

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
CENTRO DE TECNOLOGIA
CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA**

THIAGO RAFAEL AMORIM DIAS

**USO DE ADITIVO PARA PURGA DE ENXOFRE EM FORNOS DE CLÍNQUER
UTILIZANDO COQUE COMO COMBUSTÍVEL PRINCIPAL: UM ESTUDO DE
CASO**

Maceió
2022

THIAGO RAFAEL AMORIM DIAS

**USO DE ADITIVO PARA PURGA DE ENXOFRE EM FORNOS DE CLÍNQUER
UTILIZANDO COQUE COMO COMBUSTIVEL PRINCIPAL: UM ESTUDO DE
CASO**

Plano de Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao curso de Engenharia Química
da Universidade Federal de Alagoas como
requisito parcial para obtenção do título de
Bacharel em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Jorge José de Brito Silva

Maceió
2022

Catálogo na Fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico

Bibliotecário: Marcelino de Carvalho Freitas Neto – CRB-4 – 1767

D541u

Dias, Thiago Rafael Amorim.

Uso de aditivo para purga de enxofre em fornos de clínquer utilizando coque como combustível principal : um estudo de caso / Thiago Rafael Amorim Dias. – 2022.

79 f. il. : figs. ; tabs. color.

Orientador: Jorge José de Brito Silva.

Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso em Engenharia Química).
Universidade Federal de Alagoas. Centro de Tecnologia. Maceió, 2022.

Bibliografia: f. 73-79.

1. Coque. 2. Enxofre. 3. Fornos de clínquer. 4. Combustíveis - Aditivos. 5. Óxido de enxofre - Emissão. I. Título.

CDU: 662.74

Aos meus pais, Amauri e Valmira, pela vida e por todos os ensinamentos; aos meus irmãos e amigos, Bruno, Evelyn, Fred e Renato, por toda a ajuda e incentivo; a minha namorada Glícia, pela compreensão nos momentos de ausência e pelo incentivo para alcançar este objetivo. As minhas madrinhas, por todo amor e ensinamentos que me tornaram o que sou hoje.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Amauri e Valmira, por todos os esforços e incentivos dados durante toda a minha vida.

Aos meus irmãos, Bruno, Vanessa, Evelyn e Fred, por ser minha base, por nunca hesitar em me ajudar e em nenhum momento permitir que eu desistisse.

A minha namorada, Glícia, por sempre estar ao meu lado me apoiando e encorajando em cada etapa da minha vida.

Ao meu amigo Renato Jatobá, pelo apoio e suporte prestados quando necessário.

Ao meu tio/padrinho Almir e tia Eliane, por todo apoio, palavra e incentivo que foram fundamentais para a conclusão desta etapa.

Ao meu orientador Prof. Dr. Jorge Brito, pelo apoio, incentivo e solidariedade, as quais foram importantes para elaboração do trabalho.

A empresa Intercement Brasil por ter concedido o material para o pleno desenvolvimento do trabalho.

Aos professores e amigos que me apoiaram e estiveram comigo durante toda a minha jornada.

RESUMO

O coque de petróleo é o combustível mais utilizado atualmente na indústria cimenteira. É um subproduto do processo do refinamento de derivados de petróleo, o qual tem alto poder calorífico, baixo custo e um conteúdo de enxofre que é dado em função do tipo de petróleo do qual o coque se origina, podendo ser caracterizado como de baixo teor de enxofre ou de alto teor de enxofre. O coque com alto teor de enxofre, normalmente apresenta restrição ao uso em diversos outros tipos de processos, sendo uma alternativa de custo mais baixo para a indústria do cimento do que outras fontes energéticas. Sendo assim, a otimização do processo de clínquerização é sempre tentada para permitir um maior aporte de enxofre, maximizando a utilização de combustíveis mais baratos ricos em enxofre, minimizando os impactos na qualidade e nas emissões ambientais. O objetivo do presente trabalho é maximizar a substituição de coque de baixo teor de enxofre por coque de alto teor de enxofre, por meio da utilização de um aditivo nos combustíveis em fornos de clínquer, sem prejuízos ao processo. E para avaliar o aditivo foi realizada a avaliação do desempenho do forno, visando permitir que o enxofre seja eliminado do sistema incorporado ao clínquer, com a adição do aditivo no combustível principal (coque), sendo realizados três cenários, iniciando com a baseline e outros dois testes adicionando combustível de alto enxofre de maneira gradativa até a substituição total. A utilização do aditivo no processo cumpriu seu objetivo inicial de permitir a utilização de 100% de coque de alto enxofre, onde foi possível constatar nos parâmetros de processos melhorias indicadas pela depressão da entrada do forno que trabalhou com valores menores indicando um circuito com menos incrustações, corroborado pelas observações físicas das colagens na caixa de fumaça, no acompanhamento pelo scanner do casco do forno e confirmado pelos níveis de oxigênio maiores. Também foi possível observar que os níveis de produção foram mantidos e não houve aumentos significativos nas emissões de SO_x , mantendo os valores bem abaixo do limite para a situação da fábrica. Foi possível obter uma economia de 18,31% nos custos dos combustíveis.

Palavras-chave: coque, enxofre, fornos de clínquer, aditivo, emissões.

ABSTRACT

The petroleum coke, nowadays, is the most used fuel in the cement industry. It is a sub-product of the oil refining, which has a high calorific energy, low cost and its sulfur concentration is given as a function of the kind of petroleum from which the coke is derived from, and can be classified as low sulfur compound or high sulfur compound. The high coke sulfur usually has its usage restrict in all kind of processes, being a low cost alternative to the cement industry rather than other energy sources. Nevertheless the optimization of the clinkerization process is always tried in order to allow a higher sulfur input, maximizing the usage of cheaper fuel richer in sulfur, minimizing the impacts in the quality of the emissions to the environment. The objective of this work is maximize the substitution of the lower sulfur coke for the high sulfur coke using an additive in the fuel of clinker oven, aiming to allow the elimination of sulfur from the clinker incorporated system, by adding the additive in the main fuel (coke), making three scenarios, starting with the baseline and other two tests adding high sulfur fuel gradually until the complete substitution. The usage of the additive in the process fulfilled the initial goal of allowing 100% of the usage from high sulfur coke, where it was possible to see on the process parameters an improvement indicated by the depression on the oven entering working with lower values implying in a circuit with less incrustations, corroborated by the physical observations of the collage on the smoke box, following the scanner of the oven shell and it was confirmed by the higher oxygen levels. Also it was possible to observe that the levels of production were maintained and there was not any significant increase on the SO_x emission, keeping its values below the limit for the factory work. It was possible to obtain a 18,31% economy on the fuel costs.

Keywords - Coke, Sulfur, Clinker kiln, Additive, Emissions.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	10
2 OBJETIVOS	11
2.1b Geral	11
2.2 Específicos	11
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	12
3.1 Cimento Portland	12
3.2 Componentes do Cimento Portland	12
3.3 Processo Produtivo do Cimento Portland	18
3.3.1 Etapas do Processo Produtivo	20
3.2.1.1 Extração das Matérias-Primas	20
3.2.1.2 Britagem	21
3.2.1.3 Homogeneização e Moagem.....	22
3.2.1.4 Pré-Aquecimento	25
3.2.1.5 Calcinação	26
3.2.1.6 Produção do Clínquer no Forno Rotativo.....	27
3.2.1.7 Resfriamento e Armazenagem	32
3.2.1.8 Adições.....	33
3.2.1.9 Moagem do cimento.....	33
3.2.1.10 Armazenamento e Despacho	35
3.4 Consumo Energético	35
3.5 Combustíveis Utilizados na Indústria de Cimento	36
3.5.1 Coque	37
3.6 Enxofre no Processo Produtivo do Cimento	40
3.6.1 Fontes de Enxofre e Suas Consequências no Processo	40
3.6.2 Ciclos de Voláteis	42
3.6.3 O Enxofre nas Zonas do Forno	44

3.6.4 Formação de Colagens e Anéis a Partir do Enxofre.....	46
3.6.5 Emissões de SO_x.....	50
3.6.6 Aditivo para Aumentar a Absorção do Enxofre ao Clínquer	52
4 METODOLOGIA.....	53
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	62
5.1 Parâmetros do Processo	62
5.2 Avaliação da Formação de Colagens	63
5.3 Parâmetros de Qualidade da Farinha e do Clínquer	65
5.4 Emissões.....	66
5.5 Purga do enxofre.....	66
5.5.1 Baseline.....	66
5.5.2 Fase 1	68
5.5.3 Fase 2	69
5.6 Avaliação Econômica	70
6 CONCLUSÕES.....	71
REFERENCIAS	71

1 INTRODUÇÃO

O cimento Portland é um material pulverulento, constituído de silicatos e aluminatos de cálcio, praticamente sem cal livre. Esses silicatos e aluminatos complexos, ao serem misturados com água, hidratam-se e produzem o endurecimento da massa, favorecendo a elevação na resistência mecânica (PETRUCCI, 2005).

De acordo com Santi e Sevá (2004), o processo de via seca é o mais utilizado na indústria cimenteira, sendo constituído das seguintes etapas: mineração, pré-homogeneização e moagem de matérias-primas; dosagem e homogeneização da farinha crua; clinquerização e posterior resfriamento do clínquer; adições e moagem do cimento; embalagem e expedição do produto final.

No processo de clinquerização os combustíveis mais utilizados para elevar a temperatura são: óleo pesado, coque de petróleo, carvão mineral ou vegetal. O coque de petróleo é um subproduto da indústria do refino petrolífero. Possui alto teor calorífico, baixo custo e o teor de enxofre é relativo ao tipo de petróleo do qual o coque é originado (SPEIGHT, 2004).

O uso do coque como combustível traz desafios, como qualquer outro processo. A citar a quantidade de trióxido de enxofre que é emitida junto com o dióxido de enxofre durante a produção de clínquer, como resultado de reações químicas que ocorrem durante o processo de queima a partir do conteúdo de enxofre das matérias-primas e principalmente pelo processo de combustão que libera o enxofre contido nos combustíveis (LOPES, 2009).

A presença do enxofre no coque pode ser eliminada nas emissões gasosas junto com o gás carbônico, ou ainda pode formar ciclos de volatilização e se condensar nas partes frias do forno, formando colagens de composição sulfoalcalina que, em casos mais críticos, podem levar a obstrução do forno (MOIR, 1992).

Visando maximizar o uso de coque de alto enxofre e reduzir os impactos nos fornos de clínquer, o trabalho tem como objetivo avaliar o uso de um aditivo de coque de alto enxofre que permita com que o enxofre saia incorporado ao clínquer e não ocasione problemas ou paradas nos fornos.

2 OBJETIVOS

2.1 Geral

Maximizar a substituição de coque de baixo teor de enxofre por coque de alto teor de enxofre, por meio da utilização de um aditivo nos combustíveis em fornos de clínquer, sem prejuízos ao processo.

2.2 Específicos

- Avaliar a purga de enxofre no sistema;
- Avaliar o impacto da utilização do aditivo na qualidade do clínquer;
- Avaliar as emissões atmosféricas geradas pelo consumo do aditivo;
- Quantificar o ganho econômico com a utilização do aditivo.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Cimento Portland

O cimento Portland foi criado por um construtor inglês, Joseph Aspedin, que o patenteou em 1824, dando-lhe o nome em homenagem as rochas da ilha britânica de Portland. Joseph percebeu que através da queima conjunta de pedras calcárias e argila, obtinha um pó fino que após hidratação e secagem, adquiria endurecimento e cor semelhante às rochas de Portland que eram utilizadas nas construções inglesas (ABCP, 2002).

Segundo a norma brasileira, NBR 5732:

O cimento Portland é um aglomerante hidráulico obtido pela moagem de clínquer Portland (produto constituído em sua maior parte de silicatos de cálcio com propriedades hidráulicas) ao qual se adiciona, durante a operação, a quantidade necessária de uma ou mais formas de sulfato de cálcio. Durante a moagem é permitido adicionar a esta mistura materiais pozolânicos, escórias granuladas de alto-forno e/ou materiais carbonáticos nos teores especificados (ABNT, 1991a).

É um material pulverulento com propriedades aglutinantes e ligantes, que ao ser misturado com água, hidrata-se e produz o endurecimento da massa, adquirindo uma elevada resistência mecânica após secagem. Depois de endurecido, mesmo que seja submetido à ação da água, não decompõe mais (PETRUCCI, 2005; ABCP, 2002).

3.2 Componentes do Cimento Portland

A composição do cimento Portland varia de planta para planta devido às especificações do cimento e à mineralogia dos materiais disponíveis. No geral, busca-se uma mistura eutética que minimize o calor necessário para transformar os insumos em clínquer e o custo total das matérias-primas, produzindo um cimento de desempenho aceitável (ALSOP, 2007).

Os principais compostos químicos presentes no cimento Portland, cuja determinação é feita a partir de uma análise química, são: óxido de cálcio (CaO), dióxido de silício (SiO₂), óxido de alumínio (Al₂O₃), óxido de ferro (Fe₂O₃), óxido de magnésio (MgO), potássio e sódio (Na₂O e K₂O) e sulfatos (SO₃). Os quatro primeiros componentes são os principais e deles derivam os compostos fundamentais, que irão governar as propriedades do produto

(PETRUCCI, 2005). A Tabela 1 mostra a composição média desses óxidos nos cimentos nacionais.

Tabela 1 – Composição dos óxidos presentes nos cimentos nacionais, em valores médios

Composto	Composição
CaO	61 a 67 %
SiO ₂	20 a 23 %
Al ₂ O ₃	4,5 a 7 %
Fe ₂ O ₃	2 a 3,5 %
MgO	0,8 a 6 %
SO ₃	1 a 2,3 %
Álcalis	0,3 a 1,5 %

Fonte: Adaptado de Petrucci, 2005.

Esses compostos formarão o clínquer, que junto com as adições, são os componentes principais do cimento Portland, sendo o clínquer o principal constituinte do cimento, portanto obrigatório na composição de todos os tipos de cimento Portland. As adições são substâncias que interferem em suas propriedades ou auxiliam na sua utilização e variam de acordo com o tipo de cimento, sendo responsáveis por sua classificação (ABCP, 2018).

Tabela 2 - Notação e nomenclatura dos principais constituintes do cimento

Composto	Nomenclatura	Notação
CaO	Óxido de Cálcio	C
SiO ₂	Dióxido de Silício	S
Al ₂ O ₃	Óxido de Alumínio	A
Fe ₂ O ₃	Óxido de Ferro	F
3CaOSiO ₂	Silicato tricálcico (Alita)	C ₃ S
2CaOSiO ₂	Silicato dicálcico (Belita)	C ₂ S
3CaOAl ₂ O ₃	Aluminato tricálcico	C ₃ A
4CaO Al ₂ O ₃ Fe ₂ O ₃	Ferro Aluminato tetracálcico	C ₄ AF

Fonte: Adaptado de Battagin, 2011.

Conforme visto em Petrucci (2005), para favorecer o estudo e a compreensão dos compostos e das reações que ocorrem durante a produção do cimento, foi adotado pela indústria cimenteira uma notação simplificada que substitui os óxidos por letras, incluindo abreviaturas clássicas, apresentados na Tabela 2.

3.2.1 Clínquer

O clínquer é produzido basicamente por calcário (75%-80%) e argila (20%-25%), além de eventuais aditivos como areia, bauxita e minério de ferro que são utilizados quando as matérias-primas disponíveis não possuem alguma das substâncias químicas em quantidades necessárias para produção do cimento (DORILEO et al., 2010).

Esses materiais são extraídos de jazidas, geralmente localizadas próximas às fábricas de cimento, onde o calcário é britado para ser homogeneizado com a argila e demais aditivos, em misturas com dosagens em proporções determinadas, necessários para atingir a composição química ideal. Sendo assim transformada em um material fino e homogêneo, conhecido como “farinha crua” (DORILEO et al., 2010; DUDA, 1977; CNI/ABCP, 2012).

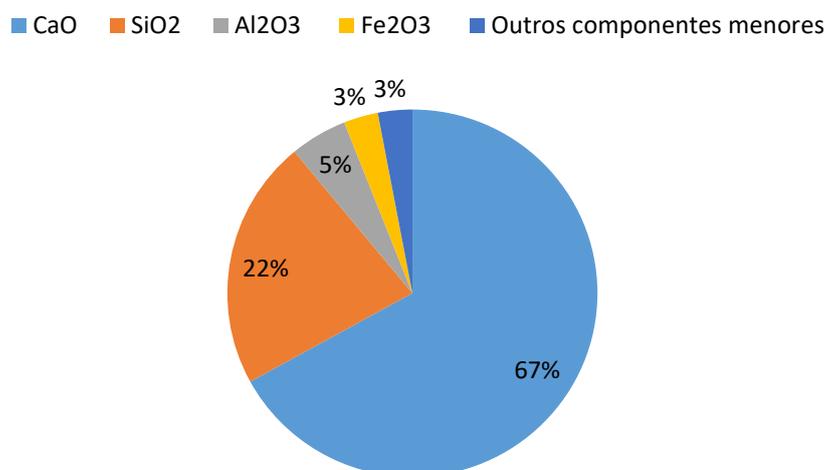
A farinha passa, então, pelo pré-aquecedor e pré-calcinador, onde atinge uma temperatura de aproximadamente 800°C, quando se inicia o processo de calcinação. Em seguida, passa para o forno rotativo, onde alcança aproximadamente 1.450°C, fundindo-se parcialmente e resultando em um novo material, um mineral granulado escuro, que se apresenta sob a forma de pelotas, denominado clínquer (Figura 1) (CNI/ABCP, 2012).

Figura 1 – Esferas de clínquer produzidas em forno rotativo



Fonte: Autor, 2022.

De acordo com Paula (2009), o clínquer de cimento Portland possui de modo aproximado, os seguintes componentes químicos, representados no Gráfico 1, abaixo.

Gráfico 1 – Composição típica dos principais óxidos presentes no clínquer

Fonte: Adaptado de Paula, 2009.

O calcário fornece o óxido de cálcio (CaO) sob a forma de carbonato de cálcio (CaCO₃) e a argila deve conter a sílica, o alumínio e o ferro (SiO₂, Al₂O₃ e Fe₂O₃). Outros componentes como: MgO, SO₃, Na₂O e K₂O, podem ser encontrados na composição da farinha ou presentes nas cinzas dos combustíveis utilizados e conseqüentemente incorporados ao clínquer (PAULA, 2009).

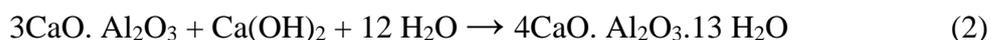
Esses componentes ao entrarem no forno, sofrem um aporte térmico que provoca a descabornatação do calcário e desestruturação dos argilominerais, e se recombina devido ao perfil de temperatura, pressão negativa e ambiente oxidante e alcalino, sinterizando os componentes formadores do clínquer Portland: silicato tricálcico (3CaOSiO₂), silicato dicálcico (2CaOSiO₂), aluminato tricálcico (3CaOAl₂O₃) e ferro aluminato tetracálcico (4CaO Al₂O₃ Fe₂O₃) (BATTAGIN, 2011).

A alita, cuja composição pura é 3CaOSiO₂ ou de forma abreviada C₃S, é o principal componente do clínquer, com teor variando entre 50 e 70%, é responsável pelo desenvolvimento das resistências mecânicas iniciais e finais do cimento. O processo mais comum de formação de alita ocorre de através da reação sólido-sólido entre cristais de cal livre e belita. Sua estrutura geral é de um neossilicato, sendo definida por tetraedros independentes de SiO₄, unidos por íons de cálcio intersticiais, que formam geralmente cristais tabulares, compactos e idiomórfico, ou seja, quando desenvolve todas as faces de um hexágono. Os principais elementos químicos encontrados associados ao (Ca) e a (Si) na estrutura cristalina da alita são: Al, Mg, Fe, Na, K, Cr, Ti, Mn e P (CENTURIONE 1999; BATTAGIN 2011; SHIMADA 1999).

A belita, cuja composição pura é 2CaOSiO_2 ou de forma abreviada C_2S , constitui cerca de 15 a 30% em peso do clínquer, reage lentamente com a água contribuindo um pouco para a resistência durante os primeiros 28 dias, mas substancialmente para um aumento na resistência ao longo do tempo. Perto de um ano, a resistência alcançada pela belita é semelhante com a da alita, quando analisada sobre as mesmas condições. Não é formado quimicamente puro no clínquer industrial, incorpora elementos como MgO , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Na, K, S, P, Ti, Mn, entre outros. As morfologias arredondadas dos cristais de belita no clínquer estão diretamente relacionadas às condições de resfriamento do processo industrial. Essas formas são as mais desejáveis, pois são as mais reativas e levam a uma maior evolução da resistência do cimento. O teor, a distribuição, a morfologia, as dimensões, a estabilidade morfológica e as feições estruturais, bem como suas formas polimórficas, são fatores de grande importância no estudo microscópico de luz refletida, visto que essas observações podem identificar problemas de moagem, homogeneização da farinha, condições inadequadas de queima e resfriamento e assimilação de cinzas dos combustíveis, entre outros (BATTAGIN 2011; PAULA 2009; FARENZANA, 1995).

