



Estratégias de Redução das Emissões de CO₂ na Indústria do Cimento

Ana Patrícia de Pádua Leal Figueiredo

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em

Engenharia Química

Orientadores: Prof. Henrique Aníbal Santos de Matos

Eng. Paulo Rocha e Silva

Júri

Presidente: Prof. Maria Teresa Nogueira Leal da Silva Duarte

Orientador: Prof. Henrique Aníbal Santos de Matos

Vogal: Prof. Rui Manuel Gouveia Filipe

Novembro de 2018

Agradecimentos

Ao professor Henrique Matos, por ter proporcionado um tema de dissertação interessante, actual e com muitas oportunidades de aprendizagem, pelo tempo despendido, e pelo local de trabalho.

Ao Eng. Paulo Rocha, pelo seu apoio e interesse no projecto, pela informação que partilhou e pela disponibilidade em esclarecer as minhas dúvidas.

À Eng. Teresa Martins, por proporcionar o estágio que veio preencher uma lacuna na minha formação, e pelo interesse demonstrado em promover a parceria entre a visão 'de fábrica' e a académica. Às Eng. Sónia Silva, Carla Pedro e Catarina Navarro, e ao Eng. Jorge Santos, pelo acompanhamento prestado durante a minha estadia no CPA, apesar de ser difícil de conciliar com as exigências do dia a dia de uma fábrica, e pelas oportunidades de visitas, acesso a dados e debates que proporcionaram.

Ao Sr. Rui Penedos e a toda a equipa da fabricação, e demais departamentos com que tive a oportunidade de trabalhar, pelas visitas à fábrica, por partilharem a vossa experiência profissional comigo e pela paciência em responderem às minhas muitas questões e curiosidades.

À minha família, pais, irmã, tios e avós, pelo apoio, pelas conversas, por ouvirem as minhas intermináveis explicações, ou tentativas de tal, pelos conselhos...e por muitas vezes arrumarem a loiça quando era a minha vez.

Aos meus colegas do LabSOP, pela companhia e partilha de experiências e conhecimentos.

Resumo

A presente dissertação enquadra-se num projecto de investigação cujo objectivo é a exploração de estratégias de redução das emissões de CO₂ na indústria do cimento, com principal foco no processo de captura de CO₂ por *calcium-looping cycle*. O projecto pretende desenvolver uma simulação do processo de produção do cimento e da captura de CO₂, com o qual possam ser avaliadas as diferentes estratégias.

Nesta dissertação foi elaborada uma descrição pormenorizada do processo de produção do cimento, que permite a identificação de estratégias de redução da pegada de carbono, fontes de desperdício de calor e opções de integração com o processo de captura de CO₂. Os dados do processo foram recolhidos no centro de produção de Alhandra, da Cimpor, nomeadamente, sobre matérias-primas, combustíveis, productos, condições operatórias e consumos eléctricos. A descrição do processo e os dados recolhidos têm também como objectivo auxiliar o trabalho futuro de simulação e respectiva validação.

Foram identificados dois pontos principais de desperdício de calor: a Torre de Condicionamento de Gases (10MW) e o ar de excesso (12MW); e duas possibilidades de correntes afluentes ao processo de captura: a corrente à saída da torre de ciclones (340°C) e a corrente efluente do processo, antes do despoeiramento (130°C ou 192°C).

As emissões de CO₂ directas, da calcinação da matéria-prima e combustão, são calculadas com as análises de composição dos materiais, e as indirectas pelos consumos eléctricos. Obteve-se um total de 840kg_{CO2}/ton_{Clinker}. Para os cimentos, 59% das emissões devem-se à calcinação, 33% à combustão, e 8% ao consumo de electricidade.

Palavras-Chave: Produção de Cimento, Emissões de CO₂, Combustíveis alternativos, Eficiência energética, Captura CO₂, CIMPOR

Abstract

This dissertation is associated to an investigation project with the purpose of exploring strategies to reduce CO₂ emissions in the cement industry, with focus on CO₂ capture with calcium looping cycle. The goal is to develop a simulation of both the cement production process and the CO₂ capture process with which different strategies may be evaluated.

In this dissertation, a detailed description of the cement production process was elaborated, which allows the identification of different strategies of CO₂ emission reduction, waste heat sources and options of process integration between the cement production and the CO₂ capture unit. Process data was collected from CIMPOR's Alhandra Production Center, namely, for raw materials, fuels, products, operational conditions and electric consumption. The process description and data collected are also intended to assist in a future work of process simulation and its validation.

Two main sources of heat waste were identified: the gases conditioning tower (10MW) and the excess air stream (12MW); and two options for the carbon capture process feed stream were determined: the effluent stream from the pre-heating tower (340°C) and the effluent stream from the process, before the dedusting unit (130°C or 192°C).

The direct CO₂ emissions were determined with the composition analysis of the raw-materials and fuels, and the indirect emissions with the electric consumptions. The total CO₂ emission obtained was 840 kgCO₂/t_{Clinker}. For cements, 59% of emissions are due to calcination, 33% to combustion and 8% to electricity consumption.

Keywords: Cement Production, CO₂ Emissions, Alternative Fuels, Energy Efficiency, CO₂ capture, CIMPOR.

Índice

1	Introdução	1
2	Processo de produção do cimento	5
2.1	Descrição geral do processo	5
2.2	Caracterização do Clínquer	6
2.3	Caracterização da alimentação ao forno	8
2.4	Matérias-Primas.....	10
2.5	Combustíveis	11
2.6	Processo na Pedreira	12
2.7	Moagem de cru	13
2.8	Torre de ciclones	14
2.9	Forno Rotativo	16
2.10	Arrefecedor de Clínquer	19
2.11	Efluentes gasosos do processo.....	20
2.12	Auxiliares do Processo	20
2.13	Compostos minoritários	21
2.14	Cimento.....	23
2.15	Objectivos do controlo de qualidade	24
3	Análise Qualitativa do Processo.....	29
3.1	Estratégias de Redução das Emissões de CO ₂	29
3.2	Fronteira da Análise.....	33
3.3	Potenciais focos de optimização energética	33
3.4	Factores que influenciam as condições operatórias do processo.....	34
3.5	Correntes para captura de CO ₂	35
4	Tratamento de Dados do CPA.....	37
4.1	Combustíveis	37
4.2	Auditoria ao forno	42
4.3	Mapas Estatísticos – médias diárias	48
4.4	Registo Supervisão.....	50
4.5	Mapas estatísticos – média anual	62

5	Determinação das emissões de CO ₂ e desperdícios de calor	67
5.1	Emissões CO ₂	67
5.2	Desperdícios de Calor	72
5.2.1	Humidade dos combustíveis	72
5.2.2	Torre de Condicionamento de Gases	73
5.2.3	Ar de Excesso	74
6	Conclusão	75
7	Bibliografia	79
8	Anexos	A-1

Índice de Figuras

Figura 2-1 – Formação do clínquer no forno rotativo – perfil de temperatura e composição em fases	16
Figura 2-2 – Exemplo de perfil de temperatura do material e do gás ao longo do forno	17
Figura 2-3 – Esquema do arrefecedor de clínquer de grelhas, utilizado na linha de produção 7	19
Figura 3-1 – Diagrama do processo de captura do CO ₂ por recirculação de cálcio	32
Figura 4-1 - Composição do Volatilizado na base de massa total de combustível seco e comparação com o PCI	40
Figura 4-2 – Composição das cinzas nos elementos detectados, na base de total de combustível seco	40
Figura 4-3 – Factores de emissão de CO ₂ por calor fornecido de combustível seco	41
Figura 4-4 – Representação do ar estequiometricamente necessário para a combustão de cada combustível e comparação com a composição do volatilizado, numa base de combustível total	42
Figura 4-5 – Comparação entre as variáveis Produção de Clínquer, Consumo Térmico específico e Substituição térmica, para o forno 7, com médias diárias dos dados dos Mapas Estatísticos de 2018	51
Figura 4-6 – Caudal de alimentação do moinho de cru (S5) da amostra de dias e respectiva média e desvio padrão	52
Figura 4-7 – Caudal de alimentação de farinha ao forno (S10) para a amostra total de dias e respectiva média e desvio padrão	53
Figura 4-8 – Caudal de alimentação de farinha ao forno (S10) para cada um dos regimes de alimentação distintos	53
Figura 4-9 – Correlação entre a temperatura do efluente gasoso (G29) e do caudal de alimentação ao moinho de cru (S5)	54
Figura 4-10 – Correlação entre a Temperatura do efluente gasoso da torre de ciclones (G18) e o caudal de alimentação de farinha ao forno (S10)	54
Figura 4-11 – Correlação entre a temperatura de G18 e o caudal S10 para os 3 regimes identificados	54
Figura 4-12 – Temperatura da corrente G18 para a amostra total de dias e determinação da média e valores limite	55
Figura 4-13 – Caudal de água na TCG para os períodos sem moagem de cru, para todos os dias da amostra	56
Figura 4-14 – Utilização da TCG para os períodos com moagem de cru, para todos os dias da amostra	56
Figura 4-15 – Caudal de água (não nulo) na TCG para os períodos com moagem de cru, para todos os dias da amostra	56
Figura 4-16 – Relação entre o caudal de água A4 com a temperatura do afluente à torre de condicionamento – caso sem moagem de cru	57
Figura 4-17 – Relação entre o caudal de água A4 com a temperatura do afluente à torre de condicionamento – caso com moagem de cru	57

Figura 4-18 – Temperatura da corrente G27, para o caso de ocorrência de moagem de cru	58
Figura 4-19 – Relação entre a temperatura das correntes G27 e G29, e do caudal de alimentação à moagem de cru, para toda a amostra de dias.....	59
Figura 4-20 – Relação entre a temperatura das correntes G27 e G29 para quando não ocorre moagem de cru, e G29 é superior	59
Figura 4-21 – Temperatura do ar de excesso antes e depois do arrefecedor	61
Figura 4-22 – Distribuição da produção no CPA no ano 2017 (%mássica).....	62
Figura 4-23 – Distribuição das vendas no CPA no ano 2017 (%mássica)	62
Figura 4-24 – Composição em matérias primas dos cimentos produzidos no CPA.....	63
Figura 4-25 – Proporção de matérias-primas utilizadas na pedreira do CPA para produção da ‘mistura’	63
Figura 4-26 – Consumo de combustíveis no Forno 7 do CPA em 2017.....	64
Figura 4-27 – Consumo de combustíveis do Forno 6 do CPA em 2017.....	64
Figura 4-28 – Consumos eléctricos específicos, médios de 2017, dos productos intermédios e finais do CPA.....	65
Figura 4-29 – Consumos eléctricos específicos de cada producto final, por etapa do processo	66
Figura 5-1 – Emissões de CO ₂ do Forno 7 para cada dia de produção de Abril a Julho	67
Figura 5-2 – Emissões de CO ₂ do Forno 6 para cada dia de produção de Abril a Julho	68
Figura 5-3 – Proporção entre a emissão de CO ₂ da combustão e da calcinação, para CO ₂ efectivo (a) e contabilizado (b)	69
Figura 5-4 – Representação das emissões de CO ₂ específicas de cada producto e comparação com o respectivo teor de clínquer	70
Figura 5-5 – Proporção entre as emissões de CO ₂ da calcinação e da combustão, para dois valores diferentes de emissão devido à electricidade (a) 0,47 e b) 0,19 kgCO ₂ /kwh)	71
Figura A-1 – Esquema de produção de cimento desde a extracção da matéria prima à expedição..	A-1
Figura A-2 – <i>Flowsheet</i> da produção de clínquer na linha de produção 7 do Centro de Produção de Alhandra	A-2
Figura A-3 – Disposição dos equipamentos e condutas na Torre de Ciclones da linha 7 do Centro de Produção de Alhandra.....	A-3
Figura C-1 – Representação dos valores de tempo de produção e produção horária dos mapas estatísticos de 2018 do Forno 7 do CPA.....	C-3
Figura C-2 – Representação dos valores de consumo térmico total e percentagem relativa a cada combustível dos mapas estatísticos de 2018 do forno 7 do CPA.....	C-3
Figura C-3 - Representação dos valores de tempo de produção e produção horária dos mapas estatísticos de 2018 do Forno 6 do CPA.....	C-4
Figura C-4 - Representação dos valores de consumo térmico total e percentagem relativa a cada combustível dos mapas estatísticos de 2018 do forno 6 do CPA.....	C-4

Índice de Tabelas

Tabela 1-1 - Áreas de investigação de estratégias de redução das emissões de CO ₂ na indústria do cimento, como identificado pelas organizações CSI e CEMBUREAU.....	2
Tabela 2-1 – Fórmulas químicas e nomenclatura dos principais constituintes do Clínquer	5
Tabela 2-2 - Composição mássica das principais fases que compõe o clínquer, nas proporções estequiométricas.....	6
Tabela 2-3 – Gama típica para as proporções mássicas que controlam a composição da mistura na produção de clínquer	9
Tabela 2-4 – Composição mássica em óxidos das principais matérias-primas utilizadas no CPA na produção de clínquer	11
Tabela 2-5 – Lista de resíduos que podem ser incorporados na mistura de matérias-primas no CPA	11
Tabela 2-6 – Lista de combustíveis utilizados nos fornos do CPA	12
Tabela 2-7 – Sequência de reacções possíveis de ocorrer na torre de ciclones	16
Tabela 2-8 – Valores Limite de Emissão a que as chaminés principais dos fornos do CPA estão sujeitas	20
Tabela 2-9 – Lista de constituintes principais do cimento constantes da norma NP EN 197-1.....	23
Tabela 2-10 – Caracterização de cada tipo de cimento comum (I-VI) nos seus constituintes maioritários	24
Tabela 2-11 – Designações das classes de resistência (MPa <i>compressive strength</i>)	24
Tabela 2-12 – Objectivos de controlo do producto em via de processo da linha 6	25
Tabela 2-13 – Objectivos de controlo do producto em via de processo da linha 7	25
Tabela 2-14 – Objectivos de controlo da perda ao fogo para a farinha quente de ambos os fornos ...	26
Tabela 2-15 – Objectivos de controlo para o clínquer produzido e armazenado	26
Tabela 2-16 – Objectivos de controlo para a moagem de cimento.....	27
Tabela 3-1 – Estratégias de redução das emissões de CO ₂ por redução do CO ₂ produzido no processo de clínquer e cimento	29
Tabela 4-1 – Resumo das propriedades dos combustíveis do CPA.....	39
Tabela 4-2 – Composição em fases do clínquer produzido na Auditoria ao forno 7 do CPA.....	43
Tabela 4-3 – Composição da farinha alimentada para produção de clínquer produzido na Auditoria ao forno 7 do CPA	43
Tabela 4-4 – Dados utilizados para o cálculo do consumo térmico, repartição calorífica e substituição térmica	45
Tabela 4-5 – Balanço ao ar no arrefecedor de clínquer com valores apresentados no relatório da Auditoria.....	47
Tabela 4-6 – Valores apresentados na Auditoria dos gases na torre de ciclones, entradas e efluente	48
Tabela 4-7 – Emissões de CO ₂ determinadas pela Auditoria	48
Tabela 4-8 – Valores apresentados dos gases emitidos pela combustão e pela farinha apresentados na Auditoria.....	48

Tabela 4-9 – Caracterização da produção de Clínquer com base nas médias diárias de dias de produção estável	49
Tabela 4-10 – Resultados da análise da alimentação à moagem de cru (S5)	52
Tabela 4-11 – Resultados da análise da alimentação de farinha ao forno, para o total da amostra e para os três regimes	53
Tabela 4-12 – Resultados da análise do efluente de gás da torre de ciclones, para o total da amostra e para os três regimes	55
Tabela 4-13 – Caudal médio de água utilizada na TCG, para os casos de com e sem moagem de cru	56
Tabela 4-14 – Temperatura da corrente afluyente ao filtro de mangas, para os diferentes casos analisados.....	58
Tabela 4-15 – Temperatura da corrente efluente do filtro de mangas (G29), para os diferentes casos analisados.....	60
Tabela 4-16 – Resultados da análise das temperaturas das correntes de ar de excesso G7 e G8	61
Tabela 4-17 – Valores médios de 2017 para o consumo térmico e substituição térmica.....	64
Tabela 5-1 – Resultados do estudo das emissões de CO ₂ para os casos diários apresentados nos Mapas Estatísticos.....	68
Tabela 5-2 – Tabela com valores para o cálculo do factor de emissão de CO ₂ pela farinha	69
Tabela 5-3 – Resultados do cálculo das emissões de CO ₂ específicas de cada producto	70
Tabela 5-4 – Calor desperdiçado associado a cada combustível, calculado por dois métodos diferentes	73
Tabela 5-5 – Calor perdido pelo arrefecimento dos gases com a utilização da Torre de Condicionamento	73
Tabela 5-6 – Potencial térmico da corrente do Ar de Excesso	74
Tabela B-1 – Referências bibliográficas da composição do clínquer, em fases e em óxidos	B-1
Tabela B-2 – Composição de matérias-primas habituais na produção de clínquer	B-1
Tabela C-1 – Lista de análises ao producto em curso de processo realizadas no laboratório de processos do CPA.....	C-1
Tabela C-2 – Lista de identificação dos boletins do CPA utilizados	C-2
Tabela C-3 – Composição da farinha em diferentes estágios de processamento, obtidos pela Auditoria ao Forno 7 do CPA.....	C-2
Tabela C-4 – Composição dos combustíveis apresentados nos boletins da Auditoria ao Forno 7 do CPA	C-5
Tabela C-5 – Efluentes gasosos do processo de produção de clínquer.....	C-5
Tabela C-6 – Efluentes do arrefecedor de Clínquer.....	C-6
Tabela C-7 – Condições e efluentes de combustão no processo de produção de clínquer ⁽³⁾	C-6
Tabela C-8 – Análise das correntes de gases e sólidos na torre de ciclones ⁽³⁾	C-7
Tabela C-9 – Produções e Vendas do CPA no ano de 2017.....	C-7
Tabela C-10 – Proporções dos materiais utilizados em cada cimento produzido no CPA em 2017...C-7	
Tabela C-11 – Materiais utilizados na pedra para compor a mistura britada	C-8

Tabela C-12 – Consumo total de combustíveis de 2017 do forno 6 e 7 e média da repartição calorífica	C-8
Tabela C-13 – Consumos eléctricos específicos, médios de 2017, dos productos intermédios e finais do CPA	C-9
Tabela C-14 – Consumos e produções de cada uma das linhas de produção de farinha	C-9
Tabela C-15 – Consumos e produções de cada uma das linhas de produção de clínquer	C-9
Tabela C-16 – Factores de proporcionalidade entre os productos intermédios e auxiliares do processo de produção de clínquer	C-10
Tabela D-1 - Equações para o cálculo dos factores de emissão de CO ₂	D-1
Tabela D-2 – Factores de emissão de CO ₂ mássicos e térmicos, em base seca e húmida, efectivo e contabilizado, para cada combustível	D-1
Tabela D-3 – Oxigénio e Ar estequiométricamente necessários para a combustão de cada combustível utilizado no CPA	D-2
Tabela D-4 – Caracterização dos dias escolhidos para extração das variáveis da supervisão	D-3
Tabela D-5 – Consumos eléctrico (kWh/ton) de cada producto do CPA e percentagem do consumo de cada etapa face ao total de cada producto	D-4

1 Introdução

ENQUADRAMENTO E MOTIVAÇÃO

A presente dissertação está associada a um projecto de investigação com o tema “Redução das Emissões de Carbono na Indústria do Cimento” (Projecto CaReCI- *Carbon emissions Reduction in the Cement Industry*). Os objectivos gerais do projecto são a identificação de estratégias de redução das emissões de CO₂, a simulação do processo de produção de cimento, validação do mesmo com dados do centro de produção de Alhandra (CPA) da CIMPOR, e a simulação do processo de captura de CO₂ pelo ciclo *calcium-looping*, e de outras estratégias de redução de emissão de CO₂ identificadas. Tem também uma vertente laboratorial de estudo de materiais para captura do CO₂ e dos ciclos de carbonatação/calцинаção.

Os objectivos gerais definidos para a dissertação de mestrado foram a estimativa da pegada de carbono da produção de cimento com dados do CPA, identificação do *hotspot* das emissões de CO₂ no ciclo de vida do cimento, identificação de estratégias de redução das emissões de CO₂ e a recolha de dados do CPA de caracterização do processo, matérias-primas e productos.

A sugestão de estratégias de optimização deve basear-se num conhecimento aprofundado do processo e productos em questão, pois só assim será possível identificar pontos com potencial de optimização, aspectos passíveis de serem alterados e as consequências dessa alteração. Da mesma forma, o desenvolvimento do modelo de um processo também requer um conhecimento aprofundado do mesmo, de modo a identificar a parte do processo e os fenómenos necessários simular de modo a obter um modelo representativo da realidade. Também é necessário para a construção do modelo que existam objectivos definidos sobre o que se pretende obter da simulação e quais as análises que serão realizadas, pois disso depende toda a construção do modelo. Assim, a motivação para a realização da dissertação foi a de recolher informação de enquadramento, de conceitos fundamentais e dados do centro de produção, e obter conclusões preliminares que sejam úteis para as tarefas futuras do projecto.

ESTADO DE ARTE

O efeito de estufa é um dos fenómenos naturais que possibilitam uma temperatura adequada na superfície da terra, e que resulta da concentração dos gases atmosféricos com efeitos de estufa (GEE), entre os quais, o CO₂. No entanto, desde 1970 existe registo de que a temperatura média da terra tem vindo a aumentar, fenómeno conhecido como aquecimento global, e que se atribui à acumulação de gases com efeito de estufa na atmosfera, sendo o CO₂ o que tem causado maior impacto. A quantidade de CO₂ atmosférico atingiu em 2017 um valor de 405 ppm, 35% [1] superior ao máximo observado na época anterior à industrial.

De modo a combater os efeitos do aquecimento global, o IPCC (*Intergovernmental Panel on Climate Change*) cria em 1997 o protocolo de Kyoto, que estabelece objectivos de redução das emissões de CO₂ para 2012, e mais recentemente, em 2015, a UNFCCC (*United Nations Framework Convention on Climate Change*) fundou o Acordo de Paris, em vigor. Procedente destes protocolos, existe o regime do Comércio Europeu de Licenças de Emissão (CELE [2], em inglês: *EU ETS-Emission*

Trading System), que estabelece um limite e regula a atribuição, compra e venda de licenças de emissão, os Títulos de Emissão de Gases com Efeito de Estufa (TEGEE). Em Portugal, é a APA (Agência Portuguesa do Ambiente) que faz a atribuição do TEGEE a cada centro de produção, de acordo com as suas actividades. O TEGEE [3] define também o modo como deve ser feita a determinação das emissões de CO₂ de um determinado processo.

A indústria do cimento tem um grande impacto nas emissões de CO₂, não só por ser um processo com um elevado consumo térmico, de aproximadamente 3,730 MJ/t_{clínquer}¹ [4], mas também porque é produzido CO₂ na transformação da matéria-prima, o que constitui aproximadamente 60% das emissões directas do sector. Estima-se que 5% das emissões globais de CO₂ antropogénicas sejam provenientes da indústria do cimento [5], sendo o factor de emissão entre 600-700 kgCO₂/t_{cimento} [4].

Existem associações que disponibilizam informação sobre meios de reduzir as emissões de CO₂ na indústria do cimento, das quais se referem: A *Cement Sustainability Initiative* (CSI), programa do wbcSD (*World Business Council for Sustainable Development*) que reúne produtores de cimento de todo o mundo, incluindo a CIMPOR (InterCement); A *European Cement Association* (CEMBUREAU), organização que representa os produtores de cimento na europa. Ambas as organizações publicaram *Roadmaps* [4] [5] que apresentam as áreas de foco para o desenvolvimento de estratégias de redução das emissões de CO₂, apresentadas na Tabela 1-1.

Tabela 1-1 - Áreas de investigação de estratégias de redução das emissões de CO₂ na indústria do cimento, como identificado pelas organizações CSI e CEMBUREAU [5] [4]

CSI		CEMBUREAU	
1	Eficiência Térmica e Eléctrica	1	Eficiência de Recursos
2	Combustíveis alternativos	2	Eficiência Energética
3	Substituição do Clínquer	3	Captura e reutilização de CO ₂
4	Captura e Armazenamento de CO ₂	4	Eficiência do producto
		5	<i>Downstream</i>

Os combustíveis alternativos aos combustíveis fósseis convencionais são resíduos sólidos, de fonte fóssil e/ou orgânica, biocombustíveis, e outros combustíveis fósseis não convencionais, como o gás natural. No caso dos resíduos que teriam como destino a incineração, existe uma poupança associada à valorização térmica do descarte desse resíduo, o CO₂ equivalente ao combustível fóssil que não foi queimado no centro de produção por se utilizar o combustível alternativo. No caso de resíduos ou combustíveis que têm uma parte, ou a totalidade, de carbono de origem biogénica, existe uma redução nas emissões porque o CO₂ produzido é considerado como não tendo impacto ambiental. Este factor é levado em conta no relatório do IPCC de 2006 [6] que define as directrizes para a contabilização das emissões dos gases com efeito de estufa, e está contemplado nos métodos de cálculo das emissões na união europeia [7], e como consequência, no TEGEE [3].

Uma estatística de 2011 refere que 25,6% dos combustíveis utilizados nas cimenteiras são resíduos, e que 8,7% são resíduos de biomassa [4]. O CEMBUREAU *Roadmap* [4] prevê uma redução pela utilização de combustíveis alternativos de 27% nas emissões de CO₂ derivadas da combustão,

¹ Consumo térmico de um forno de produção de clínquer BAT (best available technology)

num cenário que inclui 60% de energia fornecida por combustíveis alternativos, dos quais 40% serão biomassa, 30% por carvão e 10% por petcoque.

OBJECTIVOS E ESTRUTURA

Tendo em vista os objectivos globais do projecto CaReCI, pretende-se com a presente dissertação:

- Realização de uma descrição detalhada do processo de produção de cimento, das matérias-primas, productos intermédios e finais, operações unitárias e condições operatórias, não só a nível bibliográfico, mas também do caso específico do CPA.
- Identificação de estratégias de redução das emissões de CO₂ no processo de produção do cimento, no geral, e quais as que são relevantes no caso particular do CPA.
- Análise do processo de produção do CPA para identificação de correntes que possam ser integradas com o processo de captura do CO₂, de fontes de desperdício de calor e de outros aspectos que sejam relevantes para a integração dos dois processos.
- Identificação e análise dos registos existentes no CPA referentes à caracterização do processo.
- Quantificação das emissões de CO₂ com dados do CPA.

No capítulo 2 será realizada a descrição detalhada do processo de produção de cimento. No capítulo 3 são desenvolvidas considerações qualitativas sobre a abordagem ao cálculo das emissões de CO₂, identificação de potenciais focos de optimização energética no CPA e identificação das correntes potenciais de integração com o processo de captura de CO₂. Estas conclusões estão na base do tratamento dos dados do CPA desenvolvido no capítulo seguinte. O capítulo 4 foi organizado por tipo de registo do CPA, sendo que algumas informações podem ser obtidas de mais do que um. Pretende-se fazer uma interpretação dos dados, e não apenas uma colectânea dos mesmos, de modo a obter mais informação sobre o funcionamento do processo e identificar que tipos de dados são adequados para posterior utilização. No capítulo 5 são determinadas as emissões de CO₂ associadas à produção de cada producto final do CPA, e a quantidade de calor desperdiçado no processo, recorrendo a alguns dos dados e conclusões obtidos no capítulo anterior.

2 Processo de produção do cimento

2.1 Descrição geral do processo

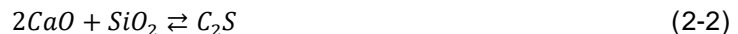
A matéria-prima principal na produção de cimento é o calcário, rocha mineral extraída de pedreiras. Os principais compostos necessários na mistura de matérias-primas (apresentados na forma de óxidos) são o CaO , SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 . A composição da mistura de alimentação ao processo tem de obedecer a determinadas proporções destes constituintes, pelo que é necessário ajustar a composição do calcário extraído da pedreira com outros materiais.

A matéria-prima sofre uma redução de tamanho na pedreira, por britagem, e na fábrica, por moagem, de modo a alcançar a granulometria necessária para o tratamento térmico. A mistura de alimentação com a granulometria objectivo chama-se 'farinha'.

O principal constituinte do cimento é o clínquer, producto resultante da cozedura da farinha, composto pelas estruturas cristalinas C_2S , C_3S , C_3A e C_4AF . A designação das fases segue a nomenclatura típica da indústria do cimento, definida na Tabela 2-1. O tratamento térmico é feito numa torre de ciclones, para pré-aquecimento, e num forno rotativo, para a cozedura. As principais transformações envolvidas são: a calcinação do carbonato de cálcio ($CaCO_3$) (2-1), com libertação de CO_2 e reações de sinterização para a produção do clínquer (2-2 a 2-5).

Tabela 2-1 – Fórmulas químicas e nomenclatura dos principais constituintes do Clínquer

Óxidos		Compostos do Clínquer	
<i>C</i>	CaO	C_2S	$(CaO)_2(SiO_2)$
<i>S</i>	SiO_2	C_3S	$(CaO)_3(SiO_2)$
<i>A</i>	Al_2O_3	C_3A	$(CaO)_3(Al_2O_3)$
<i>F</i>	Fe_2O_3	C_4AF	$(CaO)_4(Al_2O_3)(Fe_2O_3)$



O tratamento térmico ocorre com gases e sólidos em contra-corrente. A farinha é alimentada no topo da torre de ciclones, onde é pré-aquecida e parcialmente calcinada por contacto com os gases efluentes do forno rotativo. No forno dá-se a restante calcinação e as reacções de sinterização. À saída do forno o clínquer é arrefecido de imediato por contacto directo com ar e é britado antes de ser armazenado. A corrente gasosa do processo é maioritariamente o ar introduzido no arrefecedor do clínquer, que é encaminhado para o forno rotativo, e o ar introduzido pelo queimador principal.

As fontes de calor ao processo são a combustão realizada no queimador principal, dentro do forno rotativo, e um ponto de combustão secundário existente em algumas torres de aquecimento, que se designa por pré-calcinador.

Os gases efluentes da torre de ciclones são utilizados para a moagem de cru e de petcoque. O material moído é recolhido por separadores gás-sólido, e é armazenado. Os gases, após o despeiramento, são enviados para uma chaminé que os liberta para a atmosfera.

A produção do cimento é feita por moagem do clínquer com gesso e aditivos característicos do tipo de cimento a produzir.

A Figura A-1, em anexo, apresenta uma sequência das operações do processo de produção de cimento, desde a extração da matéria-prima até à sua expedição.

No Centro de Produção de Alhandra (CPA) existem duas linhas de produção de clínquer, designadas por 6 e 7, com o mesmo esquema geral de produção, com apenas algumas diferenças em alguns equipamentos. O *flowsheet* da linha de produção 7 pode ser consultado na Figura A-2 e ao longo do capítulo será utilizada a designação das correntes lá definida. As correntes de gases são identificadas por um 'G', as de materiais sólidos por 'S', dos combustíveis por 'C' e os auxiliares do processo por 'A'.

2.2 Caracterização do Clínquer

O clínquer é uma rocha artificial obtida por sinterização (cozedura) e arrefecimento brusco, constituída por diferentes fases cristalinas, sendo as principais: silicato tricálcico (C_3S), silicato bicálcico (C_2S), aluminato tricálcico (C_3A) e ferro-aluminato tetracálcico (C_4AF). Os silicatos de cálcio (C_3S e C_2S) são as fases responsáveis pelas resistências do cimento, devido às suas propriedades hidráulicas – a capacidade de formar, por reacção com a água, compostos que conferem resistência ao material. O C_3A e o C_4AF são as fases que se formam devido à existência dos fundentes (óxidos de Al e Fe), necessários para promover a formação dos silicatos de cálcio. Estas fases não estão presentes no clínquer na sua forma pura, pois são capazes de diluir outros elementos, que vão existir na mistura de matérias-primas. Os termos alite e belite [8] referem-se às fases do clínquer C_3S e C_2S , respectivamente, na forma impura. As proporções mássicas de cada óxido em cada uma destas fases, na sua forma pura, encontram-se na Tabela 2-2.

Tabela 2-2 - Composição mássica das principais fases que compõe o clínquer, nas proporções estequiométricas

% mássica	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
C ₃ S	73,7	26,3	-	-
C ₂ S	65,1	34,9	-	-
C ₃ A	62,3	-	37,7	-
C ₄ AF	46,2	-	21,0	32,9

Num sistema de $CaO-SiO_2-Al_2O_3-Fe_2O_3$ são muitas as fases cristalinas de equilíbrio possíveis, mas pretende-se nesta secção apresentar apenas as mais importantes no clínquer para cimento

portland. Informações detalhadas sobre o equilíbrio de fases nesse sistema podem ser encontradas, por exemplo, no capítulo 2 do livro “*Cement Industry*” de Taylor [9].

De seguida são apresentadas, para cada uma das fases mencionadas, as características mais importantes para o processo de cozedura e qualidade do producto.

C₃S

Esta é a fase em maior quantidade no clínquer e a que se forma a temperaturas mais elevadas, aproximadamente 2000°C. A existência de uma fase líquida no forno (metais derretidos) torna possível a sua formação a temperaturas mais baixas, a partir de 1250°C. A temperatura de 1450°C [10] é mais adequada, para se obterem velocidades de reacção maiores. É metaestável a temperaturas inferiores a 1250°C [10], mas a sua decomposição é lenta (equação 2-3). O Na^+ e o K^+ interferem na estrutura cristalina, o que também promove a sua degradação em C_2S e CaO . Por outro lado, os iões Mg^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} estabilizam a estrutura.

A reacção de hidratação do C_3S é mais rápida do que a do C_2S , e portanto é a fase responsável pelas resistências iniciais do cimento². É a fase de mais difícil moagem devido à sua dureza.

C₂S

A formação da fase C_2S inicia-se a temperaturas mais baixas que o C_3S . Para misturas ricas em calcário, é possível obter esta fase a temperaturas inferiores a 1000°C [10]. Existem diversas formas alotrópicas: γ (<850°C), β (850-1425°C) e α (>1425°C). Devido às elevadas temperaturas do forno, forma-se a fase α , que durante o arrefecimento, a aproximadamente 670°C [11], se transforma na fase metaestável β . Ambas estas fases têm propriedades hidráulicas. A fase α estabiliza com a incorporação de, por exemplo, Al^{3+} , Mg^{2+} , P^{3+} , Na^+ , K^+ , e portanto ainda está presente no clínquer final. Se o arrefecimento for lento demais, a partir dos 500°C [10] a forma β transforma-se na forma γ , que não tem propriedades hidráulicas, não contribuindo assim para as resistências do cimento.

A reacção de hidratação da fase C_2S é mais lenta que a do C_3S , e portanto não contribui para as resistências iniciais do cimento, mas vai alcançar as mesmas resistências que o C_3S no seu devido tempo, e portanto contribui para as resistências a longo prazo.

C₃A

O C_3A forma-se por cristalização de uma fase líquida, tornando-se numa fase intersticial na rocha do clínquer, que envolve as restantes. A estrutura cristalina pode incorporar diferentes iões como o Fe^{3+} , Mg^{2+} , Si^{4+} , Na^+ e K^+ , o que aumenta a sua reactividade com a água.

O C_3A tem uma reacção de hidratação muito rápida, o que impede a aplicação do cimento. É para retardar esta reacção que é utilizado o sulfato de cálcio. A resistência que confere ao cimento não é considerável, assim, contribui para as resistências iniciais, por ser uma reacção rápida, mas não tem impacto nas finais.

² A definição dos diferentes tipos de resistência nos cimentos, a inicial e a de referência, é feita no subtema 2.14.

C₄AF

O ferro-aluminato tetracálcico é uma solução sólida com composições entre $2 \cdot CaO \cdot Fe_2O_3$ e $2 \cdot CaO \cdot (0,69 Al_2O_3; 0,31 Fe_2O_3)$. No clínquer é comum a composição desta fase ser aproximadamente $4 \cdot CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$. Assim como o C_3A , é uma fase intersticial na rocha do clínquer. Tem pouca reactividade com a água, pelo que não contribui para as resistências do cimento. É esta fase que incorpora a maioria do ferro e alumínio que existem no clínquer. É capaz de incorporar também na sua estrutura até 2% (razão mássica) de MgO .

CAO 'LIVRE'

O óxido de cálcio livre (CaO) (ou cal livre) é uma fase constituída por CaO não combinado com outros óxidos. A existência desta fase pode dever-se à existência de CaO em excesso face aos outros óxidos, ou ao facto de não existirem condições no forno que promovam a formação das fases de silicatos de cálcio, ou ainda devido ao arrefecimento do clínquer, que se fôr demasiado lento ou insuficiente resulta na reversão do C_3S em C_2S e CaO . A hidratação desta fase dá-se com aumento de volume, o que para o producto final é prejudicial porque cria rachas na pasta de cimento já endurecida. Por este motivo a sua quantidade no cimento tem de ser limitada até um máximo de 2-3%.

2.3 Caracterização da alimentação ao forno

A composição da mistura a alimentar ao forno tem de obedecer a determinadas proporções (ou módulos) dos constituintes principais, CaO , SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 . Essa proporção está relacionada, não só com a composição de clínquer que se pretende e a estequiometria das reacções, mas também com a cinética das várias reacções que ocorrem no forno e os fenómenos de transferência de massa entre as fases. Estes módulos são utilizados para o controlo de qualidade da matéria em diferentes fases de processamento.

A composição da mistura é controlada com as proporções mássicas entre os diferentes componentes. Estes índices e as gamas de valores que podem tomar são valores semi-empíricos, e encontram-se no livro "Cement Data Book" de Duda [11]. Os mais utilizados são o Índice de Saturação (IS), o Módulo de Sílica (MS), Módulo de Alumina (MA) e a percentagem de fase líquida (FL). De seguida será feita uma análise qualitativa às proporções necessárias entre as várias espécies para que o processo de cozedura origine o clínquer com a qualidade desejada. Os valores típicos de cada um deles são apresentados na Tabela 2-3.

MÓDULO DE ALUMINA (MA)

$$MA = \frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3} \quad (2-6)$$

A proporção mássica entre o Al_2O_3 e o Fe_2O_3 , designado de Módulo de Alumina (MA) (equação 2-6) determina a viscosidade da fase líquida. Quanto maior for o MA , maior a viscosidade, o que dificulta a difusão das espécies, e portanto a formação do C_3S . Uma vez que o C_4AF se forma

primeiro que o C_3A , quanto menor for o MA , menor a razão entre as fases C_4AF/C_3A , o que é prejudicial para as resistências do cimento.

