

Predição da composição do clínquer industrial utilizando minimização da energia livre de Gibbs

(Prediction of the clinker industrial composition using minimization of Gibbs free energy)

H. M. Souza¹, A. P. Soares Jr³, E. F. Costa Jr², A. O. S. Costa²

¹Curso de Engenharia Química,

²Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química
Universidade Federal do Espírito Santo - UFES,

³Fábrica de Cimento Nassau, Cachoeiro de Itapemirim, ES
homerominine@gmail.com, atiliopeixoto@hotmail.com,
eslyfcejr@yahoo.com.br, andreaosc@yahoo.com.br

Resumo

A existência de processos químicos industriais, com diferentes fases em meio reacional, e a necessidade de conhecer a composição do sistema de interesse é um desafio comumente enfrentado pelos profissionais da indústria. Desta forma, a consideração do equilíbrio químico é uma metodologia comumente empregada por esses profissionais. Uma das principais etapas do processo de obtenção do cimento é a etapa de clínquerização, que ocorre dentro do forno rotativo. Neste estudo, é proposto o uso da técnica de minimização da energia livre de Gibbs para descrever o processo de produção de clínquer. O combustível considerado para o forno é o carvão mineral. Como resultado do estudo, objetiva-se a obtenção de uma rotina computacional que simule a condição de equilíbrio termodinâmico do sistema. Para isto, um problema de otimização não linear restrito é resolvido.

Palavras-chave: minimização da energia livre de Gibbs, forno rotativo, produção de clínquer.

Abstract

The existence of industrial chemical processes, with different phases in the reaction system, and the need to know the composition of these system is a challenge commonly faced by industry professionals. Thus, consideration of the chemical equilibrium is usually adopted. One of the main steps of the cement production is the clinker production in the rotary kiln. In this study, it has been proposed the use of the minimization of Gibbs free energy to describe the clinker production process. The fuel considered is the coal. The major objective of this study is to obtain a computational routine that simulates the condition of thermodynamic equilibrium of the system, composed by different phases. For this, a nonlinear constrained optimization problem is solved.

Keywords: Gibbs free energy minimization, rotary kiln, clinker production.

INTRODUÇÃO

O forno rotativo é um equipamento amplamente utilizado pelas indústrias devido, especialmente, à sua grande versatilidade. Este equipamento é utilizado no tratamento de resíduos sólidos, líquidos, gasosos e pastosos, principalmente na calcinação, secagem, sinterização e incineração, realizados a temperaturas elevadas [1]. É, também, capaz de receber carga de partículas com ampla granulometria ou cujas propriedades físicas mudam significativamente durante o processamento, enquanto o longo tempo de residência do material promove produtos de qualidade uniforme. Além disso, combustíveis impuros e de diferentes poderes caloríficos podem ser utilizados sem causar sérias contaminações do produto [2].

O objetivo deste trabalho é empregar a técnica de minimização da energia livre de Gibbs (através da função penalidade como ferramenta de solução do problema de otimização) para a descrição do processo de produção de clínquer em forno rotativo. Para isto, um programa comercial será empregado. Objetiva-se ainda obter uma metodologia que seja capaz de descrever sistemas reais sem que seja necessário considerar todos os aspectos fenomenológicos envolvidos.

MÉTODOS

O processo industrial para a produção de cimento divide-se em 6 (seis) grandes etapas: a extração de material de origem calcária e argilosa da mina de exploração, a

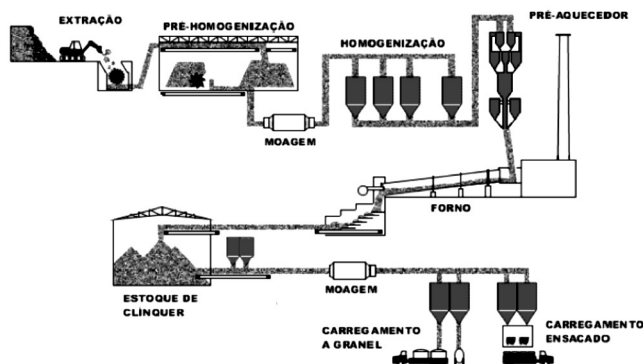


Figura 1: Representação esquemática do processo de produção de cimento [5].

[Figure 1: Schematic representation of the cement production process [5].]

pré-homogeneização, a moagem de cru, a clinquerização, a moagem de cimento, e o ensacamento e expedição do produto. Os minérios de argila e calcário, após extração nas minas, são britados, homogeneizados e moídos, compondo, em adequadas proporções, a farinha, que alimentará o forno rotativo [3, 4]. Neste equipamento, a farinha é transformada em clínquer. Este produto, após moagem com gesso e recebendo, se necessário, aditivos complementares, torna-se o cimento, seguindo para as etapas de ensacamento e expedição, conforme Fig. 1.