O material que preenche os espaços entre os cristais de alita e belita, é formado por aluminatos e ferroaluminatos cálcicos, em solução sólida, que se funde durante o processo de clínquerização e é denominado como fase intersticial (BATTAGIN, 2011).

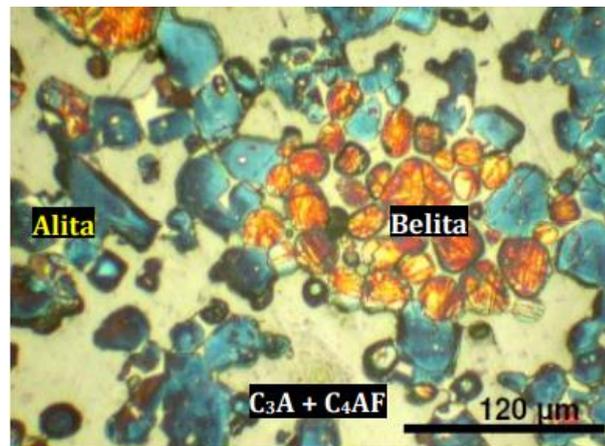
O aluminato cálcico tem a composição química $3\text{CaOAl}_2\text{O}_3$, abreviado por C_3A , é o componente mineralógico mais reativo do clínquer, responsável pelo endurecimento inicial do cimento após contato com a água, também possui grande importância no desenvolvimento da resistência mecânica inicial. Constitui 5-10% em peso da maioria dos clínqueres de cimento Portland comum. Seu sistema cristalino é o cúbico. A formação desses cristais ocorre apenas no final do processo, com o resfriamento e a solidificação da fase intersticial. Ele também incorpora elementos secundários, em particular os álcalis. Sua reatividade com água é bastante elevada, concorrendo para uma maior liberação de calor de hidratação. Na ausência de sulfato de cálcio, o C_3A reage com água muito rapidamente, ou na presença de hidróxido de cálcio, substância resultante da hidratação da alita e belita, conforme Reações 1 e 2, sendo por esta razão que se faz necessária a adição de gesso na moagem de cimento, com o intuito de retardar o processo de pega inicial durante o processo de hidratação (SHIMADA, 1999; CENTURIONE, 1999; FARENZANA, 1995).



O aluminato tetracálcico, abreviado por C_4AF , cuja composição pura aproximada é $4CaOAl_2O_3Fe_2O_3$ substancialmente modificada em composição por variação em relação Al/Fe e incorporação de íons externos. É o responsável pela cor acinzentada do cimento, devido à presença de ferro. Contribui na resistência mecânica e é um importante componente na resistência a corrosão química. Ocorre no clínquer em proporções variáveis, entre 5 a 15%. Tem estrutura complexa, com camadas de octaedro (AlO_6 e FeO_6) intercaladas por cadeias de tetraedros (AlO_4 e FeO_4) (SHIMADA, 1999; CENTURIONE, 1999; PAULA, 2009, FARENZANA, 1995).

A Figura 2 apresenta uma fotomicrografia de uma amostra de clínquer, apresentando a alita, belita e a fase intersticial.

Figura 2 – Fotomicrografia de uma amostra de clínquer Portland



Fonte: Goboo, 2009.

Além dos quatro principais constituintes do clínquer, normalmente há em sua composição pequenos percentuais de MgO e CaO livre, que não reagiram e que devem ser monitorados a fim de que não venham a prejudicar as características de qualidade do cimento. Um teor de cal livre acima de 2,5% é indesejável porque pode causar expansão na argamassa ou no concreto (FARENZANA, 1995; LIMA, 2012).

3.2.2 Adições

Outros tipos de matérias-primas podem ser combinados com o clínquer no processo de moagem para criar os diversos tipos de cimentos disponíveis no mercado hoje. Sendo estas o gesso, escória de alto forno, minerais pozolânicos e materiais carbonáticos (ABCP, 2002).

O sulfato de cálcio di-hidratado (gesso), é adicionado ao clínquer no final do processo de fabricação do cimento para controlar o tempo de pega, isto é, tempo necessário para o

cimento atingir sua máxima resistência ao ser misturado com água. Pois sem o sulfato de cálcio, endureceria rapidamente o que inviabilizaria sua utilização. Por esta razão, o gesso está presente em todos os tipos de cimento, com uma proporção em torno de 3% em massa, sendo os mais utilizados: a gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), o hemidratado ou bassanita ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$) e a anidrita (CaSO_4) (SIGNORETI, 2008).

A escória de alto forno é um subproduto da indústria siderúrgica que tem a capacidade de atuar como um forte ligante hidráulico. Acrescenta qualidades ao cimento que atendem aos propósitos mais prevalentes, além de potencializar propriedades como durabilidade e resistência final, quando adicionado à moagem do clínquer nas quantidades definidas pela NBR 16697 (ABCP, 2018).

Materiais pozolânicos naturais ou artificiais são aqueles que contêm sílica em forma reativa. Segundo a norma NBR 12653 (1992), são materiais silicosos ou silico-aluminosos, que quando moídos e misturados com água reagem com o hidróxido de cálcio formando compostos com propriedades de se aglomerar. Porém, sem a adição de água esses materiais possuem pouca ou nenhuma propriedade aglomerante.

Os materiais carbonáticos são rochas moídas que possuem alto teor de carbonato de cálcio, assim como o calcário. Quando estes elementos são finamente moídos, adquirem dimensões suficientes para serem distribuídos entre os grãos ou partículas dos demais componentes do cimento, funcionando como um verdadeiro lubrificante, conferindo ao cimento maior trabalhabilidade. São também conhecidos como fíler calcário (ABCP, 2002).

3.3 Processo Produtivo do Cimento Portland

Em poucas palavras, o processo de fabricação do cimento envolve uma combinação de exploração e beneficiamento de substâncias minerais não metálicas. Em um forno a cerca de 1450°C , ocorre a transformação das matérias-primas em clínquer e posterior moagem e mistura com outros materiais, conforme o tipo do cimento (CNI/ABCP, 2012).

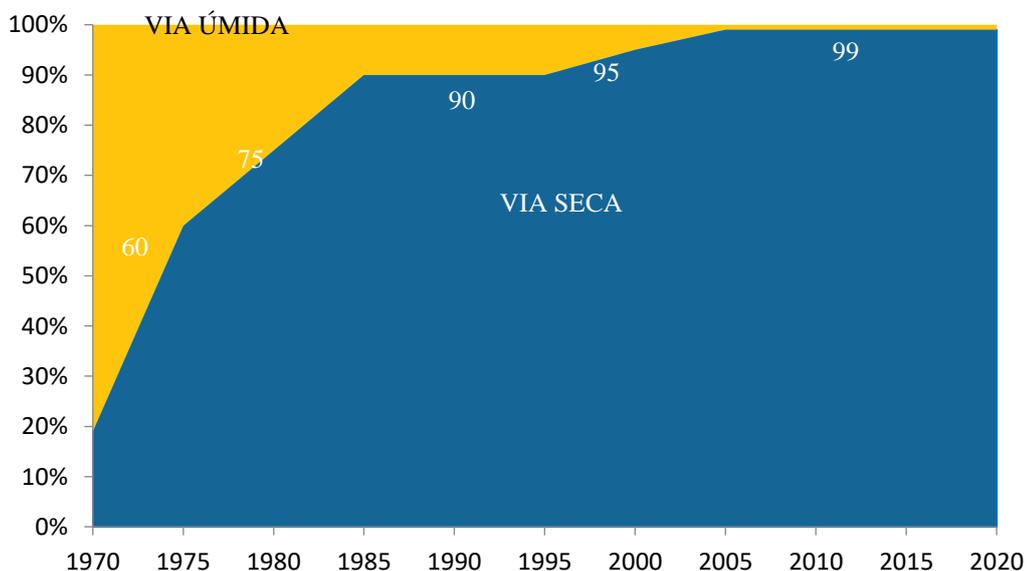
Os processos utilizados para obtenção do clínquer diferem de acordo com o teor de umidade das matérias-primas e podem ser divididos em quatro tipos: via úmida, via semiúmida, via semi-seca e via seca. O clínquer produzido por qualquer técnica tem as mesmas propriedades. O método utilizado é determinado pelas circunstâncias locais, disponibilidade de matéria-prima, estrutura de custos, especificação final do produto e tipo de combustível, entre outros fatores. (DORILEO et al., 2010).

O processo por via úmida se destaca pela moagem da matéria-prima com adição de água, resultando em uma pasta com teor de umidade que varia de 28 a 43% em peso. Era

utilizado no início da fabricação industrial de cimento, sendo substituído gradativamente pelos fornos de via seca devido ao custo energético despendido. A umidade introduzida no forno via material em forma de pasta, deve ser evaporada, exigindo uma quantidade significativa de energia, além de uma zona extra nos fornos para realizar a evaporação da água, fazendo com que os fornos de via úmida sejam excessivamente grandes para uma determinada capacidade instalada. Tem como vantagem pequenas perdas de pó e baixas temperaturas dos gases de exaustão do forno (BATTAGIN, 2011; CARPIO, 2005; DORILEO et al., 2010; SIGNORETI, 2008).

O processo por via seca é mais moderno e proporciona uma economia no consumo de combustível, possibilitando também a utilização de fornos de maior capacidade. A mistura é introduzida no forno com baixo teor de umidade, em forma de farinha. Os gases de exaustão do forno são empregados na secagem e pré-aquecimento da farinha, recuperando parte do calor residual neles contido. O consumo específico médio de energia térmica no processo via seca é de 3,35 GJ/t clínquer, enquanto no processo via úmida é de 5,02 GJ/t de clínquer, resultando em um menor consumo de combustível e emissão de poluentes. Dentre as principais vantagens deste processo destacam-se: menor comprimento do forno rotativo; menor perda de calor e maior produção em comparação com fornos com o mesmo diâmetro e rotação que operam via processo úmido. Atualmente, 99% do cimento no Brasil é produzido por processo via seca, conforme Gráfico 2 (BATTAGIN, 2011; CARPIO, 2005; DORILEO et al., 2010; SIGNORETI, 2008; VISEDO; PECCHIO, 2019).

Gráfico 2 – Mudança dos fornos de via úmida para via seca



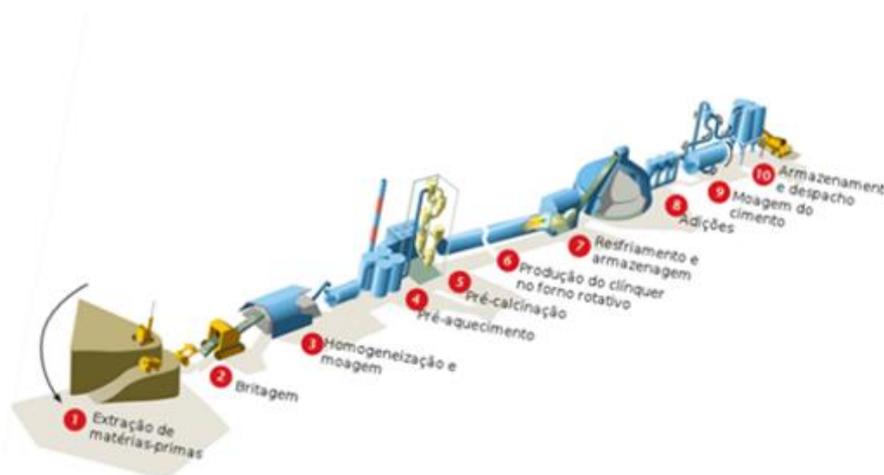
Fonte: EPE, 2020.

As vias semiúmidas e semi seca correspondem a processos com características intermediárias, tanto em relação ao teor de umidade, quanto, conseqüentemente, em relação à demanda energética (KUENEN, 2016).

3.3.1 Etapas do Processo Produtivo

As fábricas de cimento possuem grandes instalações, que são geralmente construídas próximas às matérias-primas de forma que facilite o processo de fabricação.

Figura 3 - Esquema da fabricação de cimento



Fonte: Adaptado de IEA, 2009.

As principais etapas do processo produtivo estão ilustradas na Figura 3, onde apresenta um fluxograma simplificado do processo produtivo utilizando um forno com processo via seca com pré-calcinador e pré-aquecedores de ciclones de múltiplos estágios.

3.2.1.1 Extração das Matérias-Primas

A produção do cimento começa na mineração com a extração mineral de jazidas de calcário e argila. Normalmente, a fim de reduzir os custos com transporte de matérias-primas comumente utilizadas, as minas localizam-se dentro ou nas proximidades da fábrica.

A maior parte das minas, conhecidas como pedreiras, é lavrada a céu aberto e suas principais etapas consistem em: remoção do capeamento, perfuração, desmonte por explosivos e transporte até o local de processamento (SAMPAIO E ALMEIDA, 2008).

A exploração se dá normalmente segundo desmontes de bancadas. Inicialmente é avaliada a composição química dos diversos setores da mina para determinar a área em que o

mineral será extraído, em seguida, são divididas de acordo com suas variações composicionais (CENTURIONE, 1999).

Após a identificação das bancadas, é criado o plano de fogo, procedimento para detonação das bancadas, que define a distância entre os furos, onde os explosivos serão colocados com o objetivo de tombar o material e reduzir seu tamanho para facilitar o transporte até a instalação da britagem (LIMA, 2019).

São utilizados equipamentos mecânicos do tipo pá carregadeira, escavadeira e caminhões caçamba para auxiliar nessa etapa do processo produtivo.

3.2.1.2 Britagem

As matérias-primas obtidas nas pedreiras devem ser trituradas para fins de processamento posterior. A britagem corresponde a uma operação que reduz os blocos para tamanhos de escala relativamente grosseiros. Os britadores podem funcionar por compressão ou por impacto, sendo o britador de mandíbula e o britador de martelo (Figura 4) os mais utilizados na indústria cimenteira (DUDA, 1977).

Figura 4 – Britador de martelos



Fonte: Autor, 2022.

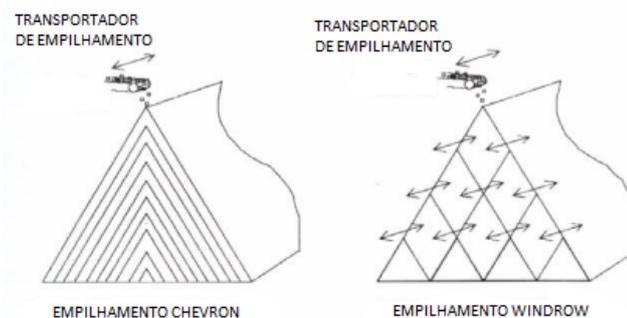
Os materiais extraídos são triturados em fragmentos de dimensões centimétricas a milimétricas e transportados para fábrica por correias transportadoras, caminhões ou trens (PECCHIO, 2019).

3.2.1.3 Homogeneização e Moagem

Após o processo de britagem, o material é transportado até a pré-homogeneização, que tem como objetivo minimizar os efeitos das variações de composição do material vindo das jazidas, através de dosagem de calcários ou argilas, empregando sistemas de empilhamentos, dentre os quais destacam-se o Chevron e Windrow (Figura 5) (SELITTO, 1999).

O sistema Chevron é um empilhamento em camadas ao longo de um único eixo com o transportador de alimentação varrendo para frente e para trás ao longo do comprimento da pilha, enquanto o sistema Windrow é um empilhamento em tiras longitudinais lado a lado e depois em sucessivas camadas (ALSOP, 2007).

Figura 5 – Sistema de empilhamento Chevron e Windrow



Fonte: ALSHOP et al., 2007.

Terminado o empilhamento, o material é transportado para silos de armazenamento que são dimensionadas para manter a alimentação do moinho durante a interrupção mais longa prevista ou por tempo necessário para manutenção de equipamentos de britagem, geralmente de 7 a 10 dias (ALSOP, 2007).

O calcário, argila e demais corretivos, são analisados na planta e misturados nas proporções adequadas para a moagem, de acordo com a composição química desejada para o tipo de cimento. Dos locais de armazenamento, são transportados para moinhos que são denominados moinho de cru, Figura 6, onde se produz a chamada "farinha crua", isto é, uma mistura finamente moída, cuidadosamente monitorada e controlada, do conjunto das matérias-primas. Como no processo via seca a umidade do cru impõe limitações técnicas à moagem, normalmente esta operação exige uma secagem prévia, geralmente através do aproveitamento dos gases de escape do forno rotativo de clínquerização, a uma temperatura de 1500° C (DORILEO et al., 2010; GALHARDO 2014; VISEDO; PECCHIO, 2019).

Figura 6 – Moinho tubular de bolas

Fonte: Autor, 2022.

Após a moagem, o material pulverizado é transportado para silos de grande porte, chamados de silos de homogeneização. Nesses silos a farinha passa por novo processo de homogeneização, realizada pelos processos pneumáticos e por gravidade para que a farinha entre no forno com uma composição químico-mineralógica a mais constante possível. Eles têm como função também, proporcionar um estoque suficiente de farinha que permita a manutenção dos moinhos sem a interrupção da produção de cimento (LOQUES 2013; CENTURIONE, 1999).

Conforme descrito em Centurione (1993), a determinação da composição químico-mineralógica da farinha é feita com base em módulos químicos, que foram desenvolvidos ao longo de décadas de evolução da indústria cimenteira, onde é possível controlar o quimismo de uma farinha, de forma que ele permaneça o mais constante possível e conseqüentemente, obter uma produção de clínquer mais homogênea possível, atingindo a composição mineralógica do clínquer de tal maneira que atenda aos requisitos de qualidade. Dentre eles, os mais usuais são o Fator de Saturação de Cal (FSC), o Módulo de Sílica (MS) e o Módulo de Alumina (MA), calculados pelas Equações a seguir:

$$FSC = \frac{CaO \times 100}{2,8 SiO_2 + 1,18 Al_2O_3 + 0,65 Fe_2O_3} \quad (\%) \quad \text{Eq. 1}$$

$$MS = \frac{SiO_2}{Al_2O_3 + Fe_2O_3} \quad \text{Eq. 2}$$

$$MA = \frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3} \quad \text{Eq. 3}$$

O Fator de Saturação de Cal (FSC) é utilizado a fim de analisar a taxa de alita, belita e cal livre presente no clínquer. O teor de cal livre no clínquer é diretamente proporcional ao FSC. Esse parâmetro mostra se o clínquer é susceptível a conter uma quantidade inaceitável de cal livre, sendo que valores do FSC próximos a 1,0 ou mais indicam que esse composto estará presente no estado de equilíbrio à temperatura de clinquerização, permanecendo no produto. O clínquer normalmente apresenta um FSC de 0,92 a 0,98. Na prática, valores acima de 1,02 são aceitáveis (TAYLOR, 1997). Segundo Batthy, Miller e Seebach (2004), à medida que o teor de FSC aumenta, a alimentação do forno torna-se mais difícil de queimar, enquanto ao diminuir, torna-se mais fácil de queimar.

O módulo de sílica (MS) é uma relação empírica que rege a proporção das fases dos silicatos no clínquer em relação aos componentes da fase intersticial. Normalmente seu valor situa-se entre 1,9 e 3,2, sendo os mais comuns entre 2,2 e 2,6. A velocidade de formação da alita ou o consumo de CaO durante o processo de sinterização é proporcional ao conteúdo da fase líquida, sendo assim, inversamente proporcional ao MS. Quanto mais elevado o MS, maior o conteúdo de alita e belita, menor o conteúdo de fase líquida para uma dada temperatura e maior a temperatura máxima de queima. MS baixo favorece a formação de colagem protetora dos tijolos refratários (CENTURIONE, 1993).

O módulo de alumina (MA) relaciona a concentração de Al_2O_3 e Fe_2O_3 . Controla a viscosidade e composição da fase líquida do clínquer, com grande influência na temperatura de clinquerização e no processo de granulação do clínquer. O MA baixo torna a fase líquida menos viscosa, facilita as cinéticas das reações e melhora a granulação do clínquer. Os valores ótimos para uma boa queima encontram-se entre 1,3 e 2,7. Agem como fundentes no forno, reduzindo a temperatura de clinquerização e o consumo energético. A elevação do MA, mantendo-se constante os demais parâmetros, provoca um decréscimo do conteúdo de alita e C4AF e uma elevação do conteúdo de belita e C3A. A elevação do conteúdo de C3A gera um clínquer potencialmente mais reativo durante as primeiras idades, reduzindo o tempo de pega no cimento (CENTURIONE, 1993).

Normalmente utiliza-se calcário de alto teor em CaO para corrigir o FSC, areia ou bauxita para corrigir o MS, e hematita ou magnetita, para corrigir o MA (LOPES, 2009).

3.2.1.4 Pré-Aquecimento

O pré-aquecedor consiste em uma torre com uma série de ciclones verticais, localizada na entrada do forno, conforme Figura 7, por onde a farinha proveniente do silo de homogeneização é conduzida até o topo da torre. Tem a finalidade de pré-aquecer farinha, por meio de troca de calor, por contato direto em contracorrente, do material com os gases gerados na combustão do forno rotativo (NETO, 2018).