FASE LÍQUIDA

$$\%FL = 3Al_2O_3 + 2,25 Fe_2O_3 + Mg + SO_3 + 1 \quad (2-7)$$

A fase líquida no forno (%FL) (equação 2-7) influencia vários aspectos da condução do forno:

- Facilidade de cozedura, ou seja, a temperatura necessária para formação do C_3S
- Formação de crosta que protege o refractário, que se torna instável com excesso ou com falta de fase líquida
- Granulometria do clínquer, que será mais polvorento ou granulado consoante haja menos ou mais fase líquida na cozedura, respectivamente.

MÓDULO DE SÍLICA

$$MS = \frac{SiO_2}{Al_2O_3 + Fe_2O_3} \quad (2-8)$$

O MS (2-8) é a proporção entre os Silicatos de Cálcio e a fase líquida, ou seja, quanto maior MS , maior quantidade de fases que conferem resistência o clínquer terá, mas ao mesmo tempo terá uma cozedura mais difícil por falta de fase líquida.

ÍNDICE DE SATURAÇÃO

$$IS = \frac{CaO}{2,8SiO_2 + 1,1Al_2O_3 + 0,7Fe_2O_3} \times 100 \quad (2-9)$$

O IS (equação 2-9) é uma razão entre a quantidade de Óxido de Cálcio face aos outros óxidos, uma comparação relevante uma vez que o CaO entra na constituição de todas as fases principais. Um IS elevado significa maior produção de C_3S , o que melhora a qualidade do cimento, mas se for demasiado elevado indica que haverá 'Cal livre' (CaO por combinar). É de referir que existem várias fórmulas alternativas para este módulo no livro "Cement Data Book" [11], com diferentes factores para cada um dos óxidos do denominador, e a apresentada na equação 2-9 corresponde à 'Lime Standard I' ($KSt I$).

Tabela 2-3 – Gama típica para as proporções mássicas que controlam a composição da mistura na produção de clínquer

Módulo	Gama de valores típicos
IS	95 -102
MS	2,2 - 2,6
MA	1,5 - 2,5
%FL	23 - 27

2.4 Matérias-Primas

Para conseguir a mistura com a composição pretendida é necessário a utilização de diversas matérias-primas com diferentes composições nos principais óxidos. Essa mistura é feita na pedreira, após a britagem do calcário extraído. As matérias-primas utilizadas irão depender da composição natural da pedreira explorada por cada centro de produção. Também, na mesma pedreira são exploradas zonas distintas, designadas de 'pisos', cada uma com um teor diferente de $CaCO_3$ e de elementos minoritários, dos quais o mais relevante é o SO_3 . As principais matérias primas utilizadas são as que se mencionam de seguida:

CALCÁRIO

O **calcário** (*limestone*) é uma rocha sedimentar composta por mais de 50% de minerais de $CaCO_3$, que podem ser na forma cristalina de calcite ou aragonite. A restante composição da rocha consiste em argila e areia.

DOLOMITE (DOLOMITE STONE)

O termo **dolomite** refere-se tanto à rocha sedimentária (*dolomite stone*), como ao mineral que constitui a sua maioria. O mineral dolomite é um carbonato de cálcio e magnésio, $CaMg(CO_3)_2$.

GIZ

O **giz** (*chalk*) é também uma rocha sedimentária composta na maioria por $CaCO_3$ na forma de calcite, mas tem propriedades diferentes do calcário (granulometria, dureza, etc.). É considerada uma variedade do calcário.

ARGILA

A **argila** (*clay*) é uma rocha sedimentária constituída por minerais de silicatos hidratados de alumínio (por exemplo $2SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot 2H_2O$), que também contêm ferro, elementos alcalinos e alcalino-terrosos.

MARGA

Marga (*marl*) é o nome dado à rocha sedimentária constituída por calcário e argila, em composições variadas, mas de menor teor de $CaCO_3$ que o calcário.

MÁRMORE

O **mármore** (*marble*) é uma rocha metamórfica composta maioritariamente por $CaCO_3$ na forma de calcite. Também existe mármore dolomítico, se o mineral existente for a dolomite em vez da calcite.

A matéria-prima principal é portanto o calcário, que por definição inclui também argila e areia. Os quatro componentes principais, CaO , SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 , estão presentes no calcário, mas não na composição pretendida. É necessário fazer correcções à composição da mistura com matérias-primas que tenham um teor elevado em cada um desses compostos: para o $CaCO_3$ utiliza-se calcário com maior teor de $CaCO_3$ do que o extraído na pedreira e que se designa de 'calcário rico', para a SiO_2 utiliza-se areia, para Al_2O_3 a bauxite, e para o Fe_2O_3 cinzas de pirite, granalha ou escórias de cobre. Na Tabela 2-4 são apresentadas as matérias-primas utilizadas no CPA, e as respectivas composições, e na Tabela

B-2 em anexo apresenta-se a composição bibliográfica das matérias-primas utilizadas na produção de clínquer. As composições dos pisos correspondem às análises feitas ao pó de perfuração.

Tabela 2-4 – Composição mássica em óxidos das principais matérias-primas utilizadas no CPA na produção de clínquer

Composição Mássica (%)	Piso 1	Piso 2	Piso 3	Piso 4	Piso 5	Calcário Rico	Areia	Cinzas de Pirite
$CaCO_3$	90,5 *	84,2 *	77,2 *	81,9 *	76,6 *	97,96	-	3,93 *
SiO_2	5,31	9,45	14,03	11,43	15,76	-	93,21	6,28
Al_2O_3	2,21	3,93	5,48	4,33	5,03	0,49	2,55	0,85
Fe_2O_3	1,27	1,68	2,59	1,9	2,29	-	-	85,02
CaO	49,03	44,81	40,62	43,5	40,32	54,9 *	-	2,20
MgO	1,45	1,46	1,53	1,29	0,86	-	-	0,18
SO_3	0,9	0,7	0,4	0,3	0,08	-	-	-
K_2O	0,44	0,72	1,08	0,9	1,11	-	-	-
Na_2O	0	0	0,01	0,07	0	-	-	-
<i>P. F.</i>	39,78	36,99	33,94	36	33,66	-	1,09	1,16
<i>Humidade.</i>	-	-	-	-	-	0,57	3,63	-

* Cálculo por conversão do CaO para $CaCO_3$ ou vice-versa

Também podem ser utilizados como matérias-primas resíduos de outras indústrias ou do próprio centro de produção. Exemplos desses resíduos são apresentados na Tabela 2-5, com o respectivo código LER (Lista Europeia de Resíduos) de acordo com a Decisão 2014/955/UE [12]. No CPA a incorporação destes resíduos é apenas de 1% [13] do total mássico da mistura preparada na pedreira.

Tabela 2-5 – Lista de resíduos que podem ser incorporados na mistura de matérias-primas no CPA

Código LER	Designação
010413	Lamas de mármore
	Resíduos do corte e serragem de pedra
-	Lamas ETAR
030309	Resíduos de lamas de cal
101203	Partículas e poeiras
101206	Moldes fora de uso
100101	Cinzas, escórias e poeiras de caldeiras
100124	Areias de leiteo fluidizado
101208	Resíduos do fabrico de peças cerâmicas, tijolos, ladrilhos, telhas e productos de construção (após o processo térmico)
101314	Resíduos de betão
170904	Resíduos de construção e demolição
190902	Lamas clarificação de água
191209	Resíduos de tratamento mecânico de substâncias minerais
-	Resíduos de poeiras de processo interno

2.5 Combustíveis

A indústria do cimento é adequada à utilização de combustíveis alternativos por o processo atingir temperaturas suficientemente elevadas para a ignição desses materiais e por as cinzas dos combustíveis poderem ser incorporadas no clínquer produzido, não se gerando assim subproductos adicionais.

A utilização de resíduos como combustíveis tem vantagens a nível económico e ambiental, não só por utilizar resíduos que teriam como destino o aterro, mas também porque a sua queima reduz as emissões de CO_2 .

Os critérios de escolha desses resíduos são o poder calorífico, humidade, granulometria e a existência de elementos prejudiciais ao processo ou producto (subtema 2.13). A utilização de combustíveis alternativos está dependente da sua disponibilidade, e o seu fornecimento não é constante, pelo que a taxa de consumo de cada combustível é variável. Uma vez que as cinzas incorporam os materiais em processo de formação do clínquer, a composição da farinha é definida tendo em conta a composição e quantidade dessas cinzas.

No CPA o combustível fóssil principal é o petcoque, combustível sólido, resíduo da refinação petrolífera, que para ser utilizado necessita de ser moído para que tenha uma granulometria mais fina. Ocasionalmente é utilizado carvão em pequenas quantidades junto com o petcoque e para acender o forno utiliza-se fuel.

Os combustíveis alternativos mais utilizados no CPA são: combustíveis derivados de resíduos (CDRs) em pedaços ou pellets, farinhas animais, bagaço de azeitona (Biomassa), pneus e resíduos de veículos em fim de vida (RVFVs), também em pedaços ou pellets. Os pontos de introdução de combustível na produção de clínquer são os queimadores principais (QP) e os pontos de pré-calcinação (PC).

Na Tabela 2-6 são apresentados os combustíveis utilizados no CPA, para cada linha de produção (6 ou 7), e o local da sua combustão, o queimador principal (QP) ou o pré-calcinador (PC).

Tabela 2-6 – Lista de combustíveis utilizados nos fornos do CPA

Combustível	Local Queima
Petcoque	QP6, QP7, PC6, PC7
Carvão	QP7, PC7
CDRs (bocados)	QP6, QP7
Farinhas Animais	QP6, QP7
Bagaço	QP6, QP7
CDRs (Pellets)	PC7
RVFVs	PC7
Pneus	PC7

2.6 Processo na Pedreira

É na pedreira que se produz a mistura de matérias-primas, com composição e granulometria especificada, que será alimentada aos moinhos de cru. As operações envolvidas são a extracção do calcário, de um dos pisos determinados para exploração, adição das outras matérias primas principais, resíduos e materiais de correcção, britagem da mistura, formação da pilha, recolha da pilha e envio para o centro de produção.

A extracção do calcário da pedreira é designada por 'desmonte', e é feita por utilização de explosivos. Obtêm-se pedras de dimensão de aproximadamente 1m, ou menor. Os britadores são o método adequado para a redução de tamanho e homogeneização inicial das matérias-primas, e resulta

numa redução de tamanho para aproximadamente 3 cm ou menos. A mistura britada é analisada *online*, o que permite um controlo *feedback* da composição, que será ajustada pela adição das matérias-primas correctivas.

A formação e retoma da pilha é feita de modo a promover a homogeneização. Após a adição de todos os materiais, a mistura é depositada por camadas horizontais (partidas). A cada partida, a integração dos valores instantâneos deve alcançar os objectivos de composição estabelecidos. A retoma da pilha é feita por secções verticais, recolhendo assim material de todas as partidas, o que aumenta o grau de homogeneização da mistura que vai ser transportada. O transporte é feito por tela, e a mistura é armazenada em silos no centro de produção. Pelas mesmas telas também é transportado, em separado, calcário rico e areia, que é armazenado no centro de produção para eventuais correcções à composição que sejam necessárias.

Na pedreira do CPA existem duas linhas de produção de mistura, a “pré-homo” 1 e 2. A mistura da pré-homo 1 é utilizada tanto na linha 6 como na 7, mas a da 2 é apenas usada na linha 7.

2.7 Moagem de cru

A partir da mistura preparada na pedreira, para obter a alimentação ao forno é necessário reduzir o tamanho das partículas e ajustar a composição. À partida, a composição que vem da pedreira é a desejada, mas pequenas correcções podem ser feitas no centro de produção, quer por a mistura não ter alcançado a composição desejada, quer por ser necessário, devido à operação do forno, utilizar pontualmente alvos de composição diferentes.

A redução da granulometria da farinha aumenta o grau de homogeneização e facilita a cozedura, mas também representa custos de operação, portanto, o alvo do tamanho dos grãos é tal que minimize o custo de operação total, soma do custo da moagem e da cozedura. O processo de moagem também resulta na secagem da farinha, o que reduz o consumo térmico do forno.

O moinho de cru utilizado no CPA é um moinho de bolas varrido a ar, um cilindro horizontal, blindado no interior por placas de aço e parcialmente preenchido com corpos moentes (esferas) de alta resistência. A fragmentação do material é feita por impacto das bolas no material, movidas pela rotação do moinho, e o material moído é transportado para a saída do moinho pelo caudal de gases que é introduzido. Os gases utilizados são o efluente da torre de ciclones, que devido à sua temperatura elevada, promovem a secagem e pré-aquecimento da farinha de cru. Uma vez que um efluente de gás de temperatura por volta dos 330°C permite secar uma mistura com humidade até 8,5% [11], e os dados do CPA indicam que a mistura perde em média 5% e 7% da sua massa devido à evaporação da humidade, nas linhas 6 e 7, respectivamente [13], é razoável concluir que a farinha de cru estará seca (de água livre).

O caudal de gás introduzido no moinho não é suficiente para o transporte da farinha para a sequência de operações posteriores, e, portanto, parte do gás é recirculado à saída do moinho (corrente G26). O moinho funciona em circuito fechado, ou seja, o material que não atinge as especificações de

granulometria é recirculado de volta ao moinho. Essa separação é feita em separadores gás-sólido, designados no CPA de 'separadores estáticos'. A recolha da farinha conforme é feita em separadores gás-sólido, que no caso da linha 6 é um separador electroestático, e na linha 7 é uma bateria de ciclones. A grande maioria do material é recolhido neste estágio e armazenada nos silos de cru. É o efluente gasoso destes separadores que é parcialmente recirculado ao moinho. O restante passa por um filtro de mangas, necessário para o despoeiramento de qualquer corrente gasosa antes de ser emitida para a atmosfera, e o material recolhido também é armazenado nos silos de cru.

A produção de farinha de cru não tem a mesma capacidade de produção que o forno de clínquer, e portanto a moagem não é feita em contínuo. Geralmente é feita uma paragem de algumas horas todos os dias.

2.8 Torre de ciclones

Entre o silo de cru e a torre de ciclones existe um ponto de armazenamento de curto tempo de residência (cerca de 12 minutos) designado de 'tremonha de nível constante' (TNC), que tem o objectivo de atenuar eventuais oscilações na alimentação ao forno. Designa-se por 'farinha ao forno' a farinha de cru que é alimentada à torre de ciclones (corrente S10), depois da TNC. Devido ao processo de moagem e ao isolamento térmico dos silos, esta farinha já se encontra com uma temperatura superior à ambiente.

O objectivo da torre de ciclones é pré-aquecer, desumidificar e descarbonatar (equação 4-8) a farinha de uma forma eficiente. A torre consiste numa sequência de ciclones posicionados uns por cima dos outros, que põe em contacto a farinha e o gás efluente do forno rotativo, em contra-corrente. Os ciclones possibilitam um contacto eficiente entre a farinha e o gás para promover a transferência de calor, uma vez que a farinha fica suspensa no gás, seguido de uma separação eficiente, que possibilita que o processo seja em contra-corrente. Em alguns estágios existem 2 ciclones em paralelo. Na linha 6 existem 4 estágios de ciclones e na linha 7, 5 estágios, como ilustrado na Figura A-3 em anexo. Os ciclones do topo são hurriclones, que são mais eficientes que os ciclones convencionais.

Apesar da eficiência dos hurriclones, existe uma percentagem de material que é transportado pelo efluente gasoso da torre de ciclones, designado de 'poeiras'. Uma vez que a farinha é adicionada nesse estágio, considera-se que as poeiras são farinha de cru. Isso significa que a farinha efectivamente alimentada ao processo não é a debitada, é necessário descontar essa percentagem de poeiras para determinar quanta farinha está a ser efectivamente alimentada ao processo (equação 2-10). Teoricamente as partículas podem ser de qualquer um dos sólidos existentes no processo, pó de clínquer, farinha em diversos estágios de descarbonatação e cinzas de combustível, sendo que as partículas mais finas e/ou de menor densidade serão preferencialmente arrastadas para estágios superiores da torre. No entanto, o livro "*Cement Data Book*" indica que esse factor de segregação na torre é desprezável [11].

$$Farinha_{efectiva} = Farinha_{debitada}(1 - \%Poeiras/100) \quad (2-10)$$

No caso da linha 7, a torre de ciclones tem também um pré-calcinador, que é um ponto secundário de combustão que fornece aproximadamente 60% do calor necessário ao processo. À percentagem de calor fornecido num dos pontos de combustão, face ao total, designa-se de 'repartição térmica'. No pré-calcinador dá-se a combustão do combustível adicionado, com ar pré-aquecido, proveniente do arrefecedor de clínquer, o chamado ar terciário (corrente G3), na presença da farinha que sai do 4º estágio de ciclones (corrente S14).

A Figura A-3 em anexo apresenta alguns pormenores sobre as correntes de entrada e saída de gás e farinha nos ciclones. A farinha em cada estágio é introduzida na conduta do ar que entra no ciclone. Na prática, a transferência de calor entre as fases dá-se em co-corrente, desde a junção das duas até à sua separação pelas saídas do ciclone, mas como o processo ocorre em estágios, é considerado globalmente contra-corrente. A farinha sai do ciclone por uma conduta na base deste, e vai ser introduzida na conduta do gás que entra no ciclone do estágio inferior. Para impedir que o gás entre no ciclone pela conduta de material, existe uma válvula designada de "pendular" que abre consoante o caudal de farinha.

Quando existe um pré-calcinador na torre de ciclones existem diferenças no circuito dos materiais. A farinha que sai dos ciclones 4 é introduzida no pré-calcinador, sendo separada da corrente gasosa num ciclone adicional (ciclone 5 na linha 7), sendo depois introduzida no forno (Figura A-3). A saída do pré-calcinador é uma corrente gasosa que transporta a farinha e as cinzas da combustão (corrente G11). Essa corrente vai juntar-se, na coluna vertical, aos gases efluentes do forno (G12), e a corrente resultante é introduzida no ciclone 5 (G13). O gás efluente do ciclone 5 é introduzido nos ciclones 4 (G14), enquanto que a farinha, que neste estágio se designa por 'farinha quente' (S15), é introduzida no forno rotativo.

A câmara de fumos (CF) é a zona de união entre o forno rotativo e a coluna vertical. A base é em rampa, de modo a que a farinha quente, que aqui é introduzida, deslize para a entrada do forno. A CF tem uma área de passagem tal que os gases efluentes do forno rotativo que ascendem para a coluna vertical não transportam essa farinha.

Embora geralmente se identifiquem como reacções na torre de ciclones a evaporação da água e calcinação quase completa dos carbonatos de cálcio e magnésio, em rigor existem muitas outras reacções, transformações cristalinas dos diversos materiais presentes e condensação dos voláteis. De uma forma geral podem ser identificadas a sequência de reacções apresentadas na Tabela 2-7, que não pretende ser uma descrição exaustiva das reacções existentes nem exacta na temperatura a que podem ocorrer, e é um agrupamento de informações de diversas fontes, que por vezes não estão de acordo. Informações mais detalhadas podem ser encontradas nos livros "*Cement Chemistry*" de Taylor [9] e "*Ullmann's Encyclopedia*" [10] e no website *cementkilns* [14]. Assim, é possível concluir que as transformações na torre de ciclones são difíceis de definir, e vão depender da composição dos gases (do seu teor de CO_2 e água), das formas cristalinas em que os principais óxidos se encontram, da granulometria das partículas e do tempo de residência e temperaturas atingidas em cada estágio.

Tabela 2-7 – Sequência de reações possíveis de ocorrer na torre de ciclones

Temperatura (°C)	Transformações
65 - 250	Evaporação de água livre e adsorvida
300 – 600	Decomposição (Desidroxilação) das argilas
400 – 650	Condensação de voláteis (compostos alcalinos) – formação de sulfatos
Descarbonização:	
500 - 650	Dolomite
500 – 900	$CaCO_3$ - com formação de belite incipiente (e não CaO livre)
700 - 900	$CaCO_3$ – com formação de cristais incipientes com alumina e ferrite
900 - 1050	$CaCO_3$ – com formação de CaO
850	Formação de C_3A
900	Formação de fases Al-Si

2.9 Forno Rotativo

A função do forno rotativo é promover a formação das fases cristalinas do clínquer. O leito de material é transportado ao longo do forno pelo seu movimento de rotação, entre 1-4 rev/min, e devido à sua inclinação de 3-4%. A fonte de calor no forno é a combustão promovida pelo queimador principal, com o qual se pretende alcançar uma temperatura de até 2000°C no meio gasoso [15]. O caudal de gás que circula em contra corrente com o material, vai, por sua vez, transferir calor para o material, que na zona mais quente pode atingir os 1500°C. Estabelece-se assim um perfil de temperaturas ao longo do forno, onde se podem identificar zonas distintas, consoante os fenómenos que ocorrem. A Figura 2-1 apresenta o perfil de temperaturas do material ao longo do forno, as transformações de fases que vão ocorrendo, e identifica 4 zonas distintas: a de calcinação, de transição, sinterização e arrefecimento. É de notar que na figura não é alcançada a temperatura máxima mencionada em outras referências – o perfil de temperatura variará consoante o forno. A Figura 2-2 apresenta um exemplo de perfil de temperatura do material e do gás, ao longo do forno, obtido por cálculo [16].

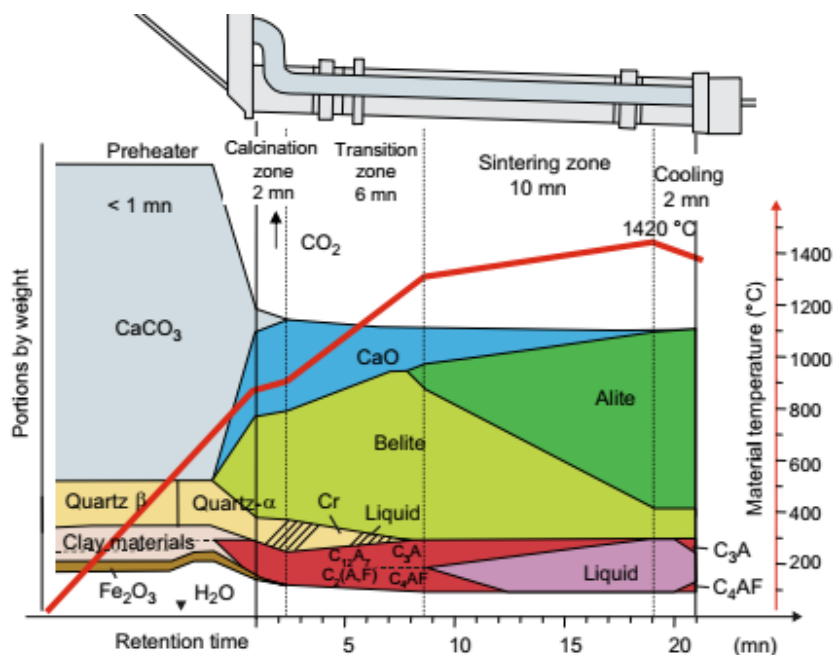


Figura 2-1 – Formação do clínquer no forno rotativo – perfil de temperatura e composição em fases [8]

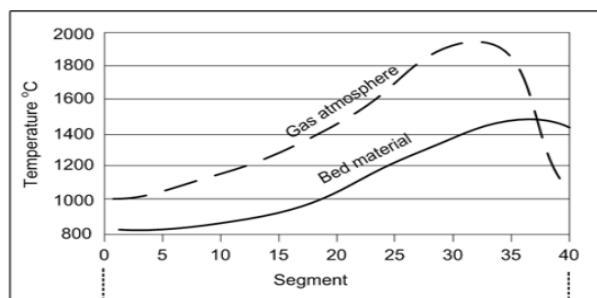


Figura 2-2 – Exemplo de perfil de temperatura do material e do gás ao longo do forno [16]

Uma vez que a maioria da **calcinação** (equação 4-8) se dá na torre de ciclones, a restante calcinação do material ocorre numa curta zona inicial do forno. Na **zona de transição** o leito de material aquece até por volta dos 1250°C com formação progressiva de belite (equação 2-2). A partir dessa temperatura, na **zona de sinterização** (ou de clínquerização ou de cozedura), forma-se a fase líquida, viscosa, de A e F fundidos, que aumenta o contacto entre os materiais e facilita a difusão do CaO , e como tal, promove a formação de alite (equação 2-3). A fase viscosa também permite a granulação do clínquer em nódulos de 3-20mm [9]. O material continua a ser aquecido até os 1420°C com progressiva formação de belite até esgotamento (ou quase) do CaO . Ainda dentro do forno, mas após a ponta do queimador, existe a **zona de arrefecimento**, onde o material pode arrefecer até aos 1200°C com o ar que vem do arrefecedor de clínquer. As fases C_3A e C_4AF formam-se durante o arrefecimento do clínquer (equações 2-4 e 2-5) por cristalização da fase líquida, e formam a fase intersticial.

Os mecanismos de formação dos cristais de clínquer e a cinética envolvida são muito complexos e portanto não será feita uma análise profunda sobre o assunto, mas informação a respeito pode ser obtida na tese “Clinker Burning Kinetics and Mechanism” de Telschow [16]. No entanto, é possível fazer uma análise mais detalhada ao processo dentro do forno rotativo por identificar os fenómenos envolvidos e a interligação entre eles, análise essa que será feita de seguida.

Em primeiro lugar é necessário que se dê a transferência de calor dos gases para o leito de material, o que depende da velocidade de passagem do gás, da sua temperatura, e da distribuição do material no leito. O movimento de rotação do forno deve promover não só o transporte do material, mas também a sua homogeneização. Na **zona de entrada** do forno dá-se a calcinação, e a extensão da reacção dependerá em parte da homogeneização do material, do calor fornecido pelos gases, e do teor de CO_2 nos gases, uma vez que é uma reacção reversível (equação 4-8). Na **zona de transição**, para além da transferência de calor dos gases para o leito, ocorrem reacções sólido-sólido, que dependem na difusão do CaO e SiO_2 para formação da belite. Uma vez que existem diversas estruturas cristalinas e fases possíveis com os quatro óxidos principais³, ocorrem em simultâneo diversas outras transformações. Na **zona de sinterização**, dá-se a fusão dos óxidos A e F (e outros minoritários), com formação de uma fase líquida que incorpora CaO e SiO_2 . A viscosidade da fase líquida depende da proporção entre o A e F, e influencia tanto a difusão do CaO , necessária para a formação da alite, como o tamanho dos nódulos de material que se formam, o que afecta a transferência de calor do gás para

³ Detalhes sobre as fases do sistema $CaO-SiO_2-Fe_2O_3-Al_2O_3$ podem ser encontrados no livro “Cement Chemistry” de Taylor [9]

o material e a homogeneização da temperatura do material. Na **zona de arrefecimento**, após o queimador, dá-se transferência de calor do material para o ar. Esse arrefecimento promove a cristalização da fase líquida e transformações alotrópicas das restantes fases (identificadas no subtema 2.2), com consequências directas na qualidade do producto. A temperatura do ar que vem do arrefecedor de clínquer e o tamanho das esferas de clínquer são factores de que depende a eficácia desta transferência de calor. Em todas as zonas consideradas é importante, não só a temperatura que o material alcança, mas também o tempo de residência, de modo a que, no caso das zonas de transição e sinterização, as transformações ocorram, e no caso da de arrefecimento, evitar as transformações alotrópicas.

O caudal de gás que existe no forno depende do ar secundário, que vem do arrefecedor de clínquer, e do ar injectado no queimador (ar primário e de transporte). Tanto o caudal como a temperatura do ar secundário dependem do ar introduzido no arrefecedor de clínquer, da eficiência do arrefecedor, e do ar ventilado como ar terciário e de excesso. No forno rotativo, a partir da ponta do queimador, o gás passa a ser o meio onde ocorre combustão. Dependendo da temperatura e da proporção entre o caudal de ar e de combustíveis, pode dar-se combustão incompleta e/ou formação de productos secundários de combustão. As cinzas resultantes da combustão depositam-se no leito de material e pretende-se que incorporem as fases de clínquer em formação. Assim, é conveniente que elas se depositem no material o mais perto possível da entrada do forno para que possam ser homogeneizadas no leito. Também é possível que, devido ao caudal de gás no forno, as cinzas sejam transportadas para a torre de ciclones e lá sejam integradas na corrente de sólidos.

O forno é revestido no interior por tijolos refractários que servem de isolamento para evitar perdas de calor e proteger a 'virola', a chapa exterior do forno, de temperaturas elevadas. Serve também como isolamento uma crosta que se forma com o material alimentado ao forno, e a composição do tijolo deve ser tal que promova a aderência do clínquer. Para evitar a degradação da virola, a temperatura desta é monitorizada em contínuo, em diversos pontos ao longo do seu comprimento. Caso ocorra uma descolagem da crosta ou até dos tijolos refractários, a virola é arrefecida por ventiladores enquanto a crosta não se regenera.

Um dos principais problemas de operação da produção de clínquer é a formação de 'anéis' no forno. Os anéis são acumulações de material numa determinada secção do forno, com aumento da espessura da crosta. Esse anel aumenta a resistência à passagem de gases e é uma barreira à passagem de material, o que promove a formação de aglomerados de grandes dimensões que não vão cozer da mesma forma que o resto do material, e dependendo do tamanho da rocha, pode obstruir o arrefecedor de clínquer. A formação dos anéis é promovida pela acumulação de fundentes no forno, o Na, K, S e Cl (subtema 2.13), e a sua eliminação passa por criar choques de temperatura no interior do forno, o que destabiliza o processo, e em último caso, é necessário paragem completa para que se possa intervir no interior do forno e destruir o anel. Este problema do processo reforça a importância de uma boa gestão da composição de matérias-primas e combustíveis, e monitorização da sua composição nos compostos potencialmente problemáticos, e a monitorização dos perfis de temperatura no forno, de modo a controlar os ciclos de volatilização destes compostos.

2.10 Arrefecedor de Clínquer

O objectivo do arrefecedor é causar o arrefecimento rápido do clínquer de modo a evitar a degradação das estruturas minerais do clínquer, e aproveitar o calor do mesmo para pré-aquecer o ar que será introduzido no forno. Existem duas tecnologias diferentes para o arrefecimento do clínquer à saída do forno rotativo, ambas consideradas uma BAT (*Best Available Technology*).

Arrefecedor rotativo de Satélites – consiste em tubos cilíndricos (9 a 11) dispostos em paralelo à volta da parte final do forno rotativo. O forno tem saídas circulares na sua parede, onde está anexada uma conduta que liga o forno ao satélite, e por onde o clínquer vai passar. O interior do satélite, na zona de entrada, está revestido por material refractário, e no restante está revestido por pás metálicas que promovem o movimento e quebra do clínquer. O ar entra nos satélites pela saída de clínquer, puxado pelo ventilador do forno, e assim o clínquer é posto em contacto, em contra-corrente, com o ar atmosférico, que depois de arrefecer o clínquer entra no forno. A quantidade deste ar é determinada pela necessidade de ar de combustão, e não pela temperatura pretendida para o clínquer. A temperatura de referência de saída do clínquer é de 135°C [11].

Arrefecedor de Grelhas – é uma tecnologia mais eficiente, que permite controlo tanto do ar secundário como da temperatura final do clínquer, e que possibilita a existência de um ponto de combustão secundário com introdução de ar de combustão pré-aquecido. O clínquer percorre o arrefecedor pelo movimento vibratório das grelhas, que sendo perfuradas, permitem a passagem do ar que está a ser introduzido nas câmaras em baixo, arrefecendo assim o clínquer com ar atmosférico. O arrefecedor tem três condutas de saída de gases, a do ar secundário, por onde o clínquer entra no arrefecedor, a do ar terciário, na zona mais perto da entrada e que é encaminhado para o pré-calcinador, e a do ar de excesso, mais perto da saída. A temperatura de referência de saída do clínquer é 65°C [11]. Na Figura 2-3 é possível observar um esquema do arrefecedor de grelhas.

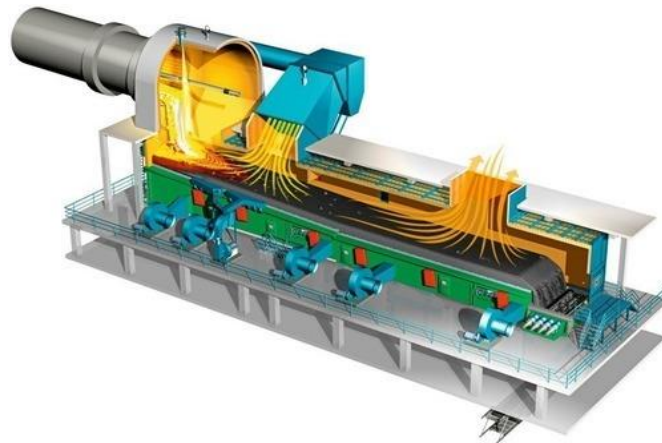


Figura 2-3 – Esquema do arrefecedor de clínquer de grelhas, utilizado na linha de produção 7 [17]

O clínquer saído do arrefecedor é britado e encaminhado para os silos de armazenamento. No CPA a linha 6 funciona com um arrefecedor de satélites e a 7 com um de grelhas.

2.11 Efluentes gasosos do processo

Todos os gases do processo têm de ser despoeirados antes de serem libertados para a atmosfera. O filtro habitualmente utilizado é o filtro de mangas, que exige um limite máximo à temperatura do gás afluente. Os efluentes gasosos do processo são: os do forno, que saem da torre de ciclones e são usados na moagem de cru, os da moagem de petcoque, e o ar de excesso. Para todas as chaminés é feito o controlo da emissão de partículas e para e na chaminé do efluente do forno é feito o controlo das espécies químicas identificadas na Tabela 2-8.

Tabela 2-8 – Valores Limite de Emissão a que as chaminés principais dos fornos do CPA estão sujeitas [18]

Espécie	VLE (mg/Nm ³)
<i>SO₂</i>	250
<i>NH₃</i>	90
<i>COT</i>	50
<i>NO_x</i>	500
<i>HCl</i>	10
Partículas	20

O efluente gasoso da torre de ciclones tem cerca de 330°C [11], e um modo de aproveitar o seu calor é utilizá-lo como gás de moagem, tanto do petcoque como do cru. Outra operação utilizada para garantir a temperatura final do gás é a Torre de Condicionamento de Gases (TCG), que promove o arrefecimento dos mesmos por injeção de água. Uma vez que os processos de moagem de cru e de petcoque não são constantes, e que existem oscilações na temperatura e caudal do próprio efluente gasoso da torre de ciclones, o regime de utilização da TCG será variável. No caso da linha 6, a TCG também é utilizada para assegurar a humidade necessária ao funcionamento do electrofiltro. O limite de temperatura do filtro de mangas para este efluente é de 190°C. As poeiras recolhidas neste filtro são introduzidas no silo de cru.

O ar de excesso que sai do arrefecedor de clínquer pode ter temperaturas que variam entre os 175 e 425°C. Sendo o limite do filtro 130°C, o ar tem de ser arrefecido previamente. O arrefecimento é feito por contacto indirecto com ar atmosférico, num arrefecedor de tubos com corrente induzida. O ar de arrefecimento pode ser ajustado, consoante a temperatura do ar de excesso assim o exija. As poeiras recolhidas pelo filtro são também encaminhadas para o silo de armazenamento de clínquer.

2.12 Auxiliares do Processo

De seguida descrevem-se os auxiliares do processo de produção de clínquer, o seu local de utilização e objectivo.

ÁGUA

A água é injectada em dois pontos do processo para arrefecimento: na torre de condicionamento, de modo a controlar a temperatura do efluente gasoso que vai para o filtro de mangas no fim da linha; no forno, junto ao queimador principal, para controlar a temperatura da chama, e como

consequência, a produção de NO_x . No forno é possível utilizar, em vez de água, lixiviados, um resíduo proveniente dos aterros, produto da decomposição dos resíduos orgânicos lá depositados.

HIDRÓXIDO DE CÁLCIO

A adição de hidróxido de cálcio ($Ca(OH)_2$), ou de outra forma de CaO, é um método BAT [15] de fim-de-linha para reduzir as emissões de SO_2 . Consiste em adicionar $Ca(OH)_2$ à corrente gasosa, numa determinada gama de temperatura, para que esta absorva o SO_2 e forme sulfatos de cálcio ($CaSO_3$ e $CaSO_4$). No CPA o $Ca(OH)_2$ é adicionado na corrente de farinha a alimentar à torre de ciclones (corrente A1, corrente de $Ca(OH)_2$, adicionada à S10), e é apenas um recurso pontual. A eficiência do método depende da gama de temperatura, da humidade do ar, do tempo de residência do ar nos ciclones, e da composição dos gases em CO_2 e SO_2 .

Embora o BREF [15] (*BAT Reference Document*) indique que o $CaSO_3$ e $CaSO_4$ formados ao capturar o SO_2 sejam incorporados no clínquer, também alerta que a aplicação desta técnica pode originar maiores recirculações de SO_2 . A informação de que os sulfatos de cálcio são incorporados no clínquer também está em conflito com referências do livro "*Cement Data Book*" [11] que afirmam que a maioria dele volatiliza no forno (ver também o subtema 2.13).

AMONÍACO

O uso de amoníaco (NH_3) é um método BAT [19] de fim-de-linha para reduzir as emissões de NO_x . Enquadra-se nos métodos de redução não-catalítica seletiva (NCSR), e consiste na injeção de uma solução de NH_3-X na corrente gasosa, de modo a reduzir os compostos NO_x a N_2 e H_2O . A solução deve ser introduzida numa zona do processo em que a corrente gasosa tenha uma temperatura entre os 930 e 980°C, e a eficácia do método depende principalmente da temperatura, da proporção NH_3/NO_x e do tempo de residência do gás no local da injeção. No CPA o amoníaco é injectado na câmara de fumos (CF na Figura A-2 em anexo) e a sua utilização é regular.

2.13 Compostos minoritários

Existem compostos minoritários, provenientes das matérias primas ou dos combustíveis, que podem ter interferência no produto ou no processo, e que serão descritos de forma breve de seguida.

O **magnésio** é proveniente do calcário, mais concretamente dos cristais de dolomite. As fases principais do clínquer conseguem incluir apenas um máximo de 2% [11] de magnésio, sendo que o restante formará uma fase de MgO , designada de periclase, que no processo de hidratação do cimento terá o mesmo efeito de expansibilidade da fase de CaO , pelo que existe o limite máximo de 5-6% para a sua composição no cimento.