Nos fornos rotativos se dá a transformação química dos minerais naturais (farinha) em minerais sintéticos (clínquer). O clínquer é constituído, em sua maior parte, por silicatos (75%) e numa proporção menor, de aluminatos e ferro-aluminatos cálcicos [3, 4, 6-8]. Os principais componentes do clínquer são C_3S ($3CaO.SiO_2$), C_2S ($2CaO.SiO_2$), C_3A ($3CaO.Al_2O_3$) e C_4AF ($4CaO.Al_2O_3.Fe_2O_3$), sendo C_3S o principal componente, já que é o maior responsável pelo desenvolvimento das propriedades de resistência do clínquer. Na Tabela I são apresentados os fenômenos envolvidos no processo de obtenção do clínquer e na Tabela II as temperaturas de reação dos compostos do clínquer. De acordo com uma planta industrial de cimento em operação, o clínquer tipicamente produzido nesta unidade apresenta a composição verificada na Tabela III.

Diversos autores [10-12] afirmam que a energia de Gibbs total de um sistema fechado, a temperatura e pressão constantes, deve diminuir durante um processo irreversível e a condição de equilíbrio é atingida quando a energia de Gibbs alcança seu valor mínimo. Assim, se uma mistura de espécies químicas não está em equilíbrio químico, qualquer reação que ocorra a temperatura e pressão constantes deve levar a uma diminuição na energia de Gibbs total do sistema. Uma vez que um estado de equilíbrio seja atingido, não há mudanças posteriores, e o sistema continua a existir nesse estado a temperatura e pressão fixas. Este conceito indica que deslocamentos infinitesimais podem ocorrer no estado de equilíbrio sem causar variações na energia de Gibbs total do sistema.

Tabela I - Fenômenos envolvidos no processo de produção do clínquer: reações químicas e calores de reação [9, 10].
[Table I - Phenomena involved in the clinker production: chemical reactions and heats of reaction [9, 10].]

Etapa do Processo	Reações Envolvidas	Calores de Reação
Evaporação da água livre residual e da água de combinação das argilas.	$H_2O(l) \rightarrow H_2O(v)$	+2443 kJ/kg (a 25 °C)
Decomposição do carbonato de magnésio	$MgCO_3(s) \rightarrow MgO(s) + CO_2(g)$	+1188 kJ/kg (a 20 °C)
Descarbonatação	$CaCO_3(s) \leftrightarrow CaO(s) + CO_2(g)$	+1766 kJ/kg (a 20 °C)
Formação da fase líquida	$3CaO(s) + Al_2O_3(s) \rightarrow 3CaO.Al_2O_3(l)$	-15 kJ/kg (a 20 °C)
Formação do Silicato Dicálcico	$2CaO(s) + SiO_2(s) \rightarrow 2CaO.SiO_2(s)$	-717 kJ/kg (a 20 °C)
Formação do Silicato Tricálcico	$3CaO(s) + SiO_2(s) \rightarrow 3CaO.SiO_2(s)$	-528 kJ/kg (a 20 °C)

Tabela II – Temperatura das reações de produção de clínquer [9, 11].
[Table II - Temperature of the clinker reactions production [9, 11].]

Acima de 1073 K (800 °C)	Início do processo de fabricação de CaO
Entre de 1073 K (800 °C) e 1473 K (1200 °C)	Formação do C_2S ($2CaOSiO_2$)
Entre 1368 K (1095 °C) e 1478K (1205 °C)	Formação do C_3A ($3CaOAl_2O_3$) e C_4AF ($4CaOAl_2O_3Fe_2O_3$)
Entre 1533 K (1260 °C) e 1728 K (1455 °C)	Formação do C_3S a partir do C_2S com quase extinção da cal livre (CaO)
Entre 1728 K (1455 °C) e 1573 K (1300 °C)	Cristalização da fase líquida do C_3A e do C_4AF .

Tabela III - Composição do clínquer fornecida por uma planta industrial em operação.

[Table III - Clinker composition provided by an industrial plant in operation.]

Espécie Química	Composição do clínquer (mol/mol)
2CaO.SiO ₂	0,2215
3CaO.SiO ₂	0,5600
CaO.Al ₂ O ₃	0,0848
12CaO.7Al ₂ O ₃	0,0087
3CaO.Al ₂ O ₃	0,0816
4CaO.Al ₂ O ₃ .Fe ₂ O ₃	0,0433
Total	0,9999

Um significativo número de estudos [10-18] emprega esta técnica para a descrição do equilíbrio químico de diferentes sistemas. Nesses casos são considerados sistemas fechados com L fases e N espécies químicas distintas. A energia livre de Gibbs total (G) pode ser escrita de acordo com a Equação A:

$$G = \sum_{j=1}^L \sum_{i=1}^N \mu_{ij} \cdot n_{ij} \quad (\text{A})$$

com μ_{ij} o potencial químico da espécie i na fase j, sendo esse, descrito pela Equação B.

