

FORMAÇÃO DE NO_x EM FORNOS ROTATIVOS DE PRODUÇÃO DE CLÍNQUER DA INDÚSTRIA DO CIMENTO

Valdir Tesche Signoretti

Universidade Federal de Itajubá Campus Prof. José Rodrigues Seabra, Av. BPS, 1303 –CEP: 37500-903 - Itajubá– MG – Brasil
Telefone: (0xx-35) 3629-1000 – Fax: (0xx-35)3622-3596
E-mail: valdirsg@unifei.edu.br

Rogério José da Silva

Universidade Federal de Itajubá Campus Prof. José Rodrigues Seabra, Av. BPS, 1303 –CEP: 37500-903 - Itajubá– MG – Brasil
Telefone: (0xx-35) 3629-1000 – Fax: (0xx-35)3622-3596
Email: rogeriojs@unifei.edu.br

Resumo. Este trabalho estima a concentração do poluente NO_x gerado no processo de combustão do coque de petróleo e pneus em fornos rotativos para produção de clínquer na indústria de cimento. Utilizando uma mistura de coque de petróleo e pneus no processo de queima, serão avaliadas as concentrações de NO_x e de CO em fornos dotados de precalcinador com ar terciário. Serão analisadas as emissões neste tipo de instalação considerando ainda a combustão escalonada como forma de redução das emissões de NO_x . O modelo proposto fundamenta-se no conhecimento das concentrações das espécies químicas envolvidas no equilíbrio químico e também no conhecimento da cinética das reações de formação de NO_x e de CO no processo de combustão. Também é feito neste trabalho uma revisão sobre o NO_x , SO_x e CO, abordando questões relacionadas a sua formação e apresentando as principais tecnologias de controle destes poluentes utilizadas na indústria cimenteira.

Palavras chave: NO_x , SO_x , combustão, fornos rotativos, indústria do cimento

1. Introdução

O clínquer, principal constituinte do cimento, é produzido por transformação térmica a elevada temperatura em fornos rotativos, a partir de uma mistura de material rochoso contendo aproximadamente 80% de carbonato de cálcio (CaCO_3), 15% de dióxido de silício (SiO_2), 3% de óxido de alumínio (Al_2O_3) e quantidades menores de outros constituintes, como o ferro, o enxofre, etc. Estes materiais são normalmente extraídos em pedreiras de calcário, ou margas, localizadas nas proximidades dos fornos de produção do clínquer.

Existem basicamente dois tipos de processos de produção de clínquer, o processo por via úmida, e processo por via seca. No processo por via úmida, a carga do forno rotativo é uma pasta com, aproximadamente, 40 % de água; no processo por via seca, a carga é seca ou com baixíssima porcentagem de água. O processo por via úmida tem sido pouco utilizado nos dias atuais, devido ao maior consumo energético necessário para a evaporação da umidade na matéria-prima. No entanto, ambos os processos, passam pelas seguintes operações unitárias: etapa de moagem, mistura e aquecimento das matérias-primas – calcário, argila e outros materiais contendo silício, alumínio e óxidos de ferro – a aproximadamente 1450 °C para formar clínquer, que é, então, resfriado rapidamente e misturado ao gesso para formar o cimento.

O sistema de produção de cimento necessita de uma grande quantidade de energia térmica sendo suprida pela queima de combustíveis fósseis, sendo os principais o carvão mineral, óleo combustível, gás natural. A substituição de parte dos combustíveis tradicionais por combustíveis alternativos derivados de resíduos industriais na indústria cimenteira mundial, tem chamado muita atenção da comunidade científica e industriais do setor, pelas contribuições que se verificam. A utilização de combustíveis alternativos além de vantagens econômicas, pela redução de custos, pode se ressaltar o fato de que a maioria dos subprodutos sólidos resultantes da queima acabam incorporados ao clínquer, minimizando as suas emissões.

A indústria cimenteira pode apresentar altas taxas de emissões de NO_x e SO_x nos gases de exaustão dos fornos rotativos sob determinadas condições. O grau dessas emissões depende do tipo de combustível utilizado e do processo produtivo (Silva, 1994). As altas temperaturas necessárias ao processo de produção do clínquer favorecem a formação de NO_x . Por sua vez, as emissões de SO_x estão associadas à presença de enxofre nas matérias-primas e no combustível utilizado no processo de queima. As emissões de SO_x nos fornos para produção de clínquer na indústria do cimento consistem principalmente de SO_2 .

Este trabalho apresenta uma revisão sobre a formação e as principais tecnologias de controle dos poluentes NO_x , SO_x e de CO nos fornos de produção de clínquer. Propõe uma modelagem para o cálculo da concentração do poluente NO_x gerado no processo de combustão do coque de petróleo e pneus em fornos de produção de clínquer, utilizando o equilíbrio e a cinética química das reações envolvidas, assim como, avalia a contribuição da combustão escalonada pela geração de CO no processo de queima como forma de redução da formação do NO_x .

1.1 Formação e controle das emissões de NO_x

O óxido de nitrogênio é formado durante a combustão, onde há a formação de NO térmico, a partir da reação entre o nitrogênio atmosférico e o oxigênio atômico, em temperaturas acima de 1500 °C (Hill e Smoot, 2000), bem como, a partir do nitrogênio contido no combustível (NO_{comb}), o qual pode ocorrer mesmo em temperaturas relativamente baixas. O NO térmico é a principal rota do mecanismo de formação das emissões de NO_x na fabricação do cimento, devido às altas temperaturas envolvidas na queima ou nas etapas de formação do clínquer, juntamente com a atmosfera oxidante no forno, contribuindo assim para a formação de grande quantidade de NO_x.

Nas zonas de baixa temperatura do forno, ocorre a oxidação do NO em NO₂, contudo, o NO₂ normalmente aparece em porcentagens menores que 10% do NO_x emitido por um sistema de exaustão de um forno rotativo (U.S. EPA, 2000). Altas temperaturas e alta concentração de O₂ são fatores que favorecem a formação do NO térmico e prevenir estes fatores é basicamente a melhor tecnologia de controle. Entre os fatores que influenciam a formação do NO do combustível estão: a geometria do queimador, técnicas de contato entre o combustível e o ar, altas taxas de misturas, concentração de nitrogênio no combustível, ritmo de volatilização e queima do combustível e temperatura da fase gasosa.