O **enxofre**, apresentado nas análises como SO_3 , é proveniente tanto das matérias primas como dos combustíveis e volatiliza no processo na forma de SO_2 , que por sua vez pode reagir com diversos compostos no gás, com diferentes consequências para o processo [20]. A reacção com o Na e o K é benéfica, porque os sulfatos de Na e K não vão volatilizar no forno e saem do sistema no clínquer. Se a quantidade de SO_2 não for suficiente, o Na e o K vão originar outros compostos com consequências

negativas. Se existir excesso de SO_2 na torre de ciclones, é possível a formação de $CaSO_4$ que na maioria vai voltar a volatilizar no forno, criando assim uma circulação interna do S . A acumulação deste elemento promove agarramentos na torre de ciclones, a formação de 'anéis' no forno, e também pode resultar num aumento das emissões gasosas de SO_2 , que são sujeitas a VLE. Estes factos sobre a recirculação do enxofre levam a questionar a eficácia da utilização do Hidróxido de Cálcio como medida para minimizar as emissões de SO_2 , como tinha sido anteriormente referido (subtema 2.12). A existência de sulfato no cimento está limitada a 2,5-4% (dependendo das normas) porque também resulta em expansibilidade.

O **potássio** e o **sódio**, apresentados nos boletins na forma de óxidos, K_2O e Na_2O , (em notação do cimento, K e N , respectivamente) designados nos centros de produção de 'álcalis', podem existir na mistura de materiais em diferentes compostos químicos, por exemplo, sulfatos, cloretos, carbonatos e hidróxidos. Os cloretos e carbonatos em particular são bastante voláteis e, portanto, circulam entre o forno, onde volatilizam, e a torre de ciclones, onde condensam e são arrastados com o material de volta ao forno. A acumulação destes compostos resulta em incrustações na torre de ciclones. Os álcalis que não volatilizam formam fases cristalinas no clínquer, como os sulfatos K_2SO_4 e Na_2SO_4 , $KC_{23}S_{12}$, NC_8A_3 , KC_8A_3 [11]. A quantidade destes óxidos, medida em Na_2O_{eq} ($Na_2O + 0,659 * K_2O$), só é limitada para os cimentos "sulfate resistant", a um valor máximo de 0,6% [10]. Também existem referências [10] [8] a que estes elementos afectem o processo de endurecimento do cimento [10] [8].

O **cloro**, como já mencionado, forma cloretos com o Na^+ e K^+ , o que promove a recirculação interna destes elementos. Assim, a quantidade de cloro não pode exceder os 0,015%, ou, alternativamente, deve ser instalado um sistema de *by-pass* que remova estes compostos da corrente gasosa antes de entrar na torre de ciclones. O cloro também promove a corrosão do aço, e portanto o seu conteúdo no cimento é limitado a 0,1%.

O **fósforo** (na forma de óxido, P_2O_5) afecta as resistências do cimento, em especial as iniciais. Para casos em que as matérias primas têm um teor mais elevado de P , o que não é comum, existe o limite de 2,5% no clínquer, no entanto, quantidades inferiores já se fazem sentir no desempenho do cimento.

O **fluor** não volatiliza com facilidade, e portanto não tem efeitos no processo de produção do clínquer, e também não existem referências a efeitos negativos no desempenho do cimento.

O **titânio** (Ti), o **manganês** (Mn), e o **crómio** (Cr) actuam como fundentes no processo. O Ti aumenta as resistências mecânicas do cimento, e tanto o Mn como o Cr causam alterações na cor do cimento. O Cr (em especial o $Cr VI$) é responsável por causar problemas de pele a quem manuseia o cimento, e para evitar esse efeito, o Cr é reduzido com a adição de Sulfato Ferroso.

2.14 Cimento

O cimento é definido como sendo um ligante hidráulico [21] – um material inorgânico, finamente moído, que por mistura com a água forma inicialmente uma pasta, e que por reacções de hidratação endurece, transformando-se num material resistente e estável.

Os constituintes obrigatórios do cimento são o clínquer e o sulfato de cálcio ($CaSO_4$). O clínquer é o principal responsável pelas resistências do cimento, resultantes da hidratação dos silicatos de cálcio (como o C_3S e C_2S). O sulfato de cálcio é um composto designado de ‘regulador de presa’, que impede a rápida hidratação do C_3A , permitindo assim a trabalhabilidade do cimento. Pode ser utilizado sulfato de cálcio em diferentes formas, anidro ($CaSO_4$), gesso (di-hidratado, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$) e/ou bassanite (hemi-hidratado, $CaSO_4 \cdot 1/2 H_2O$). A quantidade a adicionar não é definida pela norma.

Existem ainda diversos materiais que são adicionados ao cimento, que têm propriedades hidráulicas e/ou pozolânicas, e com expansibilidade limitada. A propriedade pozolânica [21] é a capacidade de formar, por reacção com o hidróxido de cálcio ($Ca(OH)_2$), compostos hidráulicos, silicatos e aluminatos de cálcio.

O cimento é um producto certificado que apenas pode ser comercializado de acordo com a norma NP EN 197 [21]. A norma divide os cimentos em três categorias distintas, os ‘comuns’, ‘resistentes ao sulfato’ e com ‘baixa resistência inicial’. Serão considerados apenas os comuns, e das muitas regulações existentes para os cimentos, serão apenas referidas as relacionadas com a classificação do cimento, sendo elas, a composição e resistência.

Os materiais que podem ser incluídos são apresentados na Tabela 2-9. Se forem adicionados como ‘constituintes principais’, têm de obedecer a determinadas especificações de composição, propriedades e modo de produção, indicadas na norma. Se forem adicionados como ‘constituintes adicionais minoritários’, permitidos na quantidade de até 5% em todos os cimentos, não estão sujeitos a essas restrições.

Tabela 2-9 – Lista de constituintes principais do cimento constantes da norma NP EN 197-1

Designação	Constituintes principais	Propriedade
K	Clínquer	Hidráulica
S	Escórias de alto-forno (Blast furnace slag)	Hidráulica
D	Sílica de Fumo (Silica Fume)	Pozolânica [22]
P	Pozolana natural	Pozolânica
Q	Pozolana natural calcinada	Pozolânica
V	Cinzas volantes siliciosas	Pozolânica
W	Cinzas volantes calcárias	Pozolânica e/ou Hidráulica
T	Xisto cozido (Burnt shale)	Hidráulica e Pozolânica
L	Calcário	Hidráulica
LL		

A Tabela 2-10 apresenta as categorias principais dos cimentos, e o que os caracteriza. A categoria I-VI na notação do cimento define a gama do teor em clínquer no cimento e o tipo de outros materiais que o constituem. O CEM I, o típico cimento Portland, é composto apenas por clínquer como constituinte principal. O CEM II tem como componente maioritário o clínquer, mas inclui também

percentagens consideráveis de um dos outros constituintes, ou uma mistura deles. A designação de A, B e C é dada para distinguir um cimento, dentro da mesma categoria, como tendo quantidades diferentes de clínquer. A tabela completa com a gama de composições de cada um dos 35 cimentos comuns diferentes pode ser consultada na norma NP EN 197 [21]. As composições são apresentadas em massa e numa base sem Sulfato de Cálcio.

Tabela 2-10 – Caracterização de cada tipo de cimento comum (I-VI) nos seus constituintes maioritários

CEM	Cimento	Clínquer (%)			Outros materiais possíveis
		Categorias			
		A	B	C	
I	Portland	95-100			-
II	Portland-composto	80-94	65-79	50-64	S, D, P, Q, V, W, T, L, LL
III	de alto-forno	35-64	20-34	5-19	S
IV	Pozolânico	65-89	45-64	-	D, P, Q, V, W
V	Pozolânico de escórias	40-64	20-38	-	S, P, Q, V
VI	Composto	35-49			S, L, LL

A restante designação do cimento, apresentada na Tabela 2-11, refere-se às suas propriedades mecânicas, a resistência inicial e a de referência. A resistência de referência é a longo prazo, medida ao fim de 28 dias. Para a mesma resistência de referência, é possível ter resistências iniciais diferentes, sendo L a menor e R a maior.

Tabela 2-11 – Designações das classes de resistência (MPa compressive strength)

Resistência de referência	Resistência inicial
32,5	L
42,5	N
52,5	R

Os cimentos produzidos no CPA são os seguintes:

- CEM I 52,5 R
- CEM I 42,5 R
- CEM II/ A-L 42,5 R
- CEM II/ B-L 32,5 N
- CEM IV/ B (V) 32,5 R

2.15 Objectivos do controlo de qualidade

Os sólidos no processo são monitorizados quanto à sua composição em diversos estágios de processamento. Pretende-se nesta secção apresentar os pontos em que o material é analisado no CPA para fins de controlo do processo, em que parâmetros, e quais os valores alvo.

Na pedreira, a produção da mistura de matérias-primas é controlada por meio de um Analisador de Raios γ , que analisa a composição em óxidos da mistura de 60 em 60 segundos, e os resultados são convertidos para os módulos de *IS*, *MS* e *MA*. Os alvos para estas proporções, apresentados na Tabela 2-12 e Tabela 2-13, dependem não só do tipo de clínquer a produzir, mas também da linha onde

a mistura vai ser alimentada. Os alvos são alcançados por ajuste dos materiais de correção adicionados ao britador.

A amostra de farinha de cru é recolhida na caleira que transporta a farinha recolhida do separador electrostático ou bateria de ciclones (para as linhas 6 e 7, respectivamente), para o silo de cru. É analisada de 2 em 2 horas por Fluorescência de Raio X (FRX) para obtenção da sua composição elementar, e os alvos são expressos nos módulos *IS* e *MS*- apenas dois porque nesta fase só existem disponíveis a areia e o calcário rico como materiais de correção, e portanto não é possível actuar no *MA*. Também é analisada a granulometria por peneiração, sendo o alvo, para um peneiro de 90 μm e uma amostra de 300g, de 25g de resíduo (o que corresponde a 8,3% da amostra). Os valores de controlo do cru, para ambos os fornos, são apresentados na Tabela 2-12 e Tabela 2-13, definidos no documento do CPA “Plano de Inspeção e Ensaio em Curso de Processo”, que define os limites de controlo de qualidade do producto⁴.

A amostra da farinha ao forno é recolhida na caleira que transporta a farinha para a torre de ciclones, após a TNC. A sua análise, feita de 2 em 2h, é apenas informativa, uma vez que nesta fase não é possível actuar na sua composição. Dos valores apresentados na Tabela 2-12 e Tabela 2-13, é possível observar que os alvos, para o mesmo tipo de clínquer e no mesmo forno, do cru e da farinha ao forno são diferentes. Esta diferença pode ser justificada pelo efeito da introdução das poeiras que vêm da torre de ciclones, que são introduzidas nos silos de cru mesmo quando não está a ocorrer moagem. As diferenças na composição alvo da farinha ao forno para o mesmo clínquer em cada linha deve-se, não só à utilização de diferentes combustíveis, o que implica incorporação de cinzas no material em diferentes quantidades e composições, mas também a características do forno, perfis de temperatura e tempos de residência, por exemplo, que tornam necessário que existam proporções diferentes dos óxidos para que seja possível produzir clínquer com a mesma proporção de fases.

Tabela 2-12 – Objectivos de controlo do producto em via de processo da linha 6 [23]

Etapa do processo	IS	MS	MA	R 90 μm (%)
Pré-homo 1: Clínquer I	101,5	2,14	1,75	-
Cru 6: Clínquer II	102,5	2,14	-	< 8,3% ⁵
Farinha ao Forno 6: Clínquer II	103,5	2,14	-	-

Tabela 2-13 – Objectivos de controlo do producto em via de processo da linha 7 [23]

	Etapas do processo	IS	MS	MA	R 90 μm
Clínquer I	Pré-homo 1: Clínquer I	101,5	2,14	1,75	-
	Pré-homo 2	102,5	2,15	1,79	-
	Cru 7	103,5	2,15	-	< 8,3% ⁵
	Farinha ao Forno 7:	104,5	2,15	-	-
Clínquer II	Pré-homo 2	101,8	2,45	1,75	-
	Cru 7	102,8	2,45	-	< 25
	Farinha ao Forno 7:	103,5	2,14	-	-

⁴ Os resultados das análises realizadas ao producto em curso de processo não foram obtidos para esta dissertação.

⁵ O documento define um resíduo de 25g para um total de 300g de amostra.

A farinha quente é recolhida de 4 em 4h ou 8 em 8h, no forno 7 e 6, respectivamente, como amostra composta, o que significa que entre recolhas vai sendo adicionada regularmente um pouco da farinha à amostra, para que no final se obtenha uma amostra média representativa do intervalo de tempo. Pretende-se controlar o grau de descarbonatação por meio da perda ao fogo (PF), e com a análise elementar FRX controlar a acumulação de voláteis, nomeadamente de SO_3 , K_2O , Na_2O e Cl^- . Os alvos de perda ao fogo apresentados na Tabela 2-14 são diferentes para cada linha uma vez que o pré-calcinador na torre 7 permite um maior grau de calcinação da farinha. Os alvos são, no entanto, iguais para cada tipo de clínquer, ou seja, para o que tiver maior teor de CaO , será necessário fornecer mais calor na torre, para se alcançar o mesmo grau de calcinação.

Tabela 2-14 – Objectivos de controlo da perda ao fogo para a farinha quente de ambos os fornos

	Perda ao Fogo (%)
Forno 6	16
Forno 7	5,5 – 6,5

A composição pretendida para o clínquer depende do centro de produção, como é possível observar pela variabilidade existente nos valores bibliográficos, apresentados na Tabela B-1 em anexo. A norma europeia NP EN 197-1 [21] tem como especificações para o clínquer apenas um limite inferior para o teor nas fases de silicatos de cálcio e para a razão entre o óxido de cálcio e de sílica (equações 2-11 e 2-12), e um limite máximo para a fase de MgO de 5%.

$$\frac{C_2S + C_3S}{Clinquer} \geq 2/3 \quad (2-11)$$

$$\frac{CaO}{SiO_2} > 2 \quad (2-12)$$

O clínquer produzido é analisado de hora a hora, e a amostra é recolhida após a britagem. A análise das fases do clínquer é feita por Difracção de Raios X (DRX) e a elementar por FRX. Para fins de controlo do processo, é verificado apenas a percentagem de C_3S e CaO_{livre} , embora seja feita a determinação das outras fases. A análise elementar ao Cl^- permite controlar a utilização de CDRs, a principal fonte de cloro no processo. Se este elemento atingir níveis superiores ao determinado, a utilização de CDRs deve ser reduzida. A necessidade de monitorizar o P_2O_5 deve-se principalmente à utilização de Farinhas Animais, resíduo cujas cinzas têm um alto teor em fósforo. A qualidade do clínquer é novamente verificada ao ser encaminhado para a moagem de cimento ou para expedição. Os valores alvo para as análises ao clínquer são apresentados na Tabela 2-15.

Tabela 2-15 – Objectivos de controlo para o clínquer produzido e armazenado

	Saída do forno					Saída dos silos		
	C_3S	CaO_{livre}	C_3A	Cl^-	P_2O_5	C_3S	CaO_{livre}	C_3A
Clínquer I	72	1,8	7,5	<0,07	<0,5	≥69	≤2,5	≤8,5
Clínquer II	67	1				≥55		

O cimento é analisado de 2 em 2 h, e pretende-se monitorizar os parâmetros que permitem ajustar a incorporação dos aditivos, apresentados na Tabela 2-16, entre eles, o SO_3 , que tem o papel

de regulador de presa e que é ajustado com a introdução de gesso, a perda ao fogo, com o qual se monitoriza a adição de *filler* (designação dada ao carbonato de cálcio adicionado ao cimento), a quantidade de cinzas, que são um minoritário possível dos cimentos I e II, e o Crómio IV, para regular a adição de Sulfato Ferroso. Também é verificada a granulometria, parâmetro crítico no desempenho do cimento, que pode ser regulado por alteração de parâmetros do processo, o ar de transporte, a afinação dos separadores ‘gás-sólido’, ou a adição de adjuvante de moagem. A granulometria é controlada por medição do resíduo de peneiração (R) num peneiro de tamanho (x) na ordem dos μm , característico de cada cimento.

Tabela 2-16 – Objectivos de controlo para a moagem de cimento

	SO_3	R (%) de x (μm) ⁶	P. F. (%)	Calcite	Gesso+ Bassanite	Cinzas (%)	Crómio IV (ppm)
CEM I 52,5 R	3	$x=32,5; 0,83$	2	-	-	-	1
CEM I 42,5 R	2,75	$x=45; 2,7$	2,2	-	-	0 – 2,5	
CEM II/ A-L 42,5 R	2,85	$x=45; 1,3$	7,5	14,6	5,4	0 – 5	
CEM II/ B-L 32,5 N	2,70	$x=45; 4,7$	15	30	6,2	0 – 3	
CEM IV/ B(V) 32,5 N	1,70	$x=45; 0,83$	-	-	-	42	-

Os valores apresentados na Tabela 2-12 a Tabela 2-16 são os definidos nos “Planos de Inspeção e Ensaio em Curso de Processo” do CPA, utilizados como referência para ajustar parâmetros do processo e adição de materiais. No entanto, são analisados outros parâmetros, necessários para uma completa caracterização do producto. Uma lista completa dos parâmetros analisados é apresentada na Tabela C-1 em anexo.

⁶ Percentagem calculada com o valor do resíduo mássico (g), diferente para cada cimento, e o peso total da amostra (300g).

3 Análise Qualitativa do Processo

Após a descrição do processo de produção de clínquer e cimento é possível obter algumas conclusões que orientarão a tarefa de recolha e análise de dados. Seguem-se considerações sobre as diversas possibilidades de redução das emissões de CO₂, sobre a fronteira a analisar para definir as emissões de CO₂, opções de optimização do consumo energético e opções de correntes a integrar com o processo de captura de CO₂.

3.1 Estratégias de Redução das Emissões de CO₂

A análise detalhada do processo permite identificar as fontes de emissões de CO₂, directas e indirectas, e as possíveis estratégias para reduzir essas emissões. Pretende-se abordar de uma forma sistemática todas as possibilidades de redução das emissões de CO₂, referir em que áreas é necessária investigação de modo a desenvolver essa estratégia, e identificar a interacção, positiva ou negativa, entre diferentes estratégias. É feita a distinção entre estratégias que reduzem a quantidade de CO₂ produzida no centro de produção, e as estratégias que envolvem a integração com outros processos que resultam, ou em menor emissão de CO₂, ou em outros benefícios para além da produção de clínquer. A Tabela 3-1 apresenta um resumo das estratégias de redução na produção de CO₂ consideradas nos parágrafos subsequentes.

Tabela 3-1 – Estratégias de redução das emissões de CO₂ por redução do CO₂ produzido no processo de clínquer e cimento

Etapa Produção	Clínquer					Cimento	
Fonte das emissões de CO ₂	Calcinação da Matéria-Prima		Combustão			Clínquer	
Estratégias de redução do CO ₂	Materiais descarbonatados	Teor do clínquer em Silicatos de Cálcio	CONSUMO TÉRMICO			Combustíveis Alternativos	Teor do cimento em clínquer
			Condições de Combustão	Optimização Integração térmica	Estabilidade do Processo		
Fonte da redução	↓FE _{Farinha} ↓Consumo Térmico	↓Consumo (Térmico e de Matérias-primas)	↓Consumo Térmico			↓FE _{Combustível}	↓Consumo Clínquer
Áreas de investigação	Materiais	Materiais – Desempenho Clínquer Processo Clínquer	Processo Clínquer			Materiais - combustíveis	Materiais – Desempenho do cimento e aplicações

REDUÇÃO DO CO₂ GERADO

A calcinação das matérias-primas é a fonte principal de emissões de CO₂ na indústria do cimento. Tipicamente, representa 60% das emissões directas. Existem duas opções para actuar nestas

emissões: a utilização de materiais descarbonatados e a produção de clínquer com menos silicatos de cálcio (C_3S e C_2S).

Exemplos de **materiais descarbonatados** que podem ser utilizados na produção de clínquer são: cinzas de lignito ou de carvão, escórias de alto-forno e resíduos de construção e demolição [24]. Para o centro de produção, a utilização de materiais descarbonatados resultaria numa redução das emissões de CO_2 , não só da parcela da calcinação, mas também na da combustão, porque uma vez que a reacção de calcinação é endotérmica, a energia térmica necessária ao processo seria menor. No entanto, a disponibilidade destes materiais é limitada, e do ponto de vista de análise de ciclo de vida, as emissões que resultariam do transporte e eventual pré-tratamento dos materiais poderia resultar num aumento das emissões globais de CO_2 .

A **composição do clínquer** nas fases C_3S e C_2S influencia grandemente o factor de emissão do clínquer, não só pelo teor de CaO nestas fases, que define as emissões da calcinação, mas também influencia as emissões devido à combustão, uma vez que estas são as fases que se formam a temperaturas mais elevadas (Figura 2-1). Uma vez que a norma europeia define apenas um limite mínimo de teor de C_3S e C_2S em conjunto (equação 2-11 no subtema 2.15), conceptualmente, é possível produzir um clínquer com menor teor destas fases, ou com mais C_2S que C_3S (designado de 'Clínquer Belítico'), e assim reduzir o factor de emissão do clínquer. No entanto, na prática essas alterações são difíceis de implementar. Por um lado, do ponto de vista da qualidade do producto, uma vez que as resistências do cimento dependem destas duas fases e para alcançar as mesmas resistências finais com um clínquer 'mais fraco' seria necessário reduzir a granulometria do cimento, ou mesmo aumentar o seu teor em clínquer, e isso que poderia resultar num aumento das emissões associadas ao cimento. Por outro lado, ao nível do processo, seriam necessárias alterações nas condições operatórias do forno de modo a garantir um perfil de temperatura adequado à formação do clínquer com diferentes proporções de fases. Essa alteração pode não ser possível por questões de dimensionamento de equipamento, ou poderia resultar em menor eficiência térmica, uma vez que estaria a operar em condições diferentes das de projecto, e novamente o balanço final podia não resultar em reduções de CO_2 .

A segunda maior fonte de emissões de CO_2 é a queima de combustível que representa tipicamente 40% das emissões directas, e é possível actuar nesta parcela de emissões por reduzir o consumo térmico do processo ou pela utilização de combustíveis alternativos.

A redução das emissões devido aos **combustíveis alternativos** deve-se não só a um menor teor de carbono por quantidade de energia fornecida, mas deve-se principalmente ao facto de o carbono de origem biogénica não ser contabilizado para as emissões de CO_2 (quantificado no subtema 4.1, Figura 4-3). Isto significa que teoricamente é possível alcançar emissões de CO_2 devido à combustão nulas, se apenas biocombustíveis ou resíduos de origem biológica forem utilizados. No entanto, existem limitações práticas a essa opção, que se consideram de seguida. Os combustíveis alternativos são geralmente mais difíceis de queimar, e portanto precisam de uma temperatura de queima mais elevada, maior excesso de oxigénio e/ou maior tempo de residência. É necessário, portanto, que o calcinador esteja dimensionado para suprir as condições de combustão adequadas. As alterações ao ar de

combustão também estão limitadas pela eficiência de separação e de permuta térmica dos ciclones, que depende do caudal do gás a processar. A outra limitação é a existência de constituintes minoritários no combustível, voláteis ou cinzas. Como abordado no subtema 2.13, a presença de alguns elementos afecta a qualidade do clínquer e do cimento, como é o caso do fósforo e do enxofre. O cloro e o enxofre são elementos voláteis que tendem a acumular no sistema, e o sódio e o potássio influenciam a volatilidade dos anteriores. Assim, torna-se necessário um planeamento das condições operatórias para a queima dos combustíveis alternativos.

O **consumo térmico** pode ser reduzido, ou por diminuir a energia necessária às reacções, que é o caso já mencionado de redução do teor de silicatos de cálcio, ou por optimização das condições operatórias do processo. A optimização pode ser feita em diversos pontos do processo: no pré-calcinador (já referido) de modo a existirem as condições de combustão adequadas ao tipo e quantidade dos combustíveis utilizados (subtema 3.3); no arrefecedor de clínquer, por introduzir a quantidade de ar adequada para uma permuta térmica eficiente e que resulte numa temperatura do ar secundário e terciário o mais elevada possível; no forno, por introduzir a quantidade de ar adequada à combustão e de forma a promover a permuta térmica com o leito de material; na torre de ciclones, por ter um caudal de gás adequado à permuta térmica e separação eficientes com a farinha. É também importante referir que instabilidade do processo resulta também, naturalmente, em maiores consumos térmicos, e que a utilização de combustíveis alternativos promove instabilidade e problemas que muitas vezes culminam em paragens. A optimização destas condições operatórias requer um conhecimento aprofundado dos diversos fenómenos que definem o processo, e também dos métodos de controlo utilizados no centro de produção.

Uma vez que as emissões de CO₂ associadas à electricidade são pequenas comparadas com as emissões directas [4] (determinadas no subtema 5.1, ver Figura 5-5), as emissões associadas ao cimento estão dependentes do seu teor em clínquer. A **substituição do clínquer** nos cimentos – a incorporação de outros materiais com propriedades hidráulicas – é portanto outra estratégia de reduzir a pegada de CO₂ do cimento. A norma europeia que regula a produção de cimento [21] já define, para cada tipo de cimento, o tipo de materiais que podem ser incluídos e em que quantidades, apresentado na Tabela 2-10. Assim, estudos sobre a aplicação desta estratégia devem seguir essas definições. Teoricamente, poderia produzir-se cimento com a quantidade mínima de clínquer exigida pela norma, mas de modo a garantir as mesmas propriedades mecânicas do cimento, alterações teriam de ser feitas, ou na qualidade do clínquer, ou na granulometria do cimento. Assim, à semelhança da estratégia de alteração da qualidade do clínquer mencionada anteriormente, não é simples avaliar o impacto desta estratégia nas emissões de CO₂. Outra maneira de aplicar a estratégia da substituição de clínquer é por garantir a utilização do tipo correto de cimento para cada tipo de aplicação. Observa-se que desde 1990 houve um aumento de 54% na utilização de materiais substitutos do clínquer no cimento (de 12 para 19% de material substituto no total de cimento [25]). Ainda pode existir a tendência de utilizar cimentos com propriedades superiores às necessárias, para uma determinada aplicação. Essa avaliação não cabe, no entanto, aos produtores de cimento, mas sim aos consumidores.

INTEGRAÇÃO COM OUTROS PROCESSOS

Considerando que as integrações de correntes para aproveitamento térmico, mencionadas no tópico anterior, estão otimizadas, existe ainda assim um desperdício do potencial térmico associado aos efluentes gasosos, que será designado de **calor residual**. Não havendo correntes frias do processo de produção de clínquer com o qual possam ser integradas, a opção é utilizar esse potencial calorífico num outro processo. Esta opção não reduz o consumo térmico do forno, e como tal, não reduz as emissões de CO₂ mas valoriza os efluentes do processo, tornando o conjunto do processo de produção de clínquer e o de utilização do calor residual, mais eficientes. Opções de efluentes e possíveis aplicações são consideradas no subtema 3.3.

Estudos sobre estratégias de sustentabilidade da indústria do cimento referem que os alvos de mitigação das emissões de CO₂ só serão alcançados com a aplicação de tecnologias que no presente ainda se encontram em desenvolvimento, nas quais está incluída a **captura de CO₂** pela recirculação do cálcio [4]. Este processo consiste na captura por adsorção do CO₂ do efluente gasoso por partículas porosas de CaO, em condições que promovam a reacção de carbonatação (equação 2-2 no sentido inverso). O gás resultante, que é enviado para a atmosfera, tem um teor baixo de CO₂. O CaCO₃ produzido no carbonatador é encaminhado para um calcinador, onde se realiza combustão em atmosfera de O₂ e CO₂ de modo a obter um efluente gasoso de CO₂ puro. As partículas de CaO calcinadas são recirculadas ao carbonatador, onde retornam a capturar CO₂. A capacidade de adsorção das partículas vai diminuindo ao longo dos ciclos, e quando já não são eficazes, são introduzidas no processo de produção de clínquer como matéria-prima. Um diagrama simplificado do processo é apresentado na Figura 3-1. Este processo de captura é vantajoso por ser possível a utilização de recursos naturais como material adsorvente de CO₂ e por não se gerarem resíduos adicionais. A desvantagem é ser um processo a elevadas temperaturas, o que torna necessário o fornecimento de calor por combustão para as atingir, e o ser necessário uma unidade de separação de ar para a oxidação no calcinador. Assim, o próprio processo de captura de CO₂ tem emissões de CO₂ directas associadas. Para que as emissões do conjunto do processo de produção de clínquer com o de captura sejam menores que a do processo original sem captura, é necessário implementar estratégias de integração energética entre eles. No subtema 3.5 serão identificadas opções para a corrente do processo de clínquer a alimentar ao processo de captura. Existe ainda a possibilidade de produção de electricidade com o calor do efluente, como sugere a Figura 3-1.

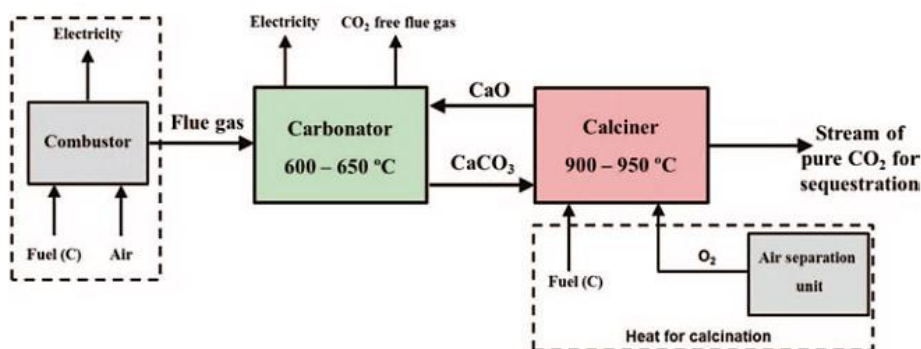


Figura 3-1 – Diagrama do processo de captura do CO₂ por recirculação de cálcio [26]

3.2 Fronteira da Análise

Para um centro de produção o interesse é reduzir as emissões directas associadas à produção local, pois são essas que são contabilizadas para as licenças de emissão de CO_2 (TEGEE). Sabe-se também, por análise do processo e referências bibliográficas⁷, que o hotspot das emissões de CO_2 no ciclo de vida do cimento é a produção de clínquer, mais concretamente, o CO_2 gerado pela descarbonatação da matéria-prima e pela queima de combustíveis.

Apesar de a indústria do cimento se preocupar com as emissões de todo o ciclo de vida, a redução das emissões indirectas é apenas um objectivo secundário, sobre o qual nem sempre têm controlo. Por exemplo, existe a preocupação de aquisição de energia eléctrica de fontes mais descarbonizadas, mas não é possível actuar sobre essas emissões.

Assim, do ponto de vista de uma análise com fim a reduzir as emissões de CO_2 , é razoável ter como fronteiras o centro de produção, com foco nas emissões directas. A análise posterior irá focar-se na contabilização das emissões associadas à queima de combustíveis e calcinação das matérias-primas, bem como identificação de factores que influenciem o consumo térmico da instalação. As emissões indirectas associadas à electricidade consumida no centro de produção também serão estimadas, mas com menor grau de detalhe, uma vez representarem apenas uma pequena parcela das emissões totais.

3.3 Potenciais focos de optimização energética

Por análise do processo identificam-se os seguintes casos de calor desperdiçado e de factores que influenciam a eficiência térmica do processo.

EFLUENTES GASOSOS

Apesar de já existir integração dos gases com os materiais sólidos, os efluentes gasosos do processo ainda têm potencial calorífico, nomeadamente, o ar de excesso, que é arrefecido com ar atmosférico, e o efluente da torre de ciclones/moagem de cru, que é arrefecido com água na torre de condicionamento. Apesar de não existirem correntes frias com o qual se possa fazer integração destas correntes, é pertinente estimar o calor desperdiçado com esses arrefecimentos, e avaliar se existem condições para serem aproveitadas. As opções existentes são, produção de vapor e electricidade, integração com o processo de captura de CO_2 e secagem de combustíveis.

HUMIDADE DOS COMBUSTÍVEIS

Os combustíveis alternativos têm tipicamente um teor elevado de humidade, e ainda mais quando estes são armazenados ao ar livre, sujeitos às condições atmosféricas – que é o caso dos pneus. Introduzir combustíveis com humidade aumenta o consumo térmico do forno. Quantificar esse potencial calorífico desperdiçado permite avaliar se um processo de secagem dos combustíveis seria vantajoso.

⁷ O *Roadmap* CEMBUREAU [4], por exemplo, estima as emissões de CO_2 na produção de cimento devido ao consumo eléctrico em 6%

CONDIÇÕES DE COMBUSTÃO

Para que se dê a combustão completa do combustível é necessário que existam condições no local da queima para que tal aconteça. Ocorrer combustão incompleta implica desperdiçar parte do potencial calorífico do combustível, tendo de se consumir mais para fornecer o mesmo calor ao sistema. Isso resulta em mais emissões de CO_2 , uma vez que o contabilizado na licença (TEGEE) é a combustão completa do total de combustíveis consumidos, para além de ser emitido mais CO , espécie sujeita a VLE.

As condições que influenciam a eficiência da combustão são o excesso de O_2 , a temperatura, e no caso do pré-calcinador, o tempo de residência. A utilização de combustíveis alternativos levanta questões sobre a eficiência do processo de combustão, pois cada um necessitará de condições diferentes de combustão. Como os combustíveis derivados de resíduos têm composições, teores de humidade e granulometria diferentes à do petcoque, prevê-se que seja necessária uma temperatura mais elevada, mais excesso de ar e/ou maior tempo de residência, para que se dê a sua combustão. O ajuste destas condições para se conseguir a combustão completa pode resultar num maior consumo térmico específico do forno (kcal/kgCk), que por consequência pode resultar em maiores emissões de CO_2 .

O ar necessário para a combustão de cada combustível varia com a sua composição, e a existência de mais ar no queimador implica também existir mais inerte, e portanto será necessário mais calor para elevar o sistema à mesma temperatura. O aumento do caudal de ar também resulta em menos tempo de residência no queimador, o que promove uma combustão incompleta. A mistura de combustíveis influencia ainda o ar de transporte, pois os alternativos para o queimador principal são introduzidos por transporte pneumático (corrente G5 da Figura A-2), e um aumento do ar de transporte implica maior consumo térmico, porque é um ar que vem a temperatura baixa, inferior à do ar recuperado.

A humidade, para além de diminuir o potencial calorífico dos combustíveis, pode afectar a cinética da combustão, e o vapor de água nos gases aumenta o calor específico da corrente, e como tal, o calor necessário para manter a temperatura no nível conveniente.

3.4 Factores que influenciam as condições operatórias do processo

Pelas razões mencionadas em 3.3, é esperado que para a queima de diferentes **combustíveis**, a produção seja feita com uma temperatura e caudal de ar diferentes no pré-calcinador, o que iria influenciar também a os perfis de temperatura no forno e na torre de ciclones.

O percurso dos gases provenientes da torre de ciclones é diferente consoante está a ser realizada **moagem de cru** ou não, e é quando não está a ser feita que há necessidade de utilizar a torre de condicionamento. Para definir a utilização da torre de condicionamento, um dos casos de calor desperdiçado identificado, e para caracterizar a temperatura do efluente gasoso do processo, serão considerados períodos com e sem moagem.

Os **auxiliares** do forno, água, lixiviados, amónia, hidróxido de cálcio e oxigénio são utilizados conforme a necessidade de modo a controlar as emissões gasosas sujeitas a VLEs, e portanto a composição do efluente gasoso estará dependente dessa utilização.

3.5 Correntes para captura de CO₂

O processo de captura pode ser associado a ambas as linhas de produção, embora isso implique que o mesmo tenha uma grande flexibilidade quanto ao caudal a tratar, pois as duas não trabalham em simultâneo.

A opção imediata para a corrente a introduzir no processo de captura é o efluente de gás que vai para a chaminé principal (corrente G29 da Figura A-2 em anexo), uma vez que não traria alterações para o processo de produção de clínquer. Esta corrente está totalmente caracterizada em termos de caudal, temperatura, partículas e composição, pelo que se torna mais fácil avaliar a sua introdução no processo de captura. No entanto, esta corrente sofreu redução de temperatura por ser integrada com o processo de moagem e/ou por tratamento na torre de condicionamento, até ao limite imposto pelo filtro de mangas, de aproximadamente 120°C. Para o processo de captura por *Ca-looping cycle* seria necessário voltar a elevar a sua temperatura até 600-650°C [26], pelo que é razoável procurar outras alternativas que possam ser integradas com o processo de captura e resultar em menor consumo térmico conjunto.

A segunda opção é utilizar a corrente efluente do processo, mas antes do filtro de mangas (corrente G27). Uma vez que os gases terão sempre de ser despoeirados antes da chaminé, o que se daria depois do processo de captura, pode não se justificar realizar esse despoeiramento antes. Para além da poupança de uma operação unitária, teria ainda a vantagem de deixar de ser necessária a utilização da torre de condicionamento, porque a corrente já não teria de obedecer ao limite de temperatura máximo. A viabilidade desta opção depende de o sistema de captura ser influenciado pela presença destas poeiras, quer em termos de granulometria quer de composição. Também teria de ter flexibilidade para processar uma corrente que pode vir com temperaturas muito distintas, consoante ocorra moagem de cru ou não (diferenças de maior magnitude do que no caso G29). As poeiras são farinha alimentada à torre de ciclones que foi arrastada pelo efluente de gás, no caso de não estar a ocorrer moagem de cru, ou, caso esteja, poeiras do forno misturado com cru. Em qualquer dos casos, a composição e a granulometria não variará muito da farinha de cru. Em termos de quantidade, sabe-se apenas a da percentagem de poeiras arrastadas da torre de ciclones. Quando ocorre moagem de cru a quantidade de poeiras recolhida no filtro de mangas pode tanto ser maior, porque o gás arrastou o cru da moagem, como menor, porque passou pela separação na bateria de ciclones ou no electrofiltro (linha 7 ou 6, respectivamente).

A terceira opção é capturar a corrente logo após a torre de ciclones (G18 ou G19). Esta corrente está a uma temperatura mais elevada e sofre menos oscilações tanto em termos de temperatura como de poeiras, apenas as inerentes ao tratamento térmico, e não devido ao processo de moagem de cru,

e teria um teor em água muito inferior. O caudal seria menos influenciado por ar falso, que é elevado no circuito de moagem – o valor de referência é 25%, mas no forno 7 chegou a verificar-se um potencial de 42% [27]. Esta opção é vantajosa porque não exigiria tanta flexibilidade do processo de captura, mas é necessário definir uma corrente gasosa alternativa para a moagem de cru.

4 Tratamento de Dados do CPA

O objectivo deste capítulo é fazer a caracterização do processo de produção de cimento com dados do Centro de Produção de Alhandra (CPA), e está organizado pelo tipo de registos existentes no CPA. Mais do que recolher dados de todas as correntes do processo, pretende-se fazer uma análise dos mesmos: identificar como foram obtidos pelo CPA, se por medição ou cálculo; identificar que tipo de dados, provenientes de qual registo, são adequados para a caracterização do processo pretendida; e para os dados que foram obtidos pelo CPA por cálculo, compreender esse método de cálculo. Pretende-se, preferencialmente, obter dados com o qual seja possível determinar o consumo térmico do processo, as emissões de CO₂ directas e indirectas, e caracterizar as correntes relevantes para o processo de captura de CO₂ e de aproveitamento energético. No entanto, também serão apresentados dados que, não tendo contribuído para conclusões importantes, poderão ser úteis em futuras investigações no âmbito do projecto no qual a dissertação se encontra inserida.