Figura 7 – Torre de ciclones de 4 estágios sem pré-calcinador



Fonte: Autor, 2022.

Desse modo, parte das reações químicas necessárias para a formação do clínquer ocorre de forma mais precoce e eficiente. Dependendo do teor de umidade da matéria-prima, um forno pode ter até seis estágios de ciclones, com aumento da recuperação de calor em cada estágio extra (VISEDIO; PECCHIO, 2019).

As torres de ciclones favorecem a redução no consumo de energia para a produção de cimento, pois os gases provenientes do forno são reaproveitados e ao entrarem em contato em contracorrente com a farinha, transferem calor para o material, ocorrendo à perda de CO_2 , iniciando a pré-calcinação (NETO, 2018).

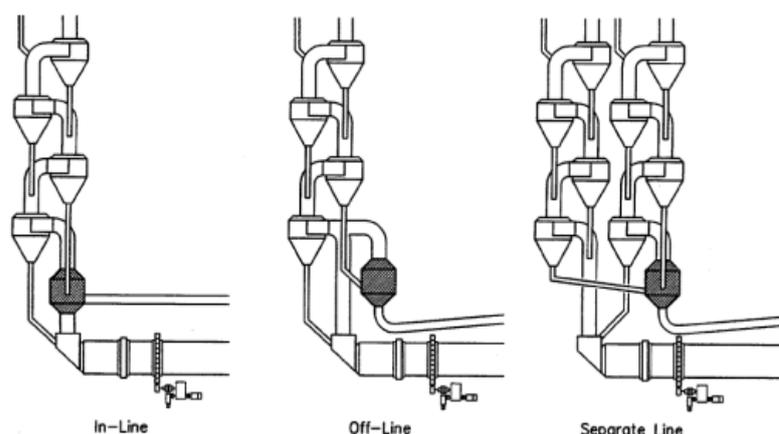
3.2.1.5 Calcinação

A calcinação, conhecida também como descarbonatação, é a decomposição das partículas de carbonato de cálcio (CaCO_3), formando o óxido de cálcio (CaO) por meio da liberação de dióxido de carbono (CO_2), conforme Reação 3, que ocorre quando o material é exposto a altas temperaturas. Essa decomposição começa na etapa chamada de pré-calcinação e termina na etapa seguinte, denominada clinquerização (ABDI, 2012).



O pré-calcinador é um vaso de combustão secundária localizado entre o forno e a torre de ciclones, Figura 8, que utiliza cerca de 60% do combustível fornecido ao forno rotativo, gerando gases a temperaturas de aproximadamente 900 °C. Permite até 90% da calcinação antes da farinha entrar no forno. Embora a calcinação possa ser completada em suspensão a ar, isso é evitado, pois a dissociação endotérmica do CaCO_3 , que tampona a temperatura do material em 800-850°C, é seguida pela formação exotérmica de compostos de cimento e um aumento descontrolado de temperatura no pré-aquecedor pode levar a um entupimento catastrófico (ALSOP, 2007).

Figura 8 - Tipos de pré-aquecedores com pré-calcinadores



Fonte: Intercement, 2021.

Segundo Nilsen (2012), essa etapa é responsável por cerca de 60 % da energia necessária para o processo de fabricação do cimento Portland. A energia requerida para a reação de descarbonatação em CNTP (25 °C e 1 atm) é de 1782 kJ/kg CaCO_3 .

3.2.1.6 Produção do Clínquer no Forno Rotativo

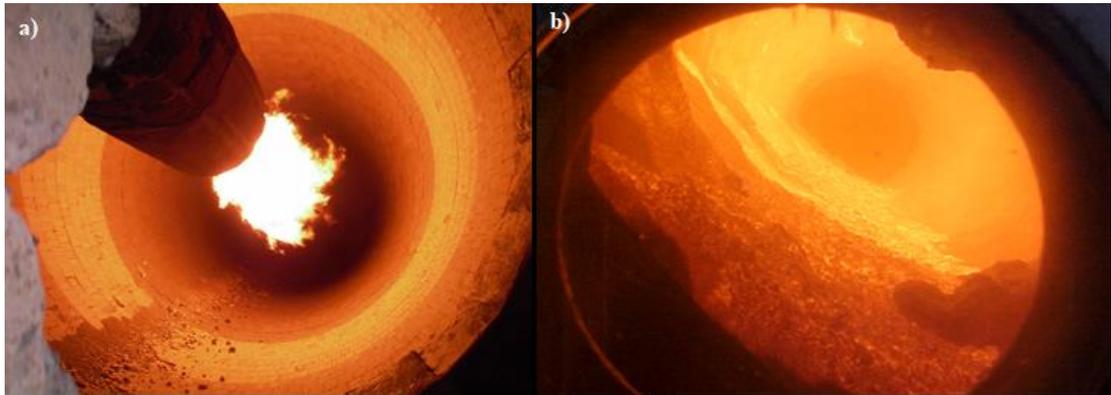
O forno rotativo, Figura 9, é constituído essencialmente por um tubo cilíndrico de aço, de comprimento e diâmetro que variam de acordo com a tecnologia de cada fabricante, revestidos com tijolos refratários cuja composição mineralógica é adequada para cada região do forno e protegem a chapa de aço das altas temperaturas no seu interior, reduzindo as perdas térmicas. Gira de 0,5 a 4,5 RPM em torno do seu eixo que tem inclinação de 2% a 8% em relação a horizontal, de tal maneira que o material entra pela extremidade alta do cilindro e é transportado lentamente por efeito de rotação e gravitação até a parte mais baixa, em direção a um maçarico de aquecimento (Figura 10), que é alimentado por um combustível e gera uma chama com temperatura na ordem dos 2000°C, onde a energia calorífica gerada é transmitida ao material por radiação, convecção e por condução térmica do revestimento. O material que passa pelo forno em contra fluxo com os gases quentes da combustão é aquecido gradativamente até atingir 1450°C, nesta fase em estado de fusão incipiente as reações químicas se completam originando o clínquer. O nódulo de clínquer é formado normalmente na zona de queima, onde o material se encontra em um estado semissólido (CENTURIONE, 1999; CARPIO, 2005; PAULA, 2009; SELLITO, 1999).

Figura 9 – Torre de ciclones e forno rotativo



Fonte: Autor, 2022.

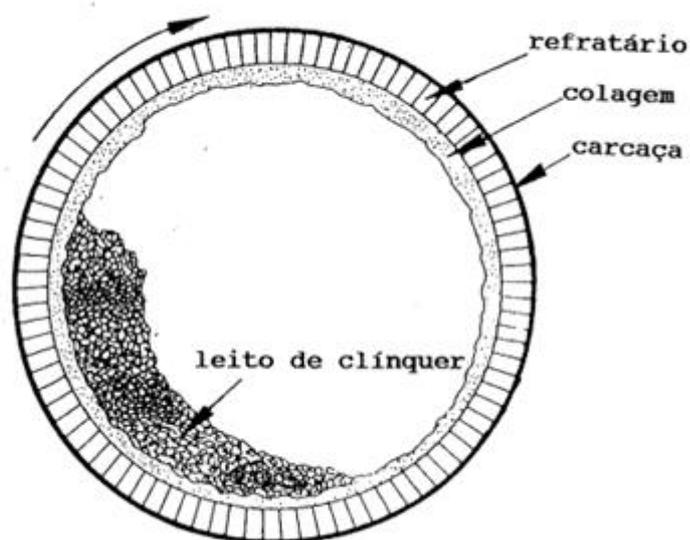
Figura 10 – a) Maçarico de chama de um forno rotativo; b) Interior do forno rotativo em produção



Fonte: Intercement, 2022.

Após o início do funcionamento do forno é formado uma camada conhecida como colagem (Figura 11), que é feita do material parcialmente fundido e recobre os tijolos refratários aumentando sua vida útil fornecendo proteção de impactos químicos, térmicos e mecânicos. Entretanto, o excesso de colagem é um problema, uma vez que geram barreiras que impedem o movimento do material no forno, resultando em entupimentos. (CENTURIONE, 1999)

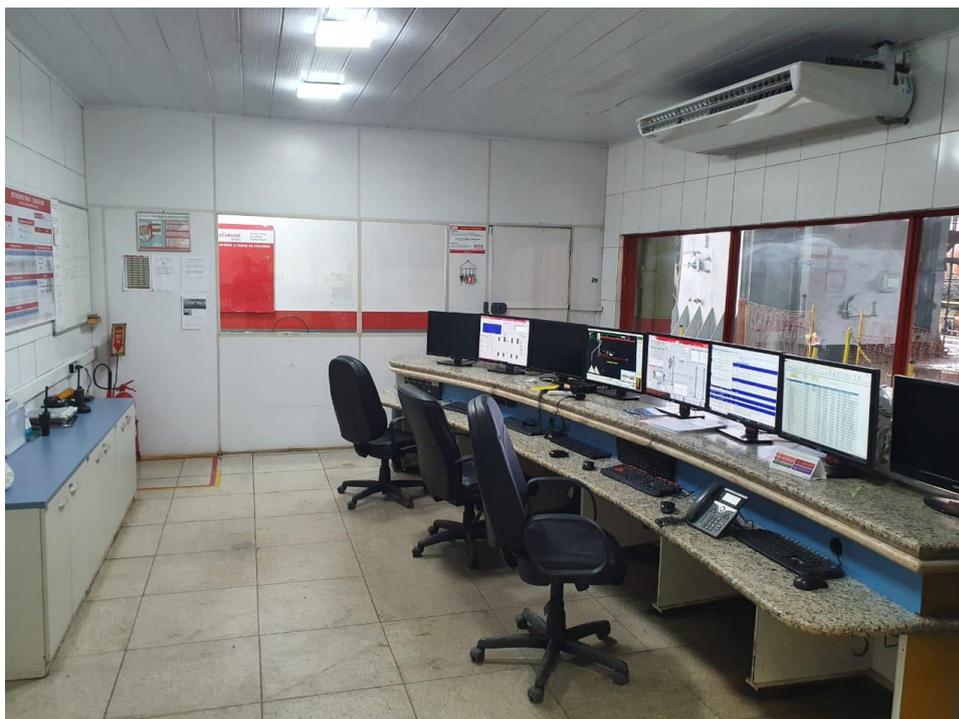
Figura 11 – Corte transversal de um forno mostrando a carcaça, os tijolos refratários, camada de colagem e o leito de material sintetizado



Fonte: Centurione, 1993.

Por ser uma operação vital, necessita de um maior controle na entrada de energia térmica. Por isso, há uma sala de controle, conforme Figura 12, nas fábricas que monitora e controla de forma ideal o processo, através de câmeras e dispositivos de medição computadorizados estrategicamente colocados no forno (PAULA, 2009).

Figura 12 – Sala de controle e monitoramento do forno



Fonte: Autor, 2022.

As reações características para a geração do clínquer começam quando a farinha decarbonatada é alimentada no forno, necessitando de um tempo de permanência para garantir uma ótima conversão de seus componentes e um teor mínimo de CaO livre no clínquer gerado. Cada uma dessas reações intermediárias ocorre dentro de uma determinada faixa de temperatura dentro do forno rotativo (NETO, 2018). As Tabelas 3 mostra as principais reações químicas envolvidas no processo de formação do clínquer e a Tabela 4 suas temperaturas aproximadas para que as reações ocorram.

Tabela 3 - Principais reações químicas envolvidas na clínquerização

Etapa da clínquerização	Reações químicas
Evaporação da água livre residual e da água de combinação das argilas.	$\text{H}_2\text{O (l)} \rightarrow \text{H}_2\text{O (v)}$
Decomposição do carbonato de magnésio	$\text{MgCO}_3 \text{ (s)} \rightarrow \text{MgO (s)} + \text{CO}_2 \text{ (g)}$
Descarbonatação	$\text{CaCO}_3 \text{ (s)} \rightarrow \text{CaO (s)} + \text{CO}_2 \text{ (g)}$
Formação da fase líquida (C3A e C4AF)	$3\text{CaO (s)} + \text{Al}_2\text{O}_3 \text{ (s)} \rightarrow 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \text{ (s)}$ $4\text{CaO (s)} + \text{Al}_2\text{O}_3 \text{ (s)} + \text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ (s)} \rightarrow 4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ (s)}$
Formação do silicato dicálcico (C2S)	$2\text{CaO (s)} + \text{SiO}_2 \text{ (s)} \rightarrow 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \text{ (s)}$
Formação do silicato tricálcico (C3S)	$3\text{CaO (s)} + \text{SiO}_2 \text{ (s)} \rightarrow 3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \text{ (s)}$

Fonte: Paula 2009.

Tabela 4 – Temperatura de reação dos compostos do clínquer

Etapa da clínquerização	Temperatura média
Descarbonatação do CaCO_3	Acima de 800 °C
Formação do C_2S	800 °C a 1200 °C
Formação do C_3A e C_4AF	1095 °C a 1205 °C
Formação do C_3S	1260 °C a 1455 °C
Cristalização da fase líquida do C_3A e C_4AF .	
Os silicatos C_2S e C_3S praticamente não sofrem modificações tanto na forma como na composição.	1455 °C a 1300 °C

Fonte: Paula 2009.

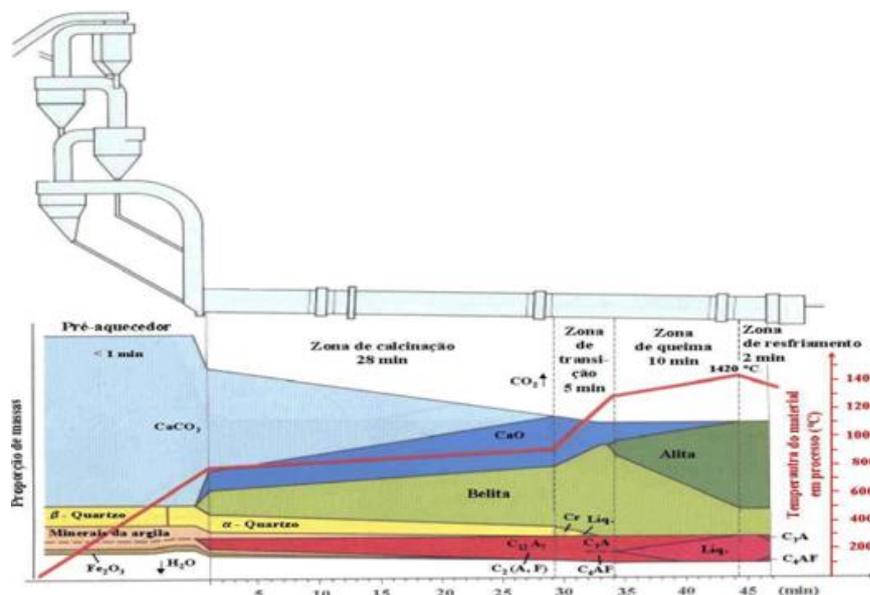
No processo de formação do clínquer, existem zonas denominadas por pré-aquecimento, calcinação, transição, sinterização e resfriamento que ocorrem ao longo do comprimento do forno rotativo. A temperatura e as reações químicas que ocorrem no material determinam os limites dessas zonas (DUARTE, 1999), no entanto, o tamanho relativo das zonas pode mudar de acordo com a composição química do material cru (GARCIA, 2002). A Tabela 5 mostra as faixas de temperaturas dessas zonas e a Figura 13 mostra essas regiões para um forno de processo via seca.

Tabela 5 – Faixas de temperatura das zonas do forno

Zonas do forno	Temperatura de reação
Secagem e pré-aquecimento	150°C-850°C
Calcinação	850°C-1200°C
Transição superior	1200°C-1400°C
Sinterização ou de queima	1400°C-1510°C
Resfriamento	1510°C-1290°C

Fonte: Peray, 1998.

Figura 13 – Identificação das diferentes zonas de formação no forno para um processo de via seca



Fonte: Duarte, 1999.

No processo de via seca, o pré-aquecedor é o responsável por secar e pré-aquecer o material até a temperatura inicial de calcinação. Nele acontece o aquecimento do material até a temperatura inicial de calcinação (entre 700°C e 800°C), sem ocorrer reação. Como resultado, a calcinação começa na entrada do forno, com a zona de calcinação, conforme indicado na Figura 13 (PAULA, 2009).

A zona de calcinação é onde ocorre o processo de decomposição do carbonato de cálcio (CaCO_3), do calcário. Entretanto, 94% da calcinação ocorrem antes dos fornos, quando se tem um pré-calcinador no final da torre de pré-aquecimento. É de suma importância que o material esteja completamente calcinado antes de entrar na zona de queima, caso isso não ocorra, a queima será difícil, com possíveis complicações no forno (CARPIO, 2005). Nesta região, há uma significativa formação de cristais de belita e a elevação da temperatura do material é muito lenta, devido ao grande consumo de energia do processo de calcinação (CENTURIONE, 1999).

Divergente da zona de calcinação, a zona de transição conta com uma rápida elevação da temperatura, variando entre 900°C e 1300°C. Nesta zona, a calcinação já está completa, inicia-se a formação de C_3A e C_4AF (entre 1100° e 1200°C) e o teor de C_2S atinge seu auge. Há um significativo incremento na quantidade da fase líquida, o material encontra-se num estado semilíquido e o material continua sendo aquecido até o início as demais reações. (CENTURIONE, 1999; CARPIO, 2005; TRINTA, 2019).

Na zona de queima, ou sinterização, aproximadamente 25% do material passa a fase líquida ao atingir altas temperaturas e o processo não é uma fusão completa. A alimentação que está no estado semilíquido passa a viscoso e o material avança num movimento em zigue-zague, conforme o forno gira. Nesta etapa, começa a formação de cristais de alita cujo desenvolvimento se acentua com a elevação da temperatura. Há também a formação dos principais constituintes do clínquer e sua nodulização, que ocorre pelo processo de coalescência, isto é, a fase líquida formada adere-se as partículas da fase sólida, formando nódulos de 3-22mm de diâmetro (PERAY, 1998).

Em seguida, temos a zona de resfriamento, e conforme descrito por Centurione (1999), “começa exatamente no ponto onde se observa o início da redução da temperatura de queima. Nesta etapa verifica-se o início da solidificação da fase líquida; quanto maior esta zona, mais cristalizada será a fase intersticial”.

São considerados dois tipos de resfriamento do clínquer: um ocorre após a máxima temperatura na zona de queima e a saída do forno, e o outro que ocorre externamente ao forno, em um resfriador industrial. Quando feito corretamente, o primeiro resfriamento fornece estabilidade aos principais constituintes do clínquer, enquanto o segundo, favorece principalmente a cristalização da fase líquida do C_3A e C_4AF (KIHARA et al., 1976 *apud* TRINTA, 2019).

O resfriamento recebido pelo clínquer pode afetar na sua qualidade. Se rápido, beneficia a qualidade do clínquer, resultando numa melhor moagem. Se lento, pode formar cristais grandes e menos reativos, levando a um cimento de baixa qualidade. O resfriamento adequado fornece estabilidade às fases e evita a decomposição da alita formada na zona de queima (PERAY, 1998).

3.2.1.7 Resfriamento e Armazenagem

O resfriamento do clínquer influencia na sua estrutura, composição mineralógica, moagem e, portanto, nas propriedades do cimento que é fabricado com ele. É importante, pois o clínquer incandescente não é transportável, quando quente interfere negativamente na moagem do cimento e ao passar por um processo de resfriamento adequado aperfeiçoa as propriedades do cimento (DUDA, 1977).

O resfriador de clínquer é um trocador de calor integrante do sistema do forno e suas principais funções são reduzir rapidamente a temperatura do clínquer mantendo as características de suas fases mineralógicas e recuperar o máximo de calor enviando uma

corrente de ar quente para o processo. Três tipos de resfriadores são utilizados na indústria de cimento: rotativos, planetários e de grelha. Os resfriadores rotativos e planetários são os mais antigos e tem sido substituído pelos resfriadores do tipo grelha (SIGNORETI, 2008).

Os resfriadores do tipo grelha resfriam o clínquer com uma combinação de fluxo de ar cruzado. Neste tipo de resfriador é possível ter um duto de ar terciário externo levando ar preaquecido para a queima secundária no pré-calcinador, além de permitir um maior controle de temperatura do ar secundário e terciário. O clínquer passa pelas grelhas entrando em compartimentos de ar, cada qual com seu próprio ventilador, de onde é descarregado por válvulas sobre uma grade (DUDA, 1977).

O clínquer, após o resfriamento, passa por ensaios químicos e físicos no laboratório de controle de qualidade, onde as amostras serão avaliadas quanto ao seu fator de saturação, cal livre (CaO) e microscopia, para então ser armazenado em silos (PAULA, 2009). Em combinação com o armazenamento, deve haver uma quantidade adequada de clínquer para manter a produção de cimento por 14 dias durante as paradas de manutenção dos fornos e para fazer a ponte entre períodos de baixo e alto frete (ALSOP, 2019).

3.2.1.8 Adições

O clínquer produzido é moído juntamente com gesso e outros materiais aditivos. As adições podem ser: calcário, escórias de alto-forno da siderurgia, cinzas volantes, pozolanas, materiais carbonáticos. Cada um destes componentes é armazenado separadamente e possui uma balança de precisão dosadora que controla a quantidade que é adicionada ao moinho, de acordo com a especificação do cimento a ser produzido (LIMA, 2012).

