

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

TÚLIO FRANCO ANACLETO

**AVALIAÇÃO EXERGÉTICA E OTIMIZAÇÃO DE UMA UNIDADE INDUSTRIAL
UTILIZADA PARA A PRODUÇÃO DE CLÍNQUER**

Belo Horizonte – MG

2021

TÚLIO FRANCO ANACLETO

**AVALIAÇÃO EXERGÉTICA E OTIMIZAÇÃO DE UMA UNIDADE INDUSTRIAL
UTILIZADA PARA A PRODUÇÃO DE CLÍNQUER**

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

Linha de Pesquisa: **Engenharia de sistemas em processo**

Orientadora: Dsc Andréa Oliveira Souza da Costa

Coorientador: Dsc Esly Ferreira da Costa Júnior

BELO HORIZONTE – MG
2021

FICHA CATALOGRÁFICA

A532a	<p>Anacleto, Túlio Franco. Avaliação exergetica e otimização de uma unidade industrial utilizada para a produção de clínquer [recurso eletrônico] / Túlio Franco Anacleto. - 2021. 1 recurso online (xvii, 137 f. : il., color.) : pdf.</p> <p>Orientadora: Andréa Oliveira Souza da Costa. Coorientador: Esly Ferreira da Costa Júnior.</p> <p>Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.</p> <p>Apêndice: 137.</p> <p>Bibliografia: f. 129-136. Exigências do sistema: Adobe Acrobat Reader.</p> <p>1. Engenharia química - Teses. 2. Cimento - Teses. 3. Energia - Teses. 4. Exergia - Teses. 5. Modelagem - Teses. 6. Termodinâmica - Teses. I. Costa, Andréa Oliveira Souza da. II. Costa Junior, Esly Ferreira da. III. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. IV. Título.</p> <p style="text-align: right;">CDU: 66.0(043)</p>
-------	--

Ficha catalográfica: Biblioteca Profº Mário Werneck, Escola de Engenharia da UFMG.



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

FOLHA DE APROVAÇÃO

"AVALIAÇÃO EXERGÉTICA E OTIMIZAÇÃO DE UMA UNIDADE INDUSTRIAL UTILIZADA PARA A PRODUÇÃO DE CLÍNQUER"

Túlio Franco Anacleto

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**.

278ª DISSERTAÇÃO APROVADA EM 25 DE FEVEREIRO DE 2021 POR:



Documento assinado eletronicamente por **Andrea Oliveira Souza da Costa**, Coordenador(a) de curso de pós-graduação, em 25/02/2021, às 12:00, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Luiz Machado**, Vice diretor(a) de unidade, em 25/02/2021, às 12:00, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Eslly Ferreira da Costa Junior**, Professor do Magistério Superior, em 25/02/2021, às 12:00, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Leandro Soares de Oliveira**, Membro de comitê, em 25/02/2021, às 12:03, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador 0575663 e o código CRC **FFD019E4**.

AGRADECIMENTOS

Agradeço em primeiro lugar a Deus, pois Deus é em tudo e nada existe sem Ele. Louvo a Deus por ter me sustentado no período de realização do presente trabalho e me capacitado a chegar ao fim. Agradeço a Deus também por toda a criação, especialmente pela complexidade das leis que regem os fenômenos observados na natureza, pois isso permite ao homem ter material para estudo por toda a vida e o recorda da grandeza do Criador.

Agradeço a meus pais por terem sido sempre o maior apoio durante toda a vida, o que não foi diferente no período do mestrado. Agradeço pela generosidade em dedicarem seus tempos e esforços e renunciarem ao próprio conforto para que eu pudesse atingir os meus objetivos. Agradeço também a toda a minha família, pelo apoio e pelas orações.

Agradeço de forma muito carinhosa ao Ministério Universidades Renovadas (MUR), pois por meio deste entendi como o nosso trabalho pode ser uma forma de agradecer a Deus pelos dons derramados a nós. Além disso, agradeço ao MUR por ter reforçado em mim o desejo pela Santidade e por ter me proporcionado os melhores amigos que tenho. Agradeço também de forma especial à Letícia, que foi um grande apoio nos principais momentos de desânimo com a pesquisa.

Agradeço aos meus orientadores, Prof. DSc. Andréa e Prof. DSc. Esly, pois por meio deles obtive o conhecimento para o desenvolvimento do presente trabalho. Ambos foram por todo o tempo solícitos e dispostos em auxiliar nas dúvidas e dificuldades do estudo. Agradeço também à Ana Esther pela ajuda essencial na compreensão do processo de produção do clínquer, bem como por me apresentar como é a realidade de uma unidade industrial de produção de cimento.

Agradeço aos médicos envolvidos no meu tratamento de saúde. De forma especial, agradeço à Dra. Ludmila, à Dra. Ana Carolina e à Dra. Júlia. A ajuda de cada uma foi essencial para que eu reestabelecesse a minha saúde e me tornasse novamente capaz de cumprir as minhas obrigações cotidianas.

Agradeço ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo auxílio financeiro disponibilizado durante toda a realização da pesquisa, permitindo com que esta fosse realizada com dedicação integral.

Dedico este trabalho aos meus pais, pois desde o princípio me apoiaram na decisão de realizar o mestrado e me deram todo o suporte para que fosse possível concluí-lo.

Queres de verdade ser Santo? – Cumpre o pequeno dever de cada momento; faz o que deves e está no que fazes. (Josemaria Escrivá)

RESUMO

A produção de cimento é um processo de consumo energético intensivo. Tal processo é caracterizado por uma alta produção associada a uma alta demanda energética. Cerca de 90% da energia térmica total requerida é consumida na etapa de produção do clínquer, que é realizada na unidade de piro-processamento. Conseqüentemente, a demanda de combustível nesta etapa é considerável. Isso acarreta alguns obstáculos, como uma alta carga de emissões e um alto custo associado ao consumo de combustível. Devido a isso, algumas estratégias são adotadas na produção de clínquer a fim de minimizar o gasto de energia envolvido. Duas delas são a adição de um calcinador na etapa de pré-aquecimento e o uso de co-processamento. Para avaliar o desempenho deste processo de produção do clínquer, é frequente o uso da análise exérgica, que permite calcular as perdas de calor e as perdas por irreversibilidades do processo. Dessa forma, baseado na análise exérgica, o objetivo deste trabalho é realizar uma otimização a fim de se encontrar uma condição operacional ótima para a produção de clínquer. Nesta análise os efeitos do co-processamento e da pré-calcinação são considerados. Para isso, foi construído um algoritmo capaz de prever as vazões mássicas e composições das correntes de entrada para uma dada meta de produção de clínquer. Além disso, visto que a análise exérgica ainda não apresenta uma metodologia consolidada na literatura, diferentes metodologias foram testadas para tal análise. Os resultados obtidos indicaram que a metodologia mais adequada para análise exérgica consiste em considerar a contribuição completa da exérgia química e em definir a eficiência exérgica como a razão entre a exérgia do produto desejado e a exérgia fornecida ao processo. Por essa metodologia, a eficiência exérgica da condição operacional padrão da unidade de piro-processamento foi de 29,4%. Por meio da otimização definiu-se que o processo ideal opera com o uso exclusivo de coque como combustível convencional e de pneu como combustível alternativo, com 25% de substituição térmica e com um direcionamento de 28% da carga térmica ao forno rotativo e o restante ao calcinador. Para a condição ideal, a eficiência exérgica da unidade é de 30,8%. Foi simulado também um cenário com restrição de pneu. Neste caso, foram definidas duas condições ótimas de operação possíveis.

Palavras-chave: cimento; energia; exérgia; modelagem; termodinâmica.

ABSTRACT

The cement production is an energy intensive process. It is characterized by a high production associated to a high energy demand. In this process, about 90% of the total thermal energy required is consumed in the clinker production step, which is carried out in the pyro processing unit. Consequently, fuel demand for this step is considerable. This causes some issues, as high process emissions and high cost associated to the fuel supplyment. Due to this, some strategies are adopted in clinker production in order to minimize the energy spent. Two of them are the adition of a pre-calciner in the pre-heating stage and the use of co-processing. In order to evaluate the clinker production process performance, exergetic analysis is frequently used, since it allows calculate process heat losses and irreversibilities losses. Thus, based on the exergy analysis, the aim of the present work is to perform an optimization in order to determine an optimum operational condition for the clinker production. Co-processing and pre-calcination were taken into consideration in the analysis. For this, an algorithm to predict the inlet streams mass flows and compositions for a given clinker goal of production was developed. In addition, considering that the exergy analysis does not have a standard methodology defined in the literature, different methodologies were tried in the study. The obtained results indicated that the best methodology for the exergy analysis consists in to consider all the chemical exergy contribution and in to define the exergy efficiency as the ratio between the desired product exergy and the exergy given to the process. Considering this methodology, exergy efficiency for the standard operational condition of the pyro processing unit was 29.4%. The optimization pointed to that the ideal process runs with exclusive use of coke in the conventional fuel and exclusive use of tires in the alternative fuel, with 25% of thermal substitution and with 28% of the total thermal energy directed towards the rotary kiln and the last thermal energy directed towards the calciner. For the ideal condition, the unit exergy efficiency was 30.8%. It was also simulated a scenario with tire restriction. In this case, two possible optimum operational conditions were defined.

Keywords: cement; energy; exergy; modeling; thermodynamics.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Processo de produção do cimento. (BRANCÃO, 2015. Adaptado)	5
Figura 2 – Unidade de piro-processamento (Adaptado de GIANNOPOULOS et al., 2007)	11
Figura 3 – Processo genérico proposto para a aplicação do balanço de massa (Elaborada pelo autor).....	13
Figura 4 – Processo genérico proposto para a aplicação do balanço de energia (Elaborada pelo autor).....	14
Figura 5 – Esquema sintetizado da metodologia.....	37
Figura 6 - Correntes que passam pelo forno rotativo e as respectivas temperaturas.	46
Figura 7 - Diagrama esquemático da Etapa 2.	47
Figura 8 - Volumes de controle utilizados para a simulação (SILVA et al., 2017)	49
Figura 9 - Descrição das correntes referentes ao Volume de Controle I (Adaptado de SILVA et al., 2017).	50
Figura 10 - Descrição das correntes referentes ao Volume de Controle II (Adaptado de SILVA et al., 2017).	50
Figura 11 - Descrição das correntes referentes ao Volume de Controle III (Adaptado de SILVA et al., 2017).	51
Figura 12 - Descrição das correntes referentes ao Volume de Controle IV (Adaptado de SILVA et al., 2017).	51
Figura 13 - Metodologia para aplicação do balanço de massa da etapa 3	52
Figura 14 - Descrição das correntes referentes à torre de pré-aquecimento,	54
Figura 15 - Descrição das correntes referentes ao forno rotativo.....	54
Figura 16 - Descrição das correntes referentes ao resfriador.	55
Figura 17 - Descrição das correntes envolvidas no balanço da unidade completa. ...	55
Figura 18 - Esquema do algoritmo para predição do consumo térmico da unidade de piro-processamento.....	61
Figura 19 - Esquema para a realização da otimização proposta.....	63
Figura 20 - Diagrama <i>Sankey</i> para a energia.....	72
Figura 21 – Diagrama <i>Sankey</i> para a exergia (negligenciando parte da exergia química).....	75

Figura 22 - Diagrama Sankey para a exergia (completo).....	76
Figura 23 – Efeito da pré-calcinação nas eficiências energética e exergética do forno rotativo, calculadas pela metodologia clássica.....	79
Figura 24 - Efeito da pré-calcinação nas eficiências energética e exergética do forno rotativo, calculadas pelas Equações 35 e 36	81
Figura 25 - Efeito da pré-calcinação na energia que entra no forno rotativo.	83
Figura 26 - Efeito da pré-calcinação na exergia que entra no forno rotativo.	84
Figura 27 - Efeito da pré-calcinação na energia que deixam o forno rotativo.	85
Figura 28 - Efeito da pré-calcinação na exergia que deixa o sistema.	85
Figura 29 - Fração de exergia química nos gases de combustão e na farinha quente em função da porcentagem de pré-calcinação.....	86
Figura 30 - Variação na exergia da farinha quente em função da porcentagem de pré-calcinação.	87
Figura 31 - Variação na exergia dos gases de combustão em função da porcentagem de pré-calcinação.	88
Figura 32 - Diagrama Sankey para o processo em estudo.	96
Figura 33 - Diagrama Grassmann (exergia).....	106
Figura 34 - Variação da temperatura do ar terciário em função das variáveis de otimização. a) ycoque. b) ypneu. c) l. d) xct.	109
Figura 35 - Variação do consumo térmico em função das variáveis de otimização. a) ycoque. b) ypneu. c) l. d) xct.	111
Figura 36 - Variação da eficiência exergética convencional em função das variáveis de otimização. a) ycoque. b) ypneu. c) l. d) xct.	113
Figura 37 - Variação da eficiência exergética calculada considerando o conceito de produto desejado em função das variáveis de otimização. a) ycoque. b) ypneu. c) l. d) xct.....	115
Figura 38 - Variação na vazão de CO ₂ liberada pela unidade (por tonelada de clínquer produzido) em função das variáveis de otimização. a) ycoque. b) ypneu. c) l. d) xct.	116
Figura 39 - Variação do IDR em função das variáveis de otimização. a) ycoque. b) ypneu. c) l. d) xct.	118
Figura 40 - Frente de Pareto para a otimização multiobjetivo proposta.	123

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Meta para a produção de clínquer.....	33
Tabela 2 - Composição dos combustíveis utilizados no processo (Fração Mássica, em kg/kg)	34
Tabela 3 - Variação de entalpia das reações e poder calorífico inferior dos combustíveis.	34
Tabela 4 - Parâmetros referentes às expressões de calor específico sob pressão constante em função da temperatura para cada substância envolvida no processo.	39
Tabela 5 - Valores padrões para a entalpia de formação, energia livre de Gibbs de formação e exergia química para os compostos envolvidos no processo.....	40
Tabela 6 - Condições operacionais do forno rotativo estudado por ÇAMDALI, ERIŞEN e ÇELEN (2004)	42
Tabela 7 - Valores padronizados das vazões relacionadas as correntes de ar que passam pelo resfriador.	53
Tabela 8 - Características do clínquer produzido na operação real.	56
Tabela 9 - Características dos combustíveis empregados na operação real.	56
Tabela 10 - Informações operacionais adicionais de entrada no algoritmo para a validação.	57
Tabela 11 – Dados para a comparação entre os resultados obtidos por Çamdali, Erişen e Çelen (2004) e neste trabalho.	65
Tabela 12 – Dados para a comparação do balanço de exergia realizado por Çamdali, Erişen e Çelen (2004) e neste trabalho.	66
Tabela 13 - Condições operacionais do forno rotativo.	69
Tabela 14 - Balanço de massa referente ao forno rotativo operando com 75% de pré-calcinação.	70
Tabela 15 - Balanço de energia para o forno rotativo real.	71
Tabela 16 - Balanço de exergia para o forno rotativo real (somente exergia química do combustível).	74
Tabela 17 - Balanço de exergia para o forno rotativo real (completo).	76
Tabela 18 - Valores preditos pelo modelo e medidos na planta para correntes de entrada do processo.....	89

Tabela 19 - Valores preditos e valores medidos na planta para a composição da farinha crua que entra na torre de ciclones.	89
Tabela 20 - Balanço de energia para a torre de pré-aquecimento.	91
Tabela 21 - Balanço de energia para o forno rotativo.	92
Tabela 22 - Balanço de energia para o resfriador.	92
Tabela 23 - Balanço de energia para a unidade de piro-processamento.	93
Tabela 24 - Valores de exergia para cada corrente da torre de pré-aquecimento	97
Tabela 25 - Valores de exergia para cada corrente do forno rotativo.....	98
Tabela 26 - Valores de exergia para cada corrente do resfriador	99
Tabela 27 - Valores de exergia para cada corrente do volume de controle I.	100
Tabela 28 - Valores de eficiência exergética clássica obtidos para diferentes estudos.	105
Tabela 29 - Valores de eficiência exergética calculados a partir do conceito de produto desejado e combustível para diferentes estudos.	105
Tabela 30 - Valores de eficiência exergética de recuperação para os resfriadores analisados em estudos distintos.....	105
Tabela 31 - Valores para determinados parâmetros do processo obtidos para a condição base de operação.	107
Tabela 32 - Valores ótimos para as variáveis de otimização.....	119
Tabela 33 - Valores para determinados parâmetros do processo obtidos para a condição ótima de operação.	119
Tabela 34 - Valores obtidos para as variáveis de otimização em um cenário com restrição de pneu.....	121
Tabela 35 - Valores de determinados parâmetros do processo obtidos na otimização para o cenário de restrição de pneu.....	122
Tabela 36 – Exergia química dos componentes complexos do clínquer calculada por duas Equações distintas.....	137

LISTA DE SIGLAS

PCI	Poder Calorífico Inferior	(J/kg)
WBSCD	<i>World Business Council For Sustainable Development</i>	(-)
GCCA	<i>Global Cement and Concrete Association</i>	(-)
C2S	Silicato dicálcico (belita)	$(CaO)_2SiO_2$
C3A	Aluminato tricálcico	$(CaO)_3Al_2O_3$
C3S	Silicato tricálcico (alita)	$(CaO)_3SiO_2$
C4AF	Ferro aluminato tetracálcico	$(CaO)_4Al_2O_3Fe_2O_3$

LISTA DE SÍMBOLOS

1. Variáveis

A	Percentual de massa de cinzas no combustível em base seca.	(-)
c_i	Fração do elemento na forma da espécie de referência.	(-)
c_p	Calor específico à pressão constante	(-)
C	Percentual de massa de carbono no combustível em base seca.	(-)
E	Energia	(kJ)
\dot{E}	Taxa de Energia	(kJ/h)
ex	Exergia específica	(J/kg)
ex_{ch}^0	Exergia química padrão específica	(J/mol)
Ex	Exergia	(kJ/h)
\dot{Ex}	Taxa de exergia	(kJ/h)
g	Aceleração gravitacional	(m/s ²)
g_f^0	Energia de Gibbs padrão de formação	(J/kg)
h	Entalpia específica	(J/kg)
h_f^0	Entalpia específica de formação	(J/kg)
H	Percentual de massa de hidrogênio no combustível em base seca.	(-)
j	Número de íons ou moléculas de referência derivadas de uma molécula do elemento sob consideração.	(-)
l_i	Número de átomos do elemento i nas moléculas das espécies de referência.	(-)
\dot{m}	Vazão mássica	(kg/h)
M_0	Massa molar da litosfera	(kg/kmol)
$n_{i,0}$	Concentração molar do elemento i na litosfera.	(kmol/kg)
N	Percentual de massa de nitrogênio no combustível em base seca.	(-)
N_k	Número de moléculas de elementos adicionais presentes nas moléculas das espécies de referência.	(-)
O	Percentual de massa de oxigênio no combustível em base seca.	(-)
P	Pressão	(Pa)

pH	Logaritmo negativo da concentração de hidrogênio iônico.	(-)
\dot{Q}	Taxa de transferência de calor.	(kJ/h)
R	Constante universal dos gases ideais.	(J/kg.K)
s	Entropia específica	(J/kg.K)
S	Entropia	(J/K)
\dot{S}_{gen}	Taxa de geração de entropia	(J/K.h)
SS	Percentual de massa de enxofre no combustível em base seca.	(-)
t	Tempo	(h)
T	Temperatura	(K)
u	Energia interna específica	(J/kg)
u_0	Concentração molar padrão convencional das espécies de referência na água do mar.	(mol/kg)
v	Velocidade	(m/s)
\dot{W}	Trabalho de eixo	(J/s)
y	Fração molar	(mol/mol)
z	Posição.	(m)
Z	Número de cargas elétricas elementares positivas no íon de referência	(-)

2. Letras Gregas

α	Parâmetro da expressão de calor específico à pressão constante.
β	Parâmetro da expressão de calor específico à pressão constante.
δ	Parâmetro da expressão de calor específico à pressão constante.
ε	Parâmetro da expressão de calor específico à pressão constante.
γ	Coeficiente de atividade.
η_{en}	Eficiência energética.
η_{ex}	Eficiência exergética.
σ	Parâmetro da expressão de calor específico à pressão constante.
ν	Coeficiente estequiométrico
χ_i	Fração molar da espécie de referência na litosfera.

3. Subscritos

0	Estado morto parcial.
00	Estado morto absoluto.
ch	Químico.
d	Destruído.
e	Entrada
el	Elemento.
i	Espécie.
r	Reação.
s	Saída

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVO	4
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
3.1 DESCRIÇÃO DO SISTEMA	5
3.1.1 Visão Geral do Processo	5
3.1.2 Descrição geral do processo de produção do clínquer por zonas de reação	8
3.1.3 Unidade de Piro-processamento	10
3.1.4 Co-processamento	11
3.2 ANÁLISE TERMODINÂMICA.....	13
3.2.1 Balço de massa	13
3.2.2 Balço de Energia	14
3.2.3 Balço de Entropia	18
3.2.4 Balço de Exergia	19
3.2.5 Indicadores exergrticos	29
3.2.6 Otimização	31
4. DESCRIÇÃO DO SISTEMA EM ESTUDO	33
5. METODOLOGIA	36
5.1 CONSIDERAÇÕES E DADOS TERMODINÂMICOS	36
5.2 ETAPA 1 – APLICAÇÃO DA ANÁLISE EXERGÉTICA E VALIDAÇÃO DOS DADOS TERMODINÂMICOS.	41
5.3 ETAPA 2 – ANÁLISE EXERGÉTICA DE UM FORNO ROTATIVO REAL, DETERMINAÇÃO DA TÉCNICA MAIS ADEQUADA DE AVALIAÇÃO EXERGÉTICA E ESTUDO DO IMPACTO DA PRÉ-CALCINAÇÃO	43
5.4 ETAPA 3 – ANÁLISE EXERGÉTICA DA UNIDADE DE PIRO-PROCESSAMENTO EM ESTUDO.	47
5.5 ETAPA 4 – AJUSTE DO MODELO E OTIMIZAÇÃO DO SISTEMA	57
6. RESULTADOS E DISCUSSÕES	65
6.1 RESULTADOS ETAPA 1 – APLICAÇÃO DA ANÁLISE EXERGÉTICA E VALIDAÇÃO DOS DADOS TERMODINÂMICOS.	65

6.2	RESULTADOS ETAPA 2 – ANÁLISE EXERGÉTICA DE UM FORNO ROTATIVO REAL, DETERMINAÇÃO DA TÉCNICA MAIS ADEQUADA DE AVALIAÇÃO EXERGÉTICA E ESTUDO DO IMPACTO DA PRÉ-CALCINAÇÃO. ...	68
6.2.1	Análise Energética	68
6.2.2	Análise Exergética	73
6.2.3	Pré-calcinação	78
6.3	RESULTADOS DA ETAPA 3 - ANÁLISE EXERGÉTICA DA UNIDADE DE PIRO-PROCESSAMENTO EM ESTUDO.	88
6.4	RESULTADOS ETAPA 4 - AJUSTE DO MODELO E OTIMIZAÇÃO DO SISTEMA.....	107
7.	CONCLUSÕES	124
8.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	127
9.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	129
10.	APÊNDICE	137

1. INTRODUÇÃO

A produção de cimento mundial no ano de 2017 foi estimada em 4,1 bilhões de toneladas, conforme informado pelos dados mais recentes da Associação Europeia de Cimento (CEMBUREAU, 2019). Essa demanda mundial associada à alta demanda de energia envolvida no processo de fabricação de cimento caracterizam a indústria de produção de cimento como uma indústria de consumo intensivo de energia (European Union, 2018). Dentre as etapas envolvidas na produção do cimento, a etapa de clínquerização, na qual é produzido o clínquer, é a responsável pela maior demanda de energia térmica (ATMACA e YUMRUTAŞ, 2014a). De acordo com o estudo mais recente feito pela *World Business Council For Sustainable Development* (2016), o consumo médio de energia térmica relacionado à clínquerização é de 3540 MJ por tonelada de clínquer. A fim de suprir essas altas demandas energéticas deste processo, o consumo de combustível das indústrias produtoras de cimento é muito elevado, bem como as emissões resultantes do processo de produção deste material (NIDHEESH; KUMAR, 2019).

As principais matérias-primas envolvidas na produção do cimento são: calcário, argila, areia e minério de ferro (BAIDYA; GHOSH; PARLIKAR, 2016). Esses materiais passam por um processo de cominuição e são misturados, formando um pó fino denominado farinha ou cru (FELLAOU; BOUNAHMIDI, 2018). Esta farinha é direcionada à unidade de piro-processamento, onde ocorre, de fato, a produção do clínquer (ANACLETO *et al.*, 2018).

A unidade de piro-processamento é constituída de uma torre de ciclones, um forno rotativo e um resfriador. Inicialmente, a farinha entra pela região superior da torre de ciclones. Neste setor, ocorre um pré-aquecimento da farinha e se inicia a reação de decomposição do carbonato de cálcio presente na farinha, tornando-se óxido de cálcio e CO₂. Esta reação é denominada calcinação. Em seguida, este material passa pelo forno rotativo, onde a calcinação se encerra e ocorrem as reações de formação do clínquer (clínquerização). Finalmente, o clínquer produzido passa pelo resfriador, onde ocorre um resfriamento brusco do material. Neste processo, os gases originados da combustão dos combustíveis escoam em contracorrente ao escoamento da farinha (ANACLETO *et al.*, 2018).

Com o intuito de reduzir o consumo energético e as emissões resultantes desse processo, é comum o uso de duas estratégias. A primeira estratégia é a adição de um equipamento denominado calcinador na etapa de pré-aquecimento da matéria-prima. Este equipamento tem a função de realizar a calcinação da farinha antes da entrada desta no forno rotativo. Esse procedimento é denominado pré-calcinação. A adição do calcinador permite que cerca de 90% da calcinação da farinha ocorra ainda antes deste material entrar no forno rotativo (FIDAROS *et al.*, 2007).

A pré-calcinação interfere diretamente na eficiência energética do processo e traz benefícios como: aumento da capacidade de produção do forno; redução da carga térmica do forno rotativo; possibilidade de aumento da velocidade de rotação do forno rotativo (melhoria na mistura do material); redução na emissão de NO_x em função da queima de combustíveis em temperaturas mais baixas no pré-calcinador; possibilidade do uso de combustíveis com menor poder calorífico no pré-calcinador e maior estabilidade do forno rotativo, visto que este passa a ter seu uso concentrado para a realização das reações de clínquerização (FIDAROS *et al.*, 2007).

A segunda estratégia consiste no co-processamento. Nesta técnica, parte da matéria-prima ou do combustível é substituída por algum tipo de resíduo com características similares, de forma que o consumo de minerais e combustíveis não-renováveis se reduz. Além disso, reduz-se também a quantidade de resíduos a serem descartados no ambiente em aterros sanitários. Dessa forma, é possível tornar a produção do cimento menos danosa ao ambiente e menos onerosa sem que o processo seja prejudicado. As altas temperaturas envolvidas neste processo contribuem para a prática do co-processamento, visto que possíveis compostos tóxicos que poderiam se originar da inserção dos resíduos no processo são degradados (STAFFORD *et al.*, 2015).

A fim de avaliar a eficiência do processo de produção de clínquer, é comum o emprego de análises termodinâmicas que permitem localizar e quantificar as perdas de energia e as irreversibilidades do processo, sendo estas relacionadas à geração de entropia. Encontram-se na literatura trabalhos abordando análises energética e exérgica para o processo de clínquerização em fornos rotativos (ATMACA; YUMRUTAS, 2014a; ÇAMDALI; ERIŞEN; ÇELEN, 2004; USTAOGLU; ALPTEKIN; AKAY, 2017). A análise energética é baseada na Primeira Lei da Termodinâmica e permite o cálculo das perdas de calor envolvidas no processo (FELLAOU;

BOUNAHMIDI, 2017). Contudo, esta análise não é capaz de contabilizar as irreversibilidades do processo. Dessa forma, a análise exergética é um complemento da análise energética. Originada de uma união entre a Primeira e a Segunda Leis da Termodinâmica, a análise exergética permite a quantificação da perda na disponibilidade para realização de trabalho no processo em função das suas irreversibilidades (RAMOS *et al.*, 2019). Dessa forma, a avaliação exergética consiste em uma ferramenta robusta para a análise de um processo térmico e pode ser utilizada para promover melhorias no mesmo (ÇAMDALI; ERIŞEN; ÇELEN, 2004).

2. OBJETIVO

O objetivo deste estudo consiste em realizar uma análise de otimização de uma unidade industrial utilizada para a produção de clínquer baseada na análise exérgica do processo, considerando a pré-calцинаção, o co-processamento e as restrições operacionais e ambientais do processo.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 DESCRIÇÃO DO SISTEMA

3.1.1 Visão Geral do Processo

O processo de produção de cimento pode ser descrito por cinco etapas principais (ATMACA; YUMRUTAS, 2014):

- 1) mineração e moagem da matéria-prima;
- 2) mistura da farinha formada em silos de homogeneização;
- 3) aquecimento e pré-calcinação da farinha na torre de pré-aquecimento (torre de ciclones);
- 4) produção do clínquer no forno rotativo e resfriamento rápido; e
- 5) moagem do clínquer formado no moinho de cimento.

Uma visão esquemática do processo está representada pela Figura 1.

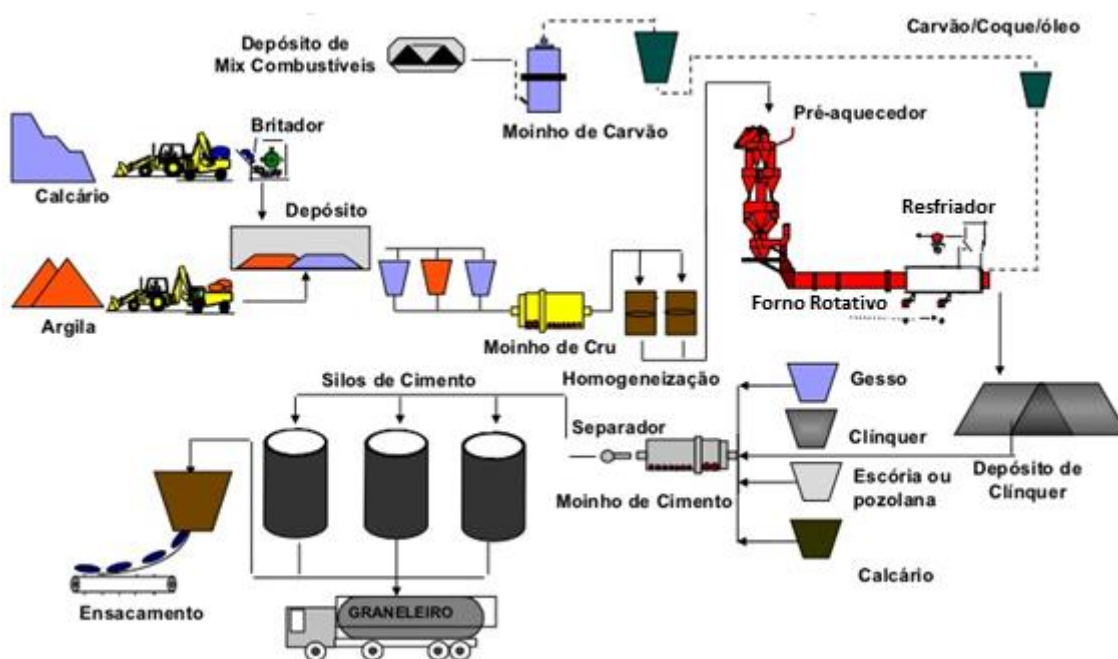


Figura 1 - Processo de produção do cimento. (BRANCÃO, 2015. Adaptado)

A matéria-prima utilizada na primeira etapa consiste majoritariamente em calcário e argila. Contudo, outros materiais também são utilizados, como escória e areia. Este material é moído no moinho de cru até que se torne uma farinha fina. Neste processo de moagem do material no moinho de cru, também ocorre um processo de

secagem, no qual se utiliza, como agente de secagem, os gases de exaustão originados do forno rotativo (FELLAOU; BOUNAHMIDI, 2017).

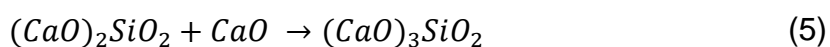
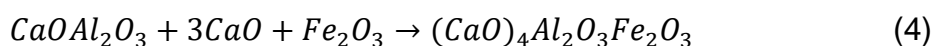
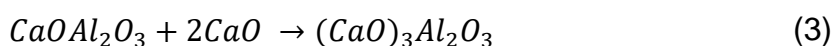
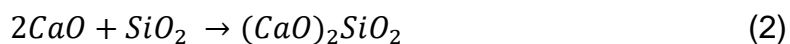
Na segunda etapa, a farinha passa por um processo de homogeneização e é estocada em silos. Nesta etapa, é importante realizar um controle da composição química e da granulometria da farinha, pois estes parâmetros influenciam diretamente nas características do clínquer que será produzido no forno rotativo (FELLAOU; BOUNAHMIDI, 2017).

Posteriormente, a farinha crua passa pela torre de pré-aquecimento na terceira etapa do processo. Esta etapa normalmente consiste em uma torre de ciclones dividida em quatro estágios (podem ser cinco em alguns processos) e em um calcinador acoplado à torre. O primeiro estágio da torre de ciclones é formado por um par de ciclones em paralelo e corresponde ao estágio no qual os ciclones apresentam a maior eficiência de separação das partículas presentes nos gases, visto que o *overflow* destes ciclones (material que deixa o ciclone pelo topo) corresponde à corrente de saída da torre. Nos estágios restantes, os ciclones são projetados com uma eficiência de separação menor (KASHANI et al., 2018).

Na torre de ciclones, a farinha é seca, aquecida e calcinada à medida que escoar em direção ao forno rotativo. O percurso da farinha ocorre em contracorrente aos gases originados do forno, que percorrem a torre em sentido ascendente. Nesta etapa do processo, a maior troca térmica entre os gases e o material particulado ocorre nos tubos que conectam os ciclones. No interior dos ciclones a temperatura das correntes é aproximadamente constante (KASHANI et al., 2018).

Ainda na terceira etapa, a farinha passa por um calcinador acoplado à torre que possui a função de realizar a reação de calcinação do calcário presente na farinha em suspensão na torre (pré-calcinação) (MEI *et al.*, 2017). Esta reação de decomposição do calcário realizada no calcinador ocorre a uma temperatura de aproximadamente 900°C (FELLAOU *et al.*, 2018). O calcinador é um equipamento capaz de propiciar um processo com menor perda de calor e menor carga de emissões. Neste equipamento há uma interação complexa entre os gases, o combustível e a farinha (MEI *et al.*, 2017). Em função principalmente das reações químicas de calcinação e de combustão que ocorrem no interior do equipamento, o calcinador é uma das principais fontes de irreversibilidades no processo de produção do clínquer (FELLAOU *et al.*, 2018).

A farinha pré-aquecida e pré-calcinada deixa a torre e entra no forno rotativo na quarta etapa do processo. Dentro do forno, a calcinação do calcário, descrita pela Equação 1, se encerra e ocorrem as reações de clinquerização, descritas pelas Equações 2, 3, 4 e 5 (ANACLETO *et al.*, 2018).



Os produtos das reações químicas apresentadas pelas Equações 2, 3, 4 e 5 são frequentemente representados pelas siglas C2S, C3A, C4AF e C3S, respectivamente. Neste processo, o forno apresenta uma inclinação em torno de 2° a 5° e opera com rotação em uma faixa de 1-5 rpm, de forma que a farinha caminha pelo forno por efeito da gravidade (CSERNYEI; STRAATMAN, 2016). A farinha é alimentada pela entrada superior do forno, enquanto o combustível é alimentado no forno pela entrada inferior, próxima ao resfriador, de forma que o processo ocorre em contra-corrente. Na saída do forno, o clínquer formado é resfriado rapidamente. Normalmente são utilizados resfriadores de grelhas para este processo (ATMACA; YUMRUTAŞ, 2014b). Com a finalidade de otimizar a eficiência energética do processo, é comum as plantas conduzirem o ar utilizado para resfriar o clínquer a outras áreas do processo, visto que este ar se aquece consideravelmente após o contato com o clínquer. Um procedimento padrão é utilizar parte deste ar no forno rotativo (ar secundário) e outra parte no calcinador presente na torre de pré-aquecimento (ar terciário) (AHAMED *et al.*, 2012).

Posteriormente, na quinta etapa o clínquer é moído juntamente com gesso e outros aditivos a fim de se formar o cimento (ATMACA; YUMRUTAS, 2014a). Finalmente, o cimento formado é estocado em silos. Este material pode ser ensacado e encaminhado para a venda ou ter sua venda realizada *a granel*, por meio do seu transporte conduzido por caminhões graneleiros (BRANCÃO, 2017).

3.1.2 Descrição geral do processo de produção do clínquer por zonas de reação

Uma forma alternativa de se observar as etapas envolvidas na produção de clínquer consiste na descrição do processo pelas denominadas zonas de reação, que são definidas a partir das modificações sofridas pela farinha crua úmida até a sua conversão em clínquer. As zonas de reação levam em consideração as temperaturas em que tais modificações ocorrem e podem ser divididas da seguinte forma (CSERNYEI; STRAATMAN, 2016):

- Zona de desidratação (até 450°C)

Esta zona envolve os três primeiros estágios da torre de ciclones e é a região em que ocorre a secagem completa da farinha crua, promovendo a remoção da água absorvida no material (JENNINGS; THOMAS, 2009).

- Zona de calcinação (450°C – 900°C)

Nesta zona acontece a reação de decomposição do carbonato de cálcio descrita pela Equação 1, denominada calcinação. A zona de calcinação contempla os últimos estágios da torre de ciclone (quarto estágio e, quando presente, quinto estágio), o calcinador e o forno rotativo (JENNINGS; THOMAS, 2009). Este estágio apresenta relevância no processo, pois uma calcinação realizada de forma inadequada pode comprometer as reações de formação do clínquer e resultar em um produto final de baixa qualidade (CSERNYEI; STRAATMAN, 2016).

- Zona de transição superior (900°C – 1300°C)

Esta zona está presente no interior do forno rotativo e se sobrepõe à zona de calcinação. À medida que a temperatura começa a se elevar, de 900°C em diante, iniciam-se reações entre óxidos em fase sólida, como a reação de síntese da belita ($(CaO)_2SiO_2$), descrita pela Equação 2. Além disso, nesta etapa os óxidos de ferro e

alumínio também reagem com os óxidos de cálcio, formando compostos intermediários. Esses intermediários atuam no processo como agentes fluxantes em função de suas temperaturas de fusão relativamente baixas, em torno de 1300°C, contribuindo para o aumento da taxa de reação do processo. Dessa forma, ao fim da zona de transição superior há presença de material em fase líquida no interior do forno (JENNINGS; THOMAS, 2009).

- Zona de clínquerização (1300°C – 1550°C)

A zona de clínquerização, também denominada zona de queima, é a zona na qual ocorre a formação da alita ($(CaO)_3SiO_2$), que consiste no mineral mais importante na constituição do cimento. Esta zona tem início logo que ocorre a liquefação dos compostos intermediários de aluminatos e ferratos de cálcio. A presença da fase líquida acarreta uma aglomeração do material presente no forno, formando pequenos nódulos conectados entre si por uma fina camada de líquido. A zona de clínquerização tem fim quando toda a sílica é incorporada nos compostos alita e belita e a presença de óxido de cálcio que não reagiu, denominado cal livre, reduz-se a um valor mínimo (JENNINGS; THOMAS, 2009). A presença de cal livre no clínquer é indesejada e deve ser minimizada, pois ela compromete as propriedades mecânicas do produto final (Gobbo, 2003). Esta zona de reação está contida no forno rotativo e é caracterizada também por ser um dos pontos do processo no qual é possível ocorrer o fenômeno de colagem, correspondente a uma incrustação na superfície interna do forno ocasionada pela presença da fase líquida (CSERNYEI; STRAATMAN, 2016).

- Zona de resfriamento

O início desta região está relacionado à localização da chama no interior do fogo. Inicialmente, o material nesta zona caminha em direção a saída inferior do forno rotativo, de forma que o material se afasta do ponto mais quente da chama e se inicia um resfriamento. A partir desse ponto, o material líquido se solidifica novamente, formando os outros dois minerais do cimento: C_3A (aluminato tricálcico) e C_4AF (ferroaluminato tetracálcico). Nesta zona, os nódulos formados na zona de clínquerização se tornam completamente sólidos, tornando-se pequenas esferas

denominadas clínquer. O clínquer então é destinado a um resfriador para a realização de um processo de resfriamento rápido (CSERNYEI; STRAATMAN, 2016; JENNINGS; THOMAS, 2009). Este resfriamento deve ser realizado de forma rápida para evitar que a alita se decomponha, transformando-se em belita e cal, em uma reação inversa à descrita pela Equação 5 (TENÓRIO, 2003).

3.1.3 Unidade de Piro-processamento

Dentre os setores de uma planta cimento, a unidade de piro-processamento é onde ocorre a transformação das matérias-primas no clínquer, responsável pelo maior consumo de energia térmica no processo, consumindo cerca de 90% do valor total desta energia fornecida ao processo (FELLAOU *et al.*, 2018). Esta demanda energética está relacionada à transformação das matérias-primas no clínquer, realizada nesta etapa do processo (ATMACA; YUMRUTAŞ, 2014b). De acordo com os dados da World Business Council for Sustainable Development (WBCSD) (2016), no ano de 2016, a média mundial do consumo térmico relacionado à produção do clínquer foi de 3540 MJ por tonelada de clínquer.

Como já mencionado, a unidade de piro-processamento é composta pela torre de pré-aquecimento (ciclones e calcinador), pelo forno rotativo e pelo resfriador, conforme ilustrado pela Figura 2.