$$\mu_{ij} = G_{ij}^{\circ} + R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{f_{ij}}{f_{ij}^{\circ}} \right) \quad (\text{B})$$

sabendo que G_{ij}° é a energia de Gibbs padrão de formação da espécie i na fase j, f_{ij} é a fugacidade do componente i na fase j, f_{ij}° é a fugacidade do componente puro i na fase j, R é a constante universal dos gases e T a temperatura na qual o processo ocorre. Para as fases condensadas (sólidas e/ou líquidas):

$$\frac{f_{ij}}{f_{ij}^{\circ}} = \gamma_{ij} \cdot x_{ij} \quad (\text{C})$$

com γ_{ij} o coeficiente de atividade da espécie i na fase j e x_{ij} a fração molar da espécie i na fase j.

Para a fase gasosa:

$$\frac{f_{ij}}{f_{ij}^{\circ}} = \phi_{ij} \cdot x_{ij} \cdot P \quad (\text{D})$$

sendo ϕ_{ij} a fugacidade das espécies i na fase j e P a pressão do sistema.

A minimização da Equação A fornecerá as composições de equilíbrio das L fases presentes no sistema, na pressão e na temperatura conhecidas. Além disso, as equações que descrevem as relações mássicas do sistema devem ser

respeitadas durante a resolução do problema de minimização de tal forma que essas restrições sejam então incorporadas ao problema de otimização. A composição química elementar do meio reacional é constante para um sistema fechado, ou seja, os M elementos químicos estarão distribuídos entre as substâncias químicas, mas obedecendo a uma concentração química elementar fixa. Assim, estabelece-se um conjunto de equações algébricas lineares, uma para cada elemento k, de acordo com o que mostra a Equação E.

$$b_k = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^L a_{k,i} \cdot n_{ij} \quad k = 1, 2, 3, \dots, \quad (\text{E})$$

sendo b_k definido como o número total de átomos do i-ésimo elemento da mistura reacional, $a_{k,i}$ o índice do elemento na fórmula da espécie química. Uma vez estabelecidas todas as restrições mássicas, o problema de otimização estará completamente formulado [14].

É importante destacar que para calcular o equilíbrio químico através da minimização da energia livre de Gibbs é necessário que se conheça algumas propriedades termoquímicas (variação da entalpia padrão de formação, energia de Gibbs padrão de formação, fugacidade, coeficiente de fugacidade, capacidade calorífica) de todas as substâncias envolvidas no sistema. Entretanto, nem sempre é possível encontrar na literatura valores experimentais dessas propriedades para as espécies de interesse. Assim, métodos de estimação, propostos a partir de informações disponíveis na literatura, são geralmente empregados nestas situações [19]. Em um trabalho anterior [14], a técnica de minimização da energia de Gibbs é utilizada objetivando descrever os fenômenos que ocorrem durante a queima do licor negro numa caldeira de recuperação Kraft empregada na produção de celulose. Além disso, este trabalho objetivava descrever detalhadamente as espécies químicas provenientes da queima do licor preto. Para isto, fez-se uso de dois métodos diferentes de otimização na busca das concentrações de equilíbrio: o SQP (*Sequential Quadratic Program*) e o método de otimização PSO (*Particle Swarm Optimization*) [14]. Durante a utilização do método PSO, não apenas uma solução é encontrada, mas um grupo de soluções. Esta característica viabiliza o emprego deste método na resolução de problemas multimodais e reduz a necessidade do conhecimento de boas estimativas iniciais [20]. Durante os cálculos foram consideradas a presença de fases ideais e, baseado em seus resultados, a descrição matemática da caldeira de recuperação Kraft mostrou-se satisfatória [14]. Ou ainda, o emprego da técnica de minimização da energia livre de Gibbs viabilizou uma descrição da queima do licor preto no interior da fornalha da caldeira, mesmo não conhecendo as reações químicas envolvidas no processo. Ao empregar diferentes métodos de otimização (PSO e SQP), foi possível estabelecer de modo satisfatório uma composição química para a fornalha [14]. Os resultados obtidos reproduzem tanto com informações presentes na literatura quanto as informações industriais. Neste trabalho, foi