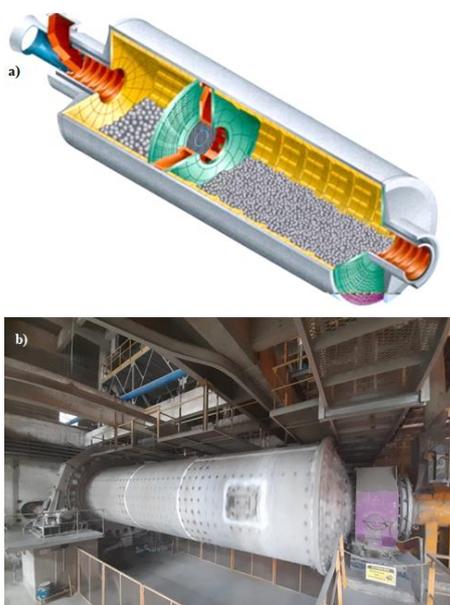
3.2.1.9 Moagem do cimento

A moagem do clínquer para cimento é um dos processos principais e, ao mesmo tempo, o estágio final das operações tecnológicas na fabricação do cimento, sendo decisiva para a qualidade do cimento. É a moagem conjunta de clínquer com cerca de 3-5% gesso, natural ou sintético, para controle de conjunto, e outros aditivos quando apropriado para desempenho e permitido pela especificação (ALSOP, 2007).

Segundo Centurione (1999, p. 39) “a moagem do cimento é de suma importância na fabricação do cimento, tendo em vista que a finura e a distribuição granulométricas das partículas são vitais para o comportamento reológico e desempenho mecânico do cimento”.

Pode ser feita em moinhos de bola, rolo de prensa ou verticais. Os moinhos tubulares de bolas são os mais utilizados, são compostos por dois compartimentos em circuito fechado com separadores, conforme Figura 14. O diafragma que separa os compartimentos do moinho permite que o primeiro seja carregado e tenha espaço apropriado para clínquer bruto, enquanto o segundo contém pequenas bolas que atingem de forma mais eficiente a moagem fina (ALSOP, 2019).

Figura 14 – a) Moinho de bola com dois compartimentos (parte interna); b) Moinho de cimento de bolas com dois compartimentos



Fonte: Autor, 2022.

A temperatura do moinho deve estar entre 90°C e 110°C, uma vez que temperaturas mais baixas podem pré-hidratar o clínquer, enquanto temperaturas mais altas favorecem a desidratação do gesso. O uso de água pulverizada para resfriamento do moinho e o uso de aditivos de moagem que facilitam a moagem são ações benéficas que reduzem os problemas causados por temperaturas mais altas (THEISEN, 1999 *apud* CENTURIONE, 1999).

O cimento Portland, resultante da moagem do clínquer e demais componentes, é transportado para silos de produtos acabados, normalmente por via pneumática ou mecânica, onde é estocado e após passar por controle de qualidade o produto é liberado para expedição. O estoque é mantido nos silos e o ensacamento só é realizado no momento da expedição (PAULA, 2009).

3.2.1.10 Armazenamento e Despacho

O produto final é armazenado em silos, de onde podem ser feitas homogeneizações por retiradas e transferências alternadas, para posteriormente ser enviado ao cliente. Se possível, o cimento deve ser transportado para os silos em temperaturas abaixo de 60°C. O armazenamento do cimento em temperaturas acima de 80°C promove a desidratação do gesso e a reatividade da água liberada com minúsculas partículas de cimento, resultando na perda de resistência inicial e na promoção de falsa pega no cimento, bem como acúmulo nos silos (ALSOP, 2019).

Do armazenamento, segue para expedição, onde ensacadeiras automáticas empacotam o cimento em sacos de 50kg feitos de papel kraft com múltiplas folhas que permitem manuseio adequado no transporte, além de seu enchimento com material em temperatura mais elevadas. O cimento pode ser expedido a granel, através de caminhões graneleiros, e normalmente é destinado ao cliente final, enquanto o cimento ensacado é principalmente destinado à revenda (BATTAGIN, 2011). No Brasil, em 2020, 69% do cimento produzido foi despachado ensacado, enquanto 31% a granel (SNIC, 2020).

3.4 Consumo Energético

A produção de Cimento Portland é um processo que demanda um alto consumo de energia, isso faz com que a indústria seja um dos cinco setores mais intensivos em energia no mundo (VISEDIO; PECCHIO, 2019), com um consumo específico térmico médio no Brasil de 3,54 GJ/t de clínquer e o elétrico médio de 107,52 kWh/t de cimento, a indústria brasileira apresenta uma eficiência energética próxima à média mundial (CSI, 2021).

O consumo específico de energia térmica é definido em função da produção de clínquer, uma vez que as moagens e misturas realizadas para produzir os diversos tipos de cimento não requerem esse tipo de energia. Já o consumo específico elétrico é calculado com base na produção de cimento. Portanto, o consumo específico total de energia desta indústria pode ser calculado em função da produção de cimento ou clínquer (DORILEO et al., 2010).

De acordo com Watanabe, et al. (2016), a energia térmica corresponde a 88% da energia necessária para a fabricação do cimento e é derivada do combustível utilizado no processo de combustão no interior do forno. De todo combustível utilizado, quase 90% é utilizado para gerar calor para as reações de calcinação da matéria-prima, enquanto os outros 10% são utilizados em movimentação e transporte de materiais e para outros aquecimentos. Já a energia elétrica corresponde a 12% do total da energia consumida na indústria. Dos quais

67% são utilizados nos processos de moagem do clínquer e de matérias-primas, 25% na operação do forno e sopradores e 8% nos demais motores elétricos.

3.5 Combustíveis Utilizados na Indústria de Cimento

Devido ao alto consumo energético, a indústria de cimento caracteriza-se pela diversificação crescente com um panorama cada vez mais amplo, dos tipos de combustíveis utilizados no processo de queima. Destacando-se desde os combustíveis tradicionais como, óleo combustível, carvão mineral, gás natural e o coque de petróleo até uma variedade de resíduos industriais que estão sendo usados para complementar à queima nesses fornos (SIGNORETI, 2008).

Os fatores que influenciam na escolha do combustível utilizado nos fornos são o seu valor, a oferta no mercado, alguns critérios técnicos como poder calorífico inferior, composição química elementar, temperatura de chama e constituintes que não afetam a qualidade do clínquer e, conseqüentemente, do cimento (PAULA, 2009).

A matriz energética da indústria de cimento sofreu grandes mudanças ao longo do tempo, conforme visto na Tabela 6. No início da década de 70, o óleo combustível era o principal combustível com participação superior a 90% na matriz energética do setor. As crises do petróleo, provocada pela elevação de seu preço e os avanços da legislação ambiental, e conseqüente adequação da indústria tiveram forte impacto no consumo de óleo combustível principalmente na década de 80, quando houve uma momentânea migração para o carvão mineral e vegetal. A década seguinte foi marcada por uso mais intensificado do carvão mineral, com participação de 40 a 50% do total, até meados dos anos 1990, quando se observa a introdução do coque de petróleo. Nos anos 2000, com a entrada do coque de petróleo importado, mais competitivo, ocorreu uma migração do setor para este energético, em função do seu baixo preço e garantia de abastecimento. Em paralelo ao crescimento do coque nas últimas décadas, uma nova fonte energética passa a ganhar relevância no setor cimenteiro, os combustíveis alternativos, caracterizados pelo coprocessamento de resíduos e pela utilização de biomassas. O consumo de energia elétrica também apresentou uma tendência de aumento ao longo do período 1970-2020, em decorrência do aumento da capacidade produtiva da indústria de cimento (EPE, 2020; SIGNORETI 2008; PAULA, 2009; HENRIQUE JUNIOR, 2010).

Tabela 6- Evolução da participação relativa (%) dos combustíveis no setor do cimento no Brasil.

Fonte	1970	1980	1990	2000	2010	2020
Gás Natural	0,00	1,66	1,74	1,48	0,53	0,09
Carvão Mineral	0,00	9,15	25,73	4,30	1,23	1,61
Lenha	0,00	0,00	0,10	0,66	0,00	1,61
Óleo Diesel	1,79	1,03	0,46	0,71	1,06	1,43
Óleo Combustível	91,30	74,19	43,31	15,29	0,19	0,19
Eletricidade	6,90	10,04	11,14	11,92	13,01	13,05
Carvão Vegetal	0,00	3,84	15,44	6,98	1,48	2,50
Coque de Petróleo	0,00	0,00	0,15	55,30	74,28	70,16
Outras Não Especificadas	0,00	0,09	1,93	3,37	8,22	9,37
Consumo total (10⁶ tEP)	1,29	2,76	2,27	3,34	4,25	4,05

Fonte: Elaboração própria a partir de dados do Balanço Energético Nacional (EPE, 2020).

O coque de petróleo é o combustível mais utilizado atualmente na indústria cimenteira, substituindo combustíveis convencionais tradicionais no setor, como o óleo combustível e o carvão mineral. Seu consumo nas fábricas de cimento nacionais em 2020 representou 70,2% do total de energia consumida, como observado na Tabela 6 (EPE, 2020).

3.5.1 Coque

O coque de petróleo, também conhecido como coque, coke, petcoke, green coke ou coque verde de petróleo, é um subproduto do processo do refinamento de derivados de petróleo, o qual tem alto poder calorífico, baixo custo e um conteúdo de enxofre que é dado em função do tipo de petróleo do qual o coque se origina. Trata-se de um material com alto teor de carbono fixo, baixos teores de cinzas e voláteis (Tabela 7), geralmente se apresenta na forma de grânulos, sólido, poroso e de cor negra. Sua composição química é basicamente de carbono e hidrocarbonetos residuais do processamento de petróleo, estando presente também em diferentes quantidades o enxofre, nitrogênio e metais (PETROBRAS, 2019; SPEIGHT, 2004; CARPIO, 2005).

Tabela 7 - Composição típica aproximada do coque verde de petróleo utilizado pelas indústrias de cimento e cal

Análise Imediata %	
Carbono Fixo	84 – 97
Enxofre	0,5 – 7,5
Material Volátil	2 – 15
Hidrogênio	até 5
Cinzas	0,1-0,8
Metais Pesados, mg/kg	
Ferro(Fe)	50-2.000
Vanádio(V)	5,0-5.000
Boro(B)	0,1-5,0
Níquel (Ni)	10-30.000
Propriedades	
Densidade aparente, kg/m ³	700-900
Poder Calorífico Inferior (PCI), Kcal/Kg	8.200-8.600

Fonte: CPRH, 2004.

Não sofre combustão nas condições normais de temperatura e pressão, devido a sua alta temperatura de ignição, a não ser que esteja disperso no ar em forma de pó e próximo a altas temperaturas. Por esse motivo deve ser estocado em pátios com umidade controlada e livre de ventos, para evitar que seja disperso no ar em forma de pó. Possuem diversas aplicações industriais, sendo feitas de acordo com a combinação de suas características e o processo. Em virtude dessas características é utilizado como combustível em centrais termelétricas, fornos de fábricas de cimento, altos-fornos das siderúrgicas, em aplicação na produção de eletrodos para a indústria de produção de alumínio, para indústria de produção de titânio, entre outros. Atualmente, cerca de 75% do coque produzido no mundo é utilizado como combustível (PETROBRAS, 2019; MACARRI, 2019; SANTOS, 2007).

O uso do coque como combustível traz desafios, como qualquer outro processo. Um exemplo é a quantidade de trióxido de enxofre e dióxido de enxofre que é emitida durante a produção de clínquer, resultado de reações químicas que ocorrem durante o processo de queima a partir do conteúdo de enxofre das matérias-primas e principalmente pelo processo de combustão que libera o enxofre contido nos combustíveis (LOPES, 2009).

Com relação a seu preço, Santos (2007) destaca que é influenciado por vários fatores, dentre eles, o preço do carvão internacional, que ao subir, tem como consequência um aumento na demanda por coque de petróleo, refletindo na elevação do seu preço em até 3

meses após a alta do carvão. Por outro lado, uma queda no preço do carvão resulta numa queda quase que instantânea no valor do coque de petróleo, uma vez que os usuários reagem rapidamente, retomando o uso de um produto cujo uso é mais conveniente se o preço for mais acessível.

Para o consumidor industrial brasileiro, o comportamento da precificação do coque de petróleo deve seguir dois rumos diferentes, dependendo de sua origem. O coque de alto enxofre importado deverá seguir a tendência do mercado internacional. O coque nacional com baixo teor de enxofre deve continuar atrelado ao preço do óleo combustível, devendo ser sempre mais caro que o coque importado (SANTOS, 2007).

A indústria de cimento é abastecida principalmente pelo coque proveniente do Golfo do México, das refinarias americanas e venezuelanas, que possui alta concentração de enxofre em decorrência da grande quantidade de asfaltenos. Esse teor, quando expresso na forma de SO_3 , pode variar de 4 a 6% em massa. Enquanto o coque de petróleo nacional é produzido pela Petrobrás e se caracteriza pelos conteúdos de enxofre inferior a 1% em peso (PECCHIO, 2013). Uma das classificações do coque é feita a partir do seu teor de enxofre, podendo ser: baixo teor de enxofre (BTE), médio teor de enxofre (MTE) ou alto teor de enxofre (ATE), conforme a Tabela 8.

Tabela 8 – Classificação do coque em função do teor de enxofre

Classificação	Enxofre (% em massa)
Baixo teor	< 2
Médio teor	2 a 4
Alto teor	> 4

Fonte: PETROBRAS, 2019.

Cerca de 80% do coque produzido no mundo apresenta elevado teor de enxofre. Ele é empregado, principalmente, para fins energéticos. É utilizado em processos que possuem a captura do dióxido de enxofre (SO_2), que é o caso da indústria cimenteira, onde às condições alcalinas existente no seu processo permitem que o dióxido de enxofre, originado da queima do coque, reaja com os compostos de cálcio, sódio e potássio, contidos no cru, resultando em Na_2SO_4 , K_2SO_4 , CaSO_3 e CaSO_4 , que são incorporados ao clínquer. Sua valorização se dá somente pelo conteúdo energético. Seu valor é baixo, em função da oferta do produto no mercado externo. Há baixo investimento em força de venda, logística e desenvolvimento de mercado. O dióxido de enxofre só pode ser liberado diretamente à atmosfera se estiver dentro dos padrões de emissão, previstos na Legislação Ambiental, fazendo com que o coque de alto

enxofre possua condições restritivas quanto ao uso como combustível (PETROBRAS, 2019; CAMARGO, 2006; PAULA, 2009; SANTOS 2007).

Os coques do tipo BTE, característico do coque produzido no Brasil, possuem uma gama de aplicações, atuando como redutor ou como combustível sólido, tem sua comercialização direcionada preferencialmente para os segmentos que valorizam sua qualidade BTE, ou seja, como fonte de carbono ou redutor metalúrgico, principalmente na indústria de alumínio (CAMARGO, 2006).

O coque com alto teor de enxofre, normalmente apresenta restrição ao uso em diversos outros tipos de processos, sendo uma alternativa de custo mais baixo para a indústria do cimento do que outras fontes energéticas. Sendo assim, a otimização do processo de clínquerização é sempre tentada para permitir um maior aporte de enxofre, maximizando a utilização de combustíveis mais baratos ricos em enxofre, minimizando os impactos na qualidade e nas emissões ambientais (LIMA, 2012).

3.6 Enxofre no Processo Produtivo do Cimento

O enxofre apresenta grande relevância na produção do cimento devido as suas implicações na qualidade do clínquer, na operação do forno e nas questões ambientais relativas à sua emissão nos gases. Está presente no processo de fabricação do clínquer por meio das matérias-primas ou combustíveis, existindo sob a forma de sulfetos metálicos, compostos orgânicos de enxofre, enxofre elementar, ou sulfatos. Dependendo da temperatura, do nível alcalino, nível de cloro ou do nível de excesso de oxigênio, da presença de monóxido de carbono e uma série de outros fatores de controle, podem-se variar as formas de enxofre nas diferentes zonas do sistema do forno. Possui um comportamento complexo, apresentando diferentes balanços de acordo com suas fases no processo (vapor, fundido e sólido). Sua presença pode implicar em consequências benéficas e adversas, como a melhora a queimabilidade da farinha ou a diminuição da resistência do cimento produzido (GOLDMANN, 1981; MILLER; YOUNG; SEEBACH, 2001; LIMA, 2012).

3.6.1 Fontes de Enxofre e Suas Consequências no Processo

A importância do enxofre no processo de fabricação de cimento se deve principalmente à geração dos óxidos de enxofre, em especial o dióxido de enxofre (SO_2) que é formado em altas temperaturas e o trióxido de enxofre (SO_3) formado a baixas temperaturas, que são considerados poluentes e quando emitidos pela chaminé do forno possuem

implicações ambientais. Entre os compostos de enxofre emitidos, o SO_2 é o predominante e o SO_3 usualmente emitido em quantidades inferiores. São formados a partir da queima do enxofre contido nos combustíveis e de reações químicas do enxofre contido nas matérias primas que são alimentadas no forno. As emissões de SO_2 dos fornos de cimento variam entre 10 e 3.500 mg/Nm^3 (CEMBUREAU, 1999; BHATTY; MILLER; KOSMATKA, 2004; MILLER; YOUNG; SEEBACH, 2001; CARPIO, 2005; SCHORCHT et al., 2013).

Nas matérias-primas o enxofre pode ocorrer como sulfatos: gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e anidrita (CaSO_4); como sulfetos: pirita e marcassita (ambas FeS_2); usualmente como compostos orgânicos de enxofre e raramente aparece o enxofre elementar. Um dos principais fatores que afetam a emissão de SO_2 é a quantidade de sulfetos e compostos orgânicos de enxofre, pois a parte de enxofre que entra através dessas formas, pode ser transformada em SO_2 quando são oxidados em temperaturas na faixa de 300 a 600°C . Uma média de 30 a 50% dos sulfetos de alimentação do forno deixam os fornos do pré-aquecedor como SO_2 . O enxofre da matéria-prima na forma de sulfatos não contribui para as emissões de SO_2 , pois deixa o forno integrado ao clínquer e a parte restante de SO_2 é transportada de volta para as zonas mais frias do sistema de forno onde reage com o óxido de cálcio calcinado ou com carbonato de cálcio, sendo reintroduzido novamente na zona de sinterização (CEMBUREAU, 1999; MILLER; YOUNG; SEEBACH, 2001).

Nos fornos com pré-aquecedor e pré-calcinador, o enxofre do combustível praticamente não sai do sistema de forno como emissão de SO_2 , e sim como um composto bem definido, tais como: arcanita (K_2SO_4), Ca-lagbeinita ($\text{Ca}_2\text{K}_2(\text{SO}_4)_3$), ou em solução sólida nos minerais de clínquer (belita). Pois são queimados na zona de queima ou de calcinação e o SO_2 gerado pode ser combinado com os álcalis durante a queima ou absorvido rapidamente na zona de calcinação ou de transição. Na zona de calcinação a cal livre ($\text{CaO}_{\text{livre}}$) está disponível para absorver esses gases, e a temperatura é ótima para a reação de dessulfurização. Os compostos inorgânicos e orgânicos de enxofre introduzidos com os combustíveis estarão sujeitos ao mesmo ciclo interno que consiste em decomposição térmica, oxidação a SO_2 e reação com álcalis ou com óxido de cálcio. Todo o enxofre que é introduzido através de combustíveis sairá do forno quimicamente incorporado no clínquer, e não dará origem a emissões gasosas de SO_2 (CEMBUREAU, 1999; CARPIO, 2005; SIGNORETTI, 2008).

O enxofre pode ser eliminado nas emissões gasosas junto com o gás carbônico (CO_2), ou ainda pode formar ciclos de volatilização e se condensar nas partes frias do forno, formando colagens de composição sulfoalcalina que, em casos mais críticos, podem levar a obstrução do forno (MOIR; GLASSER, 1992).

3.6.2 Ciclos de Voláteis

Devido aos álcalis (Na_2O , K_2O), cloretos e fluoretos apresentarem uma volatilidade significativa quando avaliada nas condições físico-químicas do processo produtivo do cimento, o processo de volatilização e condensação do enxofre é caracterizado em conjunto com estes elementos. Esses compostos são fornecidos juntamente com o enxofre ao forno pelas matérias primas e combustíveis e ao entrarem no pré-aquecedor e posteriormente no forno encontram condições para sua volatilização (LIMA, 2012).

Segundo Batthy, Miller e Kosmatka. (2004), os fatores que influenciam a volatilidade desses materiais são: a velocidade do gás na zona de queima, pois uma maior velocidade do gás reduz a pressão de vapor dos voláteis na atmosfera, aumentando sua volatilidade; uma temperatura de zona de queima mais alta, conforme necessário para uma mistura de queima mais dura aumentará a volatilidade; uma concentração mais alta de CO_2 no forno, pois aumentará a volatilidade do sódio e do potássio; as condições de redução aumentarão a volatilidade do enxofre, enquanto níveis mais altos de oxigênio diminuem; SO_2 (do combustível) reduz a volatilidade do potássio, enquanto a volatilidade do sódio não é afetada; a composição mineralógica das matérias-primas produtoras de voláteis é um dos principais determinantes da volatilidade alcalina, dependendo dos transportadores alcalinos e a finura da farinha crua tem um efeito indireto se produz uma mistura de queima mais fácil.

