

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
INSTITUTO DE ENGENHARIA MECÂNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

TESE DE DOUTORADO

**Controle das Emissões de NO_x, SO_x e Metais
Pesados Quando se Utilizam Combustíveis
Alternativos e de Alto Teor de Enxofre na
Indústria de Cimento**

Autor: **Valdir Tesche Signoretti**

Orientador: **Prof. Dr. Rogério José da Silva**

Itajubá, Julho de 2008.

MG - Brasil

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
INSTITUTO DE ENGENHARIA MECÂNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

TESE DE DOUTORADO

**Controle das Emissões de NO_x, SO_x e Metais
Pesados Quando se Utilizam Combustíveis
Alternativos e de Alto Teor de Enxofre na
Indústria de Cimento**

Autor: **Valdir Tesche Signoretti**

Orientador: **Prof. Dr. Rogério José da Silva**

Curso: **Doutorado em Engenharia Mecânica**

Área de Concentração: **Conversão de Energia**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, como parte dos requisitos para obtenção do Título de Doutor em Engenharia Mecânica.

Itajubá, Julho de 2008.

MG – Brasil

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
INSTITUTO DE ENGENHARIA MECÂNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

TESE DE DOUTORADO

**Controle das Emissões de NO_x, SO_x e Metais
Pesados Quando se Utilizam Combustíveis
Alternativos e de Alto Teor de Enxofre na
Indústria de Cimento**

Autor: **Valdir Tesche Signoretti**

Orientador: **Prof. Dr. Rogério José da Silva**

Composição da Banca Examinadora:

Prof. Dr. João Andrade de Carvalho Jr. – FEG/UNESP

Prof. Dr. Luciano Fernando dos Santos Rossi – UTFPR

Prof. Dr. Genésio José Menon – IEM/UNIFEI

Prof. Dr. Osvaldo José Venturini – IEM/UNIFEI

Prof. Dr. Rogério José da Silva – IEM/UNIFEI (Orientador)

Prof. Dr. Waldir de Oliveira - Presidente da Banca - IEM/UNIFEI

Dedicatória

Dedico este trabalho a minha mãe Altamira e a minha esposa Sylmar que com seu amor e dedicação me incentivou nos momentos difíceis desta jornada.

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Rogério José da Silva o meu agradecimento sincero, ao orientador que com sua amizade, dedicação e compreensão nos momentos de estresse equilibrou e apoiou este trabalho tornando-o possível.

Ao Prof. Dr. José Juliano de Lima Júnior, Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, o meu agradecimento sincero pela sua amizade e compreensão tornou possível a realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Genésio José Menon que ao longo deste trabalho transmitiu seu conhecimento, repartiu sua alegria, em nome de nossa amizade, fazendo dos momentos de descontração bálsamo reparador das tensões acadêmicas.

Ao Prof. MSc Marcos Theiss Neves, pela sua inestimável ajuda na elaboração do código computacional e preciosa amizade compartilhada ao longo deste trabalho.

Aos Professores do curso de pós-graduação e funcionários da Unifei em especial Carlos Alberto, Wanderlei, Messias, Plínio. Aos funcionários da BIM, Maurício, Jorge, Luiz Carlos, Regina Durvalino, Jaqueline e a todos os funcionários da PRPPG e DRA.

Ao eterno mestre e amigo Prof. Dr. Alvaro A. A. de Queiroz pelo seu incentivo e amizade e ao Prof. Dr. Luiz Francisco Pontin pela sua atenciosa ajuda.

Aos amigos, Paulo Mohalem e Malu, pela colaboração. Aos queridos amigos Maxime Koffi e Rogério Corá pelo apoio incondicional e pelas longas horas de discussão sobre os temas relacionados a tese. Meu sincero muito obrigado a todos.

JORNADA SOLAR

Vi reis no Sol
E escravos na Lua
Poetas em Marte
Sedentos de amor
Inspirados na aridez
Das rochas vermelhas

Meus pés tocaram os anéis de Saturno
E um Arco-Íris tingiu minha íris
De rosa vibrei em amor
De verde fiz minha andança

Vi reis no Sol
Que sorrindo me despiram
E minha agonia se dissipou
Minha jornada se energizou

Sou Estrela
Sou Luz
Energia e poder
E você, é escravo ou senhor?

Sylmar Farinha Pereira Signoretti

Resumo

SIGNORETTI, V.T. (2008), *Controle das Emissões de NO_x, SO_x e Metais Pesados Quando se Utilizam Combustíveis Alternativos e de Alto Teor de Enxofre na Indústria de Cimento*. Itajubá, 272p. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Instituto de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Itajubá.

Este trabalho analisa o processo de formação e controle dos poluentes gasosos NO_x, SO_x, CO e as emissões de metais pesados nos sistemas de fornos rotativos de produção de clínquer na indústria de cimento, identificando as principais fontes potenciais na cadeia produtiva, como também, as tecnologias de controle disponíveis na minimização destes poluentes. No processo de queima foram utilizadas misturas contendo 80% de combustíveis principais (coque de petróleo, carvão mineral, carvão vegetal e mix de combustíveis) e 20% de pneus. É analisada a viabilidade da queima de combustíveis alternativos, como pneus inservíveis e resíduos contaminados com metal pesado, e os possíveis níveis de substituição de combustível tradicional como o coque de petróleo em forno de produção de clínquer, quando se realiza o co-processamento de resíduos, além de um estudo sobre a destruição térmica de compostos orgânicos perigosos. 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, SO_x e de CO no processo de combustão. Esse modelo permite calcular a concentração final destes poluentes no sistema.

Palavras-chave

Indústria de Cimento, Forno Rotativo, Combustíveis Alternativos, Emissão e Controle de Poluentes, Modelagem NO_x, SO_x.

Abstract

SIGNORETTI, V.T. (2008), *Control of NO_x, SO_x and Heavy Metals Emissions When Alternative Fuels Are Used And of High Tenor of Sulfur in the Cement Industry*. Itajubá, 272p. DSc Thesis - Instituto de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Itajubá.

This work analyzes the process of formation and control of gaseous pollutant NO_x, SO_x, CO and emissions of heavy metals during clinker production in the rotary kilns systems in the cement industry. The main potential polluting sources in the production chain as well as the available control technologies for the minimization of these pollutants are identified. Energy for the burning process was obtained from mixtures containing 80% of main fuels (petroleum coke, mineral coal, charcoal, and mix of fuels) and 20% of tires. The viability of the burning these alternative fuels, such as useless tires and residues contaminated with heavy metal, and the degree to which they can substitute conventional fuel with as the petroleum coke in kiln of clinker production is analyzed. In addition, the co-processing of residues and the thermal destruction of hazardous compound organics were also studied. The proposed model is based on the knowledge of the concentrations of the chemical species involved in the chemical equilibrium and the kinetics of the reactions of formation of NO_x, SO_x, and CO in the combustion process. This model then allows for the calculation of the final concentration of these pollutants in the system.

keywords

Cement Industry, Rotary kiln, Alternative Fuels, Emission and Control of Pollutants, Modelling NO_x, SO_x.

SUMÁRIO

SUMÁRIO	I
LISTA DE FIGURAS	V
LISTA DE TABELAS	X
SIMBOLOGIA	XII
LETRAS LATINAS	XII
LETRAS GREGAS	XVI
SUBSCRITOS	XVII
ABREVIATURAS	XVII
SIGLAS	XIX
CAPÍTULO 1	1
INTRODUÇÃO	1
1.1 OBJETIVOS	4
1.2 CONTRIBUIÇÕES DO TRABALHO	5
1.3 ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO	6
CAPÍTULO 2	9
FORMAÇÃO DE POLUENTES	9
2.1 INTRODUÇÃO	9
2.2 INDICADORES DA QUALIDADE DO AR	10
2.3 POLUENTES NO PROCESSO DE COMBUSTÃO	19
2.3.1 Óxidos de Nitrogênio (NO _x)	20
2.3.1.1 Formação de NO _x Térmico	22
2.3.1.2 Formação de NO _x do Combustível	26
2.3.1.3 Formação de NO _x Imediato	28
2.3.1.4 Dióxido de Enxofre (SO ₂) e Aerossóis Ácidos	30
2.3.2 Monóxido de Carbono (CO)	31

2.3.3 Hidrocarbonetos (HC)-----	34
CAPÍTULO 3 _____	36
CIMENTO PORTLAND _____	36
3.1 HISTÓRIA DO CIMENTO PORTLAND -----	36
3.2 A PRODUÇÃO MUNDIAL DE CIMENTO PORTLAND -----	38
3.3 A PRODUÇÃO NACIONAL DE CIMENTO PORTLAND -----	42
3.4 PROCESSO DE PRODUÇÃO DE CIMENTO PORTLAND-----	45
3.4.1 Obtenção do Clínquer: -----	46
3.4.2 Obtenção do Cimento:-----	50
3.4.2.1 Processo Via Úmida -----	51
3.4.2.2 Processo Via Seca-----	51
3.5 EQUIPAMENTOS NA INDÚSTRIA DE CIMENTO -----	53
3.5.1 Britadores e Moinhos-----	54
3.5.2 Forno Rotativo -----	56
3.5.3 Fornos Longos Via Úmida com Correntes -----	58
3.5.4 Fornos Longos Via Seca com Correntes-----	59
3.5.5 Fornos com Preaquecedor de Grelha -----	60
3.5.6 Fornos com Preaquecedor em Suspensão-----	61
3.5.7 Fornos com Preaquecedor/Precalcinador -----	64
3.5.8 Resfriador de Clínquer -----	65
CAPÍTULO 4 _____	68
COMBUSTÍVEIS UTILIZADOS EM FORNOS DE PRODUÇÃO DE CLÍNQUER _	68
4.1 INTRODUÇÃO-----	68
4.2 COMBUSTÍVEIS TRADICIONAIS -----	70
4.2.1 Óleo Combustível-----	70
4.2.2 Carvão Mineral-----	72
4.2.3 Gás Natural -----	74
4.2.4 Coque de Petróleo-----	75
4.3 A UTILIZAÇÃO DE COMBUSTÍVEIS SECUNDÁRIOS E RESIDUAIS -----	77
4.3.1 Pneus -----	79
4.3.2 Resíduos de Solventes-----	83
4.4 PROCESSO DE COMBUSTÃO NO FORNO ROTATIVO -----	84
CAPÍTULO 5 _____	87

FORMAÇÃO E CONTROLE DE ÓXIDOS DE NITROGÊNIO EM FORNOS DE PRODUÇÃO DE CLÍNQUER	87
5.1 INTRODUÇÃO-----	87
5.2 FORMAÇÃO DE NO _x -----	88
5.2.1 Forno com Preaquecedores em Suspensão com Queima no Duto de Ascensão. --	89
5.2.2 - Fornos com precalcinador - queima secundária-----	90
5.3 TECNOLOGIA DE CONTROLE DE EMISSÃO DE NO _x -----	92
5.3.1 Modificação do Controle de Processo-----	92
5.3.2 Modificação da combustão -----	94
5.3.2.1 Combustão estagiada ou em etapa (ar) -----	94
5.3.2.2 Combustão estagiada ou em etapas (combustível)-----	100
5.3.3 Controle na remoção de NO _x -----	120
5.3.3.1 Redução catalítica seletiva (SCR)-----	120
5.3.3.2 Redução não catalítica seletiva (SNCR) -----	121
CAPÍTULO 6	124
SO_x, METAIS PESADOS E OUTROS POLUENTES EM FORNOS DE PRODUÇÃO DE CLÍNQUER	124
6.1 FORMAÇÃO E CONTROLE DAS EMISSÕES DE SO _x -----	124
6.1.1 Tecnologias de Controle de Emissão de SO _x -----	126
6.1.1.1 Mudança de matéria-prima -----	126
6.1.1.2 Retenção de SO ₂ na moagem da matéria-prima-----	126
6.1.1.3 Ciclone de remoção de SO _x -----	127
6.1.1.4 Adição de cal hidratada (Ca(OH) ₂) -----	127
6.1.1.5 Lavador úmido (Wet scrubber)-----	127
6.1.1.6 Combustíveis com baixo teor de enxofre -----	128
6.2 FORMAÇÃO E CONTROLE DAS EMISSÕES DE MONÓXIDO DE CARBONO (CO)-----	128
6.3 FORMAÇÃO DE DIÓXIDO DE CARBONO (CO ₂) -----	130
6.4 MATERIAL PARTICULADO -----	132
6.4.1 Tecnologias de Controle: Precipitador Eletrostático e Filtro de Mangas -----	132
6.5 METAIS PESADOS NA CADEIA PRODUTIVA DO CIMENTO-----	136
CAPÍTULO 7	148
MODELAGEM E RESULTADOS	148
7.1 INTRODUÇÃO-----	148

7.2 EQUÍLIBRIO QUÍMICO -----	148
7.3 CINÉTICA QUÍMICA-----	154
7.3.1 Mecanismos de Reação -----	158
7.3.1.1 Reações de primeira ordem -----	158
7.3.1.2 Reações de ordens superiores ($\alpha \neq 1$) -----	160
7.4 MODELAGEM DO CÁLCULO DA CONCENTRAÇÃO DE NO _x UTILIZANDO O EQUILÍBRIO QUÍMICO E CINÉTICA DAS REAÇÕES -----	161
7.4.1 Cálculo da Vazão Mássica de Produção de Clínquer -----	163
7.4.2 Cálculo da Demanda de Calor a Ser Suprida No processo -----	163
7.4.3 . Cálculo do Consumo de Combustível (Q _{tdcomb}) -----	163
7.4.4 . Cálculo da Vazão Molar de Combustível -----	164
7.4.5 Equação de Combustão -----	165
7.4.6 Cálculo da vazão dos gases da combustão (V _{gc}): -----	165
7.5 Cálculo da Formação, absorção e emissão de SO _x no sistema de forno de produção de clínquer-----	172
7.6 ESTUDO DA VIABILIDADE DO NÍVEL DE SUBSTITUIÇÃO DE COQUE DE PETRÓLEO POR COMBUSTÍVEL DERIVADO DE RESÍDUOS EM FORNO DE PRODUÇÃO DE CLÍNQUER -----	179
7.6.1 Cálculo da Concentração de Metais Pesados no Combustível -----	179
7.6.2 Estudo da Destruição Térmica de Resíduos Industriais Perigosos no Sistema de Forno de Produção de Clínquer -----	180
CAPÍTULO 8 _____	186
CONCLUSÕES E SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS _____	186
8.1 CONCLUSÕES-----	186
8.2 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS-----	191
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS _____	192
APÊNDICE A _____	205
PUBLICAÇÕES _____	205

Lista de Figuras

Figura 1 - Fontes de poluentes atmosféricos. -----	11
Figura 2 – Concentrações de SO ₂ no ar em função do PIB per capita de várias capitais no mundo. -----	12
Figura 3 – Concentrações de Material Particulado em suspensão (MP) no ar em função do PIB per capita de várias capitais no mundo. -----	12
Figura 4 – Concentrações de SO ₂ em µg/m ³ no ar no período de 1995 a 2001 em vários países do mundo comparados com os padrões de emissão da OMS – Organização Mundial da Saúde. -----	13
Figura 5 – Evolução do comportamento regional das emissões de SO ₂ em Gg (10 ⁹ g) no período de 1970 a 2000. -----	13
Figura 6 – Emissões de CO ₂ nos países durante os anos 80, 90 e 2004. -----	14
Figura 7 – Emissões relativas de poluentes por tipo de fontes na Região Metropolitana de São Paulo (RMSP) em 2006. -----	16
Figura 8 – Comparação entre as emissões de fontes fixas e móveis (por poluente) para a Região Metropolitana do Rio de Janeiro (RMRJ) em 2004. -----	18
Figura 9 - Principais fontes de emissões antropogênicas de NO _x . -----	21
Figura 10 - Emissão de NO _x e CO como função do coeficiente de excesso de ar (λ) durante a operação de caldeira usando óleo combustível. -----	25
Figura 11 - Emissão de NO _x térmico em função da temperatura de chama (Tch) e do coeficiente de excesso de ar para combustíveis sólidos. -----	26
Figura 12 - Principais fontes de emissões antropogênicas de SO ₂ . -----	30
Figura 13 – Comportamento qualitativo entre as emissões de NO _x , CO e UHC (hidrocarbonetos não queimados) em turbinas a gás. -----	35
Figura 14 – Esferas de clínquer produzidas em forno rotativo. -----	38
Figura 15 – Produção e consumo de cimento nos continentes em 2004. -----	40

Figura 16 – Maiores importadores de cimento no mundo.	41
Figura 17 – Maiores exportadores mundiais de cimento.	41
Figura 18 – Distribuição do consumo nacional de cimento por região em 2005.	43
Figura 19 – Distribuição da produção nacional de cimento por região em 2005.	43
Figura 20 – Distribuição da produção nacional de cimento por região em 2006.	44
Figura 21 – Localização geográfica das fábricas de cimento no Brasil.	44
Figura 22 – Percentual de participação das empresas do setor na produção nacional de cimento em 2005.	45
Figura 23 – Etapas do processo de fabricação do cimento.	48
Figura 24 – Esquema de uma linha de Produção de Cimento pelo processo via seca com pré-aquecedor e precalcinador.	52
Figura 25 – (A) Britador de mandíbulas e vista superior da entrada de alimentação, (B) Britador de martelo, (C) Britador de rolo.	55
Figura 26 - (A) Moinho tubular, (B) Moinho de bola.	56
Figura 27 – Forno rotativo de produção de clínquer.	57
Figura 28 – Interior de um forno rotativo de produção de clínquer.	57
Figura 29 – Forno rotativo longo via úmida.	59
Figura 30 – Forno longo via seca com correntes.	59
Figura 31 – Fornos com pré-aquecedor de grelha.	60
Figura 32 – Forno com preaquecedor em suspensão apresentando o caminho percorrido pela corrente gasosa e material sólido no processo de produção de clínquer.	61
Figura 33 – Comparação entre os primeiros projetos de preaquecedores ciclones com os novos projetos (ciclones de baixa queda de pressão).	62
Figura 34 – Ciclones com saídas separadas de material-gás na extremidade inferior.	63
Figura 35 – Princípio de operação de um forno rotativo dotado de preaquecedor/precalcinador com o perfil de temperatura do sistema.	65
Figura 36 - Resfriador satélite ou planetário, vista lateral e superior.	66
Figura 37 - Resfriador de grelha vista externa ^a e interna ^b	67
Figura 38- Perfil de consumo de combustível e eletricidade na indústria do cimento.	69
Figura 39 - Produção e consumo nacional de óleo combustível de 1970 a 2005.	71
Figura 40: Classificação do carvão, com seu respectivo uso e reservas mundiais conforme o tipo de de carvão.	72
Figura 41 – Principais características do carvão mineral.	73
Figura 42 - Distribuição das reservas provadas de carvão mineral por região – 2004.	73

Figura 43 - Produção de gás natural, segundo regiões geográficas (bilhões m ³) – 2005.-----	74
Figura 44 - Evolução da produção nacional de gás natural, por localização (terra e mar) -----	75
Figura 45 - Produção mundial de coque de petróleo por regiões (%).-----	76
Figura 46 - Evolução do consumo de coque de petróleo na indústria de cimento em alguns países. -----	76
Figura 47 - Tipos de destinação final de pneus inservíveis no Brasil. -----	81
Figura 48 - (A) Sistema de introdução de pneus no meio do forno (B) Instalação de válvula pêndulo no meio do forno.-----	81
Figura 49 - Sistema de introdução de pneus inteiros em fornos com preaquecedor/precalcinador. -----	82
Figura 50 - Tipos de comportas de alimentação de combustíveis alternativos no forno.-----	83
Figura 51 - Mecanismo de formação do NO _x . -----	89
Figura 52 - Esquema de uma instalação de um forno rotativo com preaquecedor de 4 estágios.-----	90
Figura 53 - Esquema de uma instalação de um forno rotativo com preaquecedor de 4 estágios e precalcinador apresentando o perfil de temperatura do material sólido e do gás com seus respectivos tempo de retenção dentro do sistema.-----	91
Figura 54 - Emissões de NO _x em função do tipo de combustível utilizado no processo de queima em forno precalcinador com duto de ar terciário. -----	92
Figura 55 – Formação de NO no precalcinador e emissão de CO em função da proporção real de ar na zona de redução. -----	95
Figura 56 - Esquema de um queimador de baixa emissão de NO _x . -----	98
Figura 57 – Queimador de baixa emissão de NO _x utilizado em forno rotativo de produção de clínquer. -----	99
Figura 58 – Forno rotativo operando com um queimador Duoflex® de baixa emissão de NO _x e um queimador tradicional, e o perfil de temperatura do casco externo do forno. -----	100
Figura 59 – Possíveis rotas de reação das espécies nitrogenadas em fase gasosa. -----	103
Figura 60 - Precalcinador em linha de baixa emissão de NO _x (Low NO _x ILC). -----	104
Figura 61 – Precalcinador operando com processo RSP.-----	107
Figura 62 – Câmara de combustão e precalcinador com processo RSP. -----	108
Figura 63 – Precalcinador em linha ILC sem duto de ar terciário, todo oxigênio para a combustão no precalcinador é fornecido no queimador principal do forno rotativo. -----	109
Figura 64 – Precalcinador em linha ILC com duto de ar terciário.-----	110
Figura 65 – Sistema de precalcinador SLC (em linha separada).-----	111

Figura 66 – Precalcinador utilizando o sistema SLC-S.	112
Figura 67 – Precalcinadores Pyroclon R (configuração padrão) e RP (baixa emissão de NO_x).	113
Figura 68 – Precalcinador utilizando o processo NKSX.	114
Figura 69 – Precalcinador utilizando o processo DD.	116
Figura 70 – Precalcinador de leito fluidizado Mitsubishi (MFC).	117
Figura 71 – Precalcinador utilizando o processo Prepol com entrada de ar separado (AS). -	118
Figura 72 – Precalcinador que utiliza o processo Prepol AS-CC (Câmara de Combustão Ar Separado).	119
Figura 73 – Esquema dos processos SF (Flash em Suspensão), MFC (Precalcinador Fluidizado Mitsubishi), RSP (Preaquecedor de Suspensão Reforçada) e DD.	120
Figura 74 - Mecanismo de formação do SO_2	125
Figura 75 – Emissão de CO em função do teor de carbono na matéria-prima.	129
Figura 76 - Emissão de CO_2 em milhões de toneladas métricas de carbono provenientes da queima de combustíveis fósseis na indústria de cimento no período de 1928-2004.	131
Figura 77 – Esquema de Funcionamento de um Precipitador Eletrostático.	133
Figura 78 – Esquema e princípio de um filtro de mangas.	135
Figura 79 - Ciclo de metais pesados no processo de produção de clínquer.	137
Figura 80 - Consumo de combustível em função do percentual de resíduos.	141
Figura 81 - Emissões na saída da chaminé dos metais pesados corrigidos a 7% de O_2 livre comparados com os padrões de emissão do CONAMA para queima da mistura de combustível etanol/resíduo de solvente e coque de petróleo.	142
Figura 82 - Emissões na saída da chaminé dos metais pesados corrigido a 7% de O_2 livre comparados com os padrões de emissão do CONAMA para a queima da mistura de combustível constituída de lama oleosa e coque de petróleo.	143
Figura 83 - Emissões na saída da chaminé dos metais pesados corrigido a 7% de O_2 livre comparados com os padrões de emissão do CONAMA para a queima da mistura de combustível constituída de torta filtrante e coque de petróleo.	144
Figura 84 - Emissões na saída da chaminé dos metais pesados corrigido a 7% de O_2 livre comparados com os padrões de emissão do CONAMA para a queima da mistura de combustível constituída de blend 1 e coque de petróleo.	144
Figura 85 – Emissões na saída da chaminé dos metais pesados corrigidos a 7% de O_2 livre comparados com os padrões de emissão do CONAMA para queima da mistura de combustível blend 2 e coque de petróleo.	145

Figura 86 - Emissões na saída da chaminé dos metais pesados corrigidos a 7% de O ₂ livre comparados com os padrões de emissão do CONAMA para queima da mistura de combustível blend 3 e coque de petróleo. -----	145
Figura 87 – Deslocamento da reação em função da variação da energia livre de Gibbs.-----	151
Figura 88 - Variação da concentração em função do tempo para uma reação. -----	159
Figura 89 - Variação da concentração em função do tempo para reações de ordens superiores (maior que 1). -----	160
Figura 90 – Fluxograma do cálculo da concentração de NO _x , SO _x , CO e CO ₂ em fornos de produção de clínquer da indústria de cimento. -----	162
Figura 91 - Perfil de temperatura do gás no interior do forno rotativo.-----	167
Figura 92 – Esquema de entrada e saída de enxofre no sistema de forno de produção de clínquer.-----	175
Figura 93 – Vazão mássica dos combustíveis alimentados no forno rotativo e no precalcinador -----	176
Figura 94 – Emissões dos poluentes CO, NO _x e SO ₂ em função das misturas de combustíveis contendo 20% de pneus utilizados no processo de queima no sistema de forno de produção de clínquer comparados com os padrões de emissão do CONAMA para o CO e NO _x , e da CETESB para o SO ₂ .-----	177
Figura 95 – Temperatura Adiabática de Chama (TACHama) no forno rotativo e Temperatura de Chama (TChama) no precalcinador em função da queima das misturas de combustíveis constituídas de 20% de pneus. -----	178
Figura 96 - Eficiência de destruição de 99,99% do xileno no sistema de forno de produção de clínquer.-----	182
Figura 97 – Eficiência de destruição de 99,99% do hexaclorobutadieno no sistema de forno de produção de clínquer. -----	183
Figura 98 – Eficiência de destruição de 99,99% do tolueno no sistema de forno de produção clínquer.-----	183
Figura 99 – Eficiência de destruição de 99,99% do cresol no sistema de forno de produção clínquer.-----	184
Figura 100 – Eficiência de destruição de 99,99% do anidrido maleico no sistema de forno de produção de clínquer. -----	184
Figura 101 – Eficiência de destruição de 99,99% do clorobenzeno no sistema de forno de produção de clínquer. -----	185

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Taxa de Emissão por Tipologia Industrial (x 1000 ton/ano) em 2004 na Região Metropolitana do Rio de Janeiro (RMRJ). -----	17
Tabela 2 - Parâmetros cinéticos para a taxa de reação do NO _x térmico pelo mecanismo de Zeldovich. -----	22
Tabela 3 – Tempo requerido para formar 500 ppm de NO em um gás com 3% de O ₂ . -----	25
Tabela 4 - Parâmetros cinéticos para a taxa de reação do NO _x do combustível. -----	27
Tabela 5 - Principais tecnologias de controle das emissões de NO _x .-----	29
Tabela 6 – Maiores Produtores Mundiais de Cimento (em milhões de toneladas). -----	39
Tabela 7 – Produção, consumo e comércio mundial de cimento. -----	39
Tabela 8 - Principais etapas de reações na fabricação do clínquer. -----	47
Tabela 9 – Classificação dos equipamentos de fragmentação.-----	55
Tabela 10 – Composição típica do óleo 7A. -----	70
Tabela 11 - Elementos secundários presentes no óleo combustível e nas cinzas dos mesmos	71
Tabela 12 - Composição típica e poder calorífico inferior de 6 amostras de coque de petróleo.-----	77
Tabela 13 - Combustíveis secundários e resíduos mais comumente usados. -----	79
Tabela 14 - Exemplos comparativos de poder calorífico aproximado. -----	79
Tabela 15 - Características Típicas e Composição Química de Pneus. -----	80
Tabela 16 - Composição típica de resíduo de solvente incinerado na planta Suíça da Holcim. - -----	84
Tabela 17 - Técnicas de controle de NO _x aplicáveis aos fornos da indústria de cimento americana. -----	122
Tabela 18 - Técnicas de controle de NO _x aplicáveis aos fornos da indústria de cimento europeia. -----	123
Tabela 19 - Fatores de emissão de NO _x para diferentes tipos de forno. -----	123

Tabela 20 - Padrões de emissões de NO_x (expresso como NO_2) nas indústrias de cimento.	123
Tabela 21 – Principais reações químicas de formação e remoção do SO_2 na zona de moagem e diferentes zonas do forno. -----	125
Tabela 22 – Eficiência de remoção do SO_2 na moagem da matéria-prima. -----	126
Tabela 23 - Emissões de SO_2 nas plantas de cimento. -----	128
Tabela 24 - Limites de emissão de material particulado na indústria de cimento no Brasil (CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente).-----	135
Tabela 25 - Classificação dos metais pesados e faixa de emissões nas indústrias de cimento européias. -----	138
Tabela 26 - Riscos a saúde devido às emissões na indústria de cimento. -----	138
Tabela 27 - Efeitos dos metais na saúde humana. -----	138
Tabela 28 - Porcentagem de retenção de metais pesados no clínquer e CKD (Pó de Forno de Cimento). -----	140
Tabela 29 - Limites máximos de emissão.-----	141
Tabela 30 - A vazão volumétrica dos gases calculado na saída da chaminé a 3% de O_2 livre (base seca) e a temperatura adiabática de chama em função do percentual de substituição energética do coque de petróleo pelo resíduo de solvente. -----	142
Tabela 31 – Composição química dos resíduos utilizados como combustíveis na mistura com coque de petróleo. -----	143
Tabela 32 - Coeficientes para o cálculo de ΔH e de ΔS nas Equações (7.24) e (7.25).-----	154
Tabela 33 - Parâmetros operacionais no forno de produção de clínquer.-----	166
Tabela 34 - Balanço molar para a Equação (7.62).-----	170
Tabela 35 - Reação química de absorção de SO_2 com seus respectivos parâmetros cinéticos. -----	173
Tabela 36 – Análise elementar da farinha do cru. -----	174
Tabela 37 – Composição elementar dos combustíveis utilizados na mistura com 20% de pneus. -----	175
Tabela 38 - Características dos compostos orgânicos perigosos utilizados como combustíveis secundários no sistema de forno de produção de clínquer. -----	181

Simbologia

Letras Latinas

A	Fator pré-exponencial da Equação de Arrhenius	$\text{cm}^3 \text{gmol}^{-1} \text{s}^{-1} \text{K}^{-1}$
a	Vazão molar do carbono do combustível na Equação de combustão	kmol/s
$\hat{a}_i$	Atividade do componente i na mistura reacional	
b	Vazão molar do hidrogênio do combustível na Equação de combustão	kmol/s
CEE	Consumo específico de energia térmica total para o processo	kJ/kg de clínquer
$\text{CEE}_{\text{Combust.}}$	Consumo específico de energia térmica para o combustível	kJ/kg de clínquer
c	Vazão molar do enxofre do combustível na Equação de combustão	kmol/s
C_{O_2}	Concentração de oxigênio	kmol/m^3

C_{H_2O}	Concentração de água	kmol/m^3
$C_{CO_{\text{inicial}}}$	Concentração de CO inicial	kmol/m^3
C_{OH}	Concentração de OH	kmol/m^3
C_{NO}	Concentração de NO	kmol/m^3
C_i	Concentração do componente i qualquer da reação	kmol/m^3
$C_p(T)$	Calor específico do componente	$\text{kJ/kg}^\circ\text{C}$
d	Vazão molar do oxigênio do combustível na Equação de combustão estequiométrica e na Equação de combustão corrigida para a % de O_2 livre	kmol/s
D	Diâmetro	m
E	Vazão molar do nitrogênio do combustível na Equação de combustão estequiométrica e na Equação de combustão corrigida para a % de O_2 livre	kmol/s
Ea	Energia de ativação	J/gmol
f	Vazão molar do oxigênio do ar na Equação de combustão estequiométrica	kmol/s
fl	Vazão molar do oxigênio do ar na Equação de combustão corrigida para a % de O_2 livre	kmol/s
G	Energia livre de Gibbs	kJ/kmol
G_i^0	Função da energia livre de Gibbs do componente i no estado padrão	kJ/kmol
g	Vazão molar do nitrogênio do ar na Equação de combustão estequiométrica	kmol/s
gl	Vazão molar do nitrogênio do ar na Equação de combustão corrigida para a % de O_2 livre	kmol/s
h	Vazão molar do CO_2 na Equação de combustão estequiométrica e na Equação de combustão corrigida para a % de O_2 livre	kmol/s
hf_i	Entalpia de formação do componente i	kJ/kmol

H_r	Entalpias dos reagentes	kJ/kmol
H_p	Entalpias dos produtos	kJ/kmol
i	Vazão molar da H_2O na Equação de combustão estequiométrica e na Equação de combustão corrigida para a % de O_2 livre	kmol/s
j	Vazão molar do SO_2 na Equação de combustão estequiométrica e na Equação de combustão corrigida para a % de O_2 livre	kmol/s
k	Constante de velocidade	
k_{-1} e k_{-2}	Constantes de velocidades no sentido inverso das reações apresentadas na Tabela 2.	
K_{eq}	Constante de equilíbrio químico	
L	Comprimento do forno	m
MM_{elemento}	Massa molar da espécie química contida no combustível	kg/kmol
N_{mol}	Vazão molar de consumo de combustível	kmol/s
$\dot{n}$	Vazão mássica dos gases, produto da combustão (em base seca)	kmol/s
n	Vazão molar do nitrogênio do produto da combustão na Equação de combustão estequiométrica	kmol/s
n_l	Vazão molar do nitrogênio do produto da combustão na Equação de combustão corrigida para a % de O_2 livre	kmol/s
n_e	Número de kmol de cada componente dos reagentes	kmol
n_s	Número de kmol de cada componente dos produtos.	kmol
$nCaCO_3_{\text{precal}}$	Vazão molar de calcário ($CaCO_3$) no precalcinador	kmol/s
$nCaCO_3_{\text{forno_rotativo}}$	Vazão molar de calcário ($CaCO_3$) no forno rotativo	kmol/s

$n\text{CaCO}_3_{\text{Matéria_Prima}}$	Vazão molar de calcário (CaCO_3) na matéria-prima	kmol/s
P	Pressão atmosférica	kPa
p	Pressão atmosférica	atm
P^0	Pressão de referência normalmente a pressão atmosférica.	kPa
PCI	Poder calorífico inferior do combustível	kJ/kg
$P_{clq}(s)$	Vazão mássica de clínquer	kg/s
$P_{clq}(\text{dia})$	Produção diária de clínquer	ton/dia
PTS	Partículas Totais em Suspensão	
Q_{metal}	Vazão mássica de metal no combustível	kg/s
Q_{tdcomb}	Vazão mássica de consumo de combustível	kg/s
R	Constante universal dos gases	kJ/kmol.K
S	Entropia molar	kJ/kmol.K
S_f^0	Entropia de formação padrão	kJ/kmol.K
SO_2	Dióxido de Enxofre	
SO_x	Óxidos de Enxofre	
T	Temperatura	K
T_{ch}	Temperatura de chama	K
$T_{ch_F_Rotativo}$	Temperatura adiabática de chama no forno rotativo	K
t	Tempo	s
t_R	Tempo de residência dos gases	s
t_{Ri}	Tempo de residência dos gases calculado no intervalo i	s
t_{Ri+1}	Tempo de residência dos gases calculado no intervalo i + 1	s
V	Volume	m^3
v	Velocidade ou a taxa de reação	
V_{gc}	Vazão volumétrica dos gases	m^3/s
w	Vazão molar do O_2 livre nos gases da Equação de combustão.	kmol/s
$y_C^{v_c}$ e $y_D^{v_d}$	Frações molares dos produtos	

$y_A^{V_A}$ e $y_B^{V_B}$	Frações molares dos reagentes
[]	Fração molar
{ }	partes por milhão (ppm)
% metal _{Combust}	Percentual em peso de metal no combustível
% elemento	Percentual em peso da espécie química contida no combustível
%Combust	Percentual do combustível
%CaCO ₃ _{precal}	% de calcinação do CaCO ₃ no precalcinador
%O ₂ _livre	% de O ₂ livre no forno rotativo

Letras Gregas

λ	Excesso de Ar	
v_i	Coefficiente estequiométrico do componente i	
ε	Coordenada ou grau de avanço de uma reação ε .	
μ_i	Potencial químico do sistema reacional	kJ/kg
α e β	Ordens parciais da reação em relação aos reagentes A e B	
Δh	Variação de Entalpia	kJ/kmol
Δh_{CalcF}	Variação de entalpia da calcinação do CaCO ₃ no forno rotativo	kJ/kg
Δs	Variação de Entropia	kJ/ kmol K
$\Delta C_p(T)$	Variação da capacidade calorífica a pressão constante	kJ/kmol K
ΔG	Variação da energia livre de Gibbs	kJ/kmol
$\Delta G^0(T)$	Variação da energia livre de Gibbs de formação no estado padrão normalmente a 298 K e 1 atm	kJ/kmol

Δt_i	Delta do tempo de residência dos gases no intervalo i	s
--------------	---	---

Subscritos

eq	equilíbrio químico
p	produtos
r	reagentes

Abreviaturas

AS	Ar Separado
AS-CC	Câmara de Combustão Ar Separado
CaCO_3	Carbonato de cálcio (calcário)
CaO	Óxido de cálcio (cal livre)
$(\text{Ca}(\text{OH})_2)$	Hidróxido de cálcio (cal hidratada)
CaSO_4	Sulfato de cálcio
CO	Monóxido de carbono
CO_2	Dióxido de carbono

COV	Compostos Orgânicos Voláteis
DD	Combustão em Duas regiões distintas e Desnitrificação
D-SO _x	Ciclone de remoção de SO _x
FeS ₂ .	Sulfeto de ferro (Pirita)
H ₂ SO ₄	Ácido sulfúrico
HCN	Ácido cianídrico
ILC	Precalcinador em linha
LNB	Queimador de Baixa Emissão de NO _x
MFC	Precalcinador de Leito Fluidizado Mitsubishi
MKF	Queima de combustível no meio do forno
MP	Material Particulado
MP ₁₀	Material Particulado inalante com tamanho até 10 µm
NH ₃	Amônia
N ₂ O	Óxido nitroso
NO	Monóxido de nitrogênio (óxido nítrico)
NO ₂	Dióxido de nitrogênio
NO _x	Óxidos de nitrogênio
O ₃	Ozônio
PE	Precipitador Eletrostático
PTS	Partículas Totais em Suspensão
RCOH	Aldeídos
RSP	Preaquecedor com Suspensão Reforçada
SF	Flash em Suspensão
SL	Linha Separada
SLC	Precalcinador em Linha Separada
SLC-S	Precalcinador em Linha Separada- Especial
SCR	Redução Catalítica Seletiva
SNCR	Redução Catalítica não Seletiva
SO ₂	Dióxido de enxofre
SO _x	Óxidos de enxofre
THC	Hidrocarbonetos Totais
UHC	Hidrocarbonetos não queimados ou parcialmente queimados

Siglas

ABCP	Associação Brasileira de Cimento Portland
ANIP	Associação Nacional da Indústria de Pneumático
ANP	Agência Nacional do Petróleo
CEMBUREAU	Associação de Cimento Europeu
CETESB	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
CIF	Federação das Indústrias de Cimento
CONAMA –	Conselho Nacional de Meio Ambiente
FEEMA -	Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente
MMA	Ministério do Meio Ambiente
MME	Ministério de Minas e Energia
OMS	Organização Mundial de Saúde
PIB	Produto Interno Bruto
RMRJ	Região Metropolitana do Rio de Janeiro
RMSP	Região Metropolitana de São Paulo
SNIC	Sindicato Nacional da Indústria de Cimento
U.S. EPA	Agência de Proteção Ambiental Americana
UFRJ	Universidade Federal do Rio de Janeiro
UN	Organização das Nações Unidas

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

A poluição atmosférica é um problema ambiental mundial, que provoca efeitos nocivos, a curto ou a longo prazo, constituindo, por isso, preocupação internacional. O aumento do nível das emissões de poluentes atmosféricos numa região pode vir a intensificar esses mesmos efeitos, nessa região (caráter local), em regiões relativamente distantes (caráter regional) ou até mesmo em regiões completamente distantes de onde originaram estas emissões (caráter global).

A Revolução Industrial acelerou o crescimento econômico e demográfico, tendo acentuado o ritmo de exploração de recursos renováveis (como o ar) e não renováveis (como os combustíveis fósseis), provocando a degradação da qualidade destes, ocasionando a poluição do ar.

A degradação da qualidade do ar tornou-se um problema ambiental dos mais significativos tanto nos países industrializados como naqueles em desenvolvimento. A qualidade do ar urbano, em algumas regiões, tem-se tornado uma ameaça para a saúde e bem estar das pessoas e do meio ambiente em geral. O aumento da taxa de crescimento urbano e industrial tem como consequência o aumento da demanda de energia, sendo a utilização de suas diversas formas uma das principais causas de danos ao meio ambiente, com especial destaque à utilização de combustíveis fósseis para a geração de energia. A queima de

combustíveis fósseis para geração de energia elétrica, transporte e para utilização nos processos industriais está diretamente relacionada com o aumento da poluição atmosférica.

Deste modo, são exigidas ações para prevenir ou reduzir os efeitos da degradação da qualidade do ar as quais devem ser compatíveis com o desenvolvimento industrial e social. A gestão da qualidade do ar envolve a definição de limites de concentração dos poluentes na atmosfera, a limitação de emissão dos mesmos, a criação de estruturas de controle da poluição em áreas especiais e o apoio na implementação de tecnologias menos poluentes.

O processo industrial de fabricação de Cimento Portland é um processo que demanda energia intensivamente correspondendo a mais de 25% do custo total de produção segundo Chandelle (2003), e que utiliza grandes fornos industriais para converter calcário e argila em Cimento Portland. Este processo requer que os materiais sejam aquecidos gradualmente a uma temperatura de aproximadamente 1450°C sob condições oxidantes. São exigidas grandes quantidades de combustível como o carvão mineral, óleo combustível, gás natural e mais recentemente, coque de petróleo, para produzir o calor necessário para que ocorram as reações químicas associadas, necessárias ao processo.

De acordo com os objetivos de um crescimento sustentável a indústria de cimento vem buscando melhorias tecnológicas e procurando materiais para a substituição de matérias-primas naturais tradicionais, bem como a utilização de combustíveis alternativos como substitutos parciais dos combustíveis tradicionais. Isso tem permitido reduzir parte do problema de disposição dos resíduos, bem como otimizar os custos de produção de clínquer pela redução de consumo dos combustíveis fósseis.

Os resíduos que ainda possuam um conteúdo energético considerável podem ser reutilizados como combustíveis alternativos, secundários ou complementares. Esta aplicação se denomina co-processamento ou co-incineração devido à ocorrência de dois processos em um único, que são a queima de resíduo e seu tratamento térmico com a recuperação de calor utilizado no processo produtivo.

Este processo de tratamento de resíduo apresenta grande viabilidade técnico-econômico e ambiental, pois permite a utilização de resíduos como combustível alternativo, como matéria-prima, ou ambos, para a fabricação do clínquer, principal constituinte do cimento

Portland. A segurança do processo está ligada a um controle eficiente da temperatura de chama e do processo de transferência de calor, assim como a correta dosagem dos materiais utilizados como matérias-primas, buscando obter altos valores de eficiência de destruição e remoção (Silva, 1994).

Embora extremamente adequado e com custos bastante inferiores à incineração convencional, o co-processamento de resíduos não deve ser utilizado indiscriminadamente, pois muitos resíduos não se prestam a queima por este processo. A viabilização quanto à destruição térmica de um determinado resíduo pelo co-processamento deve ser feita caso a caso, sendo necessário avaliar as características físico-químicas dos mesmos e sua compatibilidade com o processo de clínquerização. Devem ser observadas as limitações ambientais relativas às emissões atmosféricas, segurança e risco quanto ao manuseio, acondicionamento e transporte dos resíduos, além do fato de que parte deles fica incorporado ao clínquer.

Diferentes tipos de combustíveis alternativos têm sido utilizados na fabricação de cimento. Podem ser citados como exemplos o uso de: borra de refino de óleos lubrificantes, moinha de carbono, pneus inservíveis, raspas de pneus, resíduos de solventes, borras de tintas, etc. No Capítulo 4 é feita uma descrição mais detalhada sobre os combustíveis utilizados na fabricação do cimento.

Apesar das restrições impostas pela legislação ambiental no que se refere ao co-processamento de resíduos e a utilização de combustíveis menos nobres em fornos de produção de clínquer, a indústria de cimento ainda é alvo de críticas e enfrenta resistência em alguns setores da sociedade; principalmente por parte dos ambientalistas que vêem nesta indústria uma das principais fontes de poluição atmosférica.

Os principais poluentes gasosos nos fornos de produção de clínquer são: o monóxido de carbono (CO), os óxidos de nitrogênio (NO_x), dióxido de enxofre (SO₂) e emissões orgânicas, por exemplo, na forma de hidrocarbonetos totais (THC) e/ou compostos orgânicos voláteis (COV). As emissões de gás carbônico (CO₂) são de interesse crescente devido às preocupações com relação às alterações climáticas globais (CEMBUREAU, 2005).

As emissões gasosas do sistema de forno de produção de clínquer em uma indústria de cimento estão relacionadas com os produtos da combustão e/ou com processos de altas temperaturas, no caso do NO_x térmico ou pelo uso de matérias-primas que possam conter teores elevados de compostos sulfurosos que são convertidos no processamento em SO_2 , como é o caso da pirita (FeS_2).

Os principais gases provenientes da combustão em uma ordem decrescente em relação ao volume são: N_2 , CO_2 , H_2O , O_2 , NO_x , SO_2 , CO e hidrocarbonetos não queimados ou parcialmente queimados (UHC – Unburned Hydrocarbon, na literatura inglesa). A composição volumétrica destes constituintes varia em torno de 73% a menos de 10 ppm (Greer, Dougherty e Sweeney, 2000).