considerada a presença de 38 espécies químicas diferentes, distribuídas nos 3 estados físicos da matéria. Em outro trabalho [21], são estudadas as reações de reforma de hidrocarbonetos leves, especialmente o gás natural. Ou ainda, as reações de reforma a vapor, reforma oxidativa, reforma autotérmica, reforma seca, reforma seca autotérmica e reforma seca combinada com reforma a vapor foram termodinamicamente avaliadas com o objetivo de determinar as melhores condições de reação para a produção de gás de síntese e de hidrogênio. Posteriormente, o gás de síntese produzido foi utilizado para a produção de metanol, etanol e hidrocarbonetos lineares, sendo avaliadas as melhores estratégias para a produção de cada um desses compostos. Para isso foram utilizadas as metodologias de minimização da energia de Gibbs a pressão e temperatura constantes e de maximização da entropia a pressão e entalpia constantes. Assim, foram formulados problemas de otimização não-lineares, que foram solucionados empregando-se o solver CONOPT2 do programa GAMS 23.1R. A partir dos resultados obtidos com a aplicação da metodologia de minimização da energia de Gibbs, verificou-se que todos os processos de reforma avaliados se mostraram favoráveis para a produção de hidrogênio e/ou de gás de síntese do ponto de vista termodinâmico [21]. A reação de oxidação parcial mostrou bons resultados para a produção de gás de síntese, devido a razão molar H_2/CO próxima de 2 no produto. A comparação com dados experimentais permitiu verificar que a metodologia de minimização da energia de Gibbs apresentou boa capacidade de predição inclusive quando são comparados com dados simulados publicados [21]. Neste estudo considerou-se que os gases são ideais e os resultados foram obtidos empregando-se baixos tempos computacionais para todos os casos analisados. A minimização da energia livre de Gibbs foi também empregada para descrever a composição de diferentes espécies químicas no equilíbrio, considerando uma mistura de hidrocarbonetos a temperatura constante de 314 K e pressão constante de 19,84 atm [22]. Posteriormente, neste mesmo trabalho, foi analisada uma solução eletrolítica composta por amônia (NH_3), ácido sulfídrico (H_2S) e água. Esta solução eletrolítica foi submetida à pressão atmosférica e a 293 K. Por fim, o sistema meta-estável compreendido por benzeno, acetonitrila e água foi analisado [22]. A solução

meta-estável foi analisada em três condições de temperatura e pressão. Primeiro, 333 K e 0,769 atm; depois, 333 K e 1 atm; a última análise foi a 300 K e 0,1 atm. As soluções foram obtidas empregando-se o método de otimização Quasi-Newton e o BFGS. Os modelos foram construídos em linguagem Fortran 77. A minimização da energia livre de Gibbs foi usada ainda para estudar a oxidação parcial do metano e a reforma de dióxido de carbono a partir do mesmo hidrocarboneto, tendo em vista a formação de carbono [17]. Devido à crescente preocupação com as emissões de poluentes na atmosfera, essa é uma das tecnologias promissoras para a conversão do metano, e assim dar uma importante contribuição para o sequestro de carbono; um importante passo para a mitigação do efeito estufa. Os autores deste trabalho consideraram somente a fase vapor, sendo esta composta pelas espécies CH_4 , CO_2 , H_2O , CO e H_2 . Um fato preocupante que ocorre durante o processo de reforma do dióxido de carbono é a possibilidade de ocorrer a formação do leito de carbono [17]. Isso prejudica o catalisador CSCDRM, contaminando-o. Esse processo de degradação do catalisador pode ser devido à formação blocos de coque em locais ativos do catalisador, ou pela formação de fibras de carbono devido a decomposição do metano. Os autores deste trabalho utilizaram o método dos multiplicadores de Lagrange para tratar as restrições do problema (balanço mássico) [17]. As equações resultantes foram resolvidas utilizando o método de Newton-Raphson para equações não-lineares. Ao utilizarem o método de minimização de energia de Gibbs para o processo CSCDRM, os autores [17] perceberam que nenhuma forma de coque e do conteúdo de aditivos foi reduzida. Entretanto foi possível diminuir o limite superior de temperatura de formação do coque em 150 °C e foi possível, também, reduzir pela metade o conteúdo de metano em sin-gás. Os resultados obtidos indicam que, a uma pressão de 5 atm, o processo pode ser realizada a 800 °C usando um sistema composto por $CH_4/CO_2/H_2O$. Para uma pressão igual a 20 atm, a temperatura do processo deve ser aumentada até 900 °C para manter o teor total de aditivos em sin-gás abaixo de 13% [17]. Uma mistura contendo metano e etano em quatro pares de temperatura e pressão também foi analisada empregando-se a técnica de minimização da energia livre de Gibbs [23]. No primeiro caso a mistura foi estudada nas condições de

Tabela IV - Dados de entrada (valores adotados em uma planta industrial).

[Table IV - Input data (values adopted at an industrial plant).]