Conforme descrito por Miller, Young e Seebach (2001), outro fator de controle da volatilização dos álcalis e enxofre, é o conteúdo de cloretos. A presença de cloretos retém o potássio como cloreto de potássio volátil (KCl) dificultando a reação do enxofre com os álcalis e sua saída do forno pelo clínquer. Teor de cloreto na matéria prima da ordem de 0,015% pode inviabilizar a operação de um forno com pré-aquecedor (BRANCAO, 2020).

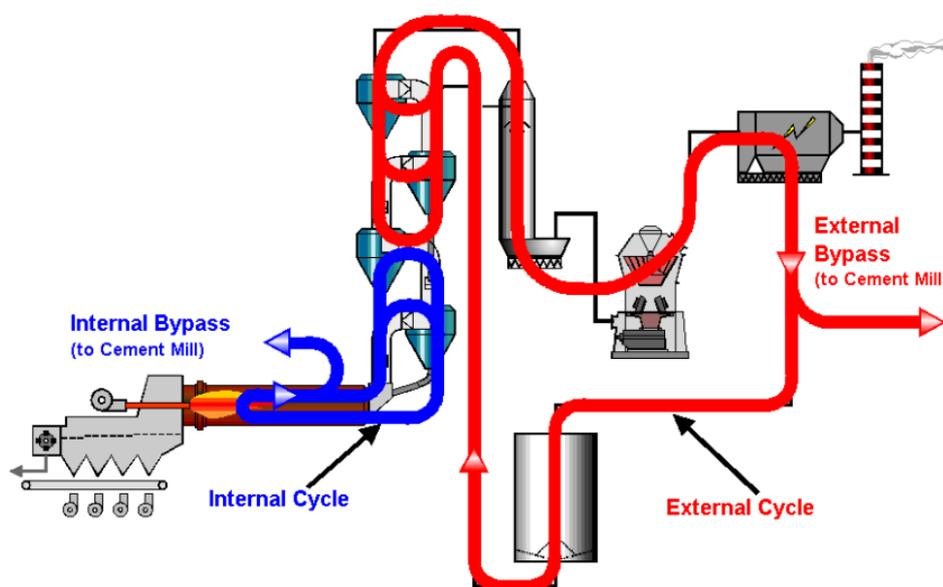
No ambiente alcalino e oxidante do forno rotativo, a volatilidade controla o comportamento dos elementos químicos e seus compostos. Por meio de reações sólidas, materiais não voláteis são introduzidos no processo de formação das fases do clínquer. Os demais se vaporizam e passam a fase gasosa do forno. Novos compostos são formados nesta fase gasosa, condensam em regiões mais frias do forno ou no pré-aquecedor e precipitam no material de alimentação ou no pó do forno. Como resultado, a exemplo do enxofre, ciclos internos e externos desenvolvem-se nesse sistema fechado (MOIR; GLASSER, 1992; SPRUNG, 1985).

O ciclo interno é o padrão de atividade cíclica de um determinado elemento ou composto que se desenvolve no forno, e mais especificamente no pré-aquecedor como

resultado dos processos de volatilização e condensação. Essas substâncias encontram um ambiente propício para sua volatilização quando são introduzidas no pré-aquecedor e depois no forno. O fluxo de gás do forno e do pré-aquecedor é formado pelo material particulado gerado pelo processo e principalmente os sulfatos alcalinos, cloretos alcalinos e fluoreto de cálcio, que, após a vaporização do leito do material, são formados por reação predominante nos gases do forno. Na maioria dos casos, a farinha no forno e no pré-aquecedor absorve esses compostos, retornando ao forno, formando o ciclo interno, conforme visto na Figura 15 (KIRCHER, 1985; LOCHER, 1972; HATANO, 1972; CEMBUREAU, 1999).

O ciclo externo, por outro lado, descreve como um elemento ou composto é descarregado do pré-aquecedor, onde uma pequena parte dos elementos voláteis adere às partículas de pó presentes nos gases de exaustão, que precipita no sistema de limpeza de gases ou na moagem de farinha que utiliza os gases quentes do forno, e normalmente retorna para o forno e gera um ciclo externo de elementos voláteis, conforme visto na Figura 15. Uma taxa de 10 a 20% dos elementos formam o ciclo externo ou são liberados na atmosfera (KIRCHER, 1985; KREFT, 1982; CEMBUREAU, 1999).

Figura 15 – Ciclos interno e externo na fabricação do cimento



Fonte: Cembureau, 1999.

Conforme descrito em Cembureau (1999), com a entrada excessiva de elementos voláteis, a instalação de um sistema *by pass* pode se tornar necessário a fim de extrair parte dos elementos circulantes no sistema. Este *by pass* elimina a poeira que normalmente é

altamente enriquecida em álcalis, enxofre ou cloretos. Em seguida, esta poeira coletada pode ser devolvida para o processo, reintroduzido ao forno rotativo, por via alimentar ou insuflando na zona de combustão do forno. No processo via seca, a poeira é geralmente reintroduzida em conjunto com as matérias-primas, ou parte dela é alimentada diretamente ao moinho de cimento.

3.6.3 O Enxofre nas Zonas do Forno

Os elementos voláteis sofrem transformações à medida que avançam no forno. Neste sentido, Miller, Young e Seebach (2001), apresentam um resumo dos principais mecanismos de formação e remoção de SO₂ nas diferentes etapas da fabricação de clínquer (Tabela 9).

Tabela 9 - Principais mecanismos de formação e remoção de SO₂ nas diferentes etapas do processo de fabricação de clínquer.

Parte da planta	Formação de SO ₂	Absorção de SO ₂
Zona de moagem de cru	Não há formação	$\text{CaCO}_3 + \text{SO}_2 \rightarrow \text{CaSO}_3 + \text{CO}_2$
Zona de pré-aquecimento	$\text{Sulfetos} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Óxidos} + \text{SO}_2$ $\text{S orgânico} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_2$	$\text{CaCO}_3 + \text{SO}_2 \rightarrow \text{CaSO}_3 + \text{CO}_2$
Zona de calcinação	$\text{S combustível} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_2$ $\text{CaSO}_4 + \text{C} \rightarrow \text{SO}_2 + \text{CO}$	$\text{CaO} + \text{SO}_2 \rightarrow \text{CaSO}_3$ $\text{CaSO}_3 + 1/2 \text{SO}_2 \rightarrow \text{CaSO}_4$
Zona de queima	$\text{S combustível} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_2$	$\text{Na}_2\text{O} + \text{SO}_2 + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4$ $\text{K}_2\text{O} + \text{SO}_2 + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_4$ $\text{CaO} + \text{SO}_2 + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CaSO}_4$

Fonte: Nielsen, 1999 *apud* Miller, Young e Seebach, 2001.

Na zona de moagem de cru, no processo de moagem das matérias primas, de acordo com Belato (2013) “não há formação de SO₂, mas sim sua absorção pelo calcário. Isso ocorre porque o moinho apresenta condições favoráveis para a absorção do SO₂ pelo CaCO₃ devido à alta umidade combinada com o fluxo quente de gases presentes em seu interior.”

Para Miller, Young e Seebach (2001), na zona de pré-aquecimento, os sulfetos são oxidados a SO₂ e uma parte do SO₂ gerado será eliminado pelo carbonato de cálcio (CaCO₃) na alimentação do forno, juntamente com as pequenas quantidades de CaO_{livre} que são transportadas das zonas mais quentes pelos gases de combustão. Os efeitos da temperatura e da baixa umidade relativa, somado ao fato de que nenhuma superfície nova de carbonato de cálcio (CaCO₃) está sendo gerada e que são pequenas as quantidades de óxido de cálcio (CaO)

ou hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), ambos mais efetivos que o CaCO_3 , tornam esta zona menos eficiente na remoção de SO_2 quando comparadas a zona de moagem de cru.

A zona de calcinação é ideal para a absorção seca de SO_2 . Nesta zona, o óxido de cálcio (CaO) produzido é altamente reativo com SO_2 . Entre 800 e 950°C, a reação é ótima em termos de equilíbrio e velocidade de reação. O sulfato de cálcio (CaSO_4), tem uma tendência a se decompor em temperaturas acima de 1045°C. Essa decomposição também é influenciada pelo excesso de oxigênio dos gases ou, no caso contrário, pelo teor de monóxido de carbono. Portanto, a depuração de SO_2 na zona de calcinação também é fortemente afetada por esses parâmetros. Algum SO_2 pode ser formado pela combustão de combustível em um calcinador. Se a zona de calcinação está operando em condições oxidantes a remoção de SO_2 é rápida e eficiente. Entretanto, se opera em condições redutoras, pode ocorrer volatilização de SO_2 e a deposição de sulfatos na entrada do forno e no pré-aquecedor. Mesmo pequenos aumentos no monóxido de carbono podem ter um grande impacto na volatilização do SO_2 (ROTHER; ROSE, 1991; MILLER; YOUNG; SEEBACH, 2001).

Existe ainda a zona de transição superior, que embora seja curta, Miller, Young e Seebach (2001) observaram que é importante em termos de química do enxofre. As espécies reduzidas são mais favorecidas quando as temperaturas aumentam e os sulfetos podem sobreviver no clínquer. Sulfetos tornam-se mais estáveis quando a pressão parcial de oxigênio (O_2) aumenta (mas permanece menos estável em altas temperaturas). Sulfatos sólidos, sulfatos fundidos e trióxido de enxofre (SO_3) são estabilizados quando oxigênio (O_2) é adicionado. Nesta região, a absorção de SO_2 pelo óxido de cálcio (CaO) não é mais favorável. No entanto, sulfatos alcalinos e sulfatos de cálcio são extremamente estáveis. O SO_2 combina-se com os álcalis formando compostos como sulfato de potássio (K_2SO_4), sulfato de sódio (Na_2SO_4), langbeinita ($2\text{CaSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$) e aphtialita ($3\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$). Alguns intermediários contendo enxofre pode decompor-se para formar SO_2 (dependendo do excesso de oxigênio e teores de CO) e algum SO_2 também se ligará a óxidos alcalinos ou de cálcio.

Com relação às formas de enxofre na zona de queima, o enxofre do combustível será largamente convertido em SO_2 . Posteriormente este SO_2 , ou o SO_2 gerado a partir da decomposição do sulfato de cálcio (CaSO_4), pode ser convertido em sulfatos alcalinos, dependendo da proporção de alcalino para enxofre, dos níveis de cloreto na carga, da temperatura da zona de queima e das concentrações de O_2 e CO nos gases de combustão, bem como no próprio processo de combustão (MILLER; YOUNG; SEEBACH, 2001).

3.6.4 Formação de Colagens e Anéis a Partir do Enxofre

A colagem é a massa de clínquer ou de partículas de pó que se aderem à parede do forno, tendo partido de um estado líquido ou semilíquido (viscoso), para o estado sólido (PERAY, 1998). Podem ocorrer dentro do forno, constituindo os chamados “anéis” quando muito espessas, ou fora do forno, nos diferentes estágios dos pré-aquecedores, na torre de ascensão, nas pás do exaustor, entre outros. Os minerais presentes nestas incrustações possuem alta capacidade aglutinante, facilitando a aderência. Em todas essas situações são prejudiciais ao processo, porque podem restringir o fluxo regular do cru, clínquer ou gases (MARCIANO, 1991).

Cada tipo de colagem corresponde a uma composição particular, que depende das condições de temperatura, pressão e natureza dos gases presentes no processo. Esses três fatores determinam a estabilidade e a composição mineralógica da colagem, embora outros também contribuam para sua formação. Fatores como, a composição química da farinha, o tipo e a composição química do combustível, a forma, temperatura e a direção da chama, a condutividade térmica do refratário e condições operacionais do processo, são também, fatores importantes e que podem ser considerados principais (MARCIANO, 1991).

É apresentado por Marciano (1991), a composição usual das colagens no pré-aquecedor e no forno de clínquer, indicando os componentes encontrados na Tabela 10 e 11.

Tabela 10 - Composição usual das colagens no pré-aquecedor

Pré-aquecedor	Componentes encontrados
Pás do exaustor de gases do pré-aquecedor	Anidrita (CaSO ₄) Calcita (CaCO ₃) Cal livre (CaO) Materiais provenientes da farinha;
Pré-aquecedor	Calcita (CaCO ₃) Cal livre (CaO) Halita (NaCl) Silvita (KCl) Arcanita (K ₂ SO ₄) Anidrita (CaSO ₄) Espurrita (Ca ₅ (SiO ₄) ₂ CO ₃) Materiais provenientes da farinha
Duto de ascensão de gases do pré-aquecedor	Anidrita (CaSO ₄) Calcita (CaCO ₃) Cal livre (CaO) Arcanita (K ₂ SO ₄)

Fonte: Marciano, 1991.

Tabela 11 - Composição usual das colagens no forno

Zona do forno	Componentes encontrados
Entrada do forno	Langbeinita ($K_2Ca_2(SO_4)_3$) Aphitalita ($K_3Na(SO_4)_2$) Spurrita ($Ca_5(SiO_4)_2CO_3$) silicato bicálcico (Ca_2SiO_4) Cal livre (CaO) Anidrita ($CaSO_4$) Calcita ($CaCO_3$) Ellestadita ($Ca_{10}(SiO_4)_3(SO_4)_3(Cl,F,OH)_2$) Sulfoaluminato cálcico ($Ca_3Al_6O_{12}CaSO_4$) Ferroaluminatotetracálcico ($Ca_4Al_2Fe_2O_{10}$) Aluminato cálcico ($Ca_{12}Al_4O_{33}$)
Zona de queima	Gehlenita ($Ca_2Al(Al,Si)_2O_7$) Silicato tricálcico (Ca_3SiO_5) Silicato bicálcico (Ca_2SiO_4) Aluminato tricálcico ($Ca_3Al_2O_6$) Ferroaluminatotetracálcico ($Ca_4Al_2Fe_2O_{10}$) Periclásio (MgO) Cal livre (CaO) Aphitalita ($K_3Na(SO_4)_2$) Magnésioferrita ($MgFe_2O_4$) Ferritodicálcico ($Ca_2Fe_2O_5$)

Fonte: Marciano, 1991.

As análises químicas mostram que as colagens são constituídas principalmente por SO_3 , K_2O , CaO, Cl^- em diversas proporções, conforme visto na Tabela 12. Por outro lado, anidrita ($CaSO_4$) ou uma mistura com calcita ($CaCO_3$) é normalmente a fase predominante encontrada (DOMINGUEZ et al., 2010).

Tabela 12 - Faixa de variação dos principais constituintes em % em peso

Elemento	% em peso
SO_3	13.3–42.56
CaO	36.46–57.84
K_2O	3.49–8.98
Cl^-	0.51–4.44

Fonte: Dominguez et al., 2010.

A análise da composição mineralógica da colagem indica uma grande presença de enxofre em sua mineralogia. Normalmente as aglomerações são formadas por camadas alternadas de composições ligeiramente diferentes como consequência das mudanças operacionais ocorridas no forno.

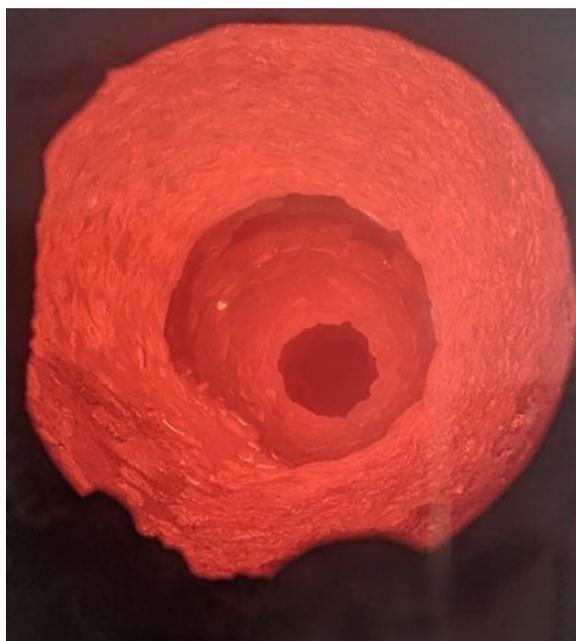
O mecanismo de formação de colagem nas torres está fundamentado na condensação de compostos químicos nas paredes mais frias. Estes compostos são constituídos de enxofre, álcalis e a farinha pré-calcinada. O enxofre, juntamente com outros componentes voláteis, quando presentes em altas concentrações, pode adsorver a farinha pré-aquecida e comprometer a sua escoabilidade, causando a formação de colagens nas torres de ciclones (Figura 16) ou anéis na zona de entrada do forno. Isso pode reduzir a área de passagem do forno, dificultar o fluxo de materiais e aumentar a resistência ao fluxo de gases, resultando em uma diminuição do rendimento do ventilador de exaustão e uma redução da capacidade do forno. Pedacos deste material aderido às paredes desprendem durante as mudanças de perfil de temperatura, obstruindo os ciclones do pré-aquecedor e interrompendo o processo (CEMBUREAU, 1999; SOUZA, 2009; LIMA, 2012; BRANCAO, 2020).

Figura 16 – Regiões de aglomeração no pré-aquecedor



Fonte: Kohlhass, 1983.

Já os anéis de sulfato, Figura 17, são formados numa zona de baixa temperatura, geralmente na região média ou no fundo do forno. Seu crescimento é acelerado pela irradiação térmica na coroa de acionamento do forno ou pelo primeiro anel. Sua formação está diretamente ligada ao balanço desproporcional da relação enxofre/álcalis, a granulação do clínquer e a posição da chama, devido à volatilização do enxofre (BRANCAO, 2020).

Figura 17 – Formação de anel de colagem no forno

Fonte: Intercement, 2022.

De acordo com documento Lafarge Brasil (2002), “a fórmula para controle da relação enxofre/álcalis, correlaciona o enxofre com os álcalis, que no geral são provenientes do cru, que também são chamados de elementos menores, que são: Na₂O, K₂O e Cl.” Conforme Equação 4:

$$0,8 < \frac{\frac{\%SO_3}{80}}{\frac{\%Na_2O}{62} + \frac{\%K_2O}{94} + \frac{Cl}{71}} < 1,2 \quad \text{Eq. 4}$$

Quando a razão molar entre o enxofre (como SO₃) e álcalis (como Na₂O e K₂O) está próxima de 1, os álcalis e o enxofre estão ligados como sulfato alcalino que são mais estáveis e menos voláteis. Quando abaixo de 0,8 as reações não se concluíram, aumentando a quantidade de álcalis nos gases e na farinha de entrada do forno. Quando esta relação está acima de 1,2 o enxofre está em excesso, refletindo uma maior quantidade de SO₂ na entrada do forno, favorece a reação com o óxido de cálcio, formando sulfato de cálcio que é mais instável sob temperatura e a atmosfera de cozimento que os outros sais e possui característica aglutinante, podendo aderir às paredes (HU; JENSEN, 2010).

A ocorrência de anéis é menor em fornos de grande diâmetro por falta de apoio mecânico. O anel tende a crescer irregularmente e desaba antes de chegar a constituir um problema sério. A eliminação deste tipo de anel ocorre no geral por fraturamento pela ação

mecânica de seu próprio peso. Ações preventivas para a não formação deste anel é no posicionamento ideal da chama, trabalhar com forno estável sem atmosferas reductoras, pois tais contribuem para cinética das reações de elementos com o enxofre e na escolha de combustíveis com baixo teor de enxofre. Quando as outras restrições não estão controladas, o oxigênio deve ser adaptado para limitar a volatilização do sulfato de cálcio que já está incorporado no clínquer (LOPES, 2009; SOUZA 2009; BRANCÃO, 2020).

Para garantir o mínimo de volatilização, a maioria dos fornos de pré-aquecedor agora opera com saída do forno, níveis de oxigênio entre 2,0-2,5% (tipicamente um por cento ou mais superior ao utilizar 100% de coque como combustível) e níveis de oxigênio de saída do pré-aquecedor cerca de 1,0-1,5 % mais altos (ALSHOP, 2019).

Para o acompanhamento da formação de anel no forno pode-se utilizar a medição de temperatura do casco do forno através de um scanner. A baixa a temperatura do casco visualizada no scanner pode ser traduzida em mais colagem se formando dentro do forno, sendo considerados críticos valores próximos de 100°C. Essa medição de temperatura é feita baseada na radiação infravermelha emitida pela chapa do forno (SOUZA, 2009).

3.6.5 Emissões de SO_x

No mundo, limites restritivos na emissão de SO_x foram impostos devido aos seus efeitos sobre o meio ambiente, pelos riscos à saúde por conta da inalação, assim como pela formação, em contato com a atmosfera, de ácidos sulfúricos, que causam chuva ácida. Algumas regulamentações ambientais variam na forma como regulam as concentrações em relação ao tipo e escala de uma determinada fábrica de cimento, à qualidade do ar no local de recepção e ao limite de exaustão horária (MARINGOLO, 2001).