Os fatores que determinam a concentração de NO nos gases de combustão do forno de produção de clínquer são: a temperatura de chama, o tipo de chama, a relação de excesso de ar na combustão e o tempo de residência do gás e do material na zona de queima em altas temperaturas.

As principais tecnologias de controle das emissões de NO_x estão apresentadas na Tab.1.

Tabela 1 - Técnicas de controle de NO_x aplicáveis aos fornos da indústria do cimento.

Técnica	Sistema de Forno Aplicabilidade	Eficiência de Redução	Emissão Relatada	
			mg/Nm ³ ^a	kg/ton ^b
Resfriamento da chama	todos	0 a 50%	400	0,8
Queimador de baixa emissão de NO _x (LNB)	todos	0 a 30%	-	-
Combustão escalonada ou em etapas	Preaquecedor e Precalcinador	10 a 50%	< 500 a 1000	< 1,0 a 2,0
Redução seletiva não catalítica (SNCR)	Preaquecedor e Precalcinador	10 a 85%	200 a 800	0,4 a 1,6
Redução catalítica seletiva (SCR) Apenas para planta piloto	Possivelmente todos	85 a 95%	100 a 200	0,2 a 0,4

^a Normalmente referido a média diária, gás seco 273 K, 101,3 kPa e 10% de O₂.

^b kg/ton de clínquer é baseado em 2000 m³/ ton de clínquer.

Fonte: U.S. EPA (Environmental Protection Agency).2000

1.2. Formação e controle das emissões de SO_x

Devido à crescente preocupação com a não agressão ao meio ambiente, o estudo sobre as emissões dos óxidos de enxofre (SO_x) nos fornos rotativos da indústria de cimento tem ganhado maior importância, principalmente devido à atual tendência de se utilizar combustíveis com baixo conteúdo calorífico e altos teores de enxofre. Dependendo da temperatura, o nível de excesso de oxigênio (O₂), nível de álcalis, nível de cloro, presença de monóxido de carbono (CO) e outros elementos menores, a formação de óxidos de enxofre no forno de cimento pode sofrer uma grande variação. A formação do enxofre no forno de cimento também é determinada por considerações termodinâmicas e pela cinética das reações químicas envolvidas de acordo com Seebach et al. (2001).

A Figura 1 apresenta o mecanismo de formação do dióxido de enxofre no forno de cimento. A formação desses óxidos nesse processo deve-se à presença de sulfatos e de sulfetos no material usado na pasta, e também devido ao uso de combustíveis com altos teores de enxofre. O enxofre é absorvido em grande parte pelos materiais dentro do processo, e sai do sistema como um componente do clínquer, como emissão de material particulado do resfriador de clínquer, material particulado do forno (CKD) ou como emissão de material particulado pela chaminé do forno. Parte do enxofre é retido dentro do sistema na forma de incrustações ou como parte de um ciclo volátil. A quantidade de enxofre introduzida é usualmente absorvida dentro da faixa de 50 a 90% da quantidade inicial. Na combustão, praticamente todo o enxofre presente no combustível será oxidado a SO₂.

As principais tecnologias de controle das emissões de SO_x estão apresentadas na Tab. 2.

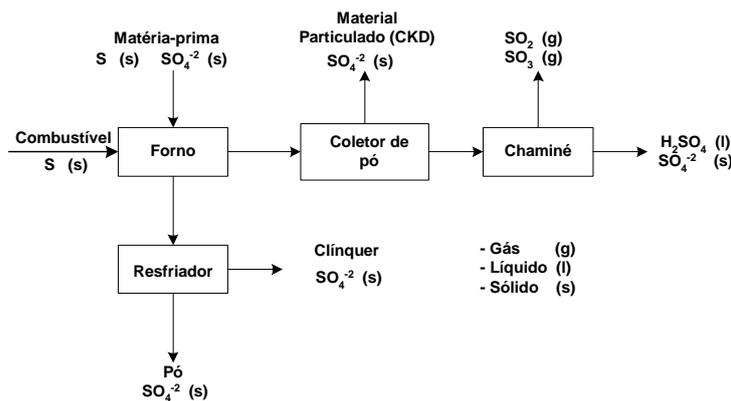


Figura 1. Mecanismo de formação do SO₂ (Greer, 1989)

Tabela 2 - Tecnologias de controle de emissão de SO_x

Tecnologia de Controle	Princípio do Método	Eficiência de Remoção de SO ₂
Mudança de matéria-prima	Mudando a fonte de aditivos secundários da mistura crua ou extraindo calcário de minas seletivas	-
Ciclone de remoção de SO _x	Utiliza o óxido de cálcio(CaO) livre formado no calcinador. Cerca de 5% do gás de exaustão do calcinador é desviado do duto de saída do calcinador e sobe para o ciclone de D-SO _x ⁽¹⁾ que separa a maioria do material particulado em suspensão no gás. O material particulado capturado é alimentado no duto de saída do ciclone onde ocorre a conversão do enxofre pirítico(FeS ₂) em SO ₂ que é parcialmente absorvido pela cal livre (CaO).	25-30 %
Adição de cal hidratada (Ca(OH) ₂)	Injetar a cal hidratada no duto de saída do estágio do preaquecedor onde o enxofre pirítico está sendo convertido a SO ₂ . A quantidade de cal hidratada injetada varia ente 3.0 - 5.0 moles de cal (CaO) por mol de dióxido de enxofre (SO ₂) a ser absorvido.	45-70 %
Lavador úmido (Wet scrubber)	O SO ₂ entra no fundo do lavador em direção ao topo sendo “lavado” em contracorrente com lama de calcário pulverizado. O gás passa por um separador de umidade e já sai limpo do lavador. O sulfeto de cálcio precipitado no fundo do lavador reage com o O ₂ fornecido por uma corrente de ar formando gesso (CaSO ₄), que é removido do processo.	90-95 %
Combustíveis com baixo teor de enxofre	Uma alternativa de reduzir as emissões de SO ₂ é a utilização de combustíveis com baixo conteúdo de enxofre na sua composição.	-

(1) – Ciclone D-SO_x é o 2º estágio da torre de ciclones de 4 e de 5 estágios de preaquecedores ou no 3º estágio de uma torre de ciclones com seis estágios.