De um modo geral, as tecnologias utilizadas pelas indústrias de cimento otimizam e priorizam as estratégias de controle de emissão buscando conciliar um nível mínimo de emissão, com uma máxima eficiência energética a um custo aceitável.

1.1 OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é estudar o processo de formação dos poluentes gasosos NO_x , SO_x , CO e emissões de metais pesados nos sistemas de forno de produção de clínquer na indústria de cimento, identificando suas principais fontes potenciais na cadeia produtiva como também as tecnologias de controle disponíveis visando a minimização desses poluentes.

Obter parâmetros eficientes das reações de combustão em fornos de produção de clínquer para poder simular a queima em um sistema que utilize múltiplos combustíveis, ou seja, o coque de petróleo, pneus inservíveis e outros resíduos industriais, procurando a minimização da formação e a emissão de poluentes para a atmosfera, tanto de metais pesados, quanto de NO_x , SO_x e CO .

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 , SO_x e de CO no processo de combustão. Esse modelo permite calcular a concentração final destes poluentes no sistema.

A partir de um estudo sistemático do processo de produção de clínquer pretende-se avaliar a substituição de combustíveis primários, como o coque de petróleo, carvão mineral carvão vegetal e um mix de combustíveis por combustíveis alternativos (pneus inservíveis e resíduos industriais) passíveis de co-processamento. Estes combustíveis serão estudados do ponto de vista de constituição química, características e processo de combustão a serem utilizados, com a finalidade de encontrar o melhor nível de substituição parcial destes combustíveis em fornos rotativos de produção de clínquer, sem que haja comprometimento da qualidade do produto e de emissões fora dos padrões permitidos, de metais pesados e demais poluentes gasosos.

1.2 CONTRIBUIÇÕES DO TRABALHO

Uma das principais contribuições do presente trabalho é o desenvolvimento de um modelo matemático aplicado à indústria de cimento, que permita o cálculo das concentrações de NO_x e CO no processo de combustão no sistema de forno de produção de clínquer.

O modelo permite, através de simulação, prever com uma boa aproximação, em comparação com as medições realizadas in loco, a concentração dos poluentes citados, além de obter informações a respeito do consumo de combustível e inferir sobre a temperatura de queima do processo.

Uma outra contribuição do trabalho é um estudo da viabilidade da destruição térmica de resíduos perigosos no sistema de forno de produção de clínquer. Nesse estudo calculou-se o tempo de residência desses resíduos em função da temperatura da fase gasosa que possibilitou avaliar o melhor local de introdução desses resíduos perigosos no sistema de queima. A introdução é feita no queimador principal do forno rotativo e no queimador secundário do precalcinador, no entanto, o local de injeção mais apropriado é o queimador principal junto à saída do clínquer, porque nestas condições a temperatura e o tempo de residência são

maximizados podendo assegurar uma destruição térmica de 99,99% dos resíduos. As substâncias líquidas ou sólidas trituradas são normalmente queimadas neste ponto do forno.

1.3 ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO

Este trabalho é estruturado em oito Capítulos e Apêndice, sendo que o Capítulo 1 trata da organização do trabalho, enfocando os principais objetivos e contribuição do trabalho, o Capítulo 2 trata dos poluentes atmosféricos, o Capítulo 3 discorre sobre o Cimento Portland, o Capítulo 4 aborda os combustíveis utilizados na indústria de cimento, o Capítulo 5 discorre a respeito do NO_x na indústria de cimento, o Capítulo 6 discute sobre o SO_x , CO, CO_2 , metais pesados e material particulado, o Capítulo 7 aborda a modelagem matemática e os resultados e finalmente no Capítulo 8 são apresentados as conclusões do trabalho e as sugestões para trabalhos futuros, no Apêndice A, B, e C estão os cálculos realizados neste trabalho e no Apêndice D estão apresentados os títulos das publicações em congressos em decorrência desta tese.

No Capítulo 2 é feita uma introdução sobre a temática ambiental abordando questões relacionadas à qualidade do ar e à poluição atmosférica apresentando os principais indicadores da qualidade do ar. É feito um estudo sobre os principais poluentes formados nos processos de combustão, (NO_x , SO_x , CO, e hidrocarbonetos não queimados ou parcialmente queimados) apresentando suas principais características e fontes de emissão.

No Capítulo 3 é apresentado um panorama geral sobre o Cimento Portland, envolvendo considerações a respeito de sua produção, consumo e comércio interno e externo, apresentando os maiores produtores e consumidores mundiais e a posição da indústria cimenteira nacional neste contexto. São descritas as etapas do processo produtivo, onde são feitas considerações com relação aos tipos de processos ainda em uso pela indústria de cimento e os principais equipamentos utilizados na indústria para a produção de cimento com ênfase nos equipamentos do processo de queima.

No Capítulo 4 são discutidas as principais características dos combustíveis tradicionalmente utilizados no processo de queima, na indústria de cimento, tais como o óleo

combustível, carvão mineral, gás natural e mais recentemente o coque de petróleo, assim como os combustíveis alternativos, que podem ser utilizados na substituição parcial dos combustíveis tradicionais com destaque para os pneus inservíveis e os resíduos de solventes industriais. A combustão no forno rotativo também é tratada, avaliando-se os principais fatores que influenciam o processo de combustão neste equipamento.

No Capítulo 5 são feitas considerações com relação ao NO_x especificamente na indústria de cimento, tratando de questões relacionadas a sua formação e eliminação no sistema de forno de produção de clínquer, apresentando as principais reações químicas envolvidas neste processo. São descritas as tecnologias de controle disponíveis para tratar este poluente, apresentando os valores das emissões e as eficiências de redução quando da aplicação destas tecnologias, assim como os limites máximos de emissões de NO_x impostos pela legislação ambiental dos respectivos países para as indústrias cimenteiras americana, européia e brasileira. É realizado um estudo das principais tecnologias de queima utilizadas nos fornos dotados de preaquecedor/precalcinador devido a importância do precalcinador na minimização e controle da formação de NO_x .

No Capítulo 6 é discutida a formação e a emissão de poluentes, as principais tecnologias de controle e os limites de emissões de outros poluentes da indústria de cimento tais como SO_x , CO , CO_2 , material particulado e metais pesados. Com relação aos metais pesados são abordadas questões quanto a sua classificação em termos de toxicidade e efeitos prejudiciais à saúde humana, como também o seu comportamento no sistema de forno de produção de clínquer. São apresentados os resultados obtidos em um cálculo no qual é avaliado o percentual de substituição do coque de petróleo pelo co-processamento de resíduos tais como: resíduo de solvente; constituído de etanol/traços de metais pesados, lama oleosa, torta filtrante, etc, para atender a demanda energética do processo de produção de clínquer, avaliando o possível impacto desta substituição nas emissões de metais pesados no processo de queima destas misturas. A taxa de alimentação do resíduo no queimador, as temperaturas de queima também são apresentadas neste Capítulo.

O Capítulo 7 trata do desenvolvimento do modelo matemático proposto no trabalho e a apresentação dos resultados. Estão apresentadas as principais equações utilizadas nos cálculos das concentrações para as emissões de NO_x , CO , SO_x e metais pesados. Apresenta uma revisão dos principais conceitos de equilíbrio químico e da cinética das reações, fundamentos

essenciais utilizados na modelagem, que permitiu o cálculo da concentração final de NO_x e CO no processo produtivo do cimento, além de um estudo de viabilidade da destruição térmica de resíduos constituídos de compostos orgânicos perigosos co-processados na indústria do cimento.

No Capítulo 8 são apresentadas as principais conclusões obtidas no trabalho, assim como as sugestões para trabalhos futuros.

No Apêndice estão apresentados os cálculos para a determinação da concentração de NO_x , CO e SO_x no co-processamento de pneus inservíveis no sistema de forno de produção de clínquer utilizando uma mistura de combustíveis (contendo 80% de coque de petróleo e 20% de pneus).

É apresentado o cálculo de balanço de massa no sistema de forno de produção de clínquer referente as emissões de metais pesados no co-processamento de resíduos de solvente, constituído de etanol contaminado com metais pesados, cujos resultados estão apresentados no Capítulo 6 e os cálculos envolvidos no estudo da destruição térmica de resíduos constituídos de seis compostos orgânicos perigosos.

Capítulo 2

FORMAÇÃO DE POLUENTES

2.1 INTRODUÇÃO

A poluição atmosférica é definida como “qualquer forma de matéria ou energia com intensidade e quantidade, concentração, tempo ou características em desacordo com os níveis estabelecidos, e que tornem ou possam tornar o ar: impróprio, nocivo ou ofensivo à saúde; inconveniente ao bem-estar público; danoso aos materiais, à fauna e flora; prejudicial à segurança, ao uso e gozo da propriedade e as atividades normais da comunidade”. (Resolução CONAMA – Conselho Nacional de Meio Ambiente nº 03/90).

Embora a poluição do ar sempre tenha existido, como nos casos das erupções vulcânicas ou mesmo da morte de homens asfixiados por fumaça dentro de cavernas, foi só na era industrial que se tornou um problema mais grave. O desenvolvimento industrial e urbano tem originado em todo o mundo um aumento crescente da emissão de poluentes atmosféricos, formados a partir da presença de substâncias estranhas na atmosfera, ou de uma alteração importante dos constituintes desta, sendo facilmente observável, pois provoca a formação de partículas sólidas de poeira e fumaça. O acréscimo das concentrações atmosféricas destas substâncias, a sua deposição no solo, nos vegetais e nos materiais é responsável por danos que podem ser diretos, isto é, a alteração da vida dos seres pode ser causada por gases tóxicos, a asfixia de plantas por material particulado, a corrosão de metais e a contaminação da água

potável por agentes químicos. Além dessas conseqüências diretas da poluição, existem vários e igualmente severos efeitos indiretos, por exemplo, a formação de fumaça devido à reação fotoquímica, assim como a chuva ácida, juntamente com o aumento na formação de neblina devido ao material particulado. Quando o calor é liberado em grandes quantidades, a poluição térmica leva à alteração no gradiente de temperatura local, causando camadas de inversão térmica nas cidades, enquanto alterações relativamente pequenas na temperatura da água e ar podem ser prejudiciais ao sistema sensitivo de temperatura do ser humano (CETESB, 2006).

No entanto, a poluição do ar, devido às características da circulação atmosférica e à permanência de alguns poluentes na atmosfera por longos períodos de tempo, apresenta um caráter global, ultrapassando as fronteiras dos países e é responsável por alterações no planeta, o que obriga à conjugação de esforços a nível internacional, a fim de controlar e minimizar as emissões de poluentes.

2.2 INDICADORES DA QUALIDADE DO AR

De acordo com a FEEMA - Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente do Rio de Janeiro (2007), a determinação sistemática da qualidade do ar restringe-se a um grupo de poluentes universalmente consagrados como indicadores da qualidade do ar, devido a sua maior frequência de ocorrência e pelos efeitos adversos que causam ao meio ambiente. São eles: dióxido de enxofre (SO_2), partículas totais em suspensão (PTS), partículas inaláveis com tamanho de até $10\text{ }\mu\text{m}$ (MP_{10}), monóxido de carbono (CO), oxidantes fotoquímicos expressos como ozônio (O_3), hidrocarbonetos totais (THC) e dióxido de nitrogênio (NO_2).

As fontes mais comuns de poluição do ar são as atividades vulcânicas e industriais, combustões de todo tipo, emissão de resíduos de combustíveis por veículos automotivos e a emissão de rejeitos químicos, muitas vezes tóxicos, por fábricas e laboratórios. A Figura 1 apresenta uma classificação de poluentes atmosféricos primários e secundários, segundo o tipo de fonte de emissão, em estacionárias ou móveis.

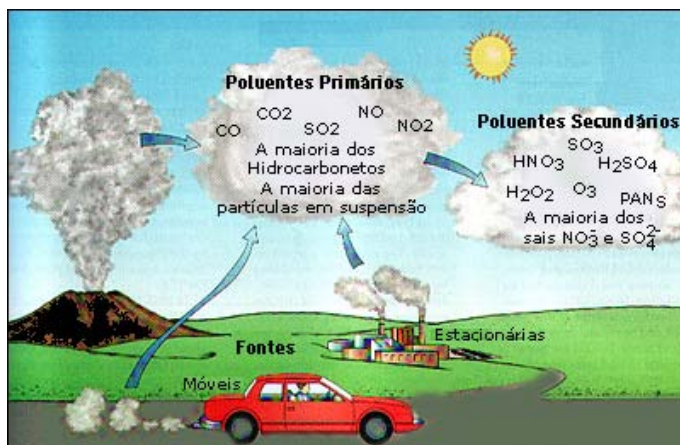


Figura 1 - Fontes de poluentes atmosféricos.
Fonte: Miller Jr. (2006).

Nos anos 70 começaram os esforços dos países desenvolvidos para controlar a poluição do ar resultando em uma redução substancial dos poluentes atmosféricos. Devido ao conhecimento dos impactos da poluição do ar e da disponibilidade de tecnologias de controle da poluição, no entanto, a qualidade do ar em muitas cidades de países em desenvolvimento está bem abaixo das recomendações da OMS - Organização Mundial de Saúde (United Nations, 2007).

Um dos principais poluentes atmosféricos produzidos pelo homem é o dióxido de enxofre, formado pela oxidação do enxofre nos combustíveis fósseis, como carvão mineral e petróleo e pelos processos industriais que utilizam matéria-prima que contenha enxofre na sua composição. Lançado no ar, ele dá origem a perigosas dispersões de ácido sulfúrico, componente da chuva ácida, juntamente com os óxidos de nitrogênio.

O comportamento global com relação às emissões de dióxido de enxofre (SO_2) e de material particulado em suspensão (MP) em função do PIB – Produto Interno Bruto per capita de várias capitais no mundo estão apresentados na Figura 2 e na Figura 3, respectivamente. Na Figura 4 estão apresentadas as emissões de SO_2 em $\mu\text{g}/\text{m}^3$ no período de 1995 a 2001, em vários países do mundo comparados com o padrão de emissão recomendada pela OMS. A Figura 5 apresenta a evolução regional das emissões de SO_2 no período de 1970 a 2000 em alguns continentes. As emissões de SO_2 na Ásia vêm aumentando continuamente desde meados dos anos setenta, devido à queima de combustíveis fósseis, tais como: carvão mineral e o óleo combustível com altos teores de enxofre utilizado pelas economias emergentes, como pode ser observado na Figura 5.

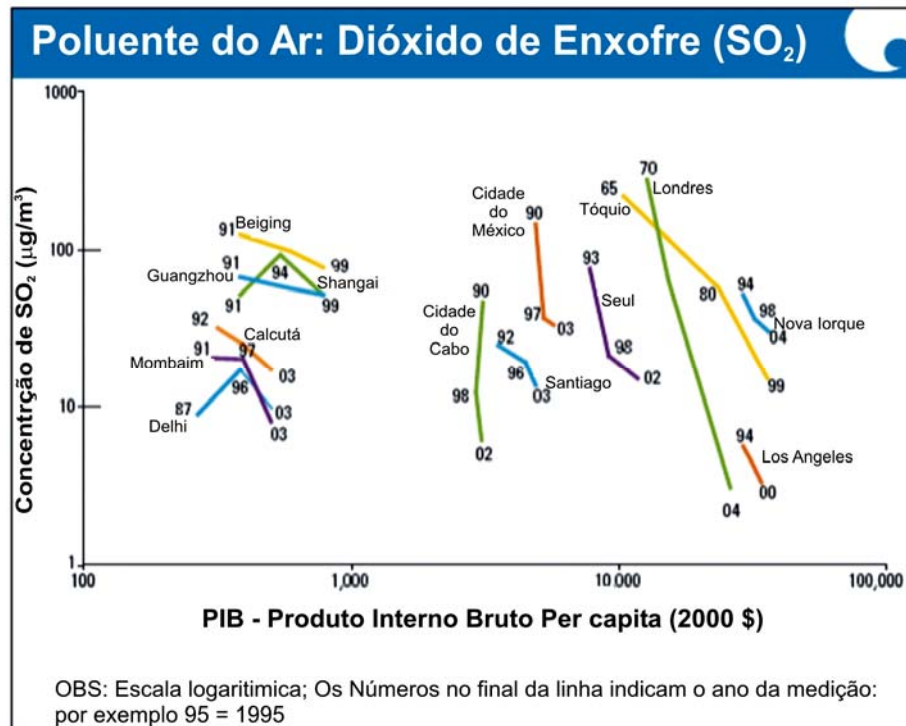


Figura 2 – Concentrações de SO₂ no ar em função do PIB per capita de várias capitais no mundo (fonte: United Nations, 2006).

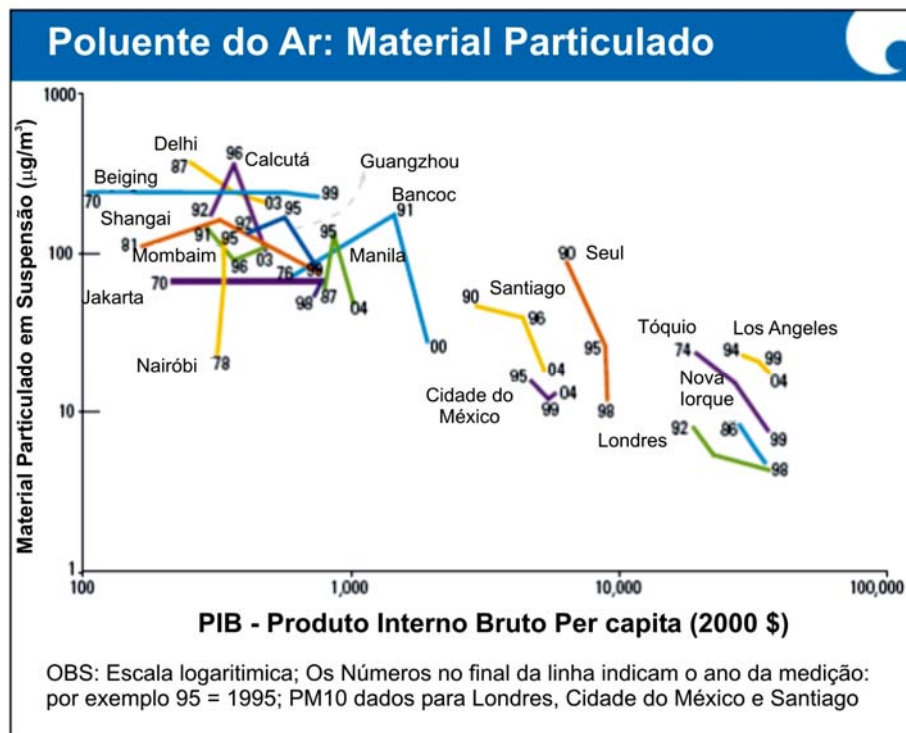


Figura 3 – Concentrações de Material Particulado em suspensão (MP) no ar em função do PIB per capita de várias capitais no mundo (fonte: United Nations, 2006).

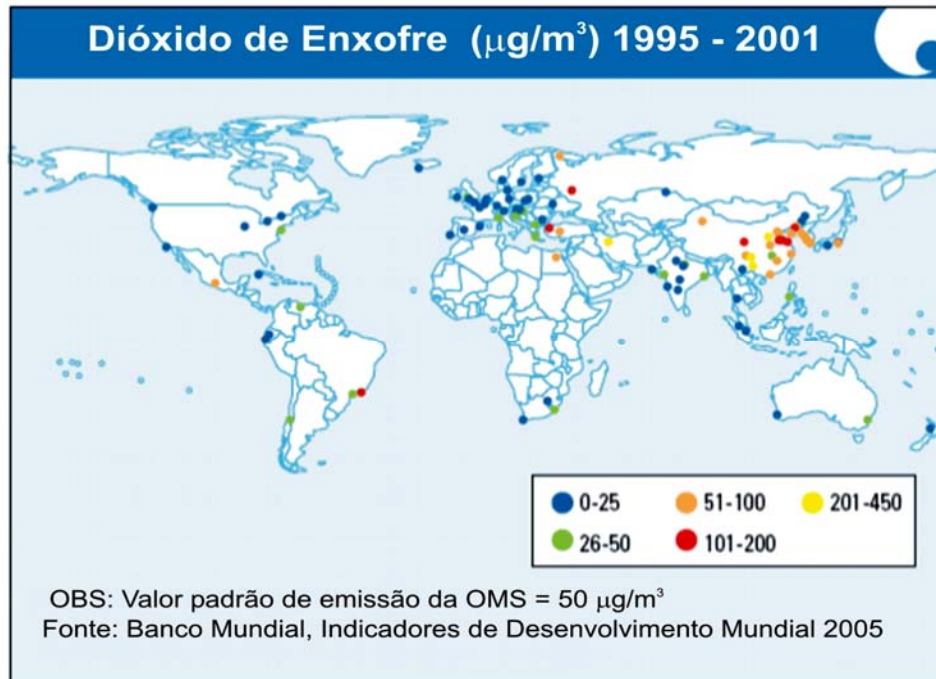


Figura 4 – Concentrações de SO_2 em $\mu\text{g}/\text{m}^3$ no ar no período de 1995 a 2001 em vários países do mundo comparados com os padrões de emissão da OMS – Organização Mundial da Saúde. (Fonte: United Nations, 2006).

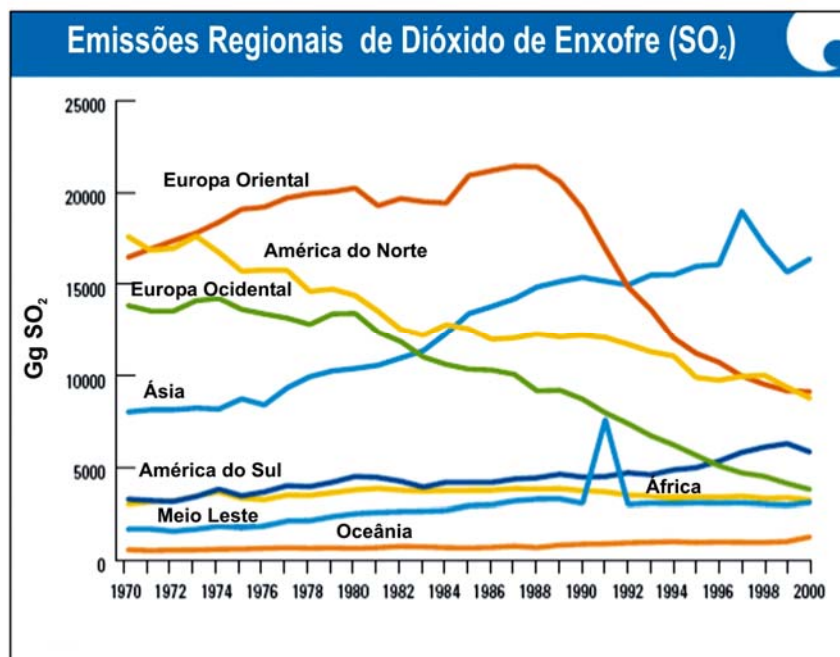


Figura 5 – Evolução do comportamento regional das emissões de SO_2 em Gg (10^9 g) no período de 1970 a 2000 (fonte: United Nations, 2006).

O dióxido de carbono, ou gás carbônico (CO_2), não é propriamente o que se pode chamar de um gás venenoso. Sua presença em locais confinados e em grandes concentrações causa a morte de seres vivos, mas não por envenenamento, e sim por asfixia. O dano por ele causado reside justamente nos seus impactos ambientais sobre a atmosfera. É considerado,

importante regulador da atmosfera, podendo causar modificações climáticas consideráveis se tiver a sua concentração alterada. É o que ocorre no chamado efeito estufa, em que a concentração excessiva desse gás pode provocar, entre outros danos, o degelo das calotas polares, o que resulta na inundação das regiões costeiras de todos os continentes. A Figura 6 apresenta a emissão de CO₂ expressa em milhões de toneladas métricas em vários países.

De acordo com Marland *et. al* (2005) as emissões totais de CO₂ no Brasil (correspondem a 66,8% pela queima de combustíveis líquidos e 16,6% devido à queima de carvão mineral) resultantes da queima de combustíveis fósseis cresceram rapidamente desde de 1900, à exceção de um curto período anterior aos anos 80. As emissões de CO₂ vêm aumentando constantemente desde 1984 e atingiram um pico de emissão em 2003 (81,4 milhões de toneladas métricas de carbono). O consumo de gás natural também aumentou durante as duas décadas passadas e contribui atualmente com aproximadamente 10% das emissões de CO₂ provenientes da queima de combustíveis fósseis. Em 2003 no Brasil a taxa de emissão per capita de 0,46 toneladas métricas de carbono esteve bem abaixo da taxa global média per capita de 1,12 toneladas métricas de carbono.

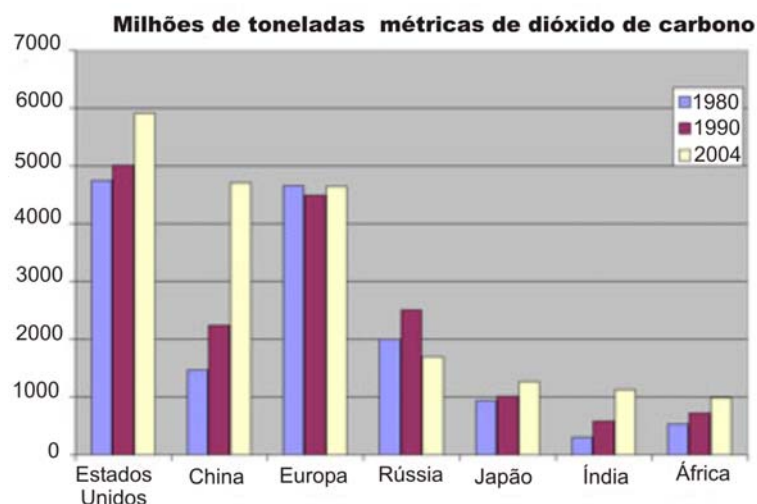


Figura 6 – Emissões de CO₂ nos países durante os anos 80, 90 e 2004.

Fonte: Mongabay (2007).

A diminuição das emissões de CO₂ passa pela diminuição do consumo de combustíveis fósseis e/ou do consumo da energia proveniente deles, o que significa em muitos casos a diminuição de atividades industriais. Em razão disso, muitos governos têm sido bastante relutantes em reduzir as emissões de CO₂, como prevê o tratado de Kyoto. Este tratado já foi

assinado por vários países, entre eles os europeus e o Brasil, mas tem sido evitado pelos EUA, maior emissor de CO₂, como pode ser observado na Figura 6.

O monóxido de carbono, por sua vez, é produzido, sobretudo pelos automóveis, pela indústria siderúrgica e pelas refinarias de petróleo. Outros poluentes atmosféricos são: hidrocarbonetos, aldeídos, óxidos de nitrogênio, chumbo entre outros. No final da década de 1970, descobriu-se nova e perigosa consequência da poluição: a redução da camada de ozônio que protege a superfície da Terra da incidência de raios ultravioleta. Atribuiu-se o fenômeno à emissão de gases industriais conhecidos pelo nome genérico de clorofluorcarbonos (CFC). Quando atingem a atmosfera e são bombardeados pela radiação ultravioleta, liberam cloro, elemento químico que destrói o ozônio (O₃). Os CFC foram muito usados em aparelhos de refrigeração e em sprays até poucos anos atrás em países desenvolvidos, no Brasil está proibido desde dezembro de 2007. Além de prejudicar a visão e o aparelho respiratório, a concentração de poluentes na atmosfera provoca alergias e afeta o sangue e os ossos, os tecidos nervoso e muscular.

Até meados de 1980, a poluição atmosférica urbana era atribuída basicamente às emissões industriais, e as ações dos órgãos ambientais visavam ao controle das emissões dessas fontes. No Brasil, a exemplo do que ocorre com a maioria dos países em desenvolvimento, a maior parte das grandes instalações industriais como refinarias, pólos petroquímicos, centrais de geração de energia e siderúrgicas, responsável pelas emissões de poluentes para a atmosfera, está concentrada em áreas urbanas. Ao longo do tempo, devido à obrigatoriedade do licenciamento ambiental, observa-se uma tendência à modernização das instalações industriais, com o objetivo de diminuir e controlar as emissões atmosféricas.

Nas duas maiores regiões metropolitanas do Brasil, a de São Paulo (RMSP) e a do Rio de Janeiro (RMRJ), encontram-se a maior concentração de veículos, de indústrias e de fontes de poluentes atmosféricos do país. Segundo a CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (2006), a RMSP ocupa cerca de 0,1% do território brasileiro e é o terceiro maior conglomerado urbano do mundo, responsável por 1/6 do PIB nacional. A região sofre todo tipo de problemas ambientais, dentre os quais está a deterioração da qualidade do ar, devido às emissões atmosféricas de cerca de 2000 indústrias de alto potencial poluidor e por uma frota registrada de aproximadamente 7,3 milhões de veículos. Sendo 6,0 milhões de veículos do ciclo Otto, 430 mil veículos a diesel e 870 mil motos, frota esta que

representa cerca de 1/5 do total nacional. De acordo com estimativas de 2006, essas fontes de poluição são responsáveis pelas emissões para a atmosfera, dos seguintes poluentes: 1,48 milhão de t/ano de monóxido de carbono (CO), 358,1 mil t/ano de hidrocarbonetos (HC), 331 mil t/ano de óxidos de nitrogênio (NO_x), 29 mil t/ano de material particulado total (MP) e 9,1 mil t/ano de óxidos de enxofre (SO_x). Desses totais os veículos são responsáveis por 97% das emissões de CO, 97% de HC, 96% NO_x, 40% de MP e 35% de SO_x.

A contribuição relativa de cada fonte de poluição do ar na Região Metropolitana de São Paulo (RMSP) está apresentada na Figura 7, onde se observa que os veículos automotivos são as principais fontes de monóxido de carbono (CO), hidrocarbonetos totais (THC) e óxidos de nitrogênio (NO_x). Para os óxidos de enxofre (SO_x), as indústrias e os veículos são importantes fontes e no caso das partículas inaláveis (MP₁₀), contribuem ainda outros fatores como a ressuspensão de partículas do solo e a formação de aerossóis secundários.

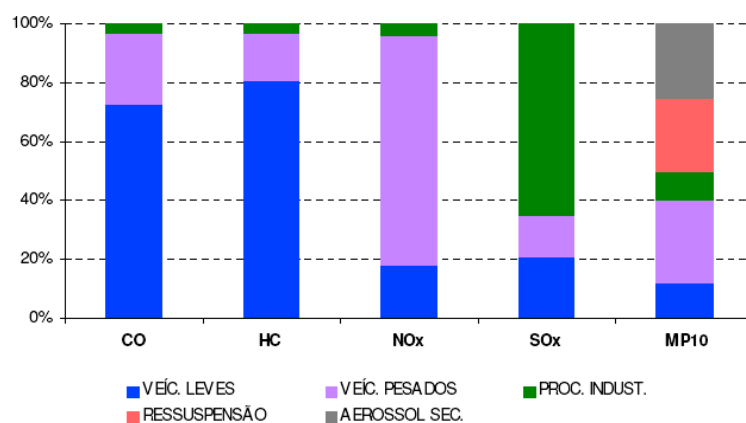


Figura 7 – Emissões relativas de poluentes por tipo de fontes na Região Metropolitana de São Paulo (RMSP) em 2006 (fonte: Cetesb, 2006).

Das regiões metropolitanas do país, a do Rio de Janeiro é a mais densamente povoada, com aproximadamente 1.900 hab/km². Ela congrega 19 municípios, ocupa 14,9% da área total do Estado e concentra, numa superfície de pouco menos de 6.500 km², cerca de 80% da população de todo o Estado, das quais 60% vivem no município do Rio de Janeiro. A Região Metropolitana do Rio de Janeiro (RMRJ) apresenta características físicas que potencializam os problemas relacionados à qualidade do ar: a acidentada topografia da região; a presença do mar e da Baía de Guanabara, que produzem um fluxo de ar complexo e heterogêneo quanto à distribuição e dispersão dos poluentes; e seu clima tropical, que favorece os processos fotoquímicos e outras reações na atmosfera, gerando poluentes secundários. A estes fatores

físicos soma-se sua heterogênea e intensa ocupação do solo (FEEMA - Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente, 2004).

O Inventário qualitativo e quantitativo das fontes de poluentes atmosféricos, realizado na Região Metropolitana do Rio de Janeiro (RMRJ), abordou as emissões dos poluentes regulamentados, material particulado, dióxido de enxofre, monóxido de carbono, óxidos de nitrogênio e, ainda, hidrocarbonetos provenientes não só de atividades industriais, como também de veículos automotivos nas principais vias de tráfego. As tipologias industriais que apresentaram as emissões mais significativas, por tipo de poluente no ano de 2004, são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 – Taxa de Emissão por Tipologia Industrial (x 1000 ton/ano) em 2004 na Região Metropolitana do Rio de Janeiro (RMRJ).

Tipo de taxa de Emissão (ton/ano)x 1000	Poluentes				
	SO ₂	NO _x	CO	HC	MP ₁₀
Química	0,87	0,98	0,29	2,19	0,50
Petroquímica	28,16	11,49	2,11	23,19	2,12
Metalúrgica	0,29	0,60	0,18	0,03	0,64
Asfalto	0,22	0,19	0,61	0,18	0,12
Diversos	0,13	0,17	0,02	0,01	0,02
Cerâmica	2,66	0,60	2,14	0,03	1,27
Lavanderia	0,15	0,07	0,01	0,00	0,01
Têxtil	0,42	0,17	0,08	0,01	0,04
Alimentícia	1,32	0,78	0,25	0,04	0,17
Farmacêutica	0,34	0,24	0,09	0,01	0,06
Cimenteira	0,18	0,18	0,09	0,01	0,07
Papel	0,29	0,10	0,01	0,00	0,02
Fumo	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00
Vidro	0,34	0,67	0,04	0,02	0,13
Naval	0,02	0,00	0,00	0,00	0,01
Geração de Energia	20,37	14,02	0,47	0,12	5,40
Total Geral	55,76	30,27	6,38	25,85	10,58

MP₁₀ – Material Particulado, SO₂ – Dióxido de Enxofre, NO_x – Óxidos de Nitrogênio, CO – Monóxido de Carbono, HC – Hidrocarbonetos (fonte: FEEMA, 2004).

Segundo a FEEMA (2004), dois setores se destacaram dentre as fontes inventariadas, a indústria petroquímica e de geração de energia. Verificou-se que, quanto às quantidades de dióxido de enxofre emitidas pelas fontes fixas, cerca de 87% é proveniente desses dois

setores, a saber: 51% do setor petroquímico e 36% de geração de energia. Tal fato também é observado quanto às emissões de óxidos de nitrogênio, onde 46% são provenientes do setor de geração de energia e 38% da indústria petroquímica. Com relação aos hidrocarbonetos, a contribuição do setor petroquímico corresponde à cerca de 90% do total emitido na Região Metropolitana.

Ainda segundo o inventário da FEEMA (2004), ao comparar o total de emissões, por tipo de poluente, para as duas categorias de fonte na Figura 8, verifica-se que cerca de 98% do monóxido de carbono é proveniente das vias de tráfego, enquanto o dióxido de enxofre, em sua maioria, 88%, é emitido, basicamente, por atividades industriais. Quanto ao material particulado inalante, observa-se que há uma distribuição equilibrada nas emissões. Há que se mencionar que esse poluente é característico da queima de combustíveis fósseis mais pesados, utilizados tanto nos processos industriais (óleo combustível), como nos veículos automotivos (diesel).

Os óxidos de nitrogênio e hidrocarbonetos também são provenientes da queima de combustíveis fósseis, evidenciando a maior parcela de contribuição das fontes móveis. Quando se contabiliza as emissões de hidrocarbonetos provenientes de veículos automotivos, observa-se que a maior parcela de contribuição é atribuída a veículos leves, pelo seu maior número em circulação. Entretanto, embora a contribuição dos veículos a diesel seja bem menor, qualitativamente esses hidrocarbonetos são mais prejudiciais à saúde.

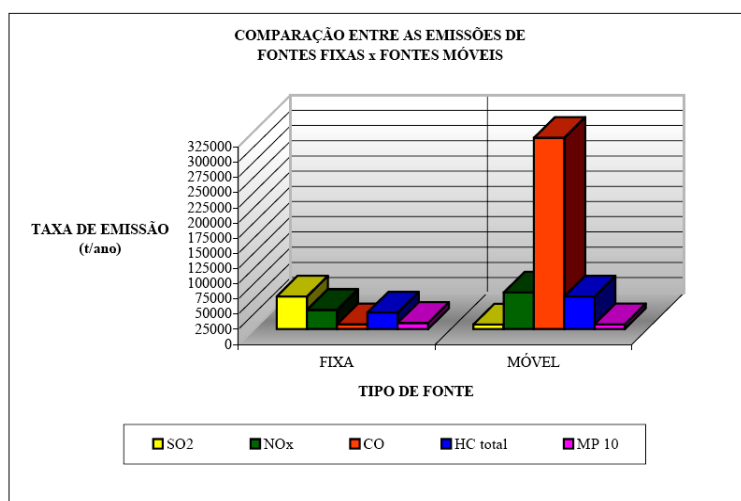


Figura 8 – Comparação entre as emissões de fontes fixas e móveis (por poluente) para a Região Metropolitana do Rio de Janeiro (RMRJ) em 2004 (fonte: FEEMA, 2004).

2.3 POLUENTES NO PROCESSO DE COMBUSTÃO

Na sociedade tecnológica moderna a combustão desempenha um importante papel, pois a mesma encontra-se em quase todos os setores da sociedade, tanto industrial como doméstico. A maior parte das formas de combustão envolve a queima de combustíveis de origem fóssil, como o óleo combustível, o gás natural e o carvão mineral. Devido às altas temperaturas associadas ao processo de combustão, é formado um número maior de produtos de combustão e de espécies de poluentes.

As emissões de diferentes sistemas de exaustão e de chaminés são constituídas principalmente de fase gasosa, com pequenas quantidades de material particulado mantido em suspensão. Os efluentes gasosos são constituídos de gases inertes, os quais passam direto pela câmara de combustão sem alteração, como também de produtos formados na combustão, combustíveis não queimados e oxidantes. O material particulado sólido que surge do combustível consiste de compostos metálicos e outros materiais, os quais não podem ser queimados, bem como de hidrocarbonetos, produtos de combustão incompleta. Assim, todos os gases e materiais emitidos por câmaras de combustão que alteram ou geram distúrbios ao equilíbrio natural do meio ambiente podem ser considerados como poluentes. O maior interesse é evitar danos à vida humana, à fauna e à flora, ou seja, não criar distúrbios artificiais ao ecossistema natural.

Existem normalmente quatro principais classes químicas de espécies de poluentes considerados nos processos de combustão: óxidos de nitrogênio (NO e NO_2 geralmente chamados, de NO_x), monóxido de carbono (CO), compostos orgânicos (hidrocarbonetos não queimados ou parcialmente queimados) e os óxidos de enxofre (SO_x) Richards *et al.* (2001). Os poluentes podem surgir como produto de combustão e também como impurezas do combustível, os quais não são queimados durante o processo de combustão. O CO e hidrocarbonetos não queimados surgem da combustão incompleta de combustível, devido à utilização de combustível rico em hidrocarbonetos ou à inadequada mistura de ar e combustível, assim como à formação de carbono durante o processo de combustão. Ambos o CO e hidrocarbonetos (HC), com tempo de residência suficiente e excesso de ar, estes dois poluentes serão oxidados a gás carbônico (CO_2) e água. Tentativas no uso de combustíveis com baixo poder calorífico exigem um tempo de residência maior para completar a oxidação.

Os óxidos de nitrogênio são formados durante o processo de combustão, seja em decorrência das altas temperaturas de combustão, ou da presença de nitrogênio na composição química do combustível. Como parte do processo de combustão, espécies de poluentes são formadas por reação química e subseqüentes reações químicas podem também levá-las à destruição. Com as temperaturas alcançadas na maioria das chamas, a presença de combustível com diferentes níveis de oxidantes, leva inevitavelmente à formação de alguns poluentes. Os altos níveis de concentração podem ser reduzidos mais adiante por reações químicas à medida que a temperatura é reduzida, levando à extinção de certas espécies, resultando em menores taxas de emissões.

A formação, o controle e a destruição de poluentes estão intimamente ligados ao processo de combustão. O objetivo geral da maximização da eficiência de combustão e a minimização de poluentes são conflitantes. Assim, a eficiência de combustão é maximizada para condições de mistura estequiométrica quando as maiores temperaturas desejam ser alcançadas. Essas altas temperaturas levam à formação de altos níveis de poluentes. A otimização só pode ser alcançada através de um controle muito cuidadoso da taxa de combustível e dos níveis de temperatura ao longo do sistema (Chigier, 1976).

2.3.1 Óxidos de Nitrogênio (NO_x)

Os óxidos de nitrogênio (NO_x) são representados por uma família de compostos químicos poluentes do ar. As principais fontes emissoras destes óxidos são as fontes antropogênicas fixas e móveis: queima de combustíveis fósseis e da biomassa, além das fontes naturais, como atividades vulcânicas, relâmpagos, atividade microbiana do solo, oxidação da amônia e processos fotolíticos ou biológicos nos oceanos. Estudos realizados para determinar o aumento da concentração de NO_x na troposfera (entre 5 e 13 km de altitude), demonstram que a produção de NO_x pelos raios no período do verão aumenta a sua concentração em 90% Kuck (2003).

De acordo com Cónsul *et al.* (2004), as emissões globais de NO_x no ano de 2004 foram de 10 milhões de toneladas, provenientes de fontes naturais (1 milhão nos Estados Unidos) e 40 milhões de toneladas por ano, de fontes antropogênicas (6 milhões nos Estados Unidos) oriundas principalmente dos processos de combustão, tais como as emissões automotivas. A Figura 9 apresenta as principais fontes de emissões antropogênicas de NO_x .

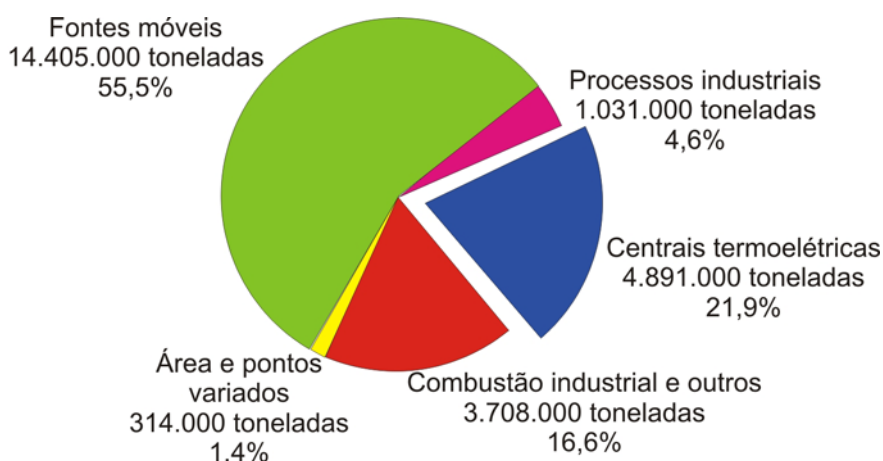


Figura 9 - Principais fontes de emissões antropogênicas de NO_x
 Fonte: US EPA (2003).

Durante o processo de combustão o nitrogênio do ar ou contido no combustível é convertido a poluentes tais como, NO, NO₂, N₂O, NH₃, e HCN. As espécies de poluentes formadas dependem principalmente da temperatura e da relação combustível/oxigênio na zona de combustão.

A formação de NO₂ tende a ocorrer na região onde há rápido resfriamento, tais como na região da mistura de gases quentes de combustão com entrada de ar. O óxido nitroso (N₂O) pode ser formado por um grande número de reações nos gases da combustão, mas reagem rapidamente com os radicais H e OH formando N₂. A emissão máxima de N₂O em sistemas de queima a carvão mineral é menor que 2% da emissão máxima de NO, mas na zona de pós-chama (900-1250°C), a formação de N₂O não é significativa (Hill e Smoot, 2000). As emissões de NO_x nos sistemas de combustão resultam de três principais mecanismos:

- NO térmico
- NO do combustível
- NO imediato

Nos fornos da indústria de fabricação do cimento o NO térmico e NO do combustível são os processos mais relevantes. O NO térmico é formado pela oxidação do nitrogênio atmosférico, o NO do combustível é formado pela oxidação dos compostos de nitrogênio no combustível. O NO rápido é formado pela reação do oxigênio atmosférico com os radicais dos hidrocarbonetos na região da frente da chama. O NO térmico é a principal fonte de NO em

sistemas de combustão gasosos e NO do combustível é principal fonte de NO em sistemas de queima a carvão. O cálculo das emissões de NO_x é bastante complexo e a compreensão dos modelos de combustão e dos processos de reação de NO_x são ferramentas importantes, que podem ser usadas no estudo dos processos de formação dos poluentes.

2.3.1.1 Formação de NO_x Térmico

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. Entre os fatores que favorecem a formação do NO_x térmico estão: a temperatura da fase gasosa, o formato da chama, a taxa de excesso de ar e o tempo de permanência do gás e do material na zona de queima em alta temperatura. 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, 1994) e (Silva, 1994).