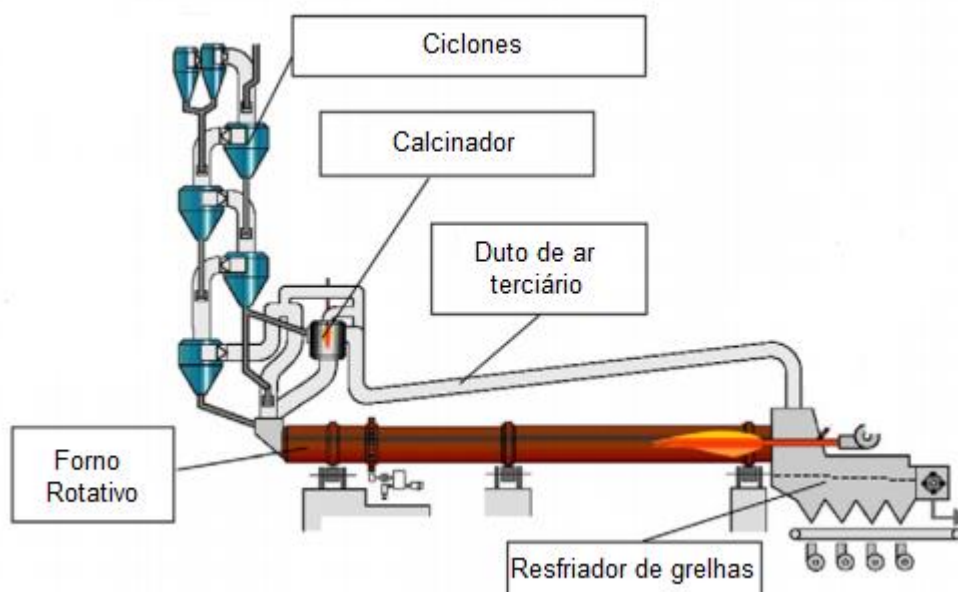


Figura 2 – Unidade de piro-processamento (Adaptado de GIANNOPOULOS et al., 2007)

3.1.4 Co-processamento

Um desafio relacionado a produção de cimento corresponde ao alto consumo de matérias-primas e combustível envolvido no processo, tendo em vista a alta demanda de produção de cimento que deve ser atendida pelas indústrias. Conseqüentemente, a produção de cimento é um processo no qual a quantidade de emissões envolvida se destaca entre as indústrias manufatureiras (NIDHEESH; KUMAR, 2019).

Um método útil para reduzir a demanda de *commodities* e tornar o processo mais sustentável é o co-processamento. O co-processamento é uma técnica industrial que consiste em utilizar resíduos como substitutos de matéria-prima ou combustível, a fim de reduzir o consumo de minerais e combustíveis fósseis não-renováveis. A aplicação desta técnica é particularmente adequada na indústria de cimento, pois as altas temperaturas envolvidas no processo favorecem a degradação de possíveis componentes tóxicos que podem ser formados ao se queimar certos tipos de resíduos (STAFFORD *et al.*, 2015).

Dessa forma, o co-processamento pode trazer tanto benefícios ambientais como econômicos. Ambientalmente, a prática é benéfica porque permite substituir o combustível fóssil empregado no processo ou reduzir a emissão de CO_2 quando utilizado para substituir a matéria-prima (redução no uso de CaCO_3).

Economicamente, a prática é benéfica porque resulta em um menor gasto com matéria-prima sem comprometer a qualidade do produto final e a quantidade produzida (BAIDYA; GHOSH; PARLIKAR, 2016).

Alguns resíduos comumente utilizados no co-processamento são: resíduos sólidos municipais, ossos e carne animal moídos (pó), lodo de esgoto, biomassa e pneu (STAFFORD *et al.*, 2015; YANG *et al.*, 2019). A escolha dos materiais adequados para a aplicação nesta técnica é realizada tendo em vista a etapa do processo em que os materiais alternativos serão utilizados. Por exemplo, os resíduos utilizados para substituir o combustível convencional do processo no forno devem apresentar um poder calorífico suficiente para não comprometer o fornecimento energético ao sistema (NIDHEESH; KUMAR, 2019). Em geral, para o uso de um material no co-processamento, devem ser avaliadas as seguintes características (Global Cement and Concrete Association (GCCA), 2018):

- teor de álcalis, sulfetos e cloretos;
- poder calorífico;
- teor de água;
- teor de cinzas;
- possíveis impactos na estabilidade do processo; e
- risco à saúde dos operadores.

Um obstáculo ao uso do co-processamento nos países da América Latina, incluindo o Brasil, é o limitado gerenciamento dos resíduos, de forma que há um controle insuficiente da caracterização destes materiais e uma infraestrutura incapaz de possibilitar a utilização dos mesmos no co-processamento em larga escala. Enquanto nos países da América Latina a taxa de substituição térmica, correspondente a porcentagem da energia fornecida ao processo oriunda do co-processamento, está entre 7% e 20%, em alguns países da Europa essa taxa é superior a 60%. Neste cenário, é necessário destacar a Holanda, em que algumas indústrias cimenteiras operam com uma taxa de substituição térmica superior a 80% (STAFFORD *et al.*, 2015).

Contudo, a aplicação do co-processamento em larga escala em fornos utilizados para a produção de cimento pode acarretar uma formação de substâncias

indesejadas, conhecidas como poluentes orgânicos persistentes. Estes são produzidos especialmente na torre de ciclones, na torre de umidificação e no filtro de mangas (YANG *et al.*, 2019).

3.2 ANÁLISE TERMODINÂMICA

3.2.1 Balanço de massa

Um sistema genérico contendo “p” correntes de entrada e “q” correntes de saída está ilustrado Figura 3. A conservação de massa para esse volume de controle pode ser descrita pela Equação 6, na qual m representa a massa no interior do volume de controle em kg, \dot{m} representa a vazão mássica de cada corrente que entra ou deixa o volume de controle em kg/s e t é o tempo em segundos.

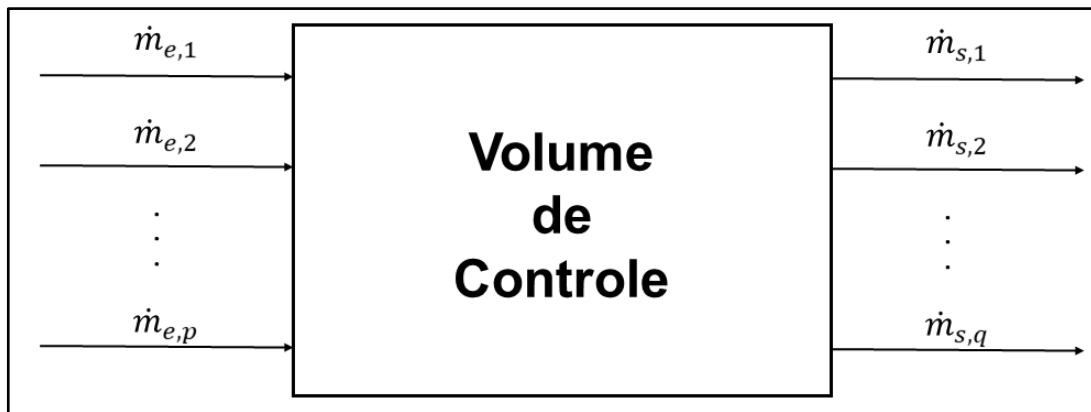


Figura 3 – Processo genérico proposto para a aplicação do balanço de massa (Elaborada pelo autor).

$$\frac{dm}{dt} = \sum_{e=1}^p \dot{m}_e - \sum_{s=1}^q \dot{m}_s \quad (6)$$

Para um processo operando em regime permanente, o balanço de massa pode ser descrito pela Equação 7.

$$\sum_{e=1}^p \dot{m}_e = \sum_{s=1}^q \dot{m}_s \quad (7)$$

3.2.2 Balanço de Energia

O balanço de energia é definido tendo como base as formas com que a energia se apresenta na natureza: energia potencial, energia cinética, energia interna, calor e trabalho. Dessas apenas as três primeiras energias são acumuláveis. Para um processo genérico, como o ilustrado na Figura 4, o balanço de energia pode ser descrito pela Equação 8 (Sandler, 2006).

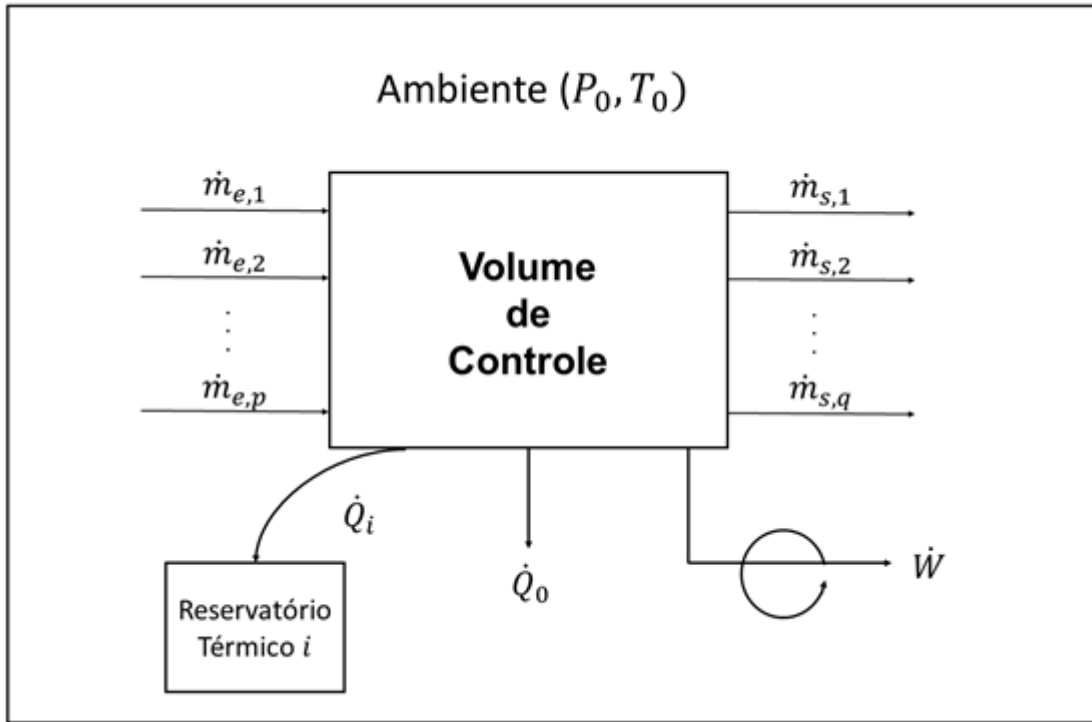


Figura 4 – Processo genérico proposto para a aplicação do balanço de energia (Elaborada pelo autor).

$$\frac{d\left(U+m\left(\frac{v^2}{2}+gz\right)\right)}{dt} = \sum_{e=1}^p \dot{m}_e \left(u + \frac{v^2}{2} + gz\right)_e - \sum_{s=1}^q \dot{m}_s \left(u + \frac{v^2}{2} + gz\right)_s + \dot{Q}_0 + \sum_{i=1}^N \dot{Q}_i + \dot{W} - P \frac{dV}{dt} + \sum_{e=1}^p \dot{m}_e (P\hat{V})_e - \sum_{s=1}^q \dot{m}_s (P\hat{V})_s \quad (8)$$

em que u é a energia interna específica em J/kg, U é a energia interna em J, v é a velocidade em m/s, g é a gravidade em m/s², z é a posição em m, \dot{Q}_0 é a taxa de transferência de calor do sistema para o ambiente em J/s, \dot{Q}_i é a taxa de transferência de calor do sistema para um Reservatório Térmico i genérico, \dot{W} é o trabalho de eixo em J/s, P é a pressão em Pa, o termo $P \frac{dV}{dt}$ corresponde ao trabalho relacionado à

deformação do volume de controle (expansão ou compressão) em m³/s, V é o volume em m³ e \hat{V} é o volume específico em m³/kg.

A Equação 8 pode ser reescrita a partir da definição de entalpia e da desconsideração do termo relacionado à deformação do volume de controle na forma apresentada pela Equação 9.

$$0 = \sum_{e=1}^p \dot{m}_e \left(h + \frac{v^2}{2} + gz \right)_e - \sum_{s=1}^q \dot{m}_s \left(h + \frac{v^2}{2} + gz \right)_s + \dot{Q}_0 + \sum_{i=1}^N \dot{Q}_i + \dot{W} \quad (9)$$

em que h é a entalpia específica em J/kg e \dot{W} é a taxa de trabalho (potência) em J/s.

A entalpia de um componente em uma temperatura T (em K) qualquer pode ser calculada utilizando o calor específico à pressão constante por meio da Equação 10 (SMITH, VAN NESS E ABBOTT, 2007).

$$h(T) = h_{f,T_0}^0 + \int_{T_0}^T c_p dT \quad (10)$$

em que h_{f,T_0}^0 é a entalpia padrão de formação em J/kg na temperatura do estado padrão de referência T_0 (298K) e c_p é o calor específico à pressão constante, em J/kg.K.

Para uma corrente constituída por uma mistura entre gases ideais, a entalpia da mistura (h^{gi}) pode ser calculada em função dos seus componentes utilizando a Equação 11 (SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2007).

$$h^{gi} = \sum_i y_i h_i \quad (11)$$

em que y_i é a fração mássica em kg/kg do componente i na mistura e h_i é a entalpia específica do componente i na mistura em J/kg.

Baseado no balanço de energia, é possível avaliar o desempenho de um processo por meio do cálculo da respectiva eficiência energética. Uma eficiência energética alta indica a energia fornecida ao processo foi utilizada devidamente e não ocorreu perda significativa desta com o decorrer do processo. Já uma eficiência energética baixa indica que parte considerável da energia fornecida ao processo não foi utilizada para a finalidade desejada, de forma que parte relevante desta energia foi

perdida. A eficiência energética (η_{en}) de um processo em regime permanente pode ser descrita pela Equação 12. Esta equação representa a razão entre a taxa de energia relacionada às vazões mássicas de saída que saem do volume de controle (\dot{E}_s) e a taxa de energia que entram no volume de controle (\dot{E}_e), ambas em J/s (ATMACA; YUMRUTAS, 2014a).

$$\eta_{en} = \frac{\dot{E}_s}{\dot{E}_e} \quad (12)$$

Para um sistema no qual a taxa de trabalho é desprezível, a eficiência energética pode ser descrita pela Equação 13.

$$\eta_{en} = 1 - \frac{\dot{Q}}{\dot{E}_e} \quad (13)$$

ÇAMDALI, ERIŞEN e ÇELEN (2004) calcularam a eficiência energética de um forno rotativo utilizado para a produção de clínquer operando em um processo seco com alimentação de farinha pré-calcinada. O forno apresentou eficiência energética de 97%. Este valor é superior ao obtido por trabalhos mais recentes. Isso provavelmente ocorreu porque a metodologia empregada para o cálculo da eficiência foi distinta da aplicada nos demais estudos. No trabalho de ÇAMDALI, ERIŞEN e ÇELEN (2004), a contribuição energética relacionada à vazão mássica de cada corrente foi calculada diretamente pela Equação 10, enquanto nos demais trabalhos a contribuição energética de cada corrente é descrita apenas pela diferença de entalpia em relação ao estado de referência (termo da integral na Equação 10).

KABIR, ABUBAKAR e EL-NAFATY (2010) determinaram a eficiência energética de uma unidade de piro-processamento presente em uma indústria cimenteira localizada na Nigéria. Esta indústria realiza a produção do clínquer por um processo seco e apresentou uma eficiência energética de 41%. A fim de reduzir a perda energética deste processo, foram propostas duas estratégias: a adição de um recuperador de calor residual por meio da geração de vapor para a produção de energia elétrica; e a adição de uma parede secundária em torno da superfície do forno.

ATMACA e YUMRUTAS (2014a) calcularam a eficiência energética de um forno rotativo utilizado para a produção de clínquer na Turquia e obtiveram um valor igual a 55,8%. O consumo térmico envolvido na formação do clínquer foi de 3735,45

kJ/kg clínquer. Foi realizada também uma análise da eficiência energética do processo de acordo com a estação do ano. Constatou-se que o consumo energético do processo é menor no verão do que no inverno, em função da temperatura ambiente da região.

USTAUGLU, ALPTEKIN e AKAY (2017) também calcularam a eficiência energética de um forno rotativo utilizado para a produção de clínquer na Turquia. Entretanto, o processo analisado é realizado em via úmida, diferentemente da maioria dos processos atuais, que ocorrem em via seca, como o estudado no presente trabalho. No processo em via úmida, a moagem da farinha é realizada com a adição de água, de forma que o material no moinho apresenta cerca de 30% de umidade em massa, enquanto no processo em via seca a moagem ocorre sem a adição de água. Dessa forma, o processo em via úmida apresenta uma maior demanda de energia relacionada à evaporação desse excesso de água e é caracterizado por uma eficiência energética inferior à obtida normalmente para processos secos. Além disso, no processo em via úmida não há presença da torre de ciclones para pré-aquecimento. A eficiência energética do forno avaliado foi de 46%.

FELLAOU e BOUNAHMIDI (2017) realizaram uma avaliação energética detalhada de uma planta industrial utilizada para a produção de cimento localizada em Marrocos. A eficiência energética desta planta foi avaliada em 55%. A análise energética permitiu identificar que os pontos de maior perda energética do processo avaliado são a torre de ciclones (utilizada para pré-aquecimento e pré-calcinação) e o moinho de cimento.

Especificamente para o cálculo da eficiência energética do resfriador, usualmente é utilizada uma metodologia distinta das mencionadas previamente. Este equipamento pode ser avaliado em termos da respectiva eficiência de recuperação. Para a produção do clínquer, essa eficiência consiste na razão entre as energias associadas aos ares secundário e terciário e as energias associadas ao ar de resfriamento e ao clínquer quente que entra no equipamento, conforme explicitado na Equação 14. Assim, a eficiência de recuperação indica qual a porcentagem da energia térmica fornecida ao resfriador que é reutilizada no processo em outros pontos da unidade de piro-processamento (AHAMED et al., 2012).

$$\eta_{en} = \frac{\dot{E}_{ar\ secundário} + \dot{E}_{ar\ terciário}}{\dot{E}_{ar\ de\ resfriamento} + \dot{E}_{clínquer\ quente}} \quad (14)$$

3.2.3 Balanço de Entropia

Diferentemente da massa e da energia, a entropia é uma propriedade que não se conserva. A análise entrópica de um sistema fornece informações adicionais em relação às fornecidas pela Primeira Lei da Termodinâmica. Não necessariamente um processo descrito como possível pelo balanço de energia pode ocorrer de fato. Um processo ocorre sempre na direção em que há um aumento de entropia total (soma da entropia do sistema e da vizinhança), exceto em processos reversíveis, nos quais a geração de entropia total é nula. Dessa forma, este critério pode ser utilizado para se avaliar a viabilidade de um processo. Assim, um processo viável pela Primeira Lei pode não ser possível, caso esteja associado a uma geração de entropia global menor que zero.

A Segunda Lei da Termodinâmica pode ser descrita pela Equação 15, (COSTA, 2016).

$$\frac{dS}{dt} = \sum_{e=1}^p \dot{m}_e s_e - \sum_{s=1}^q \dot{m}_s s_s + \frac{\dot{Q}_0}{T_0} + \sum_{i=1}^N \frac{\dot{Q}_i}{T} + \dot{S}_{gen} \quad (15)$$

em que S é a entropia do sistema em J/K, s é a entropia específica em J/kg.K e \dot{S}_{gen} é a taxa de geração de entropia em J/s.K. Para um processo em regime permanente, a Equação 15 pode ser reescrita na forma da Equação 16.

$$0 = \sum_{e=1}^p \dot{m}_e s_e - \sum_{s=1}^q \dot{m}_s s_s + \frac{\dot{Q}_0}{T_0} + \sum_{i=1}^N \frac{\dot{Q}_i}{T} + \dot{S}_{gen} \quad (16)$$

A entropia específica de uma corrente a uma temperatura T qualquer pode ser calculada a partir de um valor conhecido de entropia específica dessa corrente a uma temperatura definida (s_0) em J/kg.K. Considerando que essa temperatura definida seja a temperatura de referência, a entropia pode ser calculada a partir da Equação 17.

$$s(T) = s_0 + \int_{T_0}^T \frac{c_P}{T} dT \quad (17)$$

A entropia relacionada a uma vazão mássica constituída por uma mistura de gases ideais pode ser calculada pela Equação 18 (SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2007).

$$s^{gi} = \sum_i y_i s_i - R \sum_i y_i \ln(y_i) \quad (18)$$

em que s^{gi} é a entropia referente a uma mistura gasosa ideal em J/kg, R é a constante dos gases ideais em J/kg.K e y_i é a fração mássica do componente “i” na mistura gasosa ideal em kg/kg.

3.2.4 Balanço de Exergia

A exergia é uma propriedade originada por uma combinação entre as Primeira e Segunda Leis da Termodinâmica. Consequentemente, esta propriedade contempla informações que não são consideradas ao se avaliar apenas a energia presente em um sistema. Diferentemente da energia, a exergia não se conserva. Dessa forma, na avaliação exergética de um processo existe uma taxa de destruição de exergia relacionada às irreversibilidades apresentadas na transformação realizada. Consequentemente, quanto maior a geração de entropia em um processo, maior será a exergia destruída (RAMOS *et al.*, 2019).

Uma vez que a exergia considera as irreversibilidades de um processo, esta permite a avaliação quantitativa da energia em um sistema que está realmente disponível para a realização de trabalho. Ou seja, a exergia define a máxima energia que pode ser extraída de um sistema (ÇAMDALI; ERIŞEN; ÇELEN, 2004). Para um processo em regime permanente, o balanço de exergia pode ser descrito pela Equação 19 (USTAOGLU; ALPTEKIN; AKAY, 2017).

$$\sum_{e=1}^p \dot{m}_e ex_e - \sum_{s=1}^q \dot{m}_s ex_s + \sum \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) \dot{Q}_i + \dot{W} = \dot{E}x_d \quad (19)$$

em que ex é a exergia específica em J/kg e $\dot{E}x_d$ é a taxa de exergia destruída em J/s. Por definição, no presente estudo, \dot{W} apresenta valor negativo para o trabalho de expansão e valor positivo para o trabalho de compressão.

Pela Equação 19 é possível observar que a exergia apresenta diferentes contribuições. Os dois primeiros termos correspondem à exergia relacionada às vazões mássicas de entrada e saída do sistema, ou seja, é a exergia líquida que atravessa as fronteiras do volume de controle estudado. O termo seguinte corresponde à exergia relacionada à transferência de calor entre o sistema e as vizinhanças. Posteriormente, constata-se que a exergia relacionada ao trabalho é o próprio trabalho. Por fim, a diferença entre a exergia adicionada ao sistema e a exergia que deixou o sistema é refletida no termo de exergia destruída (BÜHLER *et al.*, 2018).

A exergia específica relacionada à vazão mássica de uma substância apresenta duas contribuições, conforme descrito pela Equação 20: exergia física e exergia química (ÇAMDALI; ERIŞEN; ÇELEN, 2004).

$$ex = ex_f + ex_{ch} \quad (20)$$

em que ex_f corresponde à contribuição da exergia física em J/kg e ex_{ch} corresponde à contribuição da exergia química em J/kg. Para a definição de cada uma, é necessário antes definir o conceito de estado morto. O estado morto é definido como um estado em que não é possível mais se obter trabalho de um sistema (MORAN *et al.*, 2013).

Define-se que um sistema está no estado morto parcial quando a pressão e temperatura deste correspondem aos valores padrões do ambiente. Normalmente, considera-se a temperatura ambiente igual a 298K e a pressão igual a 1 atm (ANACLETO *et al.*, 2018; FELLAOU; BOUNAHMIDI, 2017; YILDIRIM; GENÇ, 2017). Já o estado morto absoluto ocorre quando o sistema, além de estar em equilíbrio com as condições de temperatura e pressão do ambiente, também apresenta sua composição em equilíbrio com a composição do ambiente de referência. Existem três condições ambientes nas quais usualmente são definidas as composições de referência: composição dos gases no ar atmosférico, composição padrão da água do mar e composição da litosfera (SZARGUT, 1989; USTAOGU; ALPTEKIN; AKAY, 2017).

Para uma corrente qualquer, a respectiva exergia física corresponde ao trabalho máximo que pode ser obtido ao se levar tal corrente para as condições do estado morto parcial por um processo reversível. Por outro lado, a exergia química da corrente corresponde ao trabalho máximo que poderia ser obtido em um processo reversível que possui como estado inicial a corrente nas condições do estado morto parcial e que possui como estado final a corrente em equilíbrio completo com o ambiente (estado morto absoluto) (BÜHLER *et al.*, 2018; USTAOGU; ALPTEKIN; AKAY, 2017).

Em termos de cálculo, o trabalho máximo referente à exergia física pode ser definido pela expressão descrita na Equação 21, originada diretamente das manipulações algébricas entre as Equações 9 e 16, em que h_0 corresponde à entalpia da corrente nas condições do estado morto parcial e s_0 corresponde à entropia da corrente nas condições do estado morto parcial (MORAN *et al.*, 2013).

$$ex_f = [(h - h_0) - T_0(s - s_0)] + \frac{v^2}{2} + gz \quad (21)$$

Por outro lado, conforme mencionado previamente, a exergia química de uma substância é determinada tendo como base um dos estados de referência definido como o estado morto absoluto. Uma vez que o estado morto parcial e o estado morto absoluto não se alteram por definição, o valor de exergia química calculado para um componente é um valor padrão, que pode ser inclusive tabelado. A metodologia para cálculo do valor de exergia química de um componente é distinta para componentes que estão presentes na composição do estado morto absoluto e para aqueles que estão ausentes.

Nas equações posteriores, os termos de exergia química estão apresentados em J/mol, visto que esta é a unidade usualmente utilizada na definição das equações. No presente trabalho, os valores são inicialmente calculados em J/mol e posteriormente convertidos para valores em J/kg.

Para um exemplo inicial, considere-se que é desejado calcular a exergia química do CO₂ gasoso, definindo como estado morto absoluto o ar atmosférico. O CO₂ gasoso é um componente que faz parte da composição natural do ar atmosférico. Uma vez que no cálculo da exergia química é considerado que o componente já está nas mesmas condições de pressão (P_0) e temperatura (T_0) da atmosfera, o trabalho máximo que pode ser obtido desse componente está relacionado ao seu equilíbrio

com o estado morto absoluto por meio de um processo isotérmico reversível, de forma que no estado final o componente estará sob as condições P_{00} e T_0 , em que P_{00} é a pressão parcial do CO_2 gasoso no ar atmosférico, definido como referência. Esse processo pode ser ilustrado pela combinação de uma expansão do gás, até que ele atinja a pressão parcial do ar atmosférico, seguida de uma descarga reversível desse gás no ar atmosférico por meio de uma membrana semipermeável. Assumindo que esses gases se comportam como gases ideais, o trabalho envolvido nesse processo pode ser descrito pela Equação 22. Esta equação é genérica para qualquer gás presente no ar atmosférico. (KOTAS, 1985).

$$ex_{ch}^0 = RT_0 \ln \left(\frac{P_{i,0}}{P_{i,00}} \right) \quad (22)$$

Já para o cálculo de uma substância gasosa que não está presente no ar atmosférico, como o metano, o cálculo da exergia química não pode ser realizado diretamente pela Equação 22. Nestes casos, a exergia química apresenta duas contribuições (KOTAS, 1985). A primeira está relacionada a possibilidade de ocorrência de uma reação química na qual o componente gasoso em questão reage com o estado de referência (ar atmosférico neste caso) e forma como produtos componentes presentes neste estado de referência (KOTAS, 1985). Para o metano, por exemplo, pode-se considerar a reação descrita na Equação 23. É importante observar que, à exceção do metano, todos os demais componentes da reação estão presentes no ar atmosférico. Isso é o que permite o cálculo da exergia química do componente restante, com base nos valores dos componentes presentes no estado de referência.



Essa reação é considerada nas condições do estado morto parcial (P_0 e T_0). Assim, o trabalho máximo que pode ser obtido por essa reação corresponde à variação da energia de Gibbs envolvida. Como a exergia trata da disponibilidade energética, define-se essa contribuição por $-\Delta G_0$, para que esse valor de disponibilidade seja positivo no caso de reações espontâneas (KOTAS, 1985).

A segunda contribuição está relacionada ao trabalho discutido previamente de equilíbrio dos componentes presentes no estado de referência. Como a reação

proposta ocorre nas condições do estado morto parcial, esse trabalho é a soma da contribuição do processo reversível de retirada do reagente do estado morto absoluto para o estado morto parcial ($-ex_{ch, reagente}^0$) e da contribuição do trabalho envolvido em levar os produtos formados pela reação no estado morto parcial para o estado morto absoluto ($ex_{ch, produtos}^0$) (KOTAS, 1985).

Unindo as duas contribuições, a exergia química do metano (ex_{ch, CH_4}^0) pode ser descrita pela Equação 24.

$$ex_{ch, CH_4}^0 = -\Delta G_0 - ex_{ch, O_2}^0 + ex_{ch, CO_2}^0 + ex_{ch, H_2O}^0 \quad (24)$$

A Equação 24 pode ser escrita de forma genérica para qualquer componente fora do estado de referência. Para qualquer componente fora do estado de referência, a partir da proposta de uma reação química envolvendo co-reagentes e produtos todos presentes no estado de referência, é possível definir a sua exergia química padrão pela Equação 25 (MORAN *et al.*, 2013).

$$ex_{ch}^0 = -\Delta G_{0, reação} - \sum ex_{ch, co-reagentes}^0 + \sum ex_{ch, produtos}^0 \quad (25)$$

Com base no que foi previamente discutido sobre a forma de cálculo da exergia química de componentes, foi definida na literatura uma metodologia comum para a determinação dos valores padrões de exergia química dos componentes. O cálculo da exergia química padrão de uma substância é realizado partindo da proposta de uma reação de formação dessa mesma substância, em que os reagentes são compostos presentes no meio de referência. Por meio das propriedades termodinâmicas das substâncias envolvidas na reação proposta, a exergia química padrão da substância de interesse é calculada utilizando a Equação 26, em que v_{el} representa o coeficiente estequiométrico de cada reagente e $ex_{ch, el}^0$ representa a exergia química específica de cada reagente em J/mol (GHARAGHEIZI; MEHRPOOYA, 2007; RIVERO; GARFIAS, 2006; SONG *et al.*, 2012; SZARGUT, 1989).

$$ex_{ch}^0 = \Delta g_f^0 + \sum_{el} \nu_{el} ex_{ch,el}^0 \quad (26)$$

A Equação 26 reforça que o cálculo da exergia química dos componentes é sempre realizado com base na exergia química dos compostos de referência. Até este ponto, foi discutido apenas como ocorre o cálculo da exergia química dos compostos de referência presentes no ar atmosférico.

Para as substâncias avaliadas utilizando como referência a composição da litosfera, a determinação da exergia química pode ser avaliada pela Equação 27 (SZARGUT, 1989).

$$ex_{ch}^0 = -RT_0 \ln(\chi_i) \quad (27)$$

em que χ_i corresponde à fração molar da espécie de referência i na litosfera, que pode ser calculada pela Equação 28 (SZARGUT, 1989).

$$\chi_i = \frac{n_{i,0} c_i M_0}{l_i} \quad (28)$$

em que $n_{i,0}$ é a concentração molar do elemento i na litosfera (kmol/kg), c_i é a fração do elemento na forma da espécie de referência, M_0 é a massa molar da litosfera (135,5 kg/kmol) e l_i é o número de átomos do elemento i nas moléculas das espécies de referência.

Já as espécies de referência presentes na água do mar têm as respectivas exergias químicas calculadas pela Equação 29. Nessa equação, considera-se que o pH da água do mar é igual a 8,1 (SZARGUT, 1989).

$$ex_{ch}^0 = j \left[-\Delta g_f^0 + \frac{1}{2} Z ex_{ch,H_2}^0 - \sum_k N_k ex_{ch,k}^0 - 2.303 RT_0 Z(pH) - RT_0 \ln(u_0 \gamma) \right] \quad (29)$$

em que j é o número de íons ou moléculas de referência derivadas do componente sob consideração (molécula ou elemento), Δg_f^0 é a variação da energia de Gibbs específica de formação do componente sob consideração em J/mol, Z é o número de

cargas elétricas elementares positivas no íon de referência, ex_{ch,H_2}^0 é a exergia química padrão do H₂ em J/mol, N_k é o número de moléculas de elementos adicionais presentes nas moléculas das espécies de referência para o componente sob consideração, u_0 é a concentração molar padrão convencional das espécies de referência na água do mar em mol/kg e γ é o coeficiente de atividade do componente sob consideração.

A partir dessa definição do cálculo de exergia química para os compostos de referência presentes nos diferentes meios de referência definidos como estado morto absoluto e da Equação 26, alguns trabalhos na literatura se dedicaram a determinar a exergia química padrão de diversas substâncias e tabelaram esses valores (QIAN *et al.*, 2017; RIVERO; GARFIAS, 2006, SONG *et al.*, 2012; SZARGUT, 1989). Dessa forma, utilizando esses valores já calculados com base nas referências, é possível propor outras reações de formação fictícias, que não utilizam necessariamente como reagentes compostos de referência, e calcular a exergia química padrão da substância de interesse pela Equação 30.

$$ex_{ch}^0 = \Delta g_r^0 + \sum_i v_i ex_{ch,i}^0 \quad (30)$$

em que Δg_r^0 é a variação da energia de Gibbs específica para a reação proposta, v_i é o coeficiente estequiométrico da espécie reagente i e $ex_{ch,i}^0$ é a exergia química padrão da espécie reagente i . Isso permite, por exemplo, o cálculo da exergia química padrão dos componentes complexos do clínquer, partindo das Equações 2,3,4 e 5.

Em muitos balanços de exergia, como o realizado neste trabalho, é necessário se ter conhecimento da exergia química padrão de combustíveis derivados do petróleo com cadeias complexas. Para isso, podem ser aplicadas equações semi-empíricas baseadas na combustão completa desses combustíveis e nas respectivas composições elementares. Dentre essas equações, a desenvolvida por SONG *et al.* (2012) pode ser utilizada adequadamente para esta finalidade, descrita pela Equação 31.

$$ex_{ch,coal}^0 = 363.439C + 1075.633H - 86.308O + 4.147N + 190.798S - 21.1A \quad (31)$$

em que C é o percentual de massa de carbono no combustível em base seca, H é o percentual de massa de hidrogênio no combustível em base seca, O é o percentual de massa de oxigênio no combustível em base seca, N é o percentual de massa de nitrogênio no combustível em base seca, SS é o percentual de massa de enxofre no combustível em base seca, A é o percentual de massa de cinzas no combustível em base seca e $ex_{ch,coal}^0$ é a exergia química do combustível em kJ/kg.

Finalmente, é necessário também recordar que para uma corrente composta por mais de uma substância, o efeito de mistura na exergia é contabilizado na exergia química. Assim, para uma corrente composta de uma mistura de gases ideais, por exemplo, a exergia química pode ser calculada pela Equação 32 (QUERINO; MACHADO; MARANGONI, 2019). Para misturas mais complexas, pode-se adicionar no logaritmo do termo de mistura os coeficientes de fugacidade ou atividade para correção do desvio da não idealidade (KOTAS, 1985).

$$ex_{ch}^0 = \sum_i x_i ex_{ch,i}^0 + RT_0 \sum_i x_i \ln(x_i) \quad (32)$$

Assim como o balanço de energia permite a avaliação da eficiência energética de um processo, o balanço de exergia também permite a avaliação da eficiência exergética (η_{ex}) de um processo. Contudo, na literatura não há uma norma geral para o cálculo desta eficiência, de forma que existem diferentes metodologias utilizadas para esta finalidade. Dentre essas metodologias, a metodologia clássica consiste em definir a eficiência exergética como a razão entre a exergia das correntes de saída de um processo e a exergia total fornecida ao mesmo, conforme explicitado na Equação 33 (TURETTA; ANACLETO; COSTA, 2018).

$$\eta_{ex} = \frac{\sum \dot{m}_s ex_s}{\sum \dot{m}_e ex_e} \quad (33)$$

Outra metodologia para a avaliação de eficiência exergética de processos usualmente adotada consiste em definir a eficiência como a razão entre as exergias dos produtos desejados e a exergia dos combustíveis, conforme explicitado na Equação 34 (FELLAOU e BOUNAHMIDI, 2018; LAZZARETTO e TSATSARONIS, 2006; MADLOOL *et al.*, 2012; RENÓ *et al.*, 2013). Nesta abordagem, os produtos

desejados consistem nos produtos principais e subprodutos de interesse no processo, enquanto as correntes de saída indesejadas são consideradas como perdas, visto que estas utilizam uma parte da exergia que poderia ter sido direcionada aos produtos desejados. Já a contribuição dos combustíveis não consiste exclusivamente na exergia fornecida pelos combustíveis empregados no processo. Correntes de entrada que possuem as respectivas exergias consumidas para a ocorrência do processo também são consideradas como combustíveis (LAZZARETTO e TSATSARONIS, 2006). Dessa forma, a equação 34 pode ser escrita também na forma da equação 35 (MADLOOL *et al.*, 2012).

$$\eta_{ex} = \frac{\dot{E}x_P}{\dot{E}x_F} \quad (34)$$

$$\eta_{ex} = \frac{\text{Efeito exergético desejado}}{\text{Exergia utilizada para promover o processo}} = \frac{\dot{E}x_P}{\dot{E}x_F} \quad (35)$$

No presente trabalho, esta segunda abordagem para a avaliação da eficiência exergética foi adaptada também para a eficiência energética, de forma que a eficiência energética pode ser calculada alternativamente pela Equação 36.

$$\eta_{en} = \frac{\dot{E}_P}{\dot{E}_F} = \frac{\text{Efeito energético desejado}}{\text{Energia utilizada para promover o processo}} \quad (36)$$

ÇAMDALI, ERIŞEN e ÇELEN (2004) realizaram a análise exergética de um forno rotativo de clínquer operando em um processo em via seca com pre-calcinação. A eficiência exergética do processo, calculada pela Equação 33, foi avaliada em 64,4%. Contudo, a avaliação exergética foi realizada sem considerar a contribuição da exergia química das correntes envolvidas no processo. Apenas o combustível teve sua exergia química considerada, utilizando uma consideração de que o valor dessa propriedade seria igual à variação da energia de Gibbs envolvida nas reações de combustão.

FARAG (2012) realizou um balanço de exergia de uma unidade de piro-processamento presente em uma indústria localizada no Egito. Neste balanço, foram

consideradas as exergias física e química dos componentes envolvidos no processo. O processo estudado apresentava pré-calcinação e ocorria em via seca. A eficiência exérgica desta unidade foi de 49%. Esta eficiência foi calculada pela forma explicitada na Equação 33.

RENÓ *et al.*, (2013) realizaram a análise exérgica de uma unidade de piro-processamento, na qual a operação ocorre com a prática de co-processamento. Nesta análise, o balanço de exergia foi realizado considerando as contribuições completas das exergias físicas e químicas de cada corrente. Foram avaliadas duas condições operacionais distintas e foi realizado o cálculo da eficiência de cada uma utilizando a Equação 34. Em ambas as condições operacionais, o valor de eficiência obtido foi de aproximadamente 30%.

ATMACA e YUMRUTAS (2014) também realizaram a análise exérgica de um forno rotativo de clínquer operando a seco. Não foi informada a porcentagem de pré-calcinação utilizada no processo. Entretanto, pela composição das correntes, é possível inferir que a farinha entrou no forno completamente pré-calcinada, visto que não há presença de carbonato de cálcio. A avaliação exérgica utilizou uma metodologia similar à adotada por ÇAMDALI, ERIŞEN e ÇELEN (2004). O cálculo da eficiência exérgica do forno estudado utilizando a Equação 33 resultou em um valor de 38,7%.

USTAOGLU, ALPTEKIN e AKAY (2017) realizaram uma avaliação exérgica detalhada de um forno rotativo no clínquer, na qual foi considerada as exergias física e química de cada corrente. Os valores para estes termos de exergia por substância em cada corrente foram explicitados, permitindo observar que a exergia química apresenta um valor relevante em relação à exergia total do sistema. Contudo, essa relação não foi explorada. A eficiência exérgica do forno foi avaliada em 35%, calculada pela Equação 33. Este valor é inferior ao calculado para os demais fornos. Esse comportamento era esperado, visto que o forno estudado operava em via úmida.

FELLAOU e BOUNAHMIDI, (2018) realizaram a análise exérgica de uma planta industrial utilizada para a produção de cimento. O balanço de exergia foi realizado considerando uma contribuição parcial da exergia química, a partir da definição de uma exergia química relacionada às reações químicas presentes no processo, mas negligenciando a exergia química das correntes envolvidas no processo. Os autores classificaram a exergia de saída do sistema em três

contribuições: exergia útil, exergia perdida e exergia destruída. Para FELLAOU e BOUNAHMIDI, (2018), a exergia útil consiste na exergia dos produtos de interesse; a exergia perdida consiste na soma da contribuição da exergia das correntes de saída indesejadas e da exergia relacionada à transferência de calor para um reservatório térmico e a exergia destruída consiste na destruição de exergia relacionada às irreversibilidades do processo. A eficiência exergética do processo foi avaliada pela Equação 35, que representa o quão eficientemente a exergia das correntes de entrada foi direcionada à exergia dos produtos desejados no processo. A partir destas definições, as eficiências exergéticas calculadas para a torre de pré-aquecimento, para o forno rotativo e para o resfriador foram de 17,64%, 63,09% e 48,17%, respectivamente.