Os óxidos de enxofre (SO_x) englobam uma série de óxidos, entre eles o SO, SO₂, SO₃, S₂O₃, SO₄. Entretanto, somente o SO₂ e o SO₃ são considerados importantes como gases poluentes. Um dos principais poluentes atmosféricos produzidos pelo homem é o dióxido de enxofre (SO₂), formado pela oxidação do enxofre nos combustíveis fosseis, como carvão mineral e petróleo e pelos processos industriais que utilizam matéria-prima que contenha enxofre na sua composição. Entre os compostos de enxofre emitidos na indústria cimenteira, o SO₂ é o predominante, sendo considerado o mais importante e utilizado como referência (SO_x expresso como SO₂), uma vez que o SO₃ é usualmente emitido em quantidades muito inferiores. Essas emissões são resultadas das reações químicas que se produzem no forno na obtenção do clínquer a partir do conteúdo de enxofre nas matérias-primas empregadas e da

queima do enxofre contido no combustível utilizado no forno de cimento (BELATO, 2013; SIGNORETTI 2008; CARPIO 2005).

As emissões de SO_x dos fornos de clínquer são relativamente baixas se comparadas às emissões de outros setores queimando o mesmo combustível. No entanto, uma fábrica pode, individualmente, ter um forte impacto local como fonte pontual de emissões (MARINGOLO, 2001). Essas dependem de muitos fatores, como a operação do forno, as matérias-primas e tipo de combustível utilizado, a idade e desenho da planta, assim como os requerimentos dos Órgãos Ambientais competentes (CARPIO, 2005). Na Tabela 13 se mostra o limite de emissões de SO₂ nos fornos de cimento do Brasil.

Tabela 13 - Limites de emissão de poluentes atmosféricos provenientes de fornos rotativos de produção de clínquer

Poluente	Limites Máximos de Emissão
SO _x (medido como SO ₂)	<p>280 mg/Nm³ corrigido a 11% de O₂, exceto quando o enxofre for proveniente da matéria-prima. Nesses casos, o limite máximo se baseará no valor de SO_x calculado da seguinte forma:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Para um teor de até 0,2% de SO₃ na farinha: 400 mg/Nm³, expresso como SO₂; - Para um teor entre 0,2% e 0,4% de SO₃ na farinha, conforme a fórmula abaixo: $400 / \text{Nm}^3 + (\% \text{SO}_3 - 0,2) \cdot 4000 \text{ mg/Nm}^3$, expresso como SO₂; - Para um teor acima de 0,4% de SO₃ na farinha: 1.200 mg/Nm³, expresso como SO₂

Fonte: CONAMA, 2020.

O monitoramento das emissões decorrentes dos fornos de clínquer deverá ser feita por meio de avaliações sistemáticas. Essas podem ser feitas de maneira contínua e não contínua. Dessa forma, parâmetros como pressão interna, temperatura dos gases, vazão de alimentação do resíduo, material particulado (MP), O₂, NO_x, SO_x e THC (hidrocarbonetos totais), deverão ser monitorados de forma contínua. Ressalta-se que, os parâmetros MP, O₂, NO_x, SO_x e THC, além de monitorados continuamente, os resultados deverão ser encaminhados ao órgão ambiental competente (CONAMA, 2020).

3.6.6 Aditivo para Aumentar a Absorção do Enxofre ao Clínquer

A quantidade de enxofre total que se pode utilizar em forno de clínquer depende de uma série de fatores e deve sempre ser avaliada. Usualmente, o enxofre aportado via matérias primas não pode ser modificado, uma vez que é característico das jazidas onde os minerais constituintes são extraídos. Desta forma, a seleção de combustíveis seria a primeira alternativa para reduzir a quantidade de enxofre no sistema, mas devido ao seu baixo custo, busca-se a otimização do processo de clínquerização permitindo um maior aporte de enxofre, maximizando a utilização de combustíveis mais baratos ricos em enxofre, minimizando os impactos na qualidade e nas emissões ambientais (LIMA, 2012).

Diante a realização de uma revisão integrativa da literatura, não foram encontrados estudos acerca do uso de aditivos para maximizar a substituição de coque de baixo teor de enxofre por alto enxofre em fornos de clínquer. Sendo assim, o presente estudo busca avaliar o uso de um aditivo que maximize a substituição de combustível de baixo teor enxofre por alto enxofre.

4 METODOLOGIA

O estudo de caso foi realizado na unidade da Intercement Brasil localizada na cidade de São Miguel dos Campos (Figura 18), situada na fazenda São Sebastião, as margens da BR 101.

Figura 18 – Fábrica de cimento da Intercement em Alagoas



Fonte: Autor, 2022.

A Intercement é uma empresa brasileira de capital privado, líder nos mercados de cimento de Argentina e Moçambique e vice-líder no mercado brasileiro e detém lideranças regionais na África do Sul e Egito. Atualmente, está presente no Brasil, Argentina, Paraguai, África do Sul, Moçambique e Egito, com capacidade instalada de 33 milhões de toneladas de cimento por ano, 33 fábricas e unidades de moagem e 6000 profissionais diretos em janeiro de 2022. Sua primeira unidade foi inaugurada em Apiaí (SP) em 1967 (INTERCEMENT, 2022).

O estudo foi realizado visando a substituição do uso do coque BTE para o coque ATE, uma vez que o coque BTE possui um custo maior e uma demanda mais baixa para indústria cimenteira, quando comparada ao coque ATE. Utilizando um aditivo (Figura 19) que permita com que o enxofre contido no combustível seja incorporado ao clínquer, evitando a formação de colagens na torre de ciclone e anéis de sulfato no forno.

Figura 19 – Aditivo para purga de enxofre em combustíveis com alto teor de enxofre

Fonte: Autor, 2022.

O aditivo é uma suspensão aquosa de coloração marrom claro, rico em magnésio altamente reativo. São utilizados 1,5L do aditivo para cada tonelada de coque de alto teor de enxofre. Suas propriedades são apresentadas na Tabela 14.

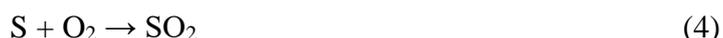
Tabela 14 - Propriedades do aditivo de purga

Propriedades	Unidade	Range
Aspecto	-	Suspensão aquosa de cor marrom claro
Solubilidade em água	-	Sólidos presentes insolúveis em água
Líquido base	-	Água
pH	-	>10
Teor de sólidos	%	40+/-3
Tipo de sólidos	-	Sais Alcalinos e Alcalinos terrosos
Granulometria dos sólidos	Microns ou mesh	2% retido #45 Microns
Composição dos sólidos	%	NA
Dureza média dos sólidos	Mohs	6,0 Mohs
Densidade @ temp amb	g/cm ³	1,38+/-2 g/cm ³
Viscosidade @ temp amb	cP	Entre 30 e 120 cP
Teor de Haletos (Cl, Br, I.)	%	Ausente conforme fabricante
Condutividade	S	NA
Ponto de Ebulição	C	100
Produtos orgânicos	%	Max 10%: dispersantes, biocidas e princípio ativo (5-cloro-2-metil-2H-isotiazole-3-ona e 2-metil2H-isotiazole-3-ona)
Estabilidade e reatividade	-	Estável quando armazenado corretamente. Conforme Fornecedor / Cliente, após ajuste de
Sedimentação do sólido	-	formulação não foi observada sedimentação após 30 dias em iso-tanks.

Fonte: Intercement, 2022.

Para entender o princípio de funcionamento do aditivo, é demonstrado as reações que ocorrem no sistema, sem o aditivo e com o aditivo.

Sem o aditivo, durante o processo de combustão, o enxofre do coque e a farinha quente reagem com o oxigênio para formar dióxido de enxofre (fase gasosa), conforme Reação 4:



Em seguida, ainda durante o processo de combustão, o vanádio encontrado no coque de petróleo reage com o oxigênio para formar pentóxido de vanádio, conforme Reação 5.



Ainda durante o processo de combustão, o dióxido de enxofre reage com o oxigênio para formar trióxido de enxofre (fase gasosa). Esta reação é catalisada pelo pentóxido de vanádio. Conforme Reação 6:



O pentóxido de vanádio reage com álcalis e metais para formar vanadatos de potássio, sódio, níquel e ferro. Esses vanadatos têm baixo ponto de fusão e formam colagens e anéis (crosta) no forno, que causam instabilidade no processo.

Com o uso do aditivo, no processo de combustão, o magnésio do aditivo reage com o oxigênio para formar óxido de magnésio (MgO), e posteriormente este óxido de magnésio se combina com pentóxido de vanádio para formar vanadatos de magnésio, conforme Reação 7:



O vanadato de magnésio, possui alto ponto de fusão e conseqüentemente, não formará crostas.

Com a reação anterior, a função catalisadora do pentóxido de vanádio é eliminada, de modo que as Reações 5 e 6, descritas no processo sem aditivo não ocorrem, e

consequentemente o processo não terá acúmulos, nem crostas de baixo ponto de fusão. Além disso, é possível detectar um aumento do nível de oxigênio na entrada do forno.

Devido à eliminação da reação do pentóxido de vanádio com metais e álcalis, esses metais e álcalis ficam livres para formar sulfatos, aumentando sua concentração no clínquer.

Dito isto foi realizada a avaliação do desempenho do forno, visando permitir que o enxofre seja eliminado do sistema incorporado ao clínquer, com a adição do aditivo no combustível principal (coque), sendo realizados três cenários, iniciando com a baseline (ponto de referência do sistema) e outros dois testes adicionando combustível de alto enxofre de maneira gradativa até a substituição total, conforme Tabela 15.

Tabela 15 – Cenários realizados para o estudo do aditivo

Cenários	Coque BTE (%)	Coque ATE (%)	S (%)	Uso de Aditivo	Duração (dias)
Baseline	63	37	2,8	Não	15
Fase 1	25	75	4,8	Sim	15
Fase 2	0	100	6	Sim	15

Fonte: Autor, 2022.

Os testes tiveram duração de 15 dias.

Como o estoque de coque BTE não permitia fazer um teste inicial com 100% coque BTE, tanto pelo custo, quanto por disponibilidade, o valor de 63% foi calculado de acordo com o restante do estoque de coque BTE para a conseguir manter um valor constante no decorrer do teste.

A baseline funciona como ponto de referência do teste, nesta etapa não houve uso de aditivos, considerando a operação normal do forno, e foi utilizada uma mistura de 63% de coque BTE e 37% de coque ATE, a qual obteve um coque com teor 2,8% de enxofre.

Na Fase 1, foi utilizada uma mistura de 25% de coque BTE e 75% coque ATE, a qual resultou num coque com teor de 4,8% de enxofre. Foi utilizado o aditivo, com uma dosagem de 1,5 L por tonelada de coque, incorporado ao combustível principal do forno, sendo introduzido tanto no maçarico principal quanto na pré-calцинаção.

Na Fase 2, a etapa final do estudo, o coque BTE foi totalmente substituído pelo coque ATE, a qual resultou num coque com teor de 6,0% de enxofre. Foi utilizado o aditivo, com a mesma dosagem da Fase 1, incorporando-o ao combustível principal do forno, sendo introduzido tanto no maçarico principal quanto na pré-calцинаção.

No acompanhamento de cada teste foram focados:

- i. Parâmetros do processo: Alimentação de farinha, volatilização, depressão de entrada do forno, oxigênio da torre, combustível total;
- ii. Avaliação da formação de colagens (visual, perfil do casco e da torre de ciclones);
- iii. Parâmetros de qualidade da farinha e do clínquer;
- iv. Emissões;
- v. Purga de enxofre.

Além das avaliações acima citadas, no final foi caracterizado um cenário econômico, estimando a redução de custos, decorrente da utilização do coque de petróleo de alto teor de enxofre.

Os resultados dos testes, em conjunto com as variáveis do processo e da qualidade, foram colhidos no sistema de controle estatístico da empresa e do supervisor do comando central. Os mesmos foram comparados com os valores habituais do processo (baseline), a fim de verificar se o consumo do coque ATE aliado ao aditivo ofereceu alguma perturbação ao mesmo e ao produto final.

4.1 Parâmetros do Processo

4.1.1 Alimentação de Farinha

A alimentação de farinha determina a quantidade de combustível que será utilizado e consequentemente a quantidade de enxofre que entra no sistema.

Durante o teste, a alimentação de farinha deve se manter constante, de forma que os demais parâmetros sejam avaliados para uma entrada de farinha de mesmo valor.

A redução da alimentação, indicaria um maior custo de clínquer, uma vez que todos os equipamentos elétricos do forno (motor, ventilador, entre outros) estariam funcionando consumindo a mesma energia e produzindo menos clínquer, obtendo assim um R\$/KW maior, indicando um custo de clínquer maior.

Aumentando a alimentação cai a temperatura e vice-versa.

4.1.2 Volatilização

O enxofre aportado no forno pelas matérias primas e combustíveis, ao entrar no pré-aquecedor e posteriormente no forno encontra condições para sua volatilização (LIMA, 2012).

O cálculo da volatilização foi feito a partir das Equações 5 e 6:

$$SO_{3(\text{Farinha Quente})(s/PF)} = \frac{(SO_{3(\text{Farinha Quente})} \times 100)}{100 - PF_{(\text{Farinha Quente})}} \quad \text{Eq. 5}$$

$$\text{Volatilização(\%)} = \frac{(SO_{3(\text{Farinha Quente})(s/PF)} - SO_{3(\text{Clinker})})}{SO_{3(\text{Farinha Quente})} \times 100} \quad \text{Eq. 6}$$

Determina a quantidade de enxofre que está sendo eliminada no sistema incorporado ao clínquer e a quantidade de enxofre que fica recirculando, volatilizando no sistema e, conseqüentemente, aderindo nas paredes, formando anéis ou incrustações na torre ou no próprio forno.

4.1.3 Depressão de Entrada do Forno

A diferença de pressão entre a câmara de entrada e o cabeçote determina como os gases fluem através do forno. Os gases do forno fluem de um ponto de maior pressão para um ponto de menor pressão. Manter a câmara de entrada na temperatura adequada, associado ao mínimo de excesso de ar de combustão, é o objetivo na operação. Essas condições associadas a temperatura constante e elevada no ar secundário são necessárias para garantir um gradiente de temperatura ao longo do comprimento do forno.

A depressão na câmara de entrada varia principalmente com a velocidade e / ou abertura dos flaps dos exaustores do sistema de calcinação.

Pode-se ter uma variação na depressão para uma mesma condição nos exaustores quando há uma maior resistência ao fluxo de gases devido à formação de anéis no forno, registrando-se um aumento da depressão (BRANCAO, 2020).

4.1.4 Oxigênio da Torre

Conforme Mortensen et al. (1998), para uso de 100% de combustível de alto enxofre, deve-se buscar operar o forno com um teor de O₂ medido na entrada do forno suficiente para se ter um excesso de ar de combustão e evitar zonas redutoras.

Um aumento no oxigênio da torre indica uma menor perda de carga no circuito. Quando se tem uma menor formação de colagens na torre, se tem uma maior área transversal das tubulações, permitindo um maior fluxo do oxigênio e conseqüentemente aumentando seu valor na saída.

4.1.5 Combustível Total

Combustível total é a soma da quantidade de combustível primário e secundário.

Combustível primário é o combustível utilizado no forno, enquanto combustível secundário é o combustível utilizado no calcinador.

4.2 Avaliação da Formação de Colagens

Avaliação visual feita pelos operadores no forno e na torre de ciclones, onde era avaliado frequência de formação e rigidez da colagem.

A avaliação do perfil térmico era feita por meio de scanner, que ao indicar temperaturas baixas, podem indicar a formação de anel no forno rotativo ou colagens na entrada do forno.

A avaliação feita nas proximidades do maçarico, indica se a utilização do coque ATE ocasionou alguma infiltração ou queda dos refratários que revestem o forno, ou ainda o concreto que reveste a borda do mesmo. Em casos assim é evidente a formação de um ponto quente no casco do forno (ponto de temperatura alta que merece atenção especial, mas não chega a caracterizar mancha) que resulta em imediata investigação física por meio de um pirômetro óptico, caso a temperatura aponte $> 400^{\circ}\text{C}$ e $< 480^{\circ}\text{C}$ é iniciado o procedimento de posicionamento de um ventilador no local, pequena redução de combustível, adequação do comprimento da chama e monitoramento contínuo. Caso a temperatura exceda os 480°C ocorre a caracterização de mancha, o procedimento é redução significativa dos combustíveis, manter a rotação até o avanço da farinha, programar parada a curto prazo e manter o monitoramento. Se a temperatura ultrapassar 520°C ocorre à parada conforme protocolo padrão para troca de refratário.

4.3 Parâmetros de Qualidade da Farinha e do Clínquer

São avaliados a farinha alimentada, farinha quente e o clínquer.

A farinha alimentada é a farinha que foi produzida no moinho de cru e passou por processos de homogeneização a fim de manter uma composição físico-química uniforme para não ocasionar perturbações ao processo. Nela são avaliados a quantidade de SO_3 e os módulos químicos: Fator de Saturação de Cal (FSC); Módulo de Sílica (MS) e Módulo de Alumina (MA).

A farinha quente é a farinha coletada no último estágio da torre de ciclones (ciclone 4), ela já sofre a pré-descarbonatação e deve entrar no forno o mais preparada possível, um baixo grau de descarbonatação (GD) acarreta em uma aumento da quantidade de combustíveis no

início do forno, além disso, como entra em contato direto com os combustíveis da caixa de fumaça a tendência é de que a mesma apresente níveis elevados de enxofre (SO_3), por isso é necessário um maior controle desse parâmetro neste ponto do processo.

No clínquer é a principal matéria-prima do cimento, e a maior referência de qualidade para o clínquer é o Silicato Tricálcico (C3S), que por sua vez, é de fundamental importância pelas propriedades mecânicas do cimento. São avaliados também o SO_3 e os módulos químicos: Fator de Saturação de Cal (FSC), Módulo de Sílica (MS) e Módulo de Alumina (MA).

4.4 Emissões

O monitoramento das emissões é feito por um sistema de monitoramento contínuo de emissões, que consiste em um equipamento elétrico próprio para medição das emissões, localizado na chaminé. O parâmetro SO_x são monitorados de forma contínua e os resultados são encaminhados ao órgão ambiental competente.

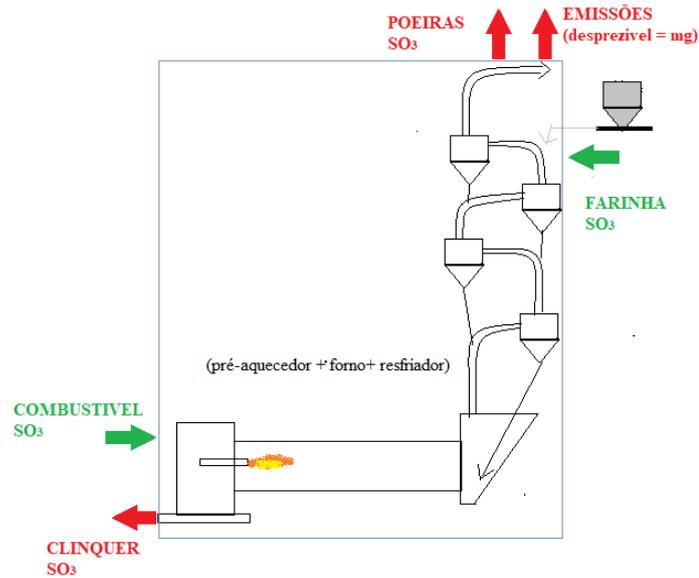
4.5 Purga de Enxofre

O Balanço de massa dos ciclos interno e externo, confrontando valores de entrada com os de saída do sistema, permitem entender melhor o comportamento de um elemento químico no processo de clínquerização (SPRUNG 1985; KINCHER 1985)

O balanço externo envolve todo o sistema de produção do clínquer. Desta forma, atesta se há equilíbrio entre os teores de entrada do elemento na alimentação do forno, incluindo a farinha e os pós coletados e reciclados, e os teores de saída do clínquer, no material particulado e gases de chaminé (KINCHER, 1985). Um déficit sistemático na saída indica que o elemento em consideração é volátil e acumula-se nos ciclos e/ou incrustações. O balanço interno, por outro lado, confina-se ao forno, pré-aquecedor e resfriador. Déficit na saída indica concentração dentro da seção forno/pré-aquecedor do sistema (MARINGOLO, 2001).

Foi realizado um balanço de massa do ciclo interno do enxofre (Figura 20), com o intuito de obter um valor de purga de enxofre ideal, sem acúmulos no sistema, indicando que não houve formação de colagens e anéis de sulfato e depois comparados ao valor da purga obtido pelo sistema.

Figura 20 – Balanço de massa do ciclo interno do enxofre



Fonte: Autor, 2022.