O NO térmico é formado pela reação homogênea do oxigênio e nitrogênio em fase gasosa a altas temperaturas. Zeldovich, pesquisador russo foi quem pela primeira vez propôs um mecanismo para a formação do NO térmico que consiste nas etapas de reação apresentadas na Tabela 2 (Miller e Bowman, 1989) e (Van der Lam e Glarborg, 1997).

Tabela 2 - Parâmetros cinéticos para a taxa de reação do NO_x térmico pelo mecanismo de Zeldovich.

Nº	Reação ^a	A (cm ³ gmol ⁻¹ s ⁻¹ K ⁻¹)	n	Ea (J/gmol)	Faixa de Temperatura
(1)	$N_2 + O \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} NO + N$	$1,36 \times 10^{14}$	0	315900	2000-5000
(2)	$N + O_2 \xrightleftharpoons[k_{-2}]{k_2} NO + O$	$6,40 \times 10^9$	1,0	26300	300-3000
(3)	$N + HO \xrightleftharpoons[k_{-3}]{k_3} NO + H$	$3,8 \times 10^{13}$	0	(não depende de T)	300-2500

$$k = AT^n \exp(-Ea/RT), \text{ cm}^3 \cdot \text{gmol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \text{ (fonte: Hill e Smoot, 2000).}$$

A terceira reação elementar é denominada de mecanismo de Zeldovich estendido ou modificado e é aplicada em alguns casos quando o mecanismo de Zeldovich é subestimado e também para avaliar a formação de NO na região central da chama. O mecanismo de Zeldovich estendido também é conhecido como o mecanismo térmico quando as espécies O e H estiverem no equilíbrio químico. A reação (1) da Tabela 2 é a etapa determinante devido à sua elevada energia de ativação (315900 J/gmol). A taxa de reação para as três reações reversíveis de NO térmico é dada pela Eq (2.1) Hill e Smoot (2000).

$$\frac{dC_{NO}}{dt} = 2C_O \left[\frac{k_1 C_{N_2} - \frac{k_{-1} k_{-2} (C_{NO})^2}{k_2 C_{O_2}}}{1 + \frac{k_{-1} C_{NO}}{k_2 C_{O_2} + k_3 C_{OH}}} \right] \text{ gmol.cm}^{-3}.\text{s}^{-1} \quad (2.1)$$

Onde: C_O , C_{NO} , C_{OH} e C_{O_2} representam a concentração das espécies químicas envolvidas e k_{-1} , k_{-2} são as constantes de velocidades no sentido inverso das reações apresentadas na Tabela 2. De acordo com Hill e Smoot (2000), uma expressão simplificada é obtida assumindo que $k_3(C_{OH})_{eq} \ll k_2(C_{O_2})_{eq}$ e que $C_{NO} \ll (C_{NO})_{eq}$ (o índice eq denota condição de equilíbrio químico) a Equação (2.1) torna-se então:

$$\frac{dC_{NO}}{dt} = 2k_1 C_O C_{N_2} \text{ gmol.cm}^{-3}.\text{s}^{-1} \quad (2.2)$$

As Equações (2.3) e (2.4) são usadas quando não se dispõe do conhecimento da cinética química na avaliação da oxidação do combustível. Em regiões mais afastadas da chama, em zonas de combustão secundária, onde o CO é oxidado a CO₂, assume-se que os átomos de oxigênio (O) estão em equilíbrio com o O₂ (Hill e Smoot, 2000).

$$C_O = \sqrt{k_{eq} C_{O_2}} \quad (2.3)$$

Emprega-se também uma expressão de equilíbrio parcial para a zona central da chama, cuja concentração dos radicais O e OH são aproximados por uma rápida reação entre o oxigênio e o hidrogênio, sendo o CO oxidado posteriormente a CO₂ (Hill e Smoot, 2000).

$$C_O = k_{eq} \frac{C_{O_2} C_{CO}}{C_{CO_2}} \quad (2.4)$$

Na Equação (2.4) k_{eq} representa a constante de equilíbrio químico. Quando as espécies CO, CO₂ e O₂ estão no equilíbrio químico, as Equações (2.3) e (2.4) são equivalentes para o cálculo de concentração de O. A Equação (2.3) fornece melhores resultados para concentrações de NO_x formados na combustão do gás natural e ar, na razão de equivalência 0,9 – 1,0 em laboratório (Hill e Smoot, 2000). Outras expressões equivalentes para o cálculo da concentração dos óxidos de nitrogênio formados pelo mecanismo térmico, são apresentadas a seguir na Equação (2.5) e Equação (2.6). (Carvalho e Lacava, 2003)

$$[NO]_{\text{termico, eq}} = 4,6 \sqrt{[O_2][N_2]} \exp\left(\frac{10860}{T}\right) \quad (2.5)$$

Onde o símbolo [] representa a fração molar do O₂ e N₂ respectivamente e T é a temperatura expressa em K.

$$\frac{d\{NO\}}{dt} = 1,286 \frac{\exp\left(50 - \frac{69090}{T}\right)}{T} [O_2]^{1/2} [N_2]^{1/2} p^{1/2} \quad (2.6)$$

Onde: o símbolo { } representa partes por milhão (ppm) e p é inserida em atm.

De acordo com Carvalho e Lacava (2003) nos combustores que queimam combustíveis sem nitrogênio em sua composição elementar, considerações de equilíbrio não fornecem dados confiáveis, pois a formação de NO pode ser muito lenta. Para utilizar a Equação (2.5) é necessário que haja uma aproximação ao equilíbrio dentro do tempo que o gás permanece no pico de temperatura. A Tabela 3, segundo Carvalho e Lacava (2003), apresenta os resultados obtidos por Bailie (1978), com relação ao tempo requerido para a concentração de NO atingir 500 ppm em diferentes temperaturas resultante da queima de um gás constituído de 3% de O₂ e 75% de N₂.

A rota térmica é um mecanismo primário para a formação de NO_x quando a temperatura da chama está acima de 1800 K (1527 °C). Abaixo desta temperatura, as reações térmicas são relativamente lentas e a formação de NO térmico é significativamente reduzida, a formação de NO também é muito menor na região central da chama devido à baixa concentração dos átomos de oxigênio (Hill e Smoot, 2000).

Tabela 3 – Tempo requerido para formar 500 ppm de NO em um gás com 3% de O_2 e 75% de N_2 .

Temperatura (°C)	Tempo (s)	Valor de equilíbrio	% do equilíbrio
1316	1370	550	91
1538	16,2	1380	36
1760	1,1	2600	19
1982	0,11	4150	12

Fonte: Carvalho e Lacava (2003)

A literatura tem demonstrado através de estudo experimental que a concentração dos NO_x térmicos cresce linearmente com a concentração do oxigênio atômico e exponencialmente com a temperatura (U.S. EPA, 1998), como pode ser observado, Figura 10 e na Figura 11.

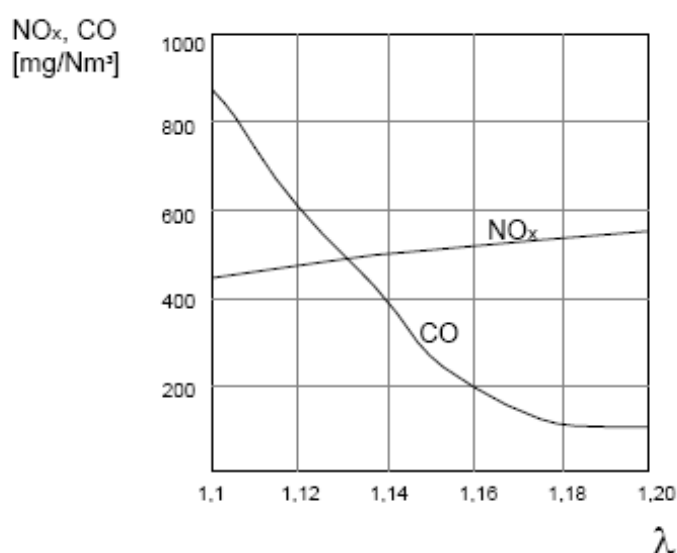


Figura 10 - Emissão de NO_x e CO como função do coeficiente de excesso de ar (λ) durante a operação de caldeira usando óleo combustível (fonte: Cardu e Baica, 2005).

A concentração de NO_x térmico aumenta com o acréscimo do excesso de ar λ , e a concentração de CO apresenta um efeito inverso, como consequência da queima incompleta do combustível para valores baixos do excesso de ar, como mostra a Figura 10.

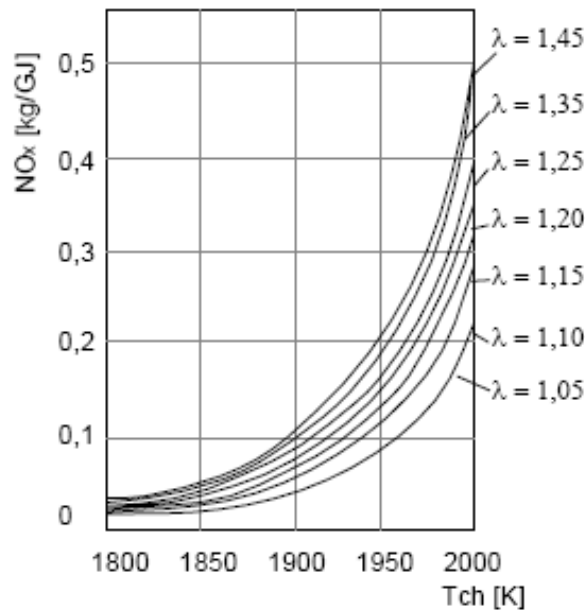
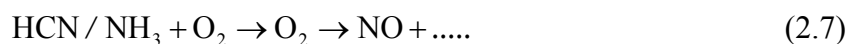


Figura 11 - Emissão de NO_x térmico em função da temperatura de chama (Tch) e do coeficiente de excesso de ar para combustíveis sólidos (fonte: Cardu e Baica, 2005).

2.3.1.2 Formação de NO_x do Combustível

O NO do combustível é formado durante a combustão, por oxidação do nitrogênio contido no combustível, geralmente através da formação de HCN e ou NH₃ que é oxidado a NO, sendo reduzido em seguida a N₂ de acordo com as reações abaixo (Hill e Smoot 2000).



O nitrogênio contido no combustível é liberado durante o processo de volatilização. Uma fração do nitrogênio é rapidamente convertida a HCN e a porção restante do nitrogênio do combustível reage para formar NH₃. Estas duas espécies também reagem para formar NO ou N₂ dependendo da condição local, ou seja, em regiões ricas em combustível (alta concentração de nitrogênio) as espécies contendo nitrogênio serão reduzidas a N₂ e em regiões pobres em combustível (baixa concentração de nitrogênio) as espécies serão oxidadas para formar NO. Assim uma forma de controlar as emissões de NO é controlar o ambiente local no qual o nitrogênio é liberado do combustível.

O NO pode ser reduzido a N_2 por reações homogêneas e heterogêneas, mas as reações homogêneas parecem ser as rotas principais no processo de redução do NO. A redução do NO via reação homogênea explica parcialmente a sensibilidade da concentração do NO na relação estequiométrica local. Em combustível rico, menos oxigênio está disponível para a formação de NO e mais espécies contendo nitrogênio estão disponíveis para a redução homogênea do NO a N_2 .

O NO do combustível é formado mais rapidamente que o NO térmico devido às ligações N-H e N-C serem mais fracas que as ligações triplas presentes no nitrogênio molecular que devem ser quebradas para a formação do NO térmico (Hill e Smoot, 2000). 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.

O efeito da mistura ar/combustível tende a diminuir quando a mistura torna-se mais rica em combustível. O CO também influencia o processo de redução do NO através dos radicais (OH, H e O) formados pela oxidação do CO (Hill e Smoot, 2000). Vários autores têm proposto mecanismos para a taxa de reação global do NO do combustível, alguns destes mecanismos juntamente com os parâmetros cinéticos estão resumidos na Tabela 4.

Tabela 4 - Parâmetros cinéticos para a taxa de reação do NO_x do combustível.

Reação^a	Autor	A	Ea (J/gmol)
$HCN + O_2 \rightarrow NO + \dots$	DeSoete	$1,0 \times 10^{10}$	280300
$HCN + NO \rightarrow N_2 + \dots$	DeSoete	$3,00 \times 10^{12}$	251000
$HCN \rightarrow NH_3 + \dots$	Mitchel e Tarbell	$1,94 \times 10^{15}$	328500
$NH_3 + O_2 \rightarrow NO + \dots$	DeSoete	$4,0 \times 10^6$	133900
$NH_3 + NO \rightarrow N_2 + \dots$	DeSoete	$1,8 \times 10^8$	113000

^a $k = A \exp(-E_a/RT)$ (fonte: Hill e Smoot, 2000).

Os combustíveis derivados de resíduos tais como os solventes orgânicos, podem conter nitrogênio em concentrações significativas dependendo das espécies químicas contidas no combustível a ser queimado. Devido à dificuldade de se identificar separadamente o NO_x do

combustível do NO_x térmico as medidas das concentrações indicam o NO_x total formado no processo. Os óxidos de nitrogênio do combustível começam a se formar a 900 – 1000 K e a 1600 K podem constituir cerca de 70-80% da emissão total de NO_x (U.S. EPA, 1998).

2.3.1.3 Formação de NO_x Imediato

Estes óxidos de nitrogênio recebem esta denominação devido a sua alta velocidade de formação na zona da frente da chama. O mecanismo de formação de NO rápido foi primeiramente estudado por Fenimore (1971), em que o nitrogênio atmosférico reage com os radicais dos hidrocarbonetos, sendo posteriormente oxidado para formar NO. As principais reações propostas para este mecanismo são:



A reação (2.9) é a principal no mecanismo de formação (Hill e Smoot 2000). Estima-se que aproximadamente 90% do HCN participa na formação do NO rápido. A formação de NO rápido ocorre na zona da frente da chama, onde os radicais dos hidrocarbonetos aumentam a formação do HCN pela reação apresentada a seguir:



De acordo com Hill e Smoot, (2000), o mecanismo de NO rápido é predominante na chama dos combustíveis ricos em hidrocarbonetos que na chamas de combustíveis deficientes em hidrocarbonetos. Outras características da oxidação rápida são: duração breve do processo,

fraca dependência entre a emissão de NO e a temperatura, forte dependência da emissão de NO com a relação ar/combustível.

Na modelagem do NO costuma-se ignorar a reação do NO rápido devido à alta complexidade da química do nitrogênio e também porque estas reações interagem com as etapas de oxidação do combustível (Hill e Smoot, 2000).

É possível diminuir as emissões de NO_x atuando sobre os fatores que determinam sua formação, em particular sobre a temperatura máxima e a concentração de oxigênio nos fornos onde ocorre o processo de combustão. Assim, existem métodos pré-combustão (preventivos) ou métodos pós-combustão, conforme apresentado na Tabela 5. Na prática utilizam-se vários destes métodos simultaneamente para o controle das emissões de NO_x, alguns destes métodos serão abordados com mais detalhes no próximo capítulo.

Tabela 5 - Principais tecnologias de controle das emissões de NO_x.

Tipo de método	Nome do método	Característica
Métodos pré-combustão (preventivos)	Recirculação dos produtos da combustão	Diminuição da temperatura e da concentração de oxigênio no núcleo da chama
	Combustão por etapas ou estagiada	Diminuição da temperatura e da concentração de oxigênio no núcleo da chama
	Queimadores com baixa emissão de NO _x	Diminuição da temperatura e da concentração de oxigênio no núcleo da chama
	Injeção de água e vapor	Diminuição da temperatura e da concentração de oxigênio no núcleo da chama
	Combustão em leito fluidizado	Temperaturas de combustão menores que em sistemas convencionais para combustíveis sólidos pulverizados
Métodos pós-combustão (corretivos)	Redução catalítica seletiva (SCR)	Redução do NO _x até N ₂ por injeção de amônia com o uso de catalisadores
	Redução não catalítica seletiva (SNCR)	Redução do NO _x até N ₂ por injeção de amônia sem o uso de catalisadores

2.3.1.4 Dióxido de Enxofre (SO₂) e Aerossóis Ácidos

O dióxido de enxofre é introduzido na atmosfera por atividades naturais e humanas. A maior fonte não natural de dióxido de enxofre é proveniente da combustão de combustíveis fósseis, como carvão mineral (0,1% a 6%), óleo residual (0,75% a 3%), gasolina (0,04%) e diesel (0,22%), têm como fontes principais os veículos automotivos, termoeletricas e processos industriais em geral (Carvalho e Lacava, 2003). A Figura 12 apresenta as principais fontes de emissões antropogênicas de SO₂.

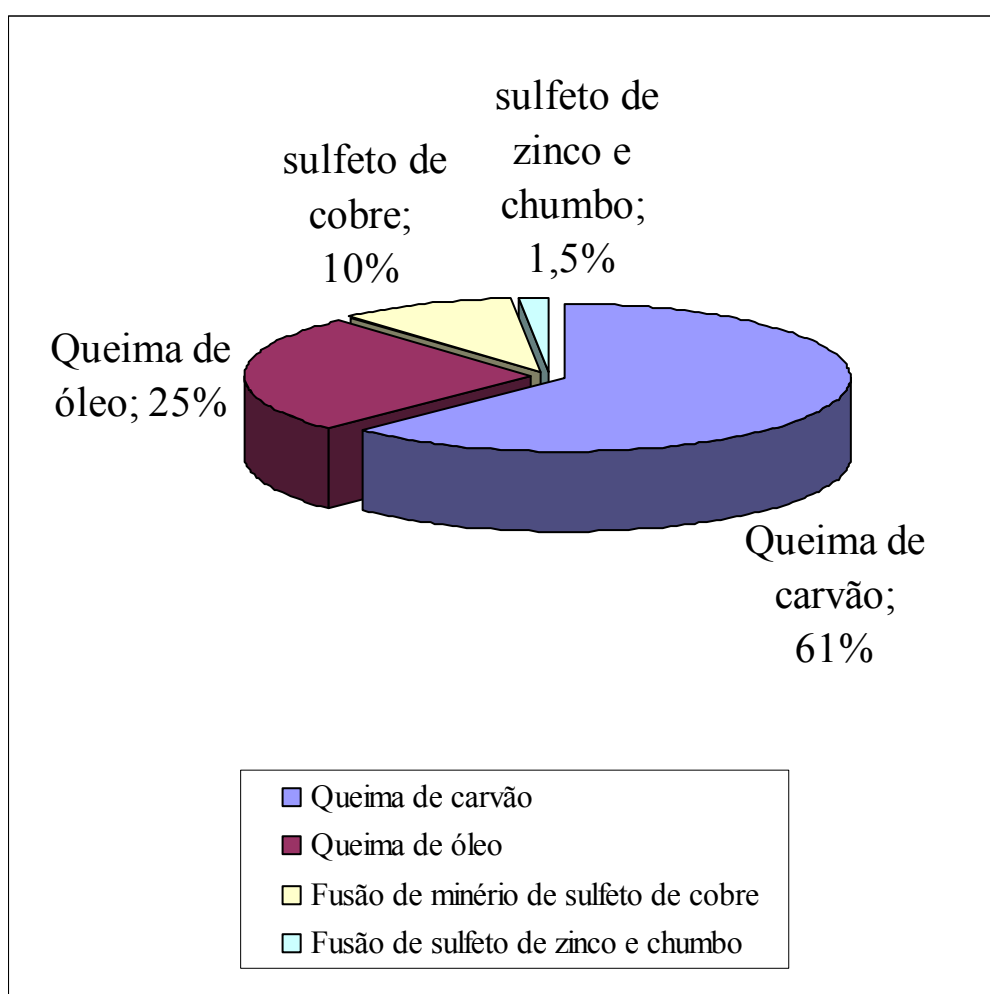


Figura 12 - Principais fontes de emissões antropogênicas de SO₂.
Fonte: Adaptado de Carvalho e Lacava (2003).

Uma vez lançado na atmosfera, o SO₂ é oxidado, formando ácido sulfúrico (H₂SO₄). Esta transformação depende do tempo de permanência no ar, da presença de luz solar, temperatura, umidade e adsorção do gás na superfície das partículas. A permanência no ar por um período grande de tempo faz com que o SO₂ e seus derivados (aerossóis ácidos) sejam

transportados para regiões distantes das fontes primárias de emissão, aumentando a área de atuação destes poluentes.

O SO₂ em concentrações acima de 0,5 ppm causa desconforto pelo seu odor irritante (Ramos, 1997). Exposição continuada à concentrações entre 0,03 e 0,11 ppm, ou 80 a 275 mg/Nm³ médios a cada 24 horas provocam disfunções respiratórias. Teores de 0,20 a 0,40 ppm podem levar a morte quando a exposição é persistente (Macintyre, 1990, apud Ramos, 1997). A combinação de SO_x com vapor de água forma ácidos, que além de prejudicar a fauna e a flora, elevam de sobremaneira a corrosão de superfícies metálicas, causando prejuízos ao próprio emissor e a terceiros presentes nas regiões circunvizinhas. A precipitação ácida ao solo causa a degradação do mesmo e empobrece a concentração de nutrientes para as plantas. As principais tecnologias disponíveis para o seu controle são: os lavadores úmidos (wet scrubbing), lavadores seco (dry scrubbing) e a injeção de sorvente.

2.3.2 Monóxido de Carbono (CO)

O monóxido de carbono (CO) é o principal produto da queima incompleta de combustíveis, contribui para a poluição atmosférica, além de representar uma perda de energia. Sua concentração muitas vezes serve de parâmetro verificador da qualidade da combustão, bem como de instrumento de normalização.

É um gás incolor, inodoro e muito tóxico. Certos processos químicos e físicos que ocorrem durante a combustão também propiciam a formação do monóxido de carbono. Esses processos são complexos, pois eles dependem não só do composto que reage com o oxigênio, mas também das condições existentes na câmara de combustão. Dentre os fatores relacionados na sua formação estão: concentrações de oxigênio; temperatura de chama; tempo de permanência do gás em altas temperaturas; turbulência na câmara de combustão e no caso da queima de combustíveis líquidos, os atomizadores devem ser capazes de promover um fino spray, facilitando a vaporização do combustível e a penetração no seu interior. Assim, como forma de redução das emissões de CO é aconselhável operar com um certo excesso de ar e sempre que possível incrementar a taxa de mistura entre combustível e ar.

De acordo com Carvalho e Lacava (2003), segundo trabalho de Lawn e Goodridge (1987) na presença de excesso de ar, a concentração de equilíbrio de CO em baixas

temperaturas é desprezível, contudo, em temperaturas de chama, o equilíbrio favorece a presença de CO.

Conforme Carvalho e Lacava (2003), em trabalho realizado por Puri (1993) no mecanismo de formação e destruição do CO em combustão de hidrocarbonetos a cinética envolvendo os hidrocarbonetos deve ser levada em consideração. Os radicais formados a partir do combustível são atacados pelo oxigênio para formar aldeídos (RCOH), que por sua vez, formam outros radicais que se convertem em CO por decomposição térmica.

Ainda segundo Carvalho e Lacava (2003), a combustão de hidrocarbonetos pode ser caracterizada de uma maneira geral como um processo ocorrendo em duas etapas: na primeira etapa ocorre a quebra do combustível para formar o CO e na segunda etapa, a oxidação final do CO para CO₂. O CO se oxida lentamente, exceto se houver a presença de compostos que contenham hidrogênio. Pequenas quantidades de H₂O ou H₂ podem ter um forte efeito na taxa de oxidação do CO. Isso ocorre porque a reação de oxidação do CO envolvendo o radical OH é muito mais rápida do que as reações envolvendo o O e o O₂. As principais reações envolvidas na oxidação do CO são apresentadas a seguir pelas reações (2.14) a (2.17).



A reação (2.14) responsável pelo início do mecanismo é lenta e contribui pouco para o total de CO₂ formado. A reação (2.16) contribui pela maior parte da conversão do CO em CO₂. Quando o H₂ está presente em quantidade significativa, devem-se considerar ainda as reações (2.18) e (2.19) ao mecanismo reacional.





Em presença do radical HO_2 também pode ocorrer a reação de oxidação (2.20), mas só é relevante em relação a reação (2.16) em situações de pressão elevada.



A concentração de CO pode ser determinada pela Equação (2.21) proposta por Hottel e Williams (1965) em Carvalho e Lacava (2003).

$$-\frac{d[\text{CO}]}{dt} = 12 \times 10^{10} [\text{O}_2]^{0,3} [\text{CO}] [\text{H}_2\text{O}]^{0,5} \left(\frac{p}{82,06T} \right)^{1,8} \exp\left(-\frac{8040}{T}\right) \quad (2.21)$$

Onde $[\text{CO}]$, $[\text{H}_2\text{O}]$ representam a fração molar do CO e da H_2O respectivamente, t é o tempo expresso em segundos, p a pressão em atm e T a temperatura em K. Para baixos níveis de CO, a Equação (2.21) reduz-se à Equação (2.22).

$$\ln \frac{[\text{CO}]_f}{[\text{CO}]_i} = -kt \quad (2.22)$$

Onde: $[\text{CO}]_f$ e $[\text{CO}]_i$ são as frações molares de CO inicial e final, respectivamente e

$$k = 12 \times 10^{10} [\text{O}_2]^{0,3} [\text{H}_2\text{O}]^{0,5} \left(\frac{p}{82,06T} \right)^{1,8} \exp\left(-\frac{8040}{T}\right) \quad (2.23)$$

Outras Equações semelhantes para determinar a concentração de CO podem ser encontradas na literatura, como as Equações (7.76) e (7.77), apresentadas no Capítulo 7 utilizadas na modelagem dada por Zhou *et. al.* (2004).

O Monóxido de carbono apresenta afinidade pela hemoglobina 240 vezes maior que a do oxigênio, o que faz com que uma pequena quantidade de CO possa saturar uma grande quantidade de moléculas de hemoglobina formando a carboxihemoglobina, responsável pela diminuição da capacidade do sangue de transportar O₂ (Saldiva *et al*, 2002). Dificilmente uma pessoa percebe que está sendo intoxicada, podendo ter morte em alguns minutos. Em exposição continuada a quantidades pequenas, as pessoas exposta a esse gás sentem cansaço, cefaléia, perda de reflexo, alucinações, enjoos e desmaios, podendo ter morte a seguir. Devido ao seu baixo peso molecular, o CO é rapidamente dispersado na atmosfera, minimizando a toxicidade dos seus efeitos.

2.3.3 Hidrocarbonetos (HC)

Assim como o monóxido de carbono, as emissões de hidrocarbonetos são atribuídas à queima incompleta de combustíveis orgânicos. Essa queima incompleta ocorre quando há deficiência de oxigênio no processo de combustão, ou quando por algum motivo houve abaixamento da temperatura de chama. Outro fator causador da formação de hidrocarbonetos no processo de combustão é a baixa turbulência dos gases no interior da câmara de combustão e o baixo tempo de residência dos gases de combustão também no interior da câmara. Com relação a minimização de sua emissão, valem as mesmas observações adotadas para o CO. A presença de hidrocarbonetos na atmosfera é causadora de “smog fotoquímico” em grandes concentrações urbanas, principalmente na presença de NO_x, o que leva a formação de ozônio (O₃). Alguns tipos de hidrocarbonetos são particularmente prejudiciais aos seres vivos. Entre eles se destacam os hidrocarbonetos aromáticos e poliaromáticos, aqueles que contêm anéis benzênicos em sua estrutura.

Segundo Carvalho e Lacava, (2003) o grande desafio tecnológico é conciliar a emissão de CO e de hidrocarbonetos com a emissão de NO_x, pois os parâmetros que influenciam a emissão dos três poluentes atuam de forma divergente. A Figura 13 apresenta o comportamento qualitativo típico das emissões de NO_x, CO e hidrocarbonetos não queimados (UHC – Unburned Hydrocarbons) em turbinas a gás.

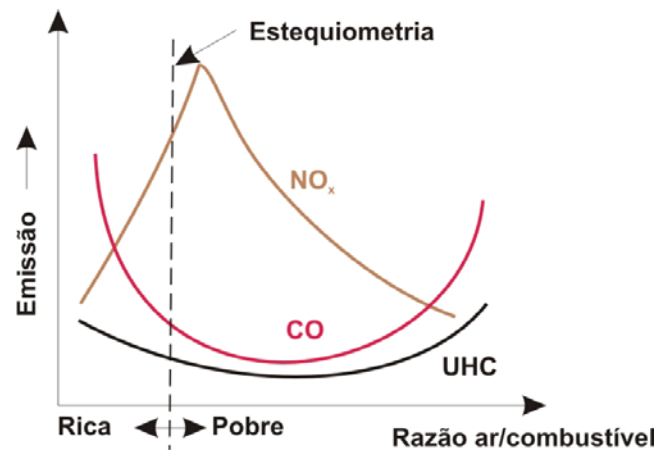


Figura 13 – Comportamento qualitativo entre as emissões de NO_x , CO e UHC (hidrocarbonetos não queimados) em turbinas a gás (fonte: Adaptado de Carvalho e Lacava, 2003).

Capítulo 3

CIMENTO PORTLAND

3.1 HISTÓRIA DO CIMENTO PORTLAND

Cimento Portland é a denominação convencionada mundialmente para o material usualmente conhecido na construção civil como cimento. O cimento Portland é um pó fino com propriedades aglomerantes, aglutinantes ou ligantes, que endurece sob ação da água. Depois de endurecido, mesmo que seja novamente submetido à ação da água, o cimento Portland não se decompõe mais. Uma revisão sobre a evolução do cimento na humanidade é feita em Silva (1994).

As civilizações antigas como a romana, egípcia e a chinesa no século V a.C. já utilizavam uma espécie de aglomerante entre os blocos de pedras na construção de seus monumentos (ABCP, 2006). Posteriormente, os gregos e os romanos passaram a usar um material proveniente da queima de um gesso impuro, composto de calcário calcinado e cinzas vulcânicas. No entanto, guardavam em segredo as fórmulas de seus cimentos que, com o declínio de suas civilizações ficaram perdidos no tempo. Assim, na Idade Média houve uma piora na qualidade dos cimentos e esse material praticamente teve que ser desenvolvido novamente.

A fase seguinte da evolução do cimento somente ocorreu em 1758, quando o inglês Smeaton consegue um produto de alta resistência, por meio da calcinação de calcários moles e argilosos, mas ainda a baixas temperaturas. Em 1818, o francês Vicat obteve resultados semelhantes ao de Smeaton pela mistura de componentes argilosos e calcários. Ele é considerado o inventor do cimento artificial (Battagin, 2006). Em 1824, o construtor inglês Joseph Aspdin queimou conjuntamente pedras calcárias e argila, transformando-as num pó fino. Percebeu que obtinha uma mistura que, após secar, tornava-se tão dura quanto as pedras empregadas nas construções. A mistura não se dissolvia em água e foi patenteada pelo construtor no mesmo ano, com o nome de cimento Portland.

A primeira tentativa de aplicar os conhecimentos relativos à fabricação do cimento Portland no Brasil ocorreu aparentemente em 1888, quando o comendador Antônio Proost Rodovalho empenhou-se em instalar uma fábrica em sua fazenda em Santo Antônio, Estado de São Paulo. Posteriormente, várias iniciativas esporádicas de fabricação de cimento foram desenvolvidas (ABCP, 2006). Em 1924 foi inaugurada a primeira fábrica de cimento no Brasil, a Companhia Brasileira de Cimento Portland, que iniciou suas atividades em 1926. Hoje o cimento Portland, é um material rigorosamente definido, e sua fabricação segue princípios bem estabelecidos. Com os avanços tecnológicos se conhece bem sua estrutura e composição química, sendo constituído de um composto cristalino, finamente pulverizado, formado por óxidos metálicos de cálcio, de ferro e de alumínio coligados uns aos outros juntamente com silicatos.

Uma mistura de calcário, sílica, minério de ferro e argila, finamente pulverizados e sua passagem lenta num forno rotativo com temperatura máxima próxima de 1450°C (Silva, 1994), produz um composto sólido conhecido como clínquer, apresentado na Figura 14, cuja forma é esférica e parecida com uma rocha, o qual, depois de moído com gesso dá origem ao cimento Portland e suas variações.

O cimento conta ainda com alguns aditivos. Os mais comuns são a escória de alto forno, areias pozolânicas e calcário. Estes materiais são adicionados ao clínquer e moídos, formando o cimento.



Figura 14 – Esferas de clínquer produzidas em forno rotativo.
(Cement Industry Federation - CIF, 2006).

3.2 A PRODUÇÃO MUNDIAL DE CIMENTO PORTLAND

A indústria de cimento está disseminada em quase todos os países do mundo, com atuação marcante tanto de empresas locais como de grandes grupos internacionais integrados e com desempenho global. A produção mundial de cimento em 2004 foi de cerca de 2,11 bilhões de t/ano, conforme dados apresentados na Tabela 6, com destaque para a produção da China, de cerca de 964 milhões de toneladas (45% da produção mundial), sendo o país com a maior produção e consumo de cimento.

A Tabela 7 apresenta dados comparativos com relação a produção, consumo e comércio mundial de cimento. Após uma breve análise percebe-se o crescimento dos itens relacionados nesta tabela com a evolução dos anos.

Tabela 6 – Maiores Produtores Mundiais de Cimento (em milhões de toneladas)

Países		2001	2002	2003	2004	%
1º	China	627,20	704,10	863,00	964,00	45,7%
2º	Índia	108,70	119,80	121,42	129,64	6,1%
3º	EUA	88,90	89,70	88,11	93,54	4,4%
4º	Japão	79,50	76,40	73,80	70,50	3,3%
5º	Cor. do Sul	53,70	56,40	59,20	55,50	2,6%
6º	Espanha	40,50	42,40	44,70	45,50	2,2%
7º	Itália	39,90	41,50	43,50	44,80	2,1%
8º	Rússia	35,90	40,10	41,00	44,00	2,1%
9º	Turquia	33,40	37,20	35,10	38,20	1,8%
10º	Tailândia	35,00	38,80	32,35	35,59	1,7%
11º	Brasil	38,90	38,00	34,01	34,41	1,6%
12º	Irã	28,00	28,80	31,00	34,00	1,6%
13º	México	30,00	31,30	30,40	33,70	1,6%
14º	Indonésia	34,80	35,10	30,65	32,00	1,5%
15º	Egito	28,00	28,80	29,10	31,00	1,5%
ND	Outros	397,90	411,20	403,06	423,62	20,1%
Total Mundial		1.700,30	1.819,60	1.960,40	2.110,00	100,0%

Fonte: SNIC- Sindicato Nacional da Indústria de Cimento (2006).

Tabela 7 – Produção, consumo e comércio mundial de cimento.

Ano	Em milhões de Toneladas			
	Produção	Consumo	Exportação	Importação
1999	1.606	1.599	124	120
2000	1.653	1.645	129	129
2001	1.700	1.695	133	132
2002	1.820	1.814	133	129
2003	1.960	1.864	141	131
2004	2.110	ND	ND	ND

ND Não Disponível Fonte: Cimento.org (2006).

A Figura 15 apresenta a produção e o consumo de cimento com relação aos continentes no ano de 2004. Pode-se observar a grande concentração da produção e do consumo nos países asiáticos, que representam cerca de 66% da produção, e aproximadamente o mesmo percentual do consumo mundial. Embora a Ásia seja um continente exportador, também realiza importações para suprir a sua demanda. Igual movimento pode ser notado nos países da Europa, tradicionais exportadores.

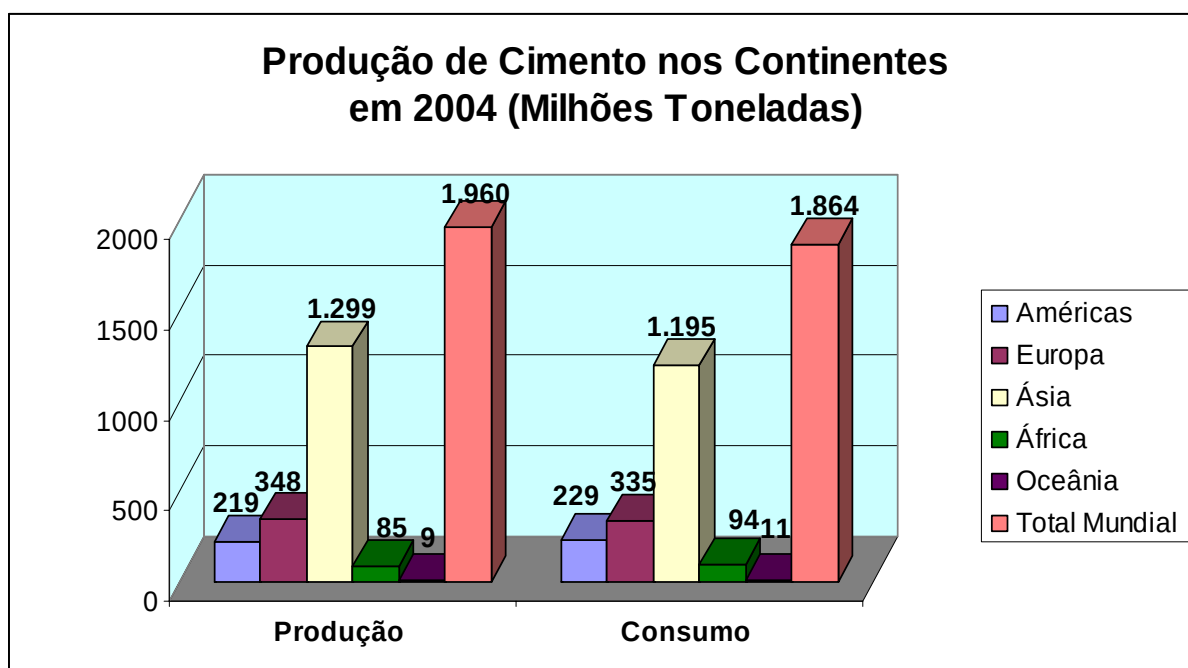


Figura 15 – Produção e consumo de cimento nos continentes em 2004 (Cimento.org, 2006).

O comércio mundial é, ainda, pouco expressivo se comparado ao consumo mundial de cimento. Considerando o consumo do mundo, em 2003, o comércio internacional movimentou apenas 7%, sendo o mercado dos Estados Unidos, responsável por quase 20% de todas as importações mundiais, uma vez que a indústria local americana produz apenas 85% do total da demanda do país, confirmando a primeira colocação isolada do país, como os maiores importadores de cimento do planeta.

A Figura 16 e Figura 17 apresentam um perfil dos maiores importadores e exportadores de cimento no mundo no ano de 2002 a 2004, respectivamente. As importações mundiais concentram-se nos Estados Unidos liderando o ranking de importação seguido pela Espanha, Bangladesh, Itália e Vietnã ocupando a quinta posição. Os países asiáticos, principalmente a Tailândia, vem perdendo posições no ranking de exportações nos últimos anos e mesmo a China sendo o maior produtor de cimento do mundo, em 2004, posicionou-se na nona posição exportando, apenas, 6 milhões de toneladas. Ou seja, a China exportou 0,62%, já que produziu 964 milhões de toneladas (Cimento.org, 2006).

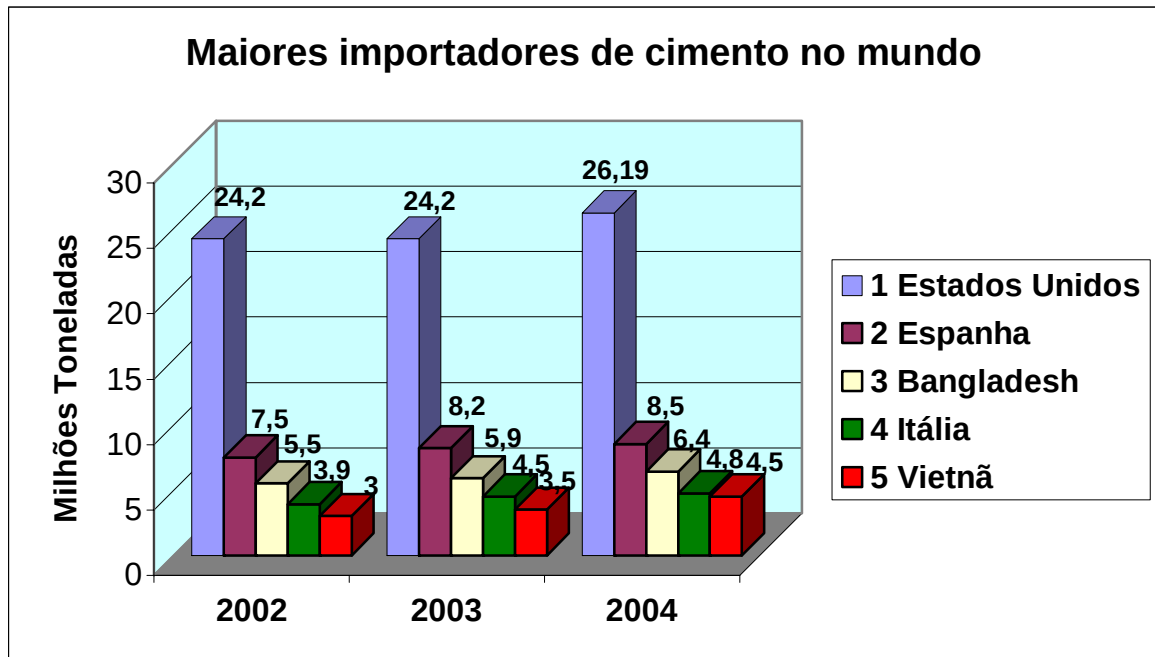


Figura 16 – Maiores importadores de cimento no mundo (Cimento.org, 2006).

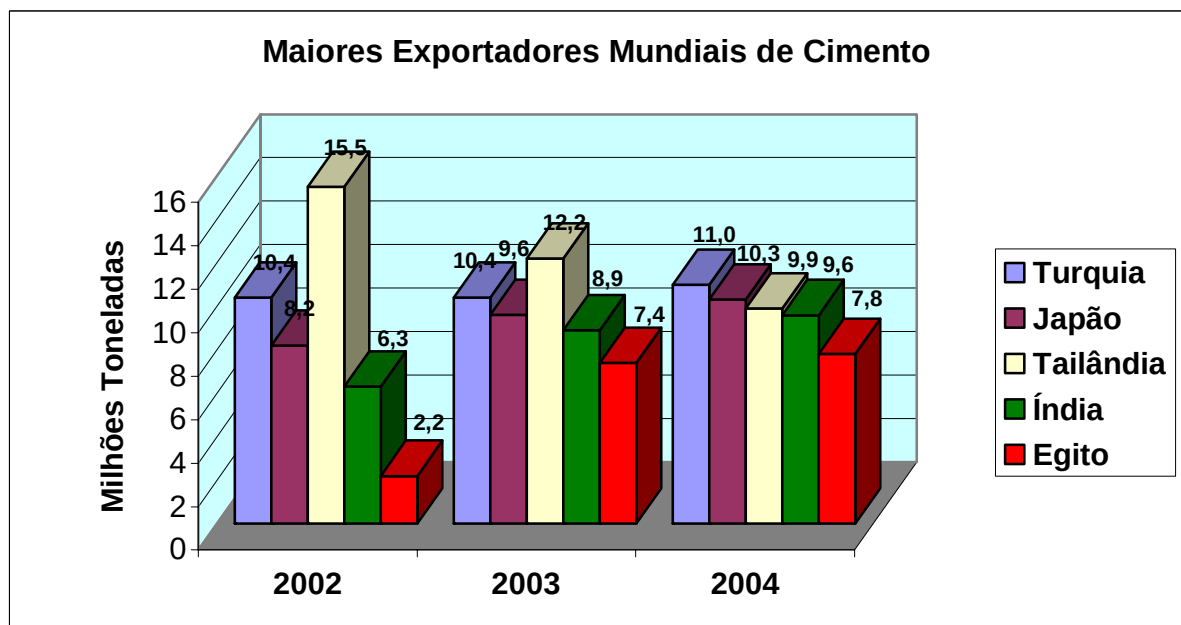


Figura 17 – Maiores exportadores mundiais de cimento (Cimento.org, 2006).

3.3 A PRODUÇÃO NACIONAL DE CIMENTO PORTLAND

A produção brasileira de cimento em 2004 foi de 34,1 milhões de toneladas/ano (1,6% da produção mundial), a posição do Brasil no ranking mundial oscila em torno da décima a décima segunda posição junto com outros países em desenvolvimento como México, Tailândia, Turquia e Egito, cujas produções variam entre 33 e 38 milhões de t/ano. Vale destacar que dos países da América Latina apenas México e Brasil se sobressaem em escala mundial. O setor reúne 10 grupos, responsáveis pela operação de 57 fábricas no Brasil.

Em 2004 a produção de cimento no Brasil apresentou um pequeno crescimento de 1,1% em relação ao ano anterior, o que representou uma estabilização em relação à tendência de queda que começou a se delinear a partir de 2000, quando a produção alcançou 39,2 milhões de toneladas. Essa tendência foi particularmente acentuada entre 2002/2003, quando ocorreu uma retração da ordem de 10,5 %. Para a Indústria cimenteira, o Ano de 2005 caracterizou-se como mais um ano de recuperação. O setor conseguiu crescer 7,16% em relação ao crescimento do consumo registrado em 2004, em termos de volume produzido, bem próximo ao crescimento do consumo mundial de 2003. Entretanto, devido à guerra de preços a nível nacional, 2005, caracterizou-se como um dos piores anos da década para o Brasil. Um panorama da distribuição do consumo nacional por região em 2005 é apresentado na Figura 18. Em janeiro de 2006, em relação ao mesmo mês de 2005, os números apontaram um crescimento próximo aos 22% (Cimento.org, 2006).