Fonte: (Miller e Hansen, 2004)

1.3 Formação e controle das emissões de monóxido de carbono (CO)

Atualmente nos modernos sistemas de queima as emissões de CO são geradas a partir de duas possíveis fontes: do carbono orgânico na matéria-prima e da combustão incompleta no calcinador ou forno rotativo. De acordo com Bech e Gundtoft (1998) freqüentemente a emissão de CO é relacionada com a granulometria do combustível pulverizado, o sistema de alimentação do combustível, o queimador ou ao tempo de retenção no calcinador. Uma razão muito comum para a formação de CO na entrada do forno é a granulometria do combustível e este problema deve ser corrigido na moagem do combustível.

O formato da linha de alimentação ou o fluxo insuficiente de ar podem também contribuir para a formação de CO. Estes fatores farão freqüentemente o combustível entrar no forno em um fluxo oscilante. Isto faz o sistema de forno oscilar entre uma situação de uma mistura ar-combustível muito rica em combustível, gerando CO e uma situação de mistura muito pobre em combustível que produz um excesso de oxigênio. Freqüentemente pode ser observado que os fornos de

produção de clínquer tende a operar com um nível mais alto de O₂ (excesso de ar) que o necessário para evitar a formação de CO.

Dentre as tecnologias de redução das emissões de CO dos novos sistemas de queima destacam-se as seguintes: a mudança de matéria-prima, o tipo de calcinador, o tempo de retenção, a alimentação do componente da mistura crua com alto teor de carbono diretamente no calcinador e o oxidante térmico regenerativo. Além disso, boas práticas de combustão devem ser usadas durante a operação em conjunto com qualquer método de redução de CO empregado.

2. Combustíveis utilizados nos fornos de produção de clínquer

Na busca da redução do custo do combustível em seu processo de produção, a indústria cimenteira nos últimos anos vem utilizando a queima de combustíveis alternativos em seus fornos rotativos em substituição aos combustíveis tradicionalmente usados destacando-se entre eles, o coque de petróleo e pneus.

A indústria do cimento pode contribuir significativamente para a solução de um problema que afeta a maioria dos países industrializados, que é o crescimento contínuo de resíduos que devem ser dispostos adequadamente, e dentre eles destacam-se os pneus. A Resolução Nº 258 (CONAMA), de 26 de Agosto de 1999, estabelece a obrigatoriedade do recolhimento dos pneus usados pelos fabricantes ou importadores os quais são obrigados a dar-lhes uma destinação final adequada. Por outro lado a Resolução Nº 264 (CONAMA), de 26 de Agosto de 1999, estabelece as condições para o co-processamento de resíduos em fornos de clínquer. O co-processamento de pneus nos fornos das fábricas de cimento é uma alternativa viável tanto para as indústrias de pneus quanto as cimenteiras.

2.1. Coque de petróleo

Quando o óleo cru é refinado, as frações mais leves são retiradas, restando um óleo residual de menor valor. Em algumas refinarias, este óleo residual é processado novamente, a fim de se produzir maior quantidade de produtos leves, gerando o coque de petróleo como resíduo. A produção de coque de petróleo tem aumentado em função do aumento do processamento de petróleos pesados e da necessidade de maior quantidade de frações leves. Dependendo do petróleo que foi processado o coque de petróleo pode apresentar teores de enxofre de 0,7 a 7,5 % influenciando o seu valor de mercado tornando atrativo o seu uso. O coque de petróleo é usado principalmente como combustível em sistemas de geração de vapor e nas indústrias cimenteiras. Para o uso como combustível em fornos de produção de clínquer utiliza-se principalmente o coque verde de petróleo. Em indústrias de cimento o coque de petróleo vem sendo usado unicamente ou em misturas com carvão mineral, carvão vegetal, gás natural, óleo combustível ou pneus como combustível no forno rotativo.

2.2. Pneus

Os pneus usados, embora sendo um material residual especial, são excelentes fontes de energia, principalmente quando utilizados como combustíveis secundários. A alta temperatura, o elevado tempo de residência, o alto efeito de absorção da matéria-prima no pré-aquecimento e a incorporação das cinzas geradas ao clínquer, são condições favoráveis para que a queima de pneus em fornos de produção de clínquer seja uma forma de disposição final ideal para estes resíduos. Além disso, devido ao alto poder calorífico do pneu seu co-processamento contribui para a diminuição do consumo de combustíveis não renováveis (carvão e óleo), poupando assim os recursos naturais (Souza, 2000). Os pneus podem ser introduzidos no sistema de alimentação de combustível do forno inteiro, picado, ou em raspas. Neste trabalho usou-se como combustível uma mistura de 80% de coque de petróleo e 20% de pneus (40% de coque queimado no queimador primário do forno rotativo e o restante queimado no queimador secundário do precalcinador juntamente com os pneus), cujas principais características estão apresentadas na Tab. 3.

Tabela 3 – Características dos combustíveis usados na indústria cimenteira.

Composição elementar do combustível	Coque de Petróleo (%)	Pneu (%)
C	88,4	72,15
H	3,7	6,74
O	0	9,67
S	1,56	1,23
N	1,56	0,36
PCI (kJ/kg)	34350	32580

3. Sistemas de fornos utilizados no processo de produção de clínquer

3.1 Forno com preaquecedores em suspensão com queima em duto de elevação

Nos fornos rotativos dotados com sistemas de preaquecedores em suspensão (SP) até 25% do calor necessário ao processo pode vir da queima de pneus introduzidos no duto de elevação, reduzindo as emissões de NO_x. Esta redução está associada possivelmente à atmosfera redutora criada pela introdução direta do combustível na região de entrada do

material no forno rotativo, na extremidade oposta ao queimador primário, no qual, o NO_x formado na zona primária é reduzido. Entretanto, quando as partículas de combustível finamente triturado é queimado no duto de elevação do forno, a concentração de NO_x nos gases de exaustão que passam por este duto poderão aumentar. A taxa de excesso de ar também contribui para um pequeno aumento das emissões de NO_x no sistema do forno (U.S. EPA, 2000).

Um esquema de forno rotativo dotado de preaquecedor de 4 estágios é apresentado na Fig. 2.

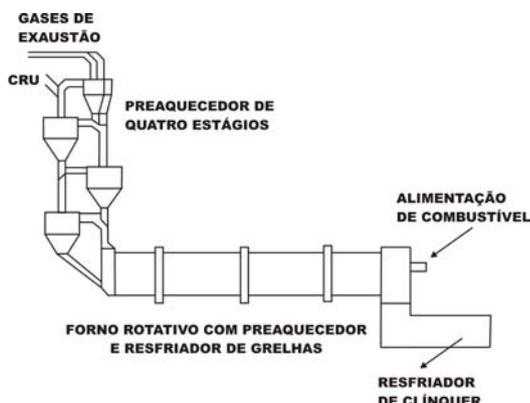


Figura 2. Esquema de uma instalação de um forno rotativo com preaquecedor de 4 estágios.