Vazão de alimentação da matéria prima	83,34 t.h ⁻¹
Vazão de alimentação de combustível (carvão mineral)	7,09 t.h ⁻¹
Temperatura do sistema	1256 °C (1529 K)
Pressão do sistema	1 atm
Umidade do ar	78,6%
Composição atômica da matéria prima (mol/mol)	2,18% Al; 0,76% Mg; 23,8% Ca; 1,06% Fe; 13,97% Si; 7,5% C; 0,27% H e 50,46% O
Composição do ar (mol/mol)	21% O ₂ e 79% N ₂

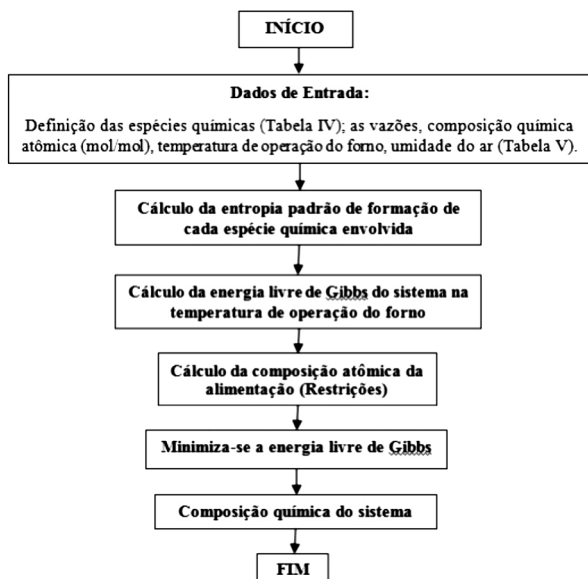


Figura 2: Representação esquemática do algoritmo usado para descrever a composição do sistema.

[Figure 2: Schematic representation of algorithm used to describe the composition of the system.]

temperatura e pressão de 255 K e 600 psi. No segundo caso a mistura foi analisada próxima ao seu ponto de bolha a 255 K e 941,25 psi; no terceiro caso a 255 K e 900 psi e no quarto e último caso a mistura foi avaliada a 264 K e 990 psi, situação próxima de seu ponto crítico (265,81 K e 991,73 psi). O autor utilizou o método de Newton e para a direção de busca do mínimo, utilizou a interpolação polinomial cúbica. Foi considerado ainda que o sistema possuía no máximo duas fases. Há três aspectos importantes nesse trabalho. O primeiro é a seleção de direções de descida e comprimentos de passo, a fim de lidar com os problemas de equilíbrio de fases associados às misturas perto de pontos de bolhas e pontos críticos. A segunda é a prevenção de convergência para soluções triviais. A terceira é a utilização de critérios de convergência eficazes para se obter tanto o nível desejado de precisão na solução ou a precisão máxima permitida pelo problema e pelo computador [23]. O autor conseguiu obter bons resultados sendo possível prevêê-los com um tempo computacional bem curto, menos de 1 s. Para o estudo de um forno de produção de clínquer, também é possível encontrar estudos que descrevem o sistema empregando modelos fenomenológicos baseados em balanços de massa e energia [24]. No trabalho em questão [24], o objetivo foi calcular a temperatura final de obtenção do clínquer, considerando a perda de energia por radiação. Foi calculada ainda a temperatura adiabática do processo.

Para obter solução numérica, estes autores empregaram o programa comercial Matlab, conseguindo descrever satisfatoriamente o processo [24].

Para a realização deste trabalho, foram utilizados dados operacionais que se aproximam daqueles verificados em uma planta industrial de produção de clínquer em forno rotativo (Tabela IV). A função penalidade foi utilizada na busca da solução do problema de otimização, que é resultante da aplicação da técnica da minimização da energia livre de Gibbs. Ou ainda, a Equação A (energia livre de Gibbs) foi minimizada submetida as restrições relativas ao balanço de massa (Equação E) e, desse modo, foi possível obter a composição interna presente no forno rotativo.

Ao realizar o levantamento bibliográfico dos dados termodinâmicos pertinentes para a descrição do sistema (forno rotativo), foi possível observar que seria desafiante obter todas as informações necessárias para a modelagem do forno rotativo. Desse modo, para os compostos cujas propriedades termodinâmicas não foram localizadas, foram consideradas as médias ponderadas das propriedades termodinâmicas de alguns compostos já conhecidos. Desse modo, foi calculada a capacidade calorífica a pressão constante de alguns elementos do clínquer, bem como a energia livre de Gibbs padrão de formação e entalpia padrão de formação. Esses procedimentos foram executados para que fosse possível realizar uma aproximação satisfatória, viabilizando os cálculos computacionais posteriores.

O algoritmo de otimização desenvolvido em um estudo prévio [14] foi adaptado para descrição do forno rotativo de produção de clínquer. Neste caso, foram adotadas as seguintes considerações: (i) regime estacionário; (ii) perfil de temperatura constante ao longo do forno e igual a 1529 K (1256 °C); (iii) todas as fases (sólido, líquido e gás) comportam-se idealmente; (iv) concentração constante em todos os pontos (o forno comporta-se como um reator tipo mistura ideal). O fluxograma apresentado na Fig. 2 ilustra uma representação esquemática do algoritmo proposto.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente foi adotada a consideração de que todas as 19 espécies químicas (Tabela V) poderiam estar presentes nas fases sólida, líquida e gasosa. Sendo assim, o problema de otimização não-linear restrito possui originalmente 57 variáveis a serem ajustadas, sendo essas a concentração de cada espécie química em cada estado físico. Considerando as propriedades físico-químicas da matéria, é pouco provável haver na temperatura de operação do forno (1256 °C aproximadamente); por exemplo, carbono líquido. Ou ainda, o carbono (C) dificilmente estará na fase gasosa. Podemos adotar um raciocínio análogo para

Tabela V - Espécies químicas consideradas.