Um perfil da distribuição da produção de cimento por região é apresentado na Figura 19 e na Figura 20.

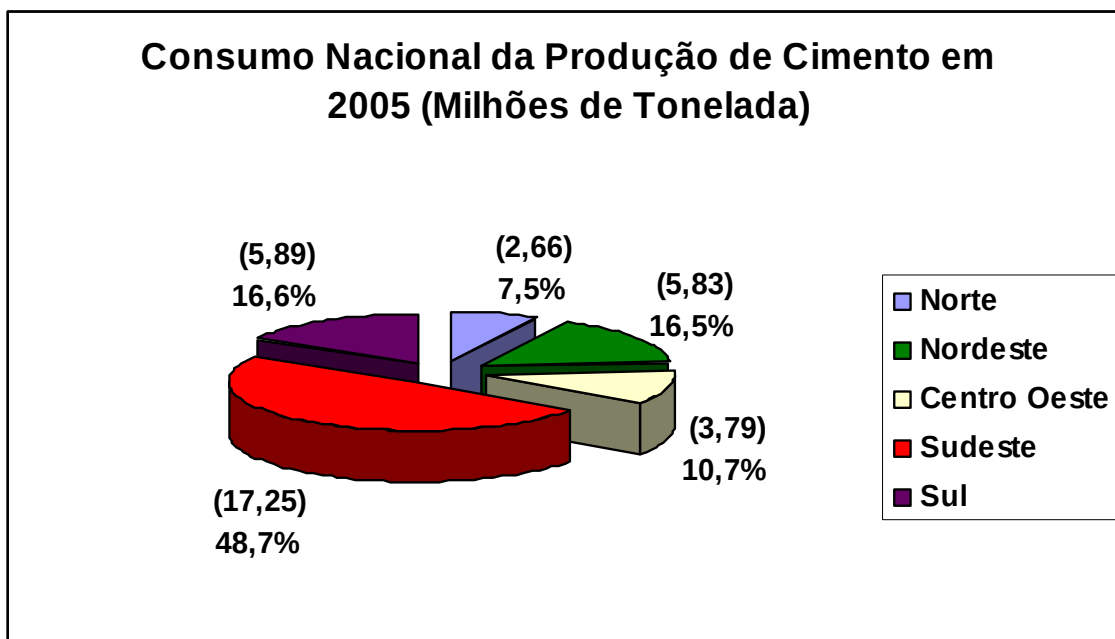


Figura 18 – Distribuição do consumo nacional de cimento por região em 2005
Adaptado de SNIC (2006).

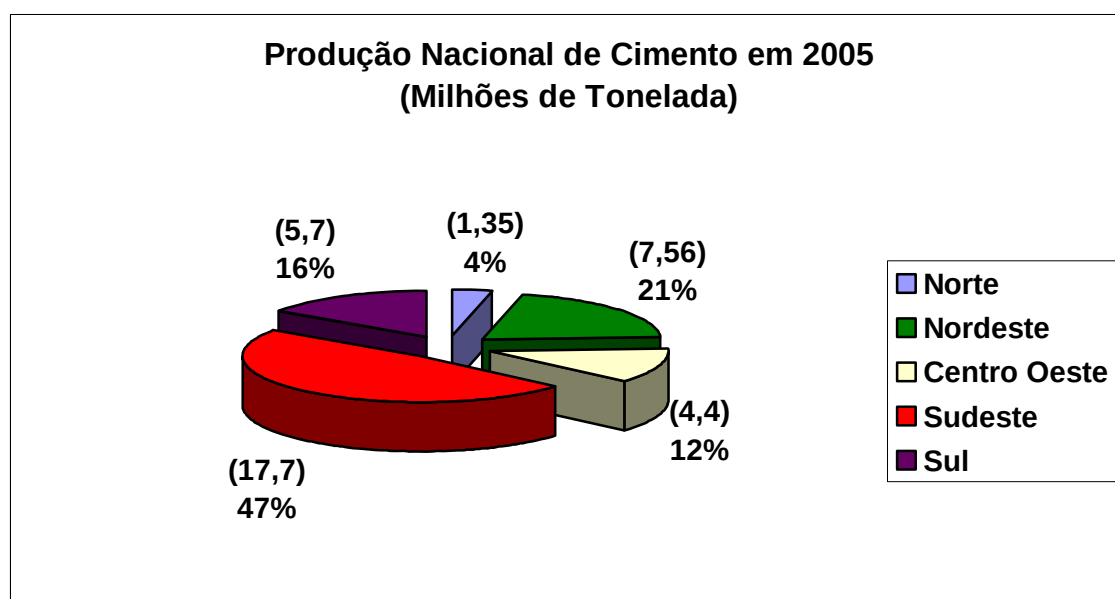


Figura 19 – Distribuição da produção nacional de cimento por região em 2005
Adaptado de SNIC (2006).

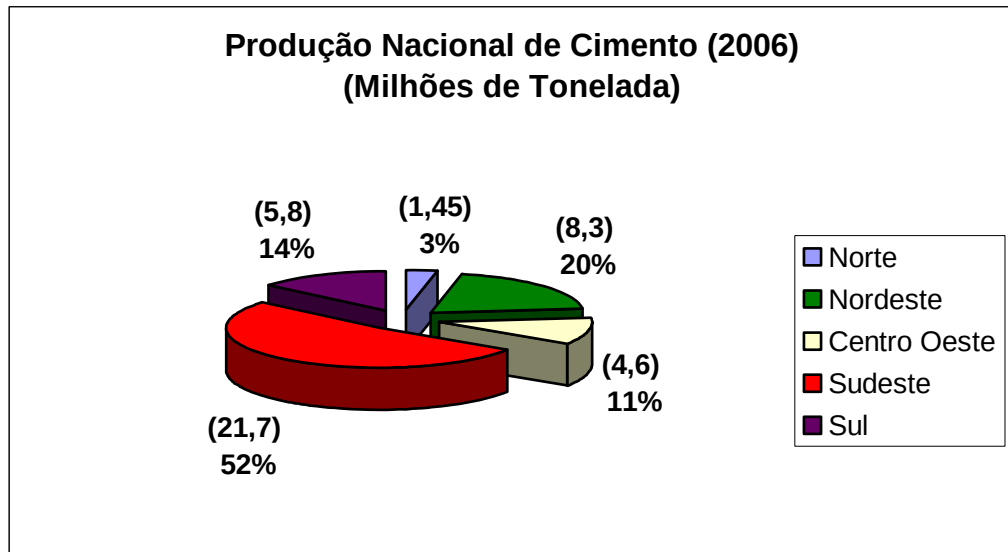


Figura 20 – Distribuição da produção nacional de cimento por região em 2006
Adaptado de SNIC (2006).

A localização das fábricas de cimento no território nacional é apresentada na Figura 21, como pode ser observado, dos 27 estados brasileiros em apenas 5, todos na região Norte, não existem fábricas (Acre, Amapá, Rondônia, Roraima e Tocantins) concentrando-se o maior numero de fábricas na Região Sudeste, assegurando o primeiro lugar no ranking nacional de produção e consumo.

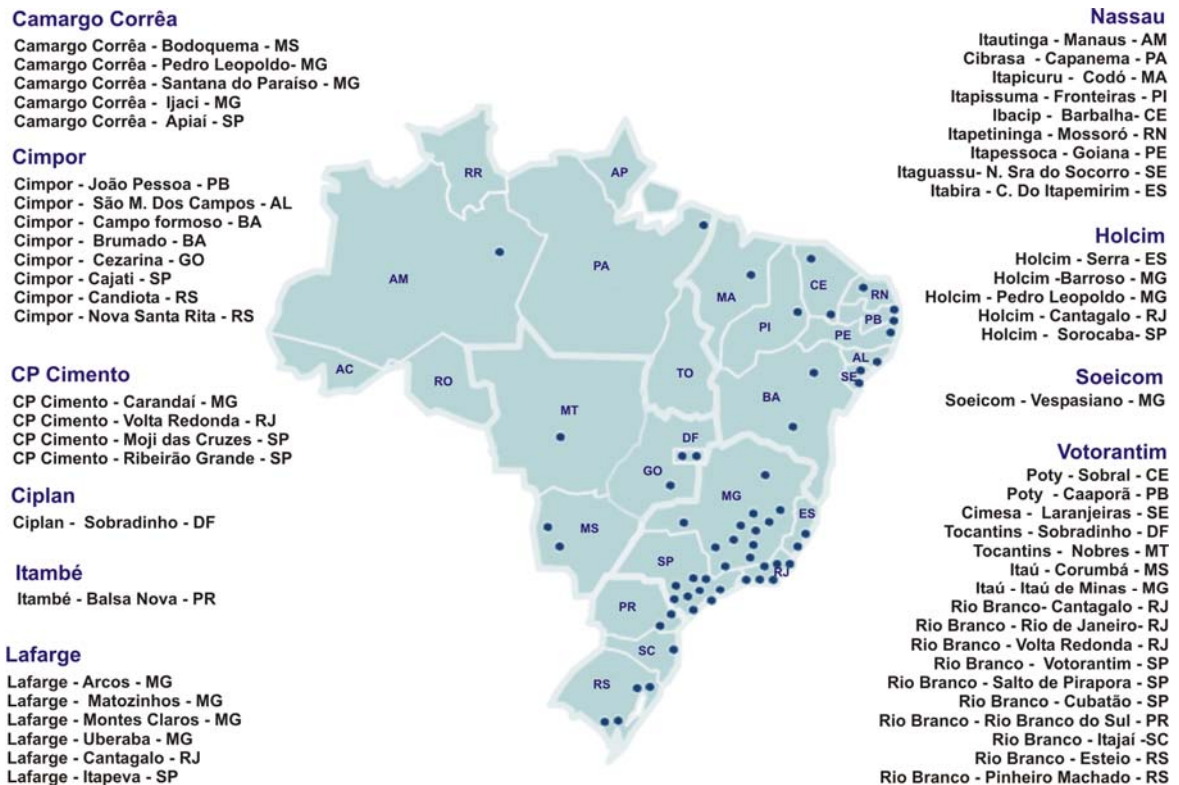


Figura 21 – Localização geográfica das fábricas de cimento no Brasil (SNIC, 2006).

A participação dos oito grupos empresariais que respondem pela produção nacional está representada na Figura 22. Vale destacar que embora os dois maiores grupos empresariais tenham capital 100% nacional, a partir da implantação do Plano Real e da abertura da economia brasileira ao capital estrangeiro na década de 1990, três grupos internacionais ampliaram ou iniciaram, sua atuação no mercado brasileiro: a Holcim (Suíça), a Lafarge (França) e a Cimpor (Portugal).

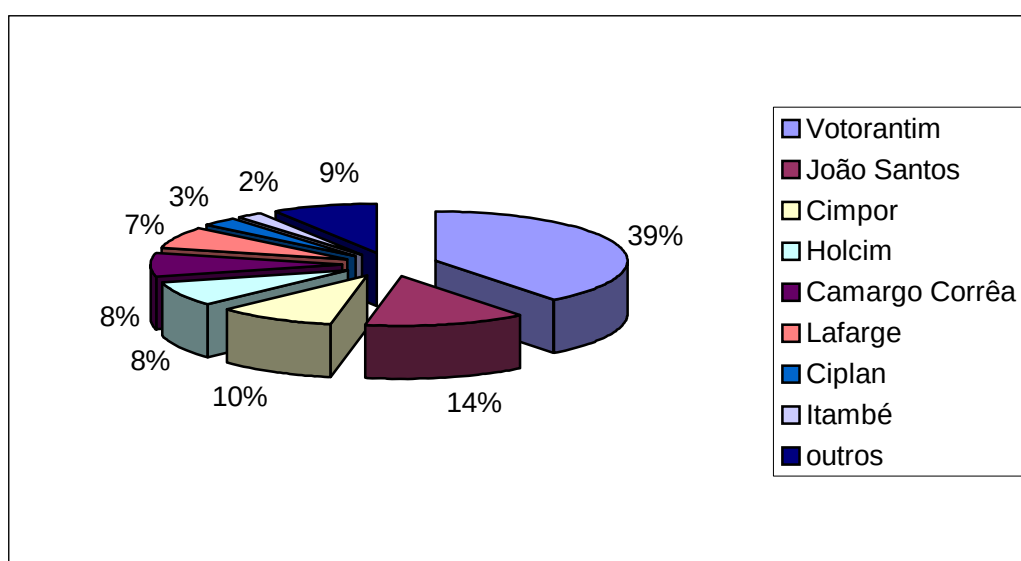


Figura 22 – Percentual de participação das empresas do setor na produção nacional de cimento em 2005 SNIC- Sindicato Nacional da Indústria do Cimento (2006).

3.4 PROCESSO DE PRODUÇÃO DE CIMENTO PORTLAND

O cimento Portland comum é formado por aproximadamente 96% de clínquer e 4% de gesso. 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. Esses materiais são normalmente extraídos em pedreiras de calcário, ou margas (tipo de solo cimentado resultante da mistura de um solo argiloso com carbonato de cálcio), localizadas nas proximidades dos fornos de produção do clínquer. As principais matérias-primas utilizadas são:

Calcário: Constituído basicamente de carbonato de cálcio (CaCO_3), podendo apresentar várias impurezas tais como magnésio, silício, alumínio ou ferro. O teor de magnésio presente no calcário é bastante importante, impondo a ele diversas características que devem ser observadas para a sua utilização na fabricação do cimento. De acordo com o teor de magnésio o calcário pode ser classificado como:

Calcário Calcítico (CaCO_3): teor de MgO varia entre 0% e 4% - mais utilizado na produção de cimento.

Calcário Magnesiano (MgCO_3): teor de MgO varia entre 4% e 8% - mais utilizado na fabricação de cal.

Calcário Dolomítico ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$): teor de $\text{MgO} > 18\%$ - pouco utilizado pela indústria de cimento.

Argila: São silicatos complexos contendo alumínio e ferro, como cátions principais, e potássio, magnésio, sódio, cálcio, titânio e outros. A argila fornece principalmente os seguintes componentes para a composição do clínquer, Al_2O_3 , Fe_2O_3 e SiO_2 . Para assegurar a melhor relação dos componentes citados acima, pode-se utilizar bauxita, minério de ferro ou areia para corrigir a composição da argila.

Gesso: É o produto que é adicionado no final do processo de fabricação do cimento, com o fim de regular o tempo de pega (tempo necessário para o cimento atingir sua máxima resistência, geralmente 28 dias) por ocasião das reações de hidratação. Os gessos mais usualmente utilizados são: a gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), o hemidratado ou bassanita ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$) e a anidrita (CaSO_4).

3.4.1 Obtenção do Clínquer:

A matéria-prima é misturada cuidadosamente num processo denominado pré-homogeneização. Os materiais são dispostos horizontalmente em camadas sucessivas e, depois, retomados perpendicularmente, de modo a se obter uma composição constante. Em seguida, as matérias-primas são dosadas e finamente moídas em grãos com granulometria próxima de 200 micra.

O clínquer é obtido pelo cozimento desta mistura, denominada farinha. Depois de pré-aquecida, a farinha é introduzida em um forno rotativo, onde as chamas atingem a temperatura de 2000°C, elevando a temperatura do material a cerca de 1500°C. Após a passagem pelo forno o clínquer é bruscamente resfriado. Entre temperaturas de 500 e 900 °C procede-se a descarbonatação do material calcário, que consiste na calcinação, com produção de óxido de cálcio (CaO) e liberação de CO₂. Em temperaturas entre 850 e 1250 °C ocorre a sinterização, reação entre o óxido de cálcio e as substâncias sílico-aluminosas, com a formação do produto final o clínquer, constituído por silicatos di-cálcicos (2CaO.SiO₂), aluminatos tri-cálcicos (3CaO.Al₂O₃) e ferro-aluminatos tetra cálcicos (4CaO.Al₂O₃.Fe₂O₃). A Tabela 8 apresenta as principais etapas de reações de formação do clínquer.

Tabela 8 - Principais etapas de reações na fabricação do clínquer

TEMPERATURA	PROCESSO	CALOR TROCADO
100°C	Evaporação da água livre	Endotérmico
340°C	Decomposição do Carbonato de Magnésio	Endotérmico
550°C	Desidroxilação da argila e reação do SiO ₂ , Al ₂ O ₃ e Fe ₂ O ₃ com o calcário	Exotérmico
305°C a 1000°C	Decomposição do carbonato de cálcio	Endotérmico
1000°C a 1200°C	Formação do 2CaO.SiO ₂ desaparecimento do SiO ₂ livre	Exotérmico
1250°C a 1280°C	Início da formação de líquido	Exotérmico
1400°C a 1450°C	Complementação da formação de 3CaO.Al ₂ O ₃ e 4CaO.Al ₂ O ₃ .Fe ₂ O ₃ . Desaparecimento de CaO livre por reação com o 2CaO.SiO ₂ , para formar o 3CaO.SiO ₂ .	Exotérmico

Fonte: Locher (2005a)

A Figura 23 apresenta um esquema típico das etapas de fabricação do cimento desde a extração das matérias-primas em minas a céu aberto.

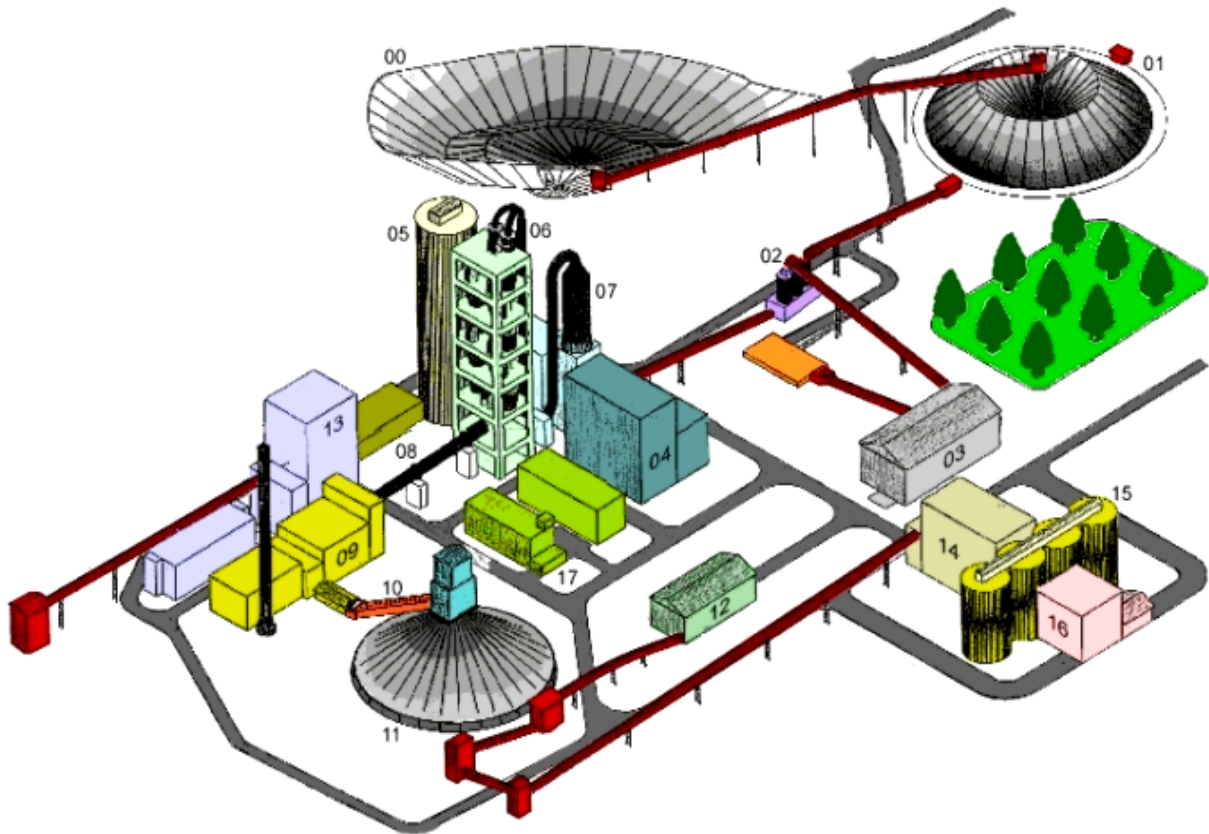


Figura 23 – Etapas do processo de fabricação do cimento: 00) Pedreira de calcário e planta de britagem; 01) Armazenamento de calcário; 02 e 03) Correias transportadoras e armazenamento de aditivos; 04) Edifício do moinho de cru; 05) Silos de armazenamento e homogeneização de misturas de matérias-primas; 06) Preaquecedores; 07) Torre de condicionamento do gás e precipitador eletrostático; 08) Forno rotativo; 09) Resfriador de clínquer; 10) Esteira transportadora; 11 e 12) Silos de armazenamento de clínquer e gesso; 13) Edifício do moinho de combustíveis; 14 e 15) Moinho e silo de cimento; 16) Embalagem e expedição; 17) Sala de controle central. Fonte: (energymanagertraining, 2007)

00 – Pedreira de calcário e planta de britagem

Local de extração da principal matéria-prima da fabricação do cimento e a primeira operação unitária do processo: a britagem da pedra calcária.

01 – Armazenamento de calcário

A matéria-prima é armazenada na pedreira ou na planta em pilhas circulares ou longitudinais para ser processada.

02 e 03 – Correias transportadoras e armazenamento de aditivos

Local da planta onde são armazenados os aditivos como o minério de ferro, a bauxita, a laterita (rocha vermelha e porosa, composta de silicato de alumínio e óxido de ferro), o quartzito cuja finalidade é corrigir a composição do material cru.

04 - Edifício do moinho de cru

A matéria-prima é moída antes de ser alimentada no sistema de forno de produção de clínquer. Normalmente são utilizados moinhos de bolas ou os moinhos de rolo verticais, mais adiante neste capítulo este assunto será abordado com maiores detalhes.

05 – Silos de armazenamento e homogeneização de misturas de matérias-primas

Devido à indústria de cimento utilizar várias fontes de matérias-primas e aditivos, torna-se necessário misturar e homogeneizar eficientemente estes diferentes materiais para neutralizar a flutuação na composição química da farinha crua, normalmente a indústria tem utilizado os silos de misturas contínuas para esta operação. As variações na composição da alimentação têm impactos muito adversos na eficiência do forno. Resultando na formação de colagens e de anéis nas paredes internas do forno.

06 - Preaquecedores

Os preaquecedores ciclones são um dos principais equipamentos que constituem o sistema de forno na indústria de cimento, responsável pelo início da descarbonetação da matéria-prima, através da intensa transferência de calor dos gases quentes provenientes do forno rotativo em contracorrente com o material sólido, além de atuar no controle das emissões de SO_2 como será descrito no Capítulo 6 (na Seção 6.1.1.3).

07 - Torre de condicionamento do gás e precipitador eletrostático

A torre de condicionamento é usada para reduzir a temperatura e aumentar o nível de umidade do gás de exaustão do forno com alta concentração de material particulado (pó), antes de sua passagem pelo filtro de mangas e precipitador eletrostático. Os filtros de mangas e os precipitadores eletrostáticos são equipamentos destinados à remoção do pó contido nos gases exaustos do sistema de forno, uma descrição mais detalhada destes equipamentos é apresentada no Capítulo 6 (na Seção 6.4.1). É chamado torre de condicionamento porque condiciona o gás quente, facilitando assim a operação subsequente nos filtros de mangas e no precipitador eletrostático.

08- Forno rotativo

É o equipamento essencial em uma indústria de cimento, onde as principais reações de clínquerização ocorrem, dando origem ao clínquer principal constituinte do cimento.

09 – Resfriador de clínquer

Equipamento que permite o resfriamento rápido do clínquer além de recuperar o calor para uso no processo.

10- Esteira transportadora

Equipamento que transporta o clínquer aos silos de armazenamento de clínquer e gesso

11 e 12 - Silos de armazenamento de clínquer e gesso

Instalação que acondiciona o clínquer após sua saída do resfriador de clínquer antes de sua moagem com gesso no moinho de cimento

13 – Edifício do moinho de combustíveis

O edifício do moinho de combustíveis abriga o moinho de bola ou tubular para moer normalmente carvões e combustíveis sólidos de maneira geral para serem queimados no forno.

14 e 15 Moinho e silo de cimento

O Clínquer, junto com aditivos, é moído em um moinho de cimento. O cimento produto de saída deste equipamento é armazenado em grandes silos.

16 - Embalagem e expedição

O cimento é embalado com a ajuda de um empacotador giratório e despachado finalmente ao mercado

17 – Sala de controle central

Instalação onde todos os parâmetros de processos são controlados.

3.4.2 Obtenção do Cimento:

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 o clínquer, que é, então, resfriado rapidamente e misturado ao gesso para formar o cimento.

3.4.2.1 Processo Via Úmida

O processo por via úmida é caracterizado pela moagem das matérias-primas com adição de água, a qual dá origem a uma pasta, cujo conteúdo de umidade pode variar entre 30 e 40% em peso. Após a moagem, a pasta produzida é armazenada em grandes silos cilíndricos de onde será retirada posteriormente de forma alternada, realizando uma pré-homogeneização. Através de uma mistura adequada na bacia de homogeneização das pastas retiradas dos vários silos, obtém-se uma pasta homogeneizada com as características desejadas para queima no interior dos fornos rotativos.

Assim, toda a umidade introduzida no forno rotativo deve ser evaporada, o que leva este processo a consumir maior quantidade de energia. O forno rotativo necessita de uma zona adicional para efetuar a evaporação da água, o que faz com que a partir de uma determinada capacidade instalada, os fornos rotativos que operam pelo processo via úmida sejam excessivamente grandes. Dentre as vantagens deste processo pode-se citar: as perdas de pó são normalmente pequenas; as temperaturas dos gases de exaustão do forno rotativo são relativamente baixas; não é necessário o consumo adicional de calor na moagem do cru; os crus com alta porcentagem de álcalis não apresentam problemas.

3.4.2.2 Processo Via Seca

No processo por via seca a matéria-prima, proveniente normalmente de pedreiras locais, é primeiro moída grosseiramente e misturada com outros materiais trazidos do exterior, como areia, minério de ferro, argila, alumina, etc., de modo a obter uma composição otimizada para a produção de clínquer. Esta mistura homogeneizada é normalmente armazenada em grandes pilhas a céu aberto, ou em grandes armazéns, ou silos, cobertos. A matéria-prima é em seguida moída finamente em moinhos de cru de vários tipos, verticais ou horizontais, onde

frequentemente há uma mistura com o ar quente e seco proveniente do forno para um aproveitamento da energia térmica da combustão. Em muitos processos os próprios gases de combustão servem para separar e arrastar o material já moído, a farinha, conduzindo-o para sistemas de separação e desempoeiramento, sendo os gases expelidos para o exterior, pela chaminé, e a matéria-prima conduzida ao forno para tratamento térmico, obtendo-se assim, o clínquer.

Dentre as principais vantagens deste processo destacam-se: menor comprimento do forno rotativo; menor perda de calor e maior produção em comparação com fornos com o mesmo diâmetro e rotação que operam via processo úmido. A Figura 24 apresenta um esquema de produção de cimento utilizando o processo por via seca usando um sistema de forno com preaquecedor de cinco estágios e precalcinador.

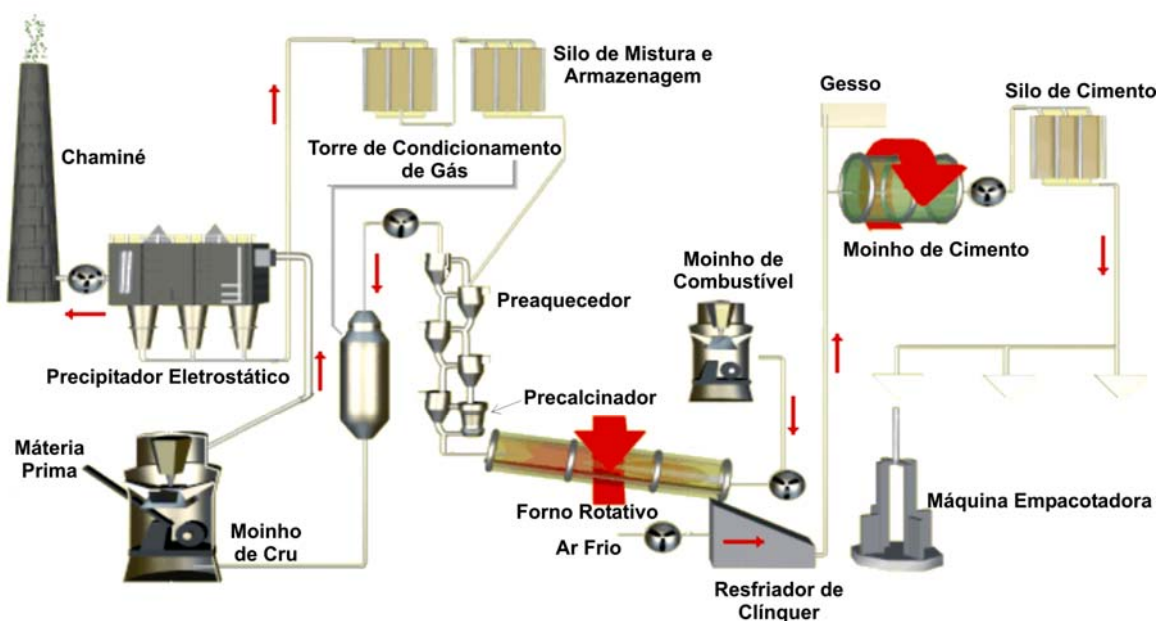


Figura 24 – Esquema de uma linha de Produção de Cimento pelo processo via seca com pré-aquecedor e precalcinador. (fonte: www.man.ed.ac.uk, 2006).

3.5 EQUIPAMENTOS NA INDÚSTRIA DE CIMENTO

A indústria de produção de cimento é complexa envolvendo uma grande variedade de equipamentos e operações unitárias da engenharia química (britagem, transporte, separação sólido-gás, filtração, secagem transferência de calor e de massa) no seu processo produtivo de fabricação de cimento. Dentre os equipamentos utilizados podem-se citar os moinhos para moagem da matéria-prima como também dos possíveis combustíveis sólidos utilizados no processo de queima. Filtros e precipitador eletrostático para remoção e controle do pó, sistema de forno (forno rotativo, precalcinador, preaquecedores ciclones), resfriador de clínquer e outros equipamentos auxiliares (bombas, ventiladores sistema de transporte pneumático etc). No entanto, neste trabalho é dada uma ênfase maior, enfocando uma revisão dos principais sistemas de forno, devido a relação direta destes equipamentos com a formação e emissão dos poluentes principalmente os óxidos de nitrogênio (NO_x), óxidos de enxofre (SO_x) e monóxido de carbono (CO) gerados no processo.

A tecnologia para a produção de cimento, que é amplamente difundida no mundo, apresenta uma evolução bastante lenta, não se verificando alterações relevantes no processo nas últimas duas décadas. A indústria de equipamentos tem sido a geradora de progressos técnicos, visto que a tecnologia está incorporada aos equipamentos produzidos por grandes empresas de engenharia e bens de capital.

Os fornecedores de máquinas e equipamentos atuam mundialmente, não mantendo contrato de exclusividade com as cimenteiras, com exceção da Onoda, que é ligada aos produtores de cimento japoneses. Os principais fornecedores são: F. L. Smidth (Dinamarca), Polysius (Alemanha), Technip Clepan (França) e Onoda (Japão).

Nos últimos anos, os principais avanços tecnológicos do processo produtivo têm-se concentrado nas áreas de automação industrial e controle de processo, visando a redução do consumo de energia elétrica e de combustíveis, além da minimização dos impactos ambientais. Os avanços tecnológicos na produção de cimento contribuíram também para o desenvolvimento do conceito de alto desempenho, propiciando plantas com design moderno com melhor aproveitamento do espaço.

3.5.1 Britadores e Moinhos

A indústria de produção de clínquer para a fabricação do cimento é um dos exemplos que mais utilizam a britagem e a moagem em seu processo produtivo. A função principal da operação de moagem é promover a mistura íntima de dois ou mais materiais sólidos, como no caso das matérias-primas que constituem a farinha crua que será processada nas plantas de cimento e do clínquer misturado ao gesso e outros aditivos para originar os vários tipos de cimento Portland.

Normalmente em algumas plantas de cimento são utilizados os gases quentes exaustos do forno ou do ar do resfriador de clínquer no moinho de cru para a secagem das matérias-primas que possam conter relativamente alto teor de umidade, contribuindo assim, para uma diminuição do consumo de energia do processo. Quando o moinho de cru não está em operação, o que frequentemente ocorre nos períodos de pico de consumo de energia entre 18 a 21 horas, os gases exaustos do forno são normalmente resfriados com sprays de água em uma torre de condicionamento antes de ir para o coletor de pó, reduzindo assim seu volume e melhorando suas características de precipitação (Karstensen, 2004).

A passagem dos gases pelo moinho possui ainda uma vantagem adicional de grande importância na questão da poluição ambiental, que é a minimização da formação do SO_x . A matéria-prima no interior do moinho de cru com alto teor alcalino é constituída principalmente de carbonato de cálcio (CaCO_3) proveniente do calcário, reage com o SO_2 dos gases convertendo-o em compostos sulfurosos (CaSO_4) que são incorporados ao material no decorrer do processo de fabricação de cimento. A Tabela 9 apresenta uma classificação dos equipamentos de fragmentação em função da dimensão do material na alimentação e da dimensão final obtida após seu processamento.

A moagem também propicia a redução granulométrica dos combustíveis sólidos utilizados no processo de queima. Existe uma variedade de tipos de britadores e moinhos disponíveis comercialmente, os mais utilizados na indústria do cimento são: britadores primários (de mandíbulas), britadores secundários (de martelos e rolos) na preparação do cru para subsequente moagem, sendo apresentados na Figura 25 e os moinhos tubulares e de bolas que estão apresentados na Figura 26.

Tabela 9 – Classificação dos equipamentos de fragmentação

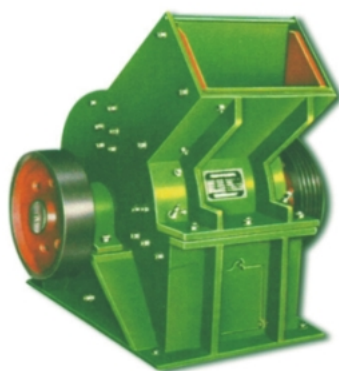
	Alimentação	Produto(*)
Britadores		
Primários ou grosseiros Secundários ou intermediários	10 cm a 1,50 m 0,5 a 5 cm	0,5 a 5 cm 0,5 a 5 cm
Moinhos		
Finos Coloidais	0,2 a 0,5 cm 80 mesh (180 μm)	200 mesh (75 μm) até 0,1 μm

(*) Entende-se que 85% do material é menor do que os tamanhos mencionados em cada caso.

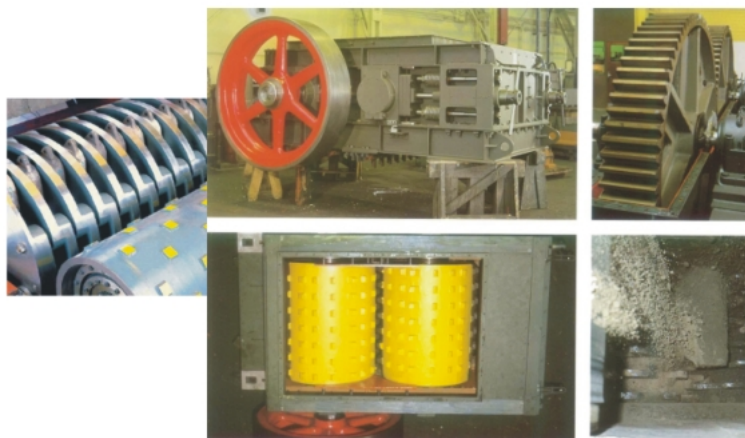
Fonte: (Gomide, 1983). Nota: μm – micrômetro (10^{-6} m).



(A)



(B)



(C)

Figura 25 – (A) Britador de mandíbulas e vista superior da entrada de alimentação Fonte: (michagg.com, 2006), (B) Britador de martelo (dongfang-dl, 2006), (C) Britador de rolo (FLSmith, 2006).

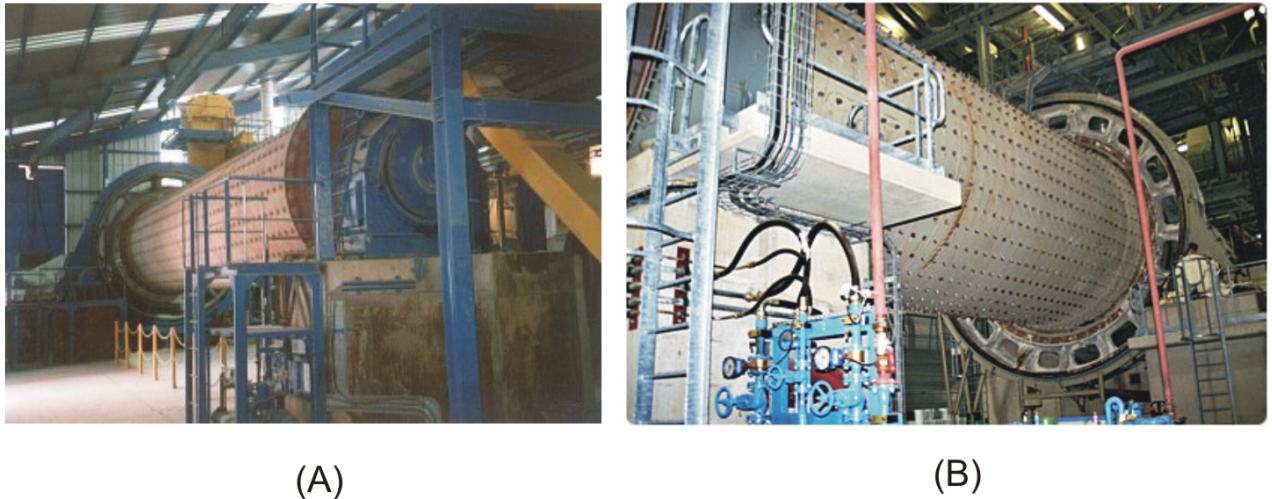


Figura 26 - (A) Moinho tubular (PSP Engineering a.s), (B) Moinho de bola
Fonte: (fbc-ciment, 2006).

3.5.2 Forno Rotativo

O forno rotativo, inventado por Frederick Ransome na Inglaterra (patenteado em 1895), é o principal equipamento nas linhas industriais de produção de clínquer na fabricação de cimento. Este tipo de equipamento foi desenvolvido para suprir as necessidades térmicas do processo de sinterização, onde a carga do forno é parcialmente líquida e pastosa. Os primeiros fornos queimavam gás, mais tarde utilizou-se a queima de petróleo, até que finalmente, predominou a queima de carvão mineral nestes fornos. Em 1900, as dimensões dos primeiros fornos rotativos eram de 1,8-2,0 m de diâmetro, e 20-25 m de comprimento, com produção entre 30 e 50 t/dia (Silva, 1994).

O forno rotativo apresentado na, Figura 27 e na Figura 28 consiste em um tubo de aço com uma relação comprimento/diâmetro (L/D) entre 10:1 e 38:1. Colocado numa posição quase horizontal, com uma leve inclinação em relação ao comprimento que varia entre 2,5 a 4,5 graus, apoiado por duas a sete ou mais estações de apoio e um sistema de rolamento para girar o forno sobre seu eixo de 0,5 a 4,5 revoluções por minuto (rpm), permitindo um transporte lento do material interno.



Figura 27 – Forno rotativo de produção de clínquer (sp.co.za, 2006).

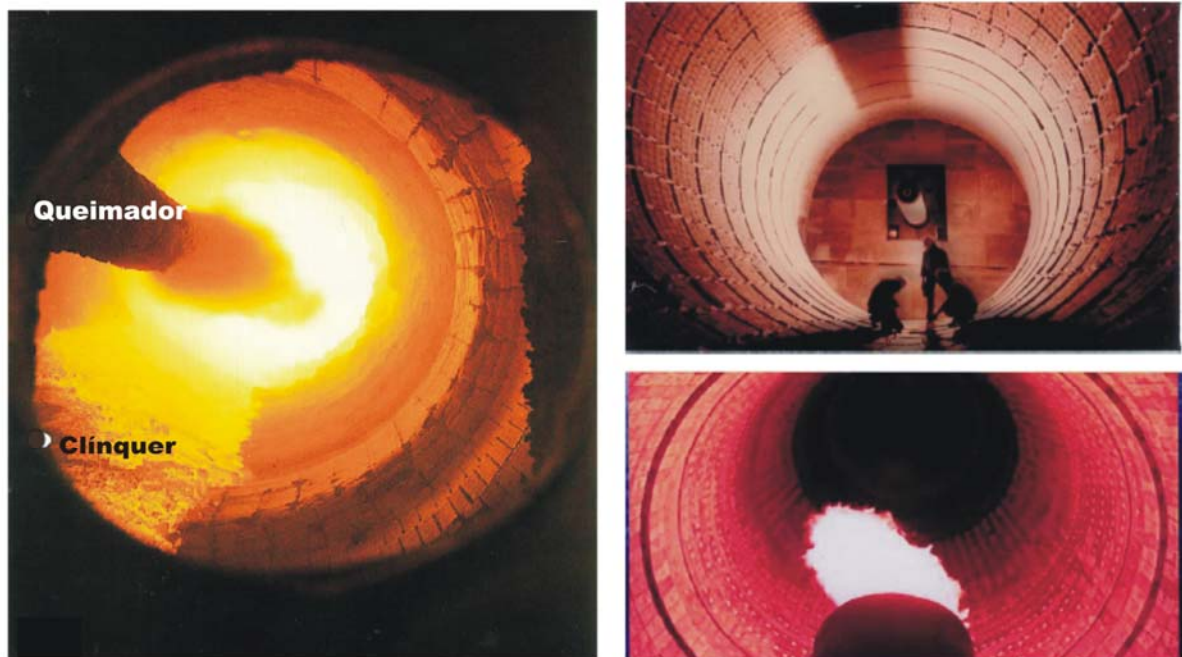


Figura 28 – Interior de um forno rotativo de produção de clínquer

A matéria-prima vinda da torre do preaquecedor/precalcinador (a direita da Figura 27) é alimentada na entrada do forno (extremidade mais elevada) seguindo em direção a extremidade inferior e saindo no extremo oposto já sob a forma de clínquer. O combustível é fornecido e queimado na extremidade mais baixa (saída), os gases de combustão percorrem

em contracorrente com a matéria-prima até à extremidade oposta do forno rotativo. O forno rotativo é revestido internamente com tijolos especiais resistentes ao calor (refratários) para resistir às temperaturas elevadas (gás: 2000° C, material: 1450°C). Todos os fornos longos e alguns pequenos são equipados com sistemas internos para melhorar a transferência de calor (correntes cruces).

Os principais itens de custo de operação do forno são: consumo de refratários e materiais internos (principalmente correntes) como também a manutenção geral e o alinhamento das estações de apoio e dos rolamentos. Uma propriedade comum de todos os sistemas de fornos rotativos é o longo tempo de permanência do gás e do material na zona de alta temperatura, e até mesmo chegando a ultrapassar os tempos de permanência quando comparado com um incinerador típico de resíduos perigosos. A maioria das substâncias perigosas (compostos orgânicos aromáticos policlorados) ou é destruído ou integrado no produto em concentrações em níveis aceitáveis. Do ponto de vista técnico, o forno de produção de clínquer é uma solução ideal para fechar verdadeiramente o ciclo de vida de uma grande variedade de resíduos industriais que possuem restrições com relação ao seu descarte no meio ambiente.

3.5.3 Fornos Longos Via Úmida com Correntes

O forno que opera em processo por via úmida apresentado na Figura 29, usado desde 1895, é o tipo mais velho de forno rotativo para a produção de clínquer na fabricação de cimento. O material que alimenta o forno pelo processo via úmida contém 30 a 40% de água que é exigida para manter as propriedades líquidas típicas do material a ser alimentado. Esta água deve ser evaporada na zona de secagem projetada especialmente na seção de entrada do forno onde é utilizada uma quantidade significativa do calor de combustão do combustível elevando assim, os requerimentos energéticos do processo. Razão pela qual atualmente existem poucos fornos deste tipo em operação nas plantas de cimento, sendo gradativamente substituídos por sistemas de fornos mais modernos.

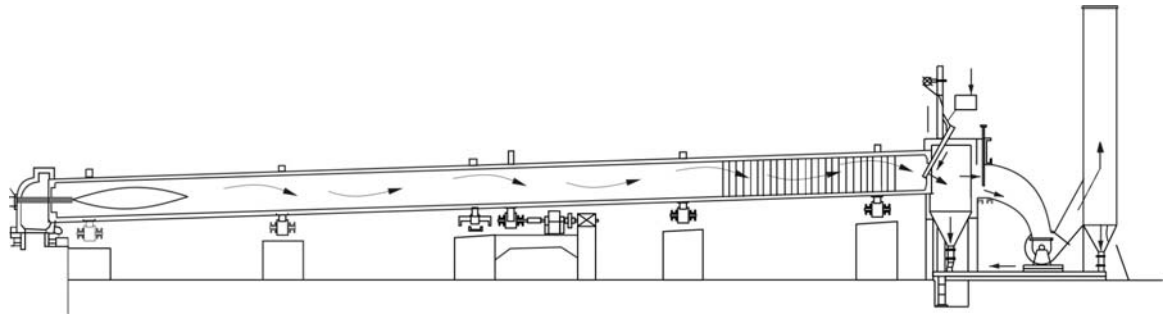


Figura 29 – Forno rotativo longo via úmida

3.5.4 Fornos Longos Via Seca com Correntes

Foram desenvolvidos fornos longos via seca nos EUA baseado em sistemas que realizam a secagem e a homogeneização da matéria-prima. Devido à simplicidade deste processo, tornaram-se populares e foram usados em aproximadamente 50% da capacidade instalada. Devido ao alto consumo de combustível, particularmente sem trocadores de calor internos, somente poucos deles foram instalados na Europa.

