S.; RANADE, V. V. Simulation of rotary cement kilns using a one-dimensional model. **Trans IChemE, Part A, Chemical Engineering Research and Design March**, 84(A3): 165-177, 2006. Doi: 10.1205/cherd.04193.

NIST LIVRO DE QUÍMICA NA WEB. Base de dados de Referência padrão do NIST. USA: U.S. Secretary of Commerce, 2016. Disponível em <<http://www.nist.gov/>>. Acesso em: 16 de Março, 2016.

PERRON, J.; BUI, R. T. Rotary cylinders: Solid transport prediction by dimensional and rheological analysis. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, Vol. 68, 61-68, February, 1990.

PINTO, J. C.; LAGE, P. L. C. Métodos matemáticos em problemas de engenharia química – Série Escola Piloto em Engenharia Química: COPPE/UFRJ: Rio de Janeiro: Editora E - papers, 2001.

POLUCENO, V. *Formação de bolas e anéis em fornos de cal*. 2015. 77 f. Monografia – Especialização em Tecnologia de Celulose e Papel. Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2015.

RYBKIN, V. S.; PODKOVYRKIN, K. G.; KORSHUNOVA, N. G.; BAKOV, A. V.; GORBACHEV, V. A.; USOL'TSEV, D. YU. Reduction of iron-ore pellets in a rotary furnace. **Steel in Translation**. Vol. 38, Issue 12, pp 1020-1023, December 2008.

SAEMAN, W. C. Passage of solids through rotary kilns. Factors affecting time of passage. **Chemical Engineering Progress**, Vol. 47, No 10, 508-514, October, 1951.

SANTI, A. M. M. *Co-incineração e co-processamento de resíduos industriais perigosos em fornos de clínquer: investigação no maior pólo produtor de cimento do País, Região Metropolitana de Belo Horizonte, MG, sobre os riscos ambientais, e propostas para a Segurança Química*. 2003. 249 f. Tese de doutorado. Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.

SMITH, J.M., VAN NESS, H.C., E ABBOTT, M.M.. **Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química**. Sétima Edição. Rio de Janeiro: LTC, 2007. ISBN 0-07-310445-0

SÖĞÜT, Z.; OKTAY, Z.; KARAKOÇ, H. Mathematical modeling of heat recovery from a rotary kiln. **Applied Thermal Engineering**, Vol. 30, No 1, 817-825, 2009. Doi: 10.1016/j.applthermaleng.2009.12.009.

SOUSA, N. *Métodos de diferenças finitas: conceitos e interpretações*. 2009. 89 f. Dissertação de mestrado. UNICAMP, Campinas, 2009.

SOUZA-SANTOS, M. L. **Solid fuels combustion and gasification: Modeling, simulation and equipment operations**. 2 Ed. Taylor & Francis Group, CRC, 2010. 480p. ISBN 978-1-4200-4749-3.

SULLIVAN, J. D.; MAIER, C. G.; RALSTON, O.C. Passage of solid particles through rotary cylindrical kilns. U.S. Bureau of Mines, **Technical Papers 384**, 1-42, 1927.

THURLBY, J.A. A Dynamic Mathematical Model of Complete Grate-Kiln Iron-Ore Pellet Induration Process. **Metallurgical Transaction B**, Vol. 19B, 103-112, 1988.

TRAN, H. Lime Kiln Chemistry. Kraft Recovery Short Course, Orlando, 93-100, 2000.

TRAN, H.; MAO, X.; BARHAM, D. Mechanism of Ring Formation in Lime Kilns. International Chemical Recovery Conference, Atlanta, 89-99, 1992.

YLINIEMI, L. *Advanced control of Rotary dryer*. 1999. 114 f. Dissertação de mestrado. University of Oulu, Oulu, 31 May, 1999.