Finalmente, assim como na avaliação energética, o cálculo de eficiência exergética do resfriador também pode ser calculado em termos de eficiência de recuperação, a partir da Equação 37. A eficiência exergética de recuperação indica qual a porcentagem da exergia fornecida ao resfriador é recuperada pelo ar secundário e pelo ar terciário e é reutilizada no processo em outros pontos da unidade de piro-processamento (AHAMED et al., 2012).

$$\eta_{ex} = \frac{\dot{E}x_{ar\ secundário} + \dot{E}x_{ar\ terciário}}{\dot{E}x_{ar\ de\ resfriamento} + \dot{E}x_{clínquer\ quente}} \quad (37)$$

3.2.5 Indicadores exergéticos

O indicador mais comum utilizado na avaliação termodinâmica de processos é o cálculo de eficiência, seja energética ou exergética. Contudo, existem outros indicadores termodinâmicos baseados no conceito de exergia que fornecem informações complementares sobre o processo. Um indicador usualmente utilizado é o denominado potencial de melhoria, descrito pela Equação 38. Este potencial é normalmente avaliado na forma de uma taxa e indica qual é o valor máximo adicional da exergia fornecida ao processo que poderia ser utilizada, em uma medida realista, considerando a destruição de exergia. Na teoria, a quantidade máxima a mais de

exergia que poderia ser utilizada é a diferença entre as taxas exergéticas de entrada e saída do processo. Este indicador pode ser utilizado para a comparação entre processos com diferentes escalas (DARVISHI, 2017; FELLAOU e BOUNAHMIDI, 2017; FRAGA et al., 2018; ZISOPOULOS et al., 2017).

$$IP = (1 - \eta_{ex})(\dot{E}x_e - \dot{E}x_s) \quad (38)$$

Um indicador menos usual, mas que pode apresentar contribuição relevante para o presente trabalho, é o indicador de desempenho renovável (IDR), representado pela Equação 39. Por meio deste indicador é possível avaliar simultaneamente o quão bem ocorre o uso da exergia no processo e o quão favorável ao meio ambiente é o mesmo. Tal indicador é constituído por uma expressão que considera tanto a destruição de exergia do processo como a exergia referente às emissões do processo ($\dot{E}x_{emissões}$). Estes termos atuam reduzindo o valor do indicador, pois consistem em efeitos indesejados.

Há um outro termo que também penaliza o indicador relacionado às emissões, denominado exergia de desativação ($\dot{E}x_{desativação}$). Este está relacionado a emissões que não podem ser liberadas na atmosfera nas condições em que se apresentam no ponto avaliado do processo, sendo que o valor deste termo corresponde justamente à exergia que seria utilizada para tratamento dessas emissões até uma condição na qual poderiam ser descartadas na atmosfera em segurança. Além disso, o indicador realiza uma distinção entre os combustíveis renováveis e não-renováveis, de forma que, enquanto a utilização daqueles não afetam o valor do indicador, a utilização destes penalizam o indicador.

O termo $\dot{E}x_{não-renováveis}$ na Equação 39 corresponde à taxa de exergia no processo referente aos combustíveis não-renováveis empregados. O indicador considera o conceito de eficiência exergética que avalia o processo em termos de produto e combustível. Sendo assim, o numerador da expressão consiste na exergia dos produtos desejados no processo (VELÁSQUEZ et al., 2013; ZISOPOULOS et al., 2017).

$$IDR = \frac{\dot{E}x_p}{\dot{E}x_{não-renováveis} + \dot{E}x_{desativação} + \dot{E}x_{emissões} + \dot{E}x_d} \quad (39)$$

Outros diversos indicadores exergéticos podem ser utilizados como suporte para a avaliação exergética de determinado processo. É possível encontrar parte considerável de tais indicadores reunidos no estudo realizado por ZISOPOULOS et al., (2017).

3.2.6 Otimização

A otimização de um processo pode ser realizada considerando as informações obtidas por uma análise termodinâmica. A partir da modelagem termodinâmica de um sistema, é possível se estudar diferentes cenários para determinado processo e identificar aquele que resulta no melhor valor para determinado parâmetro termodinâmico que se deseja otimizar. Na literatura é possível encontrar trabalhos que otimizam partes do processo de produção do cimento utilizando a termodinâmica como suporte (AHAMED et al., 2012; FELLAOU et al., 2018; SHAO, CUI e CHENG, 2016; ZHANG et al., 2019).

AHAMED et al., (2012) e SHAO, CUI e CHENG, (2016) realizaram a otimização de resfriadores de grelha utilizados para o resfriamento do clínquer.

AHAMED et al., (2012) utilizaram os valores de eficiência energética, de eficiência exergética e das eficiências de recuperação para a otimização do resfriador. Essa otimização foi realizada a partir do ajuste de alguns parâmetros do equipamento, como a vazão mássica do ar de resfriamento, a temperatura do ar de resfriamento, a vazão mássica do clínquer e a velocidade das grelhas no equipamento.

SHAO, CUI e CHENG, (2016) realizaram uma otimização multiobjetivo com o intuito de minimizar simultaneamente os parâmetros: número de geração de entropia modificada relacionada à transferência de calor e número de geração de entropia modificada relacionada à queda de pressão. As variáveis modificadas na otimização foram a velocidade superficial do ar nas câmaras e a espessura da camada de clínquer sobre as grelhas em três regiões distintas. Foi construída uma Frente de Pareto a partir do conjunto de soluções ótimas obtidas pela otimização multiobjetivo.

FELLAOU et al., (2018) realizaram uma modelagem estatística e otimização de um calcinador utilizado em um processo de produção de cimento a fim de melhorar a eficiência de combustão no equipamento. A motivação para o trabalho desenvolvido

está relacionada aos relatos da literatura que constata as altas irreversibilidades na pré-calцинаção realizada neste equipamento. A otimização empregada buscou reduzir a quantidade de carbono oriundo do combustível que deixa o processo sem ter entrado em combustão e, portanto, sem ter fornecido energia ao sistema.

ZHANG et al., (2019) desenvolveram um estudo no qual um dos objetivos consistiu em otimizar a proporção entre os componentes do clínquer com o intuito de reduzir o consumo de energia pela planta de cimento. A proporção entre os componentes do clínquer foi modificada com base em alguns parâmetros de qualidade deste material, como o fator de saturação de calcário, o módulo de sílica e o módulo de alumínio. Além disso, o estudo propôs também a inserção de um ciclo de geração de vapor a partir da recuperação da energia perdida no processo de produção do cimento. Esta proposta consiste em uma prática usual. Há presença na literatura inclusive de trabalhos com objetivo de otimizar o funcionamento desses ciclos implantados em plantas utilizadas para a produção de cimento a partir de análises termodinâmicas (HAN et al., 2018; SANAYE *et al.*, 2020).

Em determinados processos, é possível que ocorra um interesse na otimização de duas funções objetivo simultaneamente. Uma otimização com esta característica é denominada otimização multiobjetivo. Como consequência da prioridade concedida a cada função objetivo avaliada na otimização multiobjetivo, é possível a obtenção de soluções distintas. As diferentes soluções podem ser obtidas pela Equação 40, que permitem a construção da frente de Pareto (COSTA; LAGE; BISCAIA, 2003).

$$F(x) = \varepsilon f_1(x) + (1 - \varepsilon) f_2(x) \quad (40)$$

em que x é o vetor com as variáveis de otimização, $f_1(x)$ é o resultado da função objetivo 1, $f_2(x)$ é o resultado da função objetivo 2, ε é um parâmetro utilizado para priorizar em maior ou menor grau uma das funções objetivos e $F(x)$ é o resultado da função multiobjetivo.

4. DESCRIÇÃO DO SISTEMA EM ESTUDO

A unidade de piro-processamento do sistema real estudado no presente trabalho é constituída por: uma torre de ciclones com quatro estágios, um calcinador, um forno rotativo e um resfriador de grelhas. As dimensões do forno rotativo são 4,1 metros de diâmetro e 62 metros de comprimento.

O processo estudado no presente trabalho tem como base uma meta de produção de clínquer, relacionada à respectiva vazão mássica e composição, explicitada na Tabela 1. Almeja-se que, para quaisquer condições operacionais empregadas, o clínquer obtido tenha essas características.

Tabela 1 - Meta para a produção de clínquer

Componente	Fração mássica (kg/kg)	Vazão mássica (kg/h)
C3S	0,692	59475
C2S	0,085	7290
C3A	0,091	7829
C4AF	0,103	8887
Na ₂ O	0,002	137
SO ₃	0,006	503
K ₂ O	0,008	662
Outros	0,013	1117
Total	1	85900

Neste processo, o uso de co-processamento ocorre apenas para a substituição de combustível convencional por combustíveis alternativos. O combustível convencional consiste em uma mistura de coque e carvão. Os combustíveis alternativos empregados são: pneu picado, que consiste em um conjunto de pedaços de pneu picado de diversas origens e *blend*, que consiste em uma mistura de resíduos industriais diversos. As composições de cada combustível empregado no processo podem ser vistas na Tabela 2. Neste sistema é possível considerar que as cinzas dos combustíveis queimados se incorporam completamente na farinha que deixa o calcinador e no clínquer que deixa o forno rotativo. Os valores de poder calorífico inferior dos combustíveis (PCI), bem como a variação de entalpia padrão das reações químicas presentes no processo estão expostos na Tabela 3.

Tabela 2 - Composição dos combustíveis utilizados no processo (Fração Mássica, em kg/kg)

	Coque	Carvão	Pneu picado	<i>Blend</i>
C	0,8826	0,7250	0,7050	0,4500
O	0,0109	0,1190	0,0100	0,0860
N	0,0168	0,0150	0,0033	0,0200
H	0,0304	0,0450	0,0700	0,0600
S	0,0355	0,0011	0,0070	0,0041
P ₂ O ₅	0,0021	0,0078	0,0177	0,1060
Na ₂ O	0,0000	0,0006	0,0045	0,0033
K ₂ O	0,0000	0,0021	0,0006	0,0031
CaO	0,0004	0,0141	0,0069	0,0552
Fe ₂ O ₃	0,0003	0,0135	0,0811	0,0314
Al ₂ O ₃	0,0001	0,0129	0,0022	0,0329
SiO ₂	0,0009	0,0239	0,0693	0,0502
H ₂ O	0,0200	0,0200	0,0224	0,0978

Tabela 3 - Variação de entalpia das reações e poder calorífico inferior dos combustíveis.

	Valor	Unidade
Formação do C3S (Equação 5)	13390	(J/mol)
Formação do C2S (Equação 2)	-126460	(J/mol)
Formação do C3A (Equação 3)	8580	(J/mol)
Formação do C4AF (Equação 4)	-35140	(J/mol)
Calcinação (Equação 1)	178310	(J/mol)
PCI do coque	34434127	(J/kg)
PCI do carvão	26412762	(J/kg)
PCI do pneu picado	33121775	(J/kg)
PCI do <i>blend</i>	16059267	(J/kg)

Além da meta definida para a produção de clínquer, algumas condições operacionais do processo também devem ser mantidas fixas, referentes ao consumo de ar do processo. O processo opera com excesso de ar, conforme o usual em operações industriais. Para o forno, este excesso de ar é definido de forma que 5% da vazão mássica dos gases de exaustão do forno seja composta por oxigênio. Para o pré-calcinador, o excesso de ar é definido de forma que 3,2% da vazão mássica dos gases de exaustão do calcinador seja composta por oxigênio.

Há ainda uma última definição de que o SO_3 presente na farinha quente deve apresentar uma fração mássica de 0,0118. Para todas as simulações, foi considerado que as paredes externas do forno rotativo apresentam uma temperatura média de 168°C . As demais variáveis possuem certa flexibilidade, explorada neste trabalho para as simulações das diferentes condições operacionais possíveis e na determinação de um ponto ótimo de operação.

5. METODOLOGIA

5.1 CONSIDERAÇÕES E DADOS TERMODINÂMICOS

A metodologia empregada neste trabalho considera informações que descrevem a rotina do processo de produção de clínquer, como temperatura, pressão e composição das correntes envolvidas. As simulações são desenvolvidas mantendo-se fixas as metas definidas para a produção de clínquer, bem como as condições operacionais usuais.

O caminho para alcançar o objetivo deste trabalho está dividido em 4 etapas, que se diferenciam pelos volumes de controle estudados e os dados utilizados, conforme é possível observar no esquema ilustrado pela Figura 5.

Para a segunda etapa, foi utilizado um primeiro conjunto de dados reais relacionado às temperaturas das correntes para o forno rotativo e se utilizou a meta de produção de clínquer citada no capítulo 4. Para a terceira etapa, foi utilizado um conjunto de dados operacionais reais para validação de um modelo proposto e um segundo conjunto de dados reais relacionados às temperaturas das correntes do processo. Para a quarta etapa, utilizou-se também o segundo conjunto de dados de temperatura e a meta de produção citada no capítulo 4.

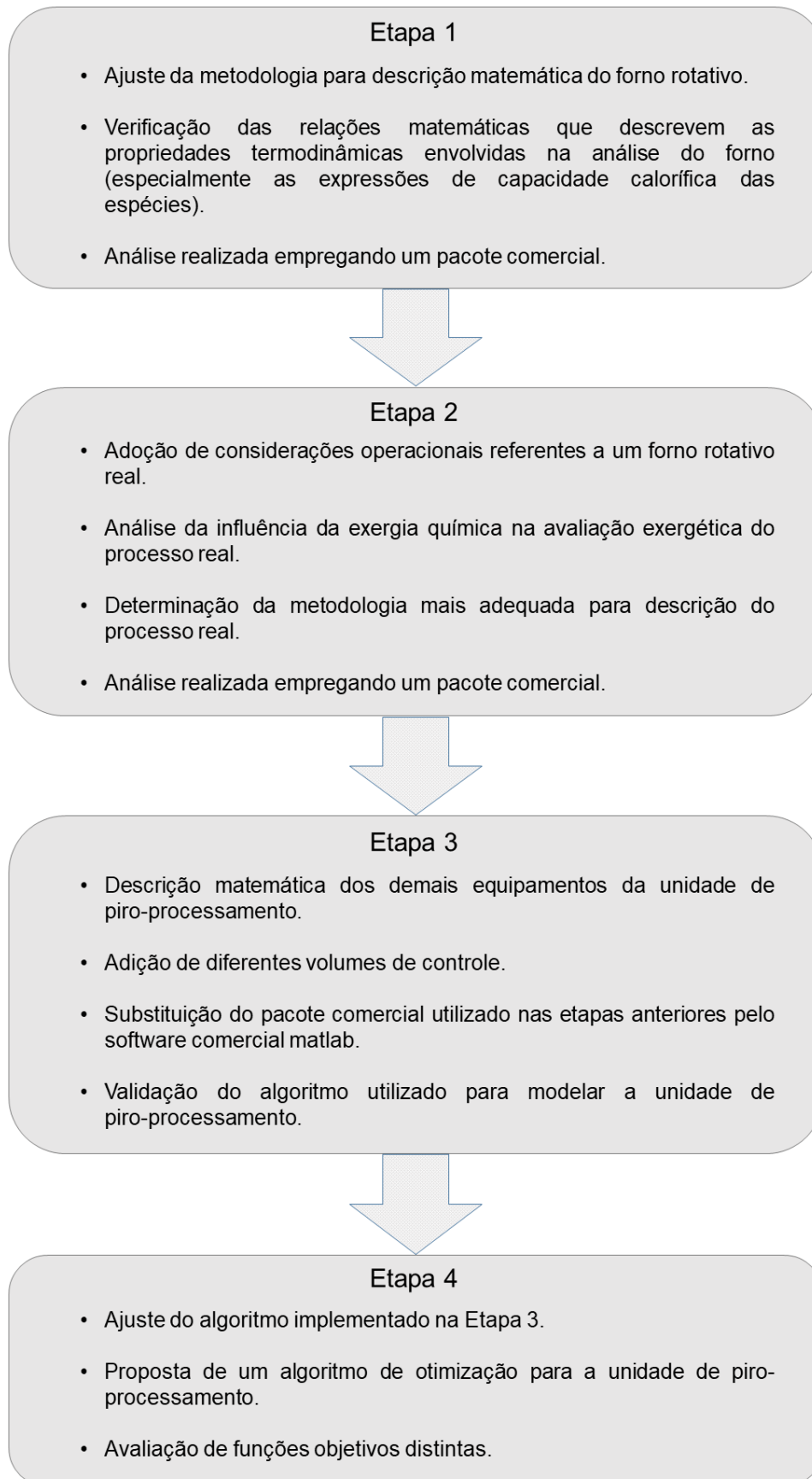


Figura 5 – Esquema sintetizado da metodologia

Em todas as etapas, são válidas as seguintes considerações para o processo:

- regime permanente;
- energias e exergias cinética e potencial desprezíveis;
- taxas de trabalho elétrico e demais trabalhos desprezíveis;
- volumes de controle com fronteiras fixas;
- o ar que entra no sistema devido aos pontos de vazamento na estrutura dos equipamentos, denominado ar falso, pode ser negligenciado na operação do forno rotativo; e
- todas as correntes estão à pressão atmosférica.

Dessa forma, aplicando-se essas considerações às Equações 9 e 19 descritas previamente, é possível descrever os balanços para cada volume de controle pelas Equações 41 e 42.

$$0 = \sum_{e=1}^p \dot{m}_e h_e - \sum_{s=1}^q \dot{m}_s h_s + \dot{Q}_0 + \sum_{i=1}^N \dot{Q}_i \quad (41)$$

$$\sum_{e=1}^p \dot{m}_e ex_e - \sum_{s=1}^q \dot{m}_s ex_s + \sum \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) \dot{Q}_j = \dot{E}x_d \quad (42)$$

Os valores das propriedades termodinâmicas envolvidas nas análises energética e exérgica estão apresentados nas Tabelas 4 e 5. Esses valores não são rotineiramente explicitados nos textos técnicos e acadêmicos consultados pelo autor. Dessa forma, tais informações foram obtidas por meio de um trabalho exaustivo de pesquisa em diferentes fontes publicadas em literatura aberta. A Tabela 4 contém os valores dos parâmetros referentes às expressões de calor específico sob pressão constante em função da temperatura para cada substância, enquanto na Tabela 5 são apresentados os valores padrões da entalpia de formação, da energia livre de Gibbs de formação e da exérgia química para cada substância.

Tabela 4 - Parâmetros referentes às expressões de calor específico sob pressão constante em função da temperatura para cada substância envolvida no processo.

Substance	α	β	σ	δ	ε	T (K)
CaO ^{1,a}	49,95403	4,887916	-0,352056	0,046187	-0,825097	298-3200
SiO ₂ ^{1,a}	72,77482	1,293543	-0,004360	0,000798	-4,140645	298-1996
Fe ₂ O ₃ ^{1,a}	93,43834	108,3577	-50,86447	25,58683	-1,611330	298-950
	150,624	-	-	-	-	950-1050
	110,9362	32,04714	-9,192333	0,901506	5,433677	1050-2500
Al ₂ O ₃ ^{1,a}	102,429	38,7498	-15,91090	2,628181	-3,007551	298-2327
Na ₂ O ^{1,a}	25,5754	177,71	-166,3350	57,6116	0,338149	298-1023
	-125,7730	302,074	-140,6420	21,324	38,2831	1023-1243
SO ₃ ^{1,a}	24,02503	119,4607	-94,38686	26,96237	-0,117517	298-1200
CaCO ₃ ^{2,b}	12,572	2,637x10 ⁻³	-3,120x10 ⁵	-	-	298-1200
K ₂ O ^{1,a}	245,0104	-567,0492	778,7219	-346,2641	-4,653361	298-700
	72,55098	41,39097	-0,728497	0,218564	0,066026	700-2000
P ₂ O ₅ ^{3,c}	-21,643407	0,3362284	-3,516373x10 ⁶	1,126290x10 ⁻⁴	2,2900402x10 ⁴	298-1000
	225,000000	-	-	-	-	> 1000
C ^{2,b}	1,771	0,771x10 ⁻³	-0,867x10 ⁵	-	-	298-2000
S ^{1,a}	21,21978	3,865858	22,27461	-10,31908	-0,122518	298-388,36
N ₂ ^{1,a}	28,98641	1,853978	-9,647459	16,63537	0,000117	100-500
	19,50583	19,88705	-8,598535	1,369784	0,527601	500-2000
H ₂ ^{1,b}	33,066178	-11,363417	11,432816	-2,772874	-0,158558	298-1000
O ₂ ^{1,a}	31,32234	-20,23531	57,86644	-36,50624	-0,007374	100-700
	30,03235	8,772972	-3,988133	0,788313	-0,741599	700-2000
H ₂ O ^{2,a}	3,47	1,450x10 ⁻³	0,121x10 ⁵	-	-	298-2000
CO ₂ ^{1,a}	24,99735	55,18696	-33,69137	7,948387	-0,136638	298-1200
	58,16639	2,720074	-0,492289	0,038844	-6,447293	1200-6000
SO ₂ ^{1,a}	21,43049	74,35094	-57,75217	16,35534	0,086731	298-1200
	57,48188	1,009328	-0,076290	0,005174	-4,045401	1200-6000
C3S ^{4,d-e}	209	0,036	-4,25x10 ⁶	-	-	-
C2S ^{4,d-e}	152	0,037	-3,03x10 ⁶	-	-	-
C3A ^{4,d-e}	261	0,019	-5,06x10 ⁶	-	-	-
C4AF ^{4,d-e}	374	0,073	-	-	-	-

$$1) c_p(T) = \alpha + \beta \left(\frac{T}{1000}\right) + \sigma \left(\frac{T}{1000}\right)^2 + \delta \left(\frac{T}{1000}\right)^3 + \varepsilon \left(\frac{T}{1000}\right)^{-2}$$

$$2) c_p(T) = R(\alpha + \beta T + \sigma T^{-2})$$

$$3) c_p(T) = \alpha + \beta T + \sigma T^{-2} + \delta T^2 + \varepsilon T^{-1}$$

$$4) c_p(T) = \alpha + \beta T + \sigma T^{-2} + \delta T^{-0,5}$$

a) National Institute of Standard Technology (NIST).

b) SMITH, VAN NESS E ABOOT (2007).

c) JUNG e HUDON (2012).

d) MATSCHEI, LOTHENBACH e GLASSER (2007).

e) LOTHENBACH et al. (2019).

Tabela 5 - Valores padrões para a entalpia de formação, energia livre de Gibbs de formação e exergia química para os compostos envolvidos no processo.

Substance	h_f° (J/mol)	g_f^0 (J/mol)	ex_{ch}° (J/mol)
CaO	-635090 ^a	-1128500 ^b	129880 ^b
SiO ₂	-905490 ^a	-856444 ^b	1780 ^b
Fe ₂ O ₃	-825500 ^a	-742294 ^b	15550 ^b
Al ₂ O ₃	-1675690 ^a	-1582271 ^b	4450 ^b
Na ₂ O	-417980 ^a	-379090 ^b	296320 ^b
SO ₃	-395770 ^a	-371017 ^b	242000 ^b
CaCO ₃ **	-1207000 ^c	-1128500 ^b	19120 ^b
K ₂ O	-363170 ^a	-322766 ^b	412540 ^b
P ₂ O ₅	-1504970 ^d	-1355675 ^b	377120 ^b
C	0	0	410270 ^e
S	0	0	609300 ^e
N ₂	0	0	670 ^e
H ₂	0	0	236120 ^e
O ₂	0	0	3920 ^e
H ₂ O	-285830 ^a	-237200 ^c	9490 ^f
CO ₂	-393520 ^a	-394380 ^e	19870 ^g
SO ₂	-296840 ^a	-300194 ^h	310930 ^g
C3S	-2931000 ^{c,i}	-2784300 ^{c,i}	273951 [*]
C2S	-2308000 ^{c,i}	-2193200 ^{c,i}	132052 [*]
C3A	-3561000 ^{c,i}	-3382300 ^{c,i}	412768 [*]
C4AF	-5080000 ^{c,i}	-4786500 ^{c,i}	488781 [*]

* Calculado usando a Equação 30.

** Calcita.

*** A exergia química dos combustíveis é calculada para cada condição pela Equação 31.

a) National Institute of Standard Technology (NIST).

b) SONG et al. (2012).

c) MATSCHEI, LOTHENBACH e GLASSER (2007).

d) JUNG e HUDON (2012).

e) RIVERO e GARFIAS (2006).

f) SZARGUT (1989).

g) QIAN et al. (2017).

h) SMITH, VAN NESS E ABOOT (2007).

i) LOTHENBACH et al. (2019).

As etapas do trabalho previamente citadas são descritas a seguir:

5.2 ETAPA 1 – APLICAÇÃO DA ANÁLISE EXERGÉTICA E VALIDAÇÃO DOS DADOS TERMODINÂMICOS.

A fim de se obter familiaridade com o emprego da análise exergética, a primeira etapa consiste em realizar uma análise exergética utilizando a metodologia e os dados de operação do forno rotativo analisado por ÇAMDALI, ERIŞEN e ÇELEN (2004), sendo que estes estão apresentados na Tabela 6. Essa análise tem também como objetivo validar os dados de calor específico em função da temperatura utilizados neste trabalho, visto que tais dados não foram disponibilizados por ÇAMDALI, ERIŞEN e ÇELEN (2004). Para a realização desta etapa foi utilizado um programa comercial.

Tabela 6 - Condições operacionais do forno rotativo estudado por ÇAMDALI, ERIŞEN e ÇELEN (2004)

Vazão de entrada		Vazão de saída	
<i>Farinha (1065K)</i>	(kg/h)	<i>Clínquer (1423 K)</i>	(kg/h)
CaO	68948,80	C ₃ S	57111,30
CO ₂	20467,70	C ₂ S	13438,50
SiO ₂	18924,80	C ₃ A	9104,70
Al ₂ O ₃	5520,70	C ₄ AF	10955,40
Fe ₂ O ₃	3676,50	MgO	1357,80
MgO	1735,80	SO ₃	232,50
K ₂ O	843,80	K ₂ O	660,30
SO ₃	241,10	Na ₂ O	139,50
Na ₂ O	180,80	Total	93000,00
Total	120540,00	<i>Poeira (1320 K)</i>	(kg/h)
<i>Carvão (318 K)</i>	(kg/h)	CaO	7427,79
C	5668,25	SiO ₂	40,30
S	389,50	Al ₂ O ₃	83,75
N	164,00	Fe ₂ O ₃	291,79
H	451,00	MgO	410,80
O	461,25	SO ₃	78,30
H ₂ O	1610,27	K ₂ O	204,00
CaO	38,95	Na ₂ O	41,30
SiO ₂	831,28	Total	8578,03
Al ₂ O ₃	297,25	<i>Gases de chaminé (1373 K)</i>	(kg/h)
Fe ₂ O ₃	215,25	CO ₂	40693,43
MgO	32,80	CO	355,00
K ₂ O	20,50	SO ₂	779,00
SO ₃	69,70	H ₂ O	5669,30
Total	10250,00	O ₂	38206,02
<i>Ar (1373 e 298 K)</i>	(kg/h)	N ₂	186558,22
O ₂	56654,78	Total	272260,97
N ₂	186394,22		
Total	243049,00		
Somatório	373839,00	Somatório	373839,00

5.3 ETAPA 2 – ANÁLISE EXERGÉTICA DE UM FORNO ROTATIVO REAL, DETERMINAÇÃO DA TÉCNICA MAIS ADEQUADA DE AVALIAÇÃO EXERGÉTICA E ESTUDO DO IMPACTO DA PRÉ-CALCINAÇÃO.

Na segunda etapa, a proposta é também realizar a análise exergética apenas do forno rotativo, mas utilizando os dados da planta estudada no presente trabalho. Para a análise energética, foi empregada a metodologia adotada com maior frequência na literatura, na qual a energia carregada por cada corrente é contabilizada pela diferença de entalpia entre a condição no processo e a condição de referência. Ou seja, a energia que cada corrente leva para o sistema ou retira dele corresponde ao termo da integral apresentado na Equação 10.

Já para a análise exergética, foram avaliadas duas metodologias, a fim de se verificar qual é a técnica mais adequada para estudo do forno. A primeira metodologia utilizada para o desenvolvimento do balanço de exergia consiste em adaptar a técnica utilizada por USTAOGLU, ALPTEKIN e AKAY (2017). Nessa técnica, as exergias químicas de toda as correntes são contabilizadas no balanço de exergia, não apenas a exergia química do combustível, como foi feito por ÇAMDALI, ERIŞEN e ÇELEN (2004). Já a segunda metodologia utilizada foi justamente essa adotada por ÇAMDALI, ERIŞEN e ÇELEN (2004). O intuito de avaliar essas duas formas de análise exergética é verificar se o impacto da exergia química na avaliação exergética do processo é relevante, visto que as correntes envolvidas apresentam temperaturas consideravelmente elevadas. O resultado obtido será um direcionamento para a definição de qual deve ser a metodologia empregada para a análise exergética da Etapa 3, em que toda a unidade de piro-processamento será avaliada.

Para a segunda etapa, além das informações da meta de produção mencionadas no capítulo 4 do presente trabalho, algumas informações adicionais de uma operação real do ano de 2017 foram utilizadas. Nesta operação, a porcentagem de pré-calcinação era de 83% e a fração em massa do ar secundário no ar que entra no forno igual a 0,8718. Além disso, esta operação tinha como meta manter um consumo térmico de 3684 MJ por tonelada de clínquer, sendo que 55% deste consumo deveria ocorrer no forno rotativo.

A análise exergética do forno rotativo real requer as informações de vazão e composição das correntes que entram e saem do equipamento. Como é possível

observar nos dados apresentados previamente, no capítulo 4, algumas correntes não tiveram as respectivas composições e vazões explicitadas. Contudo, a partir dos dados já apresentados e das considerações de processo reportadas por profissionais da indústria, esses valores ausentes podem ser obtidos a partir do balanço de massa do forno.

Com base na fração do consumo térmico que ocorre no forno rotativo (meta definida para o processo) e no PCI do combustível convencional, determina-se a massa de combustível utilizada no forno. Considerando as condições de excesso de ar e que ocorre combustão completa, é possível calcular a vazão de ar que deve entrar no forno. A partir da consideração de que as cinzas do combustível se incorporam no clínquer e da porcentagem de pré-calcinação do processo, é possível calcular a vazão e a composição da farinha pré-aquecida que entra no forno. É importante ressaltar que esses valores de composição e vazão da farinha pré-aquecida não são usualmente medidos pela indústria. Finalmente, com base nas reações de combustão, na entrada de ar e na porcentagem de pré-calcinação, determina-se a vazão e a composição dos gases de exaustão do forno.

Esta etapa também tem como objetivo realizar uma simulação que permita explorar o efeito da reação de pré-calcinação nas análises energética e exergetica. Neste estudo são avaliadas as condições do processo para uma faixa de 75% de pré-calcinação a 95% de pré-calcinação. Essa faixa é baseada em informações reportadas pelos profissionais da indústria, que consideram este intervalo como os limites adequados para a operação. A mudança na porcentagem de pré-calcinação impacta o balanço de massa do forno. Assim, é necessário realizar um ajuste no balanço de massa para simular essas diferentes condições operacionais.

A simulação tem como ponto de partida a condição operacional reportada no presente trabalho, em que a farinha quente já está 83% calcinada. O ajuste do balanço de massa para cada condição desta simulação é realizado a partir do valor de poder calorífico inferior do combustível e da variação de entalpia referente à reação de calcinação. Assim, para operações com porcentagem de pré-calcinação inferior a 83%, é requerida uma maior quantidade de energia para completar a calcinação da farinha que a quantidade requerida para as condições do ponto de partida. Dessa forma, deve ser realizado um acréscimo na massa de combustível de forma a suprir exatamente o valor dessa demanda energética adicional. Para condições de operação

com porcentagem de pré-calcinação superiores a 83%, é válido o raciocínio inverso. Assim, há uma mudança no consumo térmico do forno rotativo para cada condição operacional distinta, corrigido pela alteração na vazão de combustível empregada. Essa metodologia permite que no estudo da pré-calcinação predominem apenas os efeitos relacionados à mudança de composição.

Deve-se ainda recordar que no processo considera-se que as cinzas do combustível se incorporam no clínquer. Assim, visto que a vazão mássica e a composição do clínquer não se alteram neste estudo, uma vez que correspondem à meta de produção, a mudança na massa de combustível acarreta uma alteração nas vazões mássicas das substâncias presentes na farinha quente que entra no forno, já que o balanço de massa referente às substâncias presentes nas cinzas deve ser respeitado. Além disso, a vazão de combustível afeta também a entrada de ar necessária para realização do processo, o que altera por consequência as características dos gases de combustão que deixam o forno. Com o intuito de facilitar a reprodução dos ajustes realizados no balanço de massa, será apresentada uma tabela nos resultados contendo as vazões mássicas das correntes para uma operação com 75% de pré-calcinação.

Para a realização das análises energética e exergética também são necessárias as temperaturas de cada corrente envolvida. No processo real, essas temperaturas são controladas. Os valores das respectivas temperaturas para cada corrente do forno rotativo estão apresentados no esquema ilustrado pela Figura 6. Estes valores são baseados nos valores reportados para a operação real do ano de 2017, mencionada previamente.

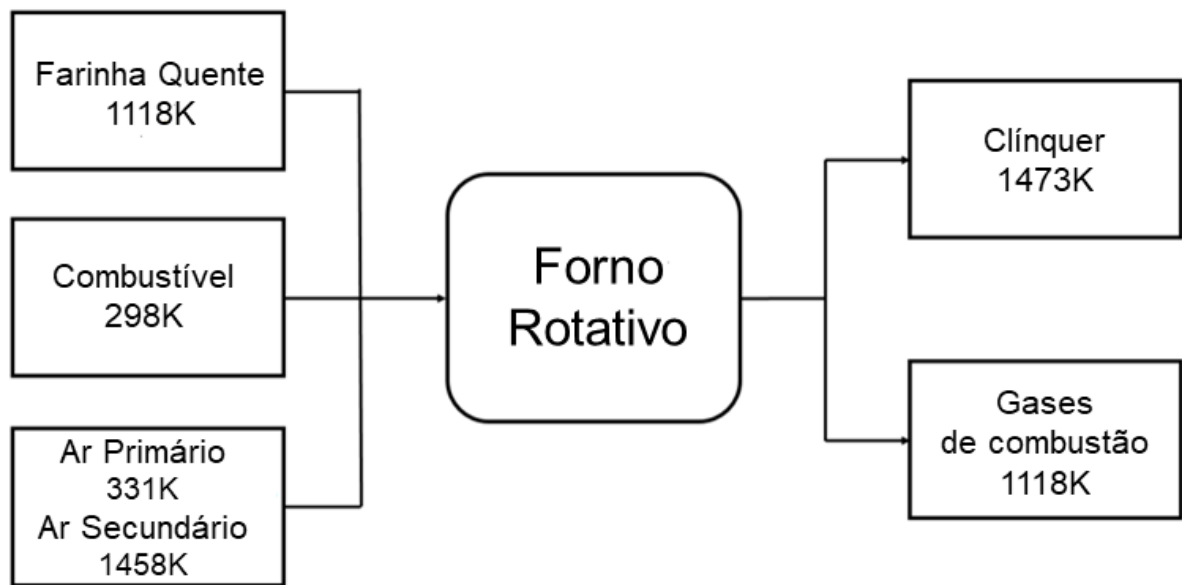


Figura 6 - Correntes que passam pelo forno rotativo e as respectivas temperaturas.

A metodologia adotada nesta segunda etapa é desenvolvida utilizando o mesmo programa computacional empregado na primeira etapa e está ilustrada na Figura 7. As eficiências energética e exergética dos diferentes cenários simulados foram calculadas considerando as duas metodologias citadas previamente para o cálculo de eficiência. Contudo, é importante ressaltar que a condição de maior eficiência nesta simulação do forno não necessariamente representa a condição de maior eficiência para a unidade de piro-processamento completa, uma vez que as alterações no forno causam alterações consequentes na etapa de pré-calcinação.

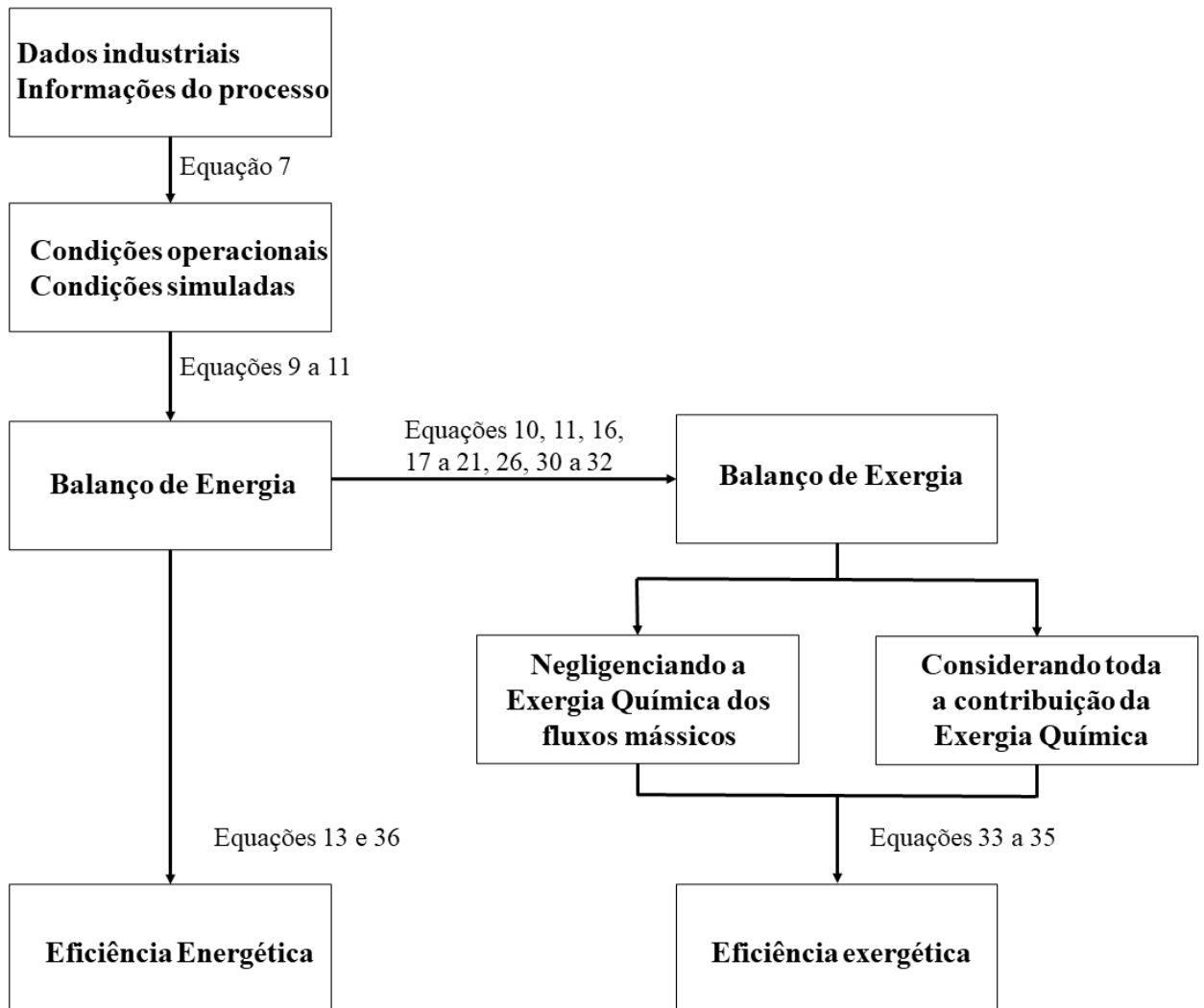


Figura 7 - Diagrama esquemático da Etapa 2.

5.4 ETAPA 3 – ANÁLISE EXERGÉTICA DA UNIDADE DE PIRO-PROCESSAMENTO EM ESTUDO.

A partir desta etapa, o programa computacional empregado nas etapas anteriores será substituído pelo software comercial Matlab para a escrita dos códigos. A terceira etapa deste trabalho consiste em criar um programa computacional capaz de simular toda a unidade de piro-processamento para as diferentes condições de uso de co-processamento e diferentes porcentagens de pré-calcinação empregadas no processo. Para isso, é necessário saber como essas alterações afetam o balanço de massa do processo. Em um trabalho de conclusão de curso desenvolvido no curso

Engenharia Química da Universidade Federal de Minas Gerais, no qual o autor participou, foi proposta uma metodologia para simular como ocorrem tais alterações no balanço de massa (SILVA *et al.*, 2017). A metodologia consiste na definição de quatro volumes de controle para a unidade estudada. Considerando que a torre de ciclones deste processo é constituída de quatro estágios, é possível definir esses volumes de controle da seguinte forma:

- Volume de controle I: volume de controle global.
- Volume de controle II: calcinador e quarto estágio da torre de ciclones.
- Volume de controle III: forno rotativo.
- Volume de controle IV: três primeiros estágios da torre de ciclones.

A divisão entre os 4 volumes de controle está ilustrada na Figura 8. A partir dessa divisão e das informações reportadas pela indústria, torna-se possível descrever a variação no balanço de massa do processo para as diferentes condições de co-processamento e pré-calcinação. Nessa divisão, o resfriador não está incluso. Isso ocorre porque, para qualquer condição operacional, as vazões mássicas das correntes que passam pelo resfriador são constantes, visto que o clínquer é mantido constante para qualquer condição avaliada. Além disso, as informações referentes às vazões mássicas nos demais equipamentos da unidade de piro-processamento não necessitam diretamente das informações relacionadas ao resfriador. Por outro lado, as vazões mássicas das correntes que passam pelo resfriador impactam na avaliação exergética do sistema e, portanto, devem ser consideradas em tal avaliação.