O alto consumo de calor leva também a uma alta temperatura do gás de exaustão do forno requerendo a injeção de água antes do ventilador. A Figura 30 apresenta um modelo de forno longo via seca, outra característica deste tipo de forno é a alta circulação de pó no ambiente, já que a matéria-prima contém baixos níveis de umidade. Foram projetados fornos longos via seca com capacidade para produção de até 5000 t/dia, chegando atingir 260 metros de comprimento e 7,5 metros de diâmetro, porem só foram construídos fornos com capacidade de até 2000 t/dia.

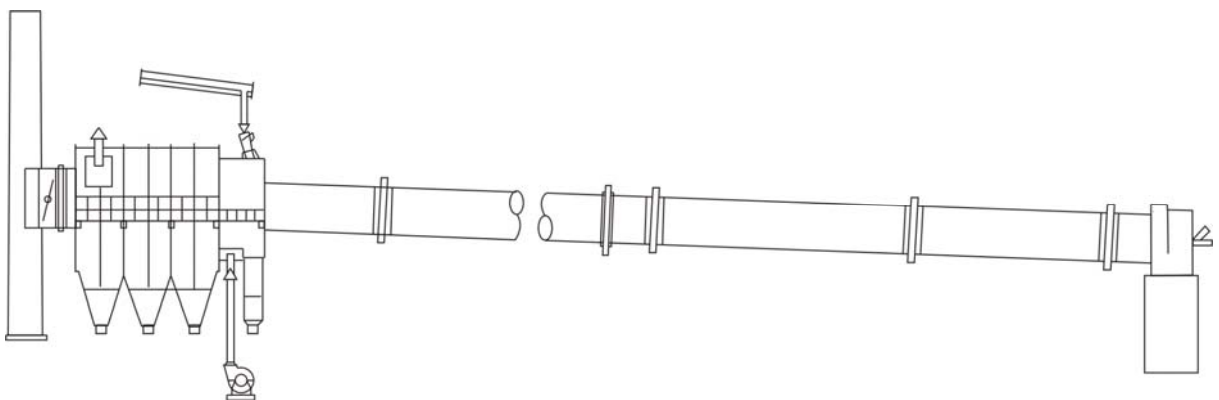


Figura 30 – Forno longo via seca com correntes

3.5.5 Fornos com Preaquecedor de Grelha

A tecnologia do pré-aquecedor de grelha, também conhecido como forno Lepol, apresentado na Figura 31, foi inventado em 1928. De acordo com Silva (1994), representou um importante avanço no processo de produção de cimento por via semi-seca em relação à economia térmica do mesmo, alcançando uma redução no consumo específico de calor para pouco mais de 3350 kJ/kg de clínquer. Este tipo de forno permitiu uma redução do forno rotativo para uma relação comprimento/diâmetro (L/D) de 11 a 16.

Neste sistema de forno ocorre o preaquecimento da mistura das matérias-primas sob a forma de grãos em cima de uma esteira rolante onde, há uma transferência de calor entre esta matéria-prima e a passagem dos gases exaustos do forno por entre as frestas da esteira. Para alcançar uma ótima eficiência térmica, o pré-aquecedor de grelha semi-seco pode ser equipado com triplo sistema de passagem de gás e o ar residual do resfriador de clínquer é usado para secar a matéria-prima.

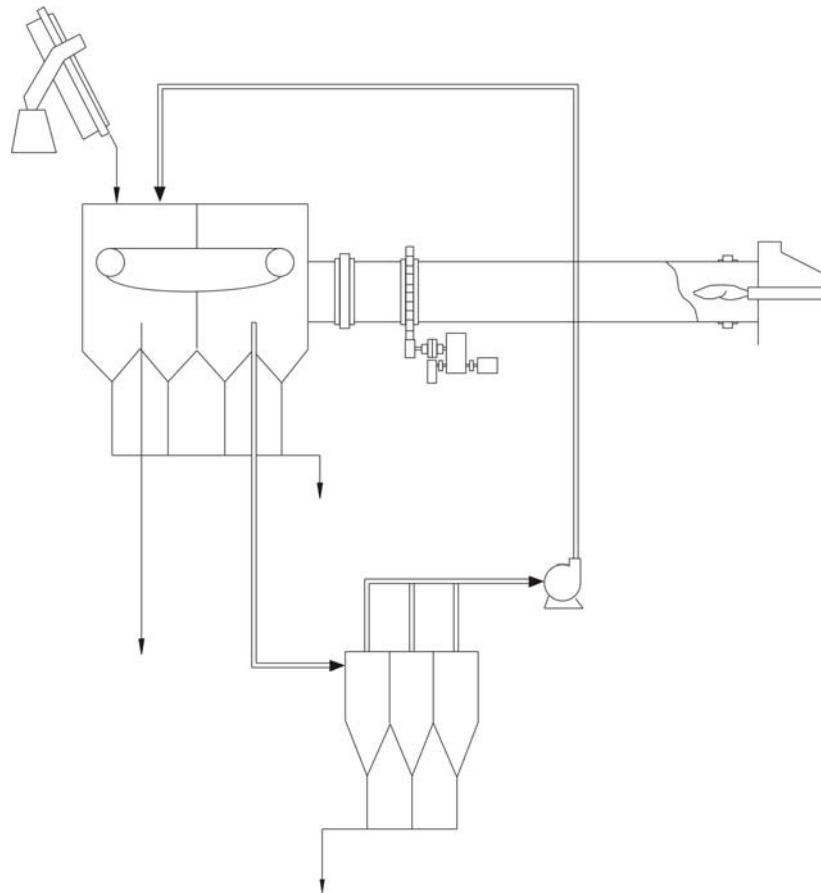


Figura 31 – Fornos com pré-aquecedor de grelha

3.5.6 Fornos com Preaquecedor em Suspensão

Ocorreu um desenvolvimento significativo do setor cimenteiro com a invenção do pré-aquecedor em suspensão no início de 1930, desde então, com raras exceções o projeto de preaquecedores evoluiu muito pouco nos últimos anos. Dentre as mudanças mais significativas pode-se citar o menor tempo de manutenção destes equipamentos e o desenvolvimento dos ciclones de baixa queda de pressão.

Além da separação sólido-gás, o preaquecedor deve permitir uma boa transferência de calor entre os gases exaustos do sistema de queima em contracorrente com a farinha crua (Figura 32), auxiliando no processo de descarbonetação do CaCO_3 no precalcinador. Contudo, o projeto ótimo é obtido com uma série de ajustes que procuram equilibrar, a baixa queda de pressão na torre de preaquecedores (energia elétrica dos ventiladores) com eficiência de coleta (consumo de combustível) e o volume do ciclone (custo capital).

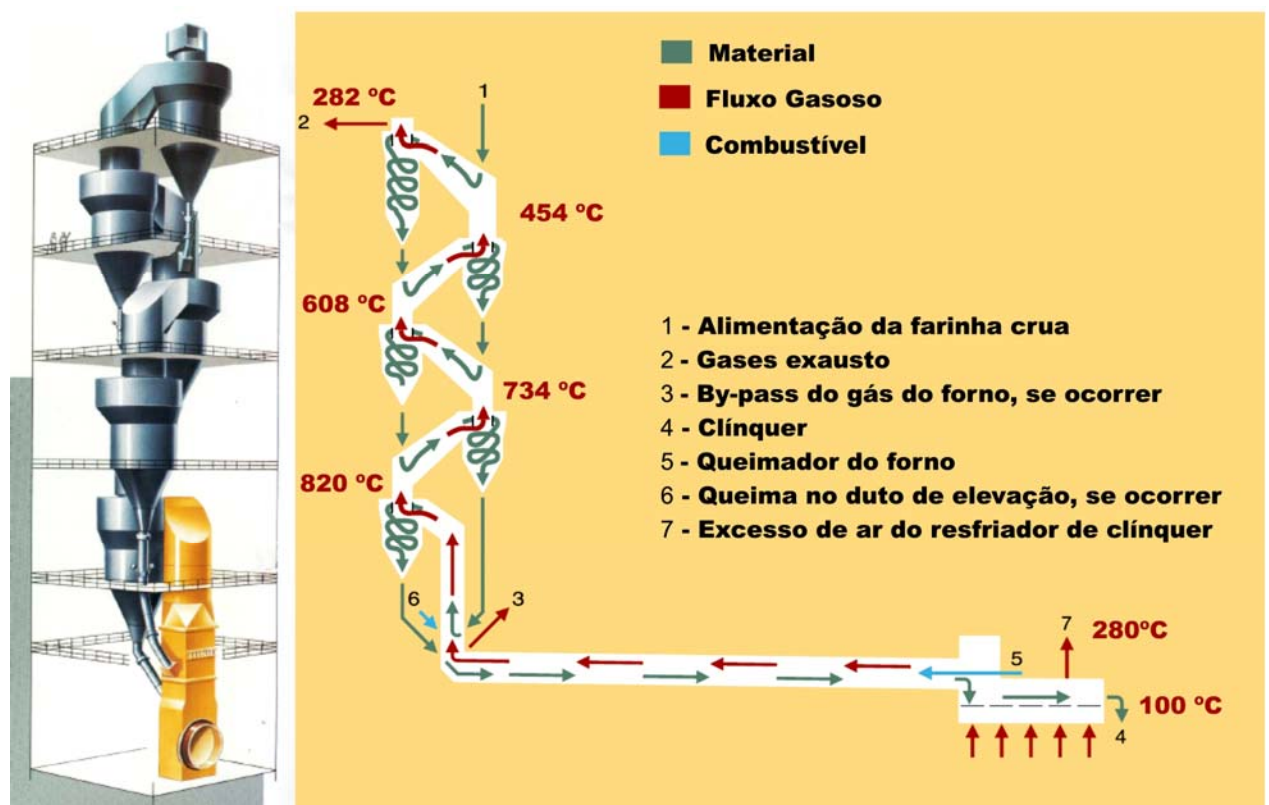


Figura 32 – Forno com preaquecedor em suspensão apresentando o caminho percorrido pela corrente gasosa e material sólido no processo de produção de clínquer.

Adaptado de F.L.Smith (2006b).

Como pode ser observado na Figura 33, atualmente os preaquecedores ciclones são menores que os primeiros ciclones projetados, com uma maior abertura de entrada e saída de

gás, visando diminuir a queda de pressão. Como consequência destas modificações o espaço físico ocupado pelas modernas torres de preaquecedores ciclones na planta de produção de clínquer é menor reduzindo o custo capital do equipamento.

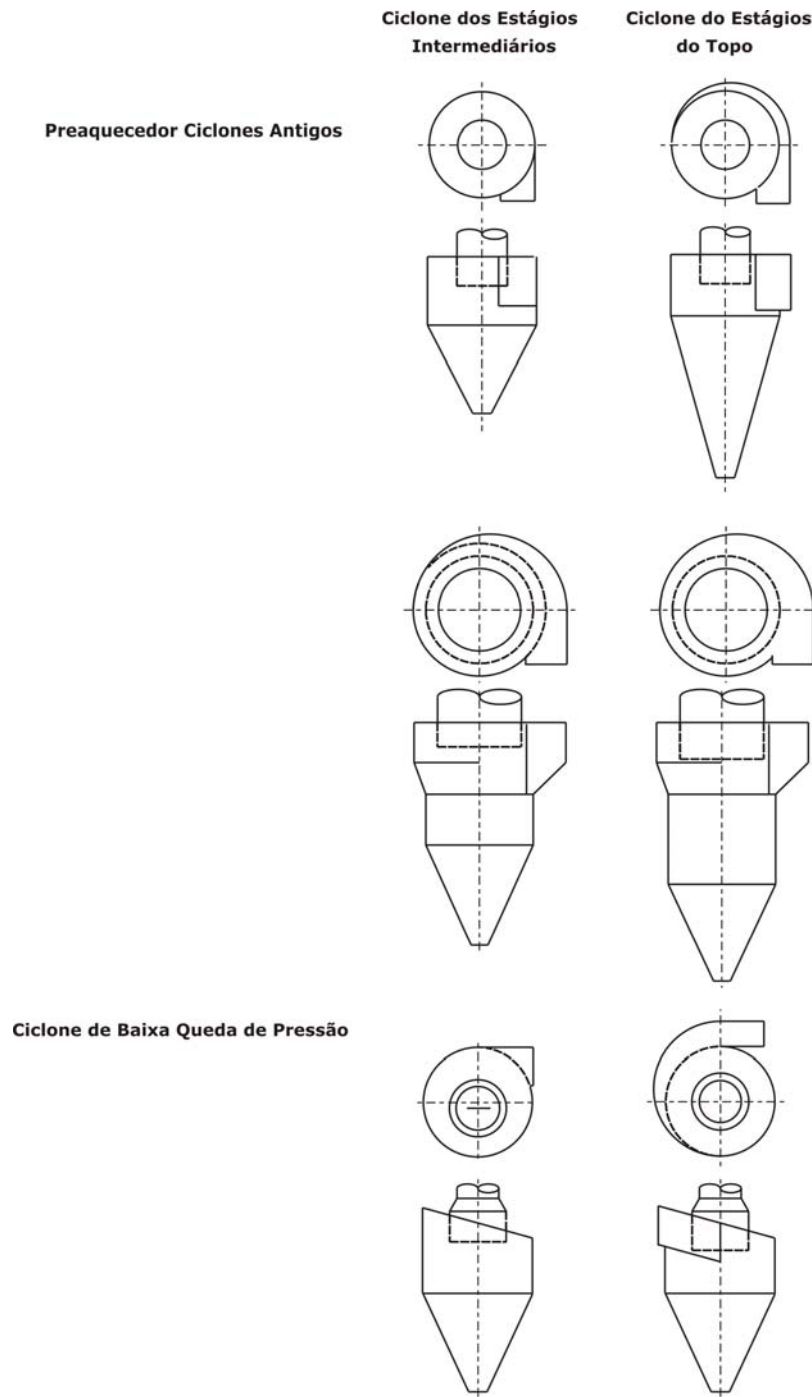


Figura 33 – Comparação entre os primeiros projetos de preaquecedores ciclones com os novos projetos (ciclones de baixa queda de pressão). Adaptado de Klotz (1997).

Uma das mudanças mais eficientes nos projetos das torres dos preaquecedores ocorreu com o desenvolvimento de preaquecedores ciclones com saída separada de material sólido

(farinha) e gás na extremidade inferior do ciclone, uma configuração deste tipo de equipamento é apresentada na Figura 34.

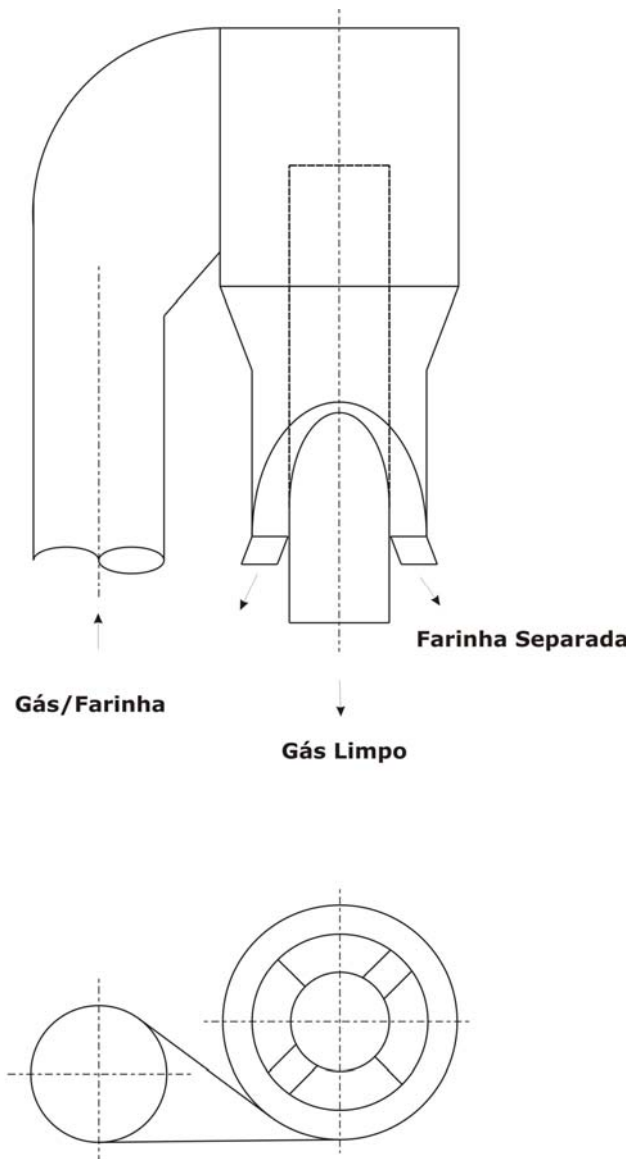


Figura 34 – Ciclones com saídas separadas de material-gás na extremidade inferior (Klotz, 1997).

Neste tipo de equipamento, os gases e a farinha são alimentados tangencialmente no topo do ciclone como numa instalação tradicional de preaquecedores ciclones, mas os gases exaustos limpos são levados através de um duto para uma saída localizada na base do ciclone ao lado onde a farinha é coletada em dois cones em lados opostos do ciclone. Esta configuração permite a construção de baterias de preaquecedores na horizontal, minimizando as exigências estruturais da instalação.

3.5.7 Fornos com Preaquecedor/Precalcinador

O desenvolvimento comercial da tecnologia de sistemas de fornos precalcinaidores ocorreu no início da década de 70 pelos fabricantes japoneses quase que simultaneamente com a intensificação da crise energética em 1973. Esta coincidência tornou disponível um processo que economiza energia para as indústrias de cimento com características e benefícios adequados para os diversos materiais cru e combustíveis disponíveis no mundo inteiro.

O processo de precalcinação é uma modificação do processo de preaquecimento em suspensão. Basicamente todos os processos precalcinaidores disponíveis hoje consistem na adição de uma câmara de combustão secundária para receber o material preaquecido vindo do ciclone do 3º ou 4º estágio de um sistema de configuração tradicional de preaquecimento em suspensão. A farinha crua é introduzida no sistema e avança através do mesmo por sucessivos ciclos de troca de calor no duto elevador e subsequente separação nos ciclones de um sistema de aquecimento em suspensão. O ar de combustão preaquecido é fornecido à câmara vindo do resfriador de clínquer por um duto separado ou junto com os gases exaustos do forno rotativo. O combustível, que é também introduzido na câmara, fornece calor adicional em contato íntimo com o material particulado suspenso introduzido diretamente do ciclone do 3º estágio ou vindas com o ar de combustão.

A câmara de combustão secundária usa cerca de 60% da demanda total de calor do sistema de queima. Esta mudança no local de queima reduz os requerimentos do queimador primário do forno rotativo em 40% comparados com os 100% num processo de preaquecimento em suspensão. A razão 60:40 é revertida nos sistemas precalcinaidores projetados para introduzir ar de combustão através do forno sem o duto separado proveniente do resfriador de clínquer. O aquecimento e a calcinação total do material cru podem requerer até 95% do calor teórico total fornecido para as reações químicas, já o processo de clinquerização requer somente os 5% do calor restante. A Figura 35 mostra o princípio de operação de um forno rotativo dotado de preaquecedor/precalcinador.

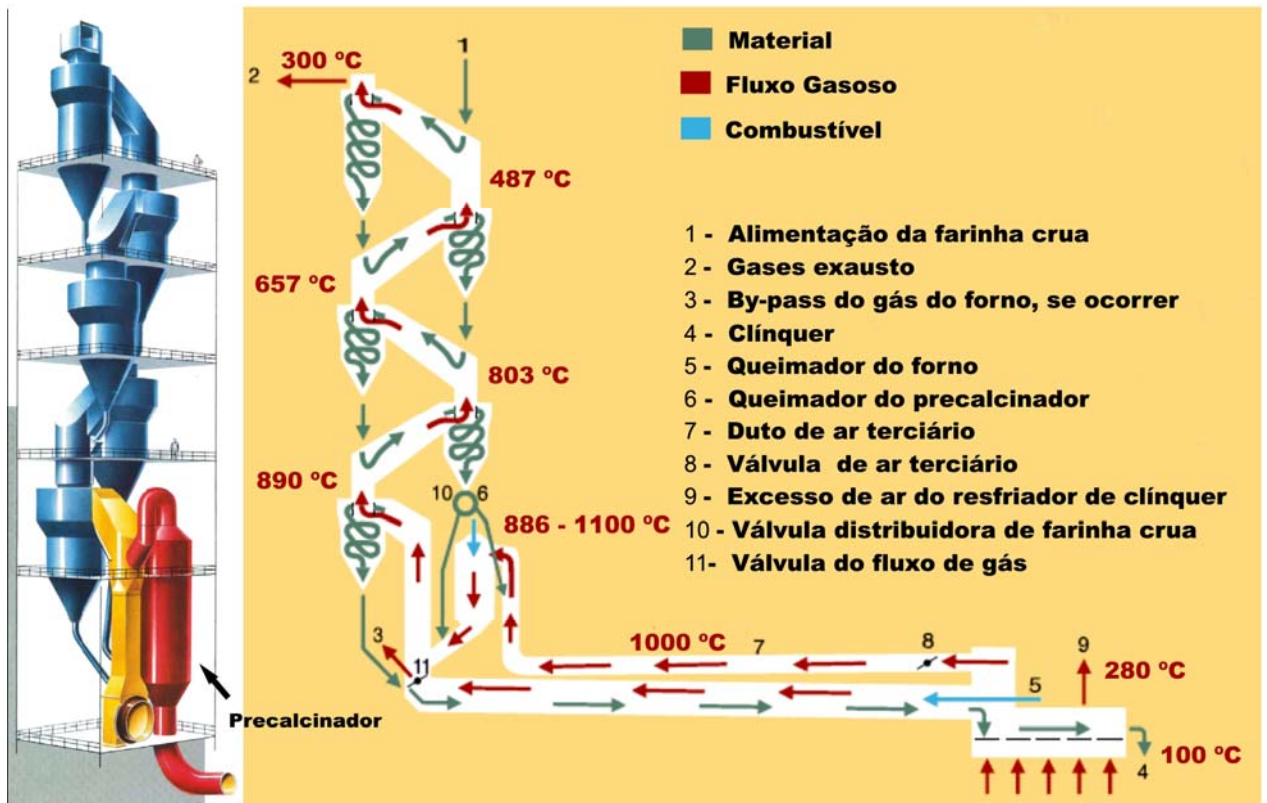


Figura 35 – Princípio de operação de um forno rotativo dotado de preaquecedor/precalcinador com o perfil de temperatura do sistema. Adaptado de F.L.Smith (2006c).

No passado, as diretrizes das indústrias cimenteiras com relação ao processo de produção de clínquer eram apenas com a remoção da umidade nas matérias-primas, para satisfazer as exigências, de secagem da planta. Porém, hoje a umidade das matérias-primas não é o único fator que deve ser considerado nas especificações para um sistema moderno de preaquecedor/precalcinador em uma planta de cimento. Os fatores mais significativos na seleção de um sistema de queima são: os vários tipos de combustíveis utilizados, a matéria-prima, juntamente com as leis vigentes estipuladas pelos órgãos ambientais.

3.5.8 Resfriador de Clínquer

O resfriador de clínquer é um equipamento integrante do sistema do forno, influencia o desempenho e a economia da indústria cimenteira e tem por finalidade recuperar o máximo de calor do clínquer quente (1450°C) na saída do processo, além de propiciar um rápido resfriamento do clínquer mantendo as características de suas fases cristalográficas. A recuperação de calor é feita pré-aquecendo o ar usado para combustão na queima principal e secundária.

Três tipos de resfriadores são utilizados na indústria de cimento: rotativos, de satélites, ou planetários, e de grelha. Os resfriadores rotativos e planetários são os mais antigos e tem sido substituído pelos resfriadores mais modernos tipo grelha. Os resfriadores rotativos consistem de um cilindro que gira em conjunto com o forno rotativo. Já o resfriador satélite ou planetário, apresentado na Figura 36 consiste de vários tubos (9 a 11) instalados radialmente ao forno rotativo ao fim da descarga.

O clínquer quente entra por aberturas no revestimento do forno em sua circunferência ao redor, em cada ponto onde um tubo resfriador é ligado. Ao contrário dos resfriadores rotativos e planetários, nos quais o resfriamento é realizado predominantemente em contracorrente, e o ar preaquecido percorre internamente toda a extensão do forno rotativo em direção aos preaquecedores, os de grelha apresentados na Figura 37, resfriam o clínquer com uma combinação de fluxo de ar cruzado. Neste tipo de resfriador é possível ter um duto de ar terciário externo levando ar preaquecido para a queima secundária no precalcinador, além de permitir um maior controle de temperatura do ar secundário e terciário. O clínquer passa pelas grelhas entrando em compartimentos de ar, cada qual com seu próprio ventilador, de onde é descarregado por válvulas sobre uma grade. Após esta operação, o clínquer cai finalmente numa correia transportadora (DUDA, 1985).



Figura 36 - Resfriador satélite ou planetário, vista lateral e superior.
(Fonte: Rees e Christensen, 2000).



Figura 37 - Resfriador de grelha vista externa ^a e interna ^b
Fonte: ^aPSP Engineering a.s., ^bIKN (2006).

Capítulo 4

COMBUSTÍVEIS UTILIZADOS EM FORNOS DE PRODUÇÃO DE CLÍNQUER

4.1 INTRODUÇÃO

A indústria de cimento caracteriza-se pelo consumo intensivo de calor nos fornos rotativos de produção de clínquer e pela diversificação crescente com um panorama cada vez mais amplo, dos tipos de combustíveis utilizados no processo de queima.

Destacando-se desde os combustíveis tradicionais como, carvão mineral, óleo combustível, gás natural e o coque de petróleo até uma variedade de resíduos industriais que estão sendo usados para complementar à queima nesses fornos. A crise energética dos anos 70 desencadeada pela alta do preço do petróleo e os avanços da legislação ambiental, foram fatores significativos para a concretização de uma nova matriz energética no setor, contribuindo para um aumento crescente de uso de combustíveis menos nobres e de resíduos industriais para suprir parcialmente a demanda de calor do processo, em alguns casos até 30%.

A Figura 38 apresenta a evolução do consumo da energia elétrica e dos principais combustíveis tradicionais utilizados na indústria de cimento expressos em toneladas equivalentes de petróleo. Como pode ser observado nesta figura o óleo combustível e carvão mineral apresentam uma tendência de declínio no consumo, no entanto o comportamento

inverso ocorre para o coque de petróleo, percebe-se um forte crescimento no consumo a partir de 1996. O consumo de energia elétrica também apresentou uma tendência de aumento ao longo do período 1970-2005, em decorrência do aumento da capacidade produtiva da indústria de cimento.

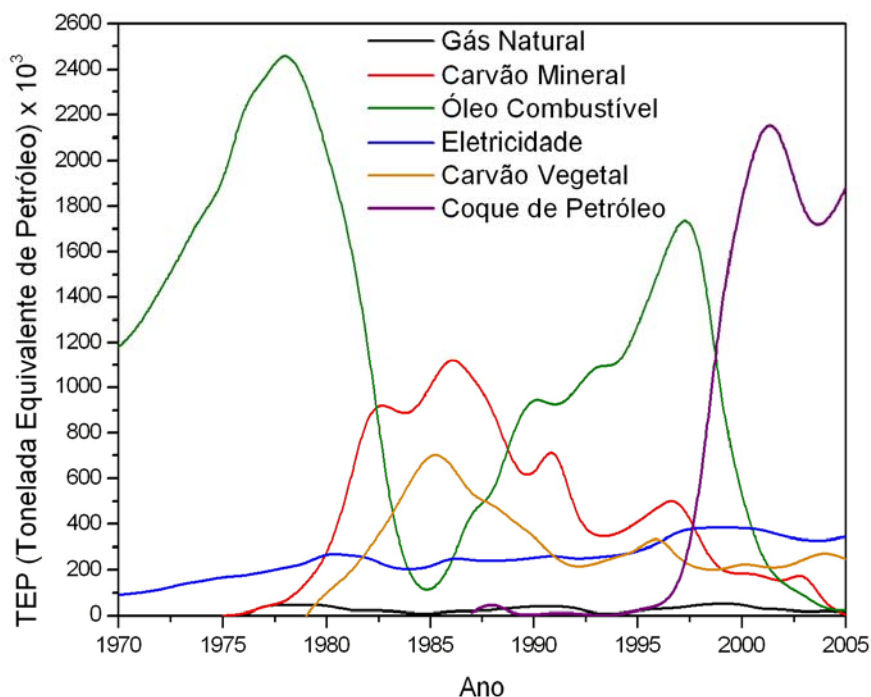


Figura 38- Perfil de consumo de combustível e eletricidade na indústria do cimento
Fonte: Adaptado de MME – Ministério de Minas e Energia (2007).

Como estão multiplicando-se as possibilidades de combinações ou misturas dos diversos combustíveis residuais (mix de combustíveis) diversifica-se também, a composição das emissões para o meio ambiente de gases e de material particulado gerados nas plantas de produção de clínquer, bem como os tipos de contaminantes que podem ficar retidos na estrutura do cimento.

Devido ao seu alto consumo, os combustíveis devem ser cuidadosamente selecionados, em função de sua composição química elementar, seu poder calorífico e custo. Os combustíveis com condições de serem utilizados nos fornos rotativos, além de serem economicamente viáveis, devem ainda possuir características físico-químicas compatíveis com as exigências de combustão do processo. Seus componentes químicos devem ter pouca ou nenhuma influência negativa na composição final do clínquer e na sua qualidade, a partir dos produtos formados durante a combustão.

4.2 COMBUSTÍVEIS TRADICIONAIS

4.2.1 Óleo Combustível

O óleo combustível é uma das principais fontes energéticas utilizadas em plantas de cimento, seu poder calorífico está compreendido entre 39300 a 44000 kJ/kg. O termo “óleo combustível” designa de um modo geral, frações pesadas, residuais do petróleo, obtidas em vários processos de refinação. A composição dos óleos combustíveis é bastante complexa. Os hidrocarbonetos presentes são de elevado peso molecular e estão representados pelas famílias de parafinas, naftênicos e aromáticos, podendo ainda aparecer as olefinas, quando houver materiais originados de craqueamento ou viscoredução. Além disso, aparecem derivados contendo enxofre, nitrogênio e oxigênio e ainda quantidades muito pequenas de alguns metais como o vanádio, níquel, sódio, ferro, etc. Os vários processos de refinação tendem a concentrar os compostos de enxofre e os metais nos resíduos pesados. A composição dos óleos combustíveis depende não só do petróleo que os originou, como também do tipo de processamento e misturas que sofreram nas refinarias.

O teor de enxofre dos óleos combustíveis pode variar desde alguns décimos percentuais até 4 ou 5% em peso. Na combustão o enxofre se converte nos óxidos de enxofre (SO_2 e SO_3) que são poluentes quando emitidos para a atmosfera (ANP, 2007). Os principais inconvenientes ao seu uso são: o preço, às vezes flutuante, o teor de enxofre, e a necessidade de um pré-quecimento e atomização (o que implica no uso de queimadores especiais).

Silva (1994), determinou o óleo combustível tipo 7A como sendo o combustível tradicional utilizado na indústria de cimento no Brasil na época. Atualmente, poucas refinarias produzem este tipo de óleo. A classificação dos tipos de óleo combustível está ligada à característica do mesmo. O óleo 7A é considerado um óleo muito pesado. A Tabela 10 apresenta a composição típica de óleo combustível tipo 7A.

Tabela 10 – Composição típica do óleo 7A

Componente	Quantidade (% em peso)
S	3,7
C	86,0
H	10,3

Fonte: Silva (1994).

O óleo 7A, como foi citado, é um combustível pesado, oriundo das últimas camadas das torres de destilação, nas refinarias. Portanto, é um óleo que contém quantidades significativas de metais pesados e elementos poluentes, como mostra a Tabela 11. A Figura 39 apresenta a quantidade de óleo combustível produzida e consumida no Brasil, no período de 1970 a 2005 de acordo com o MME –Ministério de Minas e Energia.

Tabela 11 - Elementos secundários presentes no óleo combustível e nas cinzas dos mesmos

Componente	Óleo (ppm)	Óleo Cru (ppm)
Cinza	100 - 1000	10 - 500
Álcalis ($K_2O + Na_2O$)	25 -153	3 - 55
Cloro	< 10 - (1100)	-
Flúor	10 - 20	-
Iodo	-	0,05 - 0,8
Zinco	5 - 85	-
Cromo	2 - 4	-
Níquel	5 - 43	< 0,01 - 8
Chumbo	1 - 34	-
Arsênio	0,01 - 0,1	0,005 - 0,14
Cádmio	0,02 - 0,4	-
Tálio	< 0,02 - 0,12	-
Vanádio	2 - 117	< 0,01 - 240

Fonte: Silva (1994).

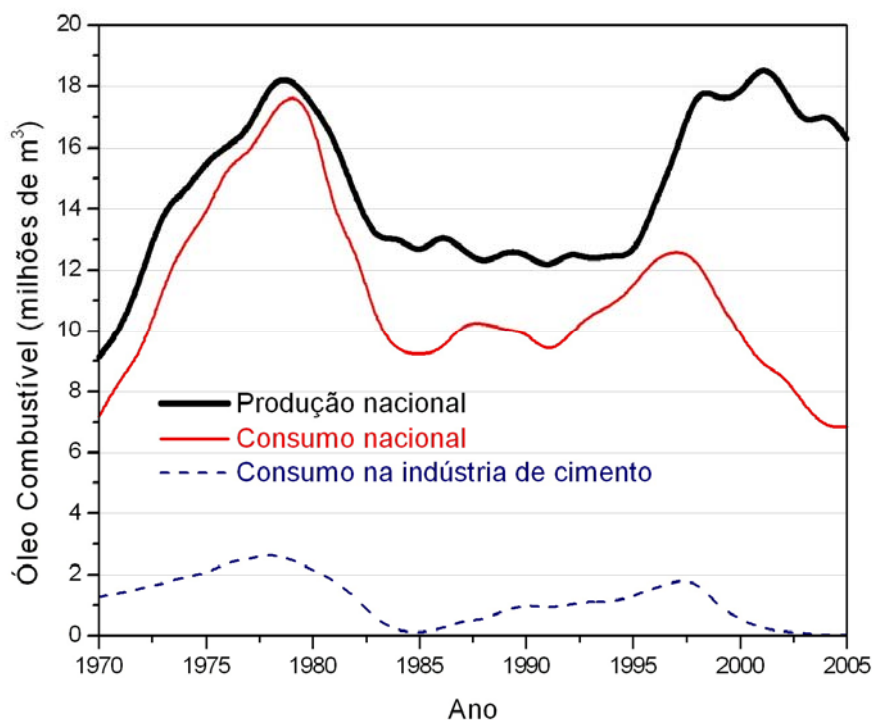


Figura 39 - Produção e consumo nacional de óleo combustível de 1970 a 2005. Fonte: adaptado de MME – Ministério de Minas e Energia (2007).

4.2.2 Carvão Mineral

O carvão mineral é tradicionalmente utilizado na indústria de cimento para substituição parcial ou total do óleo combustível. O carvão mineral, ou hulha é resultante da carbonização e fossilização de imensas florestas que existiram há milênios, durante a consolidação da crosta terrestre. Um resumo da classificação dos carvões por grau de carbonização, juntamente com o seu uso e porcentagem de reservas mundiais conforme o tipo de carvão está apresentado na Figura 40.

No Brasil as jazidas de carvão mineral estão localizadas principalmente no sul do país. No entanto, o carvão mineral nacional contém muitas impurezas e elevado teor de cinzas que prejudicam a sua qualidade. A Figura 41 apresenta as características típicas do carvão mineral produzidos em alguns países, como também as características do carvão mineral nacional.

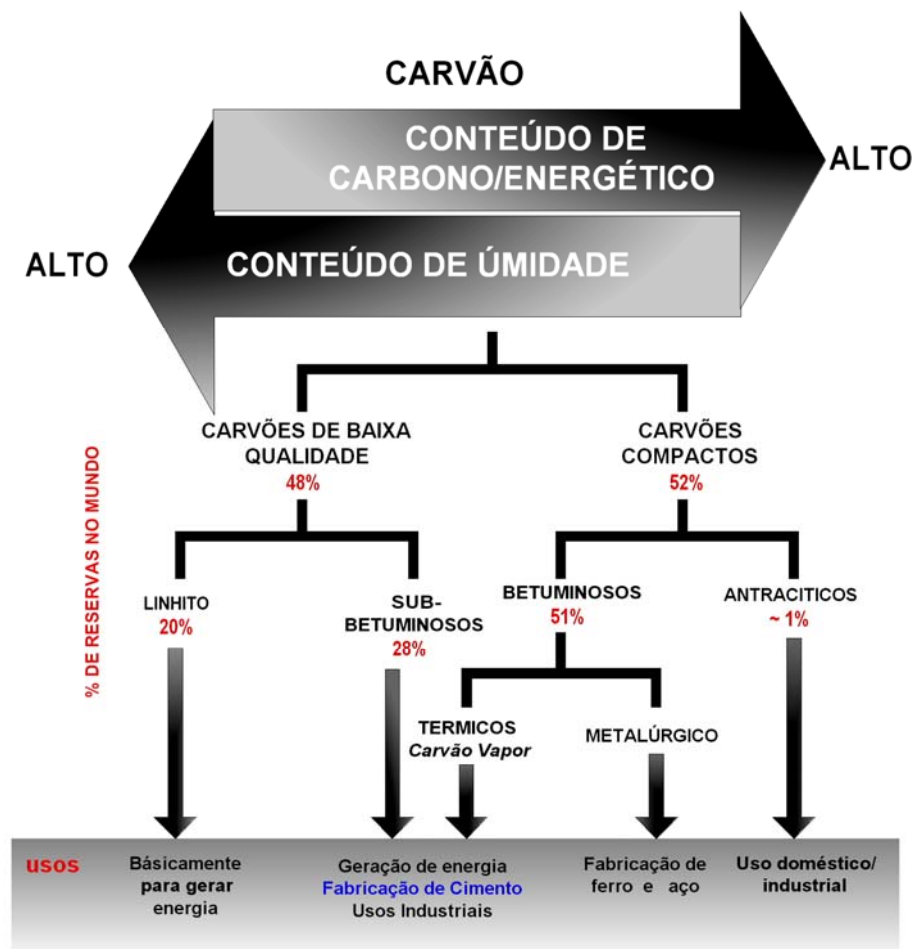


Figura 40: Classificação do carvão, com seu respectivo uso e reservas mundiais conforme o tipo de de carvão (fonte: World Coal Institute, 2004).

▪ *Mundo*

	Austrália	África do Sul	Colômbia	EUA (Ohio)
Poder Calorífico (kcal/kg)	5.370	6.760	7.000-8.000	6.378-7.728
Umidade (%)	6,9	4,3	2,0-7,0	nd
Voláteis (%)	24,8	35,3	34,0-39,0	38,1
Carbono (%)	44,3	50,3	nd	64,2-77,4
Cinzas (%)	24,0	10,1	1,0 - 6,0	7,5-19,8
Enxofre (%)	0,35	0,70	0,35 - 1,0	1,0-2,5

▪ *Brasil (carvão bruto)*

	PCS Kcal/kg	Carbono (%)	Cinzas (%)	Enxofre (%)
Paraná	4.850	30	44	7,0
Sta. Catarina	2.750	21-26	58-62	4,3-4,7
Candiota	3.200	23	52	1,6
Outros RS	3.000-4.500	23-30	40-55	0,5-2,5

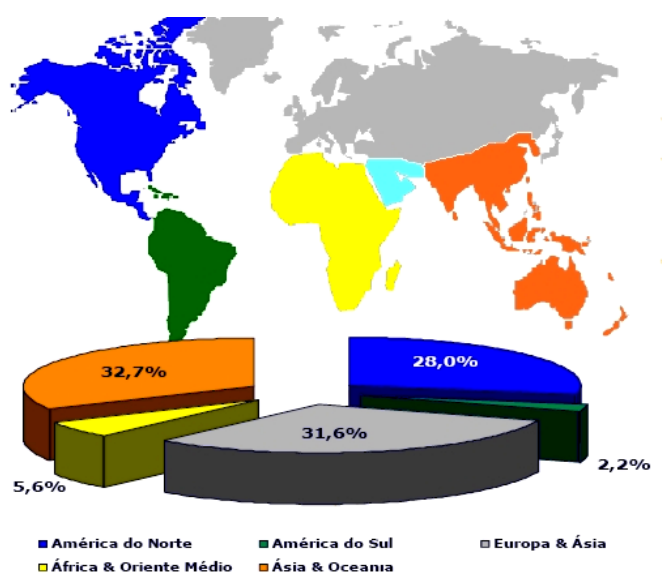
PCS: poder calorífico superior

Fontes: WCI, CPRM

Figura 41 – Principais características do carvão mineral.

Fonte: MME – Ministério de Minas e Energia (2007).

A Ásia e Oceania, Eurásia e América do Norte concentram mais de 90% das reservas mundiais de carvão mineral como pode ser observado na Figura 42.



Fonte: BP, 2005

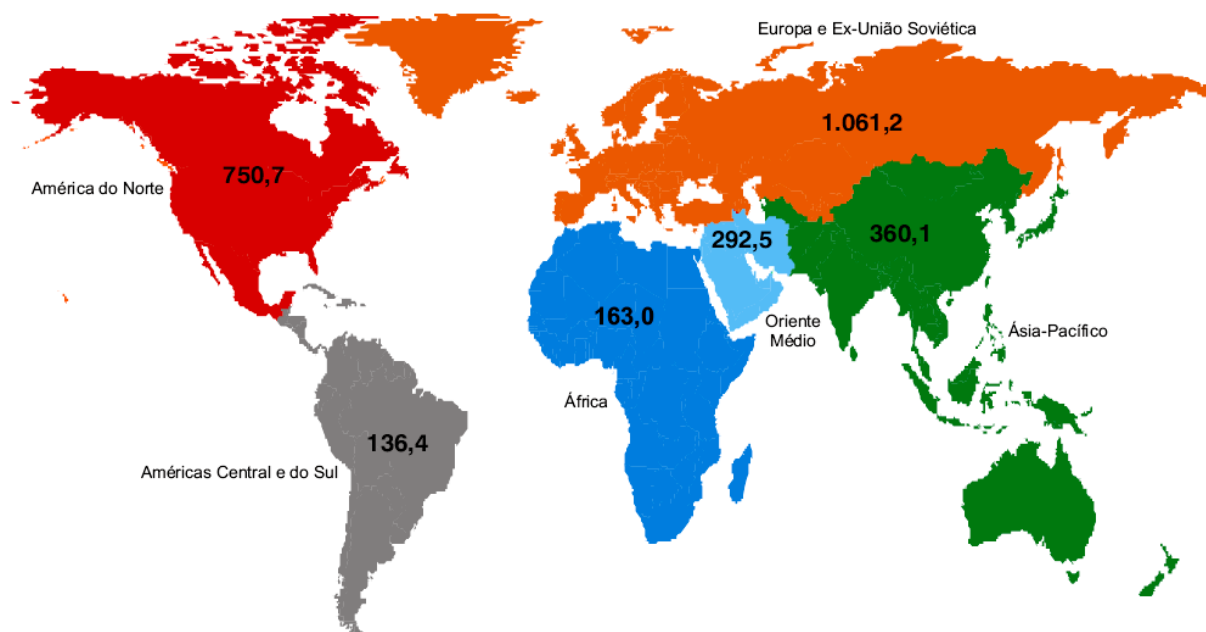
Figura 42 - Distribuição das reservas provadas de carvão mineral por região – 2004

Fonte: MME – Ministério de Minas e Energia (2007).

Em 2004 a produção nacional de carvão mineral (sub-betuminoso e linhito) atingiu 10,1 bilhões de toneladas correspondendo a 1,1% da produção mundial. O Brasil ocupou a décima posição no ranking dos 10 países que detinham 91% das reservas provadas de carvão mineral, sendo que 52% destas reservas são de carvão antracítico e betuminoso (MME, 2007).

4.2.3 Gás Natural

Dentre os combustíveis gasosos o gás natural é o mais freqüentemente empregado pela indústria de cimento, sendo que vários países tem o gás natural como a principal fonte de energia térmica para seus fornos rotativos. O gás natural é uma mistura de hidrocarbonetos leves, que, à temperatura ambiente e pressão atmosférica, permanece no estado gasoso. Na natureza, ele é encontrado acumulado em rochas porosas no subsolo, freqüentemente acompanhado por petróleo, constituindo um reservatório. Seus principais componentes são o metano, CH_4 e o etano C_2H_6 . Os hidrocarbonetos mais pesados como o propano (C_3H_8), butano (C_4H_{10}), pentano (C_5H_{12}) e hexano (C_6H_{14}), somente estão presentes em quantidades pequenas. Em alguns casos, o gás natural pode conter até 10% de gases inertes, tais como o dióxido de carbono (CO_2), nitrogênio (N_2) e gás hélio. O poder calorífico pode variar de 33.500 a 42.000 kJ/m^3 a 25° C e pressão de 1 atm (Culp, 1991). A produção de gás natural em várias regiões geográficas está apresentada na Figura 43 e a produção nacional na Figura 44.