[Table V - Chemical species considered.]

Al_2O_3 , MgCO_3 , Fe_2O_3 , CaCO_3 , SiO_2 , C, $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (C_2S), $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (C_3S), $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (CA),
 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ (C_{12}A_7), $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (C_3A), $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ (C_4AF), O_2 , N_2 , CO, CO_2 , CH_4 , H_2 e H_2O

Tabela VI - Composição química (mol/mol) calculada (31 variáveis), considerando temperatura fixa igual a 1529 K.
 [Table VI - Chemical composition (mol/mol) calculated (31 variables), considering fixed temperature of 1529 K.]

Fase sólida		Fase líquida		Fase gasosa	
Al ₂ O ₃	0,0178	Al ₂ O ₃	0,0027	O ₂	0,1299
MgCO ₃	0,0014	MgCO ₃	0,0523	N ₂	0,2688
Fe ₂ O ₃	0,0114	Fe ₂ O ₃	0,0006	H ₂	0,0292
CaCO ₃	0,3722	CaCO ₃	0,0874	CO ₂	0,0055
SiO ₂	0,0023	SiO ₂	0,7136	CO	0,1615
C	0,5493	C ₂ S	0,0459	CH ₄	0,0362
C ₂ S	0,0004	C ₃ S	0,0645	H ₂ O	0,3689
C ₃ S	0,0374	CA	0,0143		
CA	0,0047	C ₁₂ A ₇	0,0006		
C ₁₂ A ₇	0,0003	C ₃ A	0,0164		
C ₃ A	0,0008	C ₄ A ₇	0,0004		
C ₄ A ₇	0,0020	H ₂ O	0,0013		
Total	1,0000	Total	1,0000	Total	1,0000

Tabela VII - Composição do clínquer calculada.
 [Table VII - Clinker composition calculated.]

Espécie química	Composição fornecida pelo modelo (mol/mol)
2CaO.SiO ₂	0,2367
3CaO.SiO ₂	0,5545
CaO.Al ₂ O ₃	0,1012
12CaO.7Al ₂ O ₃	0,0053
3CaO.Al ₂ O ₃	0,0885
4CaO.Al ₂ O ₃ .Fe ₂ O ₃	0,0138
Total	1,0000

as outras espécies. Algumas substâncias apresentadas na Tabela V, na temperatura de operação do forno, somente estarão presentes na fase gasosa. Também é pouco provável a existência de clínquer na fase gasosa a 1256 °C.

Entretanto, ainda que se julgue desnecessário considerar uma função objetivo, originalmente com 57 variáveis a serem otimizadas (muitas delas retornando valor nulo como solução do problema de otimização), tal estratégia possibilitou a verificação da adequação da metodologia proposta. Ou ainda, ao construir o modelo da forma mais geral, foi possível observar se os resultados obtidos eram contrários ao que era esperado quando o fenômeno foi analisado (ex: obtenção de oxigênio sólido ou carbono líquido a 1256 °C). Sendo assim, após esta análise original, foi possível remover do algoritmo todas as variáveis que retornam valor nulo sem comprometer o resultado final. Tal procedimento possibilitou a redução do problema original de 57 para 31 variáveis a serem otimizadas. Como consequência, o esforço computacional necessário para a solução do problema passou de 1 min e 10 s para cerca de 40 s, empregando-se um processador CORE™i7. A

Tabela VIII - Composição química calculada (continuação).
 [Table VIII - Chemical composition calculated (continuation).]

Espécie	Composição química (mol/mol)
Al ₂ O ₃	0,0032
MgCO ₃	0,0073
Fe ₂ O ₃	0,0019
CaCO ₃	0,0708
SiO ₂	0,0963
C	0,0871
H ₂ O	0,2707
O ₂	0,0952
N ₂	0,1971
H ₂	0,0214
CO ₂	0,0040
CO	0,1184
CH ₄	0,0265
Total	0,9999

rotina computacional foi então executada e o algoritmo de otimização retornou os valores que caracterizam o meio reacional, apresentados na Tabela VI.