Balanço de ciclo interno para o enxofre:

$$Q_{\text{comb}} \times \% \text{SO}_{3\text{comb}} + Q_{\text{far}} \times \% \text{SO}_{3\text{far}} = Q_{\text{clínquer}} \times \% \text{SO}_{3\text{clínquer}} + Q_{\text{poeiras}} \times \% \text{SO}_{3\text{poeiras}}$$

Para não termos acúmulo de SO_3 no circuito, consideramos:

$$\text{SO}_3 (\text{entradas}) = \text{SO}_3 (\text{saídas})$$

Os valores de SO_3 das emissões foram desprezados, uma vez que representam pequenos e não influenciariam no resultado final do balanço.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

O resultado médio de cada parâmetro foi separado em uma tabela, com o intuito de avaliar de maneira geral o comportamento do forno e do produto final em cada etapa do teste.

5.1 Parâmetros do Processo

Os parâmetros do processo que foram avaliados são: a volatilização, depressão da entrada do forno, oxigênio da torre e combustível total.

Tabela 15 – Valores médios dos parâmetros do processo em cada cenário avaliado

Parâmetros do processo	Baseline	Fase 1	Fase 2
Alimentação (t/h)	129	131,1	130,5
Volatilização (%)	74	49	52,5
Depressão de Entrada – Forno (mmCA)	118	92	93
O₂ – Torre (%)	5,68	6,25	6,21
Combustível Total (t/h)	8,325	8,4	8,4

Fonte: Autor, 2022.

Na baseline, forno operando em produção nominal com destaque para a volatilização de 74%, que mantida a rotina de limpeza da torre não apresenta riscos ao processo, depressão da entrada do forno trabalhando com valores médios de 118 mmca, oxigênio da torre em média de 5,68, combustível total de 8,325 t/h.

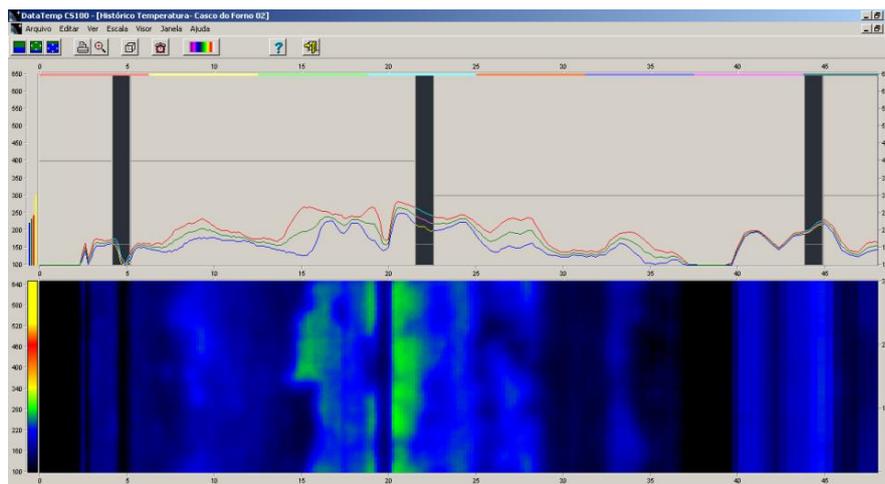
Na fase 1, com a adição do aditivo na dosagem recomendada pelo fornecedor e o aumento de coque ATE percebeu-se que a alimentação do forno não se alterou, a volatilização reduziu para 49%, um excelente resultado para o processo indicando que o princípio ativo do aditivo surtiu efeito deslocando o equilíbrio da reação para uma maior incorporação de enxofre no clínquer, mesmo assim a para maior confiabilidade no processo foi mantida a rotina de limpeza da torre, depressão da entrada do forno reduziu em 22% indicando uma menor formação de colagens na caixa de fumaça e na entrada do forno o que pode ser explicado pelo aumento da secção transversal livre, oxigênio da torre aumentou aproximadamente em 9% em função de uma menor perda de carga no circuito da clínquerização, combustível total aumentou de 8,325 t/h para 8,4 t/h indicando uma oportunidade de otimização já que o oxigênio estava em excesso comparado a operação anterior.

Na fase 2, percebeu-se que a alimentação do forno permaneceu nos mesmos patamares, não sendo comprometida o que ocorria anteriormente com a utilização de 100% de coque ATE, a volatilização estabilizou em 52,5%, conferindo um resultado que trouxe um ambiente controlado e seguro para a operação, mais uma vez, para maior confiabilidade no processo foi mantida a rotina de limpeza da torre, depressão da entrada do forno manteve-se nos patamares da fase 1, assim como o oxigênio da torre e o combustível total.

5.2 Avaliação da Formação de Colagens

Na baseline, forno operando com formação habitual, porém que sem intervenções de limpeza e canhões tendem a aumentar de maneira crítica. Durante a baseline o perfil se manteve estável sem nenhuma tendência de elevação de temperatura, conforme Figura 21.

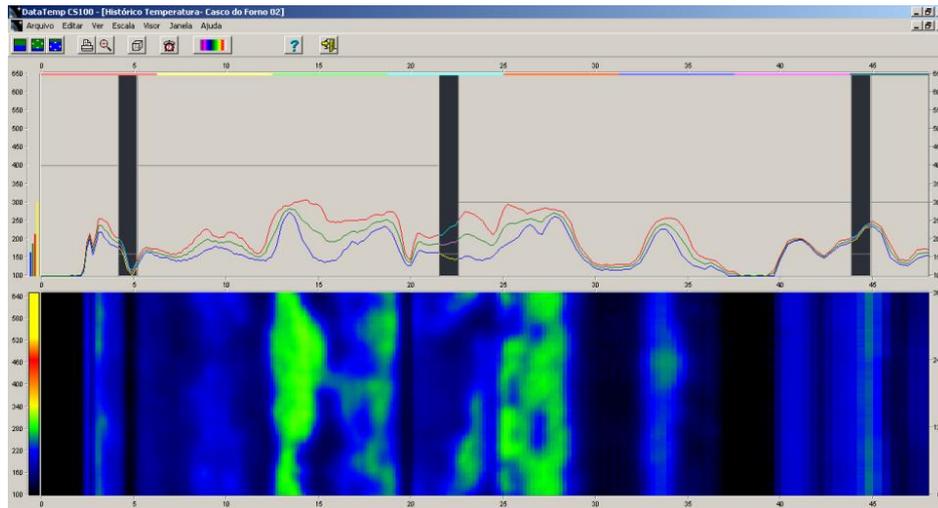
Figura 21 – Perfil termico do forno feito por scanner – final da fase baseline



Fonte: Intercement, 2022.

Na fase 1, forno operando com perfil do casco estável, sem aumento de crosta mesmo com um aporte maior de coque ATE, e formação de colagens na torre com menor rigidez e menor frequência de formação, observações feitas pelos operadores de área. Como visto na Figura 22, o perfil se manteve estável.

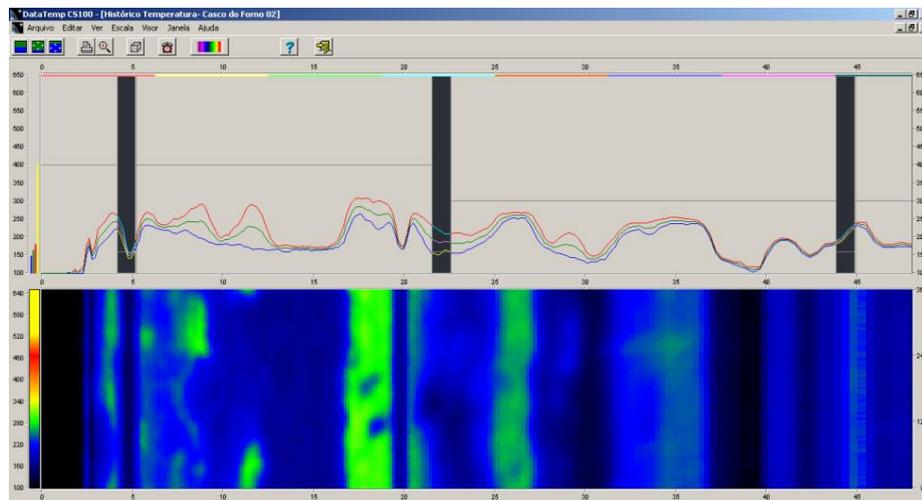
Figura 22 – Perfil termico do forno feito por scanner – final da fase 1



Fonte: Intercement, 2022.

Na fase 2, forno operando com perfil do casco estável, foi observado uma migração no perfil, já esperada e que após estabilização não mostrou aumento de crosta ou fechamento de forno, a formação de colagens na torre se assemelharam a da Fase 1. Como visto na Figura 23, é possível observar uma diminuição da crosta na região de entrada do forno, onde geralmente se forma anel de sulfato, seria um benefício do uso do aditivo.

Figura 23 – Perfil termico do forno feito por scanner – final da fase 2



Fonte: Intercement, 2022.

5.3 Parâmetros de Qualidade da Farinha e do Clínquer

Para os parâmetros de qualidade, são avaliados a farinha alimentada, farinha quente e o clínquer. Os valores foram agrupados nas Tabelas 16, 17 e 18.

Tabela 16 – Valores médios dos parâmetros de qualidade da farinha alimentada em cada cenário avaliado

Farinha Alimentada			
Parâmetros	Baseline	Fase 1	Fase 2
SO ₃ (%)	0,43	0,42	0,51
Fator de Saturação de Cal (FSC)	99	98	100
Modulo de Sílica (MS)	2,4	2,3	2,3
Modulo de Alumina (MA)	1,7	1,8	1,9

Fonte: Autor, 2022.

Tabela 17 – Valores médios dos parâmetros de qualidade da farinha quente em cada cenário avaliado

Farinha Quente			
Parâmetros	Baseline	Fase 1	Fase 2
SO ₃ (%)	3,1	2,7	3,7
Grau de descarbonatação (%)	73	76	76

Fonte: Autor, 2022.

Tabela 18 – Valores médios dos parâmetros de qualidade do clínquer em cada cenário avaliado

Clínquer			
Parâmetros	Baseline	Fase 1	Fase 2
C3S	63	61	63
SO ₃ (%)	0,91	1,55	1,98
Fator de Saturação de Cal (FSC)	97	97	98
Modulo de Sílica (MS)	2,6	2,5	2,5
Modulo de Alumina (MA)	1,3	1,3	1,3

Fonte: Autor, 2022.

Na baseline, farinha alimentada, farinha quente e clínquer nos módulos habituais.

Na fase 1, farinha alimentada e clínquer permaneçam com os módulos semelhantes, já para farinha quente tivemos uma redução no SO₃, refletindo mais uma vez a ação do aditivo.

Na fase 2, farinha alimentada e clínquer permaneceram com os, módulos semelhantes, já para farinha quente tivemos um aumento no SO₃ com relação a Fase 1, porém seguido do

aumento do SO₃ do clínquer que é demonstrado na volatilização, refletindo mais uma vez a ação positiva do aditivo.

O grau de descarbonatação da unidade é considerado baixo, uma vez que plantas modernas podem obter resultados de 95 a 99, porque a torre de ciclones da unidade só possui 4 estágios e não possui pré-calcinador.

5.4 Emissões

Conforme visto na Tabela 19, a fábrica opera com um teor de SO₃ na farinha alimentada acima de 0,4%, então conforme a Resolução 499/2020 do CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente), o limite de emissão de SO_x é de são 1200 mg/Nm³ corrigidos a 11% de O₂.

Tabela 19 – Valores médios das emissões de SO_x em cada cenário avaliado

Parâmetro	Baseline	Fase 1	Fase 2
Emissões (mg/Nm ³)	110	115	104

Fonte: Autor, 2022.

Como foi possível observar, não ocorreu variações significativas. As emissões estão dentro dos limites de emissão de poluentes atmosféricos provenientes de fornos rotativos de produção de clínquer, determinados pelo CONAMA. Esse resultado condiz com a literatura, pois conforme Bathy (2004), o uso de combustível de alto enxofre no forno não necessariamente resulta em altas emissões de SO_x, pois em fornos de cimento, o aumento no teor de enxofre do combustível não se reflete em um aumento proporcional nas emissões de SO_x. Até embora o clínquer não capture todo o enxofre, apenas uma fração do enxofre combustível reporta aos gases de combustão e é emitido para a atmosfera.

5.5 Purga do enxofre

5.5.1 Baseline

Os valores abaixo foram coletados no sistema da fábrica:

- Alimentação forno: 129 t/h (B. seca);
- Produção de clínquer: 69 t/h;
- Dosagem coque: 8,325 t/h;
- Fator Far./Clínquer = (Alimentação da Farinha / Produção de Clínquer) = 1,887;

- Retorno de Poeira = 16,86% (16,86% de 129 = 21,75t/h poeira);
- Poeira = 21,75 t/h (B. seca);
- % $SO_{3\text{comb.}}$ = 6,75 (2,7 de S x 2,5 relação molar);
- % $SO_{3\text{far.}}$ = 0,43;
- % $SO_{3\text{clínquer}}$ = α ;
- % $SO_{3\text{poeiras}}$ = 1,60;
- Q_{far} = 129 t/h;
- $Q_{\text{clínquer}}$ = 69 t/h;
- Q_{comb} = 8,325 t/h;
- Q_{poeiras} = 21,75 t/h.

Levando tudo para a base do clínquer (kg/kg (Clínquer)):

$$Q_{\text{far}} = \frac{129 \text{ t/h}}{69 \text{ t/h}} = 1,87 \text{ kg/kg(Clínquer)};$$

$$Q_{\text{clínquer}} = \frac{69 \text{ t/h}}{69 \text{ t/h}} = 1 \text{ kg/kg(Clínquer)};$$

$$Q_{\text{comb}} = \frac{8,325\text{t/h}}{69 \text{ t/h}} = 0,121 \text{ kg/kg(Clínquer)};$$

$$Q_{\text{poeiras}} = \frac{21,75 \text{ t/h}}{69 \text{ t/h}} = 0,315 \text{ kg/kg(Clínquer)}.$$

Entrada SO_3 (kg/kg (Clínquer))

- Farinha = $0,43 \times 1,87 = 0,804 \text{ kg/kg (Clínquer)}$
- Coque = $6,75 \times 0,121 = 0,817 \text{ kg/kg (Clínquer)}$

Saída SO_3 (kg/kg (Clínquer))

- Clínquer = $\alpha \times 1 \text{ kg/kg (Clínquer)}$
- Poeiras = $1,6 \times 0,315 = 0,504 \text{ kg/kg (Clínquer)}$

$$\alpha = (0,804 + 0,817) - 0,504 = 1,117 \text{ ou } SO_{3\text{clínquer}} = 1,117\% \text{ (OBJETIVO)}$$

A purga de enxofre tem um valor ótimo de 1,117% para os valores da baseline. Através da Tabela 16, com entradas de enxofre no sistema de 0,43% pela farinha alimentada e 2,7% de enxofre pelo combustível, a purga realizada era de 0,91%. Comparando esse resultado com o valor do obtido a partir do balanço de massa para a baseline (1,117%), é possível identificar que 81,47% do enxofre que entrou no sistema saiu incorporado ao clínquer, indicando que uma parte ficou acumulado no sistema em forma de incrustação.

5.5.2 Fase 1

Os valores abaixo foram coletados no sistema da fábrica:

- Alimentação forno: 131,1 t/h (B. seca);
- Produção de clínquer: 70,1 t/h;
- Dosagem coque: 8,4 t/h;
- Fator Far./Clínquer = (Alimentação da Farinha / Produção de Clínquer) = 1,87;
- Retorno de Poeira = 17,54% (17,54% de 131,1 = 23 t/h Poeira);
- Poeira = 23 t/h (B. seca);
- % SO₃comb. = 12 (4,8 de S x 2,5 relação molar);
- % SO₃far. = 0,43;
- % SO₃clínquer = α ;
- % SO₃poeiras = 1,65;
- Q_{far} = 129 t/h;
- Q_{clínquer} = 69 t/h;
- Q_{comb} = 8,325 t/h;
- Q_{poeiras} = 19,1 t/h.

Levando tudo para a base do clínquer (kg/kg (Clínquer)):

$$Q_{\text{far}} = \frac{131,1 \text{ t/h}}{70,1 \text{ t/h}} = 1,87 \text{ kg/kg(Clínquer)};$$

$$Q_{\text{clínquer}} = \frac{70,1 \text{ t/h}}{70,1 \text{ t/h}} = 1 \text{ kg/kg(Clínquer)};$$

$$Q_{\text{comb}} = \frac{8,4 \text{ t/h}}{70,1 \text{ t/h}} = 0,120 \text{ kg/kg(Clínquer)};$$

$$Q_{\text{poeiras}} = \frac{23 \text{ t/h}}{70,1 \text{ t/h}} = 0,328 \text{ kg/kg(Clínquer)}.$$

Entrada SO₃ (kg/kg (Clínquer))

- Farinha = 0,42 x 1,87 = 0,785 kg/kg (Clínquer)
- Coque = 12 x 0,120 = 1,44 kg/kg (Clínquer)

Saída SO₃ (kg/kg (Clínquer))

- Clínquer = α x 1 kg/kg (Clínquer)
- Poeiras = 1,65 x 0,328 = 0,541 kg/kg(Clínquer)

$$\alpha = (0,785 + 1,44) - 0,541 = 1,684 \text{ ou } \text{SO}_{3\text{clínquer}} = 1,684\% \text{ (OBJETIVO)}$$

A purga de enxofre tem um valor ótimo de 1,684% para os valores da fase 1. Através da Tabela 16, com entradas de enxofre no sistema de 0,42% pela farinha alimentada e 4,8% de enxofre pelo combustível, a purga realizada era de 1,55%. Comparando esse resultado com o valor do obtido a partir do balanço de massa para a fase 1 (1,684 %), é possível identificar que 92,04% do enxofre que entrou no sistema saiu incorporado ao clínquer, refletindo um ótimo resultado, que deve ser associado ao uso do aditivo no sistema.

5.5.3 Fase 2

Os valores abaixo foram coletados no sistema da fábrica:

- Alimentação forno: 130,5 t/h (B. seca);
- Produção de clínquer: 70,16 t/h;
- Dosagem coque: 8,4 t/h;
- Fator Far./Clínquer = (Alimentação da Farinha / Produção de Clínquer) = 1,86;
- Retorno de Poeira = 18% (18% de 130,5 = 23,5 t/h Poeira);
- Poeira = 23,5 t/h (B. seca);
- % $SO_{3\text{comb.}}$ = 15 (6 de S x 2,5 relação molar);
- % $SO_{3\text{far.}}$ = 0,51;
- % $SO_{3\text{clínquer}}$ = α ;
- % $SO_{3\text{poeiras}}$ = 1,7;
- Q_{far} = 130,5 t/h;
- $Q_{\text{clínquer}}$ = 70,16 t/h;
- Q_{comb} = 8,4 t/h;
- Q_{poeiras} = 21,75 t/h.

Levando tudo para a base do clínquer (kg/kg (Clínquer)):

$$Q_{\text{far}} = \frac{130,5 \text{ t/h}}{70,16 \text{ t/h}} = 1,86 \text{ kg/kg(Clínquer)};$$

$$Q_{\text{clínquer}} = \frac{70,16 \text{ t/h}}{70,16 \text{ t/h}} = 1 \text{ kg/kg(Clínquer)};$$

$$Q_{\text{comb}} = \frac{8,4 \text{ t/h}}{70,16 \text{ t/h}} = 0,120 \text{ kg/kg(Clínquer)};$$

$$Q_{\text{poeiras}} = \frac{23,5 \text{ t/h}}{70,16 \text{ t/h}} = 0,335 \text{ kg/kg(Clínquer)}.$$

Entrada SO₃ (kg/kg (Clínquer))

- Farinha = 0,51 x 1,86 = 0,949 kg/kg (Clínquer)
- Coque = 15 x 0,120 = 1,80 kg/kg (Clínquer)

Saída SO₃ (kg/kg (Clínquer))

- Clínquer = α x 1 kg/kg (Clínquer)
- Poeiras = 1,7 x 0,335 = 0,569 kg/kg (Clínquer)

$$\alpha = (0,949 + 1,8) - 0,569 = 2,18 \text{ ou } \text{SO}_{3\text{clínquer}} = 2,18\% \text{ (OBJETIVO)}$$

O valor de objetivo na purga de enxofre na fase 2 é 2,18%, obtido por meio do balanço interno do enxofre. Através da Tabela 16, para valores de entradas de enxofre no sistema de 0,51% pela farinha alimentada e 6% de enxofre pelo combustível, o valor da purga obtido no sistema da fábrica era de 1,98%. Comparando esse resultado com o valor do obtido a partir do balanço de massa (2,18 %), é possível identificar que 90,83% do enxofre que entrou no sistema saiu incorporado ao clínquer, indicando que mesmo com o aumento do teor de enxofre no combustível e na farinha alimentada, o aditivo continuou fazendo efeito e obtendo um resultado de purga de enxofre melhor do que sem o aditivo.