Fontes: ANP/SDP; BP Amoco (Tabela 1.6).
Nota: Não inclui queima, perda e reinjeção.

Figura 43 - Produção de gás natural, segundo regiões geográficas (bilhões m^3) – 2005
Fonte: ANP – Agência Nacional do Petróleo (2007).

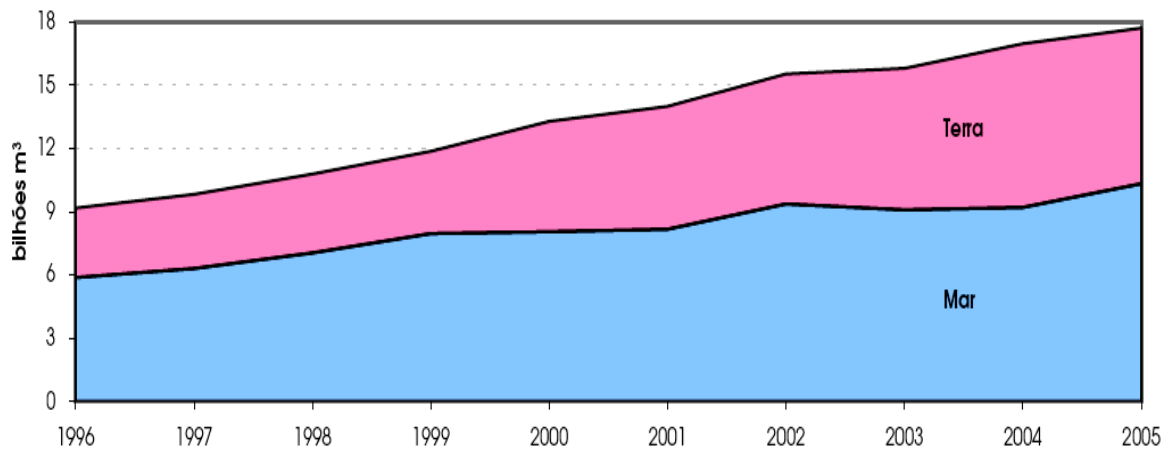


Figura 44 - Evolução da produção nacional de gás natural, por localização (terra e mar) 1996 - 2005. Fonte: ANP – Agência Nacional do Petróleo (2007).

4.2.4 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.

A produção mundial de coque de petróleo atingiu 81 Mt (milhões de tonelada) em 2001, 83 Mt em 2002 e ultrapassou 88 Mt em 2005. Os Estados Unidos da América são o maior produtor, respondendo por cerca de 66% da produção mundial. Cerca de 57% da produção americana vem da costa do Golfo do México (Texas e Louisiana). Nos Estados Unidos, cerca de 35 refinarias produzem coque de petróleo em quantidades apreciáveis (mais de 1000 t/dia) (Dynamics, 2004). A Figura 45 apresenta a produção mundial de coque de petróleo.

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 como único combustível ou em misturas com carvão mineral, carvão vegetal, gás natural, óleo combustível ou pneus.

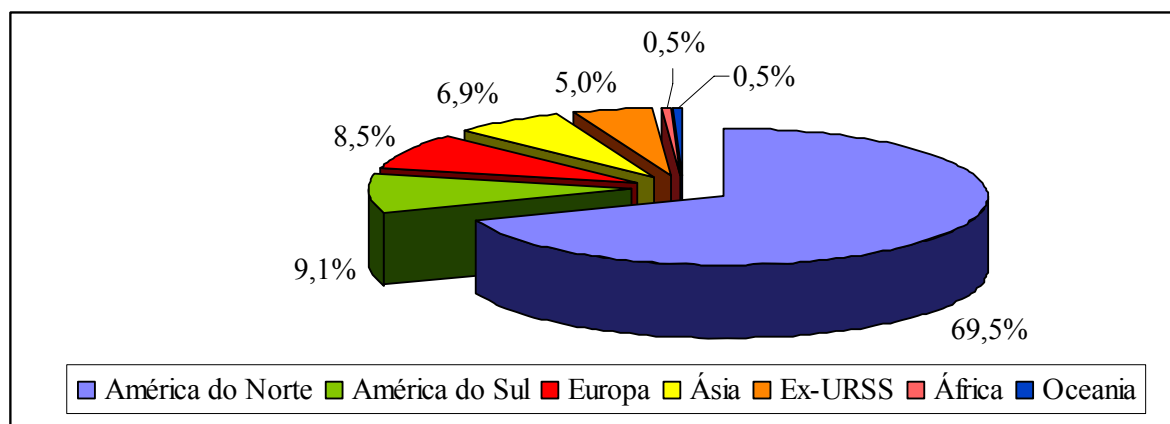


Figura 45 - Produção mundial de coque de petróleo por regiões (%).
Adaptado de Dynamics (2004).

Os pontos críticos que inicialmente dificultaram o uso do coque de petróleo, hoje superados, foram o baixo teor de voláteis, fato que obrigou o desenvolvimento de tecnologia de moagem específica e de maçaricos adequados, e o teor de enxofre, que exigiu o desenvolvimento de novas composições químicas para a farinha crua, que não provocassem formação de colagens nos fornos e que mantivessem as emissões atmosféricas dentro dos níveis estipulados por lei. A Figura 46 apresenta os dez maiores consumidores mundiais de coque de petróleo na indústria de cimento, e as composições típicas e o PCI de seis tipos de coque de petróleo estão apresentados na Tabela 12.

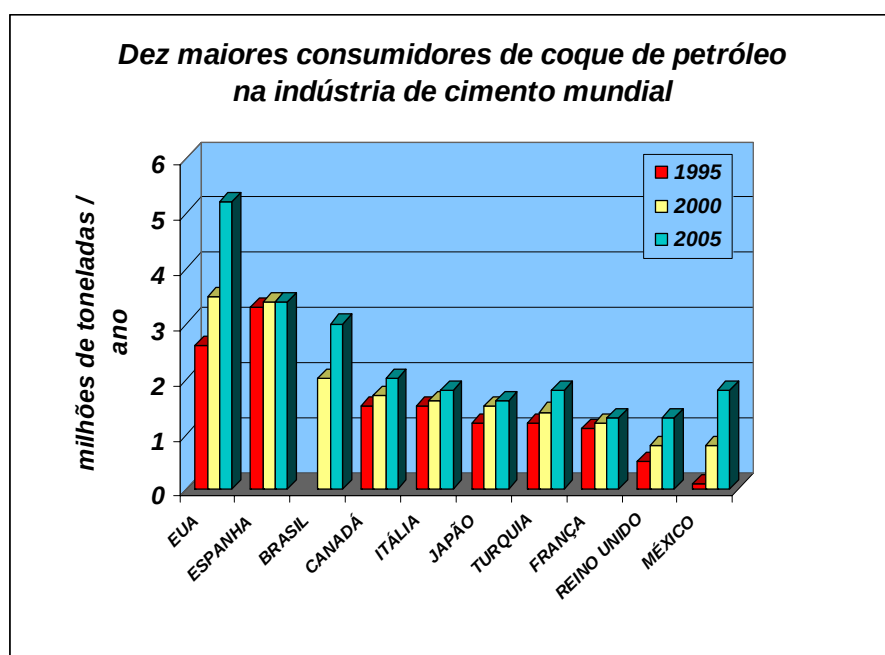


Figura 46 - Evolução do consumo de coque de petróleo na indústria de cimento em alguns países. Fonte: Pace Consultants, in: HolderBank (2001).

Tabela 12 - Composição típica e poder calorífico inferior de 6 amostras de coque de petróleo.

Elemento	Coque de Petróleo 1 (%) base seca	Coque de Petróleo 2 (%) base seca	Coque de Petróleo3 (%) base seca	Coque de Petróleo 4 (%) base seca	Coque de Petróleo 5 (%) base seca	Coque de Petróleo 6 (%) base seca
C	87.85	87.9	89.4	88.4	88.5	85.8
H	3.51	3.51	3.6	3.7	1.94	3.5
O	1.1	1.1	0	0	0	0
S	7.47	7.08	4.02	6.16	6.00	5.85
N	1.61	1.51	1.88	1.56	1.63	1.7
V	0.0507	0.0819	0.2570	0.1390	0.0899	0.1830
Co	0,00091	-	0.00019	0.00038	0.00061	0.00031
Mo	0,0007	-	0.00014	0.00173	0.00263	0.00166
Mn	0,00051	-	0.000005	0.00026	0.00171	0.00061
PCI (kJ/kg)	34450	34350	34500	34350	32500	33400

Adaptado de Commandré e Salvador (2005).

4.3 A UTILIZAÇÃO DE COMBUSTÍVEIS SECUNDÁRIOS E RESIDUAIS

A sustentabilidade do planeta é o maior desafio que se coloca atualmente a humanidade, face ao crescente uso de recursos não só por parte dos países mais ricos como também decorrente do desenvolvimento dos gigantes asiáticos. Portanto, é prioritário encontrar soluções de produção alternativas, que permitam criar hoje bens e serviços sem comprometer os recursos do futuro e minimizar os impactos ambientais globais dos vários segmentos da cadeia produtiva. A partir desta necessidade, os órgãos reguladores, influenciados também pela pressão social por uma melhor qualidade de vida, estão criando leis e regulamentos que exigem soluções para disposição final dos diferentes tipos de resíduos gerados. A diminuição da emissão dos gases de efeito-estufa prevista no Protocolo de Quioto, a complexa situação energética mundial e a necessidade de concretizar uma política integrada de gestão de resíduos implicam que, no Brasil, se tomem medidas concretas semelhantes às que já são aplicadas em outros países nestas matérias. Assim, a valorização de resíduos como combustível alternativo ou como matéria-prima secundária na indústria cimenteira é uma prática corrente no Brasil já há alguns anos, em vários estados, fundamentada na legislação

vigente que regulamenta esta atividade (pelo CONAMA a nível federal e pelos órgãos competentes na esfera estadual).

O uso de resíduos industriais como combustíveis secundários alternativos, tem sido um caminho viável para que as indústrias de cimento diminuam seus custos de produção e reduzam o consumo de combustíveis fósseis. Além disso, para as indústrias geradoras de resíduos é a solução esperada para a disposição exigida pela legislação ambiental. Atualmente o espectro de resíduos co-processados na indústria de cimento é variado somando-se a lista de combustíveis alternativos utilizados desde a década de oitenta, óleos usados, borra de refino de óleos lubrificantes, pneus inservíveis, raspas de pneus, resíduos de solventes, borras de pinturas, resíduos urbanos e lodos de tratamento etc. A Tabela 13 apresenta uma classificação dos combustíveis secundários e resíduos mais comumente usados na indústria de cimento.

Vários tipos de combustíveis secundários além de possuir poder calorífico, podem ter ainda em suas cinzas, fontes de matérias-primas. Nos últimos anos, com a crescente utilização de combustíveis menos nobres nos fornos rotativos e mesmo o co-processamento de resíduos perigosos, tem havido uma maior preocupação com os problemas operacionais e ambientais decorrentes de tal técnica. Isto tem levado os pesquisadores a se preocuparem com os componentes em menor quantidade presentes, tanto nos combustíveis tradicionais, quanto nos combustíveis residuais.

Os limites de emissões impostos pela legislação ambiental de vários países exigem um cuidadoso estudo dos efeitos decorrentes da utilização destes combustíveis. Ao mesmo tempo, problemas operacionais podem surgir, tais como: formação de colagens, deterioração de revestimento, instabilidade de operação do forno, etc. As cinzas oriundas da queima de combustíveis são normalmente incorporadas ao clínquer, devendo-se prever, no momento da moagem do cru, ou da pasta, o balanceamento da mistura, a fim de serem evitados problemas de qualidade. A Tabela 14 apresenta o poder calorífico de alguns combustíveis e materiais utilizados como combustíveis.

Tabela 13 - Combustíveis secundários e resíduos mais comumente usados.

COMBUSTÍVEIS SECUNDÁRIOS SÓLIDOS			COMBUSTÍVEIS SECUNDÁRIOS LÍQUIDOS	
Produtos sintéticos	Produtos naturais	Outros produtos	Baixa toxicidade fácil decomposição	Alta toxicidade difícil decomposição
papel e papelão	xisto oleoso	resíduo de tapeçaria	breu	hidrocarbonetos poliaromáticos
pó de grafite	resíduos de madeira	resíduos urbanos	lama ácida	bifenila policlorada
pasta de carvão	palha de arroz	resíduos de material fibroso	resíduos oleosos	comp. aromáticos
resíduo plástico	casca de coco	refugo de biogás	resíduos petroquímicos	comp. cíclicos contendo cloro
resíduo de borracha	semente de oliva	lama de esgoto	resíduos da indústria de tinta	
pneus inservíveis	casca de amendoim		resíduos químicos	
resíduo de bateria	resíduo de cana-de-açúcar		lama asfáltica	
Bentonita ativada			borra oleosa	

Fonte: Terry (1999).

Tabela 14 - Exemplos comparativos de poder calorífico aproximado de alguns combustíveis.

	PCS (kJ/kg)	PCI (kJ/kg)
Pneus inservíveis	33030	31505
Carvão Mineral	28970	27792
Combustíveis Derivados de Resíduos	25820	22592
Madeira	20700	19200
Resíduos Municipais	15120	13290

Fonte: Adaptado de Hansen (2003).

4.3.1 Pneus

A indústria de 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 N° 258 (CONAMA), de 26 de Agosto de 1999, estabelece a obrigatoriedade do recolhimento dos pneus inservíveis pelos fabricantes ou importadores os quais são obrigados a dar-lhes uma destinação final adequada. Por outro lado a Resolução N° 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 para as cimenteiras. A Figura 47 apresenta os tipos de destinação final de pneus inservíveis no Brasil no período 1999/2005.

Os pneus inservíveis, 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 rasps.

A Figura 48 apresenta o sistema de alimentação de pneus inteiros introduzidos no meio do forno, característicos dos fornos longos ainda utilizados por cimenteiras americanas, no Brasil a introdução de pneus é feita na maioria em sistemas de fornos dotados com preaquecedor/precalcinador como pode ser observado na Figura 49 . As características típicas e a composição química de pneus estão apresentadas na Tabela 15 .

Tabela 15 - Características Típicas e Composição Química de Pneus

Características Típicas		Composição Química	
Componente	%(em massa)	Componente	%(em massa)
Borracha	36	C	72,15 ⁽²⁾
Recheio (SiO ₂)	37	H	6,74 ⁽²⁾
ZnO	1,2	O	9,67 ⁽²⁾
Estabilizadores	3	N	0,36 ⁽²⁾
S	1,3	S	1,23 ⁽²⁾
Aço	18	ZnO	2
Restante	3,5	SiO ₂ + restante	5
		PCI (kJ/kg)	32580 ⁽²⁾

Fonte: Souza (2000) e ⁽²⁾ Amari *et al.* (1999).

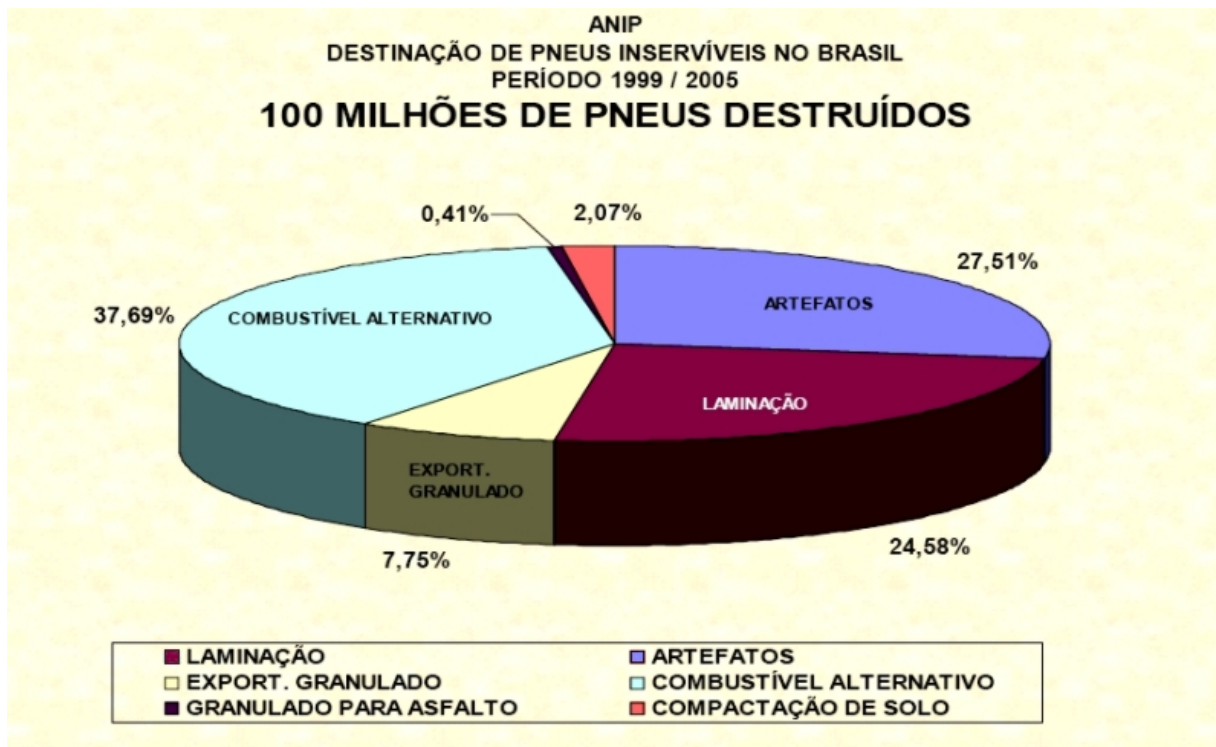


Figura 47 - Tipos de destinação final de pneus inservíveis no Brasil.
Fonte: ANIP - Associação Nacional da Indústria de Pneumáticos (2007).



Figura 48 - (A) Sistema de introdução de pneus no meio do forno (B) Instalação de válvula pêndulo no meio do forno. Fonte: ERAtech – TMI Systems (2007).

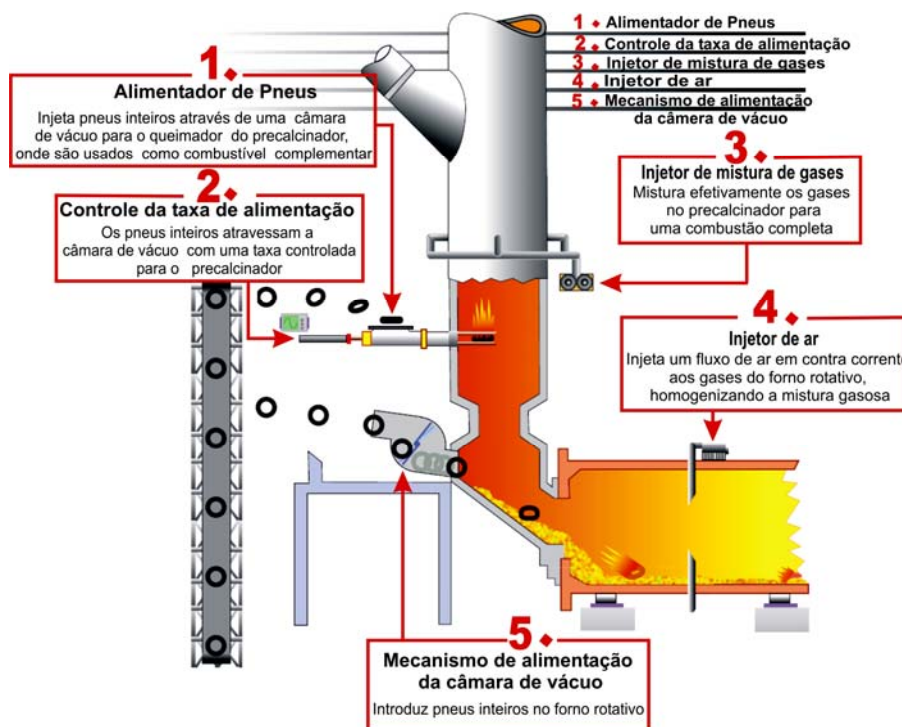


Figura 49 - Sistema de introdução de pneus inteiros em fornos com preaquecedor/precalcinador. Fonte: cadencerecycling.com (2006).

De acordo com Stoppel (2005) a estrutura da comporta de entrada do forno, assim como sua configuração funcional depende principalmente do tipo de combustível introduzido no forno. Os pneus inteiros requerem uma taxa de alimentação específica diferente da dos pneus picados ou moídos. Os intervalos de abertura das comportas são determinados em cada caso pelo tipo e forma do combustível alimentado e seu respectivo poder calorífico, sendo feito de acordo com o controle de processo do forno. Segundo Constans e Gossman (1997), a taxa de alimentação de pneus não afeta a qualidade do clínquer, entretanto a maneira que o pneu é alimentado no forno pode influenciar nas emissões de CO nos gases exaustos do forno. Uma taxa de alimentação uniforme de raspas ou retalhos de pneus permitirá ao operador aumentar, ou manter a concentração de oxigênio na saída do forno, controlando assim, a concentração de saída de CO no forno. Porém a inserção de pneus inteiros em intervalos de um a dois minutos geralmente produz picos nas concentrações de CO e/ou diminuição da concentração de oxigênio nos gases de exaustão do forno. Isto pode ser compensado por um aumento do intervalo de inserção dos pneus e/ou um aumento de 0,5 a 2% de O_2 livre na saída dos gases do forno.

O sistema de comportas é composto de três níveis conectados sucessivamente, podendo ser do tipo plano deslizante ou de tampa giratória (Figura 50), em cada caso, os níveis superior e médio são abertos em uma sequência alternada para assegurar que não ocorra perda

de calor ou entrada de ar no forno. O nível inferior serve como um mecanismo de segurança fechando a passagem entre o forno e alimentação de pneus no caso de avarias no sistema ou inspeções. O acionamento é feito por cilindros pneumáticos com contra peso de equilíbrio e controle de posição. O nível inferior possui um dispositivo de regulação manual em caso de parada de emergência. Os materiais metálicos utilizados na fabricação das comportas estão protegidos por outros materiais resistentes a altas temperaturas.

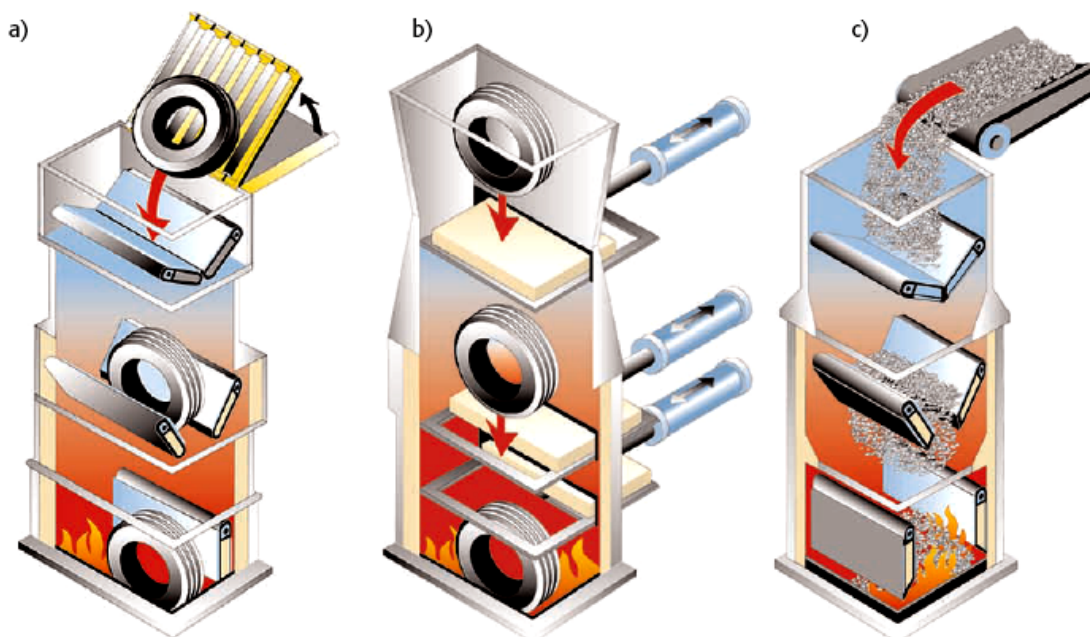


Figura 50 - Tipos de comportas de alimentação de combustíveis alternativos no forno (processo via seca): a) Comporta de tampa giratória para pneus inteiros, b) Comporta deslizante para pneus inteiros, c) Comporta de tampa giratória para pneus triturados.

Fonte: Stoppel (2005).

4.3.2 Resíduos de Solventes

As indústrias químicas produzem grandes quantidades de resíduos de solventes orgânicos, alguns destes solventes não podem ser recuperados. Estes resíduos são normalmente incinerados em incinerador de resíduos perigosos, ou usados como combustível secundário em fornos de produção de clínquer, em substituição aos combustíveis fósseis tradicionalmente usados no processo de queima, tais como o carvão mineral, óleo combustível.

Dependendo dos compostos químicos presentes nos resíduos de solventes utilizados, pode-se provocar um impacto ecológico positivo ou negativo com relação às emissões de poluentes resultantes de sua queima. Dentre as vantagens de se co-processar resíduos de solvente na indústria de cimento pode-se citar: o menor consumo de energia total do processo,

uma vez que não é necessário gastos com eletricidade para moagem do combustível sólido, melhor aproveitamento do calor gerado no processo, pois com o uso de resíduos de solventes não é necessário operações complementares como secagem e aquecimento do combustível tradicional, como no caso da utilização de carvão e o óleo combustível pesados. Seyler *et al* (2005). A composição elementar e o PCI para o resíduo de solvente co-processado em plantas de cimento da Suíça utilizado nos cálculos deste trabalho são apresentados na Tabela 16.

Tabela 16 - Composição típica de resíduo de solvente incinerado na planta Suíça da Holcim.

Elemento	Resíduo de Solvente (% em peso) (Etanol com traços de metais pesados)
C	52,2
H	13,0
O	3,48
Cu	0,01
Ni	0,01
Zn	0,04
PCI (kJ/kg)	26900

Fonte: Seyler *et al* (2005).

4.4 PROCESSO DE COMBUSTÃO NO FORNO ROTATIVO

O calor liberado pela queima dos combustíveis é oriundo do processo de oxidação do carbono e hidrogênio, processo este muito complexo de reações em cadeia. Mesmo uma aparente explosão instantânea não ocorre instantaneamente, mas nos seguintes estágios: mistura, ignição e reação química. A taxa de combustão é dependente da lentidão destes estágios. Na maioria dos sistemas de combustão industriais a mistura é lenta enquanto a ignição e a reação química são muito rápidas. Portanto, o fator limitante para a taxa de combustão é a mistura (Jenkis e Mather, 1997).

No caso de não ocorrer uma mistura perfeita ar/combustível nem todo carbono será oxidado e transformado em dióxido de carbono, uma parte permanecerá como monóxido de carbono. O principal efeito da produção de monóxido de carbono é a redução do calor oriundo do combustível, porque esta reação gera menos calor que a oxidação a dióxido de carbono. Portanto, quando se produz monóxido de carbono como resultado de uma má mistura, ocorre uma redução na eficiência da combustão e consequentemente um aumento no consumo de combustível.

Os combustíveis utilizados pela indústria de cimento devem apresentar características específicas de chama e de constituintes que não afetem a qualidade do clínquer e, conseqüentemente, do cimento. De acordo com Zink (2001) a escolha do combustível tem uma influência importante na transferência de calor da chama. Geralmente os combustíveis sólidos e líquidos como o carvão mineral e óleo combustível produzem chamas muito brilhantes devido à presença de partículas de fuligem que atuam como corpo negro absorvendo o calor radiado. Comportamento inverso é observado na queima de combustíveis gasosos como o gás natural que produz uma chama não tão brilhante, justamente pela ausência de fuligem no seu processo de queima.

A forma da chama e as características das reações de clinquerização variam dependendo do combustível e afetam os perfis de temperatura e as concentrações dos gases no interior do forno rotativo (Locher, 2005b). Algumas características operacionais e de formação das chamas, deverão ser analisadas, visto que a forma e o comportamento destas são muitas vezes, considerados como responsáveis por problemas operacionais dos fornos. Os fatores que influenciam as características da chama são (Silva, 1991):

Fatores de projeto: o diâmetro do bico de ar primário; o tamanho do orifício de saída do queimador de combustível; diâmetro do forno; o projeto do queimador e o poder calorífico do combustível.

Fatores de operação: a proporção de combustível queimado; a temperatura do combustível; a temperatura do ar primário e do ar secundário; a vazão do ar primário e secundário; posição do queimador; densidade da corrente de ar primário e densidade dos gases de combustão. Boas condições de operação no forno ocorrem quando o gás de exaustão deste contiver entre 0,5 e 4,0% de oxigênio livre.

De acordo com Peray e Waddel (1972) estudos termodinâmicos em fornos rotativos indicam que para cada 1% de oxigênio livre presente nos gases de exaustão do forno, há uma perda de 0,44 toneladas de combustível para cada 100 toneladas de combustível queimado, equivalente a uma perda de 0,4% do calor introduzido no forno por esse combustível.

Para a obtenção de uma perfeita combustão no forno, é necessária a manutenção de uma chama curta, para que haja estabilidade na formação de crostas e incrustações de materiais junto ao revestimento de refratários, principalmente na entrada da zona de sinterização. Neste tipo de chama, havendo uma mistura rápida e intensa do ar de combustão com o combustível, garante-se uma combustão completa e uma boa economia no consumo de combustível, conforme Hoderbank (1984).

Capítulo 5

FORMAÇÃO E CONTROLE DE ÓXIDOS DE NITROGÊNIO EM FORNOS DE PRODUÇÃO DE CLÍNQUER

5.1 INTRODUÇÃO

A indústria cimenteira apresenta um elevado potencial poluidor e suas atividades provem de várias alterações ambientais tais como: destruição do relevo, modificações locais nos ciclos das águas, emissão de poluentes, disseminação de contaminantes pelo uso de resíduos industriais como combustível. Em todas as etapas do processo, desde a moagem e a homogeneização de matérias-primas, até o ensacamento e a expedição do cimento, há fontes de poluição tais como: material particulado, óxidos de nitrogênio e de enxofre, compostos de metais pesados e substâncias orgânicas diversas (U.S.EPA 1998).

Os níveis e as características das emissões dos poluentes dependem das condições operacionais do processo industrial, das condições de combustão (parâmetros aerodinâmicos da chama, turbulência, distribuição das zonas de recirculação e ritmo de queima), da composição química e mineralógica das matérias-primas e das características do combustível (composição, propriedades físicas, taxa de pirólise, etc). A forma de injeção do combustível e

velocidades adequadas de injeção de ar permitem que sejam controlados, os parâmetros de chama, as sucessivas reações que ocorrem e os perfis de temperatura e de concentrações no forno (Greco, 1999).

5.2 FORMAÇÃO DE NO_x

A indústria cimenteira pode apresentar altas taxas de emissões de NO_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 (U. S. EPA, 2000). As altas temperaturas necessárias ao processo de produção do clínquer, favorecem a formação de NO_x.

Como já mencionado, O NO térmico e o NO do combustível são os mecanismos de formação de NO_x mais relevantes nos fornos da indústria de fabricação de cimento. 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 (Hill e Smoot, 2000).

Os combustíveis utilizados no processo de queima e a matéria-prima usada na produção do cimento podem conter quantidades significativas de nitrogênio, dando uma contribuição adicional a formação de NO_x (NO do combustível e NO da matéria-prima). Usando o carvão mineral como combustível primário com PCI de 27912 kJ/kg, para suprir uma demanda energética média de aproximadamente 5592 kJ/kg de clínquer, serão necessários 200 kg de carvão mineral para a produção de uma tonelada de clínquer. Considerando na composição química do carvão mineral um teor de nitrogênio de 1% em peso, e com uma conversão de 10% do nitrogênio contido no carvão a NO_x, forma-se 0,7 kg de NO_x (expresso como NO₂) por tonelada de clínquer (U.S. EPA, 1994). Entretanto, cabe mencionar que estes valores são referentes aos fornos longos operando com processos via seca e via úmida, ainda muito utilizados na época, pela indústria de cimento americana. Atualmente este parque industrial já obsoleto vem sendo gradativamente modernizado com novas instalações operando com fornos mais curtos com processo via seca, utilizando sistema de fornos dotados de preaquecedor/precalcinador que são mais eficientes energeticamente poluindo menos que os fornos longos seus antecessores.

Na maioria dos casos o calcário é a principal matéria-prima, constituído de mineral sedimentar que contém pequenas frações de nitrogênio contido em sua estrutura, possivelmente de origem orgânica. Estudos indicam que a concentração de nitrogênio na alimentação pode variar numa concentração de 20 a 1000 ppm, 100 ppm de nitrogênio contidos na alimentação de um forno, equivale à formação de aproximadamente 454 gramas de NO_x /tonelada de clínquer (para 100% de conversão) (U.S. EPA, 2000). O mecanismo de formação do NO_x no forno para a produção de clínquer na indústria do cimento está apresentado na Figura 51.

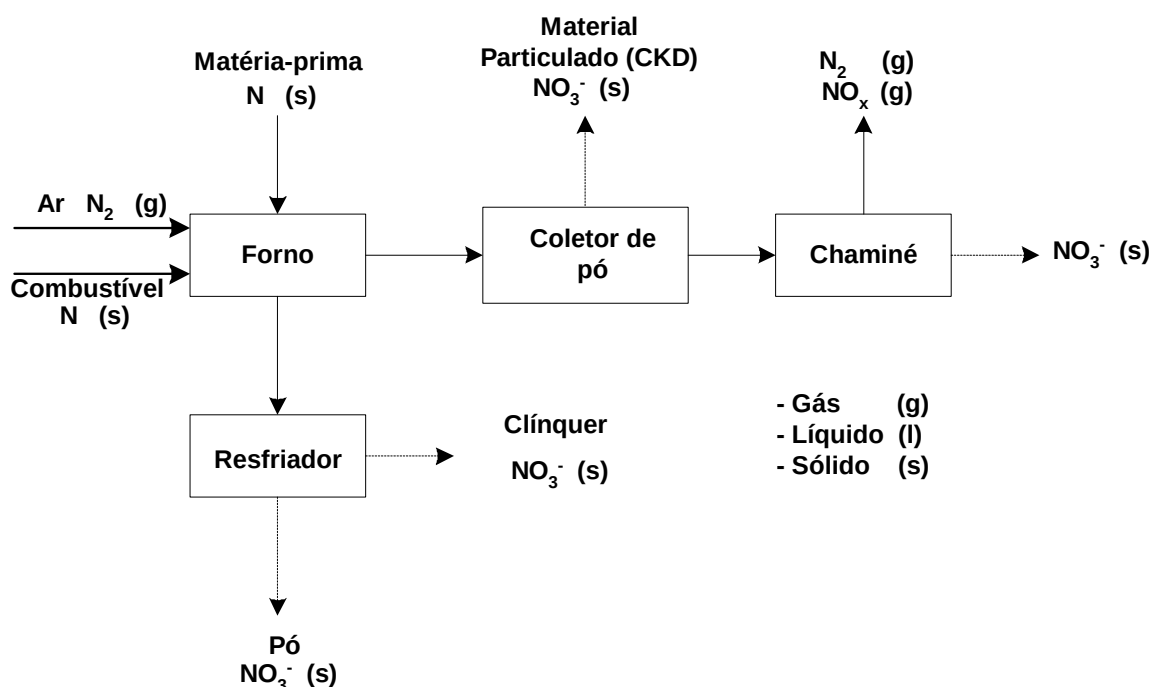


Figura 51 - Mecanismo de formação do NO_x (Greer, 1989).

5.2.1 Forno com Preaquecedores em Suspensão com Queima no Duto de Ascensão.

Nos fornos rotativos dotados com sistemas de preaquecedores em suspensão (SP) até 25% do calor necessário ao processo pode vir da queima de combustíveis introduzidos no duto de ascensão, 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 trituradas são queimadas no duto de ascensão 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 Figura 52.

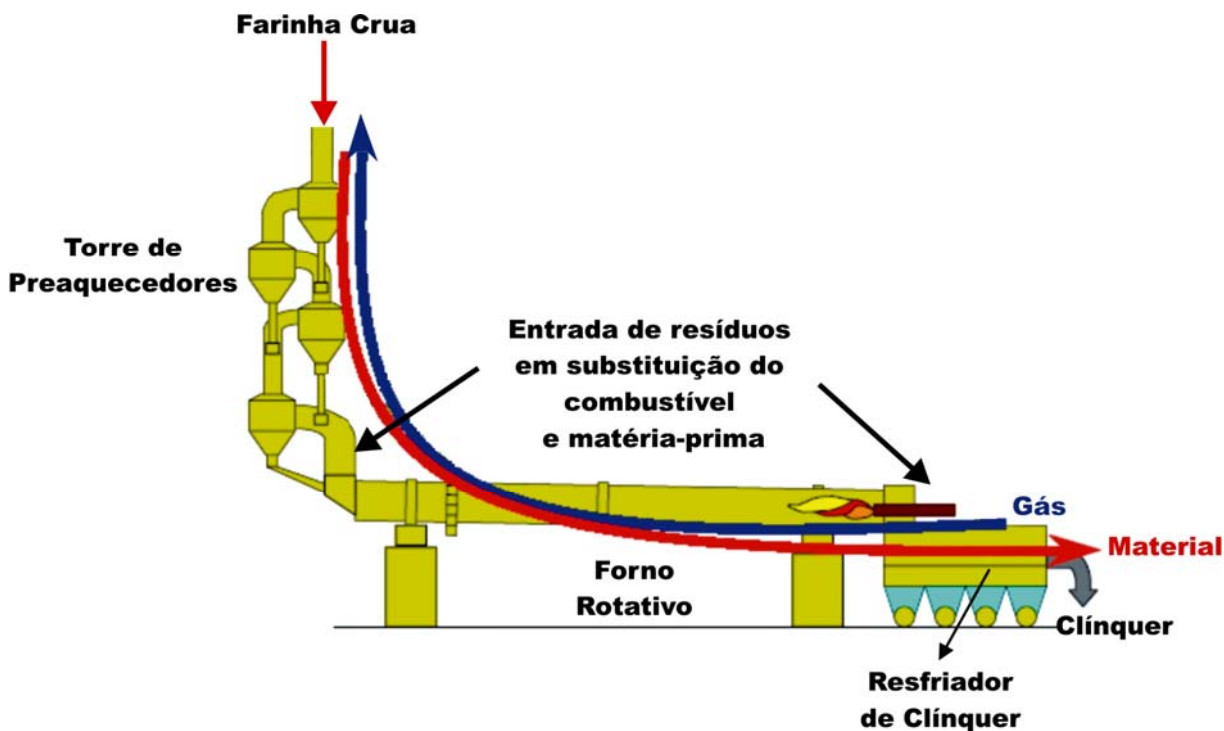
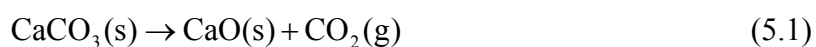


Figura 52 - Esquema de uma instalação de um forno rotativo com preaquecedor de 4 estágios. Adaptado de Limprasert (2003).

5.2.2 - Fornos com precalcinador - queima secundária

O precalcinador usa cerca de 60% da demanda total de combustível necessário para produção de clínquer, em um sistema de queima secundária. Desta forma, a necessidade de queima no queimador primário (ou maçarico principal) do forno rotativo fica reduzida para cerca de 40%. A queima do combustível na zona de queima secundária fornece o calor necessário para a calcinação endotérmica do carbonato de cálcio (CaCO_3) dado pela Equação (5.1).



O cru já calcinado é levado pelo fluxo de gás ao último ciclone onde é descarregado. Conforme a U.S. EPA (2000), em um forno com precalcinador com duto de ar terciário,

consome-se cerca de 50-60% 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 precalcinador, combinada com a alta temperatura do ar secundário. A análise mais detalhada da tecnologia utilizada no precalcinador será discutida mais adiante nas tecnologias de controle de NO_x . Um esquema de forno rotativo dotado de preaquecedor de 4 estágios com precalcinador é apresentado na Figura 53.

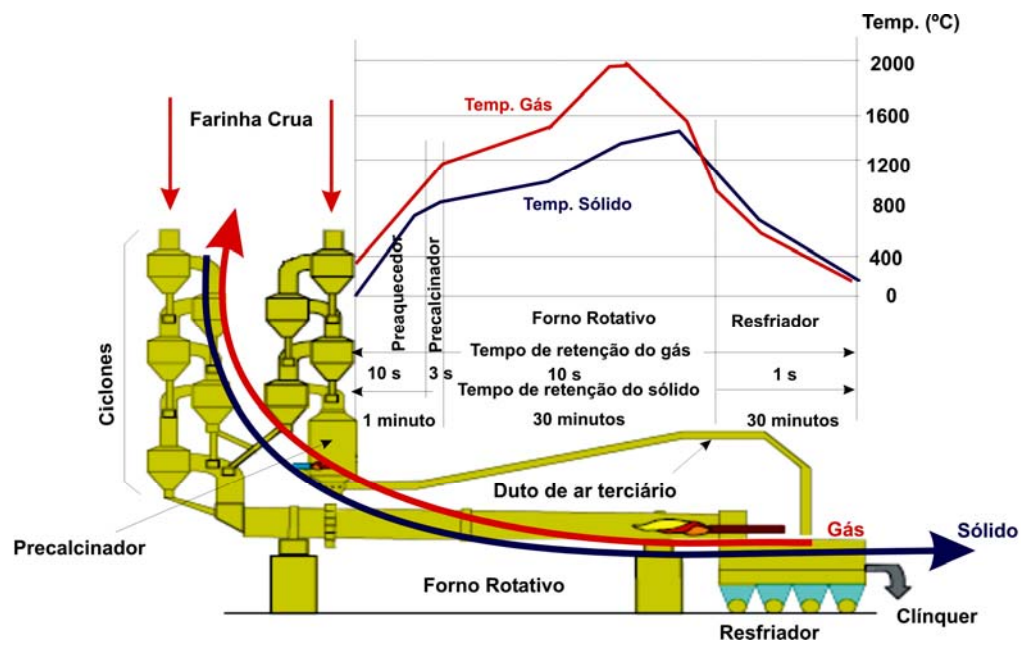


Figura 53 - Esquema de uma instalação de um forno rotativo com preaquecedor de 4 estágios e precalcinador apresentando o perfil de temperatura do material sólido e do gás com seus respectivos tempo de retenção dentro do sistema. Adaptado de Limprasert (2003).

A Figura 54 apresenta os resultados das emissões de NO_x expressos como $\text{g NO}_2/\text{kg}$ clínquer em um sistema de forno dotado de precalcinador com ar terciário, utilizando uma mistura de combustíveis no processo de queima, dentre eles: carvão mineral, coque de petróleo, pneus e outros combustíveis alternativos.

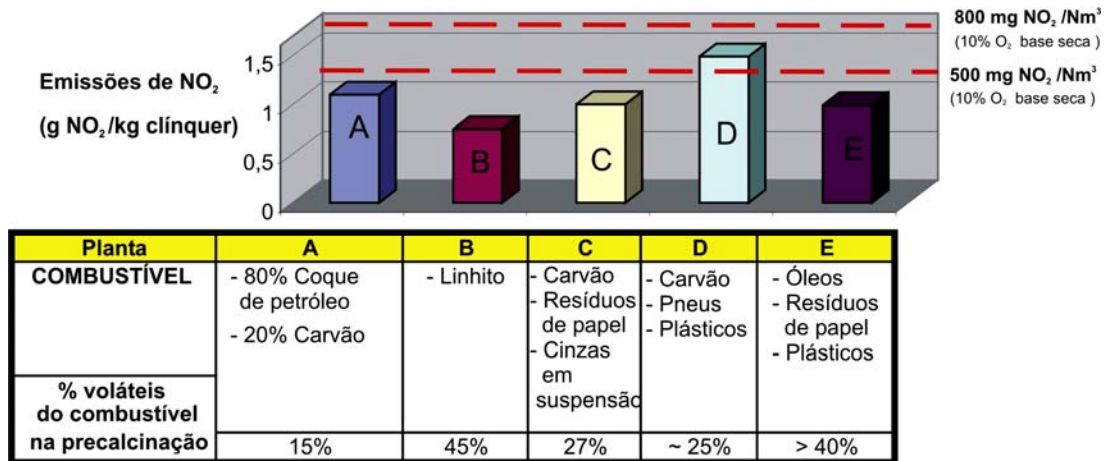


Figura 54 - Emissões de NO_x em função do tipo de combustível utilizado no processo de queima em forno precalcinador com duto de ar terciário (Michaelsen, 2000).

Um combustível de alta reatividade reage ao começar a combustão tão rapidamente que, apesar de ter excesso de O₂ suficiente para realizar a combustão, gera 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.