4.1 Combustíveis

A análise dos combustíveis é necessária tanto para estimar as emissões de CO₂ como para analisar estratégias de redução das mesmas. Para tal, foram utilizados os boletins de análise dos combustíveis, obtidos no Centro de Produção de Alhandra (CPA), que apresentam valores de humidade, poder calorífico, composição total e composição das cinzas. Num laboratório externo⁸ é realizada a análise que quantifica a percentagem de carbono que é de origem biogénica. Em anexo apresenta-se a Tabela C-2 que lista as amostras de combustíveis que foram analisadas.

Para o mesmo combustível, algumas das propriedades são muito díspares consoante a amostra. É importante ter conhecimento dessa variabilidade para fins de planeamento e optimização da sua utilização, mas para os resultados que se pretendem, era necessário ter uma caracterização típica de cada combustível, e para tal efectuou-se a média dos valores de cada amostra, à excepção dos pneus, para o qual se utilizou apenas os valores das amostras trimestrais.

As análises do CPA determinam tanto o poder calorífico superior (PCS) como o inferior (PCI). A diferença entre eles é o estado final em que se contabiliza a água, tanto a da humidade, como a produzida pela combustão. No superior assume-se que toda a água existe em estado líquido, enquanto que para o inferior a água existe em vapor. O poder calorífico fornecido ao exterior será menor no último caso porque parte dele foi utilizado para evaporar a água. O poder calorífico que reflete o calor fornecido ao processo pela queima do combustível é o inferior, numa base que reflita o estado de humidade do combustível tal como utilizado.

Para os combustíveis fósseis, o petcoque e o carvão, os boletins de análise apresentam a *proximate analysis*, que caracteriza o combustível em humidade, matérias voláteis, carbono fixo e

⁸ Laboratório *Biobased and Biogenic Carbon Testing Laboratory, Beta Analytic, Inc.* Método de análise de acordo com a ISO/IEC 17025:2005.

cinzas [28]. São apresentados os valores em 'base seca' e 'como ensaiado'. A soma do carbono fixo, matérias voláteis e teor em cinzas, na base seca, é aproximadamente 100%, assim como a soma desses três parâmetros, em base 'como ensaiado', mais a humidade 'como ensaiado'.

Para todos os combustíveis, a humidade 'como recebido' é superior à de 'como ensaiado'. A diferença deve-se ao tratamento dado às amostras no laboratório. Para os combustíveis alternativos, o que descreve o combustível no seu estado de utilização é a humidade 'como recebido', uma vez que não existe pré-tratamento no CPA antes serem utilizados para queima. Para os combustíveis fósseis, uma vez que são moídos com gases quentes, assume-se que são utilizados secos, e que a água evaporada no processo é a equivalente à humidade 'como recebido'.

A *ultimate (total analysis)*, determina a composição em *C, H, O, N, S* e *Cl* da parte do combustível que queima (ou que volatiliza). O oxigénio não é determinado por análise, é calculado, de modo a que o total destes elementos perfaça 100%. Nos boletins analisados o que se apresenta é uma análise desses 6 elementos na base 'como ensaiado' e 'seco', ou seja, incluindo as cinzas no total, e no caso do primeiro, também a humidade. A composição na base 'seca e sem cinzas' dos boletins é obtida por cálculo, com uma mudança de base para o total dos elementos *C, H, O, N* e *S*, e como tal, o total é 100%. Esta base seca e sem cinzas exclui, no entanto, o *Cl*.

A análise das cinzas é feita a 12 elementos distintos: *Si, Al, Fe, Ca, Mg, S, K, Na, Ti, P, Mn* e *Sr*. Os resultados são apresentados na forma de percentagem mássica nos óxidos desses elementos, e o total é a percentagem de cinzas cuja composição foi identificada.

As análises dos boletins foram resumidas na Tabela 4-1. Alguns dos resultados das composições foram convertidos, de modo a serem apresentados de uma forma coerente entre todos os combustíveis, e de modo a facilitar a sua posterior utilização. A composição é apresentada da seguinte maneira:

– Teor em água (H), Volatilizado (V) e cinzas (Cz), numa base 'como recebido' (cr), à semelhança do que é feito na *Proximate Analysis*, mas sem discriminar a parte que queima (designada de 'volatilizado') em carbono fixo e matéria volátil. Pretende-se que o total seja 100%, e para tal é necessário fazer uma mudança de base, na qual se impõe o teor de humidade, e se mantém a proporção relativa das cinzas face ao volatilizado.

– Composição do combustível, numa base seca e sem cinzas (ssc), para os elementos *C, H, O, N, S* e *Cl*, tal como é feito na *Ultimate analysis*. Por definição, o total é 100%.

– Composição das cinzas, no total de cinzas (bc). O total não é 100%, uma vez que não são identificados todos os elementos presentes.

Tabela 4-1 – Resumo das propriedades dos combustíveis do CPA

Propriedade	Base	Unidade	Petcoque	Carvão	Pneus	RVFVs	CDRs	Farinhas Animais	Bagaço Azeitona
PCI	c/recebido	kcal/kg	7677	4266	6869	5647	5203	4145	4147
	seco	kcal/kg	8154	5095	7015	5759	5382	4315	4677
Humidade (H)	c/recebido	%	5,5	16,0	1,9	1,8	3,0	3,5	10,1
Volatilizado (V)	c/recebido	%	94,1	66,2	76,3	78,9	87,4	74,6	81,9
Cinzas (Cz)	c/recebido	%	0,4	17,8	21,8	19,3	9,6	21,9	8,1
Total		%	100	100	100	100	100	100	100
C	Seca s/cinzas	%	87,1	76,6	88,6	67,9	59,0	56,9	55,0
H	Seca s/cinzas	%	3,7	2,6	8,2	8,9	8,2	7,9	6,7
O	Seca s/cinzas	%	0,9	19,7	0,7	18,8	31,0	21,6	35,2
N	Seca s/cinzas	%	1,7	0,9	0,5	2,2	0,7	11,9	2,5
S	Seca s/cinzas	%	6,54	0,17	1,98	0,27	0,26	0,65	0,21
Cl	Seca s/cinzas	%	0,015	0,073	0,066	1,986	0,828	1,006	0,385
Total		%	100	100	100	100	100	100	100
CaO	cinzas	%	-	42,65	1,14	14,28	37,53	40,52	11,09
SiO ₂	Cinzas	%	-	28,94	13,08	22,38	21,08	10,53	17,57
Al ₂ O ₃	Cinzas	%	-	5,53	0,71	10,48	17,64	1,90	2,18
Fe ₂ O ₃	Cinzas	%	-	1,91	78,71	28,06	7,62	3,50	2,87
MgO	cinzas	%	-	4,57	0,24	2,72	2,19	3,00	8,02
SO ₃	Cinzas	%	-	2,90	0,69	1,80	4,55	2,44	3,74
Na ₂ O	Cinzas	%	-	1,65	0,00	1,07	1,02	4,16	1,80
K ₂ O	Cinzas	%	-	8,14	0,16	1,23	0,58	2,08	41,87
P ₂ O ₅	Cinzas	%	-	2,18	0,19	0,62	0,90	26,73	10,06
TiO ₂	cinzas	%	-	0,37	0,06	2,78	4,09	0,28	0,18
MnO	Cinzas	%	-	0,69	0,32	0,32	0,14	0,16	0,06
SrO	cinzas	%	-	0,23	0,00	0,13	0,11	0,07	0,04
Total		%	-	99,73	95,30	85,86	97,43	95,36	99,47
Carbono Biogénico (B)	Carbono Total	%	0	0	27	20	52	100	100

As análises que se seguem são realizadas numa base de combustível seco, de modo a avaliar as características inerentes do material combustível, sem a influência da humidade, que é uma característica passível de ser alterada em processos de pré-tratamento.

Os principais elementos responsáveis pelo poder calorífico são o C e o H, e essa relação pode ser observada no gráfico da Figura 4-1, que compara o PCI com a composição do volatilizado numa base de combustível seco. A correlação entre estas variáveis, obtida pela função Excel 'CORREL' é de 0,98.

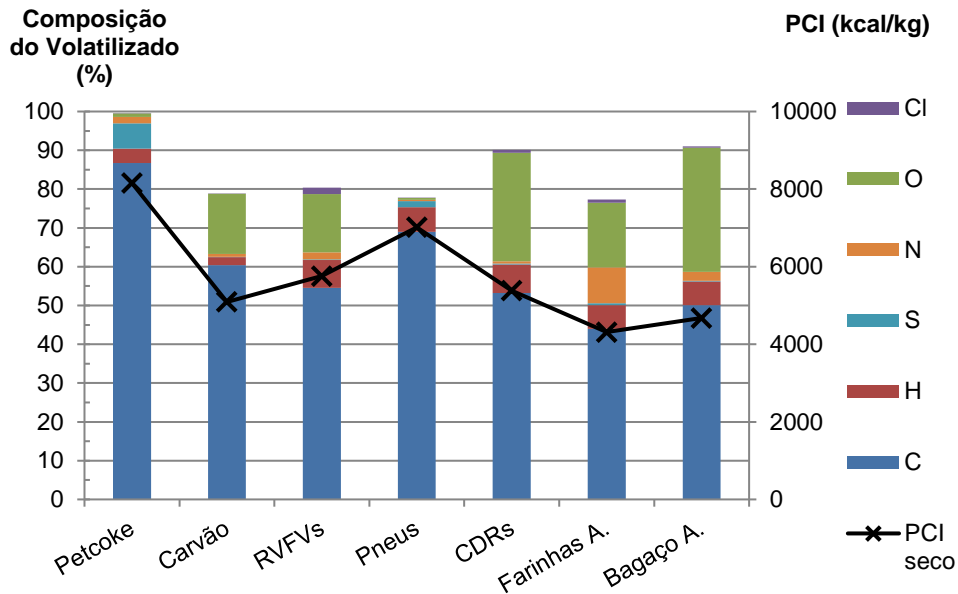


Figura 4-1 - Composição do Volatilizado na base de massa total de combustível seco e comparação com o PCI

É importante considerar o teor em cinzas e a sua composição porque elas vão incorporar o clínquer, e, portanto, influenciar o alvo da composição de cru. A composição das cinzas, numa base de combustível seco, pode ser observada na Figura 4-2. Verifica-se que os combustíveis com maior potencial de influenciar as composições no forno são os pneus, com o teor em Fe, as farinhas animais com o teor em Ca e P, o Carvão em termos de Ca e Si, e o bagaço de azeitona com o K.

Com os valores apresentados na Tabela 4-1 é possível calcular factores de emissão, não apenas de CO_2 mas também dos outros produtos da combustão, e calcular o ar estequiométrico necessário. Estes são parâmetros com o qual será possível calcular as emissões de gases derivados da combustão, para qualquer mistura de combustíveis que se utilize, e também o caudal de ar necessário introduzir no sistema.

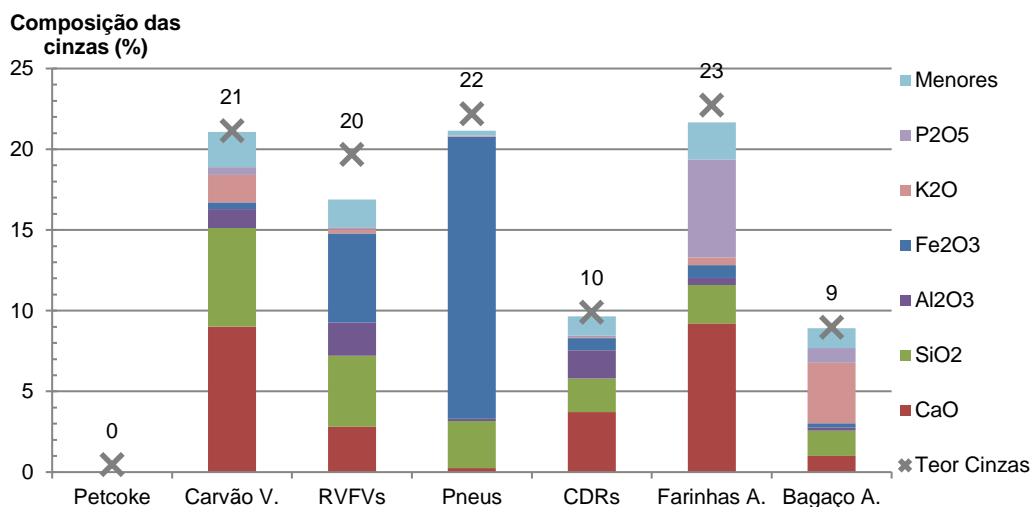


Figura 4-2 – Composição das cinzas nos elementos detectados, na base de total de combustível seco

FACTORES DE EMISSÃO DE CO₂

O cálculo do factor de emissão CO₂ é feito com a %C do combustível, assumindo combustão completa. Devido à %Biogénica dos combustíveis, é necessário fazer a distinção entre um factor efectivo (ef), todo o CO₂ que é produzido na combustão, e o factor contabilizado (ct), que é o levado em conta para as licenças de CO₂ (TEGEE [3]). As equações 4-1 e 4-2 exemplificam o cálculo do factor de emissão para o caso mássico em base seca (bs), efectivo (ef) e contabilizado (ct), e na Tabela D-1 em anexo são apresentadas as equações para o cálculo destes factores em base seca e húmida, por massa e por calor fornecido pelo combustível. A notação da equação é a mesma utilizada na Tabela 4-1, onde o C é a percentagem de carbono no total da parte volatilizada, V é a parte volatilizável do combustível, Cz é o teor em cinzas do combustível, e MM refere-se à massa molecular. Os resultados são apresentados na Tabela D-2.

$$CO_{2\text{ef},bs} = \frac{C \times V/100}{Cz + V} \frac{MM_{CO_2}}{MM_c} \quad (4-1)$$

$$CO_{2\text{ct},bs} = CO_{2\text{ef},bs} \left(1 - \frac{B}{100}\right) \quad (4-2)$$

Na Figura 4-3 é feita a comparação dos factores de emissão de CO₂ de cada combustível, por calor fornecido, e em base de combustível seco. Conclui-se que a poupança nas emissões de CO₂ dos combustíveis alternativos não é apenas devido ao efeito da percentagem biogénica, mas também resulta numa redução das emissões efectivas de CO₂.

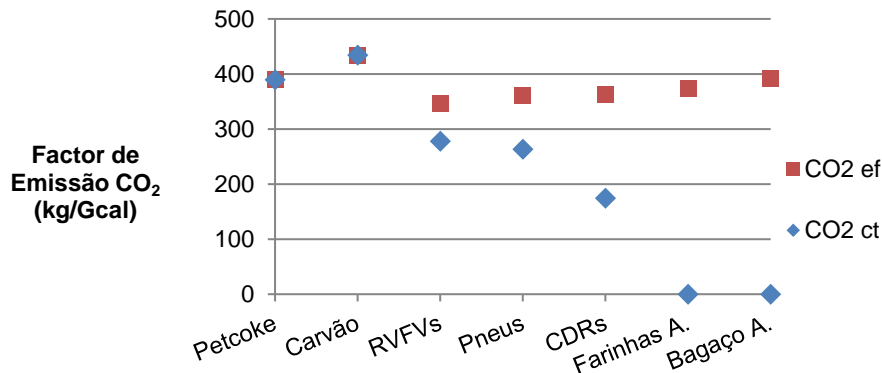


Figura 4-3 – Factores de emissão de CO₂ por calor fornecido de combustível seco

AR ESTEQUIOMETRICAMENTE NECESSÁRIO

Para calcular o ar estequiometricamente necessário (EN) é preciso assumir os productos da combustão. O C oxida a CO₂, o H a H₂O e o S a SO₂. O N é maioritariamente convertido em N₂, embora seja possível a formação de NO_x, dependendo das condições da combustão [28]. Uma vez que o NO_x e o CO são productos da combustão evitados por ajuste das condições operatórias, não se considerará a sua formação nesta análise. O Cl forma maioritariamente HCl, e embora também seja possível a formação de Cl₂, apenas será considerada a primeira opção. As equações químicas da combustão são apresentadas nas equações D-14 a D-18 em anexo. O cálculo do O₂ e do Ar EN é demonstrado nas equações 4-3 e 4-4, respectivamente, onde a composição do combustível segue a notação apresentada

na Tabela 4-1, ρ é a densidade mássica dos gases em questão, e $f_{O_2/Ar}$ é a fracção molar de O_2 no Ar, que tem o valor de 0,21. Os resultados do O_{2EN} Ar_{EN} são apresentados na Tabela D-3.

$$O_{2EN} \left(\frac{Nm^3}{Gcal} \right) = \frac{V}{100(V + Cz)} \left[\frac{C}{MM_C} + \left(\frac{H}{MM_H} - \frac{Cl}{MM_{Cl}} \right) \frac{1}{4} + \frac{S}{MM_S} - \frac{O}{MM_{O_2}} \right] MM_{O_2} \times \frac{PCI}{\rho_{O_2}} \quad (4-3)$$

$$Ar_{EN} \left(\frac{Nm^3_{Ar}}{Gcal} \right) = O_{2EN} \times \frac{\rho_{O_2}}{MM_{O_2}} \times f_{O_2/Ar} \frac{MM_{Ar}}{\rho_{Ar}} \quad (4-4)$$

Na Figura 4-4 é possível observar a relação entre o ar estequiometricamente necessário e a composição do volatilizado, numa base de combustível seco. O factor do caudal de ar EN por calor fornecido ($Nm^3/Gcal$) é um indicador da temperatura que é possível alcançar na câmara de combustão: quanto maior for, menor será a temperatura de chama, porque existe uma maior massa de inerte (N_2). Este é, conceptualmente, um factor influenciador da eficiência térmica do forno.

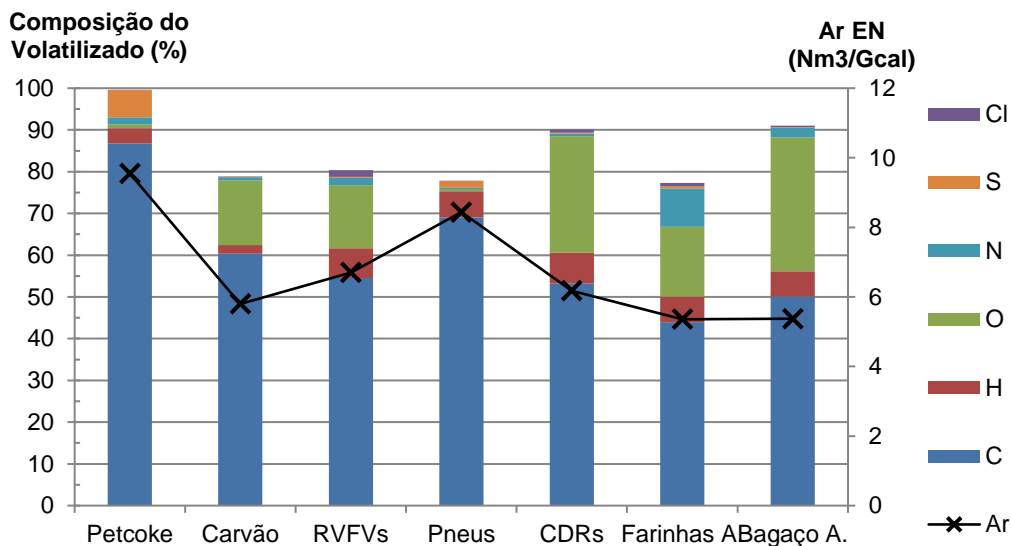


Figura 4-4 – Representação do ar estequiometricamente necessário para a combustão de cada combustível e comparação com a composição do volatilizado, numa base de combustível total

4.2 Auditoria ao forno

A auditoria ao forno 7 [27] é um estudo feito ao funcionamento do forno, delimitado entre o topo da torre de ciclones, a saída de clínquer do arrefecedor e a chaminé do ar de excesso, durante um período de 24 horas em que se garante a estabilidade do forno e se fazem medições a diversas variáveis (mais medições e análises do que as realizadas habitualmente), e são feitas comparações com valores recomendados ou de projecto.

Estes resultados são uma boa opção para caracterizar um estado estacionário do processo. Também é possível tirar conclusões sobre o método de cálculo de alguns parâmetros do processo. No entanto, o objectivo da auditoria é identificar anomalias, pelo que há certos aspectos que podem não ser representativos do processo no presente, ou em todas as situações.

A auditoria apresenta outros dados, para além dos analisados neste subtema, que podem ser relevantes para a caracterização do processo: a temperatura dos diversos caudais de gás de entrada no sistema; o caudal, temperatura e composição dos gases e a percentagem de descarbonatação da farinha, em cada estágio da torre de ciclones; temperatura de entrada da farinha ao forno; temperatura de saída do clínquer; parcelas de perdas de calor por radiação e convecção. É conveniente avaliar o método de cálculo utilizado para obter estes valores e avaliar a coerência entre eles antes de se considerar a sua utilização.

PRODUÇÃO

Durante a auditoria analisada foi produzido clínquer do tipo II, cuja composição em fases se apresenta na Tabela 4-2, com a alimentação de uma farinha de composições apresentadas na Tabela 4-3.

Tabela 4-2 – Composição em fases do clínquer produzido na Auditoria ao forno 7 do CPA

Fases Clínquer	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A cub.	C ₃ A ort.	C ₄ AF	CaO livre
% mássica	74,6	5,8	4,9	0,7	11,3	1,7

Tabela 4-3 – Composição da farinha alimentada para produção de clínquer produzido na Auditoria ao forno 7 do CPA

Farinha	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	PF	Mn ₂ O ₃	P ₂ O ₅	TiO ₂	SrO	Cl ⁻	Fl ⁻	K ₂ O	Na ₂ O
%	12,77	3,67	2,1	43,34	1,06	0,33	35,47	0,08	0,04	0,18	0,05	0,025	0,028	0,69	0,03

A produção de clínquer nominal é 137 t/h. Na auditoria a produção de clínquer foi obtida por pesagem do produto e obteve-se o valor de 117 t/h, o que constitui uma redução de 14%. Este valor de produção foi considerado normal para a elevada taxa de coprocessamento realizado neste período. Esta conclusão mostra que a utilização de combustíveis alternativos causa, de facto, alterações ao processo, que é necessário identificar se se pretendem sugerir estratégias de aumento da utilização destes combustíveis.

ALIMENTAÇÃO AO FORNO E POEIRAS

A alimentação ao forno doseada foi de 205 t/h. A determinação do erro do doseador é feita no relatório da auditoria por comparação deste valor com o obtido pelo factor farinha clínquer e a produção de clínquer, obtendo-se o valor de 0,3%. Essa não é uma abordagem razoável, uma vez que o factor em si também tem um erro associado. Assim, irá considerar-se como real o valor medido pelo doseador.

A quantidade de poeiras foi determinada por pesagem, num período externo à auditoria a operar em condições semelhantes, mas sem moagem de cru. O valor obtido, %P, corresponde a 14% da alimentação de farinha ao forno debitada. Este é um valor elevado que indica uma baixa eficiência de despoeiramento dos hurriclones – 85,9%, quando os valores de referência são de 92-95%. Uma das razões possíveis é um caudal elevado de gás na torre de ciclones.

COMBUSTÍVEIS E CONSUMO TÉRMICO

Na auditoria o consumo térmico (CT) é quantificado por duas vias: pelas quantidades debitadas pelos doseadores e PCI de cada combustível, em base seca, com o qual se obtém o valor de 881,8 kcal/kg_{ck}) [método PCIs]; e por um balanço térmico ao sistema, que contabiliza entradas e saídas

de calores sensíveis, reacções e perdas de calor, obtendo-se o valor de 820,3 kcal/kg_{ck} [método BE]. A diferença entre os dois valores, de 7%, é justificada na auditoria com o erro dos doseadores de combustíveis. Apesar de a auditoria apresentar valores de erros medidos de cada doseador (%*Erro*), apresentados na Tabela 4-4, não os utiliza na determinação do consumo térmico. Assim, adopta como efectivo o valor de consumo térmico obtido pelo balanço entálpico.

O balanço entálpico apresentado no relatório da auditoria utiliza valores medidos de temperaturas, caudais de farinha, combustíveis e ar insuflado, valores dos boletins de análises para humidades e PCIs, calores específicos para cada material (de fonte não identificada, mas provavelmente bibliográfica), calores de reacção de clinquerização e combustão incompleta, e valores de perdas de calor semi-empíricas, entre outros. Todos estes valores têm um erro associado, ou de medição, ou por serem semi-empíricos e valores bibliográficos. Não é razoável adoptar este método como meio de obter o valor exacto do consumo térmico do forno, e atribuir todos os erros envolvidos nessa estimativa apenas ao erro do doseador de combustível.

Outro problema existente em comparar os resultados pelos dois métodos é que os dois valores são referentes a consumos térmicos diferentes. O método do PCI seco calcula todo o potencial térmico introduzido no sistema, quer tenha sido utilizado nas reacções do processo em si, quer tenha sido para evaporar a humidade introduzida com o combustível. Parte desse potencial térmico pode nem ter ficado disponível ao processo por se dar combustão incompleta. No caso do método do balanço entálpico, o calor da humidade e da combustão incompleta são contabilizados como saídas de calor, e, portanto, o resultado representa um consumo térmico inerente do processo, independente da eficiência da combustão e sem a carga térmica acrescida devido ao estado de humidade dos combustíveis. Pelas razões apresentadas, os dois valores de consumo térmico não devem ser comparados, e o conceito de consumo da segunda abordagem é o que se conclui ser o característico do sistema de produção de clínquer.

O método pelo BE leva ainda em conta a combustão do carbono orgânico (C_{org}) proveniente da farinha (8099 kcal/kg_{Corg} [27]), que constitui mais outra fonte de calor para o processo (3,1% face ao total de 820,1 kcal/kg_{ck}). A combustão incompleta, identificada pelo teor de CO à saída da torre, e estimada em 19,23 kcal/kg_{ck} (2,3% de 820,1 kcal/kg_{ck}), pode tanto ser da combustão da farinha como dos combustíveis. Uma vez que não seria possível estimar com rigor estas parcelas, serão desconsideradas nos cálculos que se seguem.

Com base nas considerações anteriores, conclui-se que o pretendido é um valor de consumo térmico, calculado a partir dos caudais de combustível debitados, mas que caracterize a necessidade térmica inerente do processo. Assim, foi calculado um consumo térmico conforme a equação 4-5, com os caudais em base seca de cada combustível $Q_{i,s}$, a humidade (% H_{cr}) e poder calorífico ($PCI_{i,cr}$) dos mesmos, na base 'como recebido', o erro associado a cada doseador de combustível, %*Erro*, e a produção de clínquer, Q_K . Os dados e resultados envolvidos neste cálculo são apresentados na Tabela 4-4. Obteve-se um consumo térmico de 876 kcal/kg_{ck}. Este método de cálculo está coerente com o que

posteriormente se verificou ser utilizado pelos Mapas Estatísticos para determinar o consumo térmico diário (subtema 4.3).

$$CT = \frac{\sum_i Q_{i,s}(1 + \%H_{cr}/100)(1 + \%Erro_i/100) \times PCI_{i,cr}}{Q_K} \quad (4-5)$$

Tabela 4-4 – Dados utilizados para o cálculo do consumo térmico, repartição calorífica e substituição térmica

Local Injeção	Combustível	Débito (seco)	Erro Doseador	Débito Real (húmido)		Consumo térmico	Repartição Calorífica	S.Térmica (base total)	S.Térmica (base local)
		ton/h	%	ton/h	kg/ton _{ck}	kcal/kg	%	%	%
Queimador Principal	Petcoque	2,41	1,05	2,44	20,8	162,3	19	-	
	Farinhas A.	1,95	0,16	1,99	16,9	77,8	9		
	CDRs	3,03	0,96	3,79	32,3	120,9	14		
Pré-Calcinador	Petcoque	2,79	-	2,82	24,1	187,6	21		
	RVFVs	3,10	-1,64	3,26	27,8	167,7	19		
	Pneus	2,44	4,29	2,59	22,1	159,5	18		
Total QP						361,0	41	23	55
Total PC						514,8	59	37	64
Total						875,8	100	60	-

Com o método de cálculo descrito pela equação 4-5 é possível definir a repartição e substituição térmica praticados na auditoria (Tabela 4-4). 59% do calor foi fornecido pelo pré-calcinador, 60% do calor total foi fornecido por combustíveis alternativos, sendo que a substituição térmica no pré-calcinador foi de 64%, e no queimador principal 55%.

Pretende-se utilizar o valor do consumo térmico para o cálculo das emissões de CO_2 devidas à queima de diferentes misturas de combustíveis, mas para isso é necessário assumir que o consumo térmico é independente da repartição calorífica, e que o *split* térmico (percentagem do calor total que é produzido no queimador principal e pré-calcinador) é constante. O relatório da auditoria comenta que o valor obtido para o consumo energético (pelo balanço entálpico) é elevado, mas coerente com a taxa de coprocessamento, o que mostra que de facto, utilizar mais combustíveis alternativos vai requerer um maior consumo energético global. Em relação ao *split* térmico, o relatório informa que o valor praticado durante a auditoria é inferior ao ideal: O valor de referência para o *split* térmico é 60%, o obtido pela auditoria foi 55%, mas o obtido pelo método descrito (equação 4-5) foi de 59%. Sobre o teor de O_2 , é referido no relatório que o valor obtido no SPA (saída do pré-aquecedor) de 3,2% é baixo para uma taxa de co-processamento elevada. Estas observações confirmam que os fenómenos identificados no subtema 3.3, “Condições de Combustão”, têm de facto influência no consumo térmico, e que por isso utilizar esse valor obtido na auditoria para misturas de combustíveis diferentes pode não ser uma extrapolação válida.

FACTOR FARINHA/CLÍNQUER

O factor farinha clínquer ($F_{F/K}$) relaciona a farinha *doseada* com o clínquer produzido. Este factor pode ser calculado directamente como a razão entre o valor da farinha doseada ($Q_{F.dos}$) e o valor do clínquer produzido (Q_K), ambos apresentados no documento da auditoria, e o resultado seria um factor $F_{F/K}$ de 1,750. No entanto, os valores de $F_{F/K}$ apresentados na auditoria são obtidos por outros métodos, que são descritos de seguida.

São mencionados na auditoria quatro valores de factor farinha/clínquer diferentes: 1,7524, que é utilizado para concluir sobre o erro do doseador da farinha; 1,7551, que se diz ser calculado pela perda ao fogo; 1,7527, que se diz ser calculado pelos óxidos não voláteis; 1,7539, média dos dois anteriores, e valor utilizado para o balanço entálpico da auditoria. Não são apresentados os métodos de cálculo dos mesmos.

O factor farinha clínquer pode ser calculado por um balanço mássico, recorrendo aos caudais e características dos materiais alimentados. O clínquer produzido (Q_K) é a soma da farinha calcinada efectivamente alimentada e das cinzas que resultam da queima dos combustíveis. A equação 4-6 descreve o cálculo do factor Farinha/Clínquer por este método, em que: $Q_{F.dos}$ representa o caudal de farinha doseada, que é convertida em farinha efectiva pela percentagem de poeiras, %P; %PF é a perda ao fogo da farinha, ou seja, a percentagem mássica que volatiliza; Q_i é o caudal de cada combustível i e %Cz é o teor em cinzas de cada um deles. Para determinar o $F_{F/K}$ pela equação 4-7 utilizaram-se os dados da auditoria: 205,2 t/h de farinha doseada; 14,1% de poeiras; 35,47% de PF da farinha (Tabela C-3); os caudais de combustível definidos na Tabela 4-4 e o teor em cinzas definido na Tabela C-2. O resultado foi 1,7668, o que difere em 0,5% do valor da auditoria (o utilizado para o balanço entálpico).

$$F_{F/K} = \frac{Q_{F.dos}}{Q_K} = \frac{Q_{F.dos}}{Q_{F.dos}(1 - \%P/100)(1 - \%PF/100) + \sum_i Q_i \%Cz_i} \quad (4-8)$$

Como se pode observar pelos diversos valores do factor $F_{F/K}$, tanto apresentados pelo relatório da auditoria quer calculados com base nos dados da mesma, existem muitos métodos diferentes de obter este factor. O método adequado dependerá dos dados disponíveis em cada situação e do objectivo da análise.

Na sequência do cálculo anterior é possível determinar também a quantidade de cinzas que foram incorporadas no clínquer, e para o caso da auditoria foi de 2,3% (percentagem mássica de cinzas no total de clínquer produzido). Este valor é indicativo da influência que as cinzas dos combustíveis terão no ajuste da composição do cru. É dependente, no entanto, do tipo de combustíveis e da percentagem de substituição térmica praticada.

Desta análise é ainda possível concluir que o factor farinha/clínquer não depende apenas das características dos materiais alimentados ao processo, farinha e combustíveis, mas também da eficiência do processo: dos ciclones, que define a quantidade de farinha efectivamente alimentada ao processo; da permuta térmica nos ciclones e no forno, que afectam a descarbonatação da farinha; e do processo de queima, que influencia quantidade de cinzas produzidas.

CAUDAIS E EMISSÕES DE GASES

A auditoria apresenta os caudais volumétricos de ar de entrada e saída do sistema. No entanto, os valores não são coerentes entre si - não fecham os balanços que se consideraram adequados com base no conhecimento do sistema. Alguns dos valores apresentados no documento são teóricos, mas

nem sempre é apresentado o método de cálculo. Segue-se uma análise desses valores, com o objectivo de identificar aqueles que são representativos do sistema.

De acordo com o conhecimento que se tem do funcionamento do arrefecedor de clínquer, espera-se que a soma dos caudais efluentes, o ar terciário, secundário e de excesso, sejam iguais aos caudais que entram, o ar insuflado no arrefecedor e o ar falso (equação 4-9) e que o ar recuperado seja referente ao ar secundário e terciário (equação 4-10). É possível utilizar para este balanço caudais volumétricos normalizados, uma vez que são caudais com a mesma composição (igual densidade). Os resultados são apresentados na Tabela 4-5, e é possível observar que o total das entradas é diferente do das saídas, e o ar recuperado é inferior à soma do ar secundário e terciário. A falta de coerência nos valores pode ser devido a erro de medição do caudal ou da temperatura das correntes em questão.

$$Ar_{insuf} + Ar_{falso} = Ar_{2\acute{a}rio} + Ar_{3\acute{a}rio} + Ar_{Exc} \quad (4-9)$$

$$Ar_{recup} = Ar_{2\acute{a}rio} + Ar_{3\acute{a}rio} \quad (4-10)$$

Tabela 4-5 – Balanço ao ar no arrefecedor de clínquer com valores apresentados no relatório da Auditoria [27]

Entradas	Caudal (Nm ³ /kg _{ck})	Saídas	Caudal (Nm ³ /kg _{ck})	Parcela	Caudal (Nm ³ /kg _{ck})
Insuflado	1,9384	Secundário	0,3595	Ar recuperado	0,7968
Falso	0,1065	Terciário	0,5429		
-	-	Excesso	1,388	-	
Total	2,0449	Total	2,2904		

O efluente gasoso da torre de ciclones (SPA) apresentado no relatório da auditoria é resultado de um cálculo teórico, e o relatório identifica as parcelas envolvidas na sua determinação, que são apresentadas nas Tabelas 4-6 a 4-8, mas não o método de cálculo. A primeira observação a estes valores é que o caudal dos Gases SPA não corresponde à soma das parcelas identificadas como entrada na torre de ciclones. Também, não é levado em conta o caudal de gás proveniente do forno rotativo para os gases SPA, que podia ser estimado com os valores da Tabela 4-5. Quanto aos gases produzidos pela combustão apresentados na Tabela 4-8, estes podem ser calculados com a composição e caudais dos combustíveis, e portanto foi feita uma tentativa de cálculo desses gases, bem como o caudal do O₂ e ar EN necessários, com base nos caudais e nas composições dos combustíveis (Tabela 4-4 e Tabela C-4), mas os valores obtidos apresentaram desvios elevados aos valores da auditoria (por exemplo, 36% de erro para o SO₂ e 99% para a H₂O). Na Tabela 4-7 apresentam-se as emissões de CO₂ determinadas pela auditoria, e uma vez que não é feita referência à percentagem biogénica dos combustíveis, estes valores representam o CO₂ efectivamente emitido.

Apesar destes serem valores importantes para a caracterização do processo, uma vez que não foi possível reproduzir estes cálculos de produção de gases e efluente gasoso da torre de ciclones, não é recomendado que se utilizem estes valores do relatório da auditoria em análises futuras.

Tabela 4-6 – Valores apresentados na Auditoria dos gases na torre de ciclones, entradas e efluente [27]

Caudal (Nm ³ /ton _{ck})	
Entradas	
Ar transporte Combustível QP	0,0475
Ar transporte Combustível PC	0,0208
Ar falso Pré-Aquecedor	0,1189
O ₂ min combustão	0,1895
O ₂ min combustão C _{orgânico}	0,0059
Humidade atmosférica	0,0262
Gases da Combustão	0,9934
Gases da Farinha	0,2925
Saída	
Gases SPA	1,5073

Tabela 4-7 – Emissões de CO₂ determinadas pela Auditoria [27]

	Caudal (kg/kg _{ck})	%
Farinha	0,509	63
Combustão	0,299	37

Tabela 4-8 – Valores apresentados dos gases emitidos pela combustão e pela farinha apresentados na Auditoria [27]

Caudal (Nm ³ /kg _{ck})	
Gases da Combustão	
CO ₂	0,1524
CO	0,0062
SO ₂	0,0018
H ₂ O tot	0,0927
N ₂ (combustível)	0,0023
N ₂ (ar mínimo)	0,7349
O ₂	0,0031
Total	0,9934
Gases da Farinha	
CO ₂ (farinha+poeiras)	0,2591
H ₂ O (cristalização)	0,0306
Humidade	0,0028
Total	0,2925

4.3 Mapas Estatísticos – médias diárias

Os mapas Estatísticos do CPA são documentos onde é feito o registo diário dos consumos de materiais, consumos térmicos e eléctricos de cada equipamento do processo, das produções, vendas e stocks [29]. Foram analisados os Mapas Estatísticos dos meses de Abril a Julho de 2018. Inicialmente foram utilizados para definir a produção dos fornos de clínquer, o seu consumo térmico e perfil de combustíveis utilizados. Posteriormente, estes dados foram utilizados para seleccionar dias específicos para o tratamento de dados da 'Supervisão' (subtema 4.4). Os Mapas Estatísticos são documentos em formato *.pdf*, e para o seu tratamento foi utilizado o programa Docparser [30] que faz a extracção dos dados para um ficheiro de Excel, de modo a possibilitar a sua análise. Em anexo, na Figura C-1 à Figura C-4, é feita a representação gráfica de todos os valores dos mapas estatísticos que serviram de base às considerações que se seguem.