3.2. Fornos com precalcinator - queima secundária

O precalcinator usa cerca de 60% da demanda total de calor necessário para produção de clínquer, em um sistema de queima secundária, reduzindo os requerimentos do queimador primário no forno rotativo para cerca de 40%. A combustão do combustível na zona de queima secundária fornece o calor necessário para a calcinação endotérmica do carbonato de cálcio (CaCO₃) dado pela Eq.(1).



O cru já calcinado é levado pelo fluxo de gás ao último ciclone onde é descarregado. Em um forno com precalcinator com duto de ar terciário, consome-se cerca de 40-50% do calor total requerido no processo e a quantidade de gases de combustão da zona de queima do forno é reduzida proporcionalmente. Por outro lado, as concentrações de NO_x nos gases vindos do forno rotativo podem ser significativamente maiores que as concentrações de NO_x nos preaquecedores do forno. A explicação para este fato é provavelmente atribuída a pouca quantidade de material e ao tempo de retenção dos gases na zona de queima do precalcinator, combinada com a alta temperatura do ar secundário. Um esquema de forno rotativo dotado de preaquecedor de 4 estágios com precalcinator é apresentado na Fig. 3.

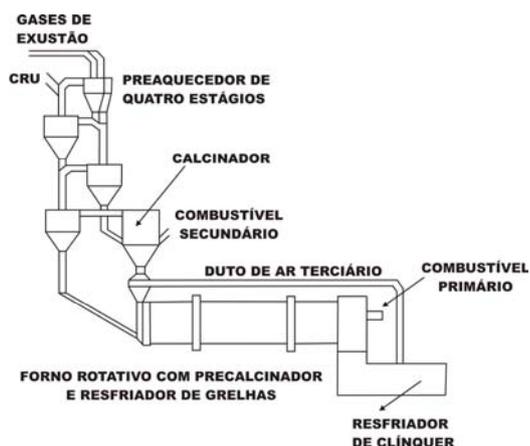


Figura 3. Esquema de uma instalação de um forno rotativo com preaquecedor de 4 estágios e precalcinator.

4. Combustão escalonada como forma de redução das emissões de NO_x

Neste método além da combustão primária no forno rotativo (formação do clínquer 1200-1480°C), ocorre uma combustão secundária no precalcinator, a uma temperatura mais baixa (600 - 900°C) com um suprimento de ar terciário de combustão através de um duto externo ao forno rotativo, com a finalidade de completar o pré-aquecimento e calcinação do material cru. Normalmente nesta queima são usados retalhos ou raspas de pneu, borra oleosa, resíduos de solventes, etc,

como combustíveis complementares. Na zona secundária ocorre a combustão do combustível secundário (uma mistura contendo 20% de pneus e 40% de coque de petróleo), numa atmosfera constituída pelos gases de exaustão do forno rotativo e o ar terciário quente a 964 K (691°C) vindo do resfriador de clínquer. O mecanismo principal deste tipo de reação de acordo com Thomsen e Jensen (2006) é descrito pela a formação do radical $\text{CHi}\bullet$ proveniente da combustão escalonada do combustível. O NO_x formado no combustor primário no forno rotativo reage rapidamente com radical $\text{CHi}\bullet$, convertendo-o a HCN , NH_3 ou N_2 , como visto a seguir nas reações representadas pelas Eq. (2) a (15):

Inicialmente o NO é reduzido por radicais de hidrocarboneto ($\text{CHi}\bullet$) ou pela reação entre o CO ou H_2 e NO que é catalisado pela farinha crua ou pelo char (parte sólida do combustível carbonizado após a remoção dos voláteis):



A reação representada pela Eq. 2 é favorecida pela alta temperatura e necessita de uma pequena concentração de oxigênio para continuar a formação do radical $\text{CHi}\bullet$. Como mencionado anteriormente as reações representadas pelas Eq. (3), (4) e (5) são catalisadas pela farinha crua, e também são inibidas pelo oxigênio; a reação (3) é completamente inibida se houver um excesso de oxigênio. Os compostos HCN e NH_3 são formados das pirólises e da degradação do NO . O NH_3 ou o HCN reagem catalisados pelo óxido de ferro normalmente presente na farinha crua (Syverud e Tomassen, 1994) de acordo com reações representadas pelas Eq. (6) e (7); ou reagem com NO ou O_2 , ou ainda, através das reações em fase gasosa. Desta maneira o NO_x é eliminado ou formado de acordo com as reações simplificadas apresentadas a seguir.



Os mecanismos de reação para as espécies nitrogenadas na fase gasosa estão resumidos na Fig. 4. As reações (10) e (11) continuarão ocorrendo na parte inferior da região oxidante do calcinador, enquanto o NO_x é formado nas proximidades. A combustão do char e do nitrogênio do char (N-char) começa na zona de redução, mas ocorrerão principalmente na zona oxidante do calcinador.

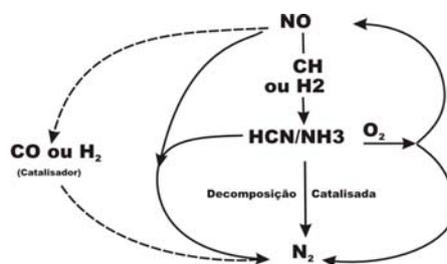


Figura 4 – Possíveis rotas de reação das espécies nitrogenadas em fase gasosa.
 Linha cheia — reação do HCN/NH_3
 Linha tracejada ---- reação do NO com compostos sem nitrogênio
 Fonte: (Thomsen e Jensen, 2006)

Porém, só uma parte do N-char forma NO_x durante a combustão o restante forma N_2 . Isto pode ser visualizado como duas reações competitivas; uma formando NO_x e a outra formando N_2 :



A reação entre o N-char e o NO, também pode ocorrer no mecanismo competitivo de formação e eliminação do NO conforme apresentado na Eq. (14) (Shenk e Salmento, 2004).



A conversão do N-char a NO depende fortemente do tipo de combustível e das condições da combustão podendo variar entre 10 a 80%. Além disso, o C-char pode reagir com o NO formando N_2 , CO e CO_2 (Thomsen e Jensen, 2006).