5.3 TECNOLOGIA DE CONTROLE DE EMISSÃO DE NO_x

O controle dos óxidos de nitrogênio (NO_x) na indústria do cimento é agrupado em três categorias:

Modificação do processo (com ênfase na produtividade e eficiência energética do processo);

Controle da combustão (redução da formação de NO_x);

Controle através da remoção de NO_x (remoção do NO_x formado no processo de combustão).

5.3.1 Modificação do Controle de Processo

A modificação do processo na indústria de cimento geralmente reduz o consumo de energia, melhora a qualidade do clínquer e aumenta a vida útil dos equipamentos, melhora a eficiência do combustível, reduz custos operacionais e aumenta a capacidade e estabilidade

operacional do forno através da estabilização dos parâmetros de processo. Dentre os muitos elementos que podem ser modificados no processo estão:

- Instrução e treinamento dos operadores do forno, homogeneização do material cru, medidas de dosagem do combustível uniformes, melhorando as operações de resfriamento e aquisição de novos equipamentos. A formação de NO_x está diretamente relacionada com quantidade de energia consumida na fabricação do cimento, assim uma forma de se reduzir as emissões de NO_x é melhorar a produtividade e a eficiência do combustível. Outros fatores que também contribuem para o aumento das emissões de NO_x são a relação ar/combustível e a temperatura da queima, temperatura do ar na entrada do combustor, aumento do tempo de residência dos gases na zona da chama. Portanto controlando a temperatura da zona de combustão a um valor mínimo necessário, pode ser uma outra possibilidade de se reduzir as emissões de NO_x e também reduzir a energia consumida no processo.

- Experimentos em forno da indústria de cimento mostraram que reduzindo o nível do excesso de ar de 10 para 5% (por exemplo, reduzindo a concentração de oxigênio nos gases de exaustão de 2 para 1%) a redução das emissões de NO_x pode chegar a 15% (U.S. EPA, 2000). A redução do excesso de ar também proporciona um aumento de produtividade por unidade de energia consumida, resultando em uma redução indireta das emissões de NO_x por unidade de clínquer produzido. Com os modernos sistemas de monitoramento de emissão contínua e de controle feedback (o controle é feito com base na comparação entre o resultado obtido e o desejado), o excesso de ar pode ser precisamente controlado a fim de manter uma ótima condição de combustão além das baixas emissões de NO_x .

- Uma outra modificação de processo que apresenta resultados positivos na indústria de cimento é o processo CemStar (U.S. EPA, 2000), que pode reduzir até 30% as emissões de NO_x em qualquer tipo de forno pela adição de pequenas quantidades de escória de alto-forno ao material cru alimentado no forno. Muitas das reações químicas necessárias para converter a escória de alto-forno no clínquer já ocorreram no alto-forno das siderúrgicas, reduzindo assim a quantidade de combustível necessário para a formação do clínquer no forno rotativo. Entre as vantagens deste processo pode-se citar (U.S. EPA, 2000):

Diminuição da necessidade de calcinação do calcário por unidade de produto;

Melhoria da eficiência térmica do processo;

Contribuição para redução das emissões do NO térmico e CO₂;
Redução ou eliminação da necessidade de fontes minerais (xisto ou argila);
Aumento de 15% na produção de clínquer.

5.3.2 Modificação da combustão

A modificação da combustão é uma forma eficiente para reduzir a formação do NO_x, geralmente aplicável a todos os tipos de fornos. Isto é conseguido modificando-se o nível de concentração de oxigênio e a forma com que o combustível é fornecido a combustão. De acordo com Duckett (2002) um estudo experimental mostrou redução na emissão de NO_x mantendo o excesso de oxigênio abaixo de 2 a 3% em base seca no fluxo gasoso.

A redução da emissão de NO_x pela diminuição do excesso de ar varia significativamente dependendo das condições do combustível e do queimador. A redução na emissão do NO_x é devida a baixa concentração de oxigênio na chama, onde a formação de NO_x é elevada. O efeito da baixa concentração de oxigênio é parcialmente compensada pelo aumento do NO térmico devido a alta temperatura (Duckett, 2002).

5.3.2.1 Combustão estagiada ou em etapa (ar)

A combustão estagiada é realizada usando só uma parte do ar de combustão (ar primário) para injeção de combustível na zona de chama, com o ar secundário remanescente injetado na zona mais fria. A combustão do combustível ocorre em duas regiões distintas. Na primeira região, a combustão é conduzida na zona de chama com baixa concentração de oxigênio na região rica em combustível, onde as altas temperaturas atingidas favorecem as reações de clinquerização. Apesar das altas temperaturas nesta região a formação do NO térmico e do NO do combustível é minimizada pela baixa concentração de oxigênio. Na segunda região, pobre em combustível, o ar (secundário) é adicionado para completar o processo de combustão. Entretanto, a temperatura nesta segunda região é muito menor que na primeira região devido a mistura com o ar secundário frio, assim a formação de NO_x é minimizada apesar do excesso de oxigênio disponível.

A Figura 55 apresenta uma comparação entre a formação de NO_x e emissões de CO no precalcinador operando com e sem combustão escalonada (estagiada) de ar. Para esta comparação foi utilizada como parâmetro a proporção de ar que é definida como a razão entre o ar disponível para combustão e a quantidade mínima de ar necessária para a combustão total do combustível (ar estequiométrico). Normalmente a quantidade de ar disponível é calculada a partir do excesso de ar fornecido ao processo. Embora, a forma mais precisa de avaliar a quantidade de ar real é medir a quantidade de ar disponível na zona de redução do precalcinador.

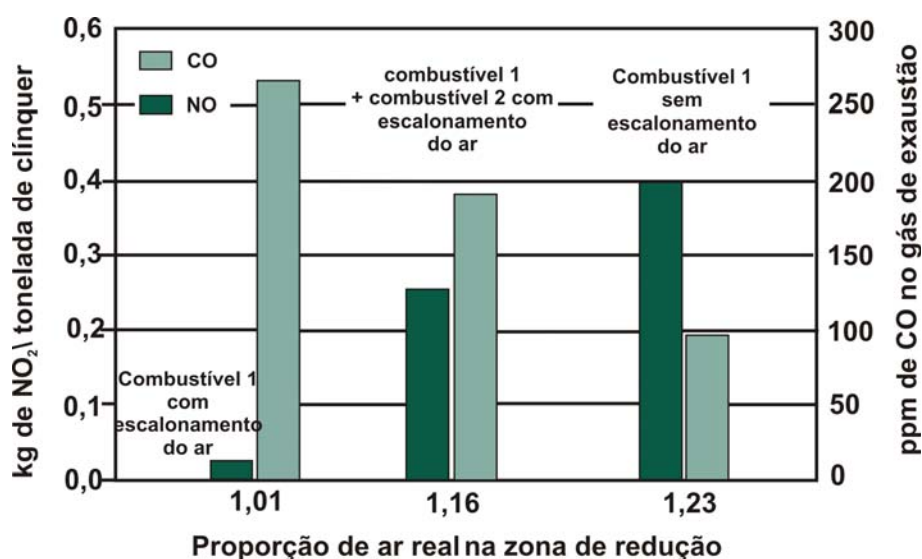


Figura 55 – Formação de NO no precalcinador e emissão de CO em função da proporção real de ar na zona de redução. Fonte: Adaptado Hoenig *et al* (2004).

Analisando a Figura 55 pode se observar que a queima de um combustível genérico tipo 1 sem a utilização da técnica do escalonamento do ar, com valor de 1,23 de proporção de ar real, a formação de NO_x (expresso como NO_2) no precalcinador é de 0,4 kg NO_2 /ton.de clínquer emitindo cerca de 100 ppm de CO. Aplicando a técnica do escalonamento do ar a proporção do ar pode diminuir até o valor de 1,01 ocasionando uma redução significativa na formação de NO. De acordo com Hoenig *et. al* (2004), quando no processo de queima é utilizada uma mistura de combustíveis (constituída de 70% do combustível 1 e 30% do combustível 2), sendo que o combustível 2 apresenta um maior tamanho de partículas e um menor conteúdo de nitrogênio ($\text{NO}_{\text{combustível}}$) em relação ao combustível 1, observa-se um aumento na proporção de ar de 1,01 até 1,16. Isto ocorre devido ao fato de que os combustíveis com maiores tamanhos de partículas são pouco reativos e a sua queima ocorre muito mais lentamente. Ainda segundo Hoenig *et. al* (2004) quando o combustível é arrastado

pela corrente gasosa passando a uma região superior do precalcinador, a parte inferior se torna mais rica em oxigênio. Por esta razão o combustível 2 forma mais NO (pouco acima de 0,25 kg NO₂/ton.de clínquer), apesar de apresentar um conteúdo de nitrogênio mais baixo do que o combustível 1.

Existe uma relação clara entre a quantidade de NO formado no precalcinador e a proporção de ar real, ou seja, quanto mais baixa a proporção de ar menor será a formação de NO. Uma proporção de ar estequiométrico adequado para a zona de redução no precalcinador está entre o valor de 0,7 ou menor (Hoenig *et. al*, 2004).

De acordo com a U.S. EPA (2000) as reduções das emissões de NO_x obtidas pelo método da combustão estagiada são observadas nas indústrias de cimento que possuem fornos de queima indireta (fornos dotados de preaquecedor e preaquecedor/precalcinador). Os sistemas de queima indireta propiciam um aumento da eficiência energética do processo, permitindo o uso de uma maior proporção de ar secundário quente proveniente do resfriador de clínquer na região de combustão secundária.

Recirculação dos gases

O método consiste em injetar uma parte dos gases de combustão na zona primária de combustão. Este método reduz a concentração de oxigênio na zona da combustão primária e a temperatura máxima da chama pela combustão dos elementos inertes contidos no gás recirculado reduzindo assim a emissão de NO_x. O método pode não ser viável na redução de NO_x nos fornos da indústria de cimento devido a redução da temperatura da chama e condições da zona de queima não compatíveis com a produção do clínquer. Entretanto, quando este método é usado em conjunto com os queimadores de baixa emissão de NO_x (LNB) reduzem as emissões de NO_x nos fornos de cimento de 15 a 38%, dependendo da proporção do fluxo de gás recirculado (U.S. EPA, 2000).

Queimadores com baixa emissão de NO_x (LNB)

O queimador ou maçarico é o equipamento que processa a queima do combustível em uma fornalha ou num sistema de forno no caso da indústria cimenteira, seja este combustível gás, líquido ou sólido. O combustível (líquido) é atomizado ou pulverizado (sólido) sob alta

pressão no bico do queimador e injetado axial e radialmente junto com o ar primário a altas velocidades no interior do forno, entrando em combustão. A função do ar primário é resfriar o duto da chama e iniciar e estabilizar a ignição do combustível, além de controlar as características da chama.

A principal função de um queimador é promover uma mistura eficiente entre o ar e o combustível, de tal maneira que a chama seja estável e bem conformada. O queimador, além de misturar bem, dosar o combustível e o ar em proporções que estejam dentro dos limites de flamabilidade para ignição e para uma queima estável, deve também, estabelecer as principais características aerodinâmicas através do direcionamento e estruturação do jato de chama, garantindo que não haja fenômenos como, retorno de chama (chama dentro do queimador) e nem seu descolamento (formação da chama a uma distância grande do queimador). Outros fatores relevantes são: boa razão de redução de queima (turn-down) que é uma medida da flexibilidade de variação de cargas do queimador, definindo-se como a razão entre a liberação máxima e mínima de calor, facilidade de operação, nível de ruído, emissão de NO_x e SO_x , emissão de particulados e baixa necessidade de manutenção (Garcia, 2002).

Dependendo do tipo de combustível a ser utilizado no processo de combustão a geometria do queimador terá papel fundamental nas características apresentadas no escoamento dos gases de combustão, assim como pelo controle do formato e temperatura de chama. Atualmente com o desenvolvimento da tecnologia dos queimadores é possível a utilização de vários tipos de combustíveis, com boa ignição e estabilidade no acendimento com baixos níveis de emissão de NO_x , em função do maior controle da temperatura na zona de queima e da manutenção dos jatos de ar em torno da chama em baixa temperatura.

A tecnologia utilizada nos queimadores de baixa emissão de NO_x (LNB), fundamenta-se na diminuição da concentração de oxigênio na seção inicial da chama, onde ocorre a ignição e combustão dos voláteis. Nestes queimadores a sequência de uma região rica em combustível e uma pobre é obtida por meios aerodinâmicos, diferentemente da combustão estagiada, onde se utiliza a injeção de combustível e de ar por locais diferentes do forno. Os LNB reduzem as emissões de NO_x na zona de queima do forno em até 30% (U.S. EPA, 2000). A Figura 56 apresenta um esquema de um queimador de baixa emissão de NO_x , a principal característica destes queimadores é sua operação com níveis de excessos de ar extremamente baixos: 2% queimando gás natural, e até 10 a 15% quando operando com resíduo asfáltico (Garcia, 2002).

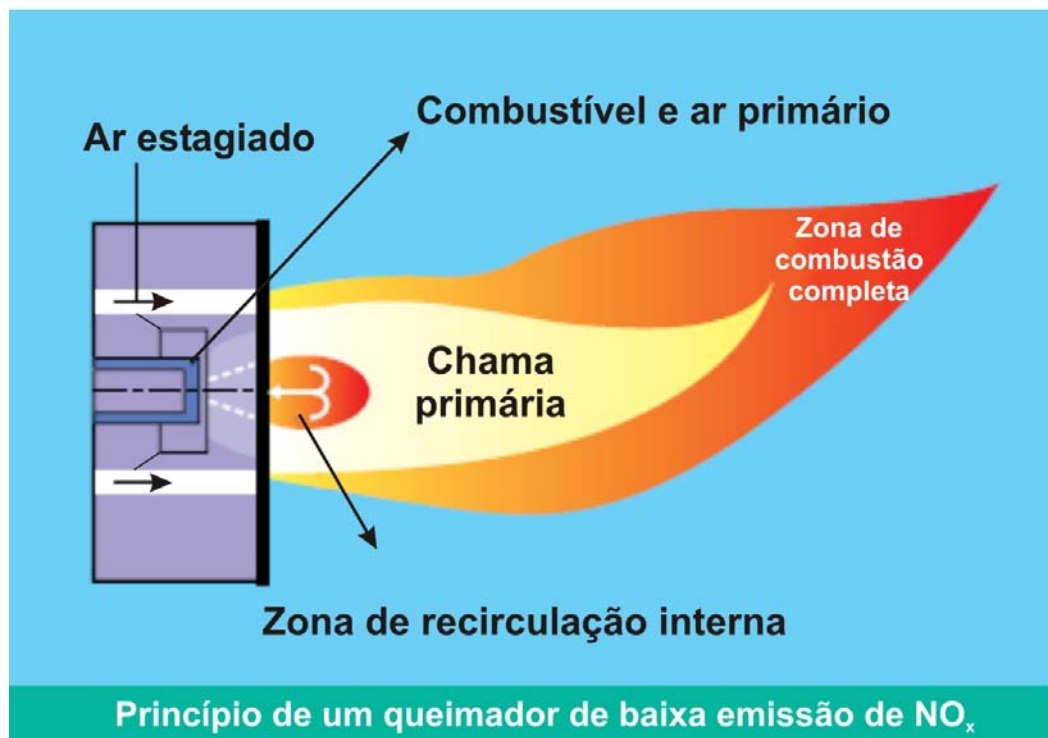


Figura 56 - Esquema de um queimador de baixa emissão de NO_x .

Fonte: DTI - Department of Trade and Industry (2007).

A Figura 57 apresenta modelos de queimadores de baixa emissão de NO_x utilizados nas indústrias cimenteiras. A Figura 58 apresenta um diagrama esquemático de um forno rotativo utilizando um queimador Duoflex® do fabricante FLSmidth e um queimador tradicional, juntamente com o perfil de temperatura no casco externo do forno com a utilização destes dois tipos de queimadores. Pode ser observada nesta figura a chama mais estreita e curta percorrendo o eixo axial do forno produzido pelo queimador Duoflex®, característico para um bom processo de queima. Em contrapartida o queimador tradicional apresenta uma chama longa e difusa acarretando problemas de instabilidade na operação do forno e também elevando a temperatura do casco externo.

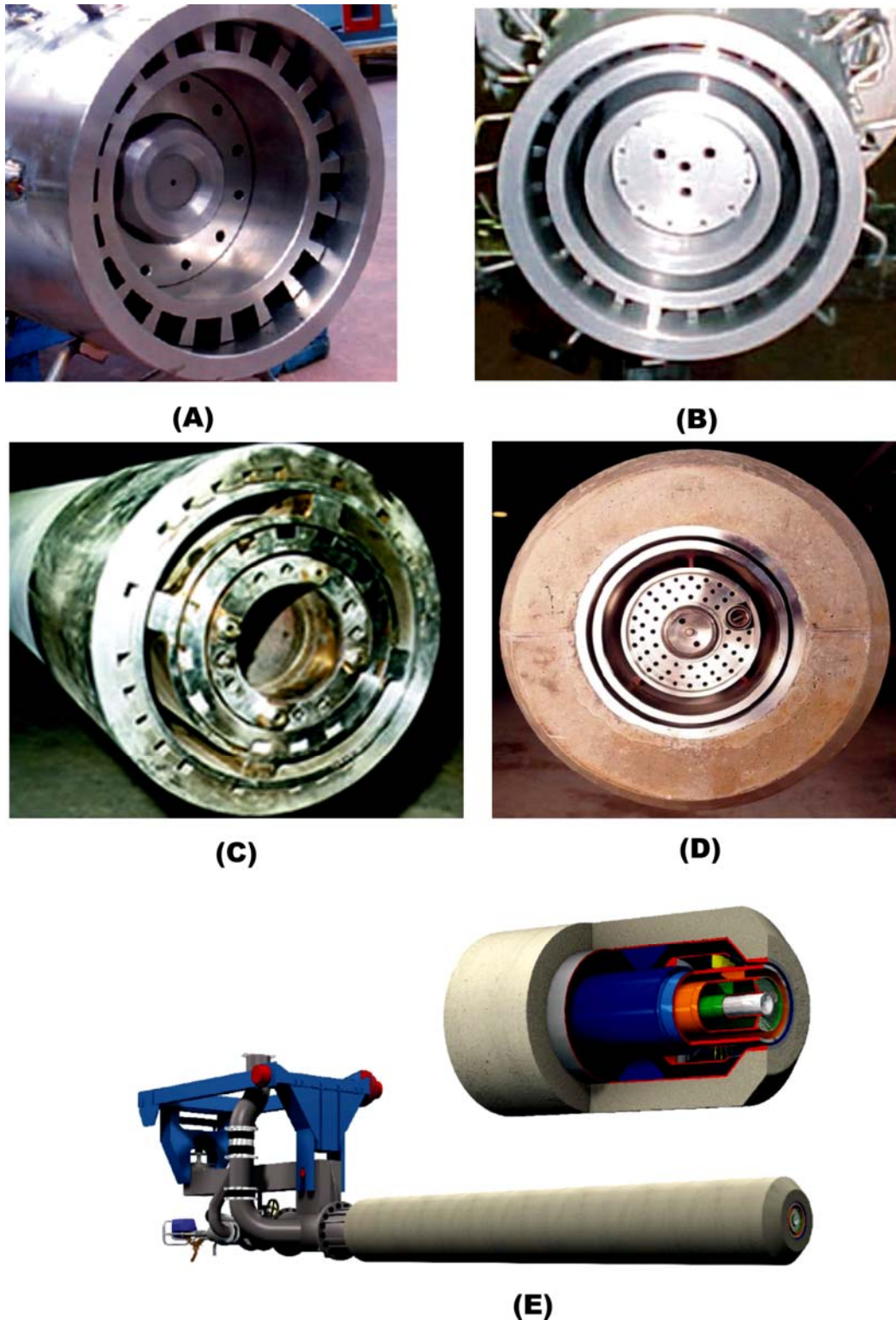


Figura 57 – Queimador de baixa emissão de NO_x utilizado em forno rotativo de produção de clínquer. (A) queimador Rotaflam® para combustível líquido e gasoso; (B) queimador Rotaflam® para combustíveis sólidos do fabricante Pillard; (C) queimador de vários tipos de combustíveis do fabricante C. Greco; (D) vista frontal do queimador Duoflex® do fabricante FLSmidth; (E) Lança e vista em corte longitudinal do queimador Duoflex®.

Adaptado de Miller (2002), Greco (2000) e Àrias (2006).

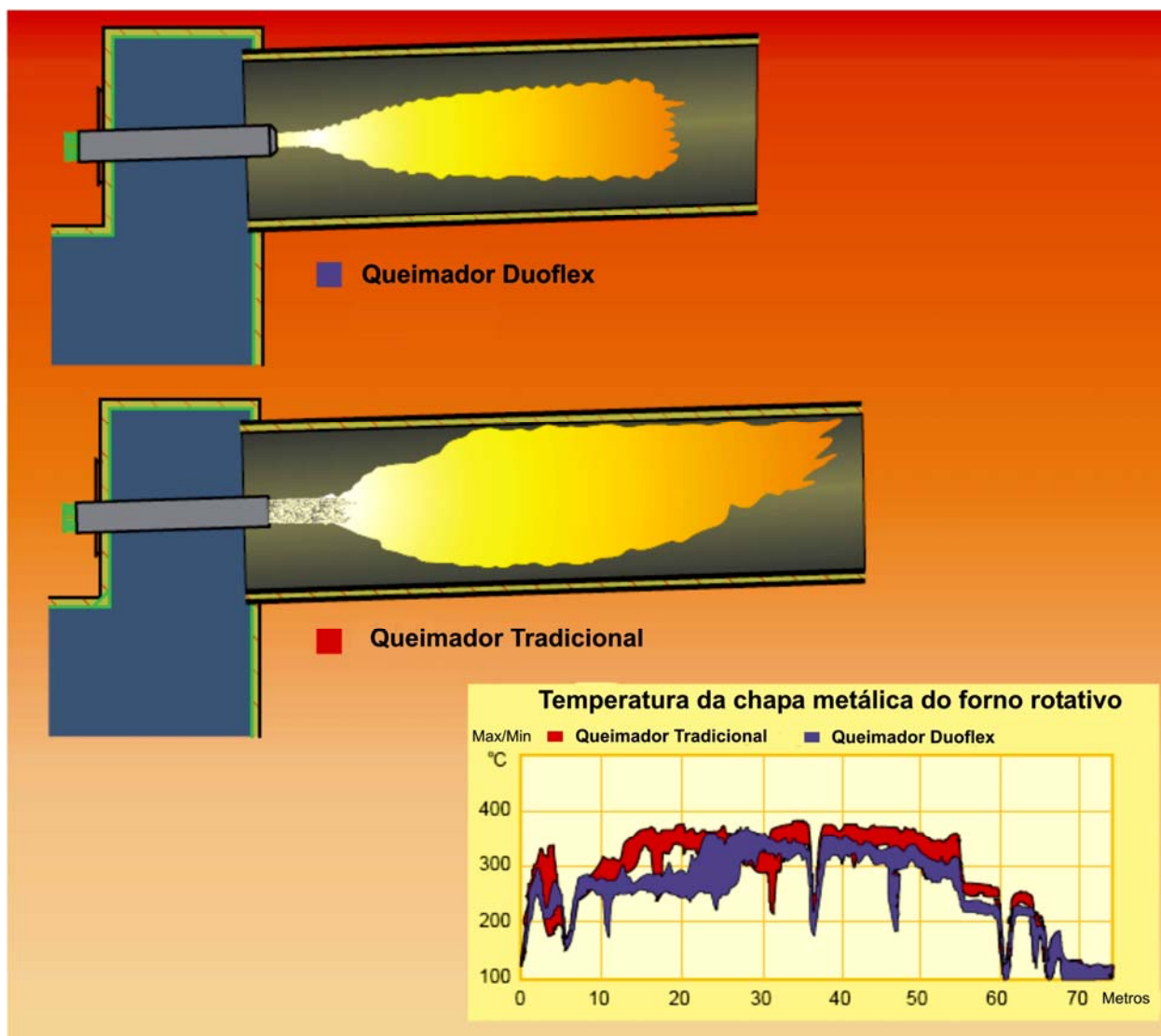


Figura 58 – Forno rotativo operando com um queimador Duoflex® de baixa emissão de NO_x e um queimador tradicional, e o perfil de temperatura do casco externo do forno.
Adaptado de FLSmidth, 2006c (queimador Duoflex).

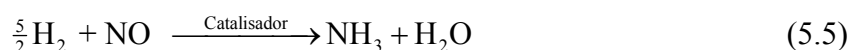
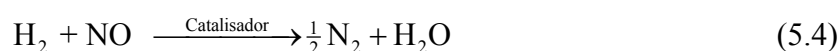
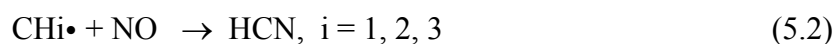
5.3.2.2 Combustão estagiada ou em etapas (combustível)

O método inclui o uso de preaquecedores/precalcinadores e fornos que queimam combustível no meio do forno (MKF), que normalmente usam pneus inservíveis (inteiros, picados e raspas), borra oleosa, resíduos de solventes etc, como combustível complementar conforme apresentado na Figura 48 e Figura 49.

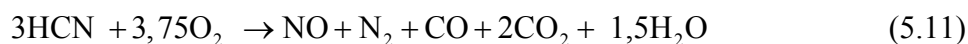
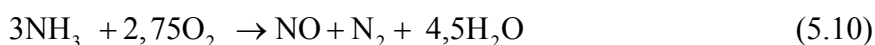
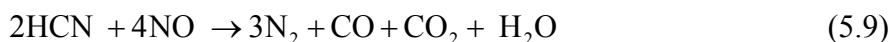
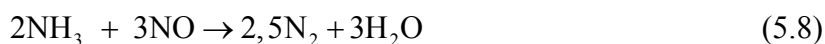
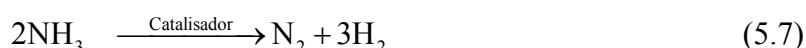
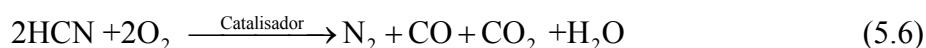
Confirmou-se com este trabalho os resultados obtidos em medições feitas em sistema de fornos de clínquer na indústria de cimento, que passaram a realizar o co-processamento regular de pneus inservíveis como combustíveis alternativos, conforme resultados apresentados por Baumhardt (2004), verificando a redução das emissões de NO_x . As

medições revelam reduções de emissões em torno de 900 mg/Nm³ a 11% de O₂ livre para valores acima de 300 mg/Nm³. A explicação para esta redução nas emissões de NO_x é possivelmente atribuída à combustão estagiada. Neste método além da combustão primária no forno rotativo, onde ocorre a formação do clínquer com temperaturas da fase sólida variando entre 1450-1540°C, ocorre uma combustão secundária, no precalcinador onde parte do combustível é queimado a uma temperatura mais baixa (800 – 1100°C) com a finalidade de completar o pré-aquecimento e calcinação do material cru. Na zona de combustão secundária parte do combustível no precalcinador é queimado na entrada do forno rotativo em contracorrente 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.

Segundo a U.S. EPA (2000), houve uma redução na emissão de NO_x da ordem de 11 a 59% nos fornos com alimentação de combustível na zona intermediária, ou seja, no meio do forno rotativo, quando se trata de grandes fornos longos de via seca e de via úmida, e cerca de 30 a 40% nos fornos dotados de preaquecedor/precalcinador utilizando combustível derivado de pneus com o método da combustão estagiada. O mecanismo principal de reação deste método de acordo com Thomsen e Jensen (2006) é descrito pela formação do radical CHi• proveniente da combustão estagiada do combustível. O NO_x formado no combustor primário do forno rotativo reage rapidamente com o radical CHi•, convertendo-o a HCN, NH₃ ou N₂, como visto a seguir nas reações (5.2) a (5.15). Inicialmente o NO é reduzido por radicais de hidrocarboneto (CHi•) ou pela reação entre o CO ou H₂ e NO que é catalisado pela farinha crua ou pelo char (parte sólida do combustível carbonizado após a remoção dos voláteis):



A reação (5.2) é favorecida pela alta temperatura e necessita de uma pequena concentração de oxigênio para continuar a formação do radical $\text{CHi}\cdot$. Como mencionado anteriormente as reações (5.3), (5.4) e (5.5) são catalisadas pela farinha crua, e também são inibidas pelo oxigênio; a reação (5.3) 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 reações (5.6) e (5.7) 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 Figura 59. As reações (5.10) e (5.11) continuarão ocorrendo na parte inferior da região oxidante do precalcinador, 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 precalcinador.

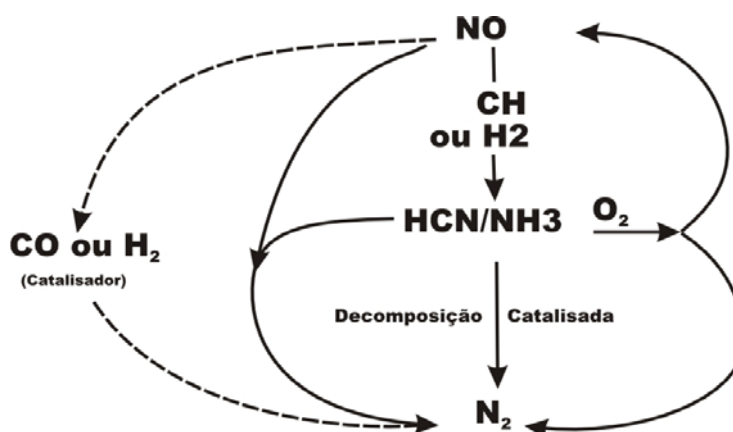


Figura 59 – Possíveis rotas de reação das espécies nitrogenadas em fase gasosa. Linha cheia — reação do HCN/NH₃, Linha tracejada ---- reação do NO com compostos sem nitrogênio Fonte: (Thomsen e Jensen, 2006).

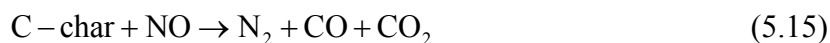
Porém, só uma parte do N-char forma NO_x durante a combustão o restante forma N₂. Isto pode ser visualizado como duas reações competitivas; uma formando NO_x e a outra formando N₂ como pode ser observado nas reações (5.12) e (5.13):



A reação entre o N-char e o NO, também pode ocorrer no mecanismo competitivo de formação e eliminação do NO conforme apresentado na reação (5.14) (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 N₂, CO e CO₂ (Thomsen e Jensen, 2006).



N-fuligem e C-fuligem reagem pelas mesmas reações globais como mostrado nas reações (5.12) a (5.15) do char.

No processo de formação e eliminação do NO_x nos sistemas com queima secundária a reação (5.12) indica que um maior conteúdo de nitrogênio do combustível e de oxigênio tende a aumentar a formação de NO. A reação (5.14) 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 (5.12) e (5.14) respectivamente, a reação predominante no processo dependerá dos seguintes fatores: temperatura no precalcinador, especialmente durante a combustão inicial, tipo de combustível e seu conteúdo de voláteis e nitrogênio, conteúdo de NO_x nos gases que entram no precalcinador e excesso/falta de ar, especialmente durante a combustão inicial.

A reação (5.14) ocorre mais rapidamente com o aumento da temperatura do que a reação (5.12). Assim, aumentando a temperatura da zona de queima secundária tende a eliminar o NO, se a concentração de oxigênio for baixa. Nos precalcinadores em linha de baixa emissão de NO_x , nos quais se utiliza 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 Figura 60 apresenta um modelo de precalcinador em linha de baixa emissão de NO_x .

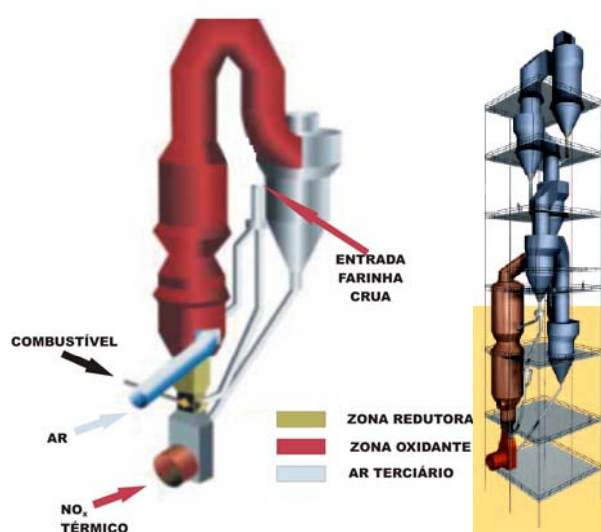


Figura 60 - Precalcinador em linha de baixa emissão de NO_x (Low NO_x ILC).
Fonte: (Knies e Miller, 2006).

Observou-se que combustível com alto teor de voláteis 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 (5.14), já que é mais rápida que a reação (5.12).

Devido a importância do precalcinador na minimização e no controle da formação de NO_x no sistema de forno de produção de clínquer, é feita uma revisão nos estudos realizados por Klotz (1997) resumindo as principais tecnologias, assim como, os tipos de técnicas de queima utilizada neste equipamento.

Existem três técnicas diferentes para a combustão do combustível no precalcinador:

Sistemas que fornecem todo oxigênio para a combustão no precalcinador através do forno rotativo e assim todo excesso de ar é fornecido ao queimador principal do forno rotativo. Neste tipo de sistema não existe a necessidade de um duto de ar terciário associado. A alimentação do combustível no precalcinador é normalmente limitada aproximadamente de 20 a 40% do requerimento total do sistema, evitando assim uma velocidade excessiva do gás dentro do forno ou uma redução na eficiência da combustão no queimador principal do forno. Atualmente este sistema é muito pouco utilizado

Sistema ar-separado (AS) utiliza um duto de ar terciário que conduz o ar de combustão preaquecido do resfriador de clínquer para o precalcinador em linha separadamente dos gases do forno rotativo. Nesse tipo de sistema, o combustível do precalcinador é queimado em uma mistura de gases do forno e ar terciário atmosférico. O queimador principal do forno é operado com apenas excesso de ar suficiente para assegurar uma combustão completa. Os precalcinadores que operam com entrada de ar separado normalmente queimam de 45- 65% do combustível total necessário ao sistema.

Sistemas em linha separada (SL) também utilizam um duto de ar terciário para fornecer oxigênio à combustão, a diferença do sistema ar separado (AS) para o (SL) é a entrada do oxigênio puro no sistema. Estes precalcinadores normalmente operam com a queima de 50- 70% do requerimento total de combustível usado no processo de queima. Atualmente os sistemas modernos de precalcinadores de baixa emissão de poluentes operam em sua maioria com o sistema (SL).

Processo RSP

O processo RSP (Reinforced Suspension Preheater), originalmente desenvolvida pela empresa de Engenharia Onoda, é um sistema em linha separada (SL) e seu precalcinador consiste de uma câmara de vórtice especialmente projetada no qual o combustível é queimado com a farinha em uma atmosfera de ar terciário puro como apresentado na Figura 61.

A maioria deste ar de combustão é pré-misturado com a farinha, antes da sua introdução tangencial no vórtice do precalcinador. O ar de combustão restante também flui ao redor do queimador de combustível em um padrão tangencial que induz um vórtice característico. O queimador do combustível sólido junto com esta configuração de fluxo de ar/farinha permite o maior controle da temperatura entre 1200-1600 °C e também uma proteção do material refratário.

Aproximadamente 80% da combustão do combustível ocorre na câmara de vórtice (Figura 62), gerando os gases que entram em equilíbrio com os gases de exaustão do forno rotativo, na câmara de mistura do precalcinador, onde se cria uma forte turbulência devido à mudança repentina na direção do fluxo gasoso.

O gás entra por um orifício ajustável localizado na base da câmara de mistura do precalcinador. A parte superior da câmara de mistura contém uma constrição que serve para promover a recirculação da farinha e aumentar a turbulência para uma combustão mais completa. Uma melhoria no processo RSP, foi o desenvolvimento de uma tecnologia chamada MINOX[®] que se baseia na combustão estagiada do combustível no precalcinador. Um duto de ar terciário, o qual divide parte do ar de combustão e os gases do by-pass do precalcinador é direcionado ao topo da câmara de mistura do precalcinador. Desta maneira são estabelecidas as condições redutoras para a diminuição do NO_x da câmara de vórtice através da conexão de um duto de ar adicional. A formação do NO_x do combustível diminui, e uma quantidade maior de NO_x térmico, proveniente do forno rotativo, é eliminada. O ar de combustão adicional propicia a oxidação do CO gerado a CO₂. Ainda como uma melhoria adicional no sistema RSP o duto conectado acima da câmara de mistura do precalcinador pode ser alongado para fornecer um maior tempo de residência do combustível de difícil queima antes de entrar no ciclone do último estágio.

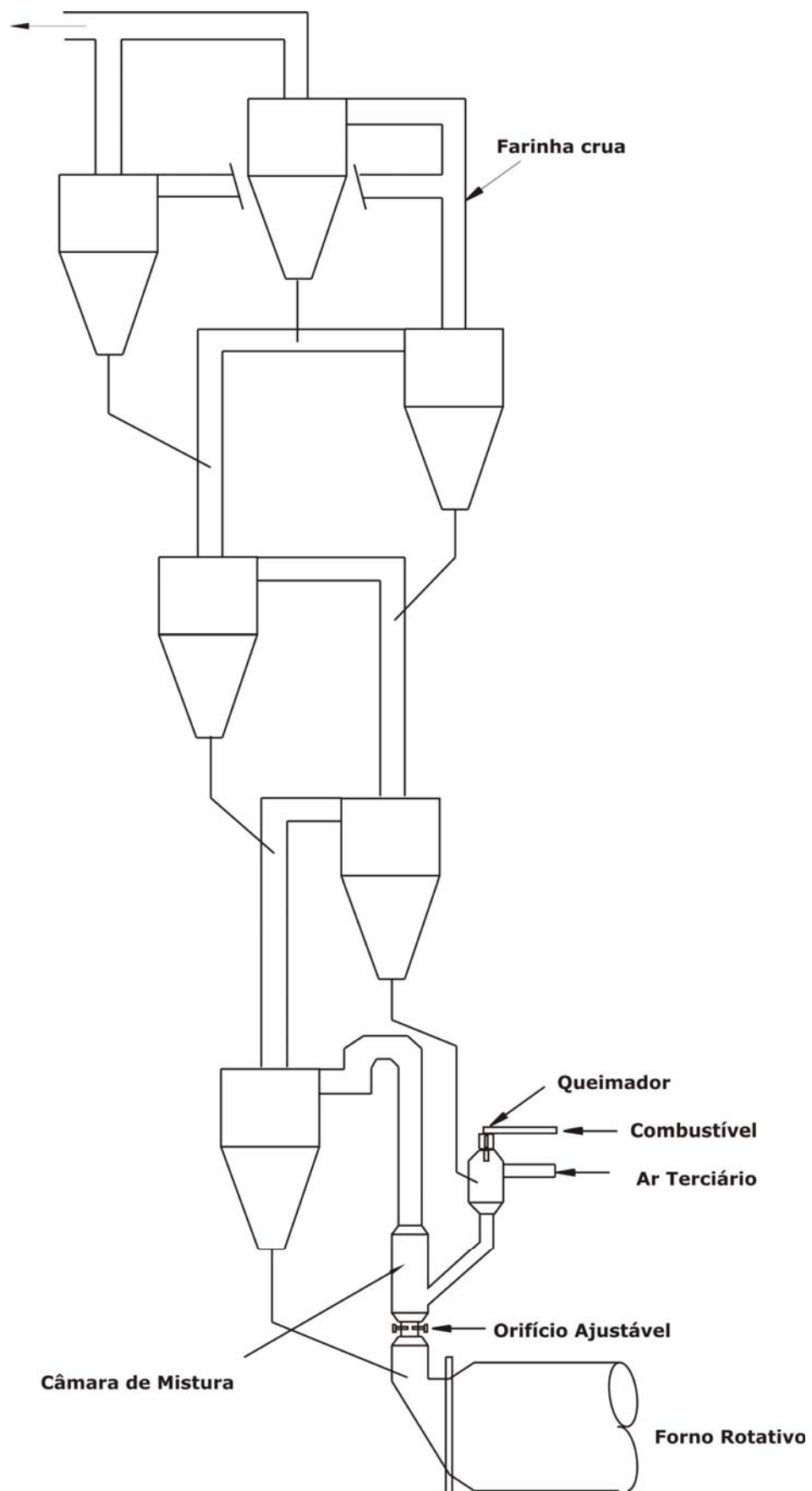


Figura 61 – Precalcinador operando com processo RSP.

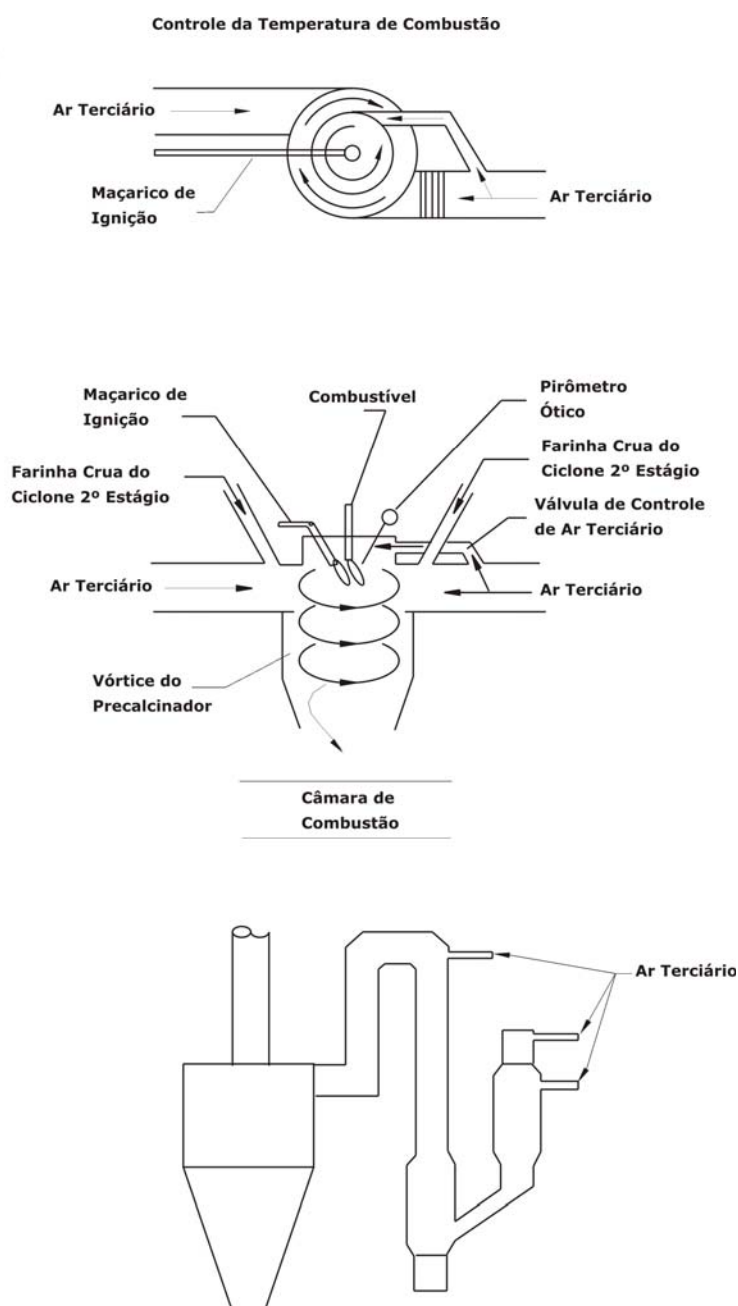


Figura 62 – Câmara de combustão e precalcinador com processo RSP (Klotz, 1997).

Sistema de precalcinadores ILC, SLC, SLC-S da FLSmidth

O sistema ILC (precalcinador em linha) do fabricante FLSmidth apresenta duas configurações, a primeira configuração apresentada na Figura 63, consiste em um sistema em que todo o oxigênio para a combustão no precalcinador é fornecido no queimador primário do forno rotativo percorrendo internamente toda a extensão do forno numa mistura com o fluxo gasoso até a entrada no precalcinador. A baixa concentração de oxigênio no equipamento é

devido à diluição do fluxo gasoso, proveniente do forno rotativo, é em parte compensada pela alta temperatura da mistura gasosa, resultando em uma melhor combustão.