Para a caracterização da produção em cada um dos fornos será calculado um valor médio, mínimo e máximo da produção horária (Ph), do consumo térmico (CT) e da percentagem de substituição térmica (ST), para dias em que tenha existido estabilidade na produção. De modo a excluir os dias em que o forno se encontrou em arranque ou paragem, foram utilizados os dias com no mínimo 21h de produção, uma vez que paragens pequenas não têm necessariamente influência na condução do forno. No caso do forno 7 exclui-se ainda o dia 15 de Maio e de 6 de Junho a 26 de Julho, e no forno 6, os dias 11-13 Junho, por serem adjacentes a grandes paragens, em que se observa um consumo térmico bastante superior à média, indício de que o forno ainda não se encontrava em estado estacionário. Os resultados são apresentados na Tabela 4-9. Para obter uma média mais refinada, fez-se o mesmo tratamento, mas apenas com dados dos dias com 24h de produção.

Tabela 4-9 – Caracterização da produção de Clínquer com base nas médias diárias de dias de produção estável

Filtros		Forno 7			Forno 6		
		Produção (ton/h)	Consumo Térmico (kcal/tonck)	Substituição Térmica (%)	Produção (ton/h)	Consumo Térmico (kcal/tonck)	Substituição Térmica (%)
>=21h	Intervalo	[100 – 117]	[840 – 898]	[18 – 59]	[152 – 175]	[841 – 906]	[2 – 19]
	Média	111	843	41	166	867	9
=24h	Intervalo	[100 – 117]	[840 – 850]	[18 – 59]	[152 – 175]	[841 – 892]	[2 – 19]
	Média	111	841	42	166	865	9

De seguida pretende-se verificar a relação entre estas três variáveis, CT, Ph e ST. Teoricamente, o consumo térmico específico é dependente do tipo de combustíveis utilizados, como referido anteriormente. Também, apesar de ser um consumo específico, é mesmo assim dependente da produção horária de clínquer, uma vez que produzir quantidades maiores ou menores que a óptima implica menor eficiência térmica. Existem ainda referências no documento da auditoria de que aumentar a utilização de combustíveis alternativos diminui a capacidade de produção do forno. Na Figura 4-5 é feita a representação gráfica das combinações destas variáveis, feito com a selecção de dias de 24h de produção do forno 7.

Por comparação do consumo térmico com a produção, no gráfico no topo esquerdo da Figura 4-5 observa-se que a alguns picos de consumo térmico correspondem uma diminuição na produção. No entanto, não existe proporcionalidade entre as duas variáveis, como se pode observar no gráfico do Consumo térmico específico em função da produção de clínquer. Para produções entre 110 e 115 ton/h, o consumo térmico tende a ser constante e mínimo.

De forma semelhante, a alguns dos picos de consumo térmico corresponde um aumento da percentagem de substituição (Figura 4-5), mas para a amostra total de pontos não existe proporcionalidade entre o valor de consumo térmico e a percentagem de substituição. Por exemplo, ao maior valor de consumo térmico, de 850 kcal/ton, corresponde uma percentagem substituição de 50%, que não é muito superior à média, que é 41%. Também existem alguns picos de CT a que correspondem os menores valores de ST. Este caso deve-se provavelmente ao facto de que quando existem perturbações no processo, o que geralmente causa um aumento do consumo térmico, a utilização de combustíveis alternativos é limitada – ou seja, essa relação entre as variáveis existe devido à acção externa do controlo do processo. Da dispersão de pontos do CT em função da ST observa-se que é possível operar o forno em valores mínimos de CT, aproximadamente 840 kcal/kg, para uma gama alargada de ST (20-60%). Assim, conclui-se que, embora teoricamente existam factores da utilização de combustíveis alternativos que afectam o consumo térmico (subtema 3.4, “Condições de Combustão”), nas quantidades em que estes têm sido utilizados, não têm impacto no valor total do consumo térmico específico.

Também não se obteve uma conclusão definitiva com respeito à relação entre a produção de clínquer e a substituição térmica, mas da representação dos valores de Ph em função da ST (Figura 4-5) é possível observar uma tendência de decréscimo da primeira variável face à segunda, embora exista uma grande dispersão entre os valores.

4.4 Registo Supervisão

As variáveis do processo que são medidas em contínuo, entre elas: temperaturas, caudais de sólidos, gases e combustíveis, e a composição dos gases em alguns compostos específicos; são registadas de 10 em 10 s, e ficam armazenadas por 4 meses numa base de designada de 'Supervisão', da qual é possível extrair os valores pretendidos para análise. A interface para aceder à base de dados permite escolher as variáveis e a data e hora de início e fim do período pretendido. Uma vez que não é possível escolher o intervalo de tempo entre valores consecutivos a extrair, o processo de extração é muito demorado. Não sendo viável extrair nem fazer o tratamento destes dados para um período alargado, a abordagem foi identificar dias de interesse com base nos dados dos Mapas Estatísticos [29] e extrair as variáveis da supervisão apenas para esses dias. Foi analisado apenas o forno 7. Os valores das variáveis referentes aos efluentes gasosos são armazenados noutra base de dados, designada de SIAC. Em anexo, nas Tabelas C-5 a C-8, apresentam-se os valores médios e respectivos desvios padrões das variáveis do processo que não são analisadas em detalhe nesta secção.

A referência às correntes segue a designação apresentada na Figura A-2 em anexo. A percentagem de desvio padrão (%Desvio) apresentada para algumas das variáveis analisadas corresponde a $3DP/M$, onde DP é o desvio padrão da amostra de valores, determinado pela função Excel *STDEV.P*, e M é a média. Os limites inferiores e superiores são definidos como $M \pm 3DP$ ou $M \pm 2DP$, consoante o que se mostra ser mais representativo para cada amostra.

SELECÇÃO DA AMOSTRA DE DIAS

Da análise do processo foram identificados alguns factores que poderiam ter influência nas condições operatórias: Queima de diferentes combustíveis, a moagem de cru e a utilização de auxiliares do forno. Assim, foi escolhida uma amostra de dias que inclui uma diversidade desses factores, para a qual foram extraídas e analisadas as variáveis da Supervisão. A lista dos dias escolhidos é apresentada na Tabela D-4, com caracterização proveniente dos Mapas Estatísticos [29].

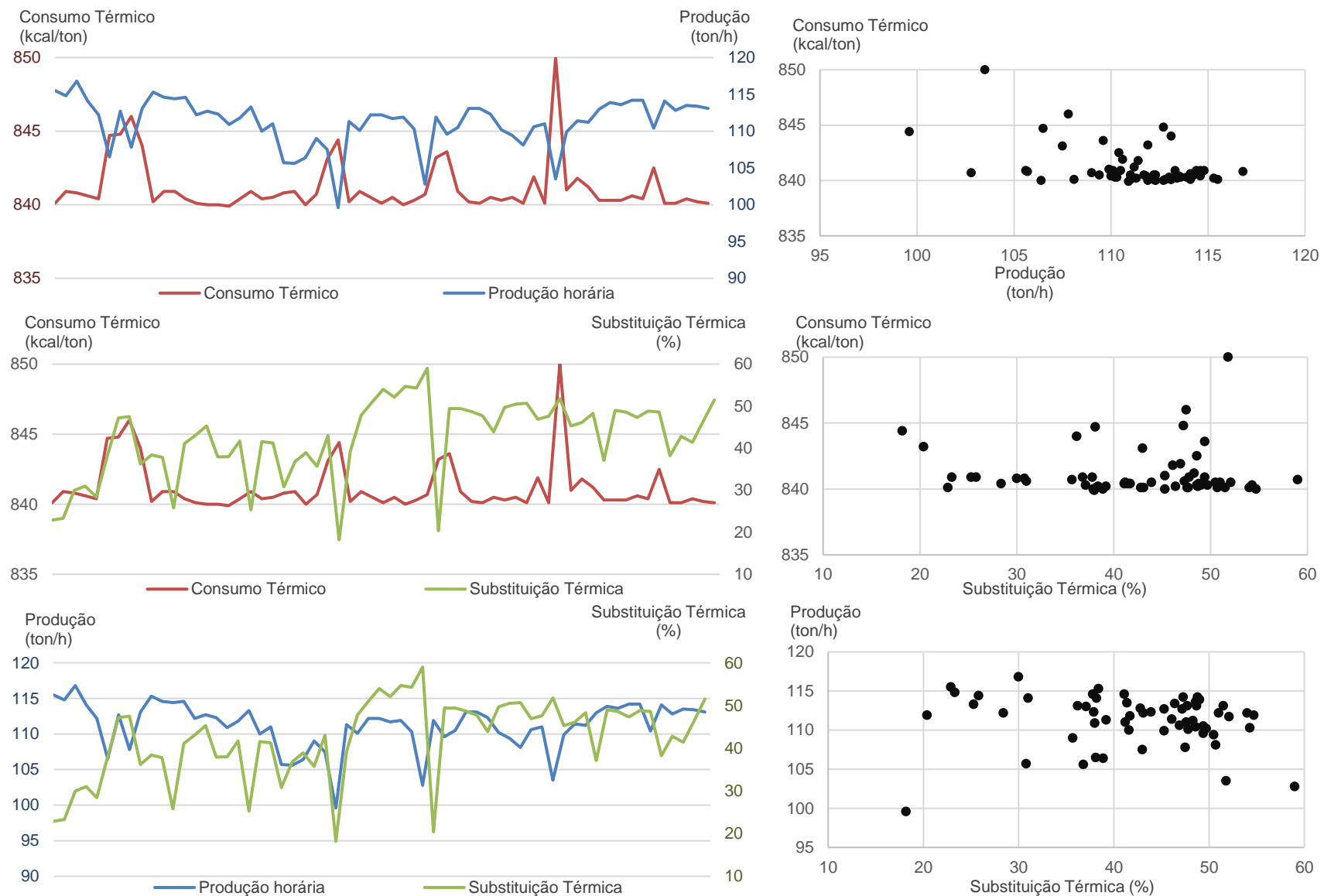


Figura 4-5 – Comparação entre as variáveis Produção de Clínquer, Consumo Térmico específico e Substituição térmica, para o forno 7, com médias diárias dos dados dos Mapas Estatísticos de 2018 [29]

IDENTIFICAÇÃO DE REGIMES

Por observação da temperatura da corrente G29 ao longo dos vários dias sob análise, verifica-se que a temperatura tanto toma valores perto dos 160°C como dos 120°C. Uma vez que a moagem de cru não ocorre em contínuo, representou-se, na Figura 4-9, a temperatura do efluente gasoso em simultâneo com a alimentação ao moinho e verifica-se que o aumento da temperatura ocorre quando a moagem está parada. Assim, a análise da temperatura dos efluentes após a torre de condicionamento, bem como da injeção de água na TCG, deve ser feita para os dois casos distintos, com e sem moagem de cru.

É espectável que a alimentação de farinha ao forno (S10) tenha um efeito imediato na temperatura dos gases que saem da torre de ciclones (G18), e isso é e verificado na Figura 4-10, onde se observa uma simetria horizontal nas oscilações dos dois perfis: quando a alimentação diminui, por exemplo, o gás efluente tem uma temperatura mais elevada. Assim, para eliminar as oscilações na temperatura dos gases na zona de moagem (correntes G18-G29) devido a oscilações na alimentação, serão determinados regimes de alimentação ao forno estável.

ALIMENTAÇÃO DA MOAGEM

Pela Figura 4-9 observa-se que o caudal de alimentação ao moinho toma valores superiores a 400 ton/h. Assim, para se obter uma média do caudal de S5 para quando ocorre moagem, analisaram-se os valores superiores a 400 (aplicação de um filtro $S5 > 400$). A representação desse conjunto de valores filtrados é feita na Figura 4-6. Para o mesmo conjunto, foi calculada a média, desvio padrão (DP), limites inferior e superior ($M \pm 3 \times DP$), que se apresentam na Tabela 4-10 e representam graficamente na Figura 4-6.

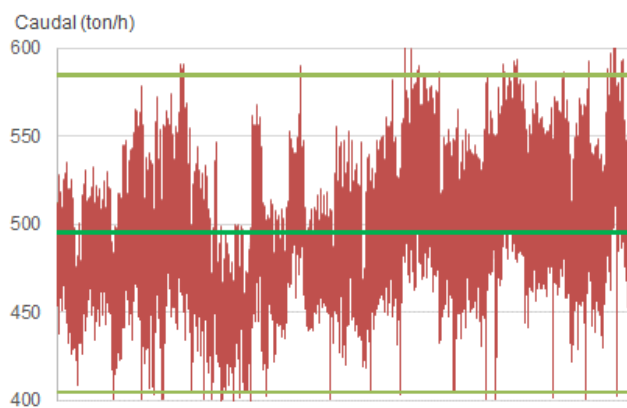


Figura 4-6 – Caudal de alimentação do moinho de cru (S5) da amostra de dias e respectiva média e desvio padrão

Tabela 4-10 – Resultados da análise da alimentação à moagem de cru (S5)

S5 (ton/h)	
Média	495
3xDP	90
Limite Inf.	405
Limite Sup.	585
% Desvio	18

ALIMENTAÇÃO DE FARINHA AO FORNO

Pretende-se caracterizar a alimentação de farinha à torre de ciclones e identificar períodos em que a alimentação é estável, de modo a definir diferentes regimes com os quais se possa fazer a análise dos gases efluentes da torre. Primariamente obteve-se uma média e intervalo de variação dos valores de S10 para toda a amostra de valores, apresentados na coluna 'total' da Tabela 4-11 e Figura 4-7.

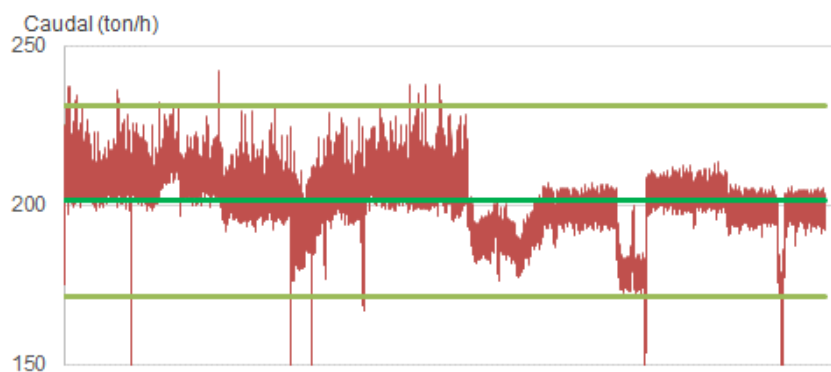


Figura 4-7 – Caudal de alimentação de farinha ao forno (S10) para a amostra total de dias e respectiva média e desvio padrão

Na Figura 4-7 observam-se duas zonas distintas, antes e depois do dia 4 de Maio, que apresentam valores médios e amplitudes de oscilação distintos. Não ocorreram paragens e reparações relevantes nesse período que justifiquem o aumento na precisão das medições. Com base na estabilidade dos valores de S10 foram identificados 3 regimes diferentes de alimentação ao forno, cada um com um valor médio característico: 4 e 14 Abril (Regime 1), 22 Maio (Regime 2) e 29 Maio (Regime 3), representados nas Figuras 4-8 e 4-11. As médias e limites de S10 para cada um dos regimes são apresentados na Tabela 4-11, e verifica-se que se alcançam percentagens de desvio inferiores à da amostra total.

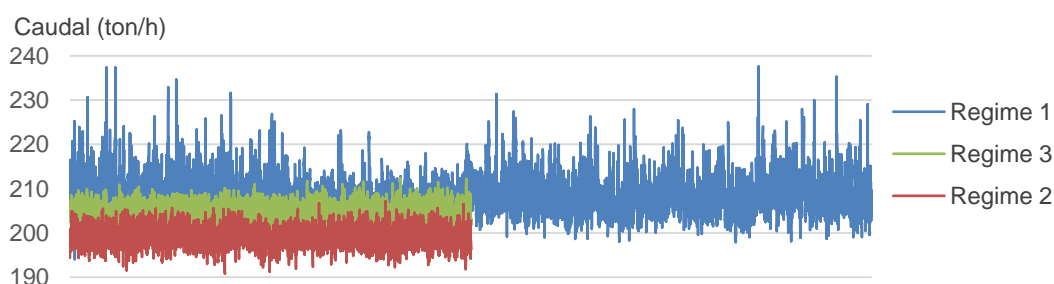


Figura 4-8 – Caudal de alimentação de farinha ao forno (S10) para cada um dos regimes de alimentação distintos

Numa tentativa de identificar a razão da existência de regimes de alimentação diferentes, considerou-se a percentagem de substituição praticada em cada um, e observa-se que a menores caudais de S10 corresponde uma maior taxa de substituição. Isso está coerente com a informação que se obteve do relatório da auditoria, de que o aumento do uso de alternativos diminui a capacidade de produção.

Tabela 4-11 – Resultados da análise da alimentação de farinha ao forno, para o total da amostra e para os três regimes

S10 (ton/h)	Total	Regime 1	Regime 2	Regime 3
Média	201	209	199	205
3xDP	30	12	6	6
Limite Inferior	171	196	193	198
Limite Superior	231	221	206	211
% Desvio	14,9	5,9	3,2	3,1
Substituição Térmica (%)		22,9; 36,2	54,4	47,7

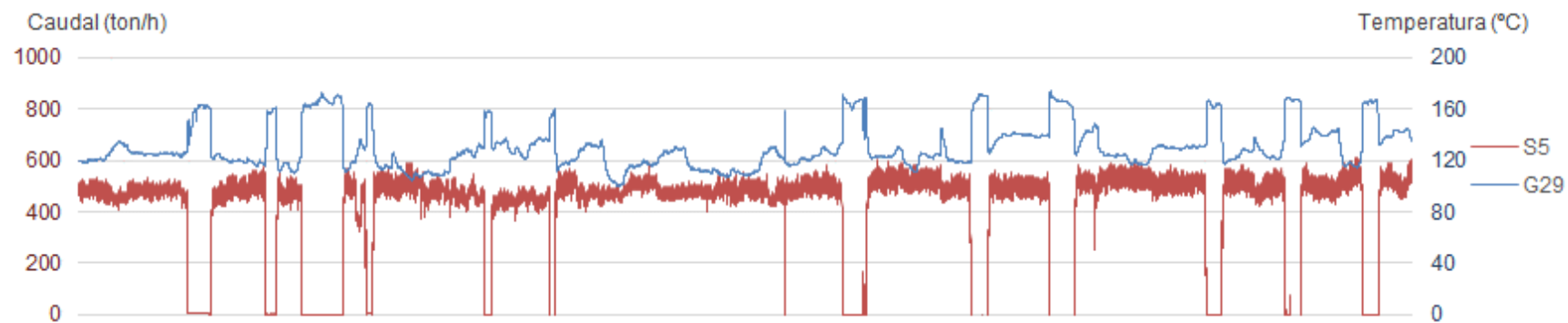


Figura 4-9 – Correlação entre a temperatura do efluente gasoso (G29) e do caudal de alimentação ao moinho de cru (S5)

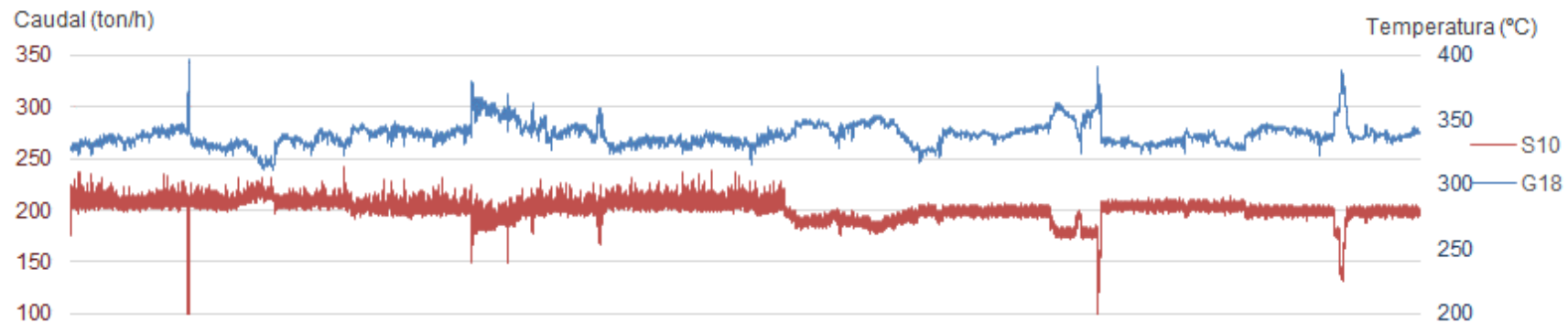


Figura 4-10 – Correlação entre a Temperatura do efluente gasoso da torre de ciclones (G18) e o caudal de alimentação de farinha ao forno (S10)

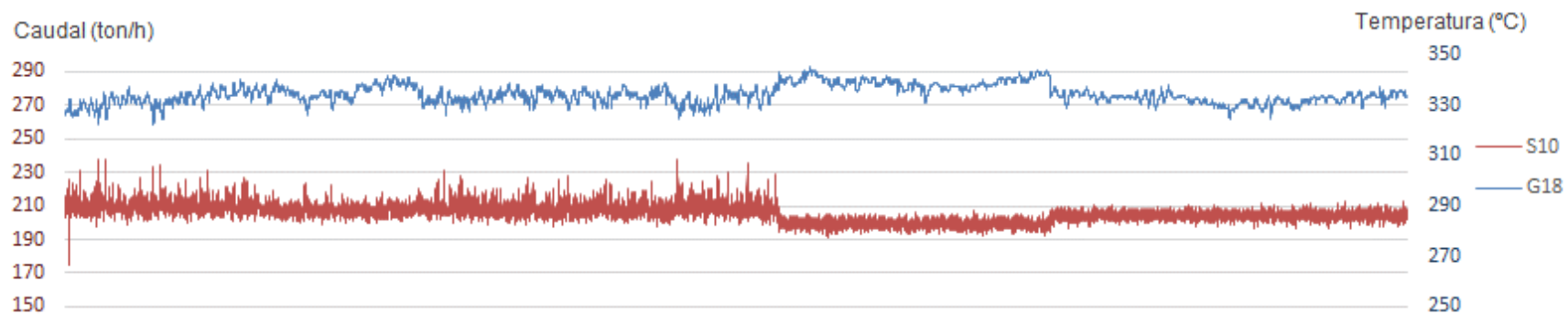


Figura 4-11 – Correlação entre a temperatura de G18 e o caudal S10 para os 3 regimes identificados

GASES EFLUENTES DA TORRE DE CICLONES

Para a temperatura do efluente de gases da torre de ciclones (G18) foi feito o mesmo tratamento que à variável S10, uma média global e uma média para cada um dos regimes. A média global, apresentada na Figura 4-12 está afectada, não só pelas variações de temperatura ao longo da torre de ciclones, mas também pelas oscilações da alimentação de farinha ao forno (S10). Esse factor de variabilidade é eliminado ao considerar a média de cada um dos regimes, apresentados na Figura 4-11. Os resultados apresentam-se na Tabela 4-12, e observa-se que o desvio à média é reduzido ao fazer a análise por regimes de alimentação. Considerando o baixo desvio padrão associado ao valor de G18 para cada regime, e o facto de que as oscilações de menor frequência na variável se devem a erros do medidor, conclui-se que as variações provenientes da torre de ciclones são desprezáveis.

Tabela 4-12 – Resultados da análise do efluente de gás da torre de ciclones, para o total da amostra e para os três regimes

G18 (°C)	Total	Regime 1	Regime 2	Regime 3
Média	339	333	339	332
3xDP	26	9	6	6
Limite Inferior	313	324	333	326
Limite Superior	364	343	345	339
% Desvio	7,6	2,8	1,8	1,9

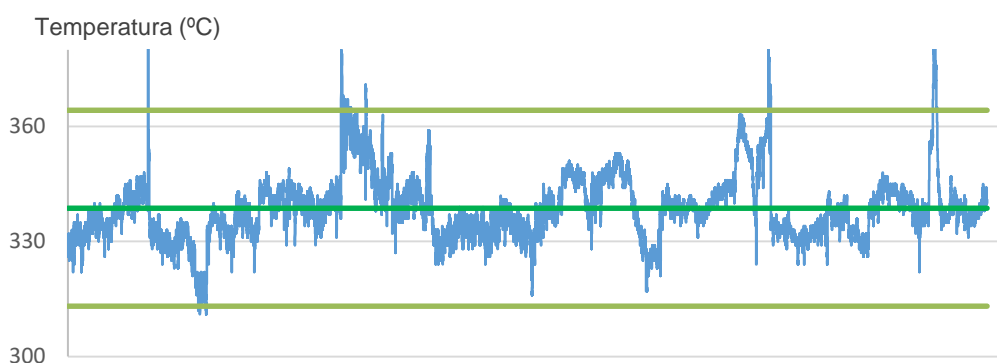


Figura 4-12 – Temperatura da corrente G18 para a amostra total de dias e determinação da média e valores limite

TORRE DE CONDICIONAMENTO DE GASES

O outro factor que vai influenciar a temperatura dos gases no fim da linha é a utilização da torre de condicionamento (corrente A4). Assim, pretende-se identificar os regimes de injeção de água na torre de condicionamento quando esta é utilizada e em que quantidades, distinguindo os casos de com e sem moagem de cru, e em que quantidades.

Na Figura 4-13 representa-se o caudal de água injectado na torre de condicionamento para a amostra total de dias, mas apenas para os períodos em que não ocorre moagem de cru, ou seja, para valores de $S5 \leq 0$. Os valores de A4 também foram limitados entre 10 e 20 porque se observam picos de grande magnitude na alteração de *set-point*, que são erros do sensor. Para os períodos com moagem, quando $S5 > 400$, nem sempre se utiliza água de arrefecimento, como se observa na Figura 4-14 – cerca de 68% do tempo não é injectada água. Para definir essa quantidade, representa-se

também na Figura 4-15 o valor do caudal de A4 quando os valores de $S5 > 400$ e $A4 > 0$, e para eliminar os picos do sensor, utiliza-se o filtro $A4 \leq 10$.

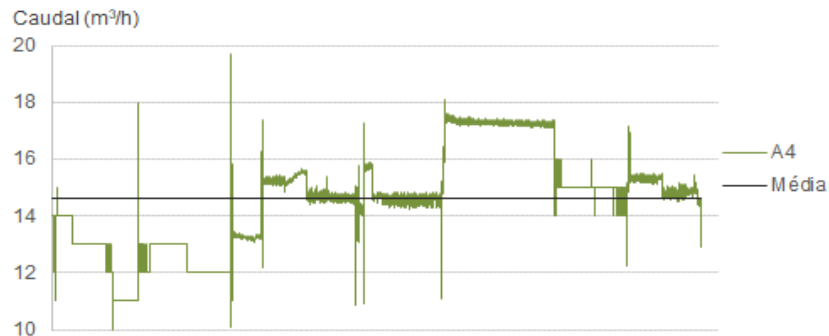


Figura 4-13 – Caudal de água na TCG para os períodos sem moagem de cru, para todos os dias da amostra

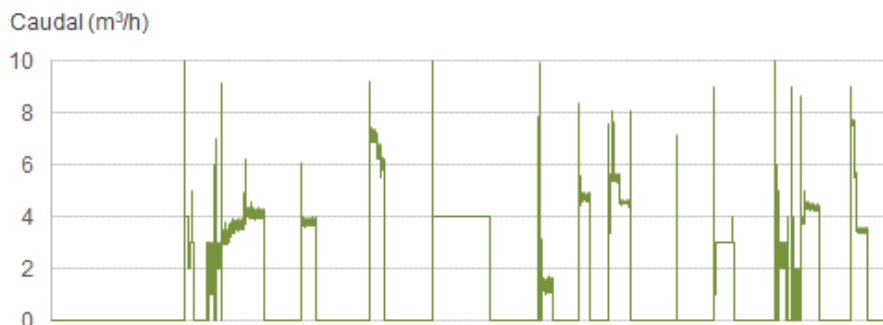


Figura 4-14 – Utilização da TCG para os períodos com moagem de cru, para todos os dias da amostra



Figura 4-15 – Caudal de água (não nulo) na TCG para os períodos com moagem de cru, para todos os dias da amostra

Para a variável A4 não se considera razoável calcular o intervalo de variabilidade como $\pm 3 \times DP$, uma vez que esta varia em degraus. Assim, foi calculado apenas o valor médio, apresentado na Tabela 4-13. Como esperado, o caudal de A4 é maior para o caso em que não ocorre moagem de cru.

Tabela 4-13 – Caudal médio de água utilizada na TCG, para os casos de com e sem moagem de cru

A4 (m ³ /h)	sem moagem de cru	com moagem de cru	com moagem de cru e água
Média	14,6	1,2	3,9

O caudal de água é ajustado manualmente, e portanto é espectável que exista variabilidade devido às estratégias de controlo de cada operador. No entanto, foi investigado se essa estratégia se regia pela temperatura do gás a montante da TCG. Na Figura 4-16 é possível observar que para o caso

sem moagem, o caudal acompanha a temperatura da corrente G18. Para o caso com moagem, representado na Figura 4-17 essa relação já não se observa. O outro factor que se identifica como podendo influenciar o caudal de A4, embora não seja possível de ser quantificado, é a moagem de petcoque, que quando ocorre, uma vez que parte do efluente G18 é para lá direccionado (corrente G31, Tabela C-5 em anexo), menos caudal de água será necessário para arrefecer os gases.

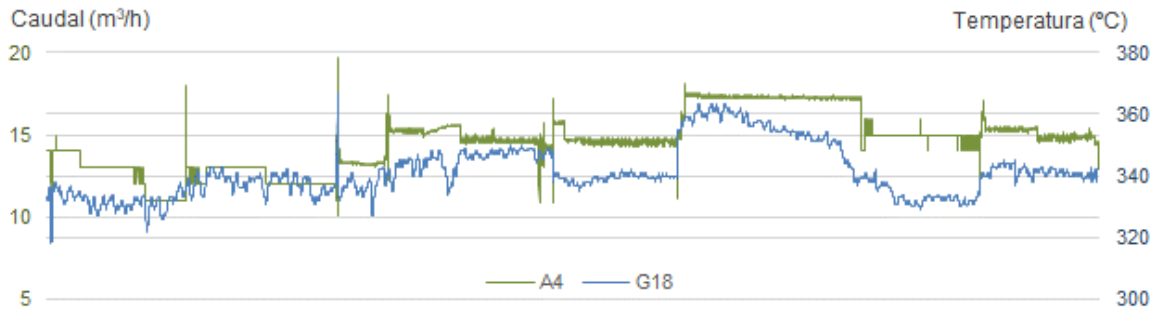


Figura 4-16 – Relação entre o caudal de água A4 com a temperatura do afluente à torre de condicionamento – caso sem moagem de cru

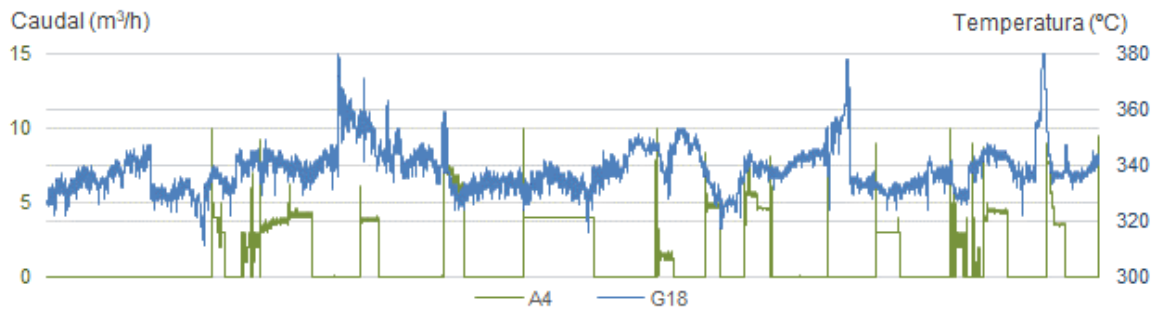


Figura 4-17 – Relação entre o caudal de água A4 com a temperatura do afluente à torre de condicionamento – caso com moagem de cru

AFLUENTE AO FILTRO DE MANGAS

Ao comparar a temperatura das correntes G29 e G27 verificou-se que haviam períodos em que a temperatura da corrente G29 (T_{G29}) era superior à T_{G27} , o que não é possível uma vez que a corrente 29 se encontra a jusante da 27. O tratamento dos dados permitiu aferir que essa situação ocorria quando não existia moagem de cru, o que é possível observar na Figura 4-19. A média de S5 quando $T_{G27} > T_{G29}$ é de 488 ton/h, o que corresponde a um processo de moagem de cru em estado estacionário. Quando a moagem está parada ($S5 \leq 0$), a temperatura de G27 só é superior à de G29 para o momento inicial, descendo de seguida para valores inferiores à de G29. Assim, uma possível explicação é que os sensores utilizados para obter os valores de G27 estejam antes da válvula que bloqueia o acesso à zona de moagem (a localização das válvulas é representada na Figura A-2 em anexo), e portanto quando não se realiza moagem de cru, o gás estagnado no circuito da moagem vai arrefecendo, o que está de acordo com o comportamento decrescente de G27 ao longo do tempo, que se observas na Figura 4-20. Nesse caso, a variável G27 só é representativa da temperatura de entrada no filtro de mangas quando ocorre moagem. Este será o pressuposto considerado no tratamento de dados que se segue, no entanto, a conclusão que se tirou está em conflito com a informação de que os sensores de

temperatura, utilizados para obter os valores de T_{G27} , são os que controlam a temperatura de entrada no filtro de mangas, limitada a 190°C por razões de segurança do equipamento.

A análise da temperatura de G27 foi feita para todos os dias da amostra, e para cada um dos regimes, nos períodos com moagem de cru ($S5 \geq 400$). Na Figura 4-18 é representada a temperatura para o caso total, bem como a média e limites inferior e superior, calculados como $\pm 2 \times DP$ face à média. Na Tabela 4-14 apresentam-se as médias da temperatura de G27 para os regimes identificados previamente. Verifica-se que o desvio padrão no caso de cada um dos regimes não é muito inferior ao do caso total, o que significa que existem outros factores para além da alimentação ao forno com mais impacto nas oscilações da temperatura. Um deles é a quantidade de água utilizada na torre de condicionamento, que como visto anteriormente, é muito variável nos casos com moagem de cru. O outro é o processo de moagem em si, a variabilidade da alimentação ao moinho, a fracção dessa alimentação que é retorno, porque tem uma temperatura superior e está desumidificada, e a recirculação do caudal de gás. O efeito que cada um destes fenómenos tem na temperatura do efluente gasoso poderá ser investigado, caso se torne necessária uma caracterização da temperatura da corrente com mais detalhe.

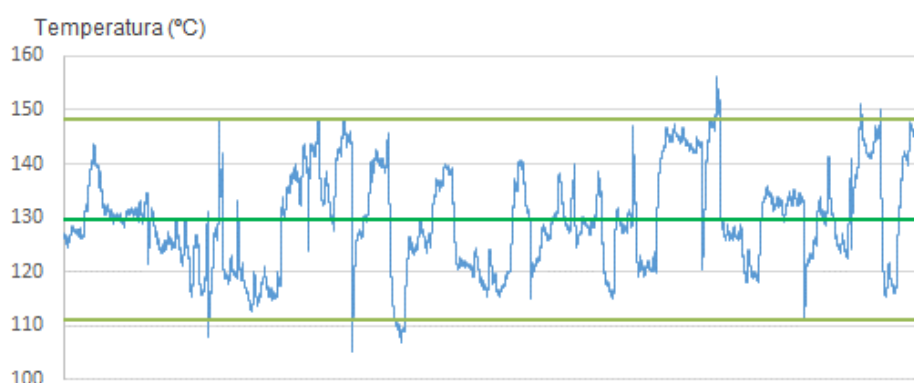


Figura 4-18 – Temperatura da corrente G27, para o caso de ocorrência de moagem de cru

Tabela 4-14 – Temperatura da corrente afluente ao filtro de mangas, para os diferentes casos analisados

	G27 (°C) – Caso com moagem				G20 (°C) – caso s/ moagem	
	Amostra total	Regime 1	Regime 2	Regime 3	Amostra total	Regime 2
Média	130	130	133	127	192	195
3xDP	28	17	33	16	28	11
Limite Inferior	111	-	-	-	-	-
Limite Superior	148	-	-	-	-	-
Desvio (%)	21	17	33	16	15	6

Para caracterizar a temperatura de entrada no filtro de mangas quando não ocorre moagem de cru, utilizou-se a temperatura da corrente G20, que se assume ser medida mais perto da saída da torre de condicionamento do que da entrada do filtro de mangas, e, portanto, terá uma temperatura um pouco superior, mas a variabilidade será a mesma. Os resultados são também apresentados na Tabela 4-14. Dos 3 regimes identificados, apenas o 2 tem um período sem moagem de cru.