N-fuligem e C-fuligem reagem pelas mesmas reações globais como mostrado nas reações (12 a 15) do char.

5. Modelagem do cálculo da concentração de NO_x utilizando o equilíbrio químico e cinética das reações

Com a finalidade de avaliar comportamento da queima de pneus e coque de petróleo no processo de formação de NO_x no interior do forno para produção de clínquer, foram calculados através dos parâmetros cinéticos das reações químicas envolvidas, e da análise do equilíbrio químico a concentração de NO_x , CO e valores da temperatura de chama, para um determinado forno rotativo que produz 34,72 kg/s de clínquer e considerando a composição química elementar destes combustíveis, cujos os dados foram apresentados na Tab. 3. Os valores para a temperatura de chama foram obtidos utilizando-se a Eq. (16) (Van Wylene e Sontag, 2003).

$$H_r = H_p \quad (16)$$

onde:

$$H_r = \sum_r n_e \times (h_r^0 + \Delta h)_e \quad (17)$$

$$H_p = \sum_p n_s \times (h_p^0 + \Delta h)_s \quad (18)$$

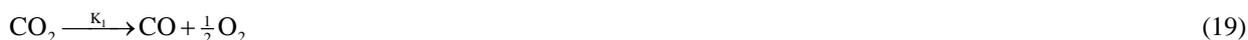
Onde: H_r e H_p referem-se as entalpias dos reagentes e produtos respectivamente; n_e e n_s o número de kmol de cada componente dos reagentes e dos produtos. Os parâmetros operacionais usados nos cálculos do processo de queima estão apresentados na Tab. 4.

Tabela 4 - Parâmetros operacionais no forno de produção de clínquer.

Constituinte	Valor	Unidade
Consumo energético no forno rotativo	1240	kJ/kg
Consumo energético no precalcinador	1860	kJ/kg
Produção de clínquer	34,72	kg/s
Coque de Petroleo ¹	1,25	kg/s
Coque de Petroleo ²	1,25	kg/s
Pneu ²	0,66	kg/s
Fluxo ar primário	2,19	kg/s
Fluxo ar secundário	13,91	kg/s
Fluxo ar terciário ²	88,81	kg/s
Temp. ar primário	298	K
Temp. ar secundário	1053	K
Temp.ar terciário ²	964	K
Pressão do sistema	1	atm

1 Forno rotativo, 2 Precalcinador

Com o propósito de avaliar a contribuição da dissociação do CO₂ e a formação de NO pela reação simultânea dada pela Eq. (19) e (20), no mecanismo de formação de NO_x no forno rotativo foi calculada com base na temperatura adiabática de chama a energia livre de Gibbs e a constante de equilíbrio termodinâmico relacionada pela Eq. (21) e (22).



$$\Delta G(T) = \Delta H - T\Delta S \quad (21)$$

$$K = \exp\left(\frac{-\Delta G}{RT}\right) \quad (22)$$

Sendo: ΔG-variação da energia livre de Gibbs; ΔH e ΔS-variação da entalpia e entropia respectivamente; K-constante de equilíbrio termodinâmico; R-constante universal dos gases; e T-temperatura do sistema (K). Posteriormente foram calculadas partindo-se dos coeficientes da equação de combustão corrigida para porcentual de O₂ livre as respectivas frações molares no equilíbrio químico dos constituintes da Eq. (19) e (20), os resultados são apresentados na Tab. 5, calculando-se em seguida o grau de avanço da reação representado pelas incógnitas x (concentração de CO) e y (concentração de NO) na Eq. (23). O NO e CO gerados no forno rotativo, determinados pela Eq. (23) seguem com a corrente gasosa dos produtos da combustão no queimador primário para o precalcinador, adicionando-se aos produtos da combustão da queima secundária (40% coque de petróleo e 20% pneus) onde mais CO é gerado pela combustão escalonada, ocorrendo a redução do NO via a reação catalítica NO/CO apresentado pela Eq. (3).

Tabela 5. - Balanço de massa para a Equação (19) e (20).

Espécie (kmol/s)	Início	Equilíbrio	Fração molar
CO ₂	0,092	0,092-x	(0,092-x)/(0,545+0,5x)
CO	0	x	x/(0,545+0,5x)
O ₂	0,011	0,011+0,5x-0,5y	(0,011+0,5x-0,5y)/(0,545+0,5x)
N ₂	0,442	0,442-0,5y	(0,442-0,5y)/(0,545+0,5x)
NO	0	y	Y/(0,545+0,5x)
Total		0,545+0,5x	

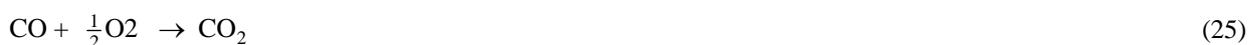
$$K_1 = \frac{\left(\frac{x}{0,545+0,5x}\right)\left(\frac{0,011+0,5x-0,5y}{0,545+0,5x}\right)^{0,5}}{\left(\frac{0,092-x}{0,545+0,5x}\right)}$$

$$K_2 = \frac{\left(\frac{y}{0,545+0,5x}\right)}{\left(\frac{0,011+0,5x-0,5y}{0,545+0,5x}\right)^{0,5}\left(\frac{0,442-0,5y}{0,545+0,5x}\right)^{0,5}} \quad (23)$$

Os parâmetros para constante cinética da Eq. (3) são apresentados na Eq. (24), e os parâmetros da Eq. (25) são apresentados na Eq. (26) Zhou *et. al.* (2004). O CO gerado em todo processo é oxidado a CO₂ como apresentado na Eq. (25). A concentração final de CO é determinada pela Eq. (26) e (27) respectivamente.

$$k = 5,67 \times 10^3 T \exp\left(\frac{-13952}{T}\right) \quad (24)$$

Onde: k-a constante cinética (s⁻¹), T-temperatura do sistema (K).



$$k = 1,254 \times 10^{10} \Phi \left(\frac{C_{O_2}}{2} \right)^{0,25} C_{H_2O}^{0,5} \exp \left(\frac{-20130}{T} \right) \quad (26)$$

$$\Phi = 7,93 \exp \left(\frac{-2,48 C_{CO_{inicial}}}{C_{O_2}} \right)$$

Onde: k - a constante cinética (s-1) C_{O_2} C_{H_2O} e $C_{CO_{inicial}}$ concentrações de oxigênio, água e monóxido de carbono respectivamente em (mol/m³); T-temperatura do sistema (K).

$$C_{CO} = C_{CO_{inicial}} \exp(-kt) \quad (27)$$

A concentração final de NO formado no processo de produção de clínquer é calculado pela Eq. (28).

$$C_{NO} = C_{NO_{inicial}} \exp(-kt) \quad (28)$$

Onde: t na Equação (28) representa o tempo de retenção dos gases no precalcificador, que neste trabalho foi em torno de 3s.