Sabe-se que ainda dentro do forno a mistura reacional sofre um processo de resfriamento. Com isso, o produto gerado deixa o forno em torno de 1473 K. Nesta temperatura, algumas espécies ainda são líquidas e, aquelas espécies que tradicionalmente compõem o clínquer, deixam o sistema majoritariamente na fase sólida. Assim, considerando tais aspectos, foi realizada uma manipulação dos resultados apresentados na Tabela VI. Esta manipulação gerou os resultados apresentados nas Tabelas VII e VIII. Na Tabela

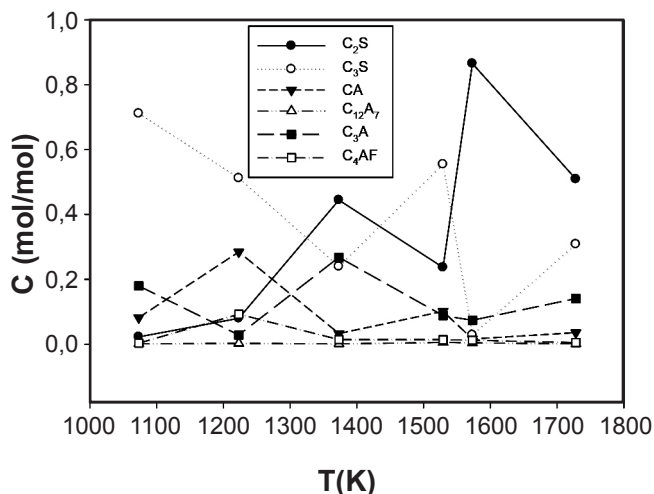


Figura 3: Composição calculada do clínquer, C, para diferentes temperaturas do meio reacional (T).

[Figure 3: Calculated clinker composition, C, to different temperatures of reaction system (T).]

VII são apresentadas as concentrações das espécies que caracterizam o clínquer. As demais espécies e suas concentrações são apresentadas na Tabela VIII.

A comparação dos resultados apresentados na Tabela VII com as informações apresentadas na Tabela III indica que os resultados obtidos pela solução do problema de otimização são coerentes com os dados apresentados pela indústria. Ou ainda, tais resultados confirmam a adequação da metodologia de minimização da energia livre de Gibbs para a descrição do sistema. Os maiores desvios, calculados considerando os dados das Tabelas VII e III, são obtidos para os componentes de menor concentração. Ou ainda, tais diferenças são relativas às espécies que representam cerca de 0,5% e 1% da totalidade da composição do clínquer. Assim, embora sejam desvios locais significativos, ao mesmo tempo não comprometem de forma significativa a validação dos resultados.

O algoritmo foi também executado para diferentes temperaturas, objetivando demonstrar o efeito desta variável na obtenção dos resultados. Além da temperatura de trabalho do forno (1256 °C) foram adotadas outras 5 temperaturas. São elas: 800 °C (1073 K); 950 °C (1223 K); 1100 °C (1373 K); 1300 °C (1573 K) e 1455 °C (1728 K). Os resultados das composições de clínquer estão apresentados na Fig. 3. Ressalta-se que para a apresentação dos resultados da Fig. 3 foi realizado um procedimento de manipulação dos resultados fornecidos pela solução do problema de otimização, seguindo a mesma metodologia adotada para os resultados apresentados na Tabela VII.

Ao analisar a formação do clínquer em diferentes temperaturas, foi possível observar o quão sensível é o processo em relação à esta variável. Ou ainda, os resultados obtidos se mostram significativamente diferentes quando temperaturas diferentes foram adotadas (Fig. 3). Além disso, de acordo com os resultados obtidos, nas temperaturas de 1073 K, 1223 K e 1728 K restaram de combustível

respectivamente: 1,38%, 1,58% e 1,81%. Enquanto que nas temperaturas de 1373 K e 1573 K restaram respectivamente 14,73% e 55,37% de combustível. Tal resultado contraria o que é verificado na prática, uma vez que sabe-se que o combustível é consumido de maneira mais eficiente. Neste ponto, vale lembrar que foi adotada uma temperatura homogênea do forno (constante ao longo do comprimento do equipamento) para a obtenção dos resultados. Além disso, foi adotada a consideração de que o equipamento se comporta como um reator de mistura ideal. Tais considerações, ao mesmo tempo que possibilitam a obtenção de resultados que se aproximam da realidade operacional, simplificam vários aspectos do processo. Em decorrência destas considerações, equívocos como os destacados para o cálculo da composição de carbono são esperados e até tolerados. A da Fig. 3 indica que entre 1073 K e 1473 K formou-se a espécie C₂S, informação que corrobora com os dados da Tabela II. Para a espécie C₃S, observa-se através da Fig. 3 que sua formação tende a comportar-se de modo oposto ao C₂S. Isso indica que ocorre formação de C₃S a partir de C₂S, o que é indicado na Tabela II. Além disso, é possível observar pelos dados simulados que a espécie C₃A é formada prioritariamente em torno de 1373 K, o que corrobora com as informações contidas na Tabela II. Tais resultados, apresentados na Fig.3, mais uma vez sinalizam a adequação da metodologia proposta neste estudo para a análise do forno rotativo empregado na produção de clínquer.