5.6 Avaliação Econômica

Foi avaliada também a redução de custos ocasionada pela utilização do coque ATE, em substituição ao coque BTE. Considerando a média de coque utilizada de 8,4 t/h durante o acompanhamento do teste, e fazendo as seguintes considerações:

1. Projeção de operação normal da fábrica com 30 dias de parada para manutenção programada;
2. Estimando a diferença do preço do coque de baixo teor de enxofre e alto teor de enxofre em aproximadamente R\$ 200,00 fixos no decorrer do ano;
3. Considerando o custo do aditivo praticado no início do desenvolvimento do teste. (Por questão de compliance, o valor do aditivo não pode ser divulgado).

Por motivos de compliance, só é possível estimar o valor por meio de porcentagem. Logo, a estimativa de economia é de 18,31% em relação ao gasto que teria com o coque de baixo teor de enxofre.

6 CONCLUSÕES

A utilização cumpriu seu objetivo inicial de permitir a utilização de 100% de coque de alto enxofre, podemos constatar nos parâmetros de processos melhorias indicadas pela depressão da entrada do forno que trabalhou com valores menores indicando um circuito com menos incrustações, corroborado pelas observações físicas das colagens na caixa de fumaça, no acompanhamento pelo scanner do casco do forno e confirmado pelos níveis de oxigênio maiores.

Conseguimos manter os níveis de produção, onde inclusive se vê uma oportunidade de incremento (visto em outros parâmetros de processo como momento do forno, temperatura do clínquer e teores de oxigênio) em uma nova fase de continuidade do teste.

Com relação à qualidade verifica-se que foi mantida uma estabilidade nos módulos da farinha alimentada, refletida no clínquer, ocorre apenas com uma alteração esperada pelos cálculos do balanço nos teores de SO_3 , mantendo níveis semelhantes na farinha quente e aumentando os valores purgados no clínquer, o que deve ser analisado na cadeia da moagem de cimento e controle de qualidade a posterior com relação às características do cimento já que o aporte de enxofre via clínquer deve alterar as propriedades do cimento.

Para as emissões, era esperado um possível aumento de SO_2 nos gases da chaminé, porém não se refletiu durante o teste.

O uso do aditivo se apresentou de maneira viável também economicamente, representando uma economia de 18,31% caso seja utilizado coque de alto teor de enxofre junto ao aditivo.

REFERÊNCIAS

ABCP – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND. **Especificações brasileiras para Cimentos Portland**, Folheto Técnico, nº1. p. 4, São Paulo, 2018.

ABCP – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND. **Guia Básico da Utilização do Cimento Portland**, ed. 7, p. 28, São Paulo, 2002.

ABDI (Agência Brasileira De Desenvolvimento Industrial). **Subsídios para a elaboração de uma estratégia industrial brasileira para a economia de baixo carbono. Caderno 3: nota técnica cimento**. São Paulo, 2012. Disponível em: <https://bibliotecadigital.fgv.br/dspace/bitstream/handle/10438/18521/GVces_Nota%20t%C3%A9cnica_cimento.pdf?sequence=1&isAllowed=y> . Acesso em: 19 de janeiro de 2022.

ABNT (Associação Brasileira De Normas Técnicas). **NBR 5732: Cimento Portland comum**. Rio de Janeiro, 1991. 5 p.

ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas). **NBR 12653: Materiais pozolânicos – Especificação**. Rio de Janeiro: ABNT, 1992. 5p.

AGÊNCIA BRASILEIRA DE DESENVOLVIMENTO INDUSTRIAL – ABDI. **Subsídios para a elaboração de uma estratégia industrial brasileira para a economia de baixo carbono: caderno 3: nota técnica cimento**. São Paulo, 2012. Disponível em: https://bibliotecadigital.fgv.br/dspace/bitstream/handle/10438/18521/GVces_Nota%20t%C3%A9cnica_cimento.pdf?sequence=1&isAllowed=y . Acesso em: 19 mai. 2016.

CPRH (Companhia Pernambucana de Controle da Poluição Ambiental e de Administração de Recursos Hídricos), 2004. **Norma técnica - Condições para utilização de coque verde de petróleo – CVP como combustível em fornos e caldeiras. CPRH N.1007**. Aprovada na 1ª Reunião do Conselho de Gestão da Agência Estadual de Meio Ambiente e Recursos Hídricos , realizada em 06 de abril de 2004. Disponível em:< [ALSOP, P. A. **The Cement Plant Operations Handbook**. 7. ed. Flórida, USA: Tradeship Publications, 2019.](http://www2.cprh.pe.gov.br/publicacoes-e-transparencia/normas-tecnicas/>>. Acesso em: 18 de maio de 2010.</p></div><div data-bbox=)

ALSOP, P. A. **The Cement Plant Operations Handbook**. 2. ed. Flórida, USA: Tradeship Publications, 2007.

BARROS, F. C. C. LAZARO, W. BORGES, C. N. (2003), **Coking Considerations. Hydrocarbon Engineering**. Junho de 2003, p. 61-65.

BASILIO, F. A. – **Cimento Portland. Estudo Técnico**. 5ª ed. São Paulo, ABCP, 1983.

BELATO, M. N. **Análise da geração de poluentes na produção de Cimento Portland com o coprocessamento de resíduos industriais**. 2013. 171 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2013.

BHATTY, J. I.; MILLER, F. M.; KOSMATKA, S. H. (Ed.) **Innovations in Portland Cement Manufacturing**. [S.I.]: Portland Cement Association, 2004. 1369p.

BATTAGIN, A. F., (2011). **Cimento Portland**. In: ISAIA, G.C. (Ed.). *Concreto: ciência e tecnologia*. São Paulo: IBRACON, 2011, v.1. p.185-232.

BRANCÃO, L. O. **Mini Ebook Produção de Clínquer**. Maceió: Blog do Cimento, 2020.

BRASIL.MCTI. **Emissões de Gases de Efeito Estufa nos Processos Industriais: Produtos Minerai – Produção de cimento. Relatórios de Referência: Processos Industriais. 2º Inventário Brasileiro de Emissões e Remoções Antrópicas de Gases de Efeito Estufa**. Brasília, DF: MCTI, 2010.

CAJAZEIRA, M. O. **Impactos e conflitos socioambientais na comunidade do entorno da fábrica de cimento do Município de Nossa Senhora do Socorro – SE**. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento e Meio Ambiente) – Núcleo de Pós-Graduação em Desenvolvimento e Meio Ambiente, Programa Regional de Desenvolvimento e Meio Ambiente, Pró-Reitoria de Pós-Graduação e Pesquisa, Universidade Federal de Sergipe, 2011.

CARPIO, R. C., 2005., **Otimização no Co-processamento de Resíduos na Indústria do Cimento Envolvendo Custos Qualidade e Impacto Ambiental**. 174 p. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal de Itajubá, Minas Gerais, 2005.

CEMBUREAU. **“Best Available Techniques” For the Cement Industry**. 1ª ed. Bélgica, 1999. Disponível em: <<http://www.ztch.umcs.lublin.pl/materialy/batcement.pdf>> Acesso em: 20 de fevereiro de 2022.

CENTURIONE, S. L. **A mineralização do clínquer Portland e seus benefícios tecnológicos**. 1999. 156 p. Tese (Doutorado em Mineralogia e Petrologia) - Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, 1999.

CNI/ABCP (Confederação Nacional da Indústria / Associação Brasileira de Cimento Portland), 2012. **Indústria brasileira de cimento: Base para a construção do desenvolvimento**. Brasília: CNI, 2012. 58 p

CNI, 2012a. **Indústria Brasileira de Cimento: Base para a construção do desenvolvimento**. Confederação Nacional da Indústria. Brasília, 2012.

CONAMA. Conselho Nacional Do Meio Ambiente. **Resolução CONAMA nº 499, de 6 de outubro de 2020**. Dispõe sobre o licenciamento da atividade de coprocessamento de resíduos em fornos rotativos de produção de clínquer. Diário Oficial da União. BRasilia, 08 de outubro de 2020. Disponível em: <<https://www.in.gov.br/en/web/dou/-/resolucao-conama/mma-n-499-de-6-de-outubro-de-2020-281790575>>. Acesso em: 15 de março de 2022.

COUTINHO, A.S., (1988). **Fabrico e Propriedades do Betão**, vol. 1, LNEC, 1988.

CSI (Cement Sustainability Initiative), 2021. **Getting the Numbers Right Project: Emissions Report 2019**. Disponível em: <[GNR Project \(gccassociation.org\)](http://GNRProject(gccassociation.org))>. Acesso em: 07 de maio de 2022.

DOMINGUEZ, I. R.; GOMEZ-MILLAN, J.; ALVAREZ, M.; DE AZA, S.; CONTRERAS, L.; DE AZA, A.H., (2010). **Build-up formation and corrosion of monolithic refractories in cement kiln preheaters**. Journal of the European Ceramic Society, Great Britain: Elsevier Science B.V., v. 30, n. 9, p. 1879-1875, 2010. Disponível em:

<<https://dokumen.tips/documents/build-up-formation-and-corrosion-of-monolithic-refractories-in-cement-kiln.html?page=4>> Acesso em: 14 de Março de 2022.

DORILEO, I. L.; BAJAY, S. V.; GORLA, F. D., 2010. **Oportunidades de eficiência energética para indústria** – Relatório setorial: setor cimenteiro. Brasília: CNI, 2009. 64 p. IBRACON, 2011, v.1. p.185-232.

DUARTE, V. C., (1999). **Estudo da Transferência de Calor em Fornos Rotativos da Indústria de Cimento**. Dissertação (Mestrado em Conversão de Energia), Tombo, Universidade Federal de Itajubá, UNIFEI, MG.

DUDA, W. H., (1977). **Manual tecnologico del cemento**. Berlim: Bauverlag GmbH. 1977. Tradução: GONZALEZ, A. S.

EPE (Empresa de Pesquisa Energética), 2020b. **Atlas da Eficiência Energética no Brasil 2020 – Relatório de Indicadores**. Disponível em: <https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-556/Atlas%20consolidado_08_03_2021.pdf> Acesso em: 30 de Abril de 2022.

GARCIA, R. I. (2002), **Caracterização dos Principais Materiais Envolvidos em uma Produção Industrial de Cimento Portland Utilizando Co-processamento de Resíduos**, Tese de Doutorado em Ciências dos Materiais e Metalurgia, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, PUC, Rio, 132 p.

GOLDMANN, W. KREFT, W. e SCHÜTTE, R., (1981). **Cyclic Phenomena of Sulfur in Cement Kilns, World Cement Technology**. November 1981, 424 FORMATION/SCRUB.

HATANO, H. **The behavior of sulphur in the suspension preheater kiln system**. ZementKalk-Gips, Kopenhagen, n. 1, p. 18-19, 1972.

HENRIQUES JÚNIOR, M. F., 2010. **Potencial de Redução de Emissão de Gases de Efeito Estufa pelo Uso de Energia no Setor Industrial Brasileiro**. 309 p. Tese (Doutorado em Ciências em Planejamento Energético) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

HU, G.; JENSEN, T. V. **Dynamic simulation of alkali, sulphur and chloride circulation in a cement kiln**. Zement-Kalk-Gips, Kopenhagen, v. 63, n. 11, p. 33-39, 2010.

IPCC (2000). **Reference Document on Best Available Techniques in the Cement and Lime Manufacturing Industries**. Integrated Pollution Prevention and Control. Institute for Prospective Technological Studies, European Commission, Seville, Spain. March.

KREFT, W., (1982) **Method for the advance calculation of cyclic phenomena in rotary cement kiln**. Zement-Kalk-Gips, Kopenhagen, v. 35, n. 9., p. 456-459. Setembro, 1982.

KUENEN, J., 2016. **Cement production**. In: European Monitoring and Evaluation Programme/European Environment Agency. EMEP/EEA air pollutant emission inventory guidebook 2016: Technical guidance to prepare national emission inventories. Dinamarca: EEA, 2016. v. 2, cap. 2.A.1.

LAFARGE BRASIL, **Treinamento Técnico de Volatilização**. Agosto de 2002.

LIMA, André Barbosa de. **O processo produtivo do cimento Portland**. 2011. 38 f. Monografia (Especialização) - Curso de Engenharia de Recursos Minerais, Engenharia de Minas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2011.

LIMA, J. A. N. A. **Rotina do processo produtivo e equipamentos para fabricação de cimento Portland na indústria Mizu-Baraúna/RN**. 2019. 25 f. Monografia (Bacharelado em Engenharia Química) - Universidade Federal Rural do Semiárido, Mossoró, RN, 2019.

LIMA, R. N. **Avaliação da incorporação de enxofre no clínquer em um forno de cimento**. 2013. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, 2012.

LOCHER, F. W.; SPRUNG, S.; OPITZ, D. **Cyclic processes of volatile substances, coatings, removal of rings**. Zement-Kalk-Gips, Kopenhagen, n. 1, p. 1-12, jan. 1972.

LOQUES, R., (2013). **Avaliação do ciclo de vida simplificada do cimento Portland**. Dissertação de graduação em engenharia civil. Rio de Janeiro: UFRJ - Escola Politécnica, 2013. Disponível em:
<<http://www.repositorio.poli.ufrj.br/monografias/monopoli10007774.pdf>> Acesso em: 10 de maio 2022.

LUZ, A. B. (Ed.); LINS, F. A. F. (Ed). **Rochas & minerais Industriais: usos e especificações**. 2.Ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2008. 990p. Disponível em:<<http://mineralis.cetem.gov.br/bitstream/cetem/522/1/Rochas%20Min.Ind.2a%20edicao%20%28Adao%20e%20F.Lins%29.pdf>>_Acesso em 10 de maio 2022.

MARCIANO, E. J., (1991). Associação Brasileira de Cimento Portland. **Considerações sobre Fabricação, Matérias-primas, Parâmetros Químicos e Mineralógicos**. Outubro, 1991

MEHTA, P. K., MONTEIRO, P. J. M., **Concreto: estrutura, propriedades e materiais**. 1 ed., PINI, 1994.

MILLER, F. M.; YOUNG, G. L.; SEEBACH, M, V. (2001). **Formation and Techniques for Control of Sulfur Dioxide and other sulfur compounds in Portland Cement kiln Systems**. R&D Serial No. 2460, Illinois, USA: Portland Cement Association, 2001. 56p.

MOIR, G. K., e GLASSER, F. P., **Mineralizer, Modifiers and Activators in the Clinkering Process**. 9th. International Congress of Chemistry of Cement, Delhi, India, Vol. 1, 1992.

MORTENSEN, A. H.; HINTSTEINER, E. A.; ROSHOLM, P. **Converting two kiln lines to 100% high sulphur petroleum coke firing**. Zement-Kalk-Gips, Kopenhagen, abril. 1998.

NETO, F. C. S. **Acompanhamento do processo produtivo do cimento portland e avaliação da cogeração de energia na unidade fabril da Companhia Industrial de Cimento Apodi em Quixeré-CE.** 2018. 65 f. Monografia (Bacharelado em Engenharia Química) - Universidade Federal Rural do Semi-Árido, Mossoró, RN, 2018.

NILSEN, A. R., (2012). **Combustion of large solid fuels in cement kilns.** 2012. 868 f. Tese (Ph.D.) – Departamento de Engenharia Química e Bioquímica, Technical University of Denmark, Lyngby, 2012.

PAULA, L. G., **Análise Termoeconômica do Processo de Produção de Cimento Portland com Co-Processamento de Misturas de Resíduos,** Itajubá, 158p. Dissertação (Mestrado em Conversão de Energia) - Instituto de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Itajubá. 2009.

PECCHIO, M. **A influência de fósforo, enxofre e estrôncio na mineralogia do clínquer Portland.** 2013. Dissertação (Mestrado em Mineralogia e Petrologia) - Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, 2013.

PERAY, E.K. **The Rotary Cement Kiln.** Chemical Publishing Co., Inc. New York, 1986. 386 p.

PETRUCCI, E. G. R. **Concreto de Cimento Portland.** 14ª ed., revisado por Vladimir A. Paulon, São Paulo: Editora Globo, 2005.

ROTHER, W. e ROSE, D., **Possibilities of SO₂ Reduction in the Cement Industry by Sorption Processes.** Cemtech International Cement Conference, April 8-11, Prague, Czech Republic, 1991.

SALVADOR, S. COMMANDRÉ, J. M. STANMORE, B. R. (2002), **Reaction Rates for the Oxidation of Highly Sulphurised Petroleum cokes: The Influence of Thermogravimetric Conditions and Some Coke Properties.** Fuel, V.82, 715-720.

SAMPAIO, J. A., ALMEIDA, S. L. M., 2008. Calcário e Dolomito – Capítulo 16, in **Rochas & Minerais Industriais: Usos e Especificações,** Ed. Adão Benvindo da Luz e Fernando A. Freitas Lins. Disponível em <<http://www.cetem.gov.br/agrominerais/livros/16-agrominerais-calcario-dolomito.pdf>> Acesso em 20 de maio de 2022.

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

SANTI, A. M. M.; SEVÁ F. A. O., **Combustíveis e riscos ambientais na fabricação de cimento: casos na Região do Calcário ao Norte de Belo Horizonte e possíveis generalizações.** II Encontro Nacional de Pós-graduação e Pesquisa em Ambiente e Sociedade – Anppas. Campinas, 2004.

SANTOS, A. R. (2007), **A Geração de Coque de Petróleo Devido ao Processamento de Petróleos Pesados e o Seu Uso na Produção de Clínquer de Cimento Portland,** Itajubá,

278p. Tese (Doutorado em Conversão de Energia) - Instituto de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Itajubá.

SCHORCHT, F.; KOURTI, I.; SCALET, B. M.; ROUDIER, S.; SANCHO, L. D., 2013. **Best Available Techniques (BAT)** Reference Document for the Production of Cement, Lime and Magnesium Oxide: Industrial Emissions Directive 2010/75/EU (Integrated Pollution Prevention and Control). European Commission, Joint Research Centre, JRC Reference Reports, Report EUR 26129 EN. Luxemburg: Publications Office of the European Union, 2013. 480 p.

SELLITTO, M. A., (1999). **Sistema de Produção Sincronizado**: Uma aplicação em processos produtivos de propriedade contínuos segundo a teoria das restrições. 1999. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 1999.

SNIC (Sindicato Nacional da Indústria do Cimento). **Press Kit 2006**, Versão 2. Rio de Janeiro. 2006.

SNIC (Sindicato Nacional da Indústria do Cimento), 2013. **Press Kit 2012**.

SNIC (Sindicato Nacional da Indústria do Cimento), 2013b. **Relatório Anual Sindicato Nacional da Indústria do Cimento 2013**.

SNIC (Sindicato Nacional da Indústria do Cimento), 2020. **Relatório Anual Sindicato Nacional da Indústria do Cimento 2020**. Disponível em: <http://snic.org.br/assets/pdf/relatorio_anual/rel_anual_2020.pdf> . Acesso em: 10 de janeiro de 2022.

SNIC (Sindicato Nacional da Indústria do Cimento), 2018. **SNIC 50 anos**.

SPEIGHT, J. G. **New approaches to hydroprocessing**: Catalysis Today. Vol 98, 2004.

SPRUNG, S. **Technological problems in pyroprocessing cement clinker**: cause and solution. Dusseldorf: Beton-Verlag, 1985. 129p

TAYLOR, H.F.W. **Cement chemistry**. 2a ed., London: Thomas Telford Publishing, 1997. 480p.

THOMSEM, K., (1999). **Behaviour of volatile matter**. The internacional cement production seminar F. L. Smidth. Lecture 16; 34p.

VISEDO, G.; PECCHIO, M. (Coords.). **Roadmap Tecnológico do Cimento**: potencial de redução das emissões de carbono da indústria do cimento brasileira até 2050. Rio de Janeiro: SNIC, 2019. 64 p. Disponível em:< https://abcp.org.br/wp-content/uploads/2019/10/Roadmap_Tecnologico_Cimento_Brasil_Book-1.pdf>. Acesso em 02 de fevereiro de 2022.

WATANABE JR, S.; KISHINAMI, R; TONI, A., 2016. Cenários de Mitigação de GEE do Setor Industrial (Demanda de Energia e Processos Industriais) – Relatório Técnico. In: LA ROVERE, E. L.; WILLS, W.; PEREIRA JR, A. O.; DUBEUX, C. B. S; CUNHA, S. H. F.;

OLIVEIRA, B. C. P.; MOREIRA, M.M.R.; WATANABE, S; LOUREIRO, S. M.; MOREIRA, L. S. S. C.; GROTTA, C.; HARFUCH, L.; WEISS, M.; SANTOS, L. A. S.; CARVALHO, P. T.; KISHINAMI, R.; ZVEIBIL, V.; SANTOS, L.; KIMURA, W.; SANTOS, T.; TONI, A.; BACHION, L. C.; LIMA, R.; ZAMBIANCO, W.; NASSAR, A.; WALTER, M. K. C; MARCONDES, S.; ELY, R. N.; LEFREVE, J.; OLIVEIRA, L. D. B.; ZICARELLI, I. **Implicações Econômicas e Sociais de Cenários de Mitigação de Gases de Efeito Estufa no Brasil até 2030**. Projeto IES-Brasil. Rio de Janeiro: Fórum Brasileiro de Mudanças Climáticas – FBMC/COPPE/UFRJ, 2016.