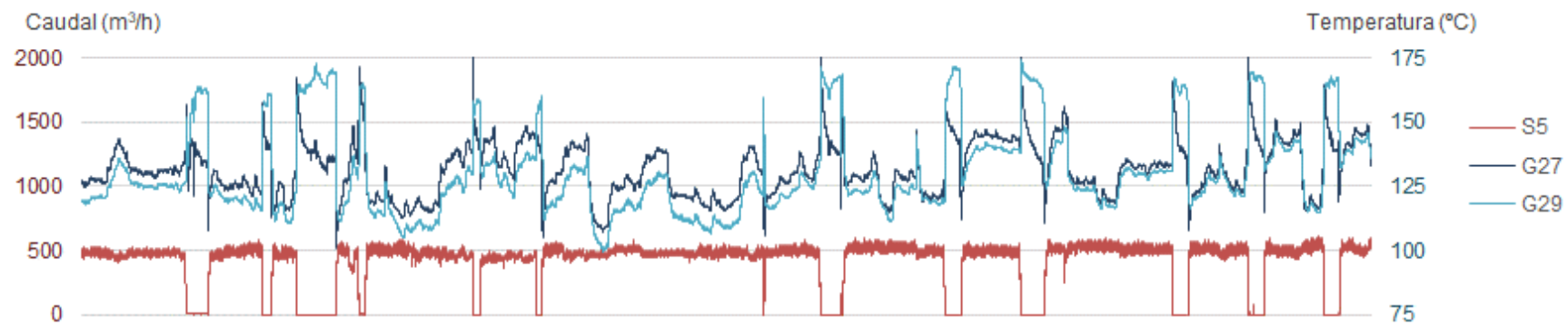


Figura 4-19 – Relação entre a temperatura das correntes G27 e G29, e do caudal de alimentação à moagem de cru, para toda a amostra de dias

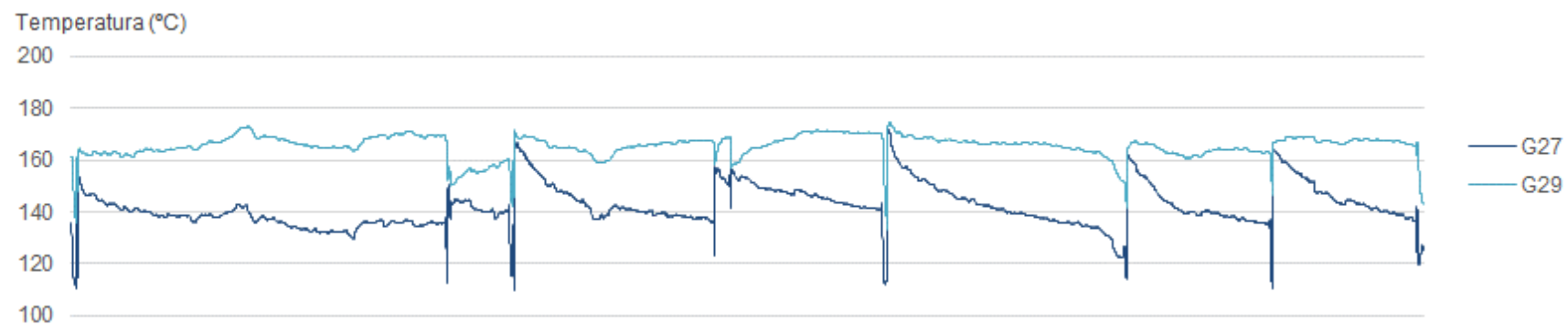


Figura 4-20 – Relação entre a temperatura das correntes G27 e G29 para quando não ocorre moagem de cru, e G29 é superior

EFLUENTE DO FILTRO DE MANGAS

Identificadas as diversas fontes de variação da temperatura deste efluente, é possível determinar o seu valor para cada um dos regimes identificados. Na Tabela 4-15 apresenta-se a média e desvio da temperatura da corrente G29, para a amostra total de valores e para cada regime de alimentação ao forno, no caso de com e sem moagem de cru. Nesta análise, a especificação dos regimes de alimentação não resultou numa redução considerável da variabilidade da temperatura, sendo que no caso da moagem até aumentou, como se pode observar pelos valores da %desvio entre a amostra total e cada um dos regimes. Isso significa que a variabilidade da alimentação ao forno não é a que causa maior impacto na temperatura do efluente, a utilização da torre de condicionamento tem mais influência.

Tabela 4-15 – Temperatura da corrente efluente do filtro de mangas (G29), para os diferentes casos analisados

G29 (°C)	Com moagem			Sem moagem		
	Amostra total	Regime 1	Regime 2	Regime 3	Amostra total	Regime 2
Média	124	122	130	124	165	166
3xDP	28	18	28	15	16	22
Desvio (%)	23	15	22	12	10	13

AR DE EXCESSO

As variáveis da supervisão existentes para o ar de excesso são a temperatura de G7 e G8, antes e depois do permutador de calor, respectivamente, e o caudal e concentração de partículas em G9, a corrente efluente do filtro de mangas.

Existem vários fenómenos a influenciar o caudal e temperatura do ar de excesso no fim da linha. A variação no valor do caudal pode significar uma variação na quantidade de ar, mas também pode ser o efeito da variação de densidade devido a variações na temperatura. Um maior caudal efectivo pode ser devido à introdução de ar no arrefecedor em maior quantidade ou um menor aproveitamento de ar como secundário e terciário. A temperatura do ar de excesso dependerá da eficiência do arrefecedor, que por sua vez depende da quantidade de ar insuflado e gases ventilados como secundário, terciário e de excesso.

O caudal é medido em m³/h, e sendo um caudal efectivo, é afectado pela temperatura da corrente. Uma vez que não existe registo da temperatura de G9, o cálculo do caudal normalizado teria de utilizar a temperatura de G8, o que introduzia um erro sistemático por defeito, porque a temperatura de G9 seria inferior à de G8. Também, a correcção do caudal com valores de temperatura não filtrados (ou seja, que incluem erros do medidor), ia resultar em propagação de erros, e a variabilidade do caudal normalizado ia aumentar (verificou-se um aumento de 25 para 30% no desvio dos valores à média). Assim, considera-se mais adequado a determinação do caudal do ar de excesso com as variáveis do registo SIAC [18] (Tabela C-6).

Os resultados para a análise da temperatura de G7 e G8 apresentam-se na Figura 4-21 e na Tabela 4-16. Verifica-se que existe uma grande variabilidade na temperatura da corrente que sai do

arrefecedor (G7), que não é possível relacionar com nenhum regime do processo, e que portanto se conclui como sendo característica do processo.

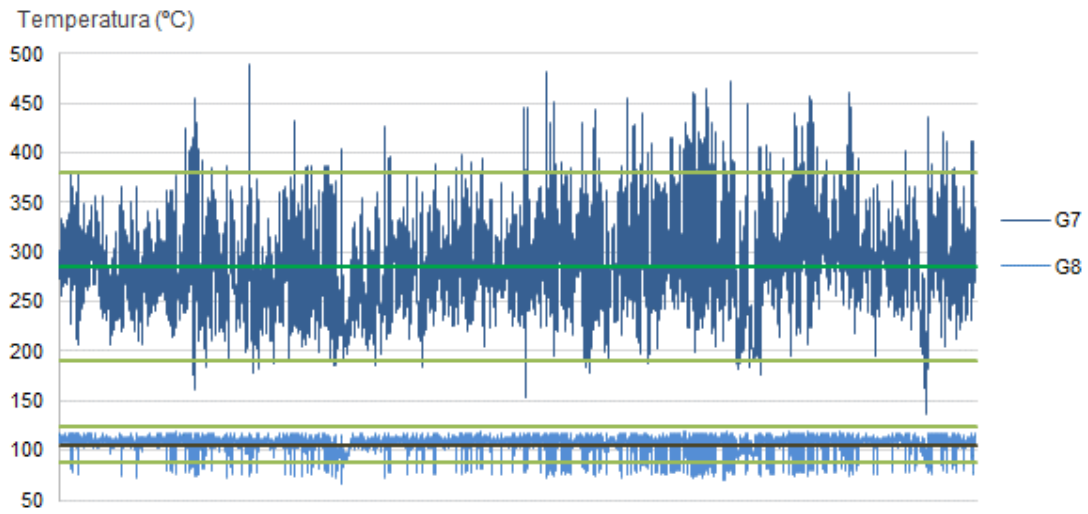


Figura 4-21 – Temperatura do ar de excesso antes e depois do arrefecedor

Tabela 4-16 – Resultados da análise das temperaturas das correntes de ar de excesso G7 e G8

T (°C)	G7	G8
Média	285	105
Limite Superior	380	123
Limite Inferior	190	87
3DP	142	27
Desvio (%)	50	26

4.5 Mapas estatísticos – média anual

Para definir os consumos de matérias primas, combustíveis e energia elétrica, produções e vendas, é representativo utilizar uma média anual. De seguida são apresentados esses dados, obtidos dos valores acumulados anuais do mapa estatístico de 31.12.2017, e o seu respectivo tratamento [13].

CARACTERIZAÇÃO DA PRODUÇÃO

Na Figura 4-22 e Figura 4-23 (e na Tabela C-9 em anexo) apresentam-se os valores das produções e vendas de cada producto final do CPA, independentes do equipamento em que são produzidos. É de referir que a diferença entre as produções e as vendas não traduz o que fica em stock no caso do clínquer, porque embora seja um producto final, também é um producto intermédio. O total da produção inclui o clínquer que é incorporado nos cimentos.

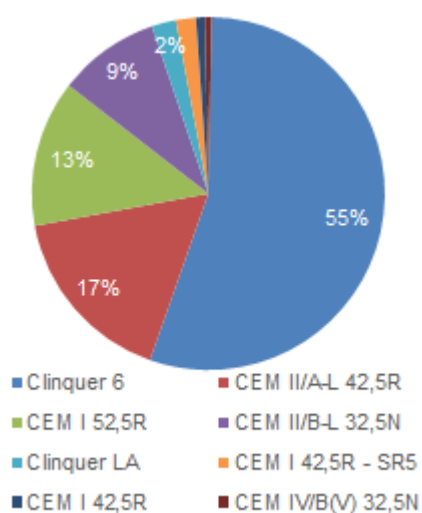


Figura 4-22 – Distribuição da produção no CPA no ano 2017 (%mássica)

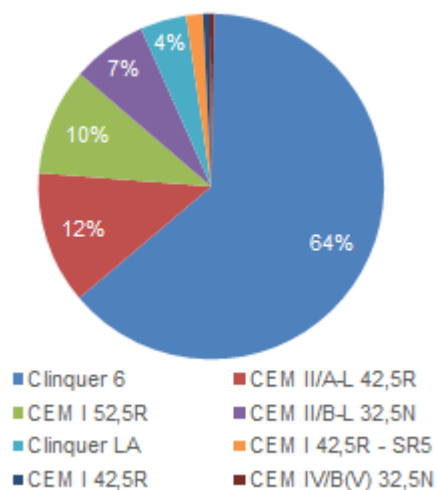


Figura 4-23 – Distribuição das vendas no CPA no ano 2017 (%mássica)

Como descrito anteriormente (capítulo 2), a composição dos cimentos é regulamentada pela norma NP EN 197 [21]. Apesar desta permitir uma gama para a composição de cada tipo de cimento, cada centro de produção tem um alvo específico, consoante a qualidade do clínquer produzido e a granulometria com que o cimento é moido. Devido à variabilidade do clínquer produzido, dos materiais utilizados e também dos diferentes moinhos, com diferentes eficiências, esses alvos variam. A utilização de médias anuais pretende caracterizar o producto de forma independente a esses factores. Na Figura 4-24 é apresentada a composição de cada cimento nos componentes principais, Clínquer, Filler, Gesso e Cinzas Volantes, numa base total. Os valores são apresentados na Tabela C-10, também numa base sem cinzas, de modo a ser comparável com as gamas da norma [21].

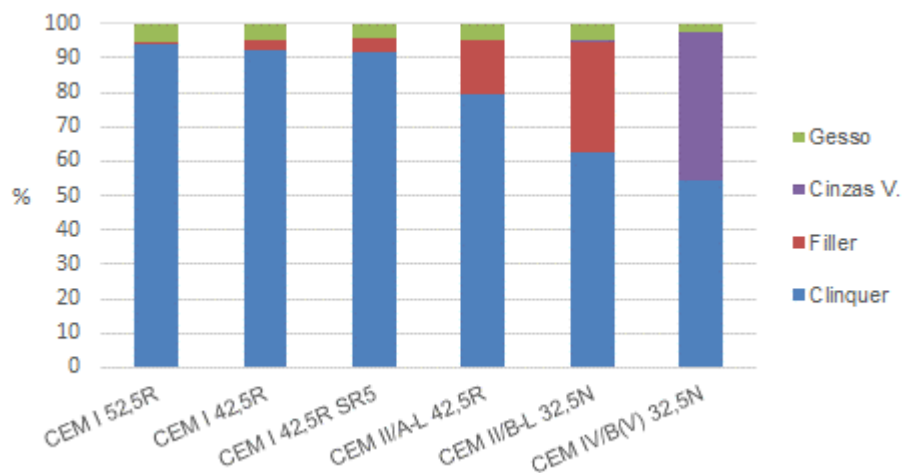


Figura 4-24 – Composição em matérias primas dos cimentos produzidos no CPA

A composição da mistura produzida na pedreira, nas matérias primas principais, que são o calcário extraído da pedreira (pisos), o calcário adquirido por compra (Calcário rico e Hidróxido de Cálcio), diversos materiais que visam corrigir o teor em ferro (corretores de Ferro) e outros resíduos, pode ser observada na Figura 4-25 para a mistura a alimentar ao Forno 7. Na Tabela C-11 em anexo apresenta-se os valores de consumo das matérias-primas discriminadas, para a mistura do forno 7 e 6, e para o clínquer de baixo álcalis. É de notar, no entanto, que de um modo geral não é feita uma mistura de vários pisos, eles são explorados à vez.

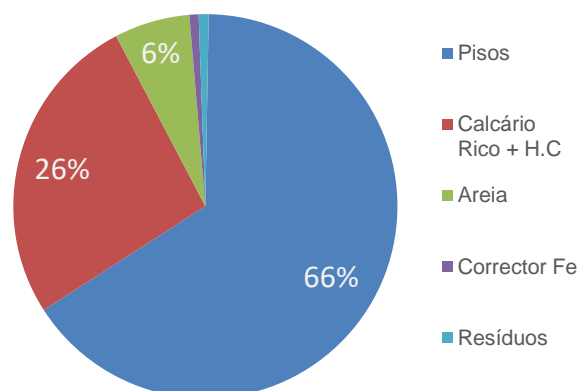


Figura 4-25 – Proporção de matérias-primas utilizadas na pedreira do CPA para produção da 'mistura'

CONSUMO TÉRMICO

O consumo térmico e a repartição térmica de cada forno podem ser determinados por meio dos consumos de combustíveis e da média anual dos PCI de cada um. Nos mapas estatísticos, tanto os caudais como os PCI são numa base 'como utilizado', ou seja, com humidade. Estes valores são apresentados na Tabela C-12. A Figura 4-26 e a Figura 4-27 apresentam a repartição térmica de cada um dos fornos para cada combustível. É de notar que essa repartição não é representativa de um momento específico de produção, uma vez que não se utilizam todos os combustíveis em simultâneo. Por exemplo, sabe-se que a biomassa e as farinhas animais são armazenadas no mesmo silo, e que, portanto, são utilizadas à vez.

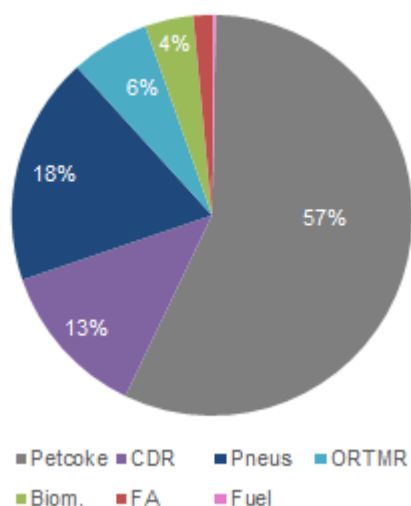


Figura 4-26 – Consumo de combustíveis no Forno 7 do CPA em 2017

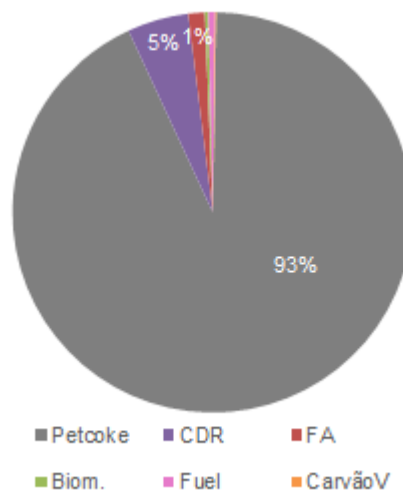


Figura 4-27 – Consumo de combustíveis do Forno 6 do CPA em 2017

Com os valores da Tabela C-12 possível calcular a percentagem de substituição e o consumo térmico de cada forno, que se apresentam na Tabela 4-17. Novamente, o facto de ser uma média anual faz com que não sejam valores representativos de um período de produção. No caso do consumo térmico, a média anual deverá ser superior ao do processo em estado estacionário, porque inclui dias de paragens e arranques, fases em que o consumo térmico específico é superior. No caso da percentagem de substituição, pela mesma razão, a média anual deve apresentar um valor inferior ao habitual, pois em fases de instabilidade reduz-se a quantidade de alternativos utilizados.

Tabela 4-17 – Valores médios de 2017 para o consumo térmico e substituição térmica

	Substituição (%)		Consumo Térmico (kcal/kg _{ck})
	Mássica	Térmica	
Forno 7	51	43	849
Forno 6	11	7	860

CONSUMO ELÉCTRICO

Os mapas estatísticos apresentam o consumo eléctrico específico de cada etapa da produção: da britagem, ad moagem de cru, petcoque e cimento, e da etapa da cozedura de clínquer. Esses valores são apresentados na Figura 4-28 e na Tabela C-13. No caso do cimento, o mesmo tipo é produzido em moinhos diferentes, cada um com uma eficiência eléctrica diferente, mas pretende-se o consumo característico do producto, e não associado ao equipamento, portanto foi utilizada a média do consumo eléctrico para cada moinho, ponderada com a produção em cada um.

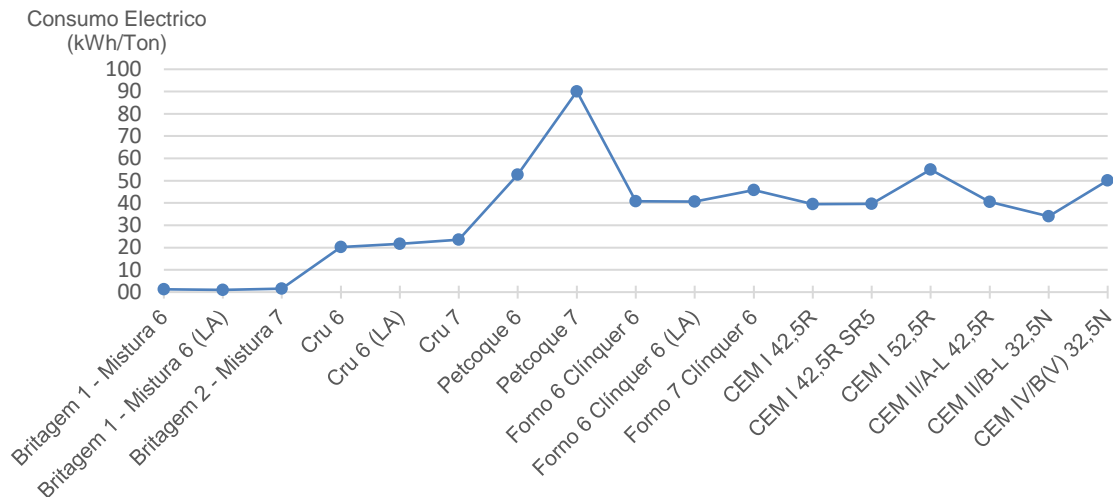


Figura 4-28 – Consumos eléctricos específicos, médios de 2017, dos productos intermédios e finais do CPA

Pretende-se calcular o consumo eléctrico específico por producto final (clínquer e cimentos), e a contribuição em percentagem de cada etapa do processo para o valor total. Para tal é necessário considerar as proporções entre os productos intermédios: quanta mistura da pedreira, de cada uma das pré-homos, é utilizada para produzir farinha de cru; quanto petcoque é utilizado na produção de clínquer; quanta farinha é utilizada na produção de clínquer; qual a proporção entre o clínquer produzido no forno 6 e no 7; e quanto clínquer é incorporado em cada cimento. Estes factores são calculados com os consumos totais de 2017 (Tabela C-14 e Tabela C-15), e os resultados são apresentados na Tabela C-16

Teoricamente, a proporção entre a mistura britada e a farinha de cru (f_1 e f_2 da Tabela C-16) seria igual a 1, uma vez que a mistura é preparada na pedreira de modo a ter a composição pretendida. Mas por vezes são necessários ajustes, e nesses casos é alimentado também calcário rico e areia ao moinho de cru. Estes materiais vêm da pedreira, mas não são britados. Um outro aspecto a ter em consideração é a humidade existente nas matérias-primas que vêm da pedreira, que está incluída na pesagem da mesma, mas que não existe na farinha de cru por a moagem ser feita com gases quentes que promovem a sua secagem. Assim, esses factores de proporcionalidade (f_1 e f_2) são calculados com a quantidade de mistura da pré-homogeneização, e não a soma das entradas no moinho, com o total de cru produzido numa base seca.

O clínquer produzido, para fins estatísticos no CPA, é calculado pelo factor Farinha/Clínquer, determinado em auditoria no mínimo uma vez por ano (f_3). Este factor correlaciona a farinha alimentada com o clínquer, e através dos consumos e produções totais de 2017 é possível calcular o factor médio utilizado nesse ano. No entanto, para o cálculo do consumo eléctrico, pretende-se um factor que relacione a farinha consumida (ou efectiva) com o clínquer produzido (f_4). Esse factor é calculado descontando a %Poeiras de cada forno, também constante dos mapas estatísticos, à farinha doseada. É de notar que houve alteração no valor de %Poeiras utilizado nas estatísticas ao longo do ano, o que é coerente com o facto de a quantidade de poeiras estar dependente do modo de operação do forno, principalmente dos caudais de gases.

As duas linhas de produção de clínquer, 6 e 7, partilham os mesmos silos de armazenamento, o silo polar e os silos 1 e 2. Não se pretende que exista distinção entre o clínquer produzido em cada um dos fornos (excepto para o clínquer LA) e na produção de cimento observa-se que para cada tipo, o clínquer é proveniente de ambos os silos. Assim, para cada producto final, assume-se que o clínquer é proveniente de ambos os fornos, numa proporção correspondente à produção de cada um (factor f_5), que é aproximadamente 0,5.

Com as considerações e cálculos descritos anteriormente é possível determinar o consumo eléctrico específico de cada producto, clínquer e cimentos, total e parcelar de cada etapa do processo. Os resultados apresentam-se na Figura 4-29 e na Tabela C-17 em anexo.

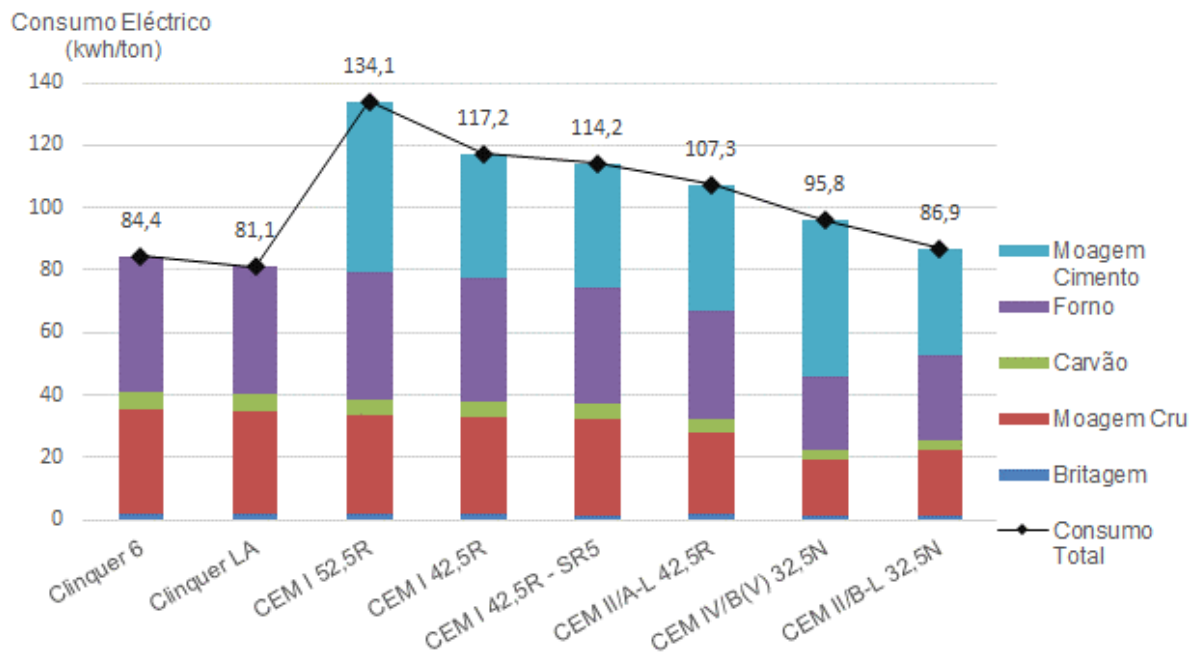


Figura 4-29 – Consumos eléctricos específicos de cada producto final, por etapa do processo

5 Determinação das emissões de CO₂ e desperdícios de calor

5.1 Emissões CO₂

Pretende-se calcular as emissões de CO₂ associadas aos productos finais do CPA, tanto directas como indirectas.

Como visto anteriormente, cada combustível tem um factor de emissão de CO₂ por energia fornecida diferente (Figura 4-3), e a mistura de combustíveis utilizada varia muito (Figuras C-4 e C-5). Não sendo possível identificar casos típicos de consumo de combustível, a abordagem para a determinação das emissões de CO₂ resultantes da combustão consistiu na determinação dessas emissões, pela equação 5-1, para diversos dias de produção estável, e fazer uso do valor médio. Os consumos de combustíveis (Q_i) e produção de clínquer (Q_K) diários foram obtidos pelos Mapas Estatísticos [29], e foram escolhidos para análise dias com 23 ou 24h de produção de modo a garantir estabilidade, o que resultou numa amostra de 46 e 67 dias, para o forno 6 e 7, respectivamente. Os factores de emissão de CO₂ de cada combustível (FE_i) utilizados são os apresentados na Tabela D-2, factores de emissão mássicos em base húmida, uma vez que os caudais utilizados são também mássicos e incluem a humidade. Os resultados são apresentados nas Figuras 5-1 e 5-2, para o forno 7 e 6 respectivamente, onde é possível observar a variação das emissões diárias, efectivas e contabilizadas. É possível observar a variação das emissões de CO₂ para cada um dos fornos, na Figura 5-1 e Figura 5-2. Os resultados médios mínimos e máximos são apresentados na Tabela 5-1, e à semelhança do realizado no capítulo 4, a %Desvio é obtida por $3 \times \text{DesvioPadrão} / \text{Média}$.

$$CO_{2\text{Combustão}} = \frac{\sum_i FE_i \times Q_i}{Q_k} \quad (5-1)$$

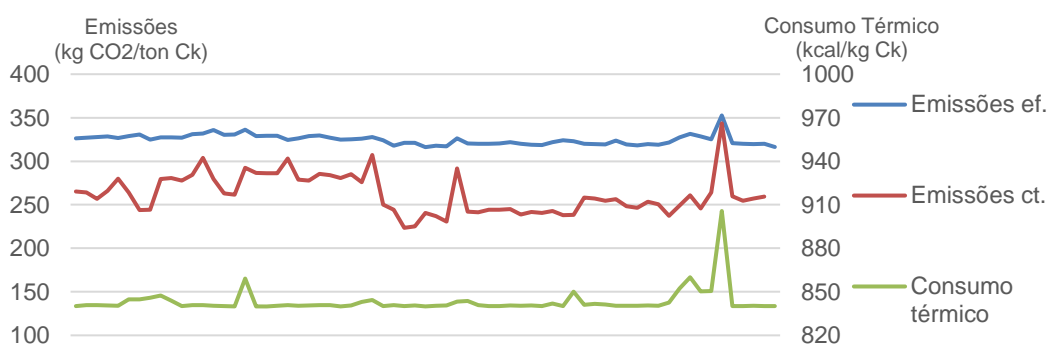


Figura 5-1 – Emissões de CO₂ do Forno 7 para cada dia de produção de Abril a Julho

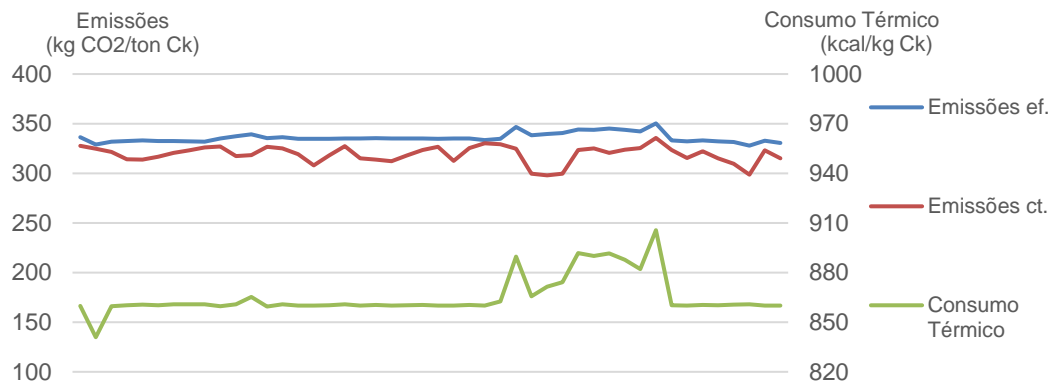


Figura 5-2 – Emissões de CO₂ do Forno 6 para cada dia de produção de Abril a Julho

Tabela 5-1 – Resultados do estudo das emissões de CO₂ para os casos diários apresentados nos Mapas Estatísticos

	Forno 7				Forno 6			
	Emissão de CO ₂		Redução das emissões	ST	Emissão de CO ₂		Redução das emissões	ST
	efectivo	contabilizado			efectivo	contabilizado		
	kgCO ₂ /ton _{ck}		%	%	kgCO ₂ /ton _{ck}		%	%
Máximo	353	344	30	59	350	336	12	19
Média	325	262	19	42	336	319	5	9
Mínimo	316	224	3	3	328	298	1	2
%Desvio	5	26	90	70	4	8	156	149

Pelos resultados apresentados na Tabela 5-1 observa-se que mesmo com a queima de misturas diferentes de combustíveis e uma gama alargada de substituição térmica (ST), a média do CO₂ efectivo tem apenas um desvio de aproximadamente 5%. Isso significa que a concentração do CO₂ na corrente do efluente gasoso não vai variar consideravelmente com a variação da mistura de combustíveis, desde que a isso não esteja associada uma variação considerável no caudal do ar de combustão. Quanto ao CO₂ contabilizado, este apresenta uma maior variabilidade, de 26% no caso do forno 7, o que é justificado pelas diferenças nas percentagens de carbono biogénico de cada combustível alternativo, entre 20% a 100% (Tabela 4-1). As médias de emissão de CO₂ (kgCO₂/ton_{ck}) contabilizado, para o forno 6 e 7 vão ser utilizadas para caracterizar as emissões dos productos finais, sabendo-se, no entanto, que estas variam consoante o tipo de substituição térmica utilizada.

A amostra de dados diários de 3 meses não inclui todos os casos possíveis de utilização de combustíveis alternativos, tanto no tipo de combustíveis como na quantidade utilizada, e portanto seria de interesse estender esta análise a um período mais prolongado.

As emissões de CO₂ devidas à calcinação da farinha foi calculado de acordo com a equação 5-2, onde $FE_{farinha}$ é o factor de emissão de CO₂ da mistura de materiais alimentada ao processo, $f_{F/K}$ é o factor farinha clínquer, ou seja, a proporção mássica entre a farinha alimentada ao processo e o clínquer produzido, e %P é a percentagem de poeiras, que deve ser descontada à alimentação de farinha. Os valores utilizados para este cálculo são apresentados na Tabela 5-2. O factor de emissão da farinha foi obtido nos relatórios das auditorias aos fornos [27] [31] e a percentagem de poeiras e o

factor farinha/clínquer foram os utilizados nos Mapas Estatísticos de 2018 [29], medidos nas instalações do CPA.

$$CO_{2\text{Calcinação}} = FE_{\text{farinha}} \times f_{F/K} (1 - \%P/100) \quad (5-2)$$

Tabela 5-2 – Tabela com valores para o cálculo do factor de emissão de CO₂ pela farinha

	Forno 7	Forno 6
CO ₂ Farinha (%)	33,77	33,79
Poeiras (%)	14,2	11,7
Farinha Doseada/Clínquer	1,75	1,72
Farinha Consumida/Clínquer	1,50	1,51
CO ₂ calcinação/Clínquer	0,508	0,512

A proporção entre as duas fontes de emissões directas de CO₂ é representada graficamente na Figura 5-3, com o CO₂ efectivo (a) e contabilizado (b). É possível observar que a proporção típica associada às emissões na produção de clínquer, de 62%-38% [15] tende a alterar para valores menores de percentagem de emissão devido à combustão devido à utilização de combustíveis alternativos com elevada percentagem de carbono biogénico.

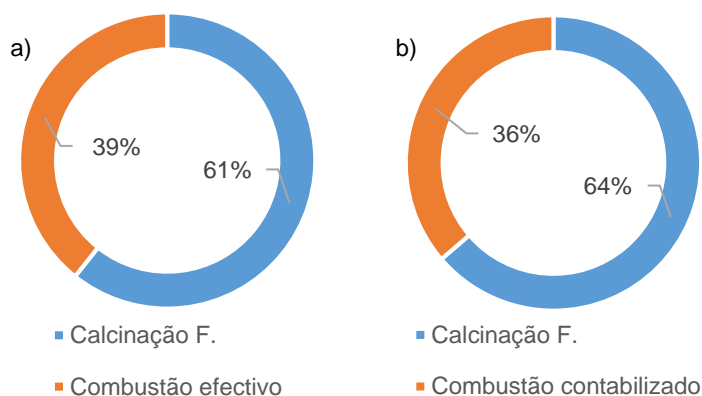


Figura 5-3 – Proporção entre a emissão de CO₂ da combustão e da calcinação, para CO₂ efectivo (a) e contabilizado (b)

Para o cálculo das emissões associadas ao consumo de energia eléctrica foi necessário assumir um factor de emissão por potência eléctrica, e foram utilizados os valores de consumo eléctrico específico de cada producto, determinados no subtema 4.5 e apresentados na Tabela D-5. A referência oficial que é utilizada para fins de estimativa de CO₂ é o factor que consta do despacho nº17313/2008 [32], de 0,47 kgCO₂e/kWh, mas este data de 2008, e desde então progresso tem sido feito quanto à utilização de combustíveis alternativos e eficiência energética nas centrais eléctricas, pelo que é espectável que os factores de emissões recentes sejam inferiores. O *website* da edp (Energias de Portugal) apresenta um factor de 0,18785 kgCO₂/kWh [33], mas refere ser para consumidores particulares.

A Tabela 5-3 apresenta os resultados da quantificação das emissões de CO₂ das três fontes identificadas. Para converter as emissões directas de uma base de clínquer para cimento foram utilizados os teores em clínquer de cada um, apresentados na Tabela C-10. Para as emissões do

consumo eléctrico utilizou-se o factor 0,47 kgCO₂e/kWh. Os valores da Tabela 5-3 são representados graficamente na Figura 5-4 onde é possível observar que o determinante no valor da emissão de CO₂ específica é a quantidade de clínquer incorporado no producto, o que é espectável, uma vez que as emissões associadas ao cimento são apenas as da electricidade e constituem uma parcela muito pequena. Sabe-se que as resistências do cimento dependem da quantidade de clínquer, e da granulometria do mesmo. Assim, do ponto de vista das emissões, seria vantajoso a produção de um cimento mais fino e com menos clínquer, dentro das especificações definidas pela norma para cada cimento [21].

Tabela 5-3 – Resultados do cálculo das emissões de CO₂ específicas de cada producto

Tipo de Emissão / Producto		Clínquer	CEM I 52,5R	CEM I 42,5R	CEM II/A-L 42,5R	CEM II/B-L 32,5N	CEM IV/B(V) 32,5N
Emissão CO ₂ Total	kgCO ₂ /ton	840	813	792	684	542	479
CO ₂ directo	Calcinação	%	61	59	59	59	58
	Combustão	%	34	33	34	34	33
CO ₂ electricidade	Clínquer	%	5	5	5	5	4
	Cimento	%	-	3	2	3	3

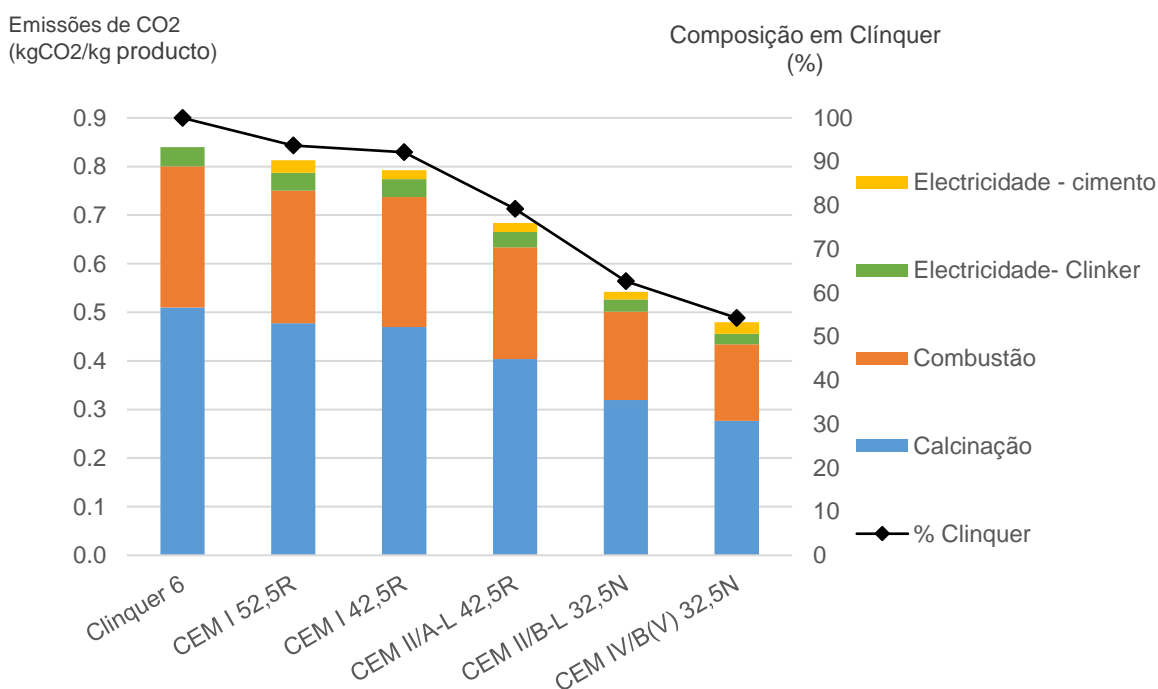


Figura 5-4 – Representação das emissões de CO₂ específicas de cada producto e comparação com o respectivo teor de clínquer

Uma vez que as emissões devido à moagem do cimento representam apenas 2-5% das emissões totais, é possível obter uma distribuição média de emissões típica do cimento, que se representa na Figura 5-5, para ambos os factores de emissão associados à produção de electricidade identificados previamente. Apesar de a parcela referente à electricidade ser pequena, seria de interesse

investigar qual o factor de emissão actual associado aos consumos eléctricos do CPA, de modo a aferir sobre o impacto do consumo de electricidade nas emissões globais.