6. Resultados e discussão

A Figura 5 apresenta os resultados das emissões de NO_x expresso como [g NO₂/kg clínquer] em um sistema de forno dotado de precalcificador com ar terciário, utilizando uma mistura de combustíveis no processo de queima, dentre eles: carvão mineral, coque de petróleo, pneus e outros combustíveis alternativos.

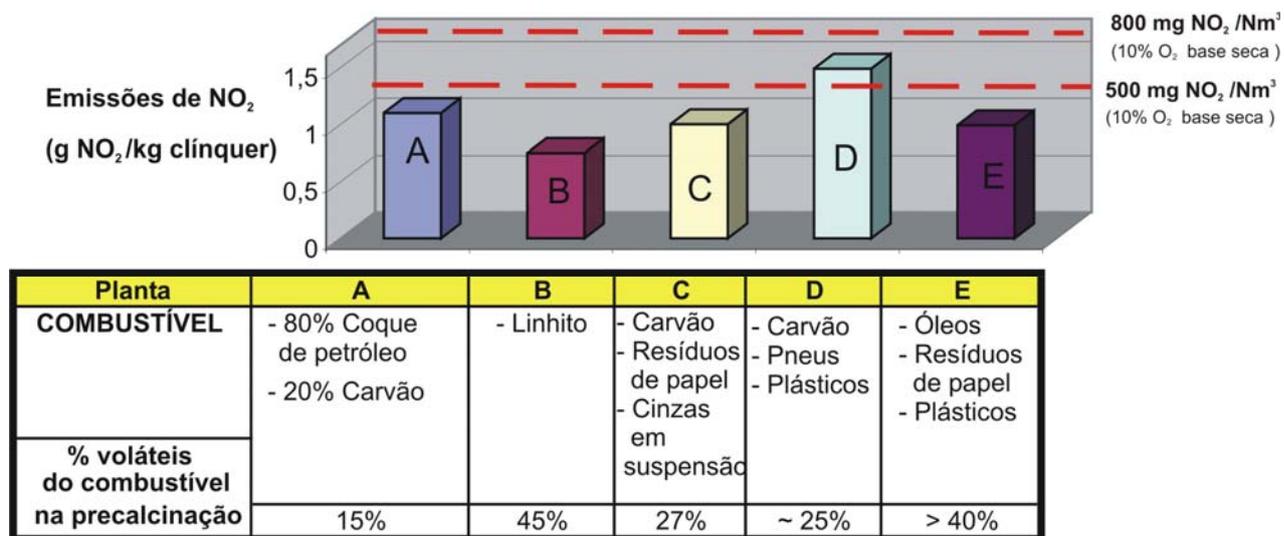


Figura 5. Emissões de NO_x em função do tipo de combustível utilizado no processo de queima em forno precalcificador com duto de ar terciário (Michaelsen, 2000).

Um combustível de alta reatividade reage ao começar a combustão tão rapidamente que, apesar de ter excesso de O₂ suficiente para realizar a combustão, geram zonas redutoras parciais por falta de O₂ e isto se nota na produção intensiva de monóxido de carbono (CO). As zonas redutoras impedem a formação de NO_x e podem até reduzir as concentrações de NO_x já existentes. Como mencionado anteriormente, as emissões de CO podem originar-se do carbono orgânico da matéria-prima na alimentação do cru e da combustão incompleta. Resultados de medições na indústria cimenteira indicam que existe uma correlação linear entre conteúdo de carbono na alimentação do cru e a emissão de CO, como pode ser observado na Fig. 6. O carbono orgânico na matéria-prima pode também ser decomposto em dois tipos distintos de carbono: carbono volátil e o carbono fixo, a maioria do carbono das matérias-primas é do tipo volátil. As matérias-primas típicas que podem conter quantidades significativas de carbono são: calcário de baixo grau, xisto, argila, minério de ferro (Miller, 2002).

O carbono volátil normalmente queimará entre 300-600°C nos estágios medianos do preaquecedor. Nesta área não há oxigênio e temperatura suficiente para queimar completamente o carbono, ou seja; ocorre uma combustão incompleta,

favorecendo a formação do monóxido de carbono (CO). Como a combustão do carbono (ou combustão parcial do CO) é uma reação exotérmica, a combustão do carbono no preaquecedor elevará o perfil de temperatura no preaquecedor.

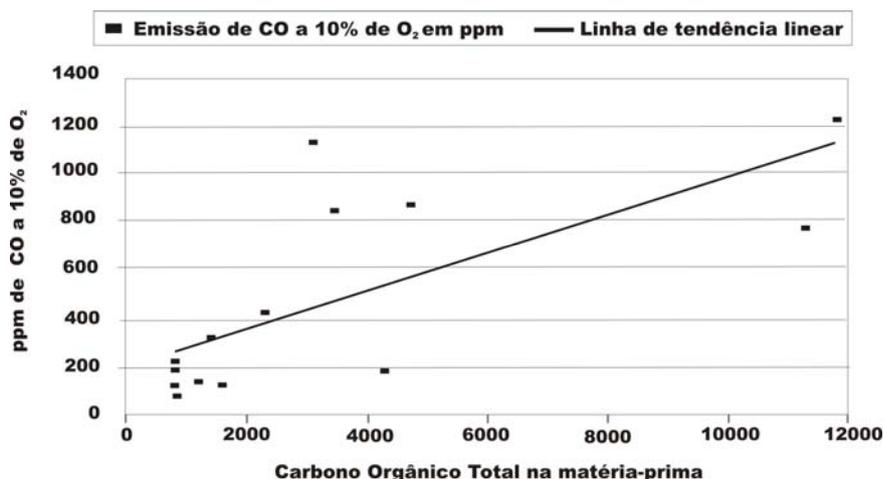


Figura 6 – Emissão de CO em função do teor de carbono na matéria-prima (Bech e Gundtoft, 1998)

A queima de carbono no primeiro estágio do preaquecedor aumentará a temperatura de saída do gás. O carbono fixo normalmente não queimará até que esteja dentro ou próximo do calcinador onde as condições são mais adequadas para a combustão, conseqüentemente, o carbono fixo não contribuirá significativamente para as emissões de CO (Miller, 2002). A redução nas emissões de NO_x quando se co-processam pneus em fornos de produção de clínquer é possivelmente atribuída a combustão escalonada, onde parte do combustível no precalcinador é queimado na entrada do forno rotativo em contra corrente aos gases de exaustão, gerando CO que converte o NO_x formado no queimador primário do forno rotativo a N₂. A porção restante do combustível é queimada com excesso de oxigênio garantindo assim, que o excesso de CO gerado no processo seja oxidado a CO₂ para ser liberado na atmosfera.