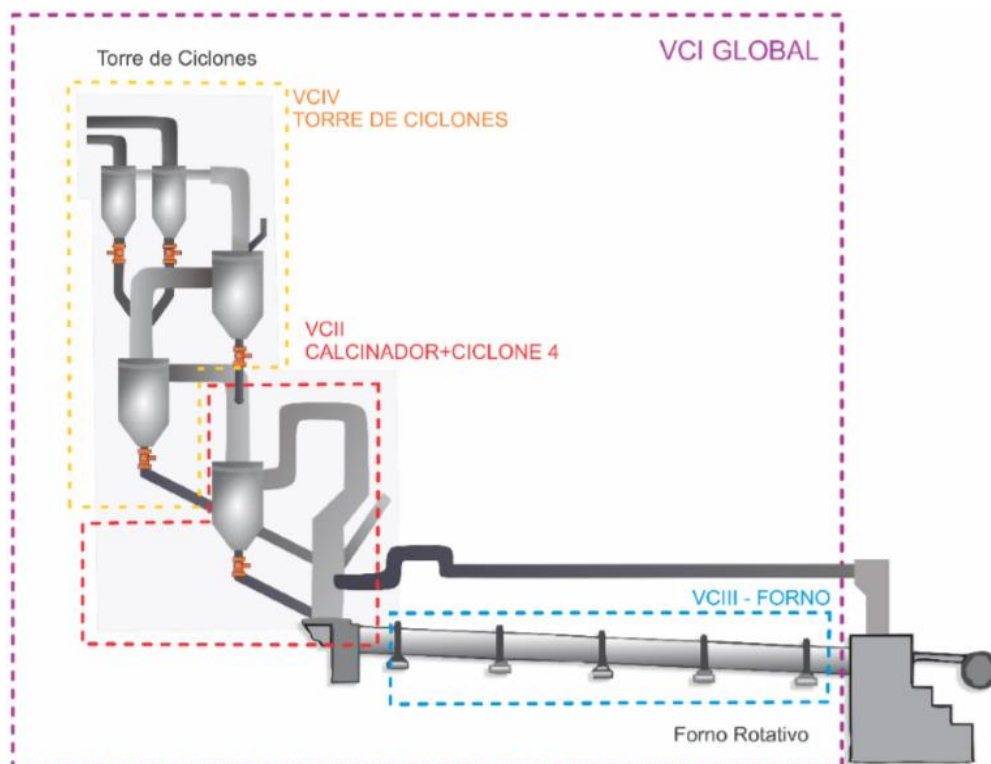


Figura 8 - Volumes de controle utilizados para a simulação (SILVA et al., 2017)

As correntes envolvidas em cada volume de controle estão expostas nas Figuras 9, 10, 11 e 12, que representam os volumes de controle I, II, III e IV, respectivamente.

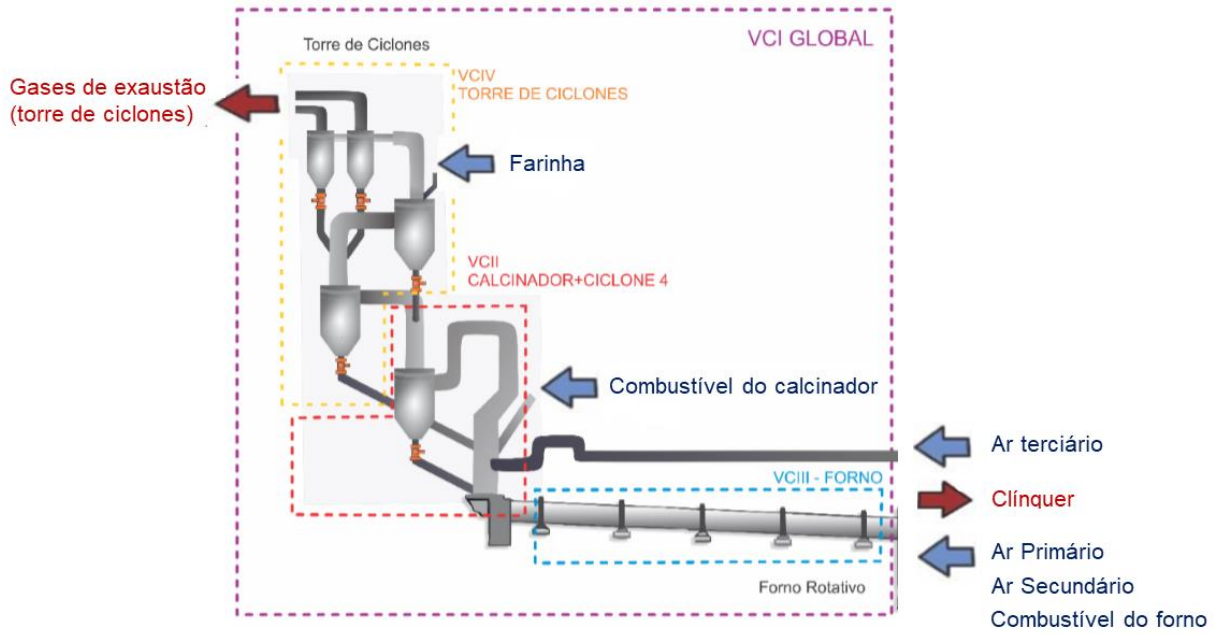


Figura 9 - Descrição das correntes referentes ao Volume de Controle I (Adaptado de SILVA et al., 2017).

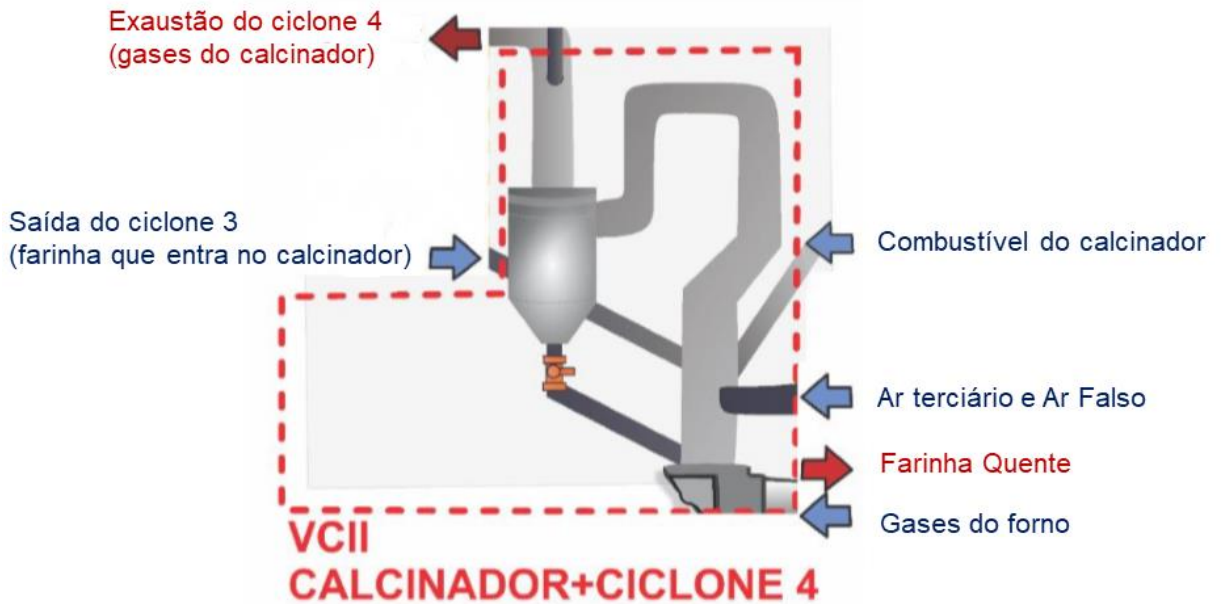


Figura 10 - Descrição das correntes referentes ao Volume de Controle II (Adaptado de SILVA et al., 2017).

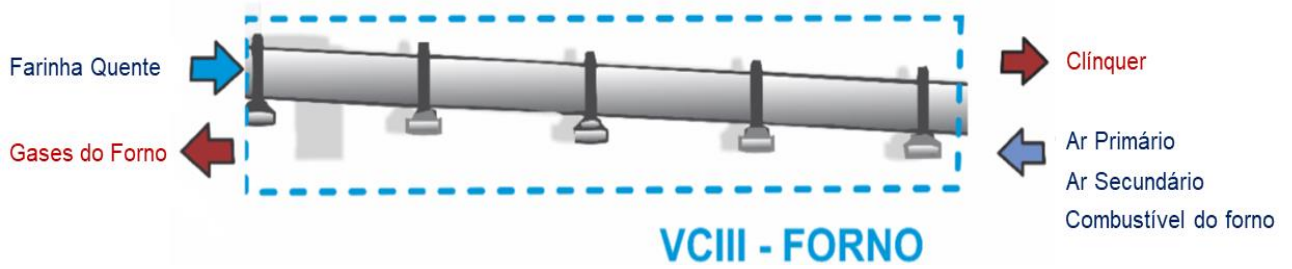


Figura 11 - Descrição das correntes referentes ao Volume de Controle III (Adaptado de SILVA et al., 2017).

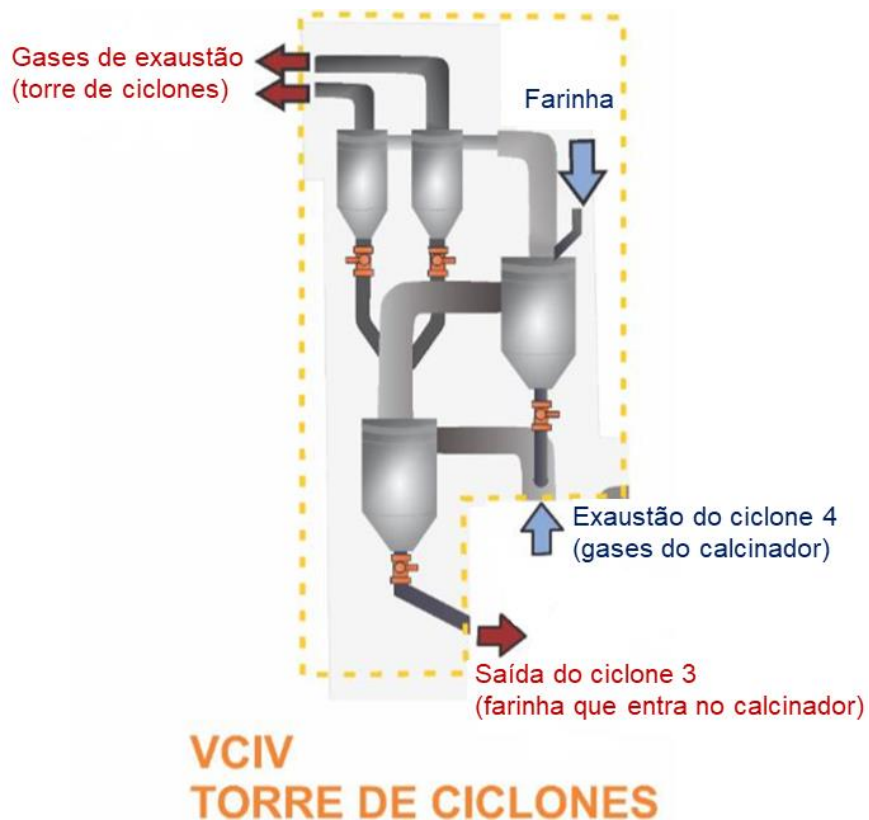


Figura 12 - Descrição das correntes referentes ao Volume de Controle IV (Adaptado de SILVA et al., 2017).

Conforme citado previamente, nesta indústria o co-processamento ocorre apenas para a substituição de combustível e é realizado apenas no pré-calcinador. A partir dessas informações, dos valores de poder calorífico dos combustíveis e das informações de consumo térmico do processo já enunciadas, é possível determinar as vazões mássicas dos combustíveis, tanto no calcinador como no forno, requeridas para a realização do processo. A quantidade de combustível utilizada em cada equipamento é calculada em função da quantidade necessária para fornecer a energia

especificada pela fração do consumo térmico que é destinada ao respectivo equipamento. A quantidade de combustível alternativo no pré-calcinador é definida pela quantidade necessária para atender a demanda de energia especificada pela percentagem de substituição térmica.

A partir dos valores das vazões mássicas e composições dos combustíveis, torna-se possível calcular pela estequiometria a vazão mássica de entrada de ar necessária para fornecer o oxigênio suficiente para a realização da combustão, respeitando as condições de operação exigidas relacionadas ao excesso de ar.

Os gases de exaustão da torre de ciclones podem ter a vazão e composição calculadas diretamente a partir das informações referentes ao combustível, ao ar inserido no processo e ao clínquer. Já a vazão e a composição dos gases de combustão na saída do forno rotativo, precisam de uma informação adicional, que é a percentagem de pré-calcinação realizada na etapa de pré-aquecimento.

Por fim, as vazões e as composições da farinha quente que entra no forno e da farinha crua que entra na torre de ciclones são calculadas utilizando as informações relacionadas ao clínquer, às cinzas resultantes da queima dos combustíveis e à percentagem de pré-calcinação. O esquema utilizado para realizar o balanço de massa desse processo está ilustrado na Figura 13.

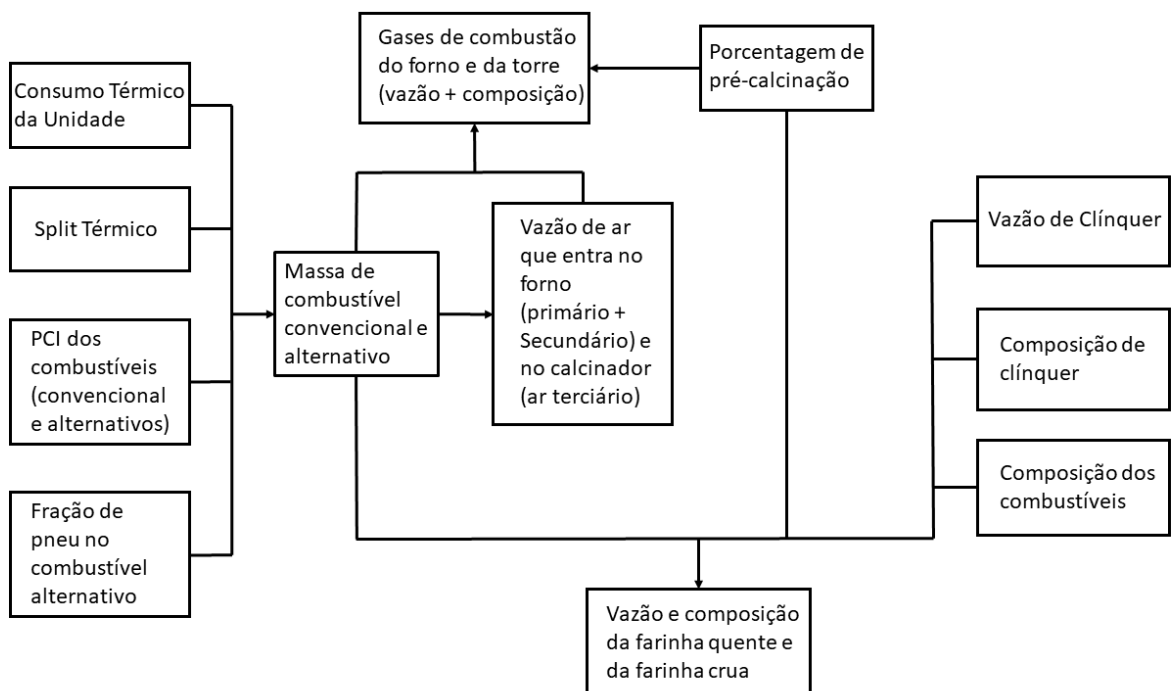


Figura 13 - Metodologia para aplicação do balanço de massa da etapa 3

Os valores das vazões mássicas das entradas de ar no forno e no calcinador calculadas pelo modelo não diferenciam se o ar que entra no forno é primário ou secundário e se o ar que entra no calcinador é terciário ou ar falso. Essas informações são importantes para a realização da avaliação exergética do sistema, visto que cada uma dessas categorias de ar apresenta temperatura distinta. Para a definição de qual a fração corresponde a cada tipo de ar são aplicadas as informações referentes ao resfriador. No presente estudo, as vazões mássicas das correntes de ar que escoam pelo resfriador consistem em valores especificados pela indústria, definidos em relação a quantidade de clínquer que se deseja produzir, conforme explicitados na Tabela 7. A partir dos valores da Tabela 7 e dos valores calculados pelo balanço de massa do modelo construído, calcula-se por diferença as vazões mássicas do ar primário e do ar falso.

Tabela 7 - Valores padronizados das vazões relacionadas as correntes de ar que passam pelo resfriador.

Corrente	Vazão (Nm ³ /kg de clínquer)
Ar secundário	0,3101
Ar terciário	0,4195
Ar de resfriamento	1,9209
Ar em excesso	1,1913

O algoritmo construído para a realização do balanço de massa não considera uma fração da farinha crua que entra no sistema e logo deixa o mesmo pelo primeiro estágio de ciclones junto aos gases de exaustão, de forma que este material recircula no sistema. Essa fração da farinha consiste em um pó de granulometria fina denominado pó de retorno. Segundo informações industriais, o pó de retorno no processo corresponde a 7% do valor total da entrada de farinha crua. Assim, a vazão mássica real da entrada de farinha crua é superior à calculada pelo algoritmo e pode ser obtida considerando este fator indicado. É possível considerar que o pó de retorno apresenta composição constante e igual à composição da farinha crua. Uma vez que este material deixa o sistema em temperatura superior à temperatura de entrada, há um consumo de energia e exergia física do respectivo material que, portanto, deve ser considerado na avaliação exergética do sistema.

Utilizando os dados preditos pelo balanço de massa e valores de temperatura reportados pela indústria, é possível realizar a avaliação exergética da unidade de piro-processamento. Nesta etapa da metodologia, as temperaturas de cada corrente

estão baseadas em um conjunto de dados distinto do conjunto utilizado na Etapa 2. Isso ocorre porque o conjunto utilizado na Etapa 2 apresentava apenas dados referentes à operação do forno rotativo, enquanto este novo conjunto apresenta informações de toda a unidade de piro-processamento. As temperaturas e correntes envolvidas em cada seção da unidade de piro-processamento (torre de pré-aquecimento, forno rotativo e resfriador) estão apresentadas nas Figuras 14, 15 e 16. Além disso, na Figura 17 são ilustradas as correntes envolvidas na avaliação exérgica da unidade completa. No modelo construído, possíveis flutuações nas temperaturas relacionadas às alterações no balanço de massa nos diferentes cenários de operação foram desconsideradas.

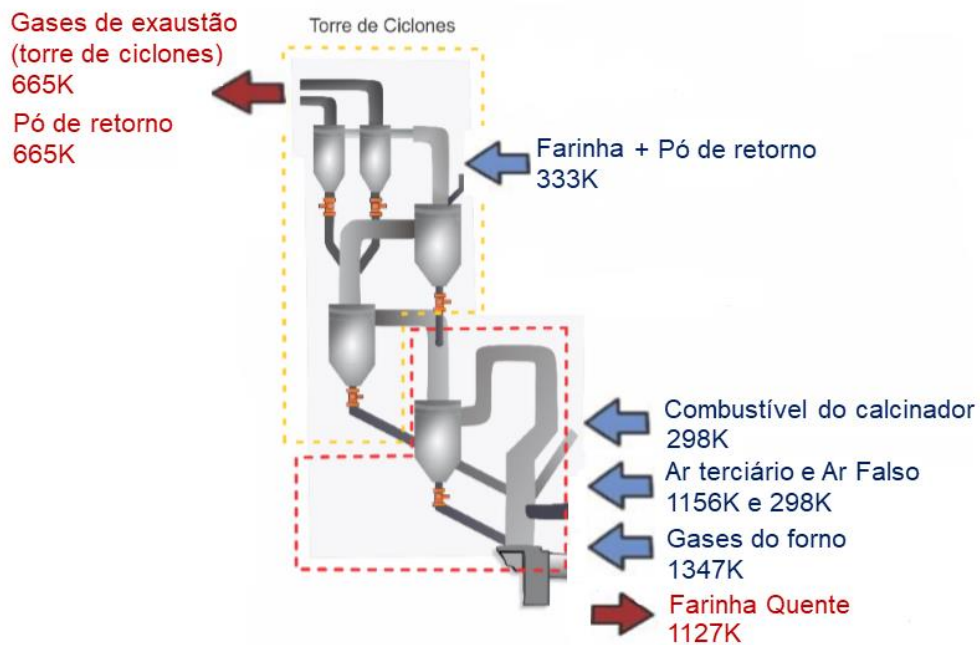


Figura 14 - Descrição das correntes referentes à torre de pré-aquecimento,

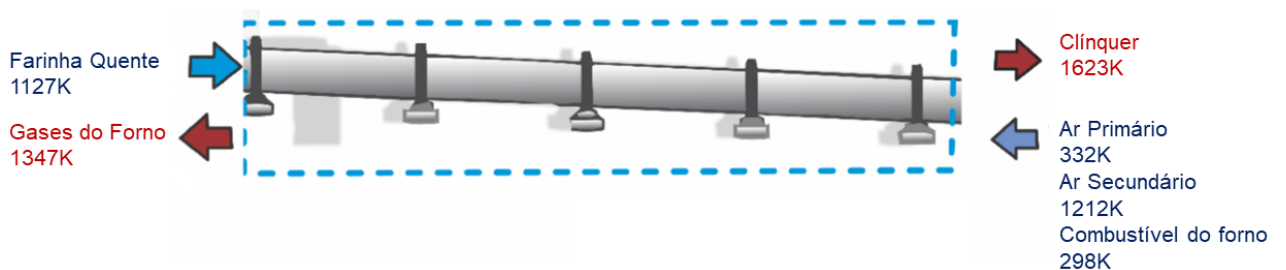


Figura 15 - Descrição das correntes referentes ao forno rotativo.

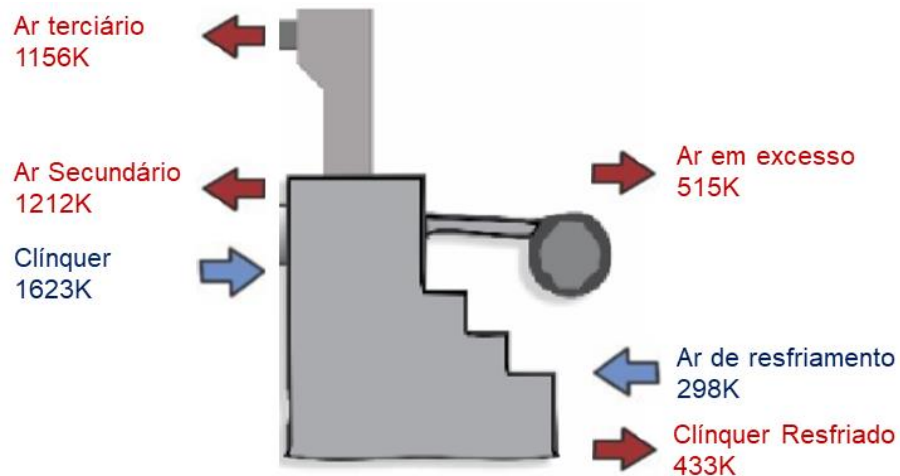


Figura 16 - Descrição das correntes referentes ao resfriador.

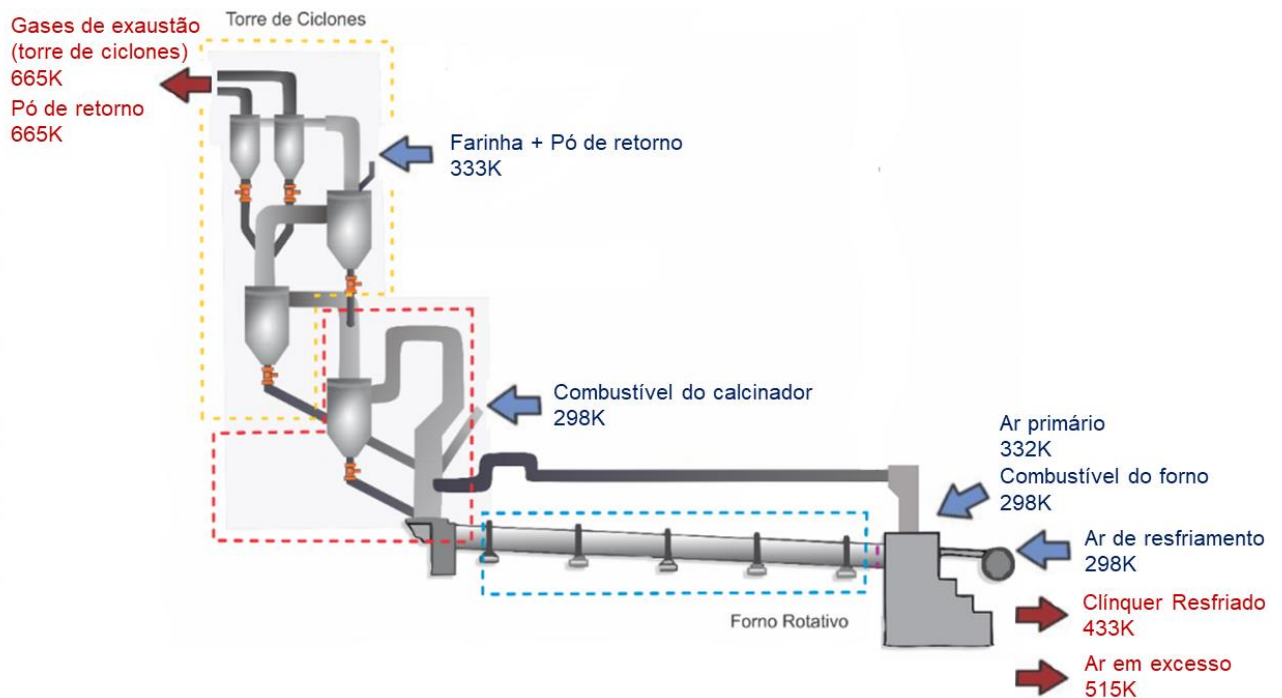


Figura 17 - Descrição das correntes envolvidas no balanço da unidade completa.

A fim de verificar se o algoritmo é capaz de representar o processo, sendo capaz de prever as correntes de entrada do processo, o modelo será validado a partir de dados de vazão mássica referentes a uma operação real do forno. Os dados referentes aos valores da operação real necessários como entrada no modelo estão explicitados nas Tabelas 8, 9 e 10.

Tabela 8 - Características do clínquer produzido na operação real.

Componente	Fração mássica (kg/kg)	Vazão mássica (kg/h)
C3S	0,669	56340
C2S	0,104	8783
C3A	0,089	7538
C4AF	0,103	8693
Na ₂ O	0,001	109
SO ₃	0,006	472
K ₂ O	0,008	632
Outros	0,020	1702
Total	1,000	84269

Tabela 9 - Características dos combustíveis empregados na operação real.

	Combustível convencional*	Combustível Alternativo**
C	0,6755	0,5598
O	0,0501	0,0061
N	0,0070	0,0025
H	0,0252	0,0584
S	0,0190	0,0098
P ₂ O ₅	0,0650	0,0409
Na ₂ O	0,0018	0,0043
K ₂ O	0,0038	0,0013
CaO	0,0310	0,0196
Fe ₂ O ₃	0,0260	0,0707
Al ₂ O ₃	0,0206	0,0102
SiO ₂	0,0550	0,0664
H ₂ O	0,0200	0,1500
PCI (kJ/kg)	25104	20920

*Não foi disponibilizada nos dados operacionais a composição das cinzas do combustível convencional. Contudo, foi informado que o combustível convencional é uma mistura de 50% coque e 50% carvão vegetal, em massa. Assim, as cinzas foram calculadas com base nos dados da Tabela 2.

**Não foi disponibilizada nos dados operacionais a composição das cinzas do combustível alternativo. Contudo, foi informado que o combustível alternativo é uma mistura de 66,7% pneu e 33,3% blend. Assim, as cinzas foram calculadas com base nos dados da Tabela 2.

Tabela 10 - Informações operacionais adicionais de entrada no algoritmo para a validação.

	Valor	Unidade
Pré-calcinação	87,6	(%)
Substituição térmica	20,7	(%)
Split térmico forno/calcinador	32/68	(%)
Consumo térmico da unidade	3623,34	(kJ/kg de clínquer)
Fração mássica de SO ₃ na farinha quente	0,0091	(kg/kg)

Uma vez desenvolvido um algoritmo satisfatório para a predição das correntes de entrada do processo, a terceira etapa se encerra com a realização de uma análise exérgica detalhada da unidade de piro-processamento, utilizando os valores preditos para as condições da validação e as temperaturas referentes ao segundo conjunto de dados, apresentado na presente etapa.

5.5 ETAPA 4 – AJUSTE DO MODELO E OTIMIZAÇÃO DO SISTEMA.

A quarta etapa da metodologia consiste em construir um algoritmo de otimização que permita encontrar um ponto ótimo de operação utilizando o modelo construído para a simulação do processo. O cálculo do ponto ótimo para o processo estudado é baseado no ajuste do valor de quatro variáveis: fração de coque no combustível convencional (y_{coque}), fração de pneu no combustível alternativo (y_{pneu}), substituição térmica (l) e fração do consumo térmico total direcionada ao forno rotativo (x_{ct}). Tais variáveis estão todas relacionadas à utilização de combustível no processo. A otimização no presente trabalho consiste justamente em determinar uma condição ótima de utilização dos combustíveis na operação. Isso se justifica pela alta demanda térmica do processo, que é o principal desafio na produção do cimento, associada às emissões resultantes do alto consumo de combustível. Contudo, antes de se implementar a otimização, é necessário realizar um ajuste no modelo construído na Etapa 3 para a predição das correntes de entrada da unidade de piro-processamento.

Embora o modelo da terceira etapa da metodologia possibilite a predição das entradas do processo, o algoritmo utilizado requer informações de entrada que estão correlacionadas e não podem ser alteradas de forma independente. Dessa forma, para a simulação de diferentes cenários de operação e determinação do ponto ótimo de operação, é necessário inserir no algoritmo expressões que representem tal

correlação entre as variáveis de entrada. Isso pode ser realizado utilizando informações de processo da indústria analisada no presente trabalho. Não é adequado utilizar o algoritmo ajustado proposto na Etapa 4 diretamente para a avaliação de processos em indústrias distintas. Todavia, é possível adaptar os ajustes para outras indústrias, desde que sejam adaptadas as respectivas correlações propostas nesta etapa para a indústria específica.

O algoritmo construído na Etapa 3 utiliza como entrada tanto a porcentagem de pré-calcinação como o *split* térmico do processo. O *split térmico* consiste na porcentagem da energia fornecida ao processo pelos combustíveis que é direcionada ao forno e ao calcinador, respectivamente. Contudo, tais variáveis variam de forma dependente entre si. Um aumento na proporção da energia direcionada ao calcinador acarreta um respectivo aumento na porcentagem de pré-calcinação do processo e vice-versa. Utilizando como ponto de partida a informação operacional coletada da fábrica e exposta na Tabela 10, na qual é explicitado que para a operação com *split* térmico na proporção 32/68 a pré-calcinação é de 87,6%, considerou-se que para diferentes proporções no *split* térmico, toda a diferença na quantidade de energia direcionada ao calcinador seria refletida diretamente na porcentagem de pré-calcinação. Para uma operação com *split* 30/70, por exemplo, uma maior proporção da energia térmica oferecida pelos combustíveis é direcionada ao calcinador, de acordo com a Equação 43 proposta.

$$xpc = 0,876 + \frac{(0,32 - xct) \cdot ct \cdot mcl}{(h_{calcinação}^0 \cdot mCaCO_{3\text{farinha crua}})} \quad (43)$$

em que xpc corresponde à pré-calcinação do processo (em fração), ct corresponde ao consumo térmico do processo em kJ/kg de clínquer, mcl corresponde à vazão mássica de clínquer, $h_{calcinação}^0$ corresponde à entalpia padrão da reação de decomposição do carbonato de cálcio em kJ/kg de $CaCO_3$ e $mCaCO_{3\text{farinha crua}}$ corresponde à vazão mássica de carbonato de cálcio na farinha crua em kg/h.

O modelo construído na presente etapa considera que toda essa energia adicional foi utilizada para a calcinação da farinha no calcinador, sem ocasionar variação nas temperaturas das correntes e na perda de calor do equipamento. Seguindo uma orientação de um profissional desta indústria, avaliou-se que essa

consideração somente é válida para um intervalo de *split* térmico (forno/calcinador) entre 28/72 e 35/65. Esse intervalo resulta em operações com a porcentagem de pré-calcinação em torno do intervalo de 75% a 95%.

Em relação à quantidade de ar de entrada para a combustão, foram realizados diferentes tratamentos para o forno rotativo e o calcinador. Para o forno rotativo, considerou-se que a quantidade de ar secundário no ar direcionado ao forno segue em qualquer condição operacional a especificação apresentada na Tabela 7. Para o calcinador, foi considerado que a quantidade de ar falso que entra é sempre constante, com vazão mássica igual a um valor medido pela indústria. Assim, as variações na quantidade de ar que deve ser fornecida ao calcinador serão compensadas por alterações na vazão mássica de ar terciário. Em uma operação real, a vazão de ar terciário pode ser ajustada pelos ventiladores localizados no resfriador.

Uma vez que o modelo proposto considera a variação na vazão de ar terciário, as informações referentes à operação do resfriador também precisam ser ajustadas. Como se considerou que a especificação de ar secundário não se altera e não é adequado também se modificar a especificação para a entrada do ar de resfriamento, a variação no ar terciário é balanceada pela variação do ar em excesso. Dessa forma, quando há um aumento na vazão de ar terciário, significa que uma menor vazão de ar foi direcionada ao ar em excesso. Neste modelo, considera-se que as temperaturas das correntes do resfriador são constantes, exceto à do ar terciário. Assim, utilizando um valor fixo de perda de calor para o resfriador, igual ao valor observado na operação da Etapa 3, a temperatura do ar terciário para as diferentes condições operacionais pode ser calculada pelo balanço de energia do resfriador.

No modelo ajustado desta etapa, é possível observar que, exceto o ar terciário, todas as correntes apresentam temperatura constante. Essa consideração foi realizada devido ao fato de que na rotina de operação da fábrica, usualmente os operadores utilizam os valores de temperatura como referências para o controle do processo. As vazões de combustível do processo são ajustadas de forma a manter os valores de temperatura das correntes constantes.

Na Etapa 3, o algoritmo utiliza como entrada um valor de consumo térmico usual da fábrica para o cálculo das vazões de combustível. Contudo, uma vez que as temperaturas do processo estudado no presente trabalho são conhecidas, bem como as características termodinâmicas dos combustíveis empregados, é possível propor

um método para predição do consumo térmico do processo. Considerando que as temperaturas são constantes, é possível também considerar que a perda de calor da unidade de piro-processamento não se altera consideravelmente para diferentes condições operacionais. Utilizando um valor constante para a taxa de perda de calor da unidade, igual ao valor observado para a operação na Etapa 3, a predição do consumo térmico da unidade pode ser realizada a partir do balanço de energia.

Como o algoritmo utiliza o consumo térmico como entrada o para cálculo das vazões de combustível do processo e, por consequência, para todo o balanço de massa do processo, foi proposto um algoritmo de otimização para a predição do consumo térmico. Este algoritmo tem como função objetivo a minimização do valor elevado ao quadrado da diferença entre a energia que entra na unidade e que sai da unidade. Assim, a rotina realiza um processo iterativo que busca encontrar qual é o valor de consumo térmico do processo que resulta no respeito ao balanço de energia da unidade, de forma que o resultado da função objetivo seja praticamente igual a zero. A rotina proposta está ilustrada na Figura 18.

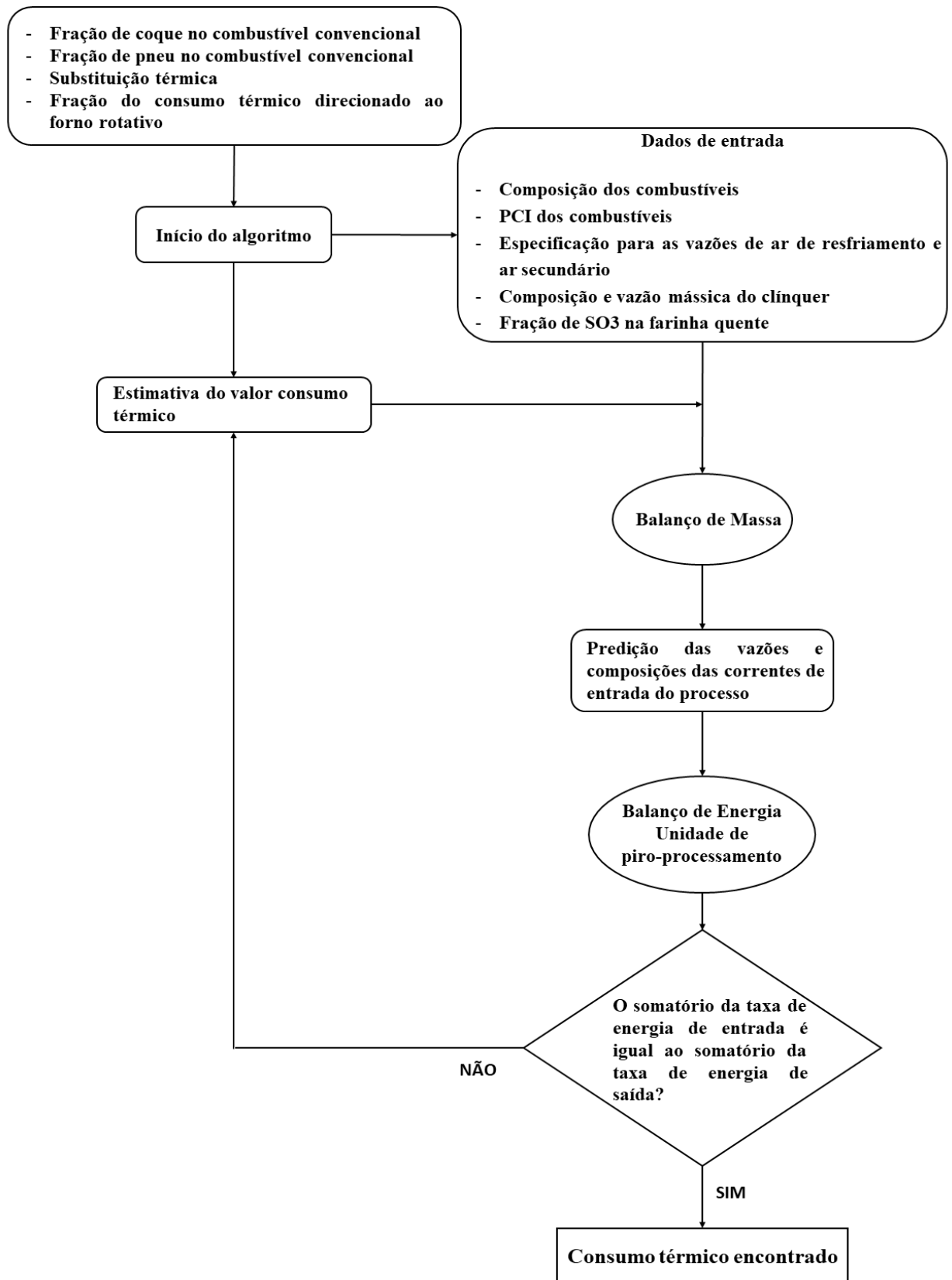


Figura 18 - Esquema do algoritmo para predição do consumo térmico da unidade de piro-processamento.

Este ajuste no consumo térmico torna o algoritmo mais realista, pois para operações com maior substituição térmica, por exemplo, a tendência é que o consumo térmico da planta para a mesma meta de produção seja maior. Considerar o consumo térmico constante para qualquer combinação de combustíveis poderia comprometer a determinação das condições ótimas de uso de combustível na operação.

A fim de verificar se o modelo ajustado permite a obtenção de resultados realistas, foram realizadas simulações com diferentes valores para as variáveis de otimização. As simulações utilizaram como ponto de partida os seguintes valores para estas variáveis: 0,66, 0,50, 0,21 e 0,32, referentes a y_{coque} , y_{pneu} , l e x_{ct} , respectivamente (valores baseados na operação real). Realizou-se também uma análise de sensibilidade para cada variável, alterando o valor da respectiva variável dentro dos limites da restrição e mantendo os valores das demais variáveis fixos.

Para a determinação das condições ótimas da planta em estudo, duas funções objetivo são utilizadas. No primeiro caso, busca-se a condição que maximiza a eficiência exergética da unidade de piro-processamento. No segundo caso, busca-se a condição que maximiza o indicador de desempenho renovável, definido pela Equação 39, para a operação da unidade. Caso as funções objetivo apontem pontos ótimos distintos, uma análise multiobjetivo pode ser realizada a fim de priorizar as duas condições simultaneamente de forma satisfatória a partir da Equação 40.

Seguindo tais considerações, o caminho proposto para a otimização está ilustrado na Figura 19.