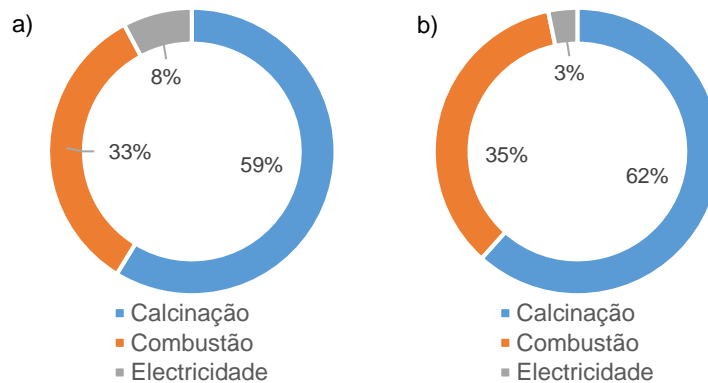


Figura 5-5 – Proporção entre as emissões de CO₂ da calcinação e da combustão, para dois valores diferentes de emissão devido à electricidade (a) 0,47 e b) 0,19 kgCO₂/kwh)

Existem algumas aplicações de cimento que não necessitam do cimento tipo I. O CPA realizou uma campanha em que sugeria a utilização do cimento CEMIIA-L42,5R como substituto do CEMI42,5R, ambos com a mesma resistência, e que para o consumidor é uma opção mais barata. A poupança em termos de emissões de CO₂ associada à substituição destes cimentos, por massa do mesmo, é de aproximadamente 14% das emissões directas (contabilizadas).

5.2 Desperdícios de Calor

Nesta secção pretende-se quantificar a quantidade de energia desperdiçada em cada um dos três casos de desperdício de energia identificados no subtema 3.3: A utilização da torre de condicionamento de gases, o arrefecimento do ar de excesso e a evaporação da humidade introduzida com os combustíveis.

5.2.1 Humidade dos combustíveis

Para a análise que se segue, optou-se por utilizar a caracterização dos combustíveis apresentada na Tabela 4-1, resultante da média dos diversos boletins. No entanto, é relevante referir que esses boletins apresentam valores diferentes de humidade para o mesmo combustível. Também, os PCIs dos combustíveis apresentados nos Mapas Estatísticos apresentam uma grande variabilidade, o que pode ser consequência de teores de humidade variáveis. Assim, o potencial de redução de desperdício de calor por secagem dos combustíveis pode ser maior do que a calculada com as propriedades médias.

Ao introduzir um combustível com humidade no processo de queima, parte do calor da combustão vai ser consumido na evaporação da água. As análises aos combustíveis definem um PCI tanto para o combustível seco como para o 'tal como utilizado', ou seja, com humidade. Essa diferença é devida ao calor consumido na evaporação da água. Assim, identificam-se duas maneiras de quantificar esse calor desperdiçado: pela diferença entre o PCI_{seco} e o $PCI_{húmido}$, e pelo teor de humidade e entalpia de vaporização da água. Nesta quantificação é necessário considerar a base mássica de combustível adequada, seca ou húmida. Optou-se por definir os desperdícios de calor face ao combustível seco, e utiliza-se o factor $\frac{1}{1-\%H/100}$ para conversão de base húmida em base seca, onde %H representa o teor de humidade de cada combustível.

Para cada combustível é possível calcular uma percentagem de calor desperdiçado face ao calor que o combustível seco poderia fornecer, com base nos PCIs, pela equação 5-3, ou, alternativamente, pelo calor envolvido em evaporar na evaporação da água ($\Delta H_{vap, H_2O}$) correspondente à humidade do combustível, de acordo com a equação 5-4. Os resultados são apresentados na Tabela 5-4. É natural que existam pequenas diferenças entre os resultados calculados por cada um dos métodos, devido a erros inerentes a cada método de análise, e também aos cálculos feitos no subtema 4.1 de modo a tornar os resultados coerentes. O caso do carvão, no entanto, destaca-se dos restantes com um calor desperdiçado de 0,3% e 2,2% em cada um dos métodos. Atribui-se este desvio à grande diferença de teor de humidade das duas amostras utilizadas, de 9 e 22%.

$$Calor\ Desperdiçado\ (\%) = \frac{PCI_{seco} - PCI_{hum} \times \frac{1}{1 - \%H/100}}{PCI_{seco}} \times 100 \quad (5-3)$$

$$Calor\ Desperdiçado\ (\%) = \frac{\%H \times \Delta H_{vap, H_2O} \times \frac{1}{1 - \%H/100}}{PCI_{seco}} \quad (5-4)$$

Tabela 5-4 – Calor desperdiçado associado a cada combustível, calculado por dois métodos diferentes

Método Cálculo	Unidades	Petcoque	Carvão	RVFVs	Pneus	CDRs	FarinhasA	BagaçoA
5-3	kcal/kg comb. Seco	34	16	9	11	18	22	67
	%	0,4	0,3	0,2	0,2	0,3	0,5	1,4
5-3	kcal/kg comb. Seco	34	112	11	12	18	21	65
	%	0,4	2,2	0,2	0,2	0,3	0,5	1,4

Para calcular a percentagem de calor desperdiçado de uma determinada mistura de combustíveis, é feita uma média do calor desperdiçado de cada um, ponderado com a repartição térmica de cada combustível, como definido na equação 5-5. No entanto, tendo em vista os valores baixos apresentados na Tabela 5-4, não se considera relevante a determinação do calor desperdiçado para um caso específico de mistura de combustíveis.

$$\text{Calor Desperdiçado (\%)} = \sum_i \text{CalorDesp}_i * \text{Repar. Térmica}_i \quad (5-5)$$

5.2.2 Torre de Condicionamento de Gases

Como discutido na análise do processo no subtema 4.4, o regime de utilização da torre de condicionamento é distinto consoante está ou não a ser realizada moagem de cru. O caso sem moagem de cru é o que tem um regime de utilização ad torre de condicionamento mais definido, e é também o de maior quantidade de calor desperdiçado (Figura 4-13). No caso com moagem de cru, nem sempre é utilizada a torre de condicionamento, e tal é feito de uma forma muito variável (Figura 4-15). Assim, o cálculo do calor desperdiçado será feito para os dois casos distintos, sem moagem e com moagem e utilização de água na TCG, com valores médios de caudal de água apresentados na Tabela 4-13.

O cálculo da redução de calor na torre de condicionamento pode ser feito com um balanço à água ou ao gás, sendo que se escolheu o método mais direto e com menos fontes de incerteza, que é o balanço à água. Assume-se que o calor sensível da água é desprezável face ao latente, e, portanto, o calor será pela obtido pela producto do caudal de água injectado na TCG (Q_{H_2O}) com a entalpia de vaporização da água ($\Delta H_{vap,H_2O}$), como descrito na equação 5-6. Os resultados apresentam-se na Tabela 5-5

$$\text{CalorDesperdiçado} = \Delta H_{vap,H_2O} \times Q_{H_2O} \quad (5-6)$$

Tabela 5-5 – Calor perdido pelo arrefecimento dos gases com a utilização da Torre de Condicionamento

Casos		S/ moagem	C/ moagem e utilização de água
Q _{água}	m ³ /h	15	4
Calor Desperdiçado	Gcal/h	8,76	2,34
	kcal/kg _{ck}	76,2	20,3

5.2.3 Ar de Excesso

A temperatura do ar que sai do arrefecedor de clínquer é um resultado da análise dos registos da 'supervisão', mas não foi possível obter uma média representativa devido ao elevado desvio padrão que a amostra de valores apresentava, nem identificar regimes do processo que justifiquem essas diferenças. Assim, a análise será realizada para um valor mínimo, máximo e médio da temperatura do ar de excesso, definidos na Tabela 4-16. Quanto ao caudal do ar de excesso, é um dado do registo SIAC, do qual se obteve uma média representativa de $189 \times 10^3 \text{ Nm}^3/\text{h}$ (Tabela C-7 em anexo).

O ar de excesso é arrefecido apenas até atingir a temperatura adequada para ser processado pelo filtro de mangas. Assim, o desperdício do calor do ar de excesso pode ser considerado como a redução de temperatura devido ao arrefecimento com o ar externo, ou a todo o potencial térmico da corrente. O que irá definir a temperatura final do ar de excesso após a sua utilização é o tipo de aplicação e processo escolhido. Assim, nesta fase da análise, será quantificado o calor associado ao ar de excesso nos dois casos, na redução até 105°C (entalpia), e o potencial térmico da corrente até à temperatura ambiente (25°C) (exergia).

O calor sensível associado ao arrefecimento do ar de excesso (q) foi calculado pela equação 5-7, onde $Q_{N,Ar}$ representa o caudal volumétrico do ar em condições normais (0°C , 1atm), $\rho_{ar}^{0^\circ\text{C}}$ é a densidade do ar nas condições de referência, $\overline{C_p}$ é o calor sensível médio do ar, e ΔT a diferença de temperatura do ar de excesso entre a entrada e a saída do arrefecedor do ar. Os resultados apresentam-se na Tabela 5-6.

$$q = Q_{N,Ar} * \rho_{ar}^{0^\circ\text{C}} * \overline{C_p} * \Delta T \quad (5-7)$$

Tabela 5-6 – Potencial térmico da corrente do Ar de Excesso

Caso	ΔT ($^\circ\text{C}$)	Gcal/h	kcal/kg _{ck}	MW
Calor perdido-energia				
Média	285 – 105	11	94	13
Min	190 – 105	5	44	6
Max	380 - 105	17	145	19
Calor perdido-exergia				
Média	285 - 25	16	135	18
Min	190 - 25	10	85	11
Max	380 - 25	22	187	21

6 Conclusão

Em conclusão é possível afirmar que todos os objectivos mencionados na Introdução foram cumpridos, a descrição detalhada do processo, a identificação de estratégias de redução de CO₂, a identificação de correntes a integrar com o processo de captura, fontes de desperdício de calor, identificação de registos do CPA relevantes e obtenção de dados e a determinação das emissões de CO₂. De seguida far-se-ão considerações a algumas destas tarefas, cujas conclusões serão de utilidade para tarefas futuras do projecto.

ESTIMATIVA DAS EMISSÕES DE CO₂

As **emissões directas de CO₂** na produção de clínquer foram estimadas da seguinte forma: Para a calcinação da matéria-prima, utiliza-se a composição em C da farinha ao forno e o factor de proporção entre a farinha consumida, que desconta as poeiras, e o clínquer produzido (Tabela 5-2); para a combustão, foi utilizada a composição em C do combustível, a percentagem de carbono biogénico (Tabela 4-1) e o caudal de combustível húmido. Este método de determinação das emissões directas na produção do cimento utilizado na dissertação está de acordo com o descrito no Título de Emissão dos Gases com Efeito de Estufa (TEGEE [3]) Obteve-se um total médio de emissões directas contabilizadas de 798 kgCO₂/ton_{ck} (Tabela 5-3). A base de dados *Getting the Numbers Right* (GNR) da wbcso [34] apresenta o valor de 837 kgCO₂/ton_{ck} para a média mundial de 2016, 5% superior ao valor do CPA. Essa diferença deve-se ao facto de o CPA consumir mais combustíveis alternativos – a taxa de substituição média do CPA é de 42%, enquanto que a mundial é 17% [34]. A taxa de substituição média na Europa é mais concordante com a do CPA, e tem um valor de 44% [34].

Algumas actualizações nos valores utilizados podem ser feitas para futuros cálculos das emissões de CO₂. Para a composição da farinha sugere-se a utilização dos registos actuais do Laboratório de Processo do Centro de Produção de Alhandra (CPA), não obtidos neste trabalho, em vez da utilização do boletim apresentado na auditoria. A percentagem de poeiras depende da eficiência dos ciclones superiores da torre, que pode ser alterada com condições operatórias do processo ou após uma intervenção de manutenção, portanto o factor farinha/clínquer também deve ser actualizado. Os combustíveis, principalmente os derivados de resíduos, têm uma grande variabilidade na sua composição, pelo que é conveniente um acompanhamento dos boletins de análises dos mesmos.

Para a estimativa de emissões de CO₂ de casos propostos de misturas de combustíveis, e não de casos reais do CPA, sugere-se a utilização de um valor de consumo térmico constante, de 841 kcal/t_{ck} (Tabela 4-9) e um *split* térmico de 60% de calor fornecido no pré-calcinador. Teoricamente o consumo térmico do forno varia com o consumo de diferentes tipos e quantidades de combustíveis, facto que também é referido pelo documento da auditoria. No entanto, na gama alargada de substituição térmica praticada no período de produção analisado, não se observa influência da quantidade e tipo de substituição no consumo térmico (Tabela 4-9). Assim, sugere-se que os casos de mistura de combustíveis propostos tenham um máximo de 60% de substituição térmica global, 37% no pré-calcinador (PC), 23% no queimador principal (QP) (Tabela 4-4). Há vantagem em actualizar e/ou detalhar alguns destes valores. O consumo térmico pode ser calculado pela equação 4-5, com consumo

de combustíveis e PCIs (em base húmida) obtidos de mapas estatísticos mais recentes. A percentagem de substituição térmica local devia ser calculada para dados recentes de produção, e para tal é necessário analisar um registo que discrimine a quantidade de petcoque alimentada ao PC e QP. Para tornar o caso de mistura de combustíveis mais realista, sugere-se também que se considere a limitação de alimentação de combustíveis devido aos silos de armazenamento e aos transportadores e doseadores.

As **emissões indirectas de CO₂** na produção de cimento no CPA, que são as associadas ao consumo de electricidade, são de apenas 8% (Tabela 5-3) das emissões totais. Uma vez não serem o hotspot das emissões, não se considera necessário desenvolver uma simulação para determinação do consumo eléctrico, nomeadamente, dos britadores e moinhos. Também é preciso levar em conta que a optimização do consumo eléctrico não constitui para o CPA uma redução de CO₂, pois para as licenças de CO₂ contam apenas as emissões directas. No entanto, se se pretender tornar a estimativa mais exacta, sugere-se que se determine o factor actual de emissão associada à produção de electricidade (CO₂/kWh).

ESTRATÉGIAS DE REDUÇÃO DAS EMISSÕES DE CO₂

Das diversas estratégias mencionadas, as abordadas pelo tratamento de dados foram a eficiência térmica do processo, consumo de combustíveis alternativos e a integração com processos de utilização de calor residual e de captura de CO₂.

O aumento da eficiência térmica do processo por métodos convencionais, como integração de calor definida por uma metodologia *pinch*, não se aplica no caso da produção de clínquer, porque é um processo inerentemente integrado. Apesar de serem identificadas correntes com potencial térmico desperdiçado, não existem no centro de produção correntes que estejam a ser aquecidas sem ser por integração com outras correntes do processo. Para o ar de excesso as opções para aproveitamento desse calor são: a secagem de resíduos para combustão e de outras matérias-primas, processo que existe na CIMPOR, no Centro de Produção de Souselas (CPS) para a secagem de CDRs; ou produção de vapor. Para os valores de calor desperdiçado associado à humidade dos combustíveis calculados, da ordem dos 1% (Tabela 5-4), não é espectável que o processo de secagem de combustíveis seja vantajoso. No entanto, a existência de um processo de secagem que fizesse uso do calor residual das correntes possibilitaria a utilização de outros combustíveis existentes no mercado que tenham maior teor de humidade. Para o efluente gasoso da torre de ciclones, propõe-se a investigação de integração com o processo de captura, o que aumentará a eficiência térmica do processo conjunto.

Quanto ao consumo térmico específico do processo, uma tentativa de optimização envolveria um domínio sobre todos os fenómenos que ocorrem na torre de ciclone e forno rotativo, descritos nos subtemas 2.8 e 2.9. Propõem-se, no entanto, uma análise detalhada do processo de combustão no pré-calcinador, levando em conta os fenómenos identificados no subtema 3.3, de modo a avaliar a sua eficiência.

Os combustíveis alternativos são um método que reduz tanto as emissões de CO₂ efectivas como as contabilizadas (Figura 4-1). A sua utilização, no entanto, está limitada por questões práticas

da instalação, nomeadamente: o ajuste do ar de combustão e tempo de residência no calcinador, que está limitado pelo caudal que é necessário que circule na Torre de Ciclones para troca de calor e separação eficientes; o teor em cloro, enxofre e de outros elementos, voláteis ou cinzas dos combustíveis, que influenciam o processo e o producto final. Seria de interesse a realização de um estudo sobre como estes e outros aspectos limitam o aumento da utilização de alternativos, de modo a identificar alterações no processo que permitam uma maior taxa de substituição. Para resolver a limitação do cloro, é possível a implementação de um sistema by-pass de modo a purgar o elemento, e evitar a sua acumulação – esta solução é uma BAT. Outra opção, já praticada no CPA, é o enriquecimento do ar com O_2 líquido, que permite aumentar o Oxigénio sem alterar o caudal de ar. Teria de ser avaliado se a vantagem a nível de consumo térmico no pré-calcinador (em termos de custo de combustíveis e de CO_2) compensava o custo do O_2 .

Foram identificadas duas opções de correntes do efluente gasoso do processo de clínquer que pode ser introduzida no processo de captura, a corrente G18, afluenta da torre de ciclones, e a corrente G27, corrente afluenta da torre de condicionamento e/ou processo de moagem de cru, antes do filtro de despoeiramento. Para definir qual é a melhor opção é necessário conseguir uma melhor caracterização das correntes, para a G27, determinar a quantidade de poeiras, e para a G18, o caudal, e é necessário definir as condições operatórias e os métodos de fornecimento de calor ao processo de captura, de modo a aferir qual das opções seria mais vantajosa. As duas opções também diferem em termos da flexibilidade que se exigiria do processo de captura. A corrente G18 é mais estável em termos de caudal e temperatura, enquanto que a G27 tem condições operatórias distintas, consoante a existência de moagem de cru.

TRABALHO FUTURO

O desenvolvimento desta dissertação identificou áreas específicas que podem ser analisadas em detalhe para definir estratégias de redução das emissões de CO_2 .

De modo a ter uma caracterização completa das correntes que podem vir a ser introduzidas no processo de captura de CO_2 , é necessário obter dados mais específicos do CPA, nomeadamente, para o caudal do efluente da torre de ciclones, e para a quantidade de partículas capturada no fim do filtro de mangas antes da chaminé. Este trabalho deve ser realizado em paralelo com a definição do processo de captura, com o qual se vai identificar que condições de temperatura, granulometria de partículas e opções de integração energética são favoráveis.

Uma vez identificadas e caracterizadas as fontes de calor residual do processo, é possível investigar possíveis aplicações para o mesmo, nomeadamente, produção de vapor, electricidade e integração com o processo de captura, e determinar a sua viabilidade técnica e económica.

Quanto à optimização do processo já existente, sugere-se a análise das condições de combustão no pré-calcinador: análise das condições de temperatura, tempo de residência e quantidade de oxigénio, adequados à queima de combustíveis alternativos. Isso permitirá identificar a influência da taxa de substituição no consumo térmico e determinar se alguma alteração nas condições operatórias poderia permitir o aumento da taxa de substituição utilizada até agora. Sugere-se também que se

considere a opção de utilização de oxigénio líquido no pré-calcinador e a do sistema de by-pass para remoção do cloro.

Finalmente, de cariz mais geral, sugere-se ainda a investigação das possíveis aplicações em Portugal do CO₂ capturado, e identificação das especificações para esse CO₂, e a investigação da influência dos outros constituintes do efluente gasoso no processo de captura de CO₂, em particular do SO₂ e do vapor de água.

7 Bibliografia

- [1] Website Climate.gov, <https://www.climate.gov/news-features/understanding-climate/climate-change-atmospheric-carbon-dioxide> (acedido a 2 de Novembro de 2018).
- [2] Website APA, <https://www.apambiente.pt/index.php?ref=17&subref=295&sub2ref=549&sub3ref=752> (acedido a 2 de Novembro de 2018).
- [3] APA Título de Emissão de Gases com Efeito de Estufa, TE GEE.173.02 II, 29.Dezembro.2008, Anexos. Obtido em: http://apambiente.pt/_zdata/DPAAC/CELE/TEGEE_173_03_III.pdf (acedido a 2 de Novembro de 2018).
- [4] The role of cement in the 2050 low carbon economy (2013). The European Cement Association (CEMBUREAU).
- [5] Cement Technology Roadmap 2009: Carbon Emissions reductions up to 2050 (2009). International Energy Agency (IEA)/ World Business Council for sustainable development (wbcSD).
- [6] IPCC, 2006. Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories, Stationary Combustion (Chapter 2).
- [7] Jornal Oficial da União Europeia. Decisão da comissão de 29 de Janeiro de 2004 (2004/156/CE).
- [8] Aitcin, P-C. (2016). Science and Technology of Concrete Admixtures. Woodhead Publishing.
- [9] Taylor, H.F.W. (1997). Cement Chemistry (2nd ed.). Heron Quay, London: Thomas Telford Publishing.
- [10] Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Edition VCH: Weinheim, Germany. 1996/1997.
- [11] Duda, Walter H. (1985). Cement Data Book 1 - International Process Engineering in Cement Industry (3rd ed.). Wiesbaden und Berlin.
- [12] Jornal Oficial da União Europeia. Decisão da comissão de 18 de dezembro de 2014 (2014/955/UE).
- [13] Documento Interno do CPA: Mapas Estatísticos - 31 de Dezembro de 2017.
- [14] Website Cementkilns, https://www.cementkilns.co.uk/ckr_therm.html (acedido a 2 de Novembro de 2018).
- [15] European Commission (2013). Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Production of Cement, Lime and Magnesium Oxide. Luxembourg: Publications Office of the European Union, 2013.
- [16] Telschow, S., Dam-Johansen, K., Jappe Frandsen, F., Wedel, S., & Theisen, K. (2012). Clinker Burning Kinetics and Mechanism. Kgs. Lyngby: Technical University of Denmark (DTU).
- [17] Indiamart website, <https://www.indiamart.com/gujarat-engineers-ahmedabad/cooling-systems.html> (acedido a 2 de Novembro de 2018).
- [18] Documento Interno do CPA: Relatório SIAC "Resultados do autocontrolo das emissões atmosféricas - co-incineração" - Forno 7, 1º Trimestre de 2018.

- [19] Antoine Pinasseau, et al.; Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Waste treatment Industrial Emissions Directive 2010/75/EU; EUR 29362 EN; Publications Office of the European Union, Luxembourg, 2018.
- [20] Portland Cement Association (2001), Miller, F.M. Young, G.L. Formation and Techniques for Control of Sulfur Dioxide and Other Sulfur Compounds in Portland Cement Kiln Systems.
- [21] CEN (2014), European Standard: Cement-Part 1: Composition, specifications and conformity criteria for common cements (Draft de Junho de 2014). Brussels, CEN-CENELEC Management Center.
- [22] Website Norchem, <http://www.norchem.com/silica-fume-concrete.html> (acedido a 2 de Novembro de 2018).
- [23] Documento Interno do CPA: Plano de Inspeção e Ensaio em Curso de Processo (PLQ/CPA.SF/10.01), Edição 91 (9.05.2018).
- [24] CEMBUREAU's website: <https://lowcarboneyconomy.cembureau.eu/5-parallel-routes/resource-efficiency/raw-material-substitution/> (assessed on 10.Nov.2018).
- [25] wbcscement.org website - Getting the Numbers Right database. http://www.wbcscement.org/GNR-2016/world/GNR-Indicator_12AG-world.html (acedido a 2.Nov.2018).
- [26] Lu, An-Hui, Dai, Sheng (2014). Porous materials for Carbon Dioxide Capture. Springer Heidelberg New York Dordrecht London.
- [27] Documento interno do CPA: Silva, S. (2013). Auditoria ao Forno 7. Engenharia & Tecnologia - InterCement.
- [28] Yen-Hsiung Kiang (2018). Fuel Property Estimation and Combustion Process Characterization (1st ed.). Academic Press.
- [29] Documento Interno do CPA: Mapas Estatísticos - Abril a Julho de 2018.
- [30] Docparser website: <https://docparser.com/> (acedido a 2.Novembro.2018).
- [31] Documento interno do CPA: Auditoria ao Forno 6 - Maio de 2012. Engenharia & Tecnologia - InterCement.
- [32] Diário da República, 2.ª série — N.º 122 (26 de Junho de 2008). Despacho nº17313/2008.
- [33] Website edp, <https://www.edp.pt/particulares/apoio-cliente/simulador-co2/> (acedido a 2 de Novembro de 2018).
- [34] wbcscement website - Database - Getting the Numbers Right (GNR). <http://www.wbcscement.org/GNR-2016/index.html> (accessed on 2.Nov.2018).
- [35] CIMPOR website. http://www.cimpor.pt/artigo.aspx?lang=pt&id_object=29 (acedido a 2.Nov.2018).
- [36] Kurdowski, W. Cement and Concrete Chemistry. 2014, XII..
- [37] Website Understandingcement. <https://www.understanding-cement.com/clinker.html> (acedido a 2.Nov.2018).
- [38] Kirk-Othmer. Carbon and Graphite Fibers to Chlorocarbons and Chlorohydrocarbons - Volume 5 (4th Edition).

8 Anexos

Anexo A – Diagramas do processo do Centro de Produção de Alhandra

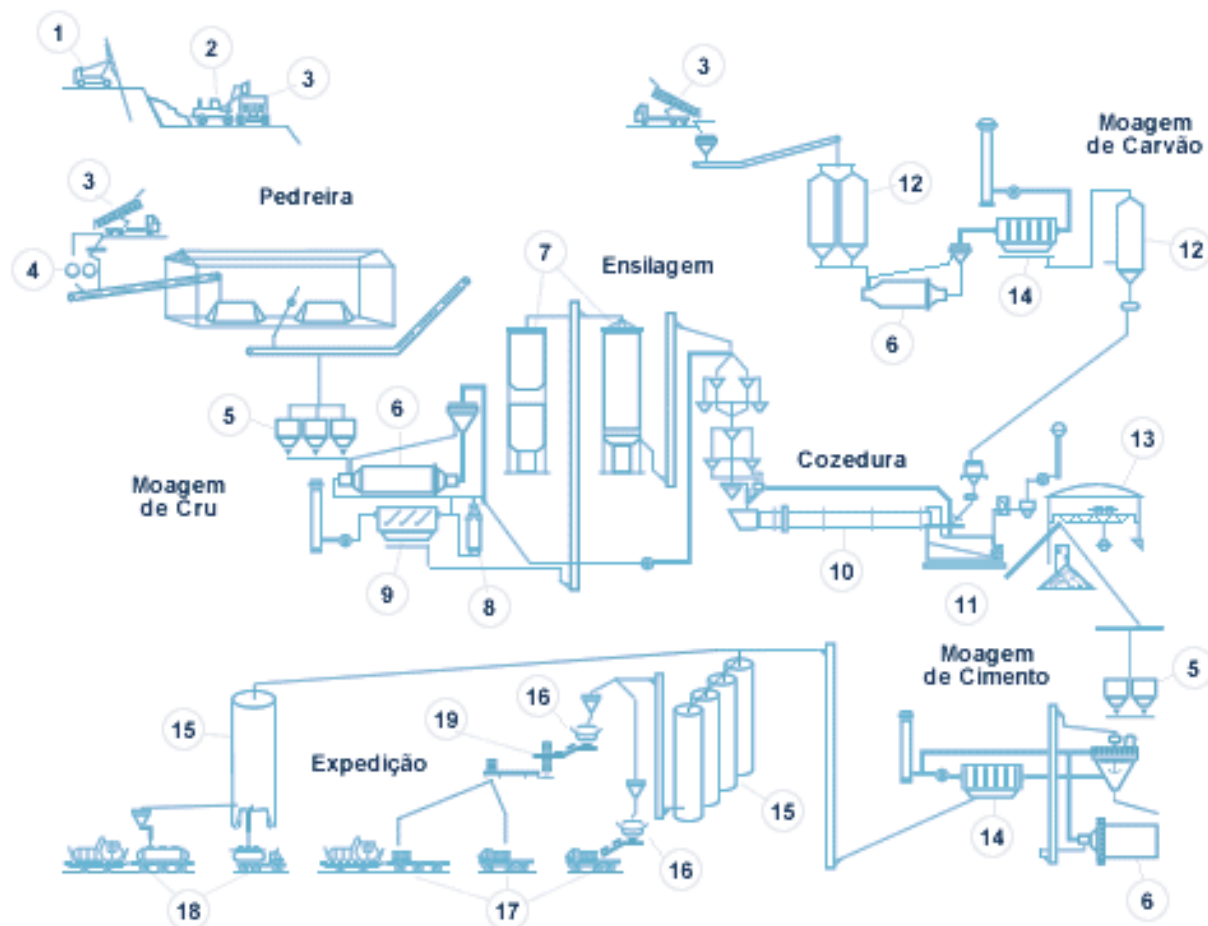


Figura A-1 – Esquema de produção de cimento desde a extracção da matéria prima à expedição [35]

Legenda da Figura:

- | | |
|--|--|
| 1 – Perfuradora | 11 – Arrefecedor |
| 2 – Pás Carregadoras | 12 – Silos de Carvão/Petcoque |
| 3 – Camiões Basculantes | 13 – Armazém de Clínquer |
| 4 – Britador | 14 – Filtros de Mangas |
| 5 – Tremonhas | 15 – Silos para Cimento |
| 6 – Moinhos | 16 – Ensacadoras Rotativas |
| 7 – Silos Homogeneização e Armazenamento | 17 – Expedição de Cimento em Saco |
| 8 – Torre de Condicionamento | 18 – Expedição de Cimento a Granel |
| 9 – Electrofiltro | 19 – Paletização (paletes ou pacotões) |
| 10 – Forno | |

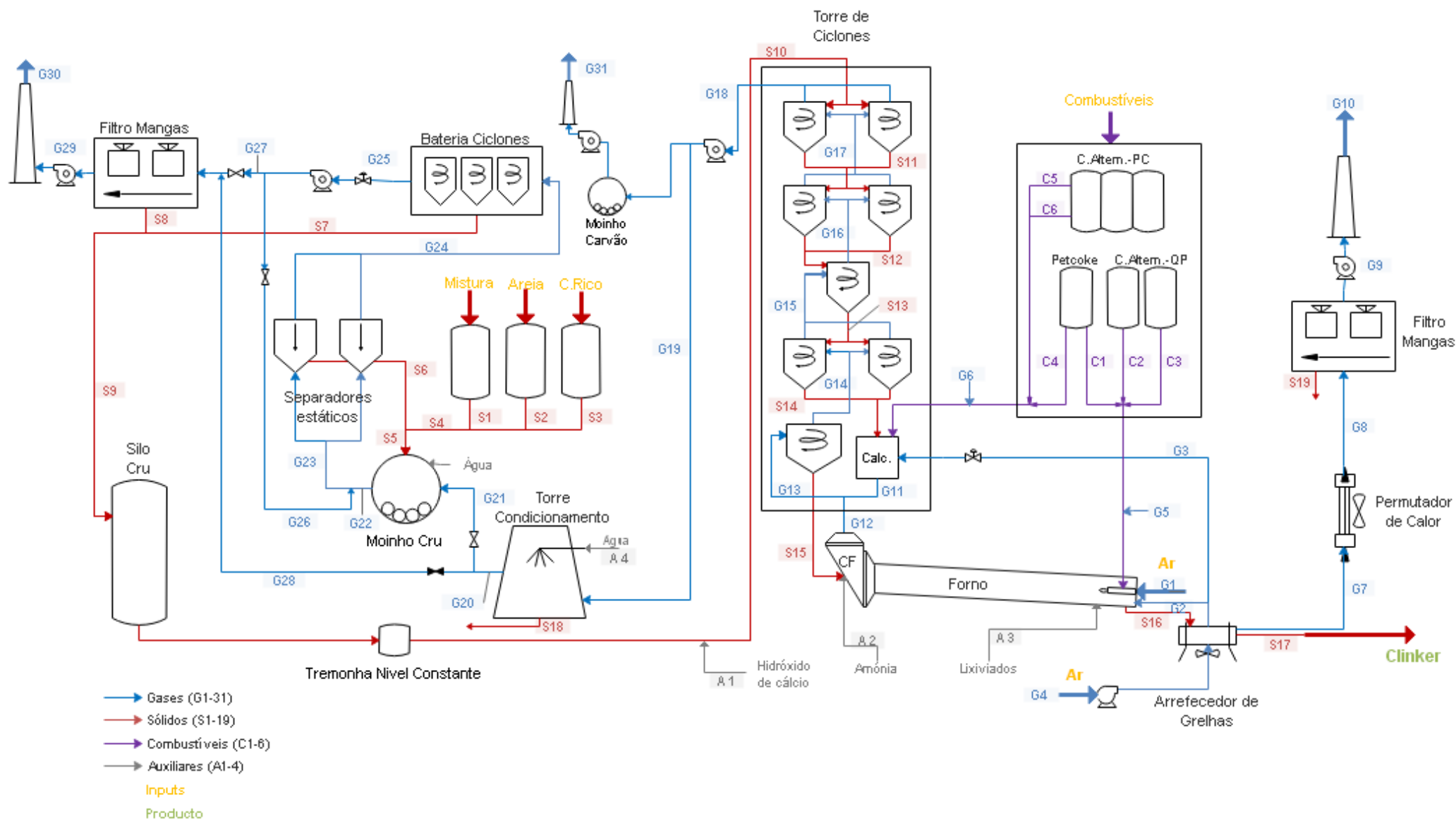


Figura A-2 – Flowsheet da produção de clínquer na linha de produção 7 do Centro de Produção de Alhandra

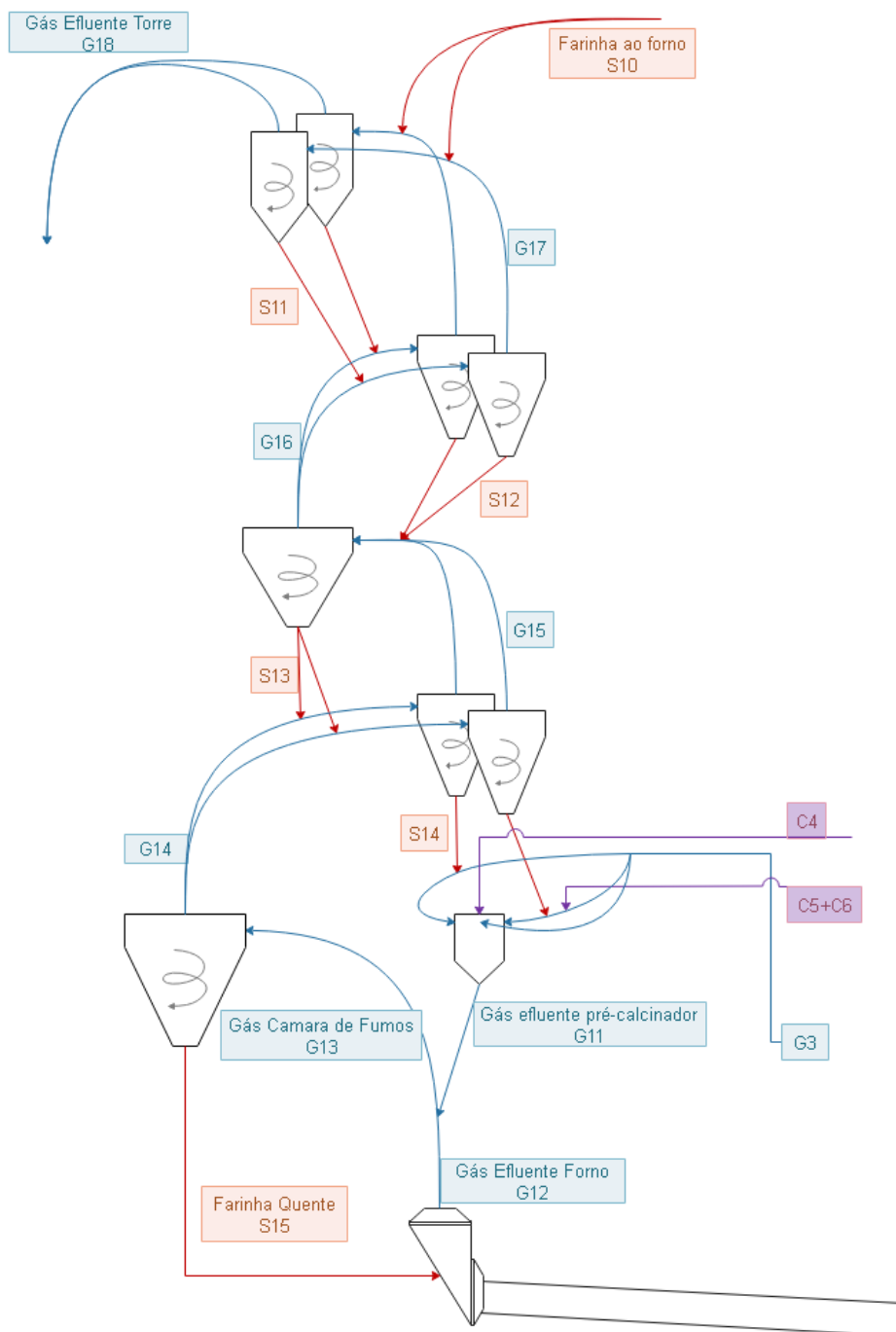


Figura A-3 – Disposição dos equipamentos e condutas na Torre de Ciclones da linha 7 do Centro de Produção de Alhandra

Anexo B Tabelas de composições de materiais bibliográficas

Tabela B-1 – Referências bibliográficas da composição do clínquer, em fases e em óxidos

Fase Clínquer	Bibliografia Cimpor	Kurdowski range [36]	Ullmans range [10]	Ulmans average [10]	Duda [11]	Understanding cement [37]	
Fases							
C_3S	50 – 70	55 – 65	46 – 79	61		65	
C_2S	10 – 20	15 – 25	5 – 30	15		15	
C_3A	1 – 15	8 – 12	6 – 18	12		7	
C_4AF	0 – 15	8 – 12	4 – 16	8		8	
CaO livre	-	-	0,1 – 4	-		1	
MgO livre	-	-	0,7 – 1,5	1,5		-	
Óxidos							
CaO	41 – 43		63,8 – 70,1	66,6	58 – 67	66,6	
SiO ₂	12 – 13		19,7 – 24,3	21,4	16 – 26	21,5	
Al ₂ O ₃	3 – 4		3,8 – 6,8	5,5	4 – 8	5,2	
Fe ₂ O ₃	2 – 3		1,3 – 4,6	2,7	2 – 5	2,8	
MgO			0,0 – 4,5	1,5	1 – 5	1	
Minoritários							
Mn ₂ O ₃			0,03 – 0,7	0,1	0 – 3	-	
TiO ₂			0,2 – 0,5	0,3	0 – 0,5	-	
P ₂ O ₅			0,02 – 0,3	0,1	0 – 1,5	-	
Cl-					-	-	
SO ₃				0,2 – 2,1	0,8	0,1 – 2,5	1
K ₂ O				0,3 – 1,8	0,9	0 – 1	0,6
Na ₂ O				0,03 – 0,3	0,1		0,2
PF		CO ₂		0,03 – 0,8	0,1	0,5 – 3	1,5
		H ₂ O		0,04 – 1,1	0,3		