No processo de formação e eliminação do NO_x nos sistemas com queima secundária a reação representada pela Eq. (12) indica que um maior conteúdo de nitrogênio do combustível e de oxigênio tende a aumentar a formação de NO. A reação representada pela Eq. (14) também indica que o NO tende a ser reduzido pelo nitrogênio do combustível. De acordo com Shenk e Salmento (2004), no mecanismo competitivo de formação e eliminação do NO representado pelas reações das Eq. (12) e (14) respectivamente, a reação predominante no processo dependerá dos seguintes fatores: temperatura no calcinador, especialmente durante combustão inicial, tipo de combustível e seu conteúdo de voláteis e nitrogênio, conteúdo de NO_x nos gases que entram no calcinador e excesso/falta de ar, especialmente durante combustão inicial.

A reação (14) ocorre mais rapidamente com o aumento da temperatura do que a reação (12), assim, aumentando a temperatura da zona de queima secundária tende a eliminar o NO, se a concentração de oxigênio for baixa.

Nos calcinadores em linha de baixa emissão de NO_x, nos quais se utilizam essa técnica, empregam-se deficiência de oxigênio e zona de alta temperatura para redução do NO_x, através das fortes zonas redutoras e oxidantes criadas. A Fig. 7 ilustra um modelo de calcinador em linha de baixa emissão de NO_x.

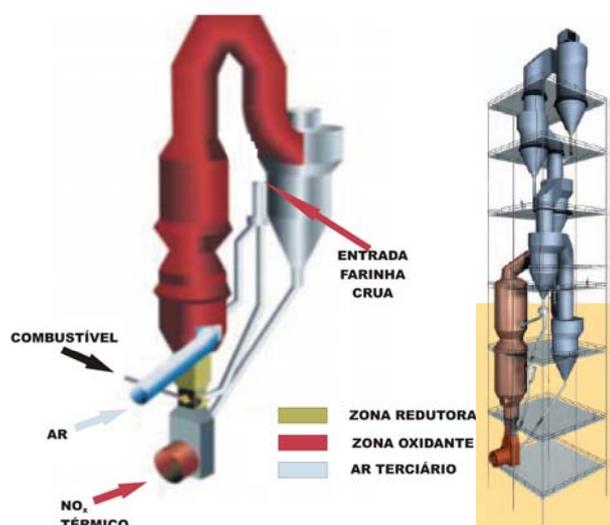


Figura 7 Calcinador em linha de baixa emissão de NO_x (Low NO_x ILC). Fonte: (Knies e Miller, 2006)

Observou-se que combustível com alto teor de volátil tende a eliminar o NO (Michaelsen, 2000; Shenk e Salmento, 2004). Combustíveis com alto teor de voláteis tendem a queimar mais rapidamente produzindo altas temperaturas de chama formando CO e radicais de hidrocarbonetos. A alta temperatura tende a reduzir o NO_x, via reação (14), já que é mais rápida que a reação (12).

Foi observado que para as condições de queima acima, a Eq. (23), juntamente com as reações representadas pelas Eq. (27) e (28), envolvendo a cinética química, fornecem uma boa previsão na formação do NO_x no processo de produção de clínquer em forno rotativo na indústria do cimento, e também, confirma a contribuição da reação de oxi-redução apresentada na Eq. (3), ou seja, o NO sendo reduzido a nitrogênio molecular e o CO por sua vez oxidado a CO₂, na redução da formação de NO_x estando de acordo com os argumentos discutidos neste texto. Os principais resultados obtidos neste trabalho estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 – Resultados obtidos

	K	% O ₂
T adiabática chama ^{Forno rotativo}	2194	2
T chama ^{Precalcinador}	1144	1,7
C _{NO_x} (mg/Nm ³)	347	2
% conversão de CO a CO ₂	99,7	-

Como pode ser observado na Tabela 6 a concentração final de NO calculada em torno de 347 mg/Nm³ para 2% de O₂, está, portanto de acordo com as medições realizadas por Baumhardt (2004), verificando a redução das emissões de NO_x quando se co-processam pneus em fornos de clínquer. As medições revelaram reduções de emissões em torno de 900 mg/Nm³ a 11% de O₂ livre para valores pouco acima de 300 mg/Nm³.

7. Conclusão

Em sistemas com preaquecedores e precalcinaidores, o uso de matéria prima com alto grau de sulfetos pode permitir elevadas taxas de emissões de SO₂, demandando tratamento dos gases nos estágios superiores do preaquecedor. O enxofre no combustível raramente afeta as emissões de SO₂ porque os combustíveis são queimados na zona de queima ou na zona de calcinação. O SO₂ gerado na zona de queima do forno pode ser rapidamente absorvido na zona de calcinação pela reação com o CaO ou reagir com os álcalis durante a queima. Desta maneira, quase todo o SO₂ formado é absorvido pelo cru sendo novamente introduzido no forno. O conjunto de considerações feitas mostra que a emissão de NO_x por um forno de produção de clínquer esta intimamente relacionado com processo de combustão que nele ocorre. A quantidade de NO_x que se mede em um forno na indústria do cimento é o resultado de reações muito complexas. Situações redutoras e anti-oxidantes impedem a oxidação do N₂ a NO_x. O uso de estágios múltiplos ou de queimadores de baixa emissão de NO_x aliado a uma combustão escalonada na região de queima secundária, pode contribuir para uma redução de até 50% nas emissões de NO_x.

Um sistema de alimentação e moagem de combustível bem projetado pode contribuir para um baixo nível de formação de CO ao mesmo tempo em que o nível de excesso O₂ é mantido baixo para evitar a formação excessiva de NO_x.