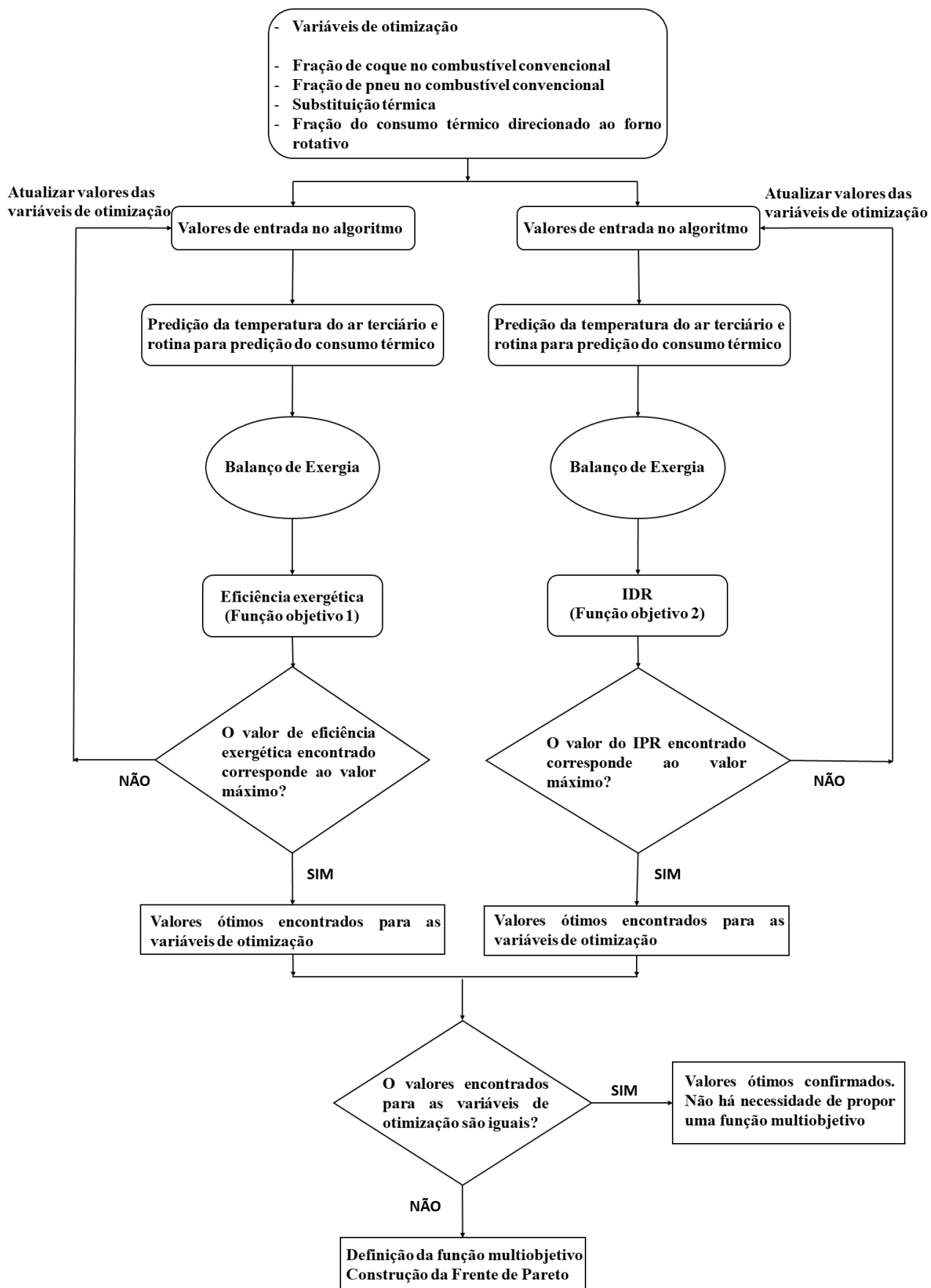


Figura 19 - Esquema para a realização da otimização proposta.

Independentemente da função objetivo avaliada, são válidas as mesmas restrições para as variáveis de otimização. As variáveis “fração de coque no combustível convencional” e “fração de pneu no combustível alternativo” devem apresentar valor entre 0 e 1. A variável “substituição térmica” deve estar restrita ao intervalo entre 0 e 0,25. Este intervalo é definido a partir de informações dos operadores da planta em estudo, os quais relataram que há instabilidade no processo para operações com substituição térmica superiores a 25%. A variável “fração do consumo térmico direcionado ao forno rotativo” deve estar no intervalo entre 0,28 e 0,35, respeitando as considerações mencionadas previamente.

Para todo o estudo realizado na Etapa 4, serão considerados nos dados de entrada os valores expostos nas Tabelas 1,2,3 e 7 e nas Figuras 14,15,16 e 17. Estes valores correspondem à meta de produção. Portanto, não é desejado que se alterem. Excetuam-se os valores de vazão mássica para o ar terciário e o ar em excesso e o valor para a temperatura do ar terciário, que variam conforme mencionado previamente no que se refere aos ajustes propostos. Dessa forma, os resultados desta etapa diferem dos obtidos na Etapa 3, na qual a predição foi realizada a partir dos dados para validação.

6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1 RESULTADOS ETAPA 1 – APLICAÇÃO DA ANÁLISE EXERGÉTICA E VALIDAÇÃO DOS DADOS TERMODINÂMICOS.

A partir dos dados disponibilizados por ÇAMDALI, ERIŞEN e ÇELEN (2004), foi possível reproduzir os balanços de energia e exergia. Na Tabela 11, é possível observar os valores obtidos neste trabalho para o balanço de energia e os valores obtidos por ÇAMDALI, ERIŞEN e ÇELEN (2004), bem como a diferença percentual entre tais valores, enquanto na Tabela 12 é possível observar as mesmas informações para o balanço de exergia (ANACLETO *et al.*, 2018).

Tabela 11 – Dados para a comparação entre os resultados obtidos por Çamdali, EriŞen e Çelen (2004) e neste trabalho.

Entrada			
	Çamdali, EriŞen e Çelen (2004)	Neste trabalho	Diferença
	Ė (kJ/h)	Ė (kJ/h)	
<i>Farinha (1065K)</i>	-1301497870	-1301862985	0,03%
<i>Carvão (318K)</i>	-41247955	-45047296	9,21%
<i>Ar (1373K)</i>	272530825	289685543	6,29%
<i>Reações de combustão</i>	-245744933	-243406917	0,95%
Total	-1315959933	-1300631655	1,16%
Saída			
	Çamdali, EriŞen e Çelen (2004)	Simulação	Diferença
	Ė (kJ/h)	Ė (kJ/h)	
<i>Clínquer (1423K)</i>	-1082377957	-1030733134	4,77%
<i>Poeira (1320K)</i>	-86899683	-87004294	0,12%
<i>Gases de chaminé (1373K)</i>	-110832522	-117200017	5,75%
Total	-1280110161	-1234937445	3,53%

Tabela 12 – Dados para a comparação do balanço de exergia realizado por Çamdali, Erişen e Çelen (2004) e neste trabalho.

Entrada			
	Çamdali, Erişen e Çelen (2004)	Neste trabalho	Diferença
	\dot{E}_x (kJ/h)	\dot{E}_x (kJ/h)	
<i>Farinha (1065K)</i>	47567977,2	46605877,09	2,02%
<i>Carvão (318K)</i>	46865,71	14741,92	68,54%
<i>Ar (1373K)</i>	160346734	170043633,4	6,05%
Reações de combustão	234897846,5	240913372,9	2,56%
Total	442859423,4	457577625,3	3,32%
Saída			
	Çamdali, Erişen e Çelen (2004)	Neste trabalho	Diferença
	\dot{E}_x (kJ/h)	\dot{E}_x (kJ/h)	
<i>Clínquer (1423K)</i>	83265566,08	61560066,01	26,07%
<i>Poeira (1320K)</i>	4846096,33	4787012,47	1,22%
<i>Gases de chaminé (1373K)</i>	197162483,9	194935302,2	1,13%
<i>Exergia perdida</i>	157585277,1	196295244,6	24,56%
Total	442859423,4	457577625,3	3,32%

Os resultados apresentados na Tabela 11 evidenciam que a diferença percentual entre os valores obtidos pelos dois trabalhos referentes ao balanço de energia são todas inferiores a 10%. A maior diferença encontrada foi para a energia relacionada à vazão mássica do carvão, igual a 9,21%. Contudo, é possível observar que essa diferença não compromete a avaliação energética do sistema, visto que a diferença percentual da energia total de entrada é de apenas 1,16%. Uma vez que as diferenças percentuais entre os valores calculados para a energia total de entrada no sistema e total de saída são ambas inferiores a 5%, é possível considerar que os dados utilizados de capacidade calorífica, bem como as entalpias de formação, são adequados para a realização da avaliação energética do sistema.

Por sua vez, os resultados apresentados na Tabela 12 evidenciam diferenças percentuais entre os dois trabalhos levemente superiores, indicando que há maiores diferenças na avaliação exérgica em função dos dados utilizados para tal serem diferentes. Esse comportamento pode ter ocorrido porque na avaliação energética, além dos calores específicos, são utilizadas também no cálculo as entalpias de formação, o que pode ter suavizado a diferença entre os valores obtidos. Contudo, em geral, as diferenças encontrados para o balanço exérgico foram inferiores a 10%.

As maiores diferenças observadas estão relacionados às correntes de carvão e clínquer e ao valor de exergia destruída. Para o carvão, embora a diferença seja significativo percentualmente, o valor absoluto da diferença, em função da baixa temperatura desta corrente, é desprezível na avaliação exergética do sistema. Já a diferença encontrada para a exergia do clínquer pode ser consequência de que o trabalho realizado por ÇAMDALI, ERIŞEN e ÇELEN (2004) não considera no cálculo o calor específico do complexo C4AF do clínquer, mas sim dos óxidos que constituem esse complexo separadamente, enquanto neste trabalho foi considerado para o cálculo diretamente o calor específico do complexo. Finalmente, a diferença na exergia perdida é resultado direto da diferença verificada entre as duas correntes citadas.

Embora tenham sido observadas algumas diferenças entre os valores obtidos nos trabalhos, é possível considerar que as expressões de calor específico à pressão constante em função da temperatura utilizadas nos cálculos da primeira etapa deste trabalho foram satisfatórias e, portanto, não comprometem as avaliações energética e exergética do processo. Dessa forma, os dados presentes na Tabela 4 foram utilizados nas etapas subsequentes do trabalho.

Os resultados obtidos nesta etapa contribuíram para a literatura sobre o assunto por meio de duas publicações em revistas abertas, listadas a seguir:

- Publicação na Revista Cerâmica (ISSN: 0366-6913) de um artigo intitulado: Efeito da reação de calcinação nas análises energética e exergética de um forno rotativo empregado na produção de clínquer (Effect of the calcination reaction on the energy and exergy analysis of a rotary kiln used in the production of clinker). (Anacleto *et al*, 2018).
- Publicação na Revista Perspectivas da Ciência e Tecnologia (ISSN: 1984-5693) de um artigo intitulado: Análise de modelos exergéticos em fornos rotativos industriais. (TURETTA; ANACLETO; COSTA, 2018).

6.2 RESULTADOS ETAPA 2 – ANÁLISE EXERGÉTICA DE UM FORNO ROTATIVO REAL, DETERMINAÇÃO DA TÉCNICA MAIS ADEQUADA DE AVALIAÇÃO EXERGÉTICA E ESTUDO DO IMPACTO DA PRÉ-CALCINAÇÃO.

6.2.1 Análise Energética

A partir das informações e metas reais do processo, assim como do balanço de massa, foi de fato possível chegar às vazões e composições de todas as correntes envolvidas no forno, conforme está representado na Tabela 13. Por sua vez, o balanço de massa para a simulação realizada em que o forno opera com 75% de pré-calcinação está exposto na Tabela 14. Os dados apresentados na Tabela 14 foram expostos a fim de auxiliar futuros pesquisadores a reproduzirem as simulações realizadas

Tabela 13 - Condições operacionais do forno rotativo.

Entrada		Saída	
Farinha Quente (1118K)	Vazão mássica (kg/h)	Clínquer (1473K)	Vazão mássica (kg/h)
CaO	47810	C3S	59474
SiO ₂	18140	C2S	7290
Fe ₂ O ₃	2900	C3A	7829
Al ₂ O ₃	4804	C4AF	8887
Na ₂ O	136	Na ₂ O	137
SO ₃	1109	SO ₃	503
CaCO ₃	17355	K ₂ O	661
K ₂ O	659	P ₂ O ₅	1121
P ₂ O ₅	1056	Total	85902
Total	93969		
		Gases de combustão (1118K)	Vazão mássica (kg/h)
Combustível (298K)	Vazão mássica (kg/h)	CO ₂	24372
C	4564	H ₂ O	1912
O ₂	292	N ₂	59844
N ₂	90	O ₂	4572
H ₂	200	SO ₂	732
S	123	Total	91432
P ₂ O ₅	65		
Na ₂ O	2		
K ₂ O	3		
CaO	25		
Fe ₂ O ₃	20		
Al ₂ O ₃	15		
SiO ₂	45		
H ₂ O	111		
Total	5555		
Ar (331K e 1458K)	Vazão mássica (kg/h)		
O ₂	18057		
N ₂	59755		
Total	77812		
Total	177335	Total	177335

C3S: (CaO)₃SiO₂; C2S: (CaO)₂SiO₂; C3A: (CaO)₃Al₂O₃; C4AF: (CaO)₄Al₂O₃Fe₂O₃

Tabela 14 - Balanço de massa referente ao forno rotativo operando com 75% de pré-calcinação.

Entrada		Saída	
Farinha quente (1118K)	Vazão mássica (kg/h)	Clínquer (1473K)	Vazão mássica (kg/h)
CaO	43135	C3S	59474
SiO ₂	18137	C2S	7290
Fe ₂ O ₃	2899	C3A	7829
Al ₂ O ₃	4803	C4AF	8887
Na ₂ O	136	Na ₂ O	137
SO ₃	1152	SO ₃	503
CaCO ₃	25698	K ₂ O	661
K ₂ O	658	P ₂ O ₅	1121
P ₂ O ₅	1051	Total	85902
Total	97669		
Combustível (298K)	Vazão mássica (kg/h)	Gases de combustão (1118K)	Vazão mássica (kg/h)
C	4954	CO ₂	29472
O ₂	317	H ₂ O	2075
N ₂	97	N ₂	65540
H ₂	217	O ₂	5152
S	134	SO ₂	788
P ₂ O ₅	70	Total	103027
Na ₂ O	2		
K ₂ O	3		
CaO	27		
Fe ₂ O ₃	22		
Al ₂ O ₃	16		
SiO ₂	48		
H ₂ O	121		
Total	6028		
Ar (331K e 1473K)	Vazão mássica (kg/h)		
O ₂	19789		
N ₂	65443		
Total	85232		
Total	188929	Total	188929

O balanço de energia realizado para o forno rotativo real a partir dos dados de operação expostos na Tabela 13 permitiu determinar que a eficiência energética do equipamento, calculada pela Equação 13, é de 63,9%. Esse valor não é distante do obtido para o forno rotativo estudado por ATMACA e YUMRUTAS (2014). O detalhamento do balanço de energia por corrente pode ser observado na Tabela 15 e na Figura 20.

Tabela 15 - Balanço de energia para o forno rotativo real.

Entrada					
	\dot{m} (kg/h)	T_0 (K)	T (K)	$\dot{m}\Delta h$ (kJ/h)	Porcentagem (%)
Farinha Quente	93969	298	1118	75851606	22,4%
Combustível	5555	298	298	0	0,0%
Ar Primário	9975	298	331	334519	0,1%
Ar Secundário	67837	298	1458	88027273	26,0%
Combustão	-	-		174385211	51,5%
Total	177336			338598609	100,0%
Saída					
	\dot{m} (kg/h)	T_0 (K)	T (K)	$\dot{m}\Delta h$ (kJ/h)	Porcentagem (%)
Clínquer	85902	298	1473	105324183	31,1%
Gases de combustão	91432	298	1118	82264947	24,3%
Reações	-	-		28860160	8,5%
Perda de calor	-	-		122149319	36,1%
Total	168879			338598609	100,0%

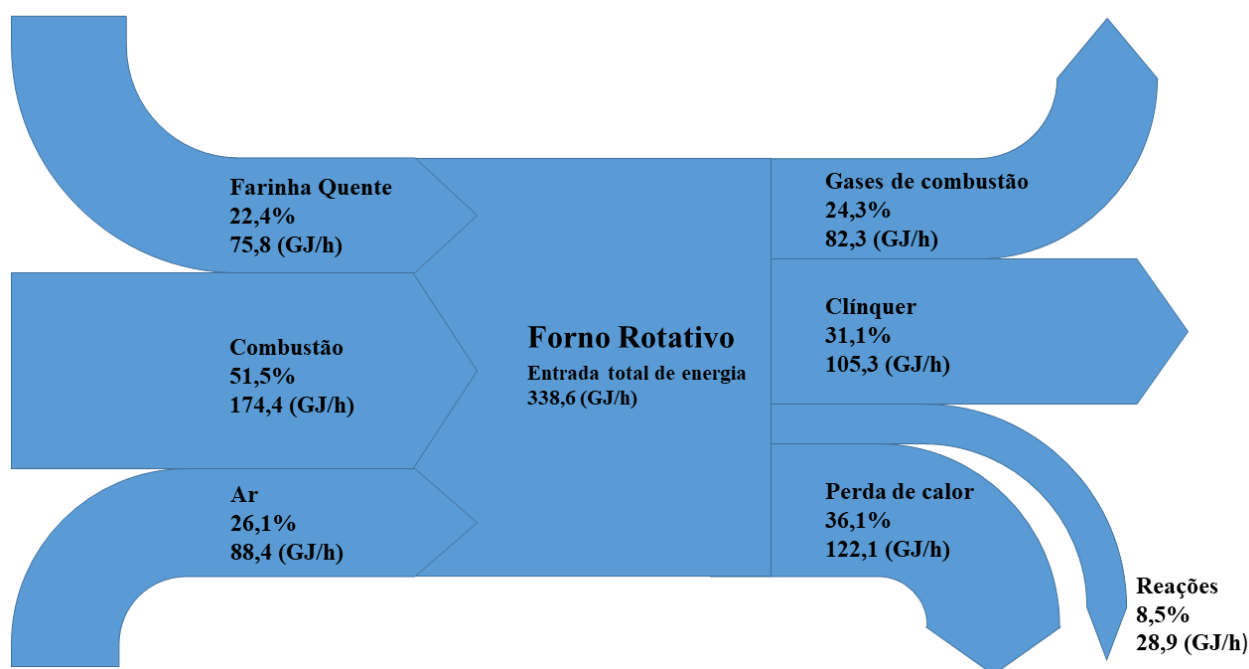


Figura 20 - Diagrama *Sankey* para a energia

Os resultados indicam que, conforme esperado, a maior contribuição energética para o sistema é resultado da combustão do combustível. Entretanto, é possível observar que a contribuição do ar também é relevante, visto que corresponde a quase um quarto de toda a energia que entra no sistema. Isso evidencia o benefício de se utilizar o ar secundário no forno rotativo com o intuito de ter uma maior recuperação de energia no processo. Já em relação à saída, é possível observar que os gases de combustão apresentam alto potencial energético. Consequentemente, é possível inferir que esses gases levam a torre de ciclones uma contribuição energética significativa. Nas plantas modernas, é comum que os gases de combustão que deixam a torre de ciclones sejam utilizados em outros pontos da indústria, como por exemplo nas secagens da farinha crua e do combustível (o baixo teor de O_2 favorece esta aplicação). Algumas indústrias ainda utilizam os gases de exaustão em ciclos para geração de energia.

Embora tenha sido mencionado que os gases de exaustão podem ter a respectiva energia recuperada no processo, analisando como volume de controle apenas o forno rotativo, esta corrente consiste em uma perda energética, pois não apresenta utilidade no processo e carrega uma parte relevante da energia que é fornecida ao equipamento. Assim, é possível definir os gases de exaustão como um

produto indesejado, sendo o produto desejado apenas o clínquer. A partir desta consideração, a eficiência energética do forno pode ser calculada também pela Equação 36, que resulta em um valor de 31,1%.

6.2.2 Análise Exergética

A partir dos dados operacionais para o forno rotativo real disponibilizados na Tabela 11 e a metodologia discutida previamente, foi possível realizar o balanço de exergia detalhado do processo, no qual foram evidenciados os valores de exergia física e química de cada corrente envolvida no processo, bem como os valores de exergia perdida e destruída na operação. Nos balanços de exergia apresentados, o termo exergia perdida representa a parcela que deixa o forno relacionada a transferência de calor pela superfície externa do equipamento.

Os resultados numéricos obtidos para a metodologia que considera apenas o termo de exergia química do combustível e negligencia a exergia química das demais correntes podem ser vistos na Tabela 16.

Tabela 16 - Balanço de exergia para o forno rotativo real (somente exergia química do combustível).

Entrada				
	Exergia Física (kJ/h)	Exergia Química (kJ/h)	Exergia Total (kJ/h)	Percentual de contribuição na exergia total de entrada
Farinha Quente	40787530	0	40787530	14,5%
Combustível	0	187259154	187259154	66,6%
Ar	53080724	0	53080724	18,9%
Total	93868254	187259154	281127408	100,0%
Saída				
	Exergia Física (kJ/h)	Exergia Química (kJ/h)	Exergia Total (kJ/h)	Percentual de contribuição na exergia total de entrada
Clínquer	63668780	0	63668780	22,6%
Gases de combustão	43658262	0	43658262	15,6%
Total parcial	107327042	0	107327042	
Exergia perdida			39636575	14,1%
Exergia destruída			134163791	47,7%

A partir dos dados da Tabela 16, é possível observar que a eficiência exergética do processo avaliada foi de 38,2%, quando calculada pela metodologia clássica. Este valor é próximo ao obtido por ATMACA e YUMRUTAS (2014), que adotou essa metodologia e encontrou uma eficiência exergética de 38,7%. A fim de ilustrar como seria a distribuição da exergia entre as correntes quando feitas tais considerações, foi construído um diagrama *sankey*, ilustrado na Figura 21.

Ao considerar a outra metodologia citada previamente para o cálculo da eficiência exergética, baseada nos conceitos de produto e combustível, os resultados obtidos divergem dos obtidos pela metodologia clássica. Visto que os gases de exaustão do forno não são considerados como produto desejado, a eficiência exergética do sistema apresenta um valor inferior, sendo igual a 22,6%. Considerando esta metodologia para o cálculo de eficiência, os fornos estudados por ÇAMDALI, ERIŞEN e ÇELEN (2004) e Atmaca e Yumrutas (2014) apresentariam eficiências exergéticas de 18,8% e 16,7%, respectivamente. Consequentemente, o forno estudado no presente trabalho seria o mais eficiente dentre os três.

Por outro lado, considerando a metodologia clássica para o cálculo de eficiência, o forno estudado no presente trabalho é o menos eficiente dentre os três. Isso acontece porque a contribuição exergética dos gases de exaustão na saída dos fornos estudados por Çamdali et al. (2004) e Atmaca e Yumrutas (2014) apresenta um maior impacto na exergia de saída, de forma que, ao desconsiderá-la no cálculo de eficiência, a redução no valor da eficiência do forno foi maior. Estes resultados indicam que a operação do forno avaliado no presente estudo é a mais eficiente em promover a conversão da exergia de entrada em exergia do produto desejado no equipamento (clínquer)

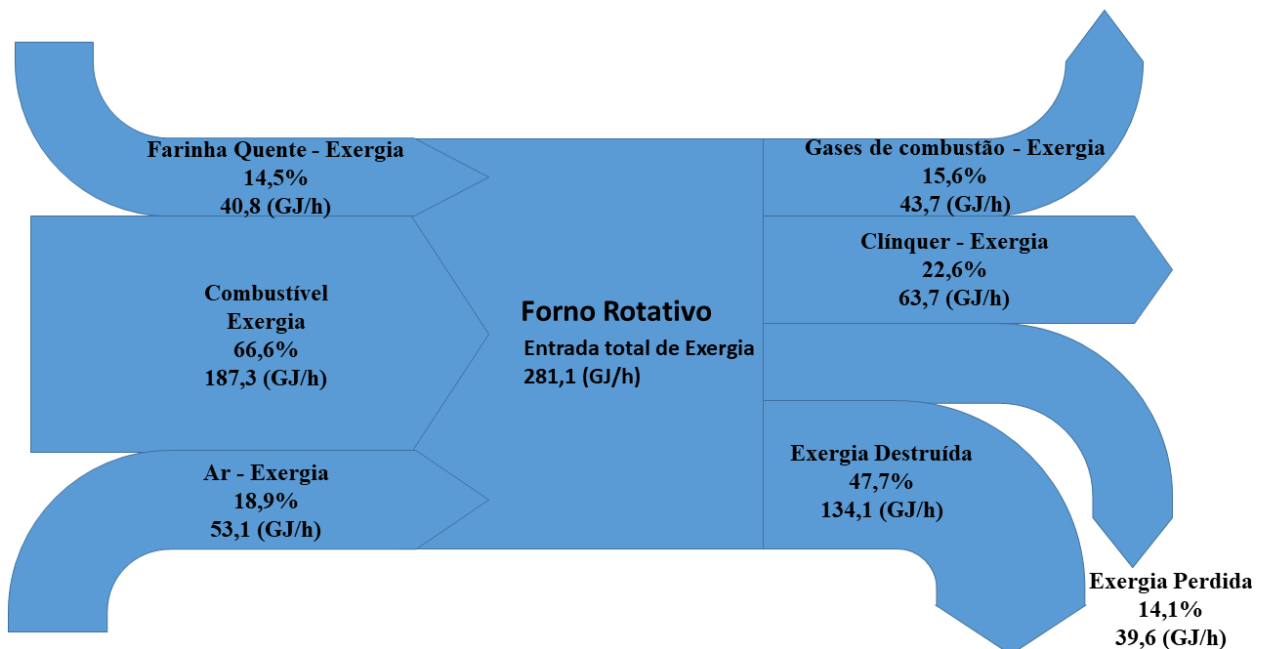


Figura 21 – Diagrama Sankey para a exergia (negligenciando parte da exergia química)

Os resultados obtidos considerando todas as contribuições exergéticas envolvidas no processo estão expostos na Tabela 17. A partir desses dados, também foi construído um diagrama *sankey* ilustrativo da distribuição da exergia entre as correntes, como é possível observar na Figura 22.

Tabela 17 - Balanço de exergia para o forno rotativo real (completo).

Entrada					
	Exergia Física (kJ/h)	Exergia Química (kJ/h)	Exergia Total (kJ/h)	Percentual de Exergia Física	Percentual de Exergia Química
Farinha Quente	40787530	124784423	165571953	24,6%	75,4%
Combustível	0	187259154	187259154	0,0%	100,0%
Ar	53080724	0	53080724	100,0%	0,0%
Total	93868254	312043577	405911831	23,1%	76,9%
Saída					
	Exergia Física (kJ/h)	Exergia Química (kJ/h)	Exergia Total (kJ/h)	Percentual de Exergia Física	Percentual de Exergia Química
Clínquer	63668780	106124606	169793386	37,5%	62,5%
Gases de combustão	43658262	11753573	55411835	78,8%	21,2%
Total parcial	107327042	117878179	225205221	47,7%	52,3%
Exergia perdida			39636575		
Exergia destruída			141070035		

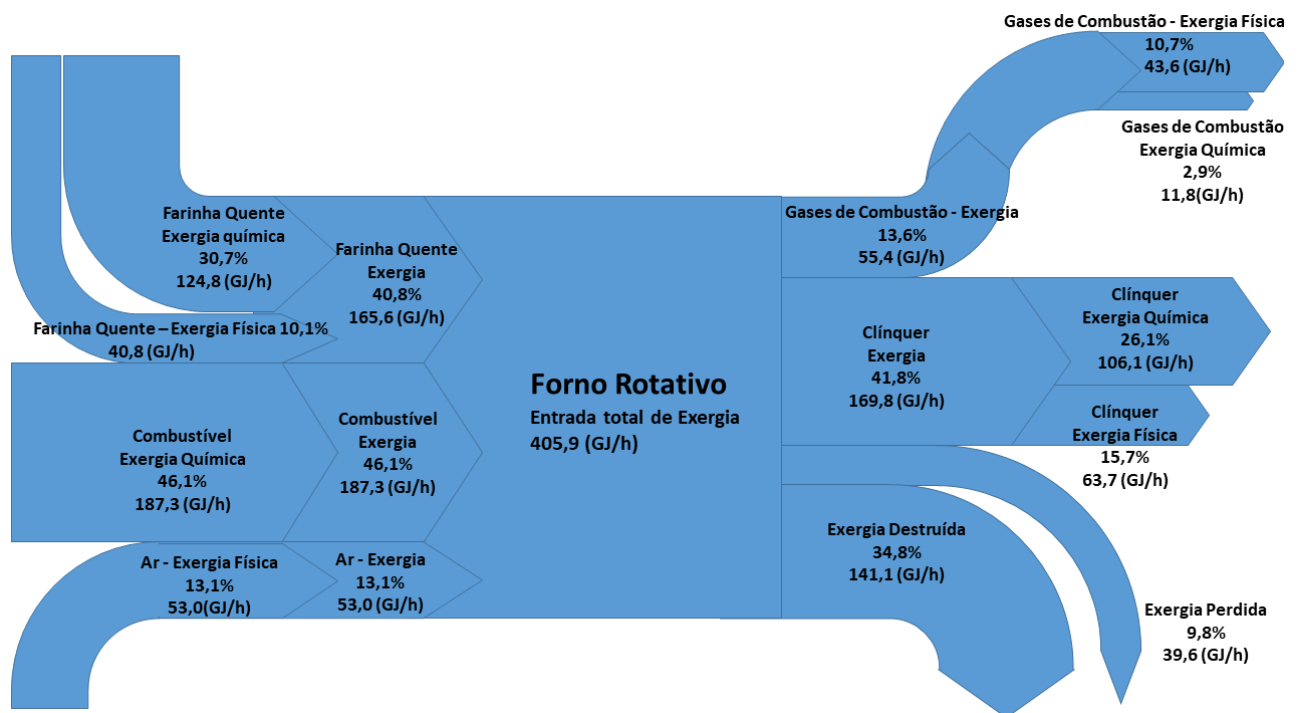


Figura 22 - Diagrama Sankey para a exergia (completo)

Para este cenário, a análise dos dados de exergia das correntes do processo permite inferir que a exergia química apresenta uma contribuição relevante na descrição exergética do sistema. Dessa forma, mesmo para um sistema em alta temperatura, como é o caso do forno rotativo, é possível constatar que é adequado considerar integralmente o efeito da exergia química no processo. Ainda sobre a exergia química, foi possível observar que a sua contribuição no balanço de exergia apresentou maior impacto para as correntes de farinha quente, combustível e clínquer, enquanto para os gases de combustão seu efeito foi menos relevante. Isso ocorre porque as espécies sólidas presentes neste processo são substâncias que se encontram mais distantes das respectivas condições de equilíbrio no estado morto que as espécies gasosas e, assim, possuem um maior potencial para a realização de trabalho.

O cálculo da eficiência exergética do forno pelo método clássico, quando considerada toda a contribuição da exergia química, resultou em um valor de 55,5%. Se ÇAMDALI, ERIŞEN e ÇELEN (2004) e Atmaca e Yumrutas (2014) tivessem considerado as exergias químicas das correntes nas avaliações exergéticas, as eficiências exergéticas obtidas pelo método clássico seriam de 76,7% e 45,8%, respectivamente. É possível observar que, em todos os casos, o valor da eficiência obtida ao se considerar a contribuição completa é significativamente distinto. Além disso, observa-se que o forno estudado por ÇAMDALI, ERIŞEN e ÇELEN (2004) foi o mais eficiente.

O cálculo da eficiência exergética pelo outro método apresentado, considerando toda a contribuição da exergia química, indicou que a eficiência do forno rotativo é de 41,8%. Aplicando este cálculo para os fornos estudados por ÇAMDALI, ERIŞEN e ÇELEN (2004) e Atmaca e Yumrutas (2014), as eficiências exergéticas seriam de 34,6% e 26,8%, respectivamente. Assim como observado na avaliação exergética que desconsiderou parte da exergia química, a metodologia utilizada para cálculo da eficiência exergética do forno resultou em diferentes interpretações. Enquanto na avaliação clássica o forno mais eficiente é o estudado por ÇAMDALI, ERIŞEN e ÇELEN (2004), no segundo método de cálculo o forno mais eficiente é o estudado no presente trabalho. Portanto, ao se realizar o cálculo de eficiência exergética de um sistema, é importante analisar qual será a metodologia empregada e avaliar qual é capaz de descrever a eficiência do processo de forma mais

representativa, pois diferentes metodologias para o cálculo de eficiência podem resultar em diferentes interpretações do sistema.

Os resultados obtidos nesta etapa conduzem a três conclusões: os dados de processo utilizados neste trabalho são coerentes, visto que a eficiência exergética encontrada foi próxima à disponível na literatura quando se utilizou a mesma metodologia; a exergia química de fato é relevante na avaliação exergética, pois o valor de eficiência encontrado ao considerar a sua contribuição completa no processo foi consideravelmente distinto e a metodologia escolhida para o cálculo de eficiência do sistema pode afetar consideravelmente a interpretação do sistema.

Com base no que foi inferido nesta etapa, dois trabalhos evidenciando a relevância da exergia química na análise exergética foram apresentados no X Congresso Brasileiro de Termodinâmica Aplicada (CBTermo):

- Avaliação do impacto da exergia química na análise exergética de um forno rotativo utilizado para a produção de clínquer (Anacleto *et al.*, 2019).
- Análise comparativa de métodos de estimação de propriedades termodinâmicas para compostos presentes em processos biotecnológicos (Silva *et al.*, 2019).

Além disso, foi publicado um trabalho em parceria, relacionado à predição da exergia química de biocompostos, na revista "*Brazilian Journal of Chemical Engineering*" (ISSN: 0104-6632), intitulado: "*Determination of chemical exergy for compounds of biotechnological interest using different estimation methodologies*" (Silva *et al.*, 2020).

6.2.3 Pré-calcinação

O efeito da pré-calcinação nas eficiências energética e exergética do processo, calculadas pela metodologia clássica, pode ser visualizado na Figura 23.

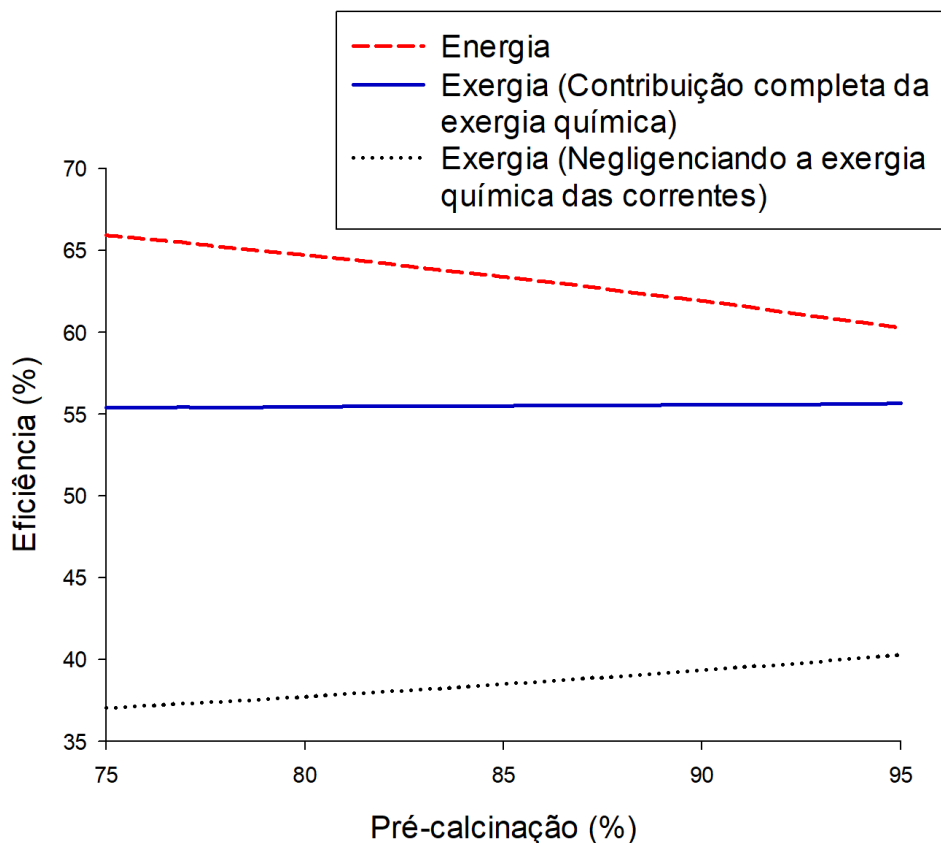


Figura 23 – Efeito da pré-calcinação nas eficiências energética e exergética do forno rotativo, calculadas pela metodologia clássica.

É possível observar que a eficiência energética apresenta uma redução com o aumento da porcentagem de pré-calcinação. Este resultado indica que a metodologia clássica para definição da eficiência energética não é adequada para a análise do sistema em estudo, pois este resultado não é condizente com o esperado na realidade. O comportamento observado é resultado dos seguintes fatores: na simulação realizada, a variação na demanda de energia do processo relacionada à reação de calcinação é balanceada pela quantidade de combustível do processo.

Contudo, a variação na vazão mássica de combustível no forno afeta o balanço de massa do equipamento. Para que o balanço de massa seja satisfeito para a meta de produção proposta, é necessário que a farinha quente de entrada apresente vazão mássica e composição diferentes. Além disso, a variação na vazão de combustível afeta a vazão dos gases de exaustão do forno. O efeito dessas variações no balanço de massa foi o seguinte: o aumento na porcentagem de pré-calcinação causou uma redução na energia tanto da farinha quente como dos gases de exaustão. Contudo, o

efeito nos gases de exaustão foi mais pronunciado, o que resultou em uma redução da eficiência energética clássica.

Nesta avaliação energética, é importante ressaltar que o volume de controle avaliado foi apenas o forno. Visto que as alterações causadas no forno acarretam alterações também na unidade de pré-aquecimento, não é possível afirmar que a melhor condição de operação do forno também representa a melhor condição de produção de clínquer. Entretanto, apesar das limitações desta análise energética clássica, esta permite observar como se distribui a energia no processo e quais são as correntes mais afetadas pela pré-calcinação.

A eficiência exergética clássica para a análise exergética do forno considerando toda a contribuição da exergia química não apresentou uma alteração considerável em função da variação na porcentagem de pré-calcinação do processo. Por outro lado, o cálculo de eficiência considerando a contribuição da exergia química apenas do combustível e negligenciando a das demais correntes indicou que a eficiência exergética claramente aumentou com o aumento da pré-calcinação. A diferença observada é resultado das variações da exergia química da farinha e dos gases de exaustão nos cenários simulados. Estes comportamentos distintos reforçam o impacto da exergia química na avaliação exergética. Considerando o comportamento observado pela análise que considera a contribuição completa da exergia química, infere-se que a destruição de exergia no processo não se alterou consideravelmente nos diferentes cenários simulados.

O efeito da pré-calcinação nas eficiências energética e exergética do processo, calculadas pela segunda metodologia proposta, que contabiliza no numerador da eficiência apenas o valor relacionado ao produto desejado, pode ser visualizado na Figura 24.

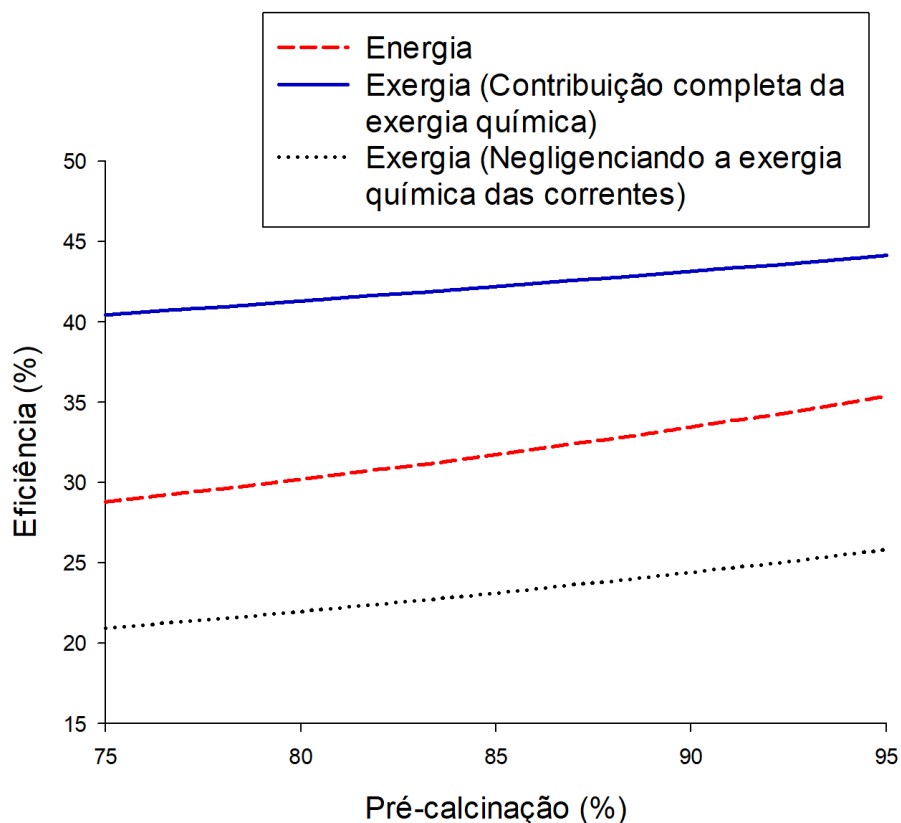


Figura 24 - Efeito da pré-calcinação nas eficiências energética e exérgica do forno rotativo, calculadas pelas Equações 35 e 36

Diferentemente do observado na análise de eficiência realizada pela metodologia clássica, nesta abordagem as eficiências energética e exérgica aumentaram com o aumento da porcentagem de pré-calcinação do processo. Estes resultados obtidos descrevem o processo de forma mais representativa que os resultados obtidos pela abordagem clássica. Com o aumento da porcentagem de pré-calcinação, é necessário realizar uma menor porcentagem da reação de calcinação dentro do forno, que é uma reação endotérmica. Consequentemente, uma menor vazão mássica de combustível é requerida pelo forno rotativo. Assim, espera-se que o valor da eficiência seja tanto maior quanto maior for a porcentagem de pré-calcinação do processo, visto que é possível obter o mesmo clínquer com um menor consumo de combustível no equipamento. Além disso, a análise da Figura 24 permite observar que, embora todas as curvas tenham apresentado o mesmo comportamento, os valores de eficiência exérgica obtidos quando considerada a contribuição completa da exergia química foram consideravelmente distintos dos valores obtidos negligenciando parte da exergia química.

As diferenças observadas nos resultados encontrados pelas duas metodologias distintas de cálculo de eficiência são consequência do fato de que, enquanto a análise clássica considera a contribuição dos gases de exaustão do forno na exergia de saída, a segunda metodologia indica que os gases de exaustão do forno não são uma contribuição útil, desconsiderando esta no cálculo de eficiência. Assim, uma vez que a energia e a exergia do clínquer não se altera na simulação, enquanto a energia e a exergia dos gases de exaustão reduzem com o aumento da porcentagem de pré-calcinação (conforme será evidenciado nos resultados posteriores), este efeito dos gases de exaustão causam uma redução dos valores de eficiência calculados pela metodologia clássica. Como na segunda metodologia os gases de exaustão são considerados um produto indesejado e não são considerados no cálculo de eficiência, a variação de eficiência nesta metodologia se torna resultado apenas do efeito da variação de exergia na entrada do sistema, visto que o clínquer produzido é o mesmo em todos os cenários de simulação. Dessa forma, esta metodologia evidencia o resultado esperado, de que com o aumento da porcentagem de pré-calcinação, é possível se produzir o mesmo clínquer com um menor consumo de energia e exergia no forno rotativo.