CONCLUSÕES

A metodologia do cálculo do equilíbrio químico do sistema, mediante a minimização da energia livre de Gibbs, mostrou-se robusta, rápida e confiável para predizer as fases presentes no equilíbrio termodinâmico. A técnica empregada foi eficiente para calcular a composição do clínquer, mesmo considerando a idealidade. A utilização do programa comercial para a resolução do problema de otimização não-linear restrito mostrou-se eficiente e de rápida na convergência.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq pela bolsa de produtividade DTI e à FAPES pela bolsa Pesquisador Capixaba e pela bolsa de iniciação científica do programa PIBITI da UFES.

REFERÊNCIAS

- [1] J. Rivera-Austrui, K. Martinez, L. Marco-Almagro, M. Abalos, E. Abad, Sci. Total Environment **485-486** (2014) 528.
- [2] N. Gineys, G. Aouad, F. Sorrentino, D. Damidot, Cement Concrete Res. **41** (2011) 1177.
- [3] K. S. Mujumdar, K. V. Ganesh, S. B. Kulkarni, V. V. Ranade, Chem. Eng. Sci. **62** (2007) 2590.
- [4] A. K. Pani, V. K. Vadlamudi, H. K. Mohanta, ISA Trans.

52 (2013) 19.

[5] M. L. G. Renó, “Uso de Técnicas de Otimização Robusta Multi-Objetivos na Produção de Cimento”, Diss. Mestrado Eng. Mec. - Programa de Pós-Graduação, Univ. Fed. Itajubá, Itajubá, MG (2007).

[6] N. Gineys, G. Aouad, F. Sorrentino, D. Damidot, *Cement Concrete Res.* **41** (2011) 1177.

[7] S.T. Erdog̃an, *Constr. Build. Mater.* **38** (2013) 941.

[8] Y. Yang, J. Xue, Q. Huang, *Constr. Build. Mater.* **57** (2014) 138.

[9] L. G. Paula, “Análise Termoeconômica do Processo de Produção de Cimento Portland com co-processamento de Misturas de Resíduos”, Diss. Mestrado Eng. Mecânica – Inst. Eng. Mecânica, Univ. Fed. Itajubá, Itajubá, MG (2009).

[10] J. M. Smith, H. C. Van Ness, M. M. Abbott, *Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química*, 5ª Ed., Editora LTC, Rio de Janeiro, RJ (2007).

[11] R. H. Perry, D. W. Green, *Perry's Chemical Engineer's Handbook*, Xª Ed., Edit. McGraw-Hill, New York, EUA (2008).

[12] S. Sandler, Chemical, “Biochemical and Engineering Thermodynamics”, Ed. Willey, New Jersey, EUA (2006).

[13] F. Van Zeggeren, S. H. Storey, *The Computation of Chemical Equilibria*, 1ª ed., Cambridge Univ. Press, New York, EUA (1970).

[14] A. O. S. Costa, “Descrição Matemática da Caldeira de Recuperação KRAFT”, Tese Dr. Eng. Quim. COPPE,

Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ (2004) 150 p..

[15] P. Koukkari, R. Pajarre, 17th Eur. Symp. Computer Aided Process Eng. – ESCAPE **17** (2007) 153.

[16] A. Bonilla-Petriciolet, G. P. Rangaiah, J. G. Segovia-Hernández, *Fluid Phase Equil.* **300**, (2011) 120.

[17] D. V. Demidov, I. V. Mishin, M. N. Mikhailov, *Energy* (2011) 5941.

[18] B. Nematollahi, M. Rezaei, E. N. Lay, M. Khajenoori, *J. Natural Gas Chem.* **21** (2012) 694.

[19] D. M. Y. Caballero, “Método da Minimização da Energia Livre de Gibbs para a Modelagem do Equilíbrio e de Fases no Processo Reacional do Biodiesel”, Diss. Mestrado Eng. Quim., Fac. Eng. Quim., Universidade Est. Campinas, Campinas, SP (2012).

[20] E. F. Costa Jr., E. C. Biscaia Jr, P. L. C. Lage, *Comp. Chem. Eng.* **27**, 11 (2003) 1591.

[21] A. C. D. Freitas, “Análise Termodinâmica de Processos de Reforma do Metano e da Síntese de Fischer-Tropsch”, Diss. Mestrado Eng. Quim. – Fac. Eng. Quim., Universidade Est. Campinas, Campinas, SP (2012).

[22] A. Néron, G. Lantagne, B. Marcos, *Chem. Eng. Sci.* **82** (2012) 260.

[23] J. A. Tragenstein, *Chem. Eng. Sci.* **42**, 2 (1987) 2847.

[24] D. C. Q. Rodrigues, A. P. Soares Jr, E. F. Costa Jr, A. O. S. Costa, *Cerâmica* **59**, 350 (2013) 302.

(*Rec. 20/06.2014, Rev. 10/02/2015, Ac. 20/02/2015*)