Tabela B-2 – Composição de matérias-primas habituais na produção de clínquer [38]

Composto	Calcário	Dolomite	Marga	Xisto	Argila	Bauxite
CaO	53,4	35	49,1	3,2	0,9	-
SiO ₂	1,2	4,5	6	53,8	67,8	10,6
Al ₂ O ₃	0,2	0,5	0,6	18,9	14,3	57,5
Fe ₂ O ₃	0,4	1,6	2,3	7,7	4,5	2,6
MgO	1,3	14,9	0,4	2,2	1,2	-
P. F.	43,4	44	40,4	8,2	8,0	28,4

Anexo C Dados do Centro de Produção de Alhandra

Tabela C-1 – Lista de análises ao produto em curso de processo realizadas no laboratório de processos do CPA

Tipo de Análise	Mistura	Cru	Farinha ao Forno	Farinha Quente	Clínquer	CEMI 52,5 R	CEMI 42,5 R	CEMI II/ A-L 42,5 R	CEMI II/ B-L 32,5 N	CEMI II/ B (V) 32,5 R	Carvão
<u>Elementar</u>											
<i>CaO</i>	✓	✓	✓								
<i>SiO₂</i>	✓	✓	✓								
<i>Al₂O₃</i>	✓	✓	✓								
<i>Fe₂O₃</i>	✓	✓	✓								
<i>MgO</i>	✓	✓	✓								
<i>SO₃</i>	✓	✓	✓	✓		✓	✓	✓	✓	✓	
<i>K₂O</i>	✓	✓	✓	✓	✓		✓				
<i>Na₂O</i>				✓	✓		✓				
<i>P₂O₅</i>					✓						
<i>Cl⁻</i>				✓	✓						
<u>Módulos</u>											
<i>IS</i>			✓								
<i>MS</i>			✓								
<i>MA</i>			✓								
<u>Granulometria</u>		R 90 µm				R 32 µm	R 42,5 µm	R 45 µm	R 45 µm	R 45 µm	R 90 µm
<u>Cristalografia</u>											
<i>C₃S</i>					✓			✓	✓		
<i>C₂S</i>					✓			✓	✓		
<i>C₄AF</i>					✓			✓	✓		
<i>C₃A – cub.</i>					✓			✓	✓		
<i>C₃A – orto.</i>					✓			✓	✓		
<i>CaO_{livre}</i>					✓			✓	✓		
<i>MgO</i>					✓			✓	✓		
<i>K₂SO₄*</i>					✓			✓	✓		
<i>Gesso</i>								✓	✓		
<i>Bassanite</i>								✓	✓		
<i>Anidrite</i>								✓	✓		
<i>Calcite</i>								✓	✓		
<i>Quartzo</i>								✓	✓		
<u>Outros</u>											
<i>P.F.</i>				✓		✓	✓	✓	✓		
<i>%Cinzas</i>							✓	✓		✓	

*Arcanite

Tabela C-2 – Lista de identificação dos boletins do CPA utilizados

Petcoke	Pneus	RVFVs	CDRs	FarinhasA	BagaçoA
Dezembro.2017 3439L	Anual 2017	1ºTrim.2017 9390J	1ºlote- 1ºTrim.2017 9387J	1ºTrim.2017 9386J	Nº1-3ºTrim.2017 1974L
Novembro.2017 3084L	2ºTrim.2017 0734L	2ºTrim.2017 0733L	2ºlote- 1ºTrim.2017 9388J	2ºTrim.2017 0730L	Nº2-3ºTrim.2017 1975L
Outubro.2017 2157L	1ºTrim.2017 9389J	3ºTrim.2017 1973L	1ºlote- 2ºTrim.2017 0731L	3ºTrim.2017 1969L	4ºTrim. 3579L
Setembro.2017 1722L	3ºTrim.2017 1970L	4ºTrim.2017 3578L	2ºLote- 2ºTrim.2017 0732L	4ºTrim.2017 3574L	Casa Alta 0197L
Agosto.2017 1268L			Nº1- 3ºTrim.2017 1971L		
Julho.2017 0662L			Nº2- 3ºTrim.2017 19721		
Junho.2017 0194L			4ºTrim.2017 3577L		
Mai.2017 9731J					
Abril.2017 9205J					
Março.2017 8787J					
Fevereiro.2017 8319J					
Janeiro.2017 7946J					

Tabela C-3 – Composição da farinha em diferentes estágios de processamento, obtidos pela Auditoria ao Forno 7 do CPA

	Farinha	Poeiras	Farinha C1	Farinha C2	Farinha C3	Farinha C4	Farinha C5
CaO	43,34	43,81	43,38	42,02	43,51	44,74	56,11
SiO ₂	12,77	10,71	12,93	13,98	13,14	13,59	17,76
Al ₂ O ₃	3,67	4,17	3,62	4,28	3,67	3,81	4,92
Fe ₂ O ₃	2,1	1,99	2,08	2,28	2,36	2,21	2,88
TiO ₂	0,18	0,19	0,18	0,21	0,18	0,19	0,25
P ₂ O ₅	0,04	0,04	0,04	0,05	0,04	0,04	0,06
MgO	1,06	1,05	1,06	1,04	1,08	1,13	1,46
SO _{3t}	0,33	0,57	0,35	0,92	0,58	0,74	2,78
Na ₂ O	0,03	0,1	0,04	0,04	0,08	0,07	0,18
K ₂ O	0,69	0,85	0,71	0,77	1,24	1,63	3,93
Cl ⁻	0,025	0,2	0,065	0,108	0,476	0,728	2,443
Mn ₂ O ₃	0,08	0,04	0,08	0,08	0,08	0,08	0,1
SrO	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,06
Fl ⁻	0,028	0,026	0	0	0	0	0
PF	35,47	36,1	35,38	33,96	33,35	31,04	10,16
MS	2,21						
MA	1,75						
LSF	104,4						

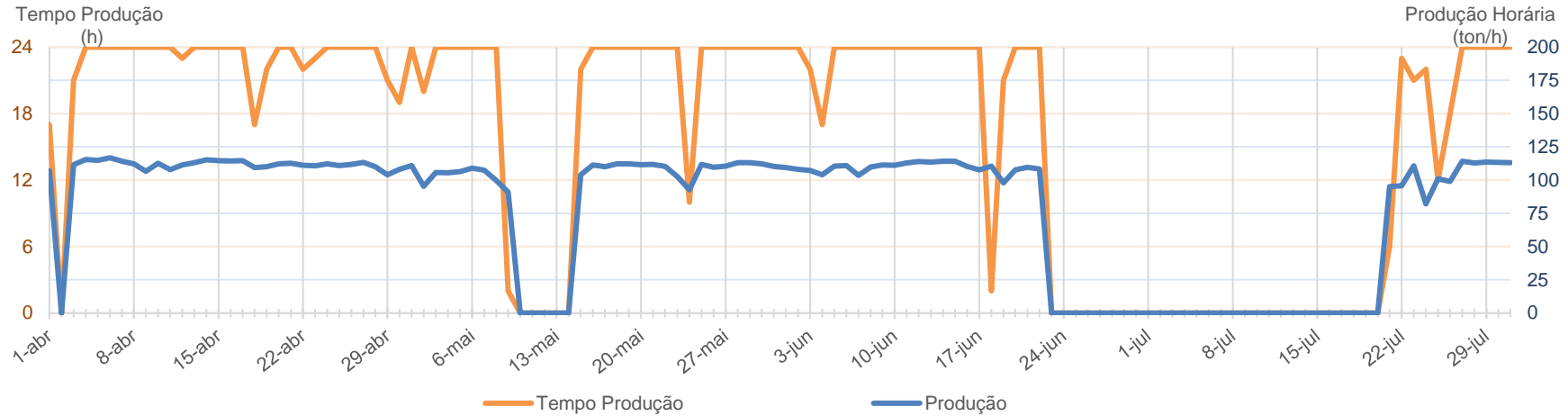


Figura C-1 – Representação dos valores de tempo de produção e produção horária dos mapas estatísticos de 2018 do Forno 7 do CPA

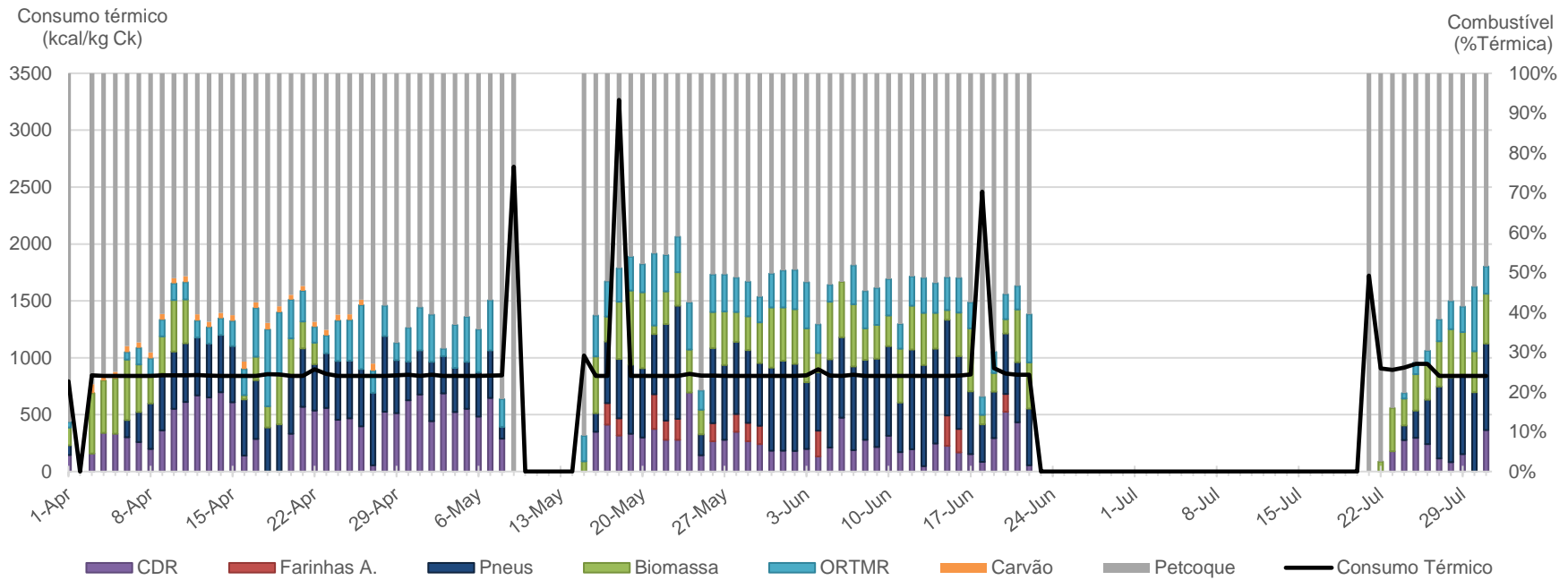


Figura C-2 – Representação dos valores de consumo térmico total e percentagem relativa a cada combustível dos mapas estatísticos de 2018 do forno 7 do CPA

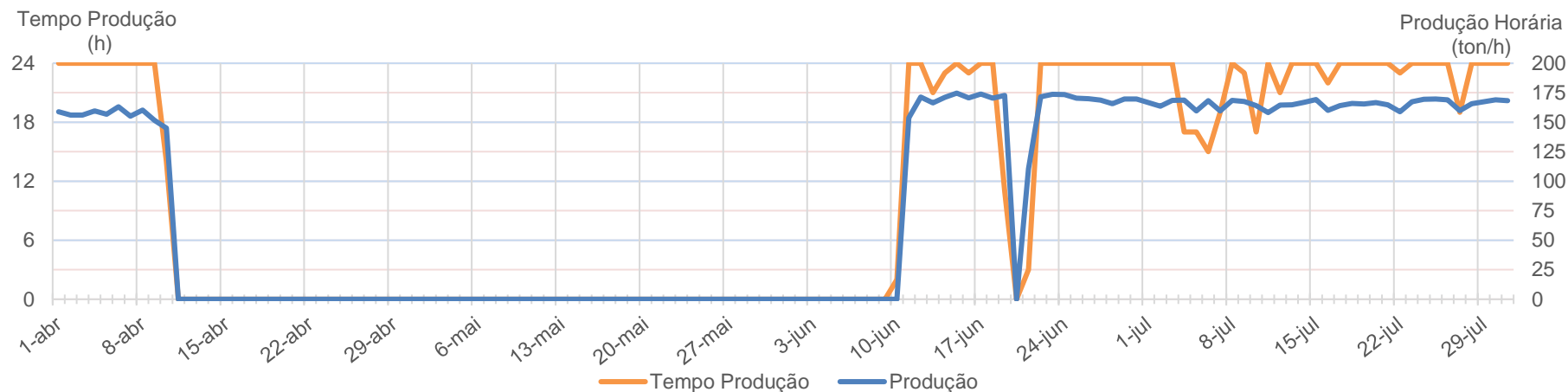


Figura C-3 - Representação dos valores de tempo de produção e produção horária dos mapas estatísticos de 2018 do Forno 6 do CPA

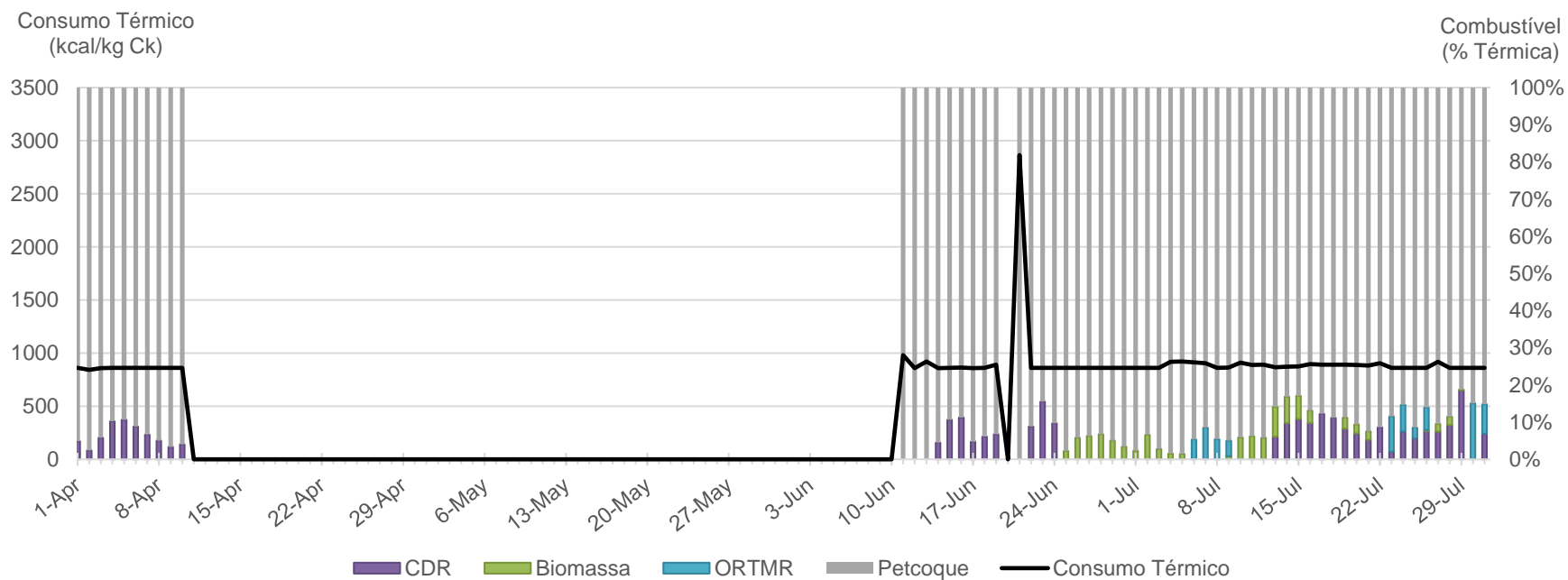


Figura C-4 - Representação dos valores de consumo térmico total e percentagem relativa a cada combustível dos mapas estatísticos de 2018 do forno 6 do CPA

Tabela C-4 – Composição dos combustíveis apresentados nos boletins da Auditoria ao Forno 7 do CPA [27]

Composição (%)	Petcoque	Pneus	R/VFVs	CDRs	FA
Humidade (cr)	0,1	1,9	6,8	24,1	1,9
C (bs)	83,1	71,6	59,5	51,6	46,2
H (bs)	3,6	6,5	7,4	6,8	6,3
N (bs)	1,8	0,3	0,9	0,9	10,5
O (bs)	0,0	0,3	4,7	17,6	17,6
S (bs)	5,2	1,3	0,4	0,1	0,6
Cl (bs)	0,0	0,1	1,8	2,2	0,8
Cinzas (%)	6,6	20,0	26,2	23,1	18,7

As Tabelas C-5 a C-8 apresentam valores obtidos no CPA, que não foram analisados, mas que podem vir a ser úteis em trabalhos futuros. Como se observa, muitos dos valores apresentam desvios⁹ muito elevados, o que é indicativo da variabilidade do processo para esse parâmetro. As fontes dos dados apresentados nestas tabelas são: relatórios da base de dados SIAC, médias diárias para 88 dias **(1)**; relatórios da base de dados SIAC, médias horárias para 17 dias **(2)**; registos da Supervisão para a amostra de dias apresentada na Tabela D-4 **(3)**.

Tabela C-5 – Efluentes gasosos do processo de produção de clínquer

Propriedade	Unidades	Média	3xDP (%)
G30 ⁽¹⁾			
Caudal	x10 ³ Nm ³ /h	266	15
Temperatura	°C	135	13
O ₂	%	11	14
CO ₂	%	18	12
H ₂ O	%	10	18
NOx	mg/Nm ³	445	28
COT	mg/Nm ³	22	117
NH ₃	mg/Nm ³	8	283
HF	mg/Nm ³	0,50	202
SO ₂	mg/Nm ³	36	285
HCl	mg/Nm ³	0,4	177
CO	mg/Nm ³	1220	126
Partículas	mg/Nm ³	0,1	69
G10 ⁽²⁾			
Caudal	x10 ³ Nm ³ /h	189	18
Partículas	mg/Nm ³	2,8	205
G31			
Caudal	x10 ³ Nm ³ /h	30	0

⁹ DP é o desvio padrão da amostra calculado com a função Excel STDEV.P

Tabela C-6 – Efluentes do arrefecedor de Clínquer

Propriedade	Unidades	Média	3xDP (%)
G4 ⁽³⁾	°C	260	19
G2 ⁽³⁾	°C	921	25
G3 ⁽³⁾	°C	756	21
	x10 ³ Nm ³ /h	39	44
G7 ⁽³⁾	°C	285	50
G10 ⁽²⁾	x10 ³ Nm ³ /h	189	18
	mg/Nm ³	3	205
S17 ⁽³⁾	°C	57	183

Tabela C-7 – Condições e efluentes de combustão no processo de produção de clínquer ⁽³⁾

Propriedade	Unidades	Média	3xDP (%)
Forno			
Temperatura	°C	1230	19
Câmara de Fumos (CF)			
Temperatura	°C	1021	19
NO _x	mg/Nm ³	918	143
O ₂	%	8	199
CO	mg/Nm ³	0,02	1283
G3			
Temperatura	°C	756	21
Caudal	x10 ³ m ³ /h	39	44
Pré-calcinador (PC)			
Temperatura	°C	1038	18
G11			
T	°C	861	9
Câmara de Mistura (CM)			
T (a)	°C	873	6
T (b)	°C	685	127
G13			
T	°C	877	49
G18			
Temperatura	°C	339	8
O ₂	%	3	114
CO	mg/Nm ³	0,25	295

As notas (a) e (b) referem-se a medições em lados opostos do equipamento em questão

Tabela C-8 – Análise das correntes de gases e sólidos na torre de ciclones ⁽³⁾

Temperatura (°C)	Média	3xDP (%)
G13	877	49
G14	861	10
S15	913	15
G15	784	7
S14	791	15
G16	680	3
G17	500	10
G18	339	13
S11	335	15

Tabela C-9 – Produções e Vendas do CPA no ano de 2017 [13]

Producto	Produção (ton)	Distribuição produção (%)	Vendas (ton)	Distribuição das Vendas (%)
Clínquer	1447071	63,5	928277	55,1
CEM II/A-L 42,5R	282758	12,4	281241	16,7
CEM I 52,5R	228761	10,0	226340	13,4
CEM II/B-L 32,5N	160306	7,0	157101	9,3
Clínquer LA	98646	4,3	37215	2,2
CEM I 42,5R - SR5	35798	1,6	31256	1,9
CEM I 42,5R	13463	0,6	13456	0,8
CEM IV/B(V) 32,5N	10274	0,5	9980	0,6

Tabela C-10 – Proporções dos materiais utilizados em cada cimento produzido no CPA em 2017 [13]

Producto / Matéria-Prima	Composição em Base Total (%)				Composição em Base sem Gesso (%)		
	Clínquer	Filler	Gesso	Cinzas V.	Clínquer	Filler	Cinzas V.
CEM I 52,5R	93,7	1,1	5,2	0	98,8	1,2	0
CEM I 42,5R	92,1	3,2	4,7	0	96,7	3,3	0
CEM I 42,5R SR5	91,9	3,8	4,2	0	96,0	4,0	0
CEM II/A-L 42,5R	79,2	15,7	5,0	0,07	83,4	16,6	0,07
CEM II/B-L 32,5N	62,7	32,1	5,1	0,10	66,0	33,8	0,11
CEM IV/B(V) 32,5N	54,3	0	2,8	43,0	55,8	0,00	44,2

Tabela C-11 – Materiais utilizados na pedreira para compor a mistura britada

Matérias-Primas	Mistura 6		Mistura 6 (LA)		Mistura 7	
	ton	%	ton	%	ton	%
Areia	74879	6,3	16323	8,5	72771	6,4
Calcário Rico	365595	31	84192	44	301578	26
Cinzas Pirite	10478	0,89	3278	1,7	8623	0,8
Escória	99	0,01	-	-	134	0,01
Granalha Crivada	384	0,03	-	-	99	0,01
Hidróxido de Cálcio	725	0,06	57	0,03	704	0,06
Piso 1	114502	9,7	38309	20	139144	12
Piso 2	385722	33	39512	21	368266	32
Piso 3	117541	10	6087	3,2	158529	14
Piso 4	41961	3,6	3575	1,9	39307	3,4
Piso 5	55667	4,7	-	-	46463	4,1
Resíduos Diversos	12863	1,1	950	0,49	9614	0,8

Tabela C-12 – Consumo total de combustíveis de 2017 do forno 6 e 7 e média da repartição calorífica

Combustível	Consumo (ton)	PCI (kcal/kg)	Repartição	
			Mássica (%)	Energética (%)
Forno 7				
Petcoke	45891	7622	49	57
CDR	16965	4591	18	13
Pneus	15890	7148	17	18
ORTMR	7468	5234	7,9	6,4
Biomassa	5812	4135	6,2	3,9
FA	2218	4432	2,4	1,6
Fuel	115	9874	0,12	0,18
Forno 6				
Petcoque	85977	7613	89	93
CDR	7664	4568	7,9	5,0
FA	2135	4354	2,2	1,3
Biomassa	498	4123	0,51	0,29
Fuel	385	9854	0,40	0,54
Carvão	128	4500	0,13	0,08

Tabela C-13 – Consumos eléctricos específicos, médios de 2017, dos productos intermédios e finais do CPA

Designação	Producto	Consumo Eléctrico (kwh/ton)
e1	Britagem 1 - Mistura 6	1,2
e2	Britagem 1 - Mistura 6 (LA)	1,0
e3	Britagem 2 - Mistura 7	1,6
e4	Cru 6	20,2
e5	Cru 6 (LA)	21,7
e6	Cru 7	23,5
e7	Petcoque 6	52,7
e8	Petcoque 7	90,1
e9	Forno 6 Clínquer	40,7
e10	Forno 6 Clínquer (LA)	40,6
e11	Forno 7 Clínquer	45,9
e12	CEM I 42,5R	39,5
e13	CEM I 42,5R SR5	39,6
e14	CEM I 52,5R	55,0
e15	CEM II/A-L 42,5R	40,5
e16	CEM II/B-L 32,5N	34,0
e17	CEM IV/B(V) 32,5N	50,1

Tabela C-14 – Consumos e produções de cada uma das linhas de produção de farinha

	Cru 6	Cru 6 LA	Cru 7
Mistura pré-homo 1 (ton)	1138791	186327	38652
Mistura pré-homo 2 (ton)	-	-	1135520
Areia (ton)	113	32	530
Calcário Rico (ton)	16465	3193	6010
Cru total (ton)	1155369	189552	1180711
Cru seco (ton)	1102909	162858	1101637
Humidade Matérias-primas (%)	4,5	14,1	6,7

Tabela C-15 – Consumos e produções de cada uma das linhas de produção de clínquer

	Forno 6 Clínquer 6	Forno6 Clínquer 6LA	Forno 6 Total	Forno7 Clínquer 6
Alimentação (ton)	1239070	169204	1408274	1272185
Clínquer (ton)	721926	98646	820572	725145
Produção Horária (ton/h)	161	159	-	114
% Poeiras	11	11	-	14
Amónia (m ³)	895	69	964	977
Hidróxido de Cálcio (ton)	141	1496	1637	8892
Oxigénio (m ³)	-	-	-	1653

Tabela C-16 – Factores de proporcionalidade entre os productos intermédios e auxiliares do processo de produção de clínquer

Designação Primária	Designação Secundária		.6	.7	.LA
	Tipo de produção		Clínquer		Clínquer LA
	Tipo de factor	Unidades	Forno 6	Forno 7	Forno 6
f_1	Mistura (ph1) / Cru	Kg/kg	1,03	0,04	1,14
f_2	Mistura (ph2) / Cru	Kg/kg	-	1,03	-
f_3	Farinha _{dos} / Clínquer	Kg/kg	1,72	1,75	1,72
f_4	Farinha _{ef} / Clínquer	Kg/kg	1,53	1,51	1,53
f_5	Clínquer / Clínquer Total	Kg/kg	0,50	0,50	1
f_6	Petcoque moído / Clínquer	Kg/kg	0,10	0,06	0,10
f_7	Hidróxido de Cálcio / Clínquer	-	0,0002	0,0123	0,0152
f_8	Amónia / Clínquer	-	0,0012	0,0013	0,0007
f_9	Oxigénio / Clínquer	.	-	0,0023	-

Anexo D Tratamento de dados e resultados

A Tabela D-1 apresenta as equações utilizadas para cálculo dos factores de emissão de CO₂ dos combustíveis, e a Tabela D-2 apresenta os resultados para os resultados para os combustíveis utilizados no CPA. Consoante o tratamento de dados, pode ser útil um factor de emissão por massa de combustível queimado (mássico) ou por calor fornecido pelo combustível (térmico). Os combustíveis podem ser utilizados com diferentes estados de humidade, e portanto faz-se distinção entre o factor de emissão em base seca (bs) e em base húmida 'como recebido' (cr). Faz-se ainda a distinção entre o factor de emissão efectivo (ef), todo o CO₂ produzido pela combustão, e o contabilizado pelas licenças de CO₂ (ct), que desconta a percentagem de carbono biogénico (B). O CO₂ produzido é calculado com a percentagem de massa que volatiliza na combustão (V) e com o teor em Carbono da parte que volatiliza (C). Para fins de conversão entre factores de emissão, utiliza-se o poder calorífico inferior (PCI) e a percentagem de cinzas do combustível (Cz).

Tabela D-1 - Equações para o cálculo dos factores de emissão de CO₂

		Base seca (s)	Unidades		Base húmida (cr)	Unidades	
Mássico	ef	$CO_{2ef,bs} = \frac{C \times V / 100}{Cz + V} \frac{MM_{CO_2}}{MM_C}$	$\frac{kg_{CO_2ef}}{kg_{Comb_s}}$	(D-1)	$CO_{2ef,cr} = \frac{C \times V}{100^2} \frac{MM_{CO_2}}{MM_C}$	$\frac{kg_{CO_2ef}}{kg_{Comb_{cr}}}$	(D-2)
	ct	$CO_{2ct,bs} = CO_{2ef,bs} \left(1 - \frac{B}{100}\right)$	$\frac{kg_{CO_2ct}}{kg_{Comb_s}}$	(D-3)	$CO_{2ct,cr} = CO_{2ef,cr} \left(1 - \frac{B}{100}\right)$	$\frac{kg_{CO_2ct}}{kg_{Comb_{cr}}}$	(D-4)
Térmico	ef	$CO_{2ef,bs} = \frac{C \times V / 100}{Cz + V} \frac{MM_{CO_2}}{MM_C} / PCI_s$	$\frac{kg_{CO_2ef}}{kcal_{Comb_s}}$	(D-5)	$CO_{2ef,cr} = \frac{C \times V}{100^2} \frac{MM_{CO_2}}{MM_C} / PCI_{cr}$	$\frac{kg_{CO_2ef}}{kcal_{Comb_{cr}}}$	(D-6)
	ct	$CO_{2ct,bs} = CO_{2ef,bs} \left(1 - \frac{B}{100}\right)$	$\frac{kg_{CO_2ct}}{kcal_{Comb_s}}$	(D-7)	$CO_{2ct,cr} = CO_{2ef,cr} \left(1 - \frac{B}{100}\right)$	$\frac{kg_{CO_2ct}}{kcal_{Comb_{cr}}}$	(D-8)

Tabela D-2 – Factores de emissão de CO₂ mássicos e térmicos, em base seca e húmida, efectivo e contabilizado, para cada combustível

		Unidades	Petcoque	Carvão	Penus	RVFVs	CDRs	Farinhas Animais	Bagaço Azeitona	
Mássico	Base seca	ef	$\frac{kg_{CO_2ef}}{kg_{Comb_s}}$	3,2	2,2	2,0	2,5	1,9	1,6	1,8
		ct	$\frac{kg_{CO_2ct}}{kg_{Comb_s}}$	3,2	2,2	1,6	1,8	0,9	0	0
	Base húmida	ef	$\frac{kg_{CO_2ef}}{kg_{Comb_{cr}}}$	3,0	1,9	2,0	2,5	1,9	1,6	1,7
		ct	$\frac{kg_{CO_2ct}}{kg_{Comb_{cr}}}$	3,0	1,9	1,6	1,8	0,9	0	0
Térmico	Base seca	ef	$\frac{kg_{CO_2ef}}{Gcal_{Comb_s}}$	390	434	347	360	362	373	392
		ct	$\frac{kg_{CO_2ct}}{Gcal_{Comb_s}}$	390	434	278	263	174	0	0
	Base húmida	ef	$\frac{kg_{CO_2ef}}{Gcal_{Comb_{cr}}}$	391	436	348	361	363	375	398
		ct	$\frac{kg_{CO_2ct}}{Gcal_{Comb_{cr}}}$	391	436	278	263	175	0	0

As equações D-9 a D-13 apresentam as reacções de combustão de cada elemento que compõe o combustível, consideradas no cálculo do oxigénio estequiometricamente necessário (EN) para a combustão e no cálculo das emissões gasosas resultantes da queima dos combustíveis. Os resultados do O₂ e do Ar EN são apresentados na Tabela D-3, em quantidade mássica e volumétrica, por massa ou por calor de combustível, em base de combustível seca ou húmida.

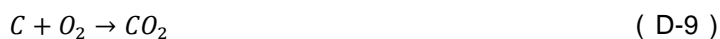


Tabela D-3 – Oxigénio e Ar estequiometricamente necessários para a combustão de cada combustível utilizado no CPA

		Unidades	Petcoque	Carvão	Penus	RVFVs	CDRs	Farinhas Animais	Bagaço Azeitona
O ₂	mássico	kg/kg _{comb} cr	2,52	1,36	1,83	2,31	1,67	1,44	1,35
		kg/kg _{comb} s	2,66	1,62	1,87	2,35	1,72	1,49	1,50
		Nm ³ /kg _{comb} cr	3,35	1,81	2,44	3,07	2,22	1,92	1,79
		Nm ³ /kg _{comb} s	3,54	2,15	2,49	3,13	2,29	1,99	1,99
	Térmico	kg/Gcal _{Comb} cr	328	318	325	336	321	348	325
		kg/ Gcal _{Comb} s	326	317	324	335	320	346	320
		Nm ³ /Gcal _{Comb} cr	436	424	432	447	427	463	432
		Nm ³ /Gcal _{Comb} s	435	423	432	446	426	461	426
Ar	Mássico	kg/kg _{comb} cr	10,88	5,87	7,93	9,97	7,22	6,23	5,82
		kg/kg _{comb} s	11,50	6,99	8,07	10,16	7,44	6,45	6,47
		Nm ³ /kg _{comb} cr	9,03	4,87	6,58	8,27	5,99	5,17	4,83
		Nm ³ /kg _{comb} s	9,55	5,80	6,70	8,43	6,18	5,36	5,37
	Térmico	kg/Gcal _{Comb} cr	1417	1376	1404	1451	1388	1503	1404
		kg/ Gcal _{Comb} s	1411	1372	1402	1449	1383	1496	1384
		Nm ³ /Gcal _{Comb} cr	1176	1142	1165	1204	1152	1248	1165
		Nm ³ /Gcal _{Comb} s	1171	1138	1163	1202	1148	1241	1149

A Tabela D-4 apresenta a caracterização dos dias de produção, com base nos dados dos Mapas Estatísticos, escolhidos para serem analisadas as variáveis da supervisão.

Tabela D-4 – Caracterização dos dias escolhidos para extração das variáveis da supervisão

Dia (2018)	Tempo produção (h)	Consumo Térmico (kcal/kg _{ck})	Substituição Térmica (%)	Combustíveis Alternativos PC		Combustíveis Alternativos QP			Auxiliares de Produção			
				P	ORTM	CDRs	B	FA	HC	Amónia	O ₂	Lixiviados
4.Abril	24	840	22,9			✓	✓			✓		
5.abril	24	841	22,9			✓	✓			✓	✓	
6.Abril	24	841	23,2	✓	✓	✓	✓			✓	✓	
7.Abril	24	841	30	✓	✓	✓	✓				✓	
10.Abril	24	845	31	✓	✓	✓	✓			✓	✓	
11Abril	24	846	47,2	✓	✓	✓	✓			✓	-	
13.Abril	24	844	47,5	✓	✓	✓				✓	✓	
14.Abril	24	840	36,2	✓	✓	✓				✓	✓	
15.Abril	24	841	37,8	✓	✓	✓				✓	✓	
4.Maio	24	841	36,8	✓	✓	✓				✓	✓	
5.Maio	24	840	38,9	✓	✓	✓				✓	✓	
22.Maio	24	840	54,3	✓	✓	✓	✓	✓		✓		
23.Maio	24	841	59	✓	✓	✓	✓	✓		✓		
29.Maio	24	840	47,7	✓	✓	✓	✓	✓		✓		
30.Maio	24	841	43,9	✓	✓	✓	✓	✓		✓		
1.Junho	24	841	50,5	✓	✓	✓	✓			✓		
2.Junho	24	840	50,7	✓	✓	✓	✓			✓		✓

Legenda:PC-pré-calcinador, QP-queimador principal, P-pneus, ORTM-outros resíduos de tratamento mecânico, CDRs- Combustíveis Derivados de Resíduos, B-Biomassa, FA-Farinhas Animais, HC-Hidróxido de Cálcio.

As equações D-14 a D-20 têm como objectivo calcular os consumos eléctricos de cada etapa do processo, numa base de producto final. O consumo eléctrico é representado na forma $E_{i,j}$, onde i é referente à etapa do processo, que segue a numeração apresentada na Tabela D-5, e j é referente ao producto final considerado, clínquer ou cimento. Os consumos eléctricos específicos de cada etapa do processo (e_i) são apresentados na Tabela C-13, e as proporções mássicas entre productos intermédios $f_{i,m}$, onde m se refere à linha de produção de clínquer, 6 ou 7, apresentam-se na Tabela C-16. Os resultados são apresentados na Tabela D-5.

$$E_{1,Clínquer} = (f_{1.7} \cdot e_1 + f_{2.7} \cdot e_2) \cdot f_{4.7} \cdot f_{5.7} + f_{1.6} \cdot e_1 \cdot f_{4.6} \cdot f_{5.6} \quad (D-14)$$

$$E_{2,Clínquer} = e_4 \cdot f_{4.6} \cdot f_{5.6} + e_6 \cdot f_{4.7} \cdot f_{5.7} \quad (D-15)$$

$$E_{3,Clínquer} = e_7 \cdot f_{6.6} \cdot f_{5.6} + e_8 \cdot f_{6.7} \cdot f_{5.7} \quad (D-16)$$

$$E_{4,Clínquer} = e_9 \cdot f_{5.6} + e_{11} \cdot f_{5.7} \quad (D-17)$$

$$E_{Total,Clínquer} = \sum_{i=1}^4 E_{i,Clínquer} \quad (D-18)$$

$$E_{i,Cimento} = E_{i,Clínquer} \cdot f_{Clínquer,Cimento}^i, \quad i = 1 - 4 \quad (D-19)$$

$$E_{Total,Cimento} = \sum_{i=1}^5 E_{i,Cimento} \quad (D-20)$$

Tabela D-5 – Consumos eléctrico (kWh/ton) de cada producto do CPA e percentagem do consumo de cada etapa face ao total de cada producto

Producto final		Clinker				Cimento											
		I/II		LA		I 52,5R		I 42,5R		I 42,5R - SR5		II/A-L 42,5R		IV/B(V) 32,5N		II/B-L 32,5N	
Etapa	Processo	kwh/ton	%	kwh/ton	%	kwh/ton	%	kwh/ton	%	kwh/ton	%	kwh/ton	%	kwh/ton	%	kwh/ton	%
1	Britagem	2,2	3	1,8	2	2,1	2	2,0	2	1,6	1	1,8	2	1,2	1	1,4	2
2	Moagem Cru	33,3	39	33,1	41	31,2	23	30,7	26	30,5	27	26,4	25	18,1	19	20,9	24
3	Moagem Petcoque	5,6	7	5,5	7	5,3	4	5,2	4	5,1	4	4,4	4	3,0	3	3,5	4
4	Forno	43,3	51	40,6	50	40,6	30	39,9	34	37,3	33	34,3	32	23,5	25	27,1	31
5	Moagem Cimento	-	-	-	-	55,0	41	39,5	34	39,6	35	40,5	38	50,1	52	34,0	39
Total (kwh/ton)		84,4		81,0		134,1		117,2		114,1		107,3		95,9		86,9	