Os resultados seguintes ilustram o efeito da pré-calcinação e da exergia química em cada corrente do forno rotativo. Para isso, são consideradas as contribuições completas das exergias física e química. Nestas análises, foi considerada como exergia perdida apenas a parcela relacionada a perda de calor pela superfície externa do forno, enquanto a exergia destruída foi considerada como a perda pelas irreversibilidades do sistema.

O efeito da pré-calcinação na energia e na exergia das correntes de entrada do forno individualmente pode ser observado nas Figuras 25 e 26, enquanto o efeito nas correntes de saída individualmente pode ser observado nas Figuras 27 e 28. A partir da Figura 25 é possível perceber que a porcentagem da energia que entra no sistema relacionada às vazões mássicas de combustível e de ar reduz com o aumento da porcentagem de pré-calcinação. Esse efeito ocorre em consequência da redução da massa de combustível e ar adicionada ao forno rotativo com o aumento da porcentagem de pré-calcinação. Por conseguinte, a porcentagem da energia de entrada relacionada à farinha quente aumenta. Pela análise da Figura 26 é possível concluir que o mesmo comportamento é observado para a exergia fornecida ao

sistema, mas em uma escala maior. Isso aconteceu porque, além da redução na exergia relacionada à redução nas vazões mássicas de combustível e de ar, o aumento da proporção de cal na farinha quente causou um aumento na exergia desta corrente.

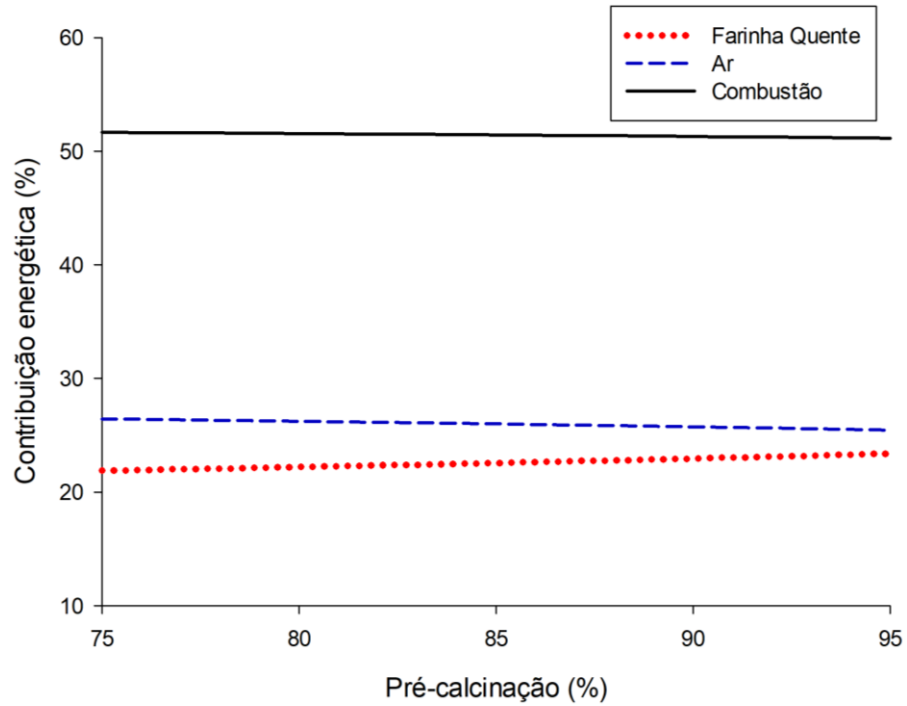


Figura 25 - Efeito da pré-calcinação na energia que entra no forno rotativo.

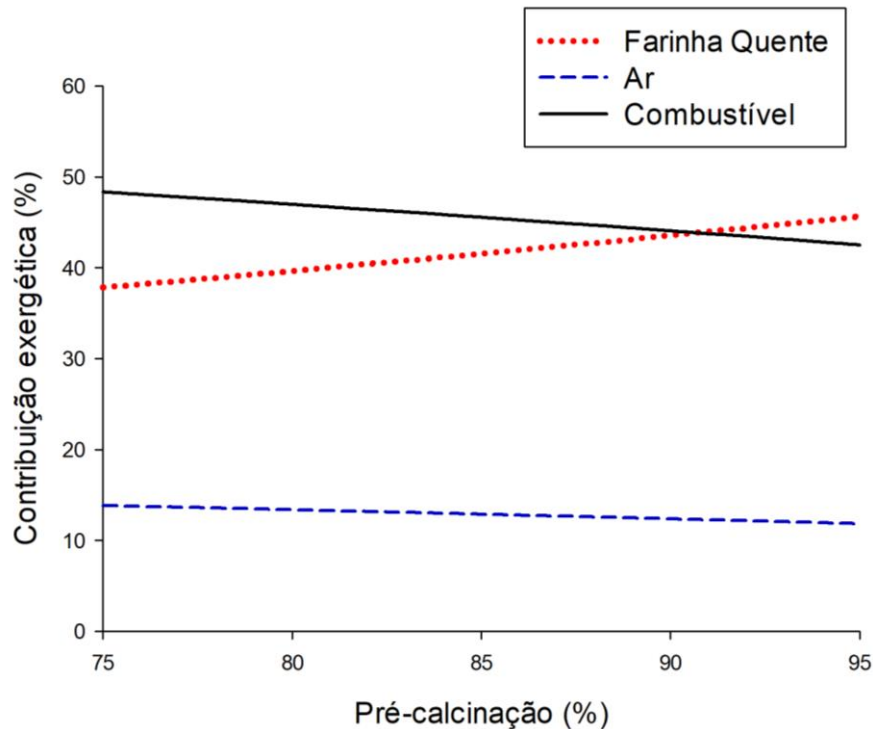


Figura 26 - Efeito da pré-calcinação na exergia que entra no forno rotativo.

Para as correntes de saída, é possível observar a partir das Figuras 27 e 28 que os comportamentos energéticos e exergéticos do clínquer e dos gases de combustão em função da pré-calcinação são semelhantes. Uma vez que a vazão mássica e a composição do clínquer são constantes, os respectivos valores de energia e exergia não se alteram em nenhuma condição simulada. Contudo, com o aumento da pré-calcinação, há uma redução da vazão mássica de CO_2 nos gases de combustão, que resultam em menores energia e exergia associadas a esta corrente.

Dessa forma, a porcentagem da energia e da exergia que deixa o sistema e está relacionada ao clínquer aumenta com o aumento da porcentagem de pré-calcinação. O efeito desse comportamento na análise energética é um aumento na perda energética do forno rotativo, que gera também um aumento da exergia perdida, relacionada a tal perda. O termo referente às reações na análise energética possui valor constante, conforme discutido previamente nas considerações da simulação. Entretanto, em função da variação dos outros termos de energia de saída, a contribuição deste para a energia de saída total diminui. Por fim, observa-se que a exergia destruída apresentou pequena variação na simulação, visto que as variações de exergia nesta análise se balancearam.

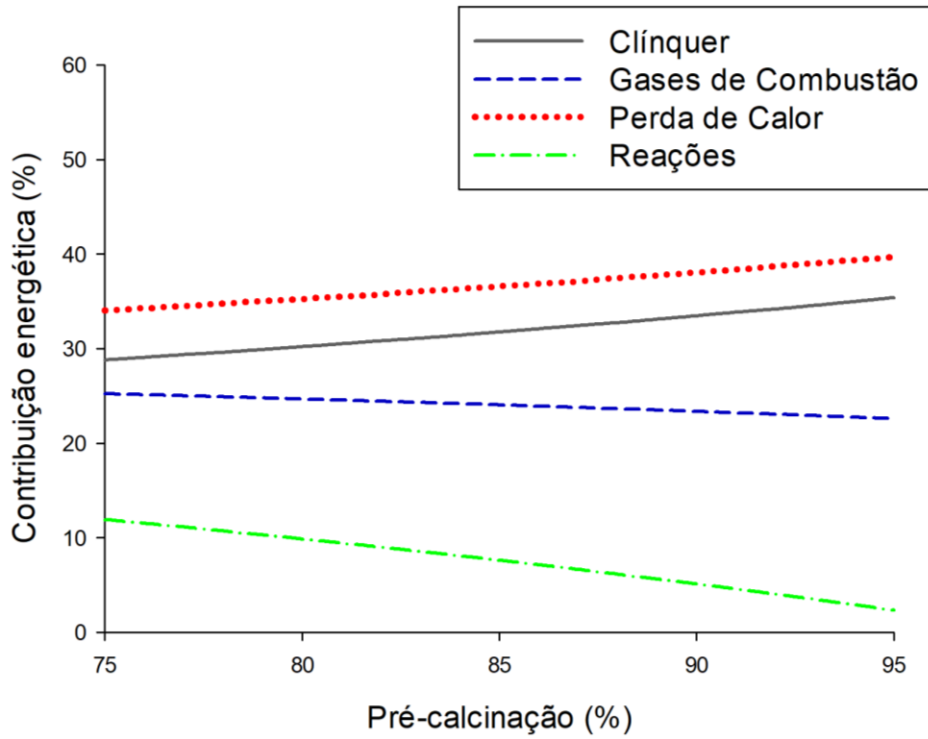


Figura 27 - Efeito da pré-calcinação na energia que deixam o forno rotativo.

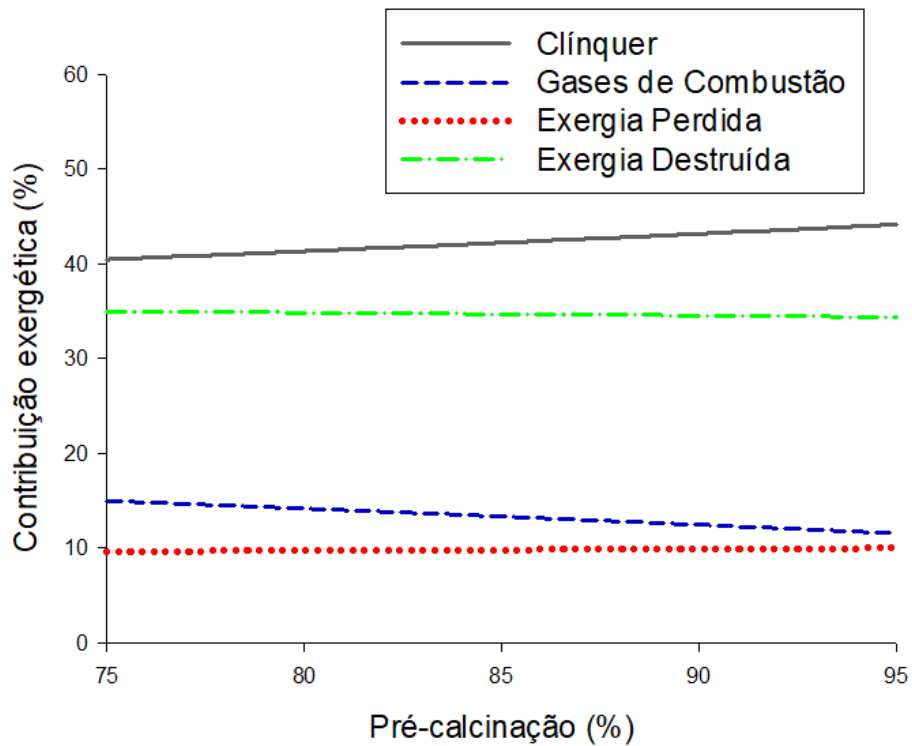


Figura 28 - Efeito da pré-calcinação na exergia que deixa o sistema.

A última análise para a pré-calcinação está ligada ao efeito causado na contribuição da exergia química das correntes. É possível observar que ocorre alteração na contribuição da exergia química em relação à exergia total nas correntes em que a pré-calcinação causa uma mudança de composição. Esse comportamento pode ser observado na Figura 29, na qual são apresentadas as variações na razão de exergia química para a farinha quente e para os gases de combustão. A razão de exergia química na farinha quente é proporcional a porcentagem de pré-calcinação. Isso acontece porque a exergia química padrão do CaO é superior à do CaCO₃, de forma que, com o aumento da razão de CaO na farinha quente, há também um aumento na sua exergia química. Já no caso dos gases de combustão, ocorre um comportamento inversamente proporcional entre a razão de exergia química e a porcentagem de pré-calcinação. Tal comportamento é consequência da redução na razão de CO₂ que ocorre com o aumento da porcentagem de pré-calcinação.

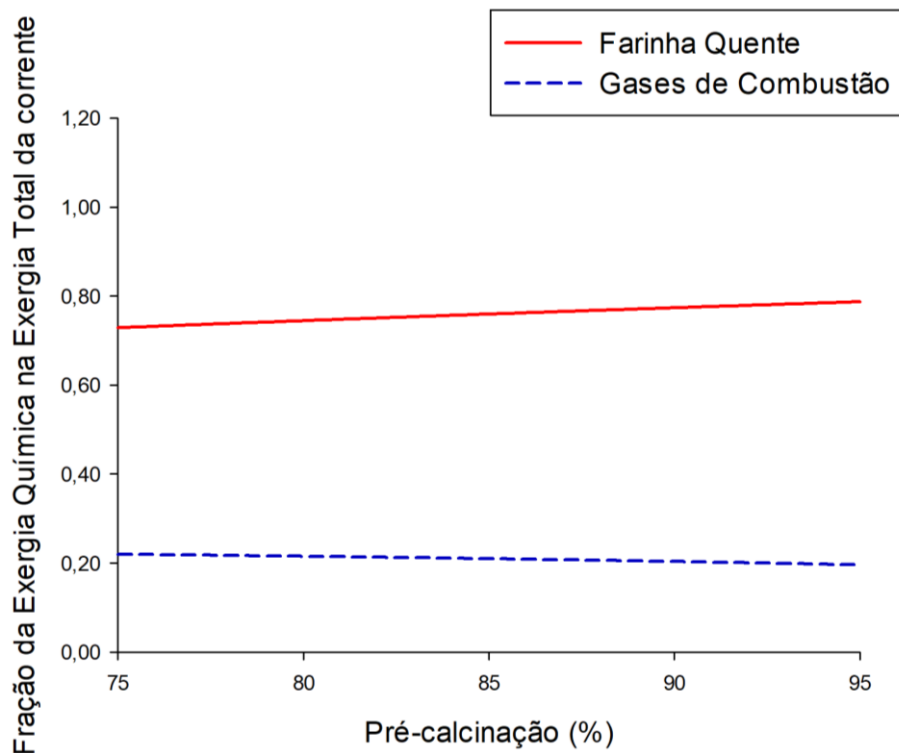


Figura 29 - Fração de exergia química nos gases de combustão e na farinha quente em função da porcentagem de pré-calcinação.

Além disso, as alterações de composição da farinha quente e dos gases de combustão causadas pelo aumento da porcentagem de pré-calcinação acarretam também uma redução da exergia física. No caso da primeira, este efeito potencializa o aumento da contribuição na exergia química em relação a exergia total. Já no caso dos gases, a exergia física também reduz, mas com impacto menos relevante que o observado na exergia química, o que justifica o resultado apresentado na Figura 29. A variação das exergias física e química para essas duas correntes em função do aumento na porcentagem de pré-calcinação estão apresentadas nas Figuras 30 e 31, referentes à farinha quente e aos gases de combustão, respectivamente.

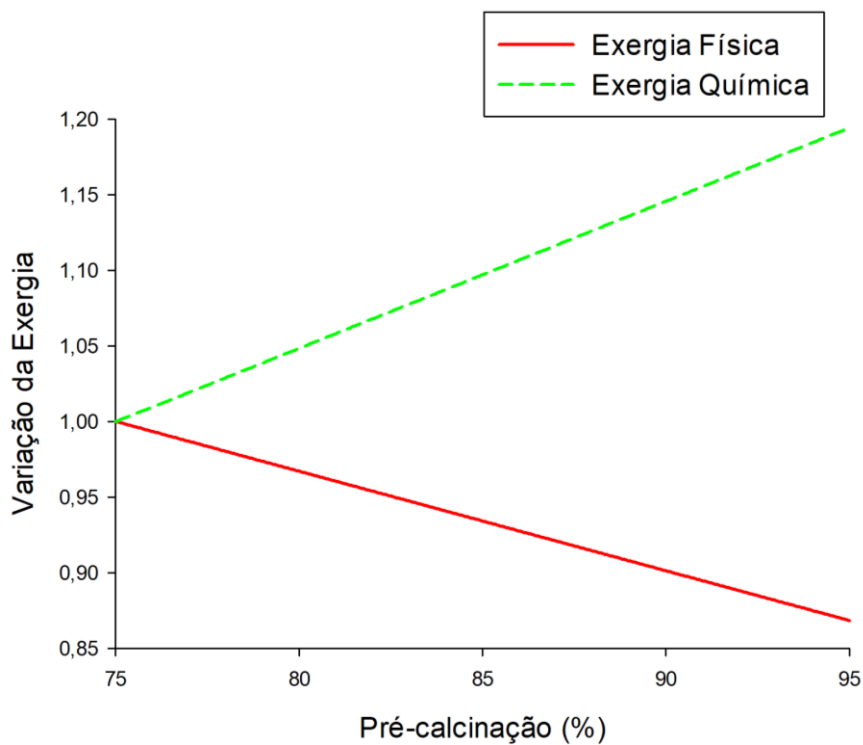


Figura 30 - Variação na exergia da farinha quente em função da porcentagem de pré-calcinação.

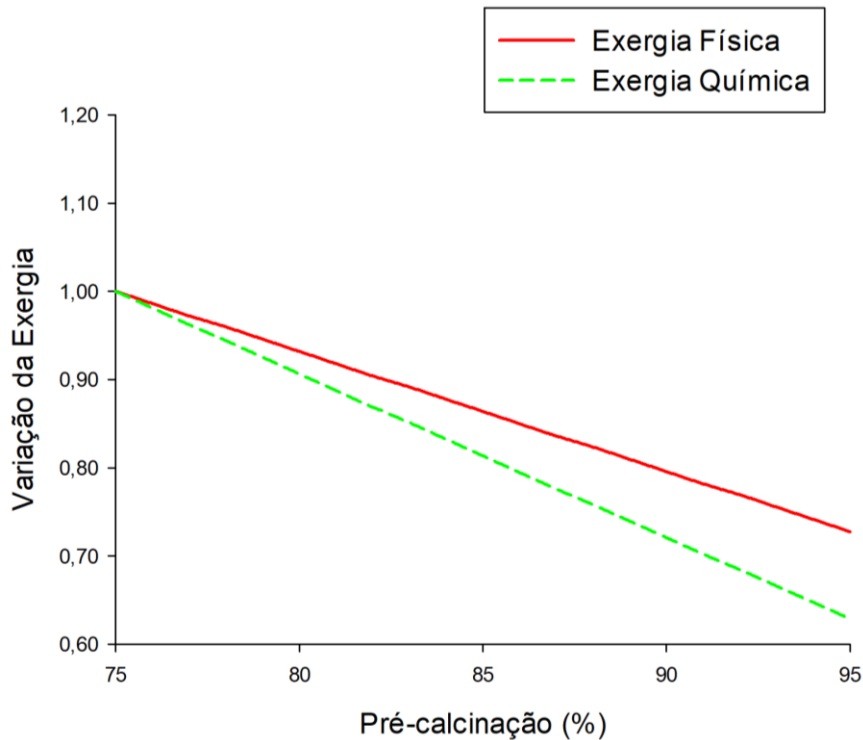


Figura 31 - Variação na exergia dos gases de combustão em função da porcentagem de pré-calcinação.

A fim de contribuir com a literatura sobre o assunto de análise exergetica, o conjunto dos resultados obtidos nesta segunda etapa foram organizados em um artigo submetido à revista *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, já aceito para publicação, intitulado: *Chemical exergy influence in the exergetic analysis of a real clinker rotary kiln* (Anacleto et al, 2020).

6.3 RESULTADOS DA ETAPA 3 - ANÁLISE EXERGÉTICA DA UNIDADE DE PIRO-PROCESSAMENTO EM ESTUDO.

Inicialmente, utilizando o algoritmo construído na etapa 3 e as informações referentes a dados operacionais da planta, foi realizada a predição das vazões mássicas das correntes de entrada da unidade de piro-processamento. As comparações dos valores preditos pelo modelo e dos valores medidos na planta para a operação real estão apresentadas nas Tabelas 18 e 19. Visto que nem todas as vazões mássicas e composições preditas pelo modelo são medidas na fábrica, estão apresentadas nas Tabelas 18 e 19 apenas as informações relacionadas as correntes usualmente controladas na operação do processo. Os desvios percentuais expostos

na tabela se referem à diferença no valor predito e no valor medido na operação em relação a este mesmo valor medido na operação.

Tabela 18 - Valores preditos pelo modelo e medidos na planta para correntes de entrada do processo.

Corrente	Valor predito Vazão	Valor medido na indústria Vazão	Unidade	Diferença	Desvio %
Ar (forno)	44203	41583	kg/h	2620	6,30%
Ar (calcinador)	88842	91597	kg/h	2755	3,01%
Ar Primário (forno)	10496	7768	kg/h	2728	35,12%
Ar Falso (torre)	43169	45845	kg/h	2676	5,84%
Gases de saída da torre	122016	131833	Nm ³ /h *	9817	7,45%
Combustível do forno	3891	3800	kg/h	92	2,42%
Combustível do calcinador	8762	8900	kg/h	126	1,42%
Farinha Crua + pó de retorno	134284	138200	kg/h	3916	2,83%

* Os gases de saída da torre estão apresentados na unidade Nm³/h devido ao fato de que é necessário se conhecer a composição da corrente para realizar a conversão de Nm³ para kg. Visto que não há informações sobre a composição dos gases de saída medidos na planta, o valor encontrado pela simulação foi convertido para Nm³ a fim de se comparar com o valor observado na operação real. A unidade Nm³ representa qual seria o volume da corrente em m³ caso ela se comportasse como um gás ideal sob temperatura de 273,15K e pressão de 1 atm.

Tabela 19 - Valores preditos e valores medidos na planta para a composição da farinha crua que entra na torre de ciclones.

	Valor predito	Valor medido na operação	Diferença	Desvio (%)
CaCO ₃	0,7949	0,7995	0,0046	0,57%
SiO ₂	0,1374	0,1361	0,0013	0,92%
Fe ₂ O ₃	0,0192	0,0181	0,0010	5,77%
Al ₂ O ₃	0,0355	0,0356	0,0000	0,11%
Na ₂ O	0,0006	0,0006	0,0000	4,71%
SO ₃	0,0000	0,0000	0,0000	-
K ₂ O	0,0047	0,0051	0,0003	6,62%
Outros	0,0076	0,0050	0,0026	52,98%

Os dados apresentados na Tabela 18 evidenciam que o desvio percentual entre os valores calculados pelo algoritmo desenvolvido e os valores medidos na planta foram inferiores a 10%, exceto para a vazão mássica de ar primário. Considerando as flutuações comuns nas medições industriais, essas diferenças podem ser

consideradas aceitáveis e credenciam o modelo para a predição da vazão mássica das correntes de entrada. Em relação ao desvio maior observado para o cálculo da vazão mássica do ar primário, tendo em vista que esta corrente apresenta baixa temperatura e possui exergia química nula, é possível afirmar que essa imprecisão não afeta a avaliação exergética da unidade.

Os dados apresentados na Tabela 19 expõem que o desvio percentual observado para os valores preditos e medidos na fábrica para a composição dos componentes da farinha crua, em geral, são inferiores a 10%. A única exceção ocorreu para a fração que representa outros componentes menos abundantes que podem estar presentes na farinha. Considerando que a contribuição desta corrente na avaliação exergética da unidade é pequena e que os componentes mais abundantes na farinha foram preditos satisfatoriamente, os resultados indicam que a diferença observada não compromete a avaliação exergética da unidade de piro-processamento. Além disso, parte do desvio observado pode estar relacionado ao fato de que nos dados de operação utilizados para a validação não foi informada a composição das cinzas dos combustíveis, o que pode ter afetado na predição dos componentes individualmente.

A partir dos resultados apresentados nas Tabelas 18 e 19, é possível considerar que o algoritmo construído é capaz de prever os valores de vazão mássica e composição das correntes envolvidas no processo de forma satisfatória para a realização da avaliação exergética da unidade em diferentes condições operacionais simuladas. A partir dos valores preditos pelo algoritmo para as vazões mássicas e composições das correntes de entrada da unidade de piro-processamento foi realizada a análise exergética detalhada da unidade. Os valores obtidos para o balanço de energia para a seção de pré-aquecimento, para o forno rotativo, para o resfriador e para a unidade completa estão apresentados nas Tabelas 20, 21, 22 e 23.

Tabela 20 - Balanço de energia para a torre de pré-aquecimento.

Entrada					
	\dot{m} (kg/h)	T_0 (K)	T (K)	$\dot{m}\Delta h$ (kJ/h)	Porcentagem (%)
Farinha Crua	124884	298	333	3527933	1,11%
Ar Terciário	45673	298	1156	42686402	13,43%
Ar Falso	43169	298	298	0	0,00%
Gases do forno	53061	298	1347	63677084	20,04%
Pó de retorno	9400	298	333	265543	0,08%
Combustível (calcinador)	8762	298	298	0	0,00%
Combustão (calcinador)	-	-	-	207625498	65,34%
Total	284949			317782461	100,00%
Saída					
	\dot{m} (kg/h)	T_0 (K)	T (K)	$\dot{m}\Delta h$ (kJ/h)	Porcentagem (%)
Farinha Quente	89239	298	1127	73183893	23,03%
Gases de saída da torre	186310	298	665	71803710	22,60%
Pó de retorno	9400	298	665	3447541	1,08%
Calcinação	-	-	-	154994954	48,77%
Perda de calor	-	-	-	14352363	4,52%
Total	284949			317782461	100,00%

Tabela 21 - Balanço de energia para o forno rotativo.

Entrada					
	\dot{m} (kg/h)	T_0 (K)	T (K)	$\dot{m}\Delta h$ (kJ/h)	Porcentagem (%)
Farinha Quente	89239	298	1127	73183893	35,70%
Ar Primário	10496	298	332	361317	0,18%
Ar Secundário	33707	298	1212	33731425	16,46%
Combustível (forno)	3891	298	298	0	0,00%
Combustão (forno)	-	-	-	97706117	47,67%
Total	137333			204982752	100,00%
Saída					
	\dot{m} (kg/h)	T_0 (K)	T (K)	$\dot{m}\Delta h$ (kJ/h)	Porcentagem (%)
Clínquer	84272	298	1623	115462867	56,33%
Gases de saída do forno	53061	298	1347	63677084	31,06%
Reações	-	-	-	18786455	9,16%
Perda de calor	-	-	-	7056347	3,44%
Total	137333			204982752	100,00%

Tabela 22 - Balanço de energia para o resfriador.

Entrada					
	\dot{m} (kg/h)	T_0 (K)	T (K)	$\dot{m}\Delta h$ (kJ/h)	Porcentagem (%)
Clínquer	84272	298	1623	115462867	100,00%
Ar de resfriamento	209070	298	298	0	0,00%
Total	293342	-	-	115462867	100,00%
Saída					
	\dot{m} (kg/h)	T_0 (K)	T (K)	$\dot{m}\Delta h$ (kJ/h)	Porcentagem (%)
Clínquer resfriado	84272	298	665	9588450	8,30%
Ar secundário	33707	298	1212	33731425	29,21%
Ar terciário	45673	298	1156	42686402	36,97%
Ar em excesso	129690	298	515	28774403	24,92%
Perda de calor	-	-	-	682187	0,59%
Total	293342	-	-	115462867	100,00%

Tabela 23 - Balanço de energia para a unidade de piro-processamento.

Entrada					
	\dot{m} (kg/h)	T_0 (K)	T (K)	$\dot{m}\Delta h$ (kJ/h)	Porcentagem (%)
Farinha Crua	124884	298	333	3527933	1,14%
Ar Primário	10496	298	332	361317	0,12%
Ar de resfriamento	209070	298	298	0	0,00%
Ar Falso	43169	298	298	0	0,00%
Pó de retorno	9400	298	333	265543	0,09%
Combustível (forno)	3891	298	298	0	0,00%
Combustível (calcinador)	8762	298	298	0	0,00%
Combustão (forno)	-	-	-	97706117	31,57%
Combustão (calcinador)	-	-	-	207625498	67,09%
Total	409672			309486409	100,00%
Saída					
	\dot{m} (kg/h)	T_0 (K)	T (K)	$\dot{m}\Delta h$ (kJ/h)	Porcentagem (%)
Clínquer resfriado	84272	298	665	9588450	3,10%
Gases de saída da torre	186310	298	665	71803710	23,20%
Ar em excesso	129690	298	515	28774403	9,30%
Pó de retorno	9400	298	665	3447541	1,11%
Reações	-	-	-	173781409	56,15%
Perda de calor				22090896	7,14%
Total	409672			309486409	100,00%

O balanço energético para a torre de pré-aquecimento indicou uma eficiência energética de 95,48% para esta seção da unidade de piro-processamento. Os dados apresentados na Tabela 20 evidenciam que a maior parte da energia que entra na torre de pré-aquecimento está relacionada a combustão dos combustíveis inseridos no calcinador, conforme o esperado. As contribuições na entrada de energia relacionadas aos gases de exaustão do forno e ao ar terciário são relevantes e correspondem a mais de 30% da taxa de energia que entra neste volume de controle. Isso indica novamente o benefício operacional associado à recuperação energética das correntes de saídas dos demais equipamentos do processo.

A maior parte da energia fornecida à seção de pré-aquecimento é consumida para a realização da reação de calcinação. Esta é uma reação endotérmica e responsável pela maior parte do consumo de energia da unidade. Por outro lado, em geral, as reações de clínquerização são exotérmicas. Entretanto, como elas exigem uma alta temperatura para que ocorram, uma parte relevante da energia do processo tem também como finalidade elevar a temperatura da farinha que se transformará no clínquer. Isso justifica a parcela considerável de energia de saída relacionada à farinha quente, que é direcionada ao forno.

Por fim, os gases de exaustão da torre de ciclones são responsáveis por mais de 20% da energia que deixa o volume de controle. Essa energia a princípio corresponde a uma perda do processo, visto que é uma energia que não foi utilizada para aquecimento das correntes de interesse e nem para a promoção das reações envolvidas. Assim, é adequado empregar estratégias para a recuperação desta energia em outros pontos da fábrica ou até mesmo para utilizar esse potencial energético em processos de geração de energia.

A partir dos dados apresentados na Tabela 21, relacionados ao balanço de energia do forno, é possível observar que a operação do forno nas condições empregadas na Etapa 3 resulta em uma eficiência energética de 96,56%, consideravelmente superior à observada nas condições propostas na Etapa 2. Isso indica que a meta de produção proposta na Etapa 2 está distante do ponto ótimo de operação do forno rotativo, enquanto os dados de operação considerados para a Etapa 3 estão mais próximos da operação ideal, quando considerado o forno rotativo isoladamente.

Considerando os dados da Tabela 22, referentes ao resfriador, o cálculo de eficiência do equipamento por meio da Equação 13 resultou em uma eficiência energética de 99,39%. Contudo, esse valor não reflete a eficiência real do equipamento. Cerca de 25% da energia que deixa o resfriador está associada à corrente denominada ar em excesso. Esta corrente corresponde à parcela do ar de resfriamento que sofre um aquecimento, mas não é direcionada nem ao forno rotativo e nem à torre de ciclones. A energia relacionada ao ar em excesso não é recuperada em nenhum ponto da planta e, portanto, corresponde a uma perda. O resfriador avaliado apresenta uma eficiência energética de recuperação igual a 66,18%. Este valor se encontra entre os valores encontrados para os resfriadores estudados por

AHAMED et al., (2012) e por RENÓ *et al.*, (2013), iguais a 51,3% e 83,4%, respectivamente. Esses resultados apontam que a eficiência de recuperação dos resfriadores pode variar significativamente em processos distintos, indicando que o aprimoramento deste equipamento pode trazer melhorias significativas ao processo de produção do clínquer.

Os dados apresentados na Tabela 23 evidenciam que a energia fornecida à unidade de piro-processamento é quase inteiramente originada da queima de combustíveis (cerca de 99%). Essa característica associada à alta demanda energética do processo resulta em um alto consumo de combustível, o que caracteriza a produção de cimento como um processo com um potencial danoso ao ambiente, em função das emissões resultantes.

Em relação ao consumo de energia no processo, é possível observar que mais da metade da energia fornecida é consumida para promover as reações envolvidas na produção do clínquer. Considerando que, em geral, as reações de clínquerização em si são exotérmicas, pode-se afirmar então que esse consumo é majoritariamente associado à reação de calcinação, significativamente endotérmica. É possível observar também que há uma perda de energia considerável associada aos gases de exaustão e ao ar em excesso que deixam o sistema. ZHANG et al., (2019) afirmam que normalmente as maiores perdas na produção de cimento são realmente associadas a estas correntes. Conforme mencionado previamente, há pesquisas recentes relacionadas à otimização de ciclos para a geração de energia que utilizam estas correntes a fim de recuperar tal perda energética (SANAYE *et al.*, 2020; ZHANG *et al.*, 2019).

A distribuição da energia envolvida no sistema está ilustrada pelo diagrama *Sankey* exposto na Figura 32.

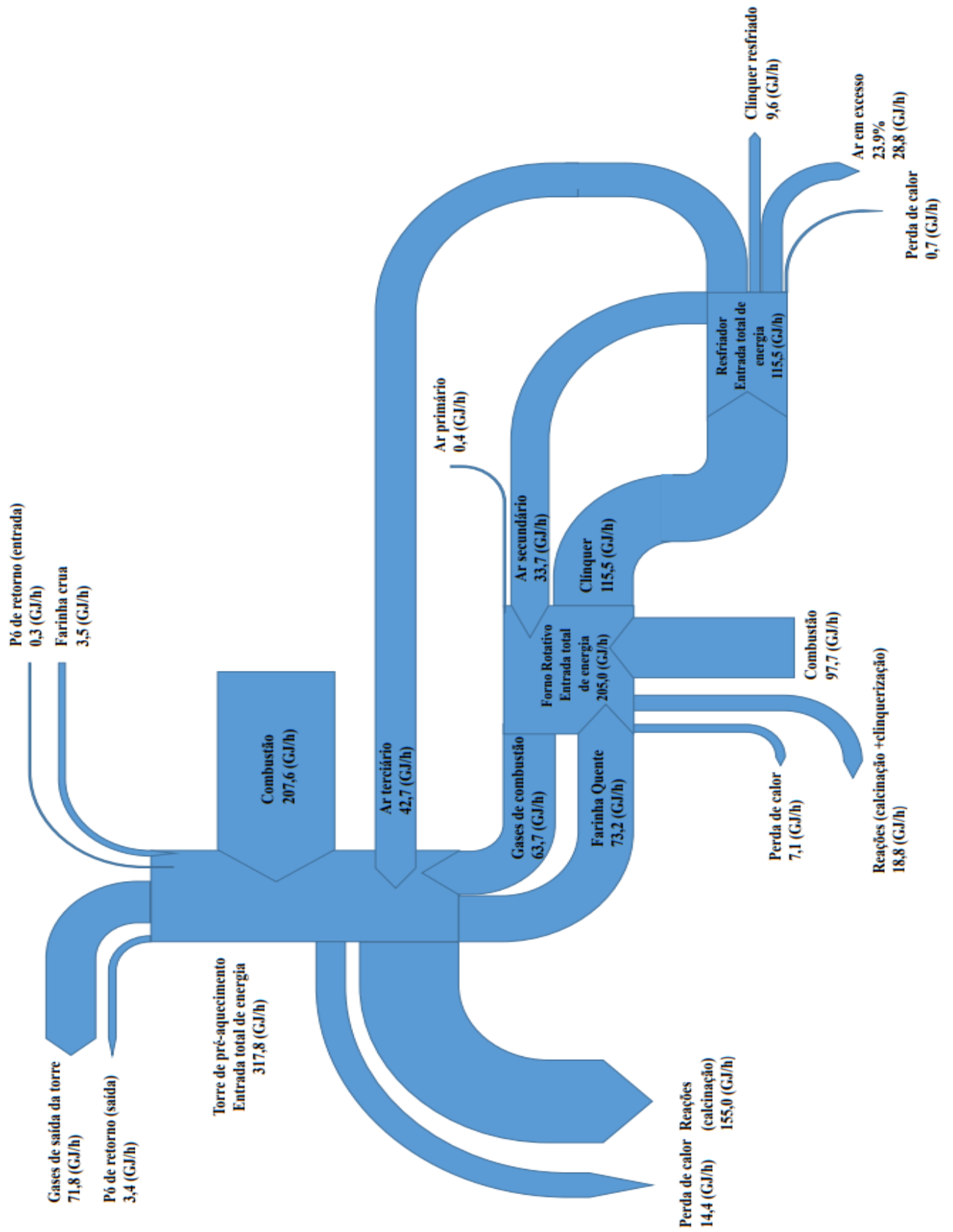


Figura 32 - Diagrama Sankey para o processo em estudo.

Os valores obtidos para o balanço de exergia para a seção de pré-aquecimento, para o forno rotativo, para o resfriador e para a unidade completa estão apresentados nas Tabelas 24, 25, 26 e 27. Seguindo os resultados obtidos na Etapa 2, a exergia química das correntes foi contabilizada nos balanços de exergia.

Tabela 24 - Valores de exergia para cada corrente da torre de pré-aquecimento

Entrada				
	Exergia Física (kJ/h)	Exergia Química (kJ/h)	Exergia Total (kJ/h)	Percentual de contribuição na exergia total de entrada
Farinha Crua	198621	27130738	27329359	8,72%
Ar Terciário	22950284	0	22950284	7,32%
Ar Falso	0	0	0	0,00%
Gases do forno	32896668	4687382	37584050	11,99%
Pó de retorno	14950	2042099	2057049	0,66%
Combustível (calcinador)	0	223622306	223622306	71,32%
Total	56060523	257482525	313543048	100,00%
Saída				
	Exergia Física (kJ/h)	Exergia Química (kJ/h)	Exergia Total (kJ/h)	Percentual de contribuição na exergia total de saída
Farinha Quente	36650767	139771104	176421871	56,27%
Gases de saída da torre	24770357	25683274	50453631	16,09%
Pó de retorno	1214722	2042099	3256821	1,04%
Exergia perdida	-	-	-	-
Exergia destruída	-	-	83410724	26,60%
Total			313543048	100,00%

Tabela 25 - Valores de exergia para cada corrente do forno rotativo

Entrada				
	Exergia Física (kJ/h)	Exergia Química (kJ/h)	Exergia Total (kJ/h)	Percentual de contribuição na exergia total de entrada
Farinha Quente	36650767	139771104	176421871	58,62%
Ar Primário	17045	0	17045	0,01%
Ar Secundário	18605035	0	18605035	6,18%
Combustível (forno)	0	105918326	105918326	35,19%
Total	55272847	245689430	300962276	100,00%
Saída				
	Exergia Física (kJ/h)	Exergia Química (kJ/h)	Exergia Total (kJ/h)	Percentual de contribuição na exergia total de entrada
Clínquer	73425097	103835296	177260393	58,90%
Gases de saída do forno	32896668	4687382	37584050	12,49%
Exergia perdida	-	-	2289734	0,76%
Exergia destruída	-	-	83828100	27,85%
Total			300962276	100,00%

Tabela 26 - Valores de exergia para cada corrente do resfriador

Entrada				
	Exergia Física (kJ/h)	Exergia Química (kJ/h)	Exergia Total (kJ/h)	Percentual de contribuição na exergia total de entrada
Clínquer	73425097	103835296	177260393	100,00%
Ar de resfriamento	0	0	0	0,00%
Total	73425097	103835296	177260393	100,00%
Saída				
	Exergia Física (kJ/h)	Exergia Química (kJ/h)	Exergia Total (kJ/h)	Percentual de contribuição na exergia total de entrada
Clínquer resfriado	1714043	103835296	105549339	59,54%
Ar secundário	18605035	0	18605035	10,50%
Ar terciário	22950284	0	22950284	12,95%
Ar em excesso	28701947	0	28701947	16,19%
Exergia perdida	-	-	-	
Exergia destruída	-	-	1453788	0,82%
Total			177260393	100,00%

Tabela 27 - Valores de exergia para cada corrente do volume de controle I.

Entrada				
	Exergia Física (kJ/h)	Exergia Química (kJ/h)	Exergia Total (kJ/h)	Percentual de contribuição na exergia total de entrada
Farinha Crua	198621	27130738	27329359	7,61%
Ar Primário	17045	0	17045	0,00%
Ar de resfriamento	0	0	0	0,00%
Ar Falso	0	0	0	0,00%
Pó de retorno	14950	2042099	2057049	0,57%
Combustível (forno)	0	105918326	105918326	29,51%
Combustível (calcinador)	0	223622306	223622306	62,30%
Total	230616	358713468	358944084	100,00%
Saída				
	Exergia Física (kJ/h)	Exergia Química (kJ/h)	Exergia Total (kJ/h)	Percentual de contribuição na exergia total de entrada
Clínquer resfriado	1714043	103835296	105549339	29,41%
Gases de saída da torre	24770357	25683274	50453631	14,06%
Ar em excesso	28701947	0	28701947	8,00%
Pó de retorno	1214722	2042099	3256821	0,91%
Exergia perdida	-	-	2289734	0,64%
Exergia destruída	-	-	168692611	47,00%
Total			358944084	100,00%

O balanço exergético para a torre de pré-aquecimento indicou que a eficiência exergética clássica desta seção é de 73,40%. Este valor é superior aos obtidos por este método para os dois casos estudados por RENÓ *et al.*, (2013), iguais a 61,01% e 60,55%. Na realização do balanço, foi considerado que a troca térmica entre o sistema e o ambiente ocorre na própria temperatura ambiente, de forma que o termo de exergia perdida relacionada à transferência de calor foi negligenciado. A partir dos dados apresentados na Tabela 24, foi possível observar que cerca de um quarto da exergia inserida na torre de pré-aquecimento é destruída pelas irreversibilidades do sistema, perdendo a possibilidade de ser utilizada para a realização de trabalho. Se considerado que neste sistema o produto desejado é a farinha quente direcionada ao forno rotativo, a eficiência exergética calculada pela Equação 35 resulta em um valor

de 56,27%. Os valores calculados por esta metodologia para os casos estudados por RENÓ *et al.*, (2013) seriam iguais a 44,01% e 43,80%. Embora os valores para a torre de pré-aquecimento estudada no presente trabalho sejam superiores, é possível que a análise para a unidade completa resulte em resultados diferentes, visto que tal análise é também impactada pelas operações do forno rotativo e do resfriador.