Um sistema de combustão escalonada que incorpora um calcinador de baixa emissão de NO_x, permite o uso de combustíveis com alto potencial de emissão. O maior tempo de retenção e a alta temperatura permitirão que as reações de combustão sejam completas.

Acredita-se que as reações de combustão escalonada é o mecanismo principal para a redução de NO_x quando se co-processam pneus em fornos para produção de clínquer. A queima de pneus inservíveis além de favorecer a formação de CO que contribui para a redução de formação do NO_x, também auxilia na minimização do impacto ambiental pela diminuição do acúmulo irregular no meio ambiente. A substituição parcial dos combustíveis fósseis usados na indústria cimenteira mundial pelos pneus, entretanto tem o seu nível máximo de substituição limitados pela possibilidade de emissões de metais pesados presentes na sua constituição.

Foi calculada uma concentração final de NO em torno de 347 mg/Nm³ para 2% de O₂ livre e uma conversão de CO a CO₂ de aproximadamente 99,7 %. O valor calculado neste trabalho para as emissões de NO_x fornecem uma boa estimativa para comparação com resultados das medições nas fábricas de produção de cimento, estando ainda dentro dos limites de emissão segundo os padrões das indústrias cimenteiras da Alemanha e Europa (500 mg/Nm³ a 10% de O₂ livre para fornos novos).

8. Referências

Baumhardt, E., 2004, "Co-processamento de Pneus Inservíveis em Fornos de Cimento", Seminário de Co-processamento Destinação Final de Resíduos em Fornos de Cimento Uma solução Inteligente, Novembro, São Paulo, Brasil.

- Bech C., Gundtoft L., 1998, "Study of NO_x, SO_x, and CO mechanisms based on actual plant data", IEEE /PCA Cement Industry Technical Conference, Rapid City, South Dakota USA, May 17-21.
- Greer, W.L., 1989, "SO₂/NO_x Control Compliance with Environmental Regulations" 30th IEEE Cement Industry Technical Conference, Vol. 25, n° 3, pp. 251-259.
- Hill, S. C., Smoot, D. L., 2000, "Modeling of Nitrogen Oxides Formation and Destruction in Combustion Systems", Progress in Energy and Combustion Science, Vol. 26, pp. 417-458.
- Knies S., Miller S., "Environmental Constraints" disponível em <http://www.flsmidth.com/flsmidth/english/contact/brochures+and+info/reviews/reviewno148.pdf#Page=6> acessado em 20/05/2006.
- Michaelsen, D., 2000, "Reduccion de las Emisiones de Óxidos de Nitrogeno (NO_x) com el Calcinador Prepol MSC", Cemento Hormigon, Novembre, n° 816, pp. 1234-1240.
- Miller S. W., 2002, "Environmental Considerations for Preheaters", IEEE-IAS /PCA 44th Cement Industry Technical Conference, May 5-9, pp. 169-186.
- Miller, S. W., Hansen, J. P., 2004, "Methods for Reducing SO₂ Emissions", Cement Industry Technical Conference, IEEE-IAS/PCA, 25-30 April, pp. 79-92.
- Seebach, V., Young, G. L., Miller, F. M., 2001, "Formation and Techniques for Control of Sulfur Dioxide and Other Sulfur Compounds in Portland Cement Kiln Systems", Research Development Information, PCA R&D n° 2460.
- Silva, R. J., 1994, "Análise Energética de Plantas de Produção de Cimento Portland", Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Campinas-SP, Brasil.
- Shenk, R. E., Salmento J. S., 2004, "Accurately Predicting Cement Plant Emissions", Cement Industry Technical Conference, IEEE-IAS/PCA, 25-30 April, pp. 79-92.
- Souza, F. A., 2000, "Utilização de Pneus Pós-Consumo como Combustível em Fornos de Cimento", Seminário Nacional Sobre Reuso/Reciclagem de Resíduos Sólidos Industriais – CETESB.
- Syverud, T., Thomassen, A., Gautestad, T., 1994, "Utilization of Chipped Car Tyres for Reducing NO_x Emissions in a Precalciner Kiln", Word Cement, November, pp. 39-42.
- Thomsen K., Jensen L. S., "FLS-Fuller ILC-Low NO_x Calciner Commissioning and Operation at Lone Star St. Cruz in Califórnia" disponível em <http://www.flsmidth.com/flsmidth/english/contact/brochures+and+info/reviews/reviewno119.pdf> acessado em 20/05/2006.
- U.S. EPA (Environmental Protection Agency), 2000, "NO_x Control Technologies For The Cement Industry Final Report", Sanders, D., disponível em http://www.epa.gov/ttn/naaqs/ozone/ozonetech/cement_nox_update_09152000.pdf acessado em 02/04/2006.
- Van Wylen, G. J., Sonntag, R. E., 2003, "Fundamentos da Termodinâmica", Ed. Edgard Blücher, S.Paulo, Brasil, 577 p.
- Zhou, H., Flamant, G., Gauthier D., 2004, "Dem-les Simulation of Coal Combustion in a Bubbling Fluidized Bed". Chemical. Engineerind. Science. Vol. 59, pp. 4205-4215.

NO_x FORMATION IN CEMENT INDUSTRY CLINKER KILNS

Valdir Tesche Signoretti
Federal University of Itajubá – Avenida BPS, 1303 – CEP – 37500-000 – Itajubá - MG
valdirsg@unifei.edu.br

Rogério José da Silva
Federal University of Itajubá – Avenida BPS, 1303 – CEP – 37500-000 – Itajubá - MG
rogeriojs@unifei.edu.br

Abstract

This work estimates the concentration of pollutant NO_x generated in the process of combustion of petroleum coke and tires in rotary kiln for clinker production in the cement industry. Using a mixture of petroleum coke and tires in the burning process, the NO_x and CO emissions will be evaluated in kilns with precalciner with tertiary air. The emissions will be analyzed in this installation type still considering the staging combustion as a form of reduction of the NO_x emissions. The proposed model is based on the knowledge of the chemical species concentrations involved in the chemical equilibrium and also in the knowledge of the reaction kinetics of NO_x and CO formation in the combustion process. It is also done in this work a revision on NO_x, SO_x and CO concerning issues related to their formation and presenting the main controlling technologies of these pollutants used in the cement industry.

Keywords: NO_x, SO_x, combustion, rotary kiln, cement industry