Seguindo o comportamento observado na análise energética, a principal entrada de exergia na torre de pré-aquecimento está relacionada à injeção de combustível. Entretanto, a contribuição exérgica dos gases do forno e do ar terciário na entrada de exergia do sistema é menor do que a contribuição das respectivas correntes na energia de entrada. Enquanto esta era cerca de 30%, aquela corresponde à aproximadamente 20%. Essa redução está relacionada à farinha crua. Em função da baixa temperatura, o conteúdo de energia desta corrente é relativamente baixo, o que reduziu seu impacto na energia de entrada e aumentou o das outras duas correntes. Contudo, por consequência da considerável exergia química desta corrente, a contribuição desta na exergia total de entrada tem uma maior relevância, equilibrando a contribuição exérgica da farinha crua em relação às outras duas citadas previamente.

A partir do balanço exérgico para o forno rotativo, considerando os dados da Tabela 25, calculou-se que a eficiência exérgica clássica deste equipamento é de 71,39%. Este valor é próximo ao valor referente à eficiência do forno estudado por ÇAMDALI, ERIŞEN e ÇELEN (2004), caso fosse empregada a mesma metodologia de avaliação. Assim como observado na torre de pré-aquecimento, também no forno rotativo há uma destruição de exergia corresponde à aproximadamente um quarto da exergia total que entra no sistema. Esses resultados reforçam a importância de avaliar as perdas relacionadas às irreversibilidades do processo, pois tais perdas apresentam valores relevantes na análise do sistema. Conforme mencionado previamente, a exergia perdida relacionada à transferência de calor foi calculada considerando como superfície de troca térmica as paredes do forno, que possuem uma temperatura média de 168°C. O cálculo da eficiência exérgica do forno rotativo seguindo o conceito de produto desejado e combustível, considerando como combustível todas as fontes de exergia para o sistema, resultou em um valor de 58,90%. Este valor é próximo aos valores calculados pela mesma metodologia para os dois casos estudados por RENÓ *et al.*, (2013), iguais a 59,17% e 61,14%.

A análise do balanço de exergia para as correntes de entrada do forno rotativo aponta que a farinha quente é a corrente que apresenta a maior contribuição exérgica. Este resultado é consequência da contribuição da exergia química da farinha quente ao sistema. A princípio, pode parecer surpreendente, mas é um comportamento coerente, considerando que o principal trabalho realizado no forno rotativo está relacionado às reações de clínquerização, que transformam tal matéria-prima no clínquer desejado. Contudo, esse comportamento não foi observado na etapa 2. Embora as contribuições referentes ao combustível e à farinha quente na etapa 2 tenham sido próximas, a contribuição do combustível foi superior. A diferença observada entre os fornos estudados nas etapas 2 e 3 está relacionada ao *split térmico* do processo. A operação estudada na etapa 3 direcionou uma menor fração da carga térmica total da unidade de piro-processamento ao forno rotativo (45% na etapa 2 e 32% na etapa 3).

A partir dos dados apresentados na Tabela 26, é possível observar que a exergia destruída no resfriador corresponde à aproximadamente 0,8% da exergia total que entra no equipamento. Esse valor indica que a troca térmica neste equipamento ocorre de forma satisfatória, pois a perda por irreversibilidades no processo é pouco significativa. Contudo, assim como mencionado na avaliação energética, a fração de exergia referente ao ar em excesso corresponde a uma perda, pois tal corrente não é utilizada em nenhum ponto da fábrica. Além disso, a avaliação exérgica do resfriador também é usualmente calculada em termos de eficiência de recuperação. A eficiência exérgica de recuperação considerando a exergia química do clínquer quente é igual a 23,45%. Este valor é inferior aos valores obtidos para os dois casos estudados por RENÓ *et al.*, (2013), iguais a 37,18% e 35,26%.

Especificamente para o resfriador, considerando que a exergia química do clínquer quente não pode ser utilizada no resfriamento, já que este possui a composição final desejada no processo, é possível calcular tal eficiência de recuperação apenas em termos de exergia física, o que resulta em um valor de 56,60%. Este método é mais realista para o resfriador, visto que a função deste equipamento é reduzir a temperatura do clínquer e recuperar o calor sensível do clínquer quente. O valor encontrado para a eficiência exérgica, calculado por este método, para o caso base estudado por AHAMED *et al.*, (2012) foi de 42,3%, inferior ao obtido no presente trabalho.

A avaliação exergética da unidade de piro-processamento completa permite observar que a eficiência exergética clássica da unidade é de 52,36%. Este valor é superior aos valores obtidos para a unidades estudada por ATMACA e YUMRUTAS (2014a) e para os dois casos estudados por RENÓ *et al.*, (2013) quando analisadas por esta metodologia, iguais a 41,00%, 43,19% e 42,57%, respectivamente. Por outro lado, é inferior ao valor encontrado para a unidade estudada por ONI, FADARE e ADEBOYE (2017), igual a 60,4%. Os dados apresentados na Tabela 27 evidenciam que quase metade de toda a exergia que entra na unidade é destruída em função das irreversibilidades do processo. Portanto, o efeito das irreversibilidades no processo de produção do clínquer não pode ser ignorado. Esforços com o intuito de reduzir tal efeito podem resultar em benefícios consideráveis ao processo.

A destruição de exergia observada na torre de pré-aquecimento, no forno rotativo e no resfriador correspondem a 49,45%, 49,69% e 0,86% da destruição total de exergia da unidade, respectivamente. Conforme esperado, os maiores pontos de destruição de exergia são a torre de pré-aquecimento e o forno rotativo, nos quais ocorrem as reações químicas envolvidas na clínquerização e também são realizadas as queimas dos combustíveis. Especificamente para esta condição operacional, a destruição de exergia na torre de pré-aquecimento e no forno rotativo apresentam valores próximos. Este comportamento pode se alterar para diferentes condições operacionais, como por exemplo ao se alterar o *split térmico* do processo.

Analisando a unidade de piro-processamento pelo conceito de produto desejado e combustível, a eficiência exergética da unidade é igual a 29,41%, considerando como combustível todas as entradas do sistema e como produto o clínquer resfriado. Os casos estudados por RENÓ *et al.*, (2013) resultariam em eficiências de 27,90% e 27,60% se avaliados da mesma forma. Considerando como combustível realmente apenas os combustíveis, a eficiência da unidade é igual a 32,03%. Este valor é próximo ao obtido pelos casos estudados por RENÓ *et al.*, (2013) utilizando a mesma metodologia, iguais a 29,8% e 29,4%. Embora os valores de eficiência calculados pelos conceitos distintos de combustível não se difiram muito, o autor avalia que é mais adequado considerar como combustível toda a exergia de entrada do sistema, visto que todas as correntes de entrada da unidade oferecem trabalho útil ao sistema. Embora a maior parte da perda exergética na unidade de piro-processamento esteja relacionada às irreversibilidades do processo, uma parcela

considerável da exergia é perdida pela unidade nos produtos indesejados, como os gases de exaustão e o ar em excesso. Os valores de exergia destas correntes indicam uma estimativa do trabalho que pode ser obtido ao se empregar as estratégias de recuperação energética propostas previamente.

A distribuição da exergia envolvida nas correntes da unidade de piroprocessamento está ilustrada na Figura 33. Nesta figura, o termo exergia perdida que aparece no forno representa a perda exergética relacionada à perda de calor por uma superfície de troca térmica em temperatura diferente da temperatura ambiente. Além disso, uma síntese dos principais resultados de eficiência obtidos está esquematizada nas Tabelas 28, 29 e 30, referentes aos cálculos da eficiência exergética clássica, da eficiência exergética moderna (Equação 35) e da eficiência de recuperação para o resfriador.

Tabela 28 - Valores de eficiência exergética clássica obtidos para diferentes estudos.

Estudo	Torre de pré-aquecimento	Forno rotativo	Unidade de piro-processamento
Etapa 2	-	55,50%	-
Camdali*	-	76,70%	-
Atmaca*	-	45,80%	-
Etapa 3	73,40%	71,39%	52,36%
RENÓ et al., (2013) - caso 1	61,01%	78,82%	43,19%
RENÓ et al., (2013) - caso 2	60,55%	80,81%	42,57%

* Valores de exergia química calculados pelo autor a partir dos dados disponibilizados no estudo.

Tabela 29 - Valores de eficiência exergética calculados a partir do conceito de produto desejado e combustível para diferentes estudos.

Estudo	Torre de pré-aquecimento	Forno rotativo	Unidade de piro-processamento
Etapa 2	-	41,80%	-
Camdali*	-	34,60%	-
Atmaca*	-	26,80%	-
Etapa 3	56,27%	58,90%	29,41%
RENÓ et al., (2013) - caso 1	44,01%	59,17%	27,90%
RENÓ et al., (2013) - caso 2	43,80%	61,14%	27,60%

* Valores de exergia química calculados pelo autor a partir dos dados disponibilizados no estudo.

Tabela 30 - Valores de eficiência exergética de recuperação para os resfriadores analisados em estudos distintos.

Considerando a exergia química do clínquer	
Estudo	Eficiência
Etapa 3	23,45%
RENÓ et al., (2013) - caso 1	37,18%
RENÓ et al., (2013) - caso 2	35,26%
Desconsiderando a exergia química do clínquer	
Estudo	Eficiência
Etapa 3	56,60%
Ahamed et al	42,30%

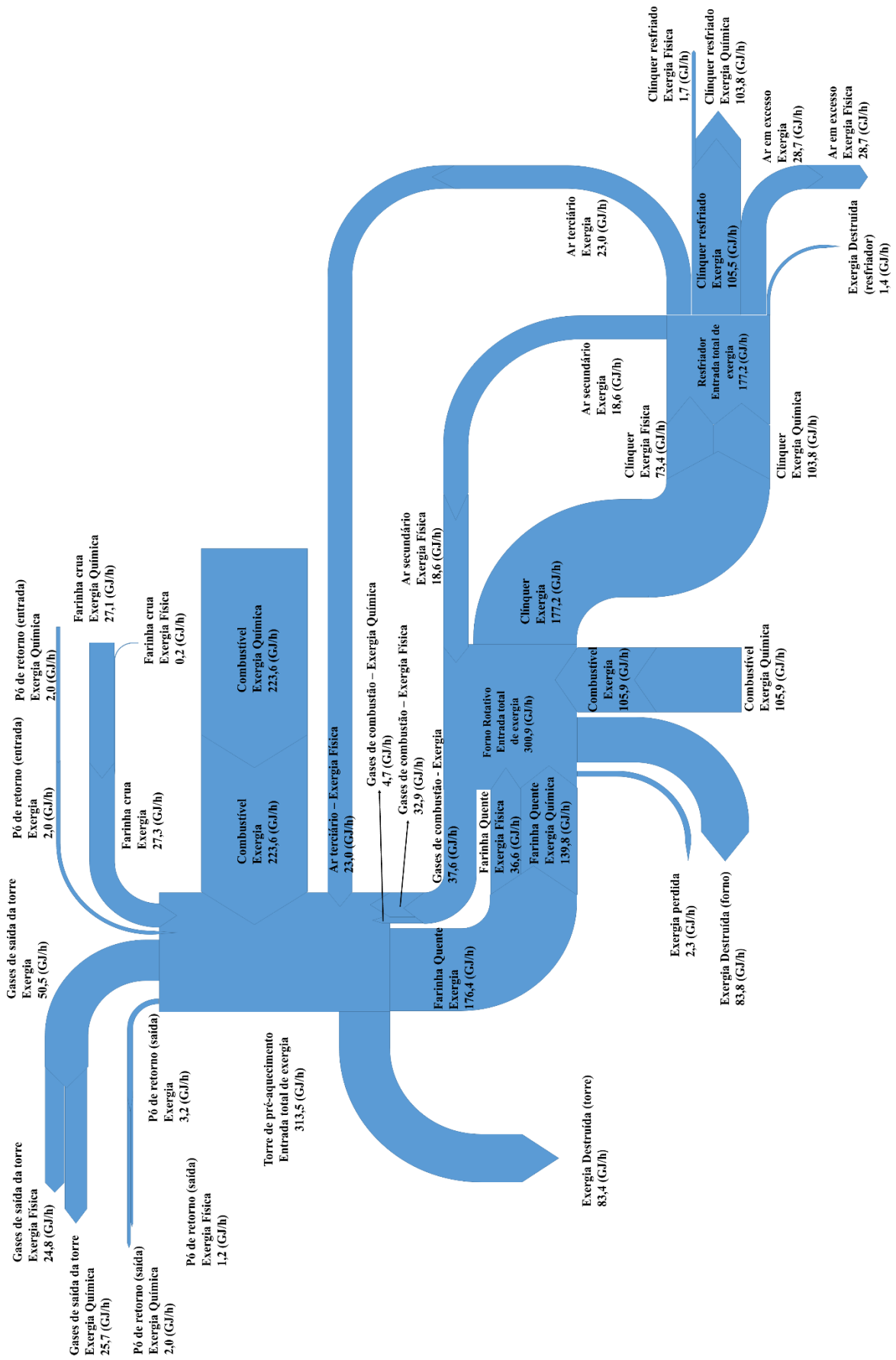


Figura 33 - Diagrama Grassmann (exergia)

6.4 RESULTADOS ETAPA 4 - AJUSTE DO MODELO E OTIMIZAÇÃO DO SISTEMA.

Conforme mencionado previamente, o algoritmo da Etapa 4 utiliza algumas informações de processo fornecidas para a Etapa 3. Contudo, os dados utilizados para a meta de produção de clínquer e para as composições dos combustíveis são distintos, correspondentes aos apresentados no capítulo 4 do presente trabalho. Dessa forma, os resultados para a condição operacional base são diferentes dos obtidos na Etapa 3. Os valores calculados para o consumo térmico, para a eficiência exergética, para o IDR e para o CO₂ total liberado referentes à unidade, bem como o valor calculado para a temperatura do ar terciário no calcinador, estão apresentados na Tabela 31.

Tabela 31 - Valores para determinados parâmetros do processo obtidos para a condição base de operação.

Parâmetro	Temperatura do ar terciário (K)	Consumo Térmico (kJ/kg de clínquer)	IDR	Eficiência exergética (convencional)	Eficiência exergética (Equação 35)	CO ₂ total (kg/kg de clínquer)
Valor	1188,69	3658,62	0,2156	0,5243	0,2927	0,8691

A partir dos valores da Tabela 31, é possível verificar que os valores preditos pelo modelo ajustado resultaram em valores coerentes para este primeiro teste. Os valores obtidos para a temperatura do ar terciário, para o consumo térmico e para as eficiências exergéticas estão na ordem de grandeza dos demais valores apresentados para tais parâmetros no presente trabalho. Para os valores de IDR e CO₂ total liberados pela unidade, não há referência no presente trabalho que permita a comparação.

Para o valor do IDR, VELÁSQUEZ et al., (2013) definem que, para processos não-renováveis e ambientalmente desfavoráveis, o valor deste parâmetro normalmente está situado na faixa entre 0 e 1. Considerando a característica ambientalmente desfavorável do processo de produção do clínquer, entende-se que os valores encontrados para o IDR estarão todos contidos nesta faixa. Para o cálculo dos valores deste indicador no presente trabalho o termo relacionado a exergia de desativação das emissões foi desconsiderado.

Segundo a Global Cement and Concrete Association (GCCA), o valor médio de emissão de CO₂ referente ao processo de produção de clínquer nas indústrias brasileiras em quilo de CO₂ por tonelada de clínquer no ano de 2018 foi de 808. O valor obtido no presente trabalho é de 869, que pode ser considerado um valor realista.

Respeitando as restrições relacionadas às variáveis de otimização, foi realizada uma análise de sensibilidade para os parâmetros da Tabela 31 em função da variação nas variáveis de otimização. Nas Figuras 34-a, 34-b, 34-c e 34-d é possível observar como ocorre a variação da temperatura do ar terciário em função destas variáveis. Em todas as simulações as temperaturas oscilaram dentro do intervalo que normalmente se é observado na operação real, em torno de 973K e 1273K.

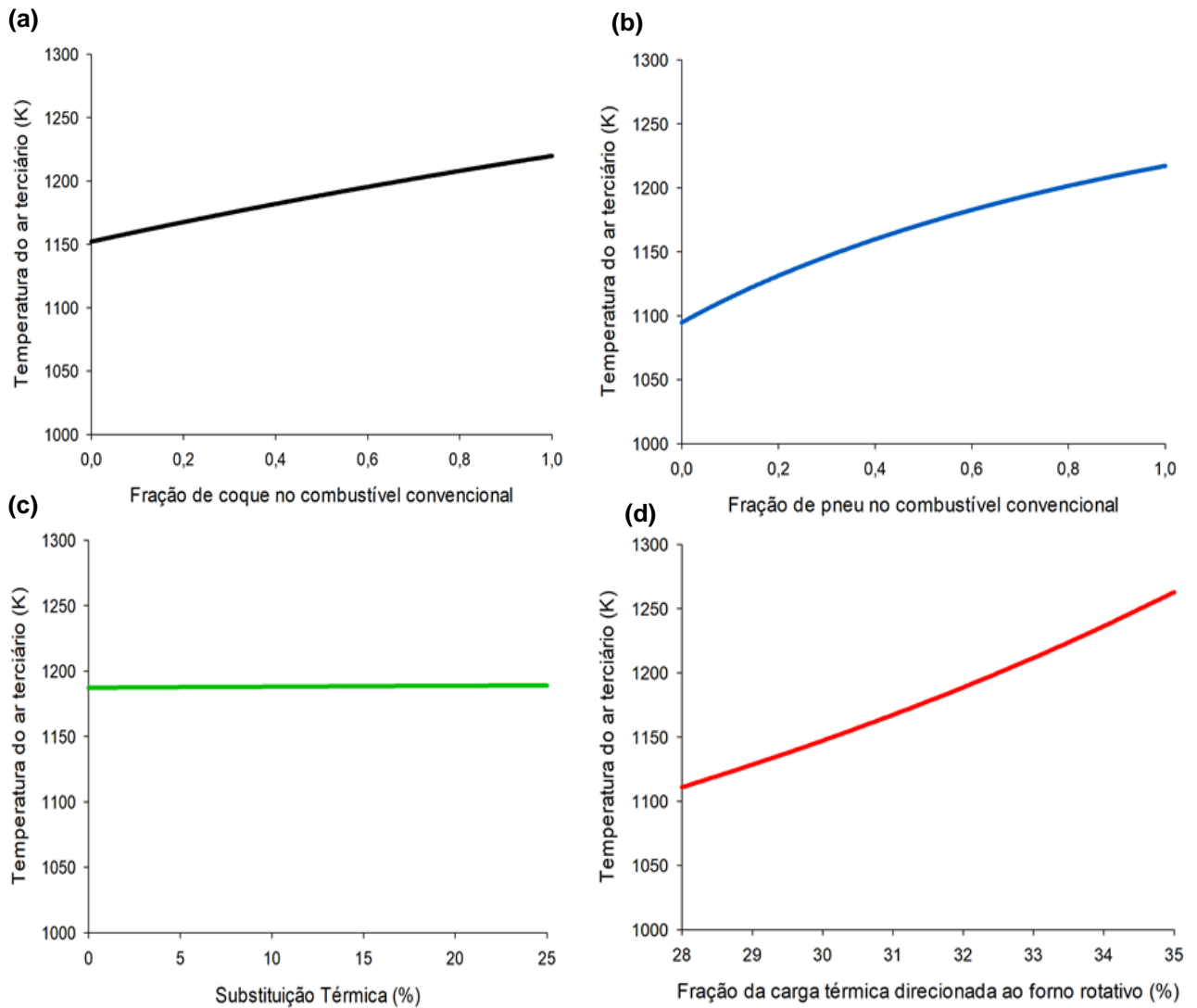


Figura 34 - Variação da temperatura do ar terciário em função das variáveis de otimização. a) y_{coque} . b) y_{pneu} . c) I . d) x_{ct} .

Tanto o aumento da fração de coque no combustível convencional como o aumento de pneu no combustível alternativo fazem com que seja necessária uma menor vazão mássica de combustível no calcinador, visto que estes combustíveis apresentam maior poder calorífico do que as respectivas alternativas. Dessa forma, reduz-se também a demanda de ar no calcinador. Consequentemente, uma maior fração do ar de resfriamento é descartada na corrente de ar em excesso e uma menor fração é direcionada ao ar terciário. Dessa forma, em função da redução da vazão mássica, há uma maior elevação de temperatura da corrente de ar terciário. Além disso, é possível observar que a variação de temperatura é maior para as alterações na fração do coque. Tal comportamento pode ser explicado pela maior diferença que

há entre os PCIs do pneu e do blend em relação à diferença entre os valores para o coque e o carvão.

Para a alteração na substituição térmica, a variação de temperatura foi pouco relevante. Isso indica que os combustíveis convencional e alternativo apresentam uma demanda de oxigênio similar nas condições avaliadas, afetando pouco na demanda de ar do calcinador. Por outro lado, a variação na fração do consumo térmico direcionada ao forno acarretou uma variação sensível na temperatura do ar terciário. Para as condições em que uma maior parte da carga térmica é direcionada ao forno, uma menor parte é direcionada ao calcinador, resultando em uma menor vazão mássica de combustível nesse equipamento. Conseqüentemente, há menor demanda de ar terciário, o que resulta no aumento da temperatura desta corrente pelo motivo mencionado previamente.

A variação do consumo térmico em função da variação nos valores das variáveis de otimização pode ser observadas nas Figuras 35-a, 35-b, 35-c e 35-d. Nos intervalos analisados, o consumo térmico da planta apresentou valores realistas, condizentes os diferentes valores citados no presente estudo. Conforme mencionado previamente, o controle das variáveis utilizadas na otimização na operação real da planta é realizado por meio do controle de temperatura do processo. Dessa forma, as alterações nos combustíveis utilizados podem necessitar em uma maior ou menor demanda de energia para aquecer as correntes do processo às temperaturas especificadas para a realização do controle. Isso justifica as alterações no consumo térmico observadas, mesmo se mantendo o clínquer produzido com as mesmas características em qualquer cenário.

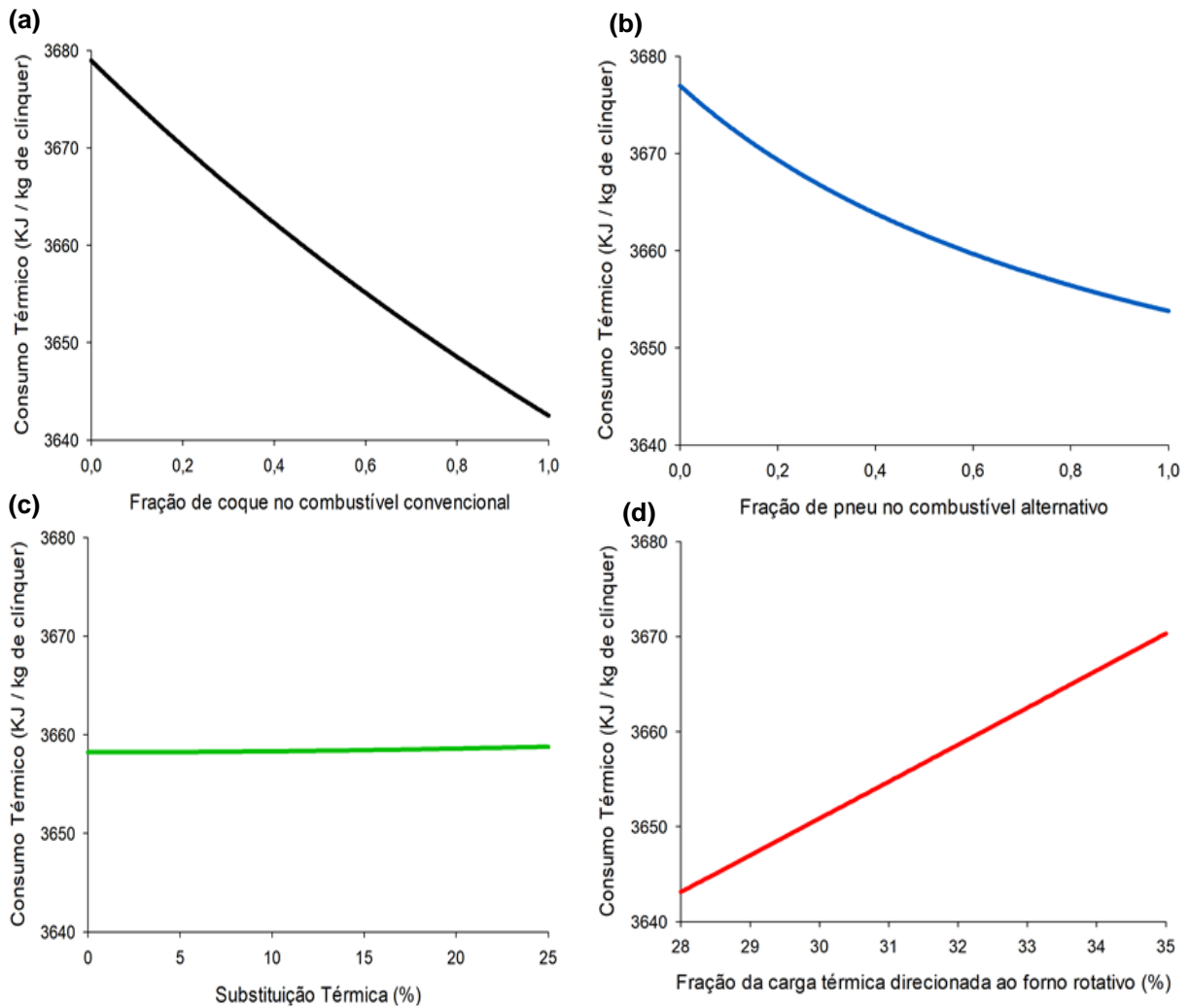


Figura 35 - Variação do consumo térmico em função das variáveis de otimização. a) y_{coque} . b) y_{pneu} . c) I . d) x_{ct} .

Os aumentos na fração de coque no combustível convencional e na fração de pneu no combustível alternativo conduzem o processo a um menor consumo térmico. Em função do maior PCI desses combustíveis em relação à opção disponível para cada um, é requerida uma menor vazão mássica para oferecer uma mesma quantidade de calor. Essa menor vazão mássica resulta também em uma menor vazão mássica dos gases de combustão gerados no volume de controle analisado, contribuindo duplamente para uma redução do consumo térmico do processo.

Nas condições analisadas, a porcentagem de substituição térmica apresentou pouca influência no valor do consumo térmico, correspondente a um aumento sutil do consumo com o aumento da substituição térmica. Contudo, para operações com baixa porcentagem de pneu no combustível alternativo, é possível que o aumento da substituição térmica resulte em um aumento sensível do consumo térmico do

processo, visto que a alta porcentagem de *blend* na mistura tornará o combustível desfavorável, como é possível observar pelo comportamento da curva na Figura 35-b.

O *split* térmico do processo também afeta sensivelmente o consumo térmico. No processo em estudo, a recuperação energética no interior do volume de controle é mais eficiente para as operações em que há uma menor parte da carga térmica destinada ao forno, ou seja, uma maior parte destinada ao calcinador. Em tais condições, uma menor parte do ar de resfriamento é direcionada ao ar em excesso, de forma que há um maior aproveitamento da energia do clínquer quente que deixa o forno rotativo em direção ao calcinador. Além disso, enquanto a combustão no calcinador é toda realizada com o ar terciário recuperado do resfriador, a combustão no forno é realizada com a inserção de ar primário sob temperatura ambiente. Este ar absorve energia no escoamento pelo volume de controle, aumentando a demanda térmica do processo. Dessa forma, direcionar maior parte do combustível ao forno rotativo acarreta uma maior vazão mássica de ar primário, que é desfavorável energeticamente ao processo.

A variação da eficiência exergética convencional em função da alteração das variáveis de otimização está ilustrada nas Figuras 36-a, 36-b, 36-c e 36-d. Observa-se que para todas as variáveis os respectivos aumentos geraram um aumento da eficiência exergética calculada pelo método convencional.

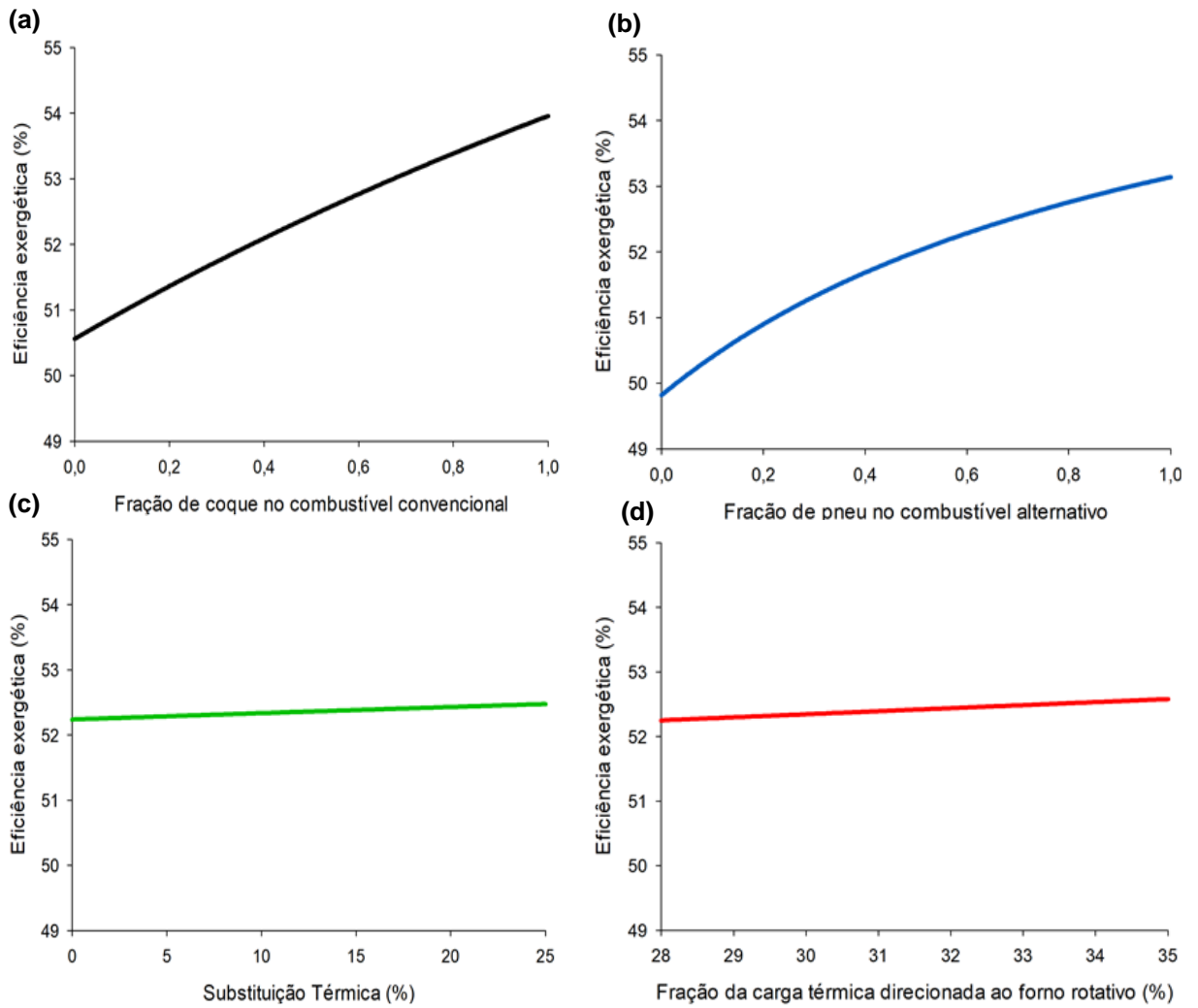


Figura 36 - Variação da eficiência exergética convencional em função das variáveis de otimização. a) y_{coque} . b) y_{pneu} . c) I . d) x_{ct} .

Conforme observado previamente, o aumento nas frações de coque no combustível convencional e de pneu no combustível alternativo acarretaram uma redução considerável do consumo térmico. Essa redução afeta diretamente a eficiência exergética, visto que a redução do consumo térmico faz com que o processo ocorra com uma menor entrada de exergia. Isso resulta em um aumento da eficiência exergética.

Apesar do pequeno aumento no consumo térmico que a substituição térmica causa no processo, ainda assim o aumento da porcentagem de substituição térmica empregada resultou em um pequeno aumento da eficiência exergética convencional. Este efeito é majoritariamente resultado da influência dos valores exergia química dos combustíveis. O combustível alternativo apresenta menor exergia química nas condições simuladas. Assim, o aumento da substituição térmica permite que o mesmo clínquer seja produzido com uma menor entrada de exergia no volume de controle, que é consequência da menor entrada de exergia química pertencente aos combustíveis.

Assim como observado para a substituição térmica, embora o aumento da carga térmica direcionada ao forno tenha causado um aumento no consumo térmico do processo, o resultado obtido foi um aumento na eficiência exergética convencional. Tal aumento é consequência especialmente do aumento da exergia que deixa o processo junto ao ar excesso. Este valor é contabilizado no numerador do termo de eficiência pela metodologia convencional, resultando no aumento do valor desta eficiência. Este comportamento novamente constata as limitações da metodologia convencional de cálculo da eficiência.

O efeito da alteração nas variáveis de otimização na eficiência exergética calculada pelo conceito de produto e combustível está ilustrado nas Figuras 37-a, 37-b, 37-c e 37-d. Como toda a exergia de entrada foi considerada combustível, a diferença entre os valores obtidos nesta metodologia e na previamente analisada ocorre em função das exergias dos gases de exaustão da torre e do ar em excesso, que não são contabilizadas como produto desejado.

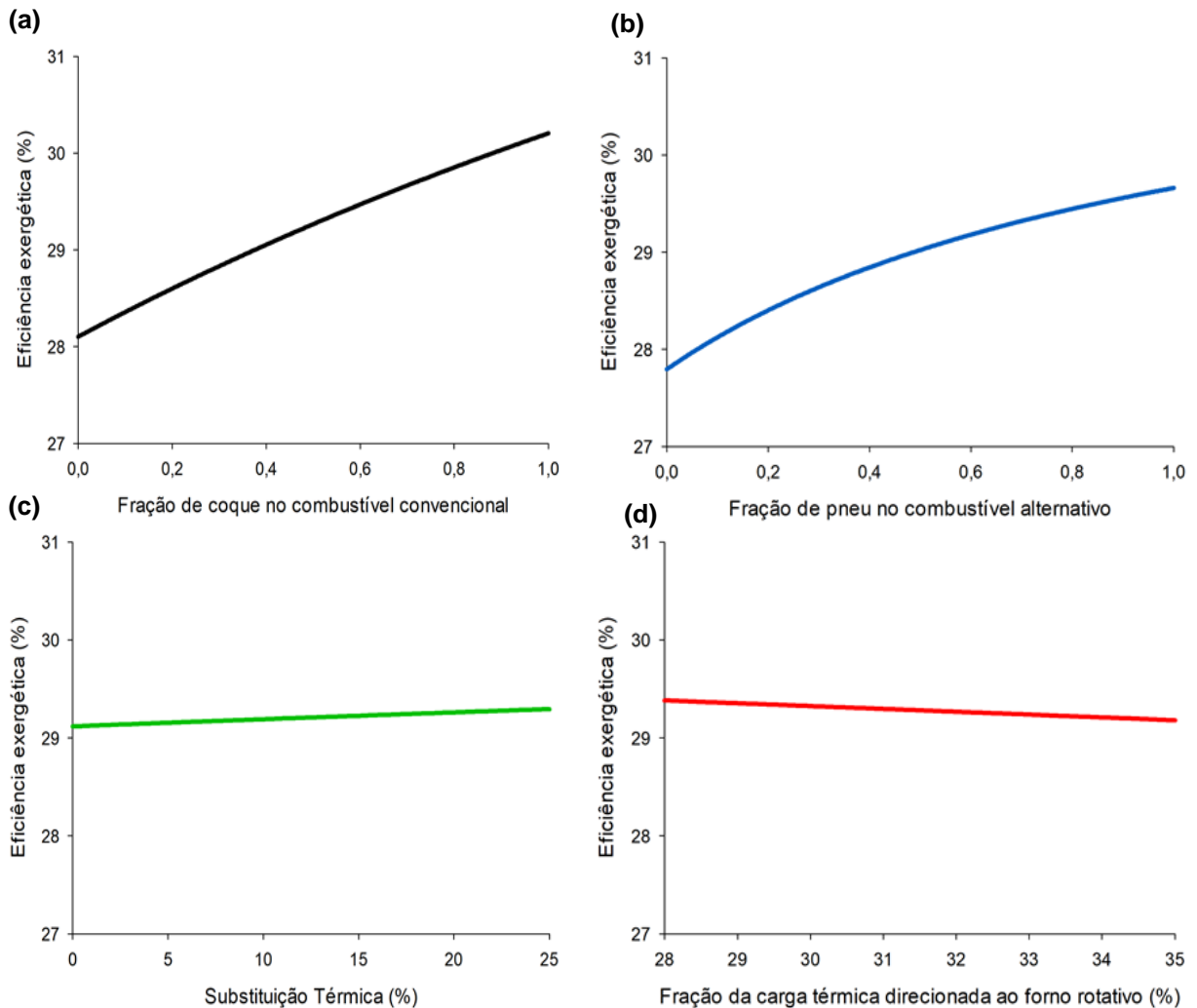


Figura 37 - Variação da eficiência exergética calculada considerando o conceito de produto desejado em função das variáveis de otimização. a) y_{coque} . b) y_{pneu} . c) I . d) x_{ct} .

Os comportamentos das 3 primeiras curvas são similares aos observados para a metodologia convencional. Isso ocorre porque mesmo desconsiderando a influência das correntes de produtos indesejados, o efeito predominante na eficiência para essas variáveis está relacionado ao consumo térmico e aos combustíveis diretamente. As análises feitas para a análise convencional são válidas para a presente análise.

Por outro lado, quando se considera o efeito da fração da carga térmica do processo direcionada ao forno o impacto das correntes de produtos indesejados é mais relevante, resultando em uma curva diferente da obtida pela metodologia anterior. O aumento do consumo térmico que ocorre com o aumento da fração direcionada ao forno acarreta um aumento da exergia total de entrada no volume de controle. Uma vez que nesta metodologia apenas a contribuição do clínquer é

contabilizada como produto, pois os demais produtos são indesejados, o efeito observado é uma redução da eficiência exergética. Este comportamento é mais compatível com o observado na realidade, pois o processo real busca maximizar a porcentagem da pré-calcinação realizada, que é diretamente relacionada ao *split* térmico do processo.

As Figuras 38-a, 38-b, 38-c e 38-d evidenciam o efeito da alteração no valor das variáveis de otimização na liberação de CO₂ pela unidade de piro-processamento.

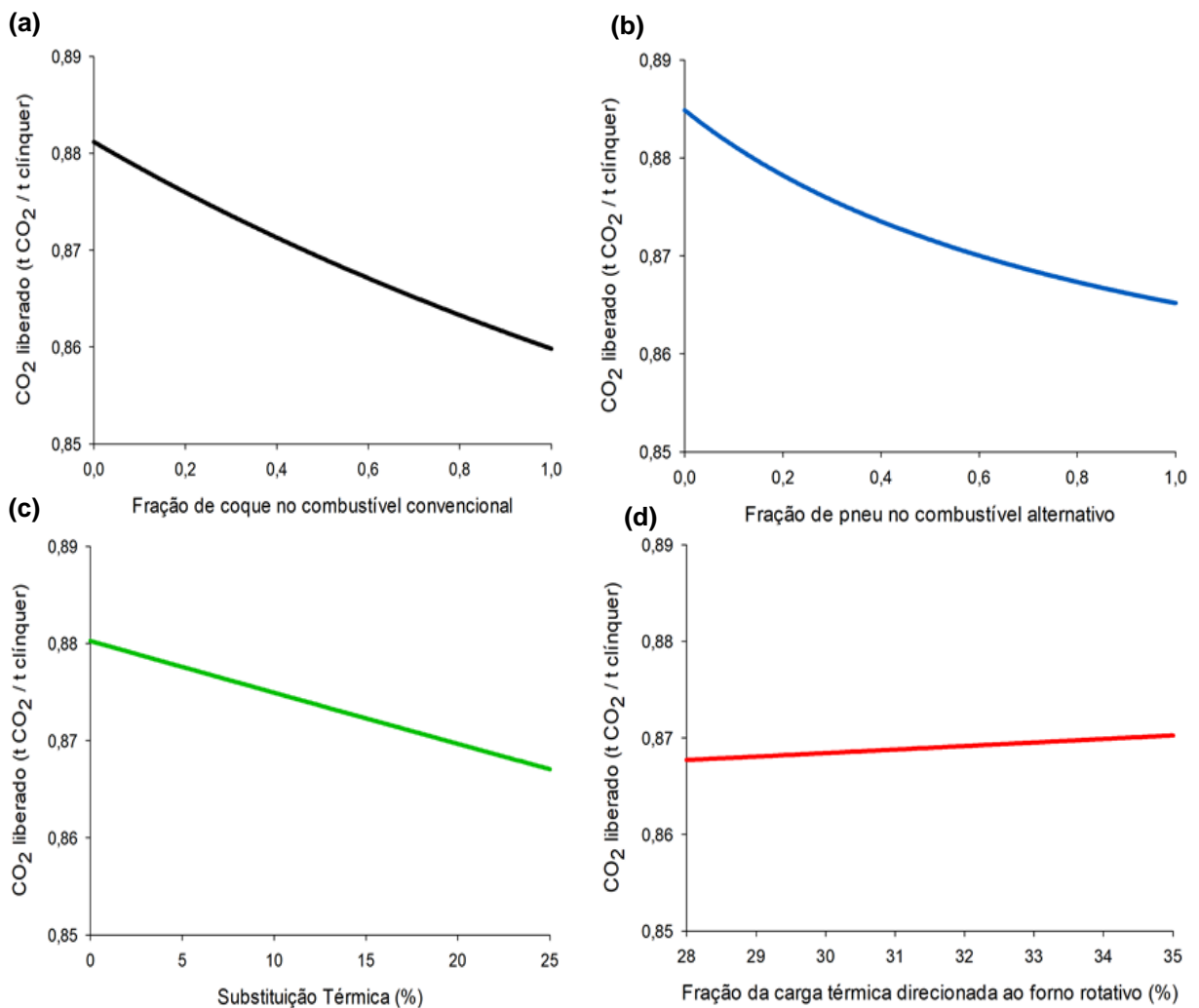


Figura 38 - Variação na vazão de CO₂ liberada pela unidade (por tonelada de clínquer produzido) em função das variáveis de otimização. a) ycoque. b) ypneu. c) l. d) xct.

As análises das Figuras 38-a e 38-b permitem inferir que ambientalmente, em termos de emissão de CO₂, o coque é favorável em relação ao carvão e o pneu é

favorável em relação ao blend, visto que o aumento na fração dos respectivos combustíveis causa uma redução na emissão de CO₂. Complementando a análise com a Figura 38-c, uma vez que o aumento da substituição térmica reduz a emissão de gás carbônico, é possível constatar também que na condição base de operação o combustível alternativo resulta em uma menor emissão de CO₂. Além dessa emissão menor em valores totais, o combustível alternativo também é benéfico porque o CO₂ liberado por este combustível é originado de um carbono já presente no ciclo de carbono.

A análise da Figura 38-d permite observar que um *split* térmico que direcione uma maior carga térmica ao forno rotativo resulta em uma maior carga de emissão de CO₂. Esse aumento é consequência do aumento no consumo térmico causado por essa variação, conforme visto previamente. Isso resulta na necessidade de uma maior vazão mássica de combustível, o que aumenta também as emissões resultantes.

As Figuras 39-a, 39-b, 39-c e 39-d ilustram o impacto das variáveis de otimização no valor do IDR. A análise deste último parâmetro é importante porque este indicador avalia o processo exergeticamente e ambientalmente simultaneamente.

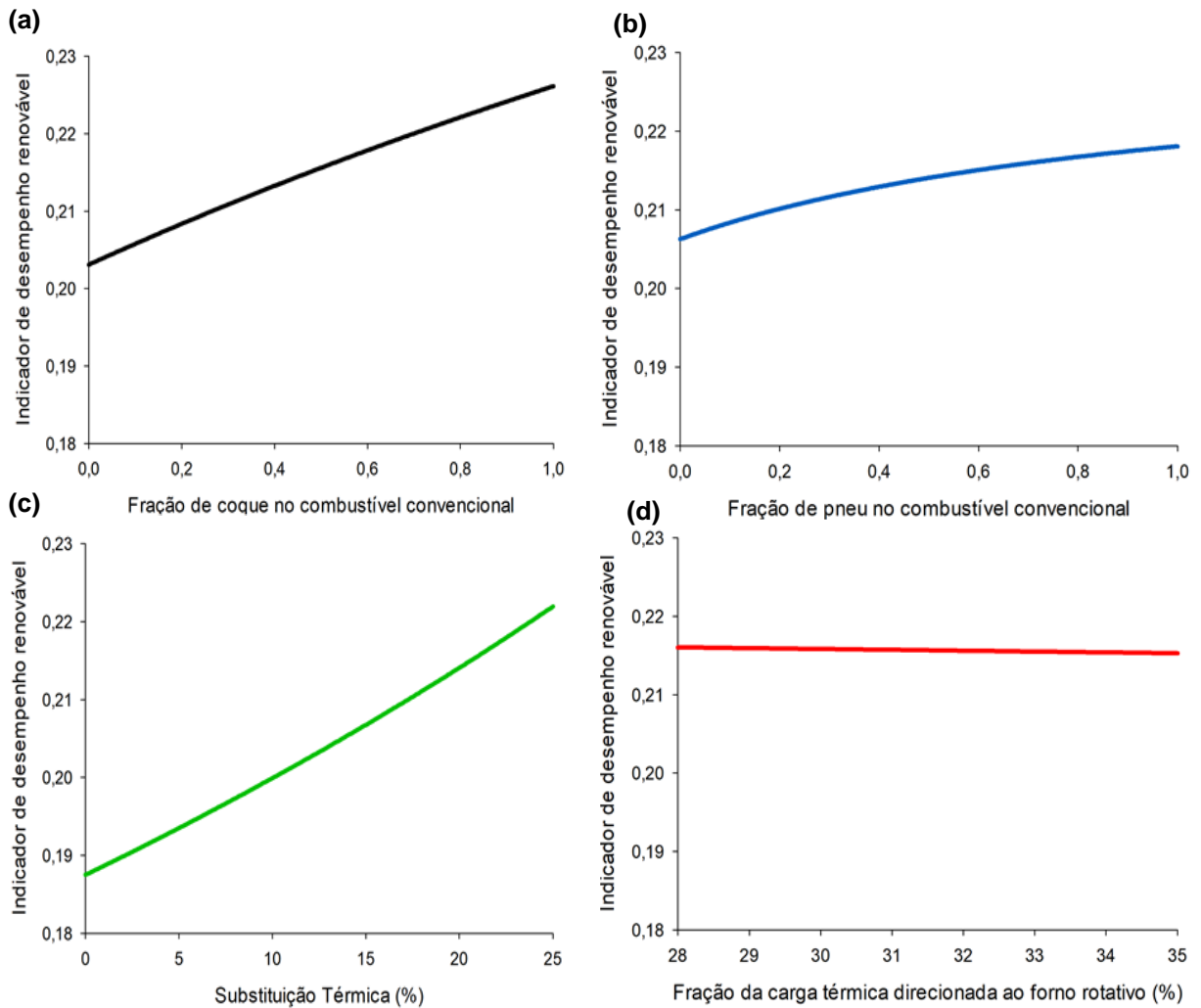


Figura 39 - Variação do IDR em função das variáveis de otimização.
a) ycoque. b) ypneu. c) l. d) xct.

A tendência observada para as curvas referentes ao Índice de Desempenho Renovável (IDR) segue a tendência observada para as análises de eficiência exérgica (método ilustrado nas figuras 37-a a 37-d) e de emissão de CO₂. O aumento na proporção das variáveis fração de coque no combustível convencional, fração de pneu no combustível alternativo e substituição térmica é favorável tanto exergeticamente quanto ambientalmente. Assim, há um conseqüente aumento no valor deste indicador. Já em relação ao *split* térmico, constata-se que é duplamente favorável direcionar a maior carga térmica possível ao calcinador.

Em função dos resultados obtidos, o método utilizado para o cálculo da eficiência exérgica na otimização é aquele que considera a divisão entre produtos desejados e indesejados. Os valores ótimos para as variáveis estudadas estão

apresentados na Tabela 32. De forma condizente com as análises de sensibilidade realizadas, para ambas as funções objetivo avaliadas, o algoritmo aumentou os valores da fração de coque, da fração de pneu e da substituição térmica até o máximo possível, enquanto a carga térmica direcionada ao forno foi reduzida ao mínimo possível.

Tabela 32 - Valores ótimos para as variáveis de otimização.

Variável	Valor
Fração de coque no combustível convencional	1
Fração de pneu no combustível alternativo	1
Substituição térmica (%)	25
Carga térmica direcionada ao forno (%)	28

Os valores obtidos para os parâmetros analisados na Tabela 31 para a operação do processo nas condições ótimas estão apresentados na Tabela 33. O valor calculado para a temperatura do ar terciário na condição ótima é condizente com o observado na realidade, visto que pertence ao intervalo mencionado previamente.

Tabela 33 - Valores para determinados parâmetros do processo obtidos para a condição ótima de operação.

Parâmetro	Temperatura do ar terciário (K)	Consumo Térmico (kJ/kg de clínquer)	IDR	Eficiência exergética (convencional)	Eficiência exergética (Equação 35)	CO2 total (kg/kg de clínquer)
Valor	1164,02	3622,53	0,2363	0,5461	0,3080	0,8521

O consumo térmico na condição ótima apresenta um valor inferior a todos os cenários observados previamente nas análises de sensibilidade. Este resultado é esperado, pois a maximização da eficiência exergética da unidade está diretamente relacionada a minimização do consumo térmico, pois assim se torna possível obter a meta de clínquer determinada com um menor consumo de energia. Além do benefício energético, há também um benefício financeiro, pois esta redução do consumo térmico corresponde a uma consequente redução da demanda de combustível do processo, que é uma fonte relevante de custos na indústria de cimento.

É importante observar que a substituição térmica foi benéfica ao processo. Visto que na condição ótima há o uso apenas de coque no combustível convencional e de pneu no combustível alternativo, é possível inferir que o pneu é um combustível exergeticamente melhor do que o coque. As boas características do pneu avaliadas

no presente trabalho são coerentes com o que é observado nas operações reais, visto que o uso de pneu no co-processamento é uma prática já consolidada mundialmente.

Assim como a eficiência utilizada para a otimização obteve seu valor maximizado, a eficiência convencional também está com um valor superior aos observados previamente. Isso indica que houve uma redução na destruição de exergia do processo, que está provavelmente relacionada a uma queima de combustíveis menos irreversível para esta condição operacional. Essa redução na destruição de exergia beneficia o valor do indicador de desempenho renovável (IDR). O indicador também é diretamente beneficiado pelo aumento da substituição térmica do processo, visto que apenas o combustível convencional é contabilizado no numerador, com o intuito de penalizar o valor deste parâmetro. Por fim, foi observado que a emissão de CO₂ total foi reduzida para as condições ótimas, mesmo sem realizar a distinção entre a fração liberada pelo combustível convencional e pelo combustível alternativo.

Portanto, caso haja possibilidade, o processo opera de forma ideal termodinamicamente quando se utiliza como combustível convencional apenas o coque e se utiliza como combustível alternativo apenas pneu. Além disso, para estas condições, a substituição térmica favorece exergeticamente o processo, em função da boa qualidade do pneu como combustível. O *split* térmico deve ser definido de forma a maximizar a fração da energia que é direcionada ao calcinador (energia originada da combustão). Esta condição de *split* térmico concede ao processo uma maior pré-calcinação realizada na torre de ciclones. Dessa forma, observa-se que, tanto energeticamente como ambientalmente, a prática do co-processamento e da pré-calcinação favorecem o processo de produção do clínquer.

A diferença entre a eficiência exérgica obtida para a condição ótima e a condição base do processo pode parecer pequena, visto que é inferior a 2%. Contudo, considerando a expressiva escala com que ocorre a produção de cimento, essa diferença impacta significativamente. Isso pode ser melhor percebido pela análise do consumo térmico. Para a condição ótima, há uma redução igual a um valor de 36,09 kJ/kg de clínquer. Visto que no presente trabalho a produção considerada de clínquer é de 85900 kg/h, o impacto dessa diferença é de aproximadamente 3,1 GJ/h. Tal redução por um longo intervalo de tempo representa uma economia real de energia e combustível.

Todavia, durante a operação é possível ocorrer alguma situação em que não seja possível utilizar apenas pneu como combustível alternativo, seja por uma necessidade do processo ou por uma restrição de disponibilidade do material. Neste caso, dependendo da porcentagem máxima de pneu permitida na operação, o combustível alternativo pode se tornar desfavorável de tal forma exergeticamente que a substituição térmica passe a prejudicar a eficiência exergetica do processo. O mesmo comportamento não seria observado para o IDR, visto que a substituição térmica sempre implica em um menor consumo de combustível convencional, gerando um aumento significativo no valor do indicador. Dessa forma, a maximização de cada uma das funções objetivos propostas no presente estudo resultariam em pontos ótimos distintos.

Para um cenário em que se é permitido no máximo 50% de pneu no combustível alternativo, por exemplo, os resultados obtidos para a maximização do IDR e da eficiência exergetica são distintos. Os valores encontrados para as variáveis de otimização e para os parâmetros analisados no presente trabalho estão apresentados nas Tabelas 34 e 35, respectivamente.

Tabela 34 - Valores obtidos para as variáveis de otimização em um cenário com restrição de pneu

Maximização da eficiência exergetica	
Variável	Valor
Fração de coque no combustível convencional	1
Fração de pneu no combustível alternativo	-
Substituição térmica (%)	0
Carga térmica direcionada ao forno (%)	28
Maximização do IDR	
Variável	Valor
Fração de coque no combustível convencional	1
Fração de pneu no combustível alternativo	0,5
Substituição térmica (%)	25
Carga térmica direcionada ao forno (%)	28

Tabela 35 - Valores de determinados parâmetros do processo obtidos na otimização para o cenário de restrição de pneu.

Maximização da eficiência exergética						
Parâmetro	Temperatura do ar terciário (K)	Consumo Térmico (kJ/kg de clínquer)	IDR	Eficiência exergética (convencional)	Eficiência exergética (Equação 35)	CO2 total (kg/kg de clínquer)
Valor	1148,05	3623,40	0,1981	0,5396	0,3039	0,8669
Maximização do IDR						
Parâmetro	Temperatura do ar terciário (K)	Consumo Térmico (kJ/kg de clínquer)	IDR	Eficiência exergética (convencional)	Eficiência exergética (Equação 35)	CO2 total (kg/kg de clínquer)
Valor	1118,46	3632,10	0,2308	0,5319	0,3000	0,8598

Para esta otimização com restrição do pneu, o combustível alternativo deixou de ser termodinamicamente atrativo ao processo, em função da alta porcentagem do blend utilizada. Assim, a maximização da eficiência ocorre para um cenário que não há substituição térmica. Neste caso, a fração de pneu alternativo é uma variável que se tornou irrelevante, visto que sem substituição térmica não há combustível alternativo. Por outro lado, para a maximização do IDR a substituição térmica é a variável mais impactante. Assim, o algoritmo continuou maximizando o valor desta variável. Visto que a substituição térmica deve ser mantida no máximo, para aumentar ainda mais o IDR, deve-se continuar utilizando o máximo de pneu permitido no combustível alternativo, a fim de reduzir a destruição de exergia do processo, que causa uma certa diminuição no valor do IDR.

É possível observar que neste cenário as funções objetivos apontam para pontos ótimos conflitantes, sendo que uma privilegia o caráter ambiental do processo, com o aumento do IDR e a redução na emissão de CO₂, e outra privilegia o caráter exergético do processo, com aumento das eficiências exergéticas e redução do consumo térmico. Dessa forma, neste cenário é justificável a construção da Frente de Pareto para se observar a relação entre os resultados das funções objetivos de acordo com o peso que é dado a cada uma.

A Frente de Pareto referente à otimização multiobjetivo proposta resultou em apenas dois pontos, como é possível observar na Figura 40. A ausência de soluções intermediárias pode ser consequência do fato de que, embora no cenário de restrição de pneu as duas funções objetivo apontem para pontos ótimos distintos, estes pontos se distinguem apenas pelo valor da variável substituição térmica (isso porque quando a variável 'l' é igual a zero, o valor da variável y_{pneu} é indiferente). Como esta variável afeta ambas as funções objetivo de forma aproximadamente linear, o resultado é que a otimização multiobjetivo ou converge para o ponto em que maximiza o valor do IDR ou para o ponto em que maximiza o valor da eficiência exergética. Estes dois pontos ótimos já foram explicitados nas Tabelas 34 e 35.

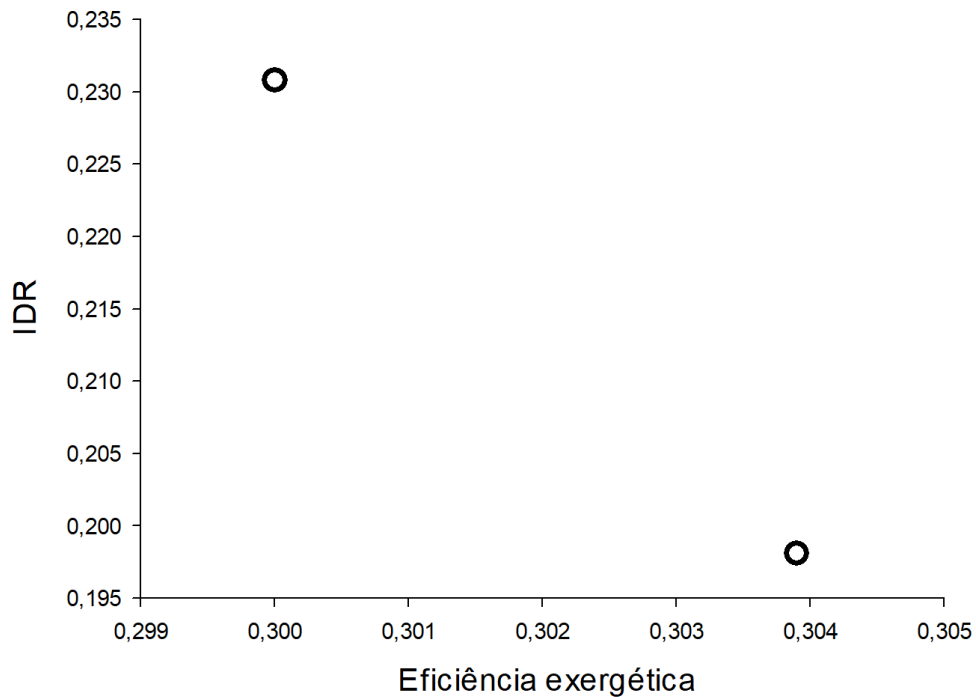


Figura 40 - Frente de Pareto para a otimização multiobjetivo proposta.

7. CONCLUSÕES

As quatro etapas propostas para a realização da otimização da unidade de produção de clínquer baseada na análise exérgica do processo foram desenvolvidas.

A Etapa 1 permitiu verificar que os dados termodinâmicos escolhidos para a realização das análises exérgicas apresentam valores realistas, visto que, ao utilizá-los para a reprodução do estudo desenvolvido por ÇAMDALI, ERIŞEN e ÇELEN (2004), os valores calculados foram próximos.

Os resultados obtidos na Etapa 2 para o primeiro conjunto de dados indicaram que é inadequado negligenciar o impacto da exérgia química na análise exérgica do forno, uma vez que os resultados obtidos são consideravelmente distintos quando tal impacto é desconsiderado. O forno estudado apresenta eficiência exérgica clássica de 55,5% quando considerada a exérgia química e de 38,2% quando desconsiderada a exérgia química. Os valores obtidos para a eficiência exérgica pelo conceito de produto desejado e combustível foram de 41,8% e 22,6% quando considerada e desconsiderada a exérgia química, respectivamente.

O estudo da pré-calcinação isoladamente para o forno permitiu inferir que a metodologia escolhida para o cálculo da eficiência exérgica afeta a interpretação do equipamento em estudo. Os resultados observados para o efeito da variação da porcentagem de pré-calcinação do processo na operação do forno rotativo indicaram que a eficiência exérgica clássica não é adequada para a avaliação do equipamento, enquanto a eficiência exérgica pelo conceito de produto e combustível permite uma avaliação representativa do sistema. Dessa forma, conclui-se da Etapa 2 que a estratégia mais adequada para a avaliação da unidade de piro-processamento é realizar a análise exérgica considerando a exérgia química e definindo a eficiência exérgica pelo conceito de produto desejado e combustível.

A validação do algoritmo da Etapa 3 por meio dos dados de uma condição operacional real da unidade de piro-processamento evidenciou que a predição das correntes de entrada pelo algoritmo ocorreu de forma satisfatória. A análise energética da unidade evidenciou que mais da metade da energia fornecida ao processo é consumida para a realização das reações químicas envolvidas na formação do clínquer (calcinação e demais reações de clínquerização). A perda de calor da unidade

corresponde a cerca de 7% da energia total que entra. Contudo, a perda energética da unidade é significativamente superior, visto que parte relevante da energia deixa o volume de controle pelos gases de exaustão e pelo ar excesso (mais de 30% da energia fornecida à unidade). Portanto, é adequado implementar na planta formas de se recuperar a energia dessas correntes.

A comparação entre os valores obtidos pela análise exergética da unidade da Etapa 3 e os valores para fornos estudados em diferentes trabalhos da literatura mostrou que a análise realizada no presente trabalho resultou em valores realistas para o processo. Assim, infere-se que os dados do presente trabalho são adequados para os estudos realizados. A eficiência exergética da unidade, calculada pela metodologia definida como a mais adequada, é de 29,41%. Foi possível observar também que, embora o resfriador seja um processo que envolve grande diferença térmica, a destruição de exergia no processo é majoritariamente consequência das reações de combustão e de clinquerização, visto que a destruição exergética ocorre quase completamente na torre de ciclones (mais especificamente no calcinador) e no forno rotativo. Embora no forno rotativo a queima de combustíveis ocorra em uma menor quantidade, as reações de clinquerização contribuíram de forma relevante na destruição de exergia, de forma que estes dois setores da unidade apresentam uma contribuição próxima na destruição de exergia da unidade de piro-processamento.

Os ajustes realizados na Etapa 4 tornaram o algoritmo construído para a simulação da unidade mais robusto, podendo ser aplicado a outras unidades de piro-processamento, desde que sejam coletadas as informações requisitadas para o ajuste. Os valores de consumo térmico preditos para as diferentes condições operacionais indicam que a estratégia utilizada foi eficaz, permitindo a obtenção de estimativas realistas. A otimização proposta indicou que, quando se deseja maximizar tanto a eficiência exergética como a característica ambientalmente amigável do processo, os valores para as variáveis de otimização y_{coque} , y_{pneu} , I e x_{ct} devem ser de 1, 1, 0,25 e 0,28, respectivamente. Para cenários com restrição de pneu, as duas funções objetivos resultaram em pontos ótimos distintos. Pela análise multiobjetivo, concluiu-se que apenas duas condições podem ser utilizadas. Quando se deseja focar apenas na eficiência exergética, deve-se operar com os valores das variáveis de otimização sendo 1, 0, 0 e 0,28, respectivamente. Quando se o objetivo é considerar

também o aspecto ambiental, a condição ótima ocorre quando as variáveis de otimização possuem os valores 1, 0,5, 0,25 e 0,28.

Todos os dados utilizados neste estudo foram disponibilizados, a fim de facilitar a outros pesquisadores a reprodução das análises realizadas.

8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

O presente trabalho não envolveu nas análises exergéticas os custos relacionados às matérias-primas e combustíveis. Dessa forma, é possível complementar o trabalho por meio da adição destes custos, visto que as condições ótimas exergeticamente não necessariamente coincidem com as condições ótimas financeiramente. Em um processo usual, é comum oscilar entre períodos de operação privilegiando o bom desempenho energético do processo, a fim de lidar com um processo mais estável, e períodos em que se privilegia a redução de custos ou aumento do lucro. Além disso, com os custos dos materiais envolvidos no processo é possível realizar uma análise exergoeconômica do processo estudado.

É possível também, como forma de aprimorar o presente trabalho, adicionar ao algoritmo construído para a simulação da unidade de piro-processamento equações relacionadas à transferência de calor, tornando o modelo mais flexível.

Na literatura se encontram diversos trabalhos sobre a propostas de ciclos para geração de energia que utilizam correntes de saídas de processos industriais. Existem estudos específicos para a recuperação da energia dos gases de exaustão e do ar em excesso que deixam a unidade de piro-processamento utilizada para a produção de clínquer. Estudos desta categoria podem ser aplicados para a planta estudada no presente trabalho.

O presente trabalho se limitou a realizar a análise exérgica convencional. Contudo, outras categorias de análise exérgica podem ser realizadas a partir das informações disponibilizadas. É possível se realizar a análise exérgica avançadas, que permite diferenciar a destruição de exérgia do processo em duas parcelas: evitável e inevitável. Parte da destruição exérgica de um processo não pode evitada, por melhor que seja a tecnologia dos equipamentos empregados e as condições operacionais. Assim, esta distinção permite quantificar a quantidade real da exérgia destruída em um processo que poderia ser evitada, definindo o limite máximo para a redução da destruição de exérgia. A análise avançada de exérgia também realiza uma outra divisão para a exérgia destruída: destruição endógena e exógena. Em um equipamento específico, a destruição de exérgia possui uma parcela intrinsecamente relacionada ao mesmo, denominada exérgia endógena, e uma destruição que é efeito

da interação entre o equipamento específico e outros equipamentos, denominada exógena.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHAMED, J. U.; MADLOOL, N. A.; SAIDUR, R.; SHAHINUDDIN, M. I.; KAMYAR, A.; MASJUKI, H. H. Assessment of energy and exergy efficiencies of a grate clinker cooling system through the optimization of its operational parameters. *Energy*, v. 46, n. 1, p. 664–674, 2012.

ANACLETO, T. F.; TURETTA, L. F.; COSTA JR., E. F.; COSTA, A. O. S. Efeito da reação de calcinação nas análises energética e exérgica de um forno rotativo empregado na produção de clínquer. *Cerâmica*, v. 64, n. 372, p. 507–518, 2018.

ANACLETO, T.F.; SILVA, S.R.; TURETTA, L.F.; COSTA, A.O.S. Avaliação do impacto da exérgia química na análise exérgica de um forno rotativo utilizado para a produção de clínquer. *X Congresso Brasileiro de Termodinâmica Aplicada*, 2019, Nova Friburgo - RJ - Brasil.

ANACLETO, T.F.; SILVA, A.E.G.O.; SILVA, S.R.; COSTA JÚNIOR, E.F.; COSTA, A.O.S. Chemical exergy influence in the exergetic analysis of a real clinker rotary kiln. Artigo aceito. Previsto para publicação em 2021.

ATMACA, A.; YUMRUTAS, R. Analysis of the parameters affecting energy consumption of a rotary kiln in cement industry. *Applied Thermal Engineering*, v. 66, 2014.

ATMACA, A.; YUMRUTAŞ, R. Thermodynamic and exergoeconomic analysis of a cement plant: Part I - Methodology. *Energy Conversion and Management*, v. 79, p. 790–798, 2014a.

ATMACA, A.; YUMRUTAŞ, R. Thermodynamic and exergoeconomic analysis of a cement plant: Part II - Application. *Energy Conversion and Management*, v. 79, p. 799–808, 2014b.

BAIDYA, R.; GHOSH, S. K.; PARLIKAR, U. V. Co-processing of Industrial Waste in Cement Kiln – A Robust System for Material and Energy Recovery. *Procedia Environmental Sciences*, v. 31, p. 309–317, 2016.

BRANCÃO, L. A Volta do Mestre Farenzena. Blogdocumento.blogspot.com. 2017. Disponível em: <http://blogdocumento.blogspot.com/2017/11/a-volta-do-mestre>

farezena.html Acesso em: 27 ago. 2019.

BRANCÃO, L. Fluxogramas de Fabricação de cimento portland. 2015. Disponível em: <<http://blogdocumento.blogspot.com/2015/09/fluxogramas-de-fabricacao-de-cimento.html>>. Acesso em: 22 ago. 2019.

BÜHLER, F.; NGUYEN, T.; KJÆR, J.; MÜLLER, F.; ELMGAARD, B. Energy , exergy and advanced exergy analysis of a milk processing factory. *Energy*, v. 162, p. 576–592, 2018.

ÇAMDALI, Ü.; ERIŞEN, A.; ÇELEN, F. Energy and exergy analyses in a rotary burner with pre-calcinations in cement production. *Energy Conversion and Management*, v. 45, n. 18–19, p. 3017–3031, 2004.

CEMBUREAU, KEY FACTS & FIGURES / KEY FACTS Disponível em: <https://cembureau.eu/cement-101/key-facts-figures/>. Acessado em 09 de Dezembro de 2019.

COSTA, E. F.; LAGE, P. L. C.; BISCAIA, E. C. On the numerical solution and optimization of styrene polymerization in tubular reactors. *Computers and Chemical Engineering*, v. 27, n. 11, p. 1591–1604, 2003.

COSTA, V. A. F. On the exergy balance equation and the exergy destruction. *Energy*, v. 116, p. 824–835, 2016.

CSERNYEI, C.; STRAATMAN, A. G. Numerical modeling of a rotary cement kiln with improvements to shell cooling. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, v. 102, p. 610–621, 2016.

DARVISHI, H. Quality, performance analysis, mass transfer parameters and modeling of drying kinetics of soybean. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 34, n. 1, p. 143–158, 2017.

© European Union. Luxembourg: Publications Office of the European Union, 2018.

Disponível em:

https://ec.europa.eu/environment/archives/life/products/download/factsheet_eii_web.pdf

FELLAOU, S.; BOUNAHMIDI, T. Analyzing thermodynamic improvement potential of a selected cement manufacturing process : Advanced exergy analysis. *Energy*, v. 154, p. 190–200, 2018.

FELLAOU, S.; HARNOUNE, A.; SEGHRA, M. A.; BOUNAHMIDI, T. Statistical modeling and optimization of the combustion efficiency in cement kiln precalciner. *Energy*, v. 155, p. 351–359, 2018.

FELLAOU, S.; BOUNAHMIDI, T. Evaluation of energy efficiency opportunities of a typical Moroccan cement plant: Part I. Energy analysis. *Applied Thermal Engineering*, v. 115, p. 1161–1172, 2017.

FELLAOU, S.; HARNOUNE, A.; SEGHRA, M. A.; BOUNAHMIDI, T. Statistical modeling and optimization of the combustion efficiency in cement kiln precalciner. *Energy*, v. 155, p. 351–359, 2018.

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

FRAGA, M. M. C.; DE CAMPOS, B. L. O.; LISBOA, M. S.; DE ALMEIDA, T. B.; DA COSTA, A. O. S.; DE LINS, V. F. C. Analysis of a Brazilian thermal plant operation applying energetic and exergetic balances. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 35, n. 4, p. 1395–1403, 2018.

GHARAGHEIZI, F.; MEHRPOOYA, M. Prediction of standard chemical exergy by a three descriptors QSPR model. *Energy Conversion and Management*, v. 48, n. 9, p. 2453–2460, 2007.

GIANNOPOULOS, D.; KOLAITIS, D. I.; TOGKALIDOU, A.; SKEVIS, G.; FOUNTI, M. A. Quantification of emissions from the co-incineration of cutting oil emulsions in cement plants - Part II: Trace species. *Fuel*, v. 86, n. 16, p. 2491–2501, 2007.

GLOBAL CEMENT AND CONCRETE ASSOCIATION (GCCA): GCCA Sustainability Guidelines for co-processing fuels and raw materials in cement manufacturing, 2018. Disponível em:

<https://gccassociation.org/wp-content/uploads/2019/03/GCCA_Guidelines_FuelsRawMaterials-v0.pdf> Acesso em

03 nov. 2020.

GLOBAL CEMENT AND CONCRETE ASSOCIATION (GCCA): Net CO₂ emissions - Weighted average. Disponível em: <https://gccassociation.org/gnr/Brazil/GNR-Indicator_71AG-Brazil.html> Acesso em 03 nov. 2020.

GOBBO, LUCIANO DE ANDRADE. Os compostos do clínquer Portland: sua caracterização por difração de raios-X e quantificação por refinamento de Rietveld. Universidade de São Paulo, 2003.

HAN, T.; WANG, C.; ZHU, C.; CHE, D. Optimization of waste heat recovery power generation system for cement plant by combining pinch and exergy analysis methods. *Applied Thermal Engineering*, v. 140, n. May, p. 334–340, 2018.

JENNINGS, H.; THOMAS J. J. Materials of cement science primer. [Evanston, Ill.]: [Northwestern University Infrastructure Technology Institute], 2009.

JUNG, I. H.; HUDON, P. Thermodynamic assessment of P 2O 5. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 95, n. 11, p. 3665–3672, 2012.

KABIR, G.; ABUBAKAR, A. I.; EL-NAFATY, U. A. Energy audit and conservation opportunities for pyroprocessing unit of a typical dry process cement plant. *Energy*, v. 35, n. 3, p. 1237–1243, 2010.

KASHANI, E.; MOHEBBI, A.; HEIDARI, M. G. CFD simulation of the preheater cyclone of a cement plant and the optimization of its performance using a combination of the design of experiment and multi-gene genetic programming. *Powder Technology*, v. 327, p. 430–441, 2018.

KOTAS, T. Exergy Method Of Thermal Plant Analysis. Butterworth-Heinemann, 1985.

LAILA M. FARAG. Energy and Exergy Analyses of Egyptian Cement Kiln Plant With Complete Kiln Gas Diversion through by Pass. *International Journal of Advances in Applied Sciences*, v. 1, n. 2252–8814, p. 35–44, 2012.

LAZZARETTO, A.; TSATSARONIS, G. SPECO: A systematic and general methodology for calculating efficiencies and costs in thermal systems. *Energy*, v. 31, n. 8–9, p. 1257–1289, 2006.

LOTTHENBACH, B.; KULIK, D. A.; MATSCHEI, T.; BALONIS, M.; BAQUERIZO, L.;

DILNESA, B.; MIRON, G. D.; MYERS, R. J. Cemdata18: A chemical thermodynamic database for hydrated Portland cements and alkali-activated materials. *Cement and Concrete Research*, v. 115, n. October 2018, p. 472–506, 2019.

MATSCHEI, T.; LOTHENBACH, B.; GLASSER, F. P. Thermodynamic properties of Portland cement hydrates in the system CaO-Al₂O₃-SiO₂-CaSO₄-CaCO₃-H₂O. *Cement and Concrete Research*, v. 37, n. 10, p. 1379–1410, 2007.

MEI, S.; XIE, J.; CHEN, X.; HE, F.; YANG, H.; JIN, M. Numerical simulation of the complex thermal processes in a vortexing precalciner. *Applied Thermal Engineering*, v. 125, p. 652–661, 2017.

MORAN, M.J., SHAPIRO, H.N., BOETTNER, D.D., BAILEY, M.B. Princípios de Termodinâmica para Engenharia. 7.ed. LTC, 2013.

National Institute of Standard Technology (NIST), “Pesquisa para dados de espécies através da fórmula química”. Disponível em: <https://webbook.nist.gov/chemistry/form-ser/>

NIDHEESH, P. V.; KUMAR, M. S. An overview of environmental sustainability in cement and steel production. *Journal of Cleaner Production*, v. 231, p. 856–871, 2019.

ONI, A. O.; FADARE, D. A.; ADEBOYE, L. A. Thermo-economic and environmental analyses of a dry process cement manufacturing in Nigeria. *Energy*, v. 135, p. 128–137, 2017.

QIAN, H.; ZHU, W.; FAN, S.; LIU, C.; LU, X.; WANG, Z.; HUANG, D.; CHEN, W. Prediction models for chemical exergy of biomass on dry basis from ultimate analysis using available electron concepts. *Energy*, v. 131, p. 251–258, 2017. RAMOS, V. F.; PINHEIRO, O. S.; FERREIRA DA COSTA, E.; SOUZA DA COSTA, A. O. A method for exergetic analysis of a real kraft biomass boiler. *Energy*, v. 183, p. 946–957, 2019.

QUERINO, M. V.; MACHADO, R. A. F.; MARANGONI, C. Energy and exergetic evaluation of the multicomponent separation of petrochemical naphtha in falling film distillation columns. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 36, n. 3, p. 1357–1365, 2019.

RAMOS, V. F.; PINHEIRO, O. S.; FERREIRA DA COSTA, E.; SOUZA DA COSTA, A. O. A method for exergetic analysis of a real kraft biomass boiler. *Energy*, v. 183, p.

946–957, 2019.

RENÓ, M. L. G; TORRES, F. M. ; DA SILVA, R. J.; SANTOS, J. J. C. S.; MELO, M. D. L. N. M. Exergy analyses in cement production applying waste fuel and mineralizer. *Energy Conversion and Management*, v. 75, p. 98–104, 2013.

RIVERO, R.; GARFIAS, M. Standard chemical exergy of elements updated. *Energy*, v. 31, n. 15, p. 3310–3326, 2006.

SANAYE, S.; KHAKPAAY, N.; CHITSAZ, A.; HASSAN YAHYANEJAD, M.; ZOLFAGHARI, M. A comprehensive approach for designing, modeling and optimizing of waste heat recovery cycle and power generation system in a cement plant: A thermo-economic and environmental assessment. *Energy Conversion and Management*, v. 205, n. 112353, 2020.

SANDLER, S. *Chemical, biochemical, and engineering thermodynamics*. Hoboken, N.J.: J. Wiley, 2006.

SHAO, W.; CUI, Z.; CHENG, L. Multi-objective optimization design of air distribution of grate cooler by entropy generation minimization and genetic algorithm. *Applied Thermal Engineering*, v. 108, p. 76–83, 2016.

SILVA, S.R.; ANACLETO, T.F.; COSTA JÚNIOR, E.F.; SARROUH, B.; COSTA, A.O.S. Análise comparativa dos métodos de estimação de propriedades termodinâmicas para compostos presentes em processos biotecnológicos. *X Congresso Brasileiro de Termodinâmica Aplicada*, 2019, Nova Friburgo - RJ - Brasil.

SILVA, S. R.; ANACLETO, T. F.; COSTA, E. F.; SARROUH, B.; COSTA, A. O. S. Determination of chemical exergy for compounds of biotechnological interest using different estimation methodologies. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 37, n. 3, p. 607–615, 2020.

SILVA, A. E. G. O., PINTO, A.M.S., OLIVEIVA, B.H., CARVALHO, M.T.T., MACHADO, T.M., SOUZA, T.R., ANACLETO, T.F. Ferramenta para construção de cenários de processos industriais: Um estudo do uso de combustíveis alternativos numa planta de cimento, 2017.

SMITH, J. M, VAN NESS, H. C., ABBOTT, M. M. *Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química*. 7. ed. LTC, 2007.

SONG, G.; XIAO, J.; ZHAO, H.; SHEN, L. A unified correlation for estimating specific chemical exergy of solid and liquid fuels. *Energy*, v. 40, n. 1, p. 164–173, 2012.

STAFFORD, F. N.; VIQUEZ, M. D.; LABRINCHA, J.; HOTZA, D. Advances and Challenges for the Co-processing in Latin American Cement Industry. *Procedia Materials Science*, v. 9, n. February 2016, p. 571–577, 2015.

SZARGUT, J. Chemical Exergies of the Elements. *Applied Energy*, v. 32, 1989.

TENÓRIO, J. A. S., ARAÚJO, F. G. D. S., PEREIRA, S. S. R., FERREIRA, A. V., ESPINOSA, D. C. R. E BARROS, A. Decomposição da fase majoritária do cimento Portland - Parte I: Alita Pura. *Rem: Revista Escola de Minas*, v. 56, n. 2, p. 87-90, 2003.

Thermal energy consumption - Weighted average, 2016. Disponível em:

https://www.wbcscement.org/GNR-2016/world/GNR-Indicator_93DWGck-world-2016.html Acesso em 09 de Dezembro de 2019

TURETTA, L. F.; ANACLETO, T. F.; COSTA, A. O. S. DA. Análise De Modelos Exergéticos Em Fornos Rotativos Industriais. *Revista Eletrônica Perspectivas da Ciência e Tecnologia - ISSN: 1984-5693*, v. 10, p. 15, 2018.

USTAOGLU, A.; ALPTEKIN, M.; AKAY, M. E. Thermal and exergetic approach to wet type rotary kiln process and evaluation of waste heat powered ORC (Organic Rankine Cycle). *Applied Thermal Engineering*, v. 112, p. 281–295, 2017.

VELÁSQUEZ, H. I.; DE OLIVEIRA, S.; BENJUMEA, P.; PELLEGRINI, L. F. Exergo-environmental evaluation of liquid biofuel production processes. *Energy*, v. 54, p. 97–103, 2013.

World Business Council For Sustainable Development (WBCSD): Thermal energy consumption - Weighted average. 2016. Disponível em:

https://www.wbcscement.org/GNR-2016/world/GNR-Indicator_93DWGck-world-2016.html Acesso em: 28 de junho de 2019

YANG, L.; ZHENG, M.; ZHAO, Y.; YANG, Y.; LI, C.; LIU, G. Unintentional persistent organic pollutants in cement kilns co-processing solid wastes. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 182, n. 231, p. 856-871, 2019.

YILDIRIM, N.; GENÇ, S. Energy and exergy analysis of a milk powder production system. *Energy Conversion and Management*, v. 149, p. 698–705, 2017.

ZHANG, W.; MALEKI, A.; KHAJEH, M. G.; ZHANG, Y.; MORTAZAVI, S. M.; VASEL-BE-HAGH, A. A novel framework for integrated energy optimization of a cement plant: An industrial case study. *Sustainable Energy Technologies and Assessments*, v. 35, p. 245–256, 2019.

ZISOPOULOS, F. K.; ROSSIER-MIRANDA, F. J.; VAN DER GOOT, A. J.; BOOM, R. M. The use of exergetic indicators in the food industry – A review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, v. 57, n. 1, p. 197–211, 2017.

10. APÊNDICE

Tabela 36 – Exergia química dos componentes complexos do clínquer calculada por duas Equações distintas.

	Exergia Química calculada utilizando a Equação 30 (J/mol)	Exergia Química Calculada utilizando a Equação 26 (J/mol)
C3S	273951	267800
C2S	132052	127830
C3A	412768	404618
C4AF	488781	489500