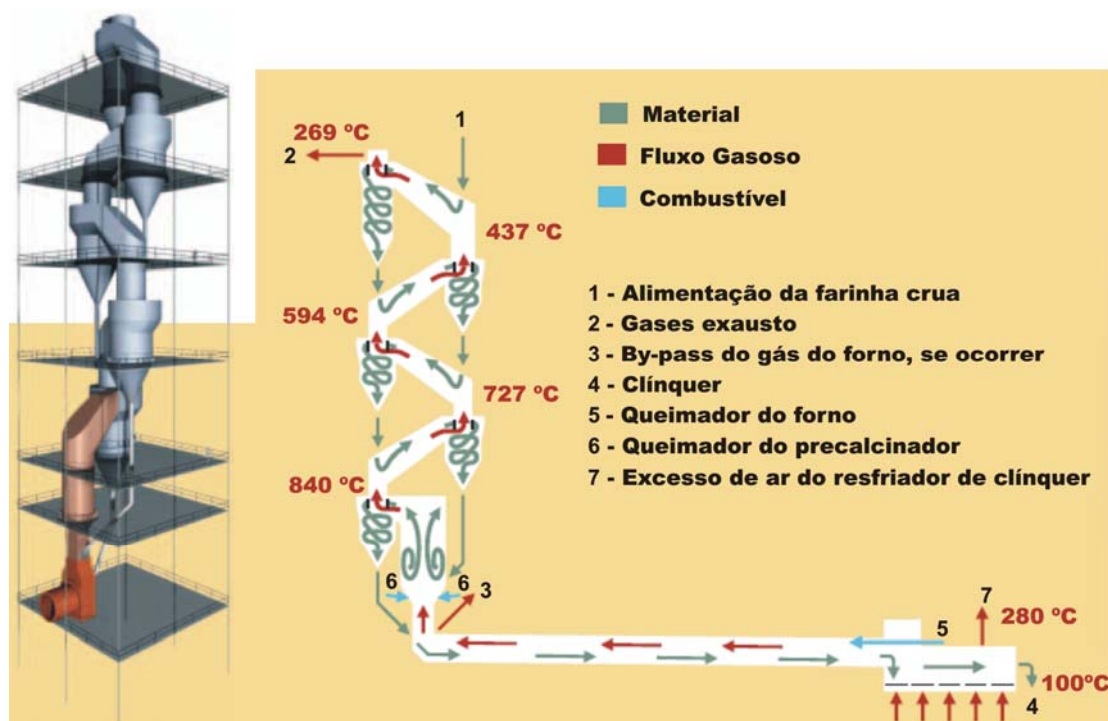


Figura 63 – Precalcinador em linha ILC sem duto de ar terciário, todo oxigênio para a combustão no precalcinador é fornecido no queimador principal do forno rotativo. Adaptado de FLSmidth (2006b).

A segunda configuração do sistema ILC utiliza a tecnologia AS (ar separado) onde o precalcinador é instalado em linha com os gases de exaustão do forno rotativo. A combustão ocorre no precalcinador em uma mistura de gases vindo do forno rotativo com o ar quente vindo do resfriador de clínquer através de um duto de ar terciário. A Figura 64 apresenta um típico precalcinador em linha utilizando a tecnologia AS (ar separado). Com este tipo de sistema é possível recircular até 100% dos gases do forno rotativo. O ar de combustão vindo do resfriador de clínquer é introduzido no precalcinador através de uma entrada tangencial na parte inferior do cone do precalcinador, criando um vórtice que promove a mistura ar-combustível e melhora a combustão.

Neste tipo de equipamento é necessária a instalação de uma válvula para controlar o fluxo gasoso no duto de ar terciário vindo do resfriador de clínquer. Todo fluxo gasoso do forno rotativo (excluindo os álcalis que passam pelo by-pass) passam pela área de queima do precalcinador, a combustão estagiada juntamente com altas temperaturas no precalcinador

podem levar a uma eliminação do NO_x térmico formado no queimador primário do forno rotativo.

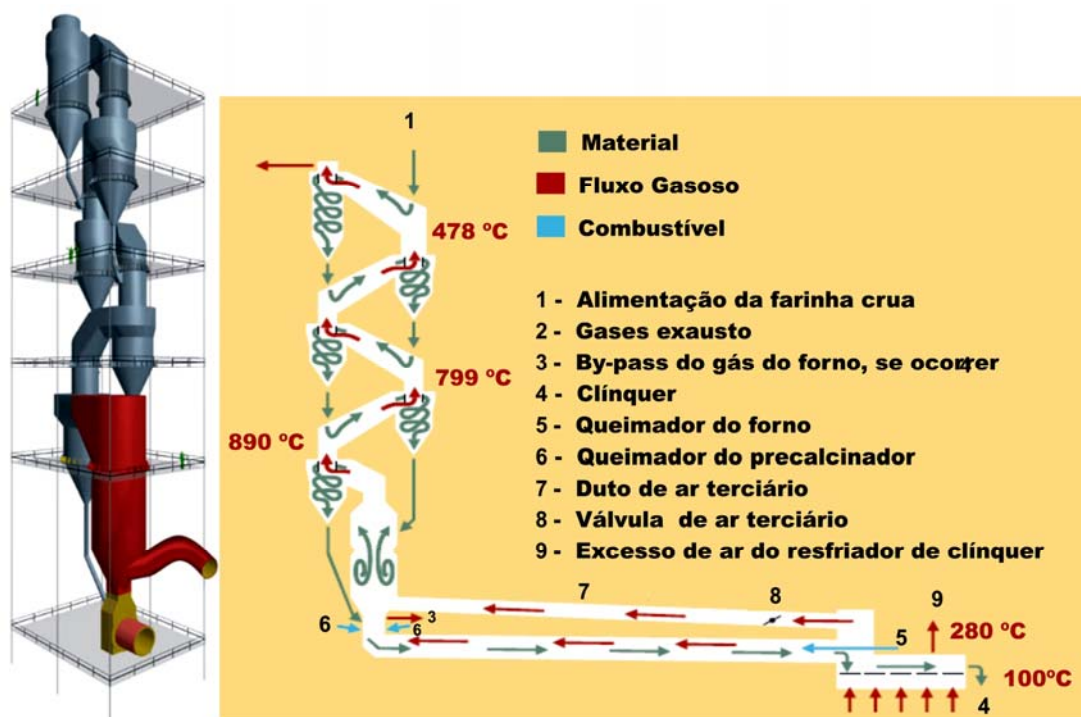


Figura 64 – Precalcinador em linha ILC com duto de ar terciário.
Adaptado de Fullerco (2006).

O sistema de precalcinador SLC (em linha separada) é apresentado na Figura 65, neste sistema a combustão ocorre com ar quente puro vindo do resfriador de clínquer. Neste tipo de configuração a torre de preaquecedor está disposta em duas colunas e o fluxo de gás do forno rotativo e do precalcinador são completamente separados, controlados por ventiladores individuais. Não é necessária a instalação de válvula de controle de fluxo gasoso no duto de ar terciário, o que resulta numa queda de pressão um pouco menor. Até 30% dos gases do forno rotativo podem ser recirculados.

Este tipo de sistema é adequado à modernização de plantas já existentes que operam com preaquecedores ciclones, resultando em uma duplicação da capacidade produtiva de clínquer, além da necessidade de pouca modificação da estrutura instalada. Os sistemas SLC (precalcinador em linha separada) podem emitir mais NO_x que os sistemas ILC (precalcinador em linha), devido a não ocorrer a redução do NO_x térmico presente no fluxo gasoso do forno rotativo no precalcinador. Contudo, uma redução do conteúdo de NO_x no sistema SLC pode ser obtida pelo aumento da temperatura de operação no precalcinador, introduzindo a farinha aquecida do segundo para o último ciclone, entrando em seguida no precalcinador onde a

temperatura é mais elevada na base inferior e mais baixa em direção a saída no topo do equipamento. O sistema ILC combinado com a combustão estagiada é indicado para combustíveis de difícil queima tais como o carvão antracítico e o coque de petróleo.

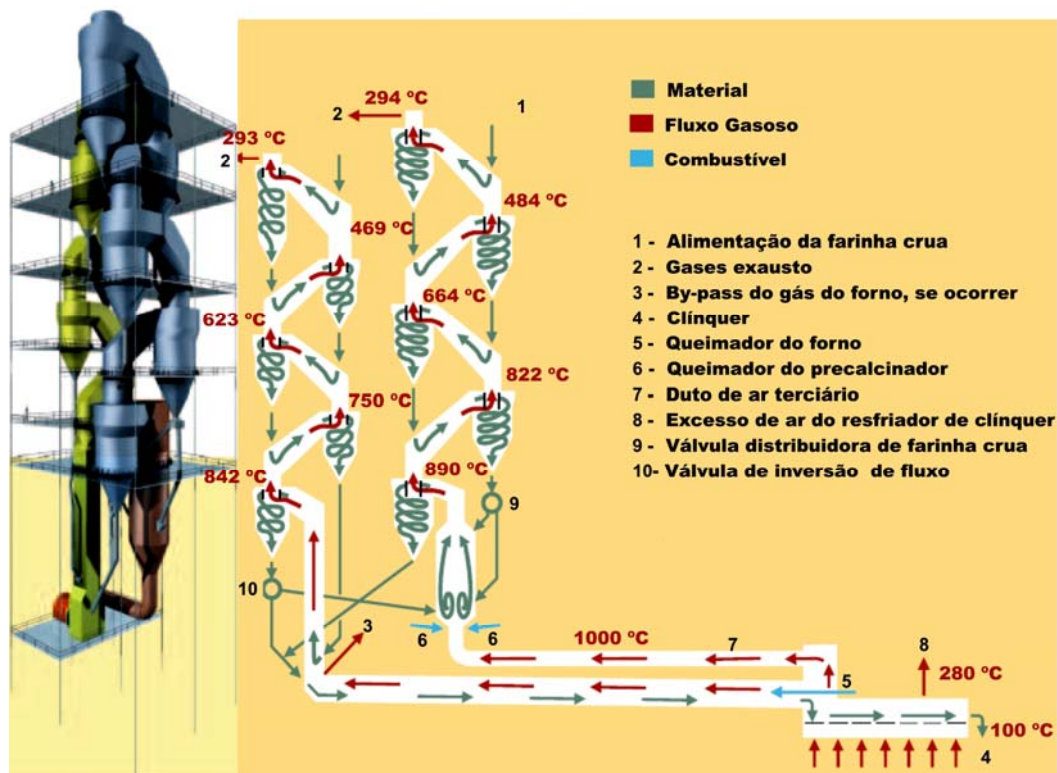


Figura 65 – Sistema de precalcinador SLC (em linha separada).
 Adaptado de FLSmitdh (2006b).

O sistema SLC-S (precalcinador em linha separada- especial) é um sistema híbrido entre o sistema ILC (precalcinador em linha) e o SLC (precalcinador em linha separada). A combustão ocorre com o ar terciário no preaquecedor misturado com os gases de exaustão do forno rotativo antes de entrar no ciclone do quarto estágio, até 60% dos gases de exaustão do forno rotativo podem ser recirculados.

Este sistema de precalcinador é adequado para a queima de combustíveis de baixo conteúdo de voláteis devido a maior temperatura de queima obtida pela divisão da farinha quente entre o precalcinador e o duto de ascensão do forno. Uma válvula de controle de fluxo gasoso é instalada no duto de ascensão acima da entrada da alimentação da farinha onde a temperatura é menor. Com este tipo de precalcinador é possível obter um longo tempo de residência do material sólido e do fluxo gasoso sem nenhuma alteração na altura da torre do preaquecedor. Uma representação esquemática do sistema SLC-S é apresentada na Figura 66.

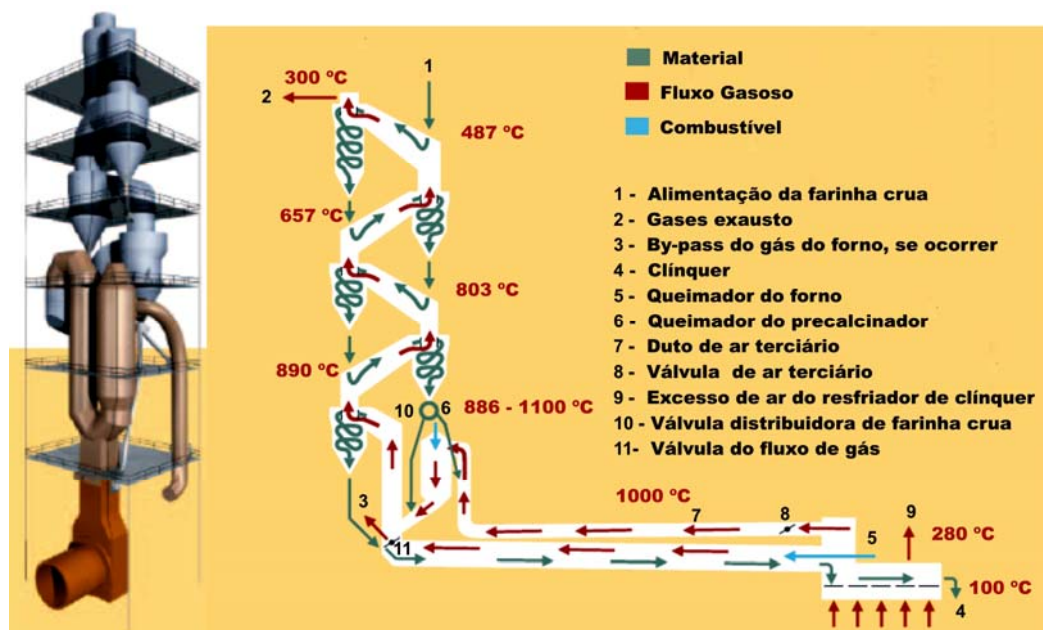


Figura 66 – Precalcinador utilizando o sistema SLC-S.
Adaptado de FLSmidth (2006b).

Atualmente, ambos precalcinadores em linha ou em linha separada são capazes de reunir condições de queima que atinjam virtualmente os padrões de emissão para o CO/NO_x, para qualquer combinação de combustível e de matéria-prima no processo de produção de clínquer na indústria do cimento. O sucesso relativo destes precalcinadores, porém, é dependente das fortes zonas de oxidação e redução criadas em seu interior. Tipicamente, um ou mais métodos de promover a mistura (por exemplo, tubo de loop) para assegurar combustão completa do combustível são empregados dentro da zona de oxidação para minimizar as dimensões globais do precalcinador. Usando o próprio projeto do precalcinador e o tempo de residência, é possível manter a concentração de CO em menos de 100 ppm no ciclone do 4º estágio para uma torre de quatro ciclones (Miller, 2002).

Processos Pyroclon R e RP

O precalcinador Pyroclon R usa a tecnologia de entrada de ar separado através de um duto que fornece todo o ar para o processo de combustão. Uma versão do precalcinador de baixa emissão de NO_x RP juntamente com Pyroclon R é apresentado na Figura 67. O equipamento é projetado de forma se obter a máxima eficiência da mistura ar/combustível e da farinha. O precalcinador de baixa emissão de NO_x possui dois queimadores separados para combustão estagiada e a alimentação da farinha é dividida entre dois locais próximos dos queimadores. No queimador principal do precalcinador ocorre a queima utilizando o fluxo de

ar terciário, enquanto que no queimador secundário, ocorre a redução do NO_x , menos de 20% do combustível total, do precalcinator é queimado exclusivamente no gás de exaustão do forno para criar uma atmosfera redutora pobre em oxigênio. Devida esta configuração de entrada de ar terciário em paralelo com os gases de exaustão do forno resulta numa mistura lenta e gradual destes dois fluxos, dando tempo suficiente para o NO_x reagir sob condições redutoras (com deficiência de oxigênio).

A divisão da farinha permite o ajuste da temperatura e é um dos mecanismos principais que favorecem a redução do NO_x . Como o projeto do duto do precalcinator assegura que as velocidades do gás para os dois fluxos sejam iguais, a mistura ocorre muito lentamente na direção ascendente do tubo. A curva em U cria uma turbulência adicional para obter a homogeneidade e oxidação final do CO restante no duto de gás descendente para o primeiro ciclone. Com a finalidade de criar mais turbulência e até mesmo assegurar uma oxidação mais completa do CO pode-se instalar um sistema conhecido como Pyrotop que consiste de uma câmara de vórtice no lugar da curva em U. Este tipo de sistema proporciona uma queima eficiente até mesmo de gás natural onde às condições de mistura e turbulência são extremas devido a forte tendência de formação de “streamer” (espirais) que dificulta a combustão em altas concentrações de gás.

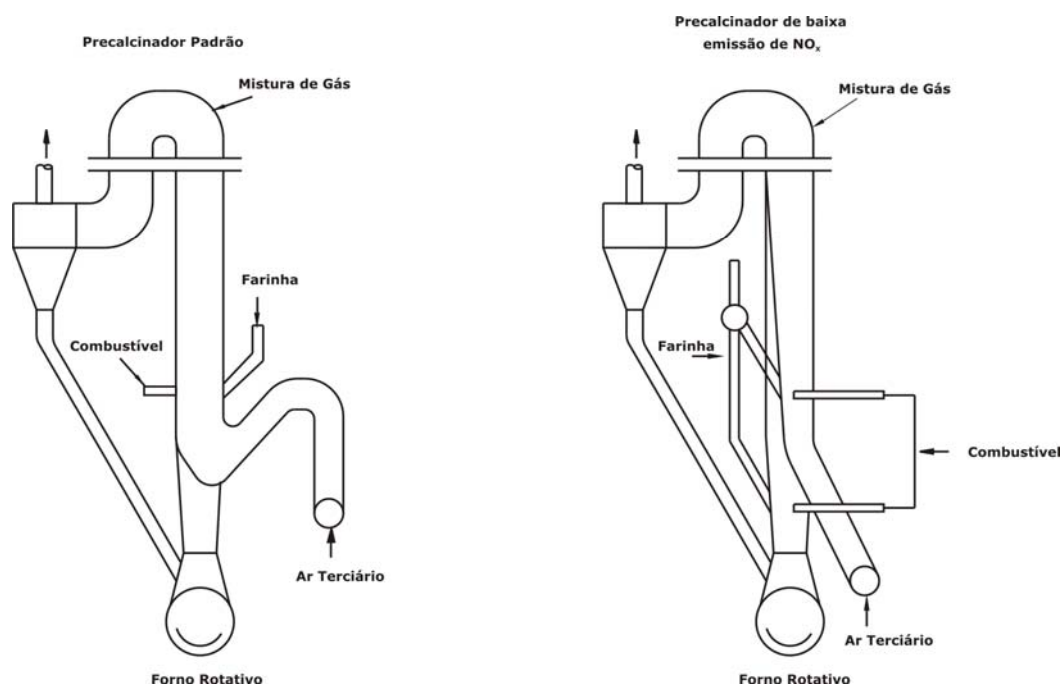


Figura 67 – Precalcinadores Pyroclon R (configuração padrão) e RP (baixa emissão de NO_x)
Adaptado de Klotz (1997).

Processo NKS

A indústria Kawasaki, desenvolveu um modelo de precalcinador baseado na tecnologia AS (ar separado) apresentado na Figura 68.

O principal componente neste sistema é uma câmara de vórtice de leito fluidizado. Este precalcinador pode ser dividido em quatro zonas distintas:

Zona 1, leito Fluidizado - um cone invertido onde o combustível é introduzido no precalcinador e a combustão é iniciada;

Zona 2, câmara de vórtice - uma área cilíndrica mais baixa onde ocorre a combustão do combustível com o ar terciário preaquecido e a farinha aquecida;

Zona 3, leito fluidizado auxiliar – Onde ocorre a combustão principal e a zona de recirculação de material centralizado ao redor de uma constrição na câmara;

Zona 4, câmara de mistura - uma área cilíndrica de pós-combustão ao topo do precalcinador onde é criada a turbulência.

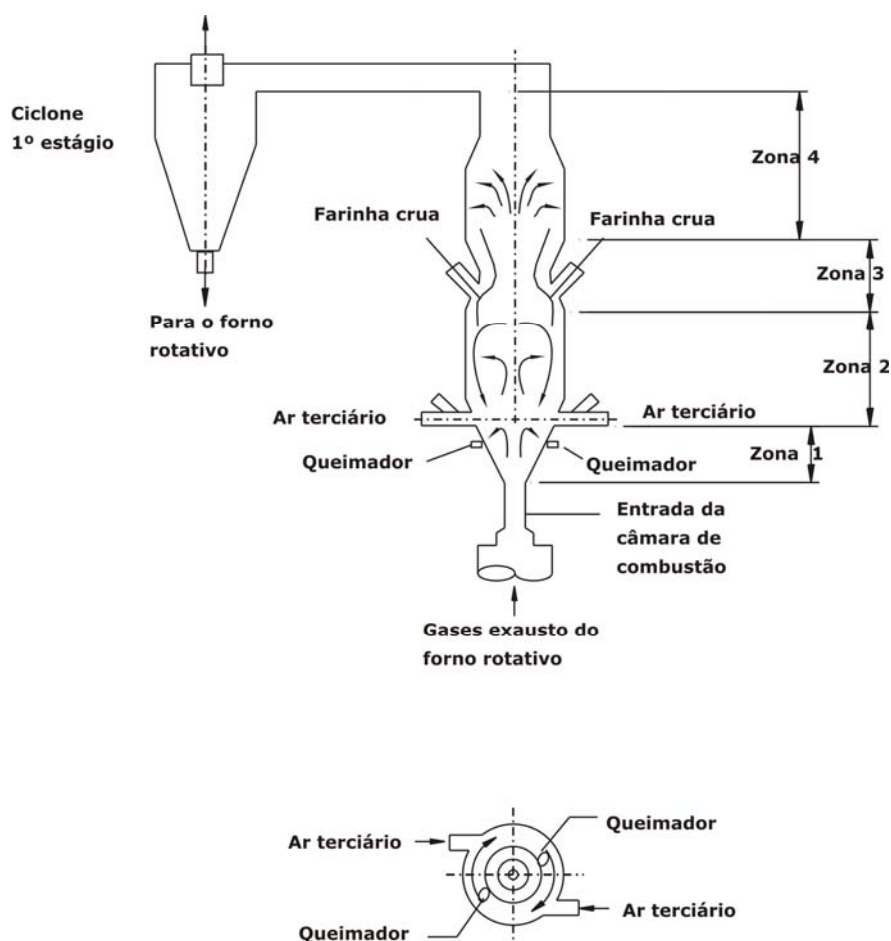


Figura 68 – Precalcinador utilizando o processo NKS (Klotz, 1997).

Normalmente são empregados pelo menos dois queimadores no precalcinador para a combustão estagiada. Um queimador é instalado na entrada do leito fluidizado para promover desnitrificação (remoção de compostos nitrogenados) dos gases de exaustão do forno rotativo, o outro é instalado na área de vórtice para fornecer calor adicional para realizar o processo de calcinação. Um vórtice é criado pela introdução de um fluxo de ar terciário em vórtice tangencial em dois pontos distintos na câmara de vórtice.

A farinha crua é levada pelo vórtice até a parte mais baixa do leito fluidizado onde o gás de exaustão do forno rotativo, a 40 m/s, imediatamente re-suspende o material no fluxo de gás. A farinha chega então no leito fluidizado auxiliar onde a velocidade do gás é o dobro que era na zona 2, promovendo uma mistura e recirculação antes de ser finalmente descarregado no ciclone do último estágio (4º estágio para uma torre de ciclones de 4 estágios) para separação da farinha e alimentação ao forno. O calor gerado pela combustão do combustível é progressivamente absorvido pela farinha crua quando ocorre a reação de descarbonetação. A queima de combustíveis de baixo conteúdo de voláteis não é indicada, devido a temperaturas mais baixas obtida neste tipo de precalcinador.

Processo DD

O precalcinador utilizando o processo DD (combustão em duas regiões distintas e desnitrificação) apresentado na Figura 69, foi desenvolvido originalmente pela Kobe Steel em conjunto com a Nihon Cimento Cia. É sistema AS (com entrada de ar separado), semelhante ao processo NKSV descrito acima, também é dividido em quatro zonas distintas:

Zona 1, zona redutora – localizado na base inferior da seção cônica do precalcinador cuja função principal é diminuir a entrada do NO_x térmico formado no forno rotativo. Zona 2, dissociação do combustível e zona de queima - a região cilíndrica sobre zona 1 onde o combustível é injetado com o ar terciário ocorrendo à vaporização, dissociação e queima parcial deste combustível. Zona 3, zona de queima principal - a área central até o orifício de restrição no precalcinador onde o combustível é queimado e a maioria do calor é transferido à farinha crua. Zona 4, zona de combustão completa – Localizado na parte cilíndrica superior do precalcinador sua função principal é completar a queima do combustível e acelerar a calcinação da farinha crua.

As duas entradas de duto de ar terciário estão dispostas simetricamente próximas à zona 3 com válvulas de controle de fluxo de ar instalados em cada uma das entradas. Contudo, este sistema não utiliza vórtice com a entrada de ar, sendo necessário à instalação de dutos de descarga no topo do precalcinador para prevenir este tipo de fluxo. Como resultado, a queda de pressão desta configuração de precalcinador é um pouco menor que o precalcinador que utiliza a câmara de vórtice.

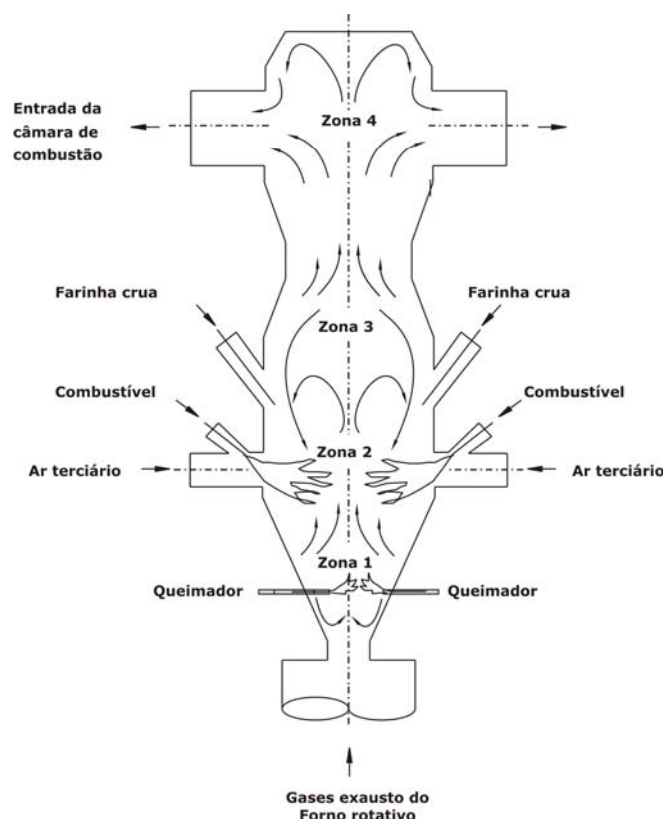


Figura 69 – Precalcinador utilizando o processo DD (Klotz, 1997).

Processo MFC

A indústria Mitsubishi desenvolveu o precalcinador de leito fluidizado Mitsubishi (MFC) apresentado na Figura 70 é um sistema SL (linha separada) que utiliza o ar atmosférico fluidizado e o ar terciário aquecido do resfriador de clínquer. O precalcinador é dividido em quatro zonas básicas.

1. Zona de leito fluidizado – é a base do processo MFC. O ar fluidizado em alta velocidade entra pelos bocais instalados na base do leito fluidizado. A farinha crua entra nesta zona e o combustível é injetado por queimadores de entrada laterais. O tempo de retenção da farinha e do combustível nesta zona é de aproximadamente um minuto. O volume do ar de

fluidização normalmente é de 8 - 10% do ar necessário à combustão. A fluidização gerada distribui o combustível no leito e gera uma temperatura uniforme em torno de 800 °C onde ocorre a maioria da combustão.

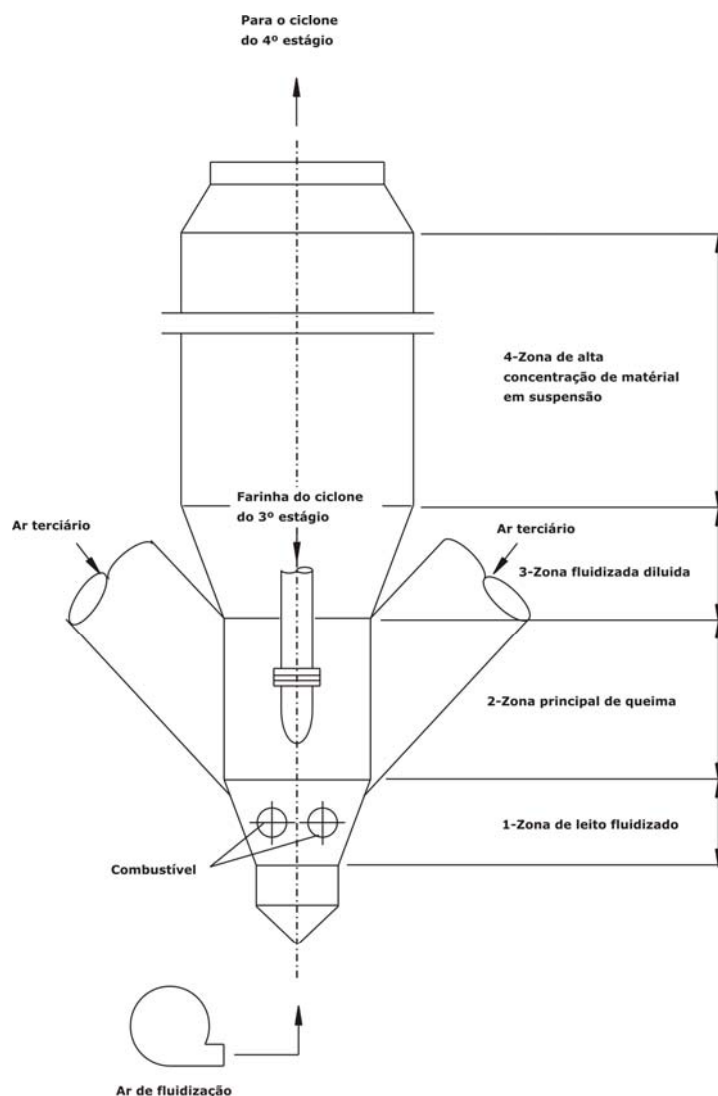


Figura 70 – Precalcinador de leito fluidizado Mitsubishi (MFC) (Klotz, 1997).

2. Zona principal de queima – localizado acima da zona de fluidização, nesta região ocorre a entrada do ar terciário e a combustão inicial é completada. A velocidade do gás nesta região é em torno de 10 m/s.

3. Zona fluidizada diluída - localizada na região de forma cônica sobre a zona de fluxo ascendente. Onde a velocidade do gás é 4 m/s. As partículas do combustível maiores circularão nesta área até sua queima total, enquanto a farinha crua circula até ocorrer sua calcinação. Estas três primeiras zonas do precalcinador são caracterizadas pela intensa mistura de ar, farinha, e combustível.

4. Zona de alta concentração de material em suspensão - esta é uma zona cilíndrica longa onde, muito material particulado permanece suspenso no fluxo gasoso. O tempo de retenção total da farinha e do combustível é em torno de 45 - 60 segundos. Como os gases de exaustão do forno rotativo não passam pelo precalcinador, a pressão parcial do CO_2 é mais baixa, resultando num processo de calcinação mais rápido em uma temperatura mais baixa.

Processos Prepol AS, AS-CC

O processo Prepol AS (ar separado) utilizado no precalcinador do fabricante Polysius é apresentado na Figura 71. Este processo é semelhante aos conceitos utilizados no precalcinador em linha do fabricante FLSmidth (FLS-ILC) e do precalcinador desenvolvido pela indústria KHD utilizando o processo Pyroclon-R. A combustão estagiada neste tipo de precalcinador é realizada utilizando um queimador na área de entrada do forno que queima aproximadamente 10% do combustível total, o duto de entrada de ar terciário está localizado aproximadamente dois terço acima do duto do precalcinador, uma câmara de deflexão (curva em U) ao topo do duto do precalcinador induz a turbulência no fluxo. Criando desta maneira uma atmosfera redutora da entrada do forno rotativo até o topo deste duto de ar, resultando num tempo suficiente para ocorrer as reações de redução do NO_x . Simultaneamente, um excesso de oxigênio é fornecido ao sistema para garantir a completa oxidação do CO (monóxido de carbono) gerado no processo.

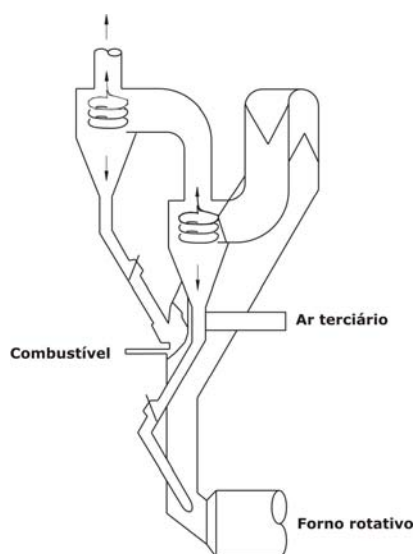


Figura 71 – Precalcinador utilizando o processo Prepol com entrada de ar separado (AS) (Klotz, 1997).

O precalcinador que utiliza o processo Prepol AS-CC (Câmara de Combustão Ar Separado), é um sistema SL (linha separada) conforme apresentado na Figura 72. Esta configuração incorpora uma câmara de combustão separada para queima do combustível utilizando o ar terciário com uma parte da farinha crua do ciclone do penúltimo estágio, sendo subsequente misturado com os gases exaustos do forno retornando à entrada do duto do precalcinador. A câmara de combustão possui duas entradas de ar terciário, uma tangencial e a outra no centro que permitem um núcleo quente em uma zona de baixa concentração de farinha. Este sistema é adequado para o uso de combustíveis de difícil queima como no caso do carvão de baixo conteúdo de voláteis e do coque de petróleo. Neste tipo de precalcinador se tem uma melhora da eficiência do processo de combustão, devido a alta concentração de oxigênio, alta temperatura juntamente com a baixa pressão parcial do CO_2 na atmosfera de combustão, resultando na melhora da turbulência e da mistura.

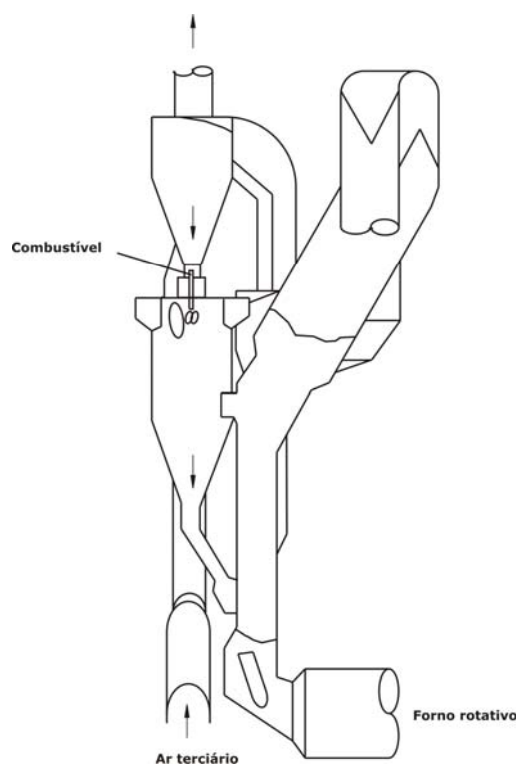


Figura 72 – Precalcinador que utiliza o processo Prepol AS-CC (Câmara de Combustão Ar Separado), (Klotz, 1997).

A Figura 73 apresenta um esquema entre os processos SF (Flash em Suspensão), MFC (Precalcinador Fluidizado Mitsubishi), RSP (Preaquecedor de Suspensão Reforçada) e DD (combustão em Duas regiões distintas e Desnitrificação) utilizados nos precalcinadores.

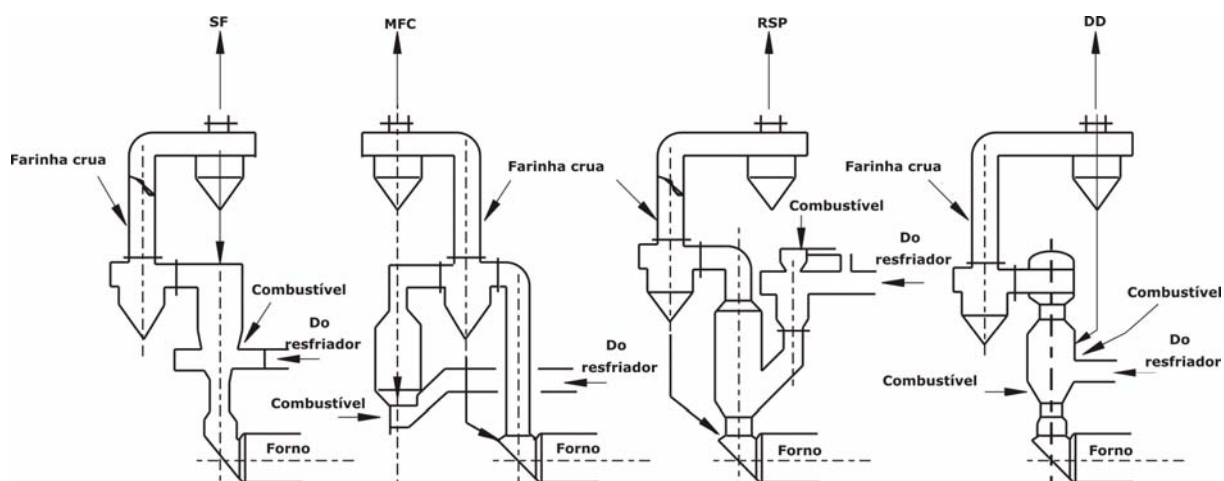


Figura 73 – Esquema dos processos SF (Flash em Suspensão), MFC (Precalcinador Fluidizado Mitsubishi), RSP (Preaquecedor de Suspensão Reforçada) e DD.

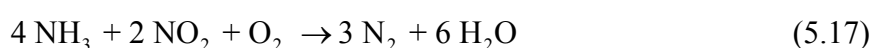
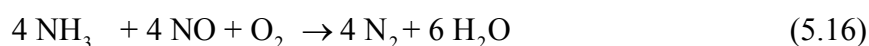
Fonte: (Handy Manual Cement Industry, 1994).

5.3.3 Controle na remoção de NO_x

O controle de remoção de NO_x baseia-se na tecnologia de pós-combustão, em que o NO_x é eliminado após sua formação no processo de combustão. Existem dois tipos de controle de remoção: redução catalítica seletiva (SCR) e redução catalítica não seletiva (SNCR). A tecnologia de injeção de biosólidos vem encontrando aplicação na indústria de cimento, e apesar de não ser tecnicamente um controle de remoção tipo SNCR, apresenta os princípios operacionais e a química muito semelhante desta tecnologia (U.S. EPA, 2000).

5.3.3.1 Redução catalítica seletiva (SCR)

Tecnologia baseada no fato de que o NO_x pode ser convertido em água e nitrogênio, através da adição de amônia na presença de um catalisador. Alcançam 80 a 90% de eficiência. A sequência operacional deste processo envolve normalmente a diluição da amônia anidra com ar ou vapor sendo em seguida injetada através de um sistema de grade no fluxo de gases quentes que atravessa o leito catalítico onde ocorrem as reações de redução do NO_x. As duas reações principais são:



A Equação (5.16) é a reação principal, pois de 90 a 95% das emissões de NO_x estão sob a forma de NO. Os catalisadores mais utilizados são uma mistura de dióxido de titânio (TiO_2) e pentóxido de vanádio (V_2O_5) por apresentarem maior resistência a contaminação com SO_x (U.S. EPA, 2000). Outros tipos de materiais como zeólitas, vêm sendo desenvolvidas com finalidade catalítica devido as suas propriedades de suportar altas temperaturas.

A eficiência de remoção de NO_x depende da temperatura, razão molar NH_3/NO_x e tempo de permanência do fluxo gasoso no leito catalítico. O catalisador pode ser desativado por partículas presentes no fluxo de gás. Na indústria de cimento recomenda-se que o sistema de redução catalítica seletiva (SCR), seja instalado após um dispositivo coletor de particulado, pois a concentração de material particulado é elevada.

A tecnologia SCR precisa ser aperfeiçoada para operação em larga escala no processo de produção do cimento, entre os problemas que precisam ser solucionados estão: alta concentração de suspensão nos gases (superior a 500 g/Nm^3 , aproximadamente $0,45 \text{ kg/ton}$ de clínquer), técnicas de limpeza do catalisador, vida útil do catalisador e custos de investimento (U.S. EPA, 2000).

5.3.3.2 Redução não catalítica seletiva (SNCR)

Redução do NO_x até N_2 por injeção de amônia ou uréia sem a utilização de catalisadores, com as mesmas reações via processo SCR, reduzindo assim o NO_x à água e nitrogênio. Sua utilização depende da temperatura dos reagentes, mistura do regente no gás, tempo de residência do reagente, razão NH_3/NO_x , e a quantidade de enxofre no combustível, podendo causar formações de sais de amônio. Pode alcançar eficiências de 30 a 80% (U.S. EPA, 2000).

O princípio da tecnologia SNCR é indicado para o uso em fornos com pré-aquecedores/precalcinadores, mas é contra indicado para uso em forno longo via processo seco ou úmido devido a problemas relacionados com altas temperaturas e tempo de retenção dos gases.

Injeção de Biosólidos (BSI)

Tecnologia que injeta resíduos orgânicos sólidos previamente secos, por exemplo, esgotos urbanos, dentro da câmara de combustão, o fluxo gasoso que sai do forno é misturado no precalcinador. A mistura na câmara de combustão oferece um bom tempo de residência, alcançando eficiência de 50% de redução nas emissões de NO_x .

As mesmas condições que afetam a redução do NO_x na tecnologia SNCR se aplicam também a injeção de biosólidos, temperatura (927 °C), tempo de residência (maior que 0,5 segundos é desejável), concentração de NO_x e CO na entrada e razão molar NH_3/NO_x . O uso em conjunto das tecnologias SNCR e de injeção de biosólidos podem reduzir em até 5% o consumo de combustível no forno (U.S. EPA, 2000).

Processo NO_x Out®

Processo desenvolvido usando tecnologia SNCR em que ocorre uma reação da uréia aquosa com NO formando N_2 , CO_2 e água. O desempenho do processo melhora com o aumento da turbulência ou mistura, tempo de residência e condições de temperatura mais favoráveis. A eficiência de redução nas emissões de NO_x usando esta tecnologia pode variar de 40 a 50% (U.S. EPA, 2000). Na Tabela 17 e na Tabela 18 são mostradas as principais técnicas de controle de NO_x e na Tabela 19 estão apresentados os fatores de emissão de NO_x na indústria de cimento.

Tabela 17 - Técnicas de controle de NO_x aplicáveis aos fornos da indústria de cimento americana.

Técnicas de controle de NO_x	Tipo de Forno Aplicável			
	Úmido	Longo-Seco	Preaquecedor	Precalcinador
Sistema de controle de Processo	sim	sim	sim	sim
CemStar	sim	sim	sim	sim
Queimador de baixo NO_x ^a	sim	sim	não	não
Queima no meio do forno	sim	sim	sim	sim
Combustível derivado de pneu ^b	não	não	não	não
SNCR	não	não	sim	sim

^a Os queimadores de baixo NO_x podem ser usados em fornos que tem queima indireta.

^b O combustível derivado de pneu pode ser introduzido no meio do forno em um forno longo úmido ou seco, ou ao final da alimentação de um forno com preaquecedor ou um forno com preaquecedor/precalcinador.

Fonte: (U.S. EPA, 2000).

Tabela 18 - Técnicas de controle de NO_x aplicáveis aos fornos da indústria de cimento europeia.

Técnicas de controle	Tipo de Forno Aplicável	Eficiência de Redução	Emissões	
			mg/Nm ³ ^a	kg/ton ^b
Resfriamento da chama	Todos	0 a 50%	400	0,8
Queimador de baixo NO _x	Todos	0 a 30%	400	0,8
Combustão estagiada	Preaquecedor e precalcinador	10 a 50%	< 500 a 1000	< 1 a 2
Queima no meio do forno	Fornos longo úmido e seco	20 a 40%	não informado	não informado
SNCR	Preaquecedor e precalcinador	10 a 85%	200 a 800	0,4 a 1,6
SCR – dados apenas de plantas piloto	Possivelmente todos	85 a 95%	100 a 200	0,2 a 0,4

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

b kg/tonelada de clínquer é baseado em 2000 m³/tonelada de clínquer.

Fonte: (U.S. EPA, 2000).

Tabela 19 - Fatores de emissão de NO_x para diferentes tipos de forno

Tipo de forno	Consumo de calor (M J/ton de clínquer)	Taxa média de emissão de NO _x (kg/ton de clínquer)	Faixa de emissão de NO _x (kg/ton de clínquer)
Forno úmido	6330	4,4	1,6 – 8,8
Forno longo seco	4748	3,9	2,8 – 4,8
Forno preaquecedor	3693	2,7	1,1 -5,3
Forno precalcinador	3482	1,7	0,4 – 3,2

Fonte: (U.S. EPA, 2000).

Os limites para as emissões de NO_x são apresentados na Tabela 20.

Tabela 20 - Padrões de emissões de NO_x (expresso como NO₂) nas indústrias de cimento.

	mg/Nm ³	kg/t clínquer
Europa	500/800 ⁽¹⁾	0,4 - 6*
EUA	-	até 4,4**
Brasil	650 (a 10% de O ₂) Resolução 382/2006 CONAMA	

⁽¹⁾Fornos novos/Fornos existentes (Hoenig et al, 2004) * estas emissões estão baseadas para uma produção 1 milhão de ton clínquer/ano (IPCC,2000). ** (EPA, 1998).

Capítulo 6

SO_x, METAIS PESADOS E OUTROS POLUENTES EM FORNOS DE PRODUÇÃO DE CLÍNQUER

6.1 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 ganho maior importância, principalmente devido a 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 óxido de 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 74 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 Sulfatos incorporados ao clínquer, como emissão de material particulado do resfriador de clínquer, material particulado do forno (CKD) ou como emissão de material

particulado e como gás 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 no processo 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. A Tabela 21 apresenta as principais reações químicas de formação e remoção do dióxido de enxofre (SO₂) no processo de fabricação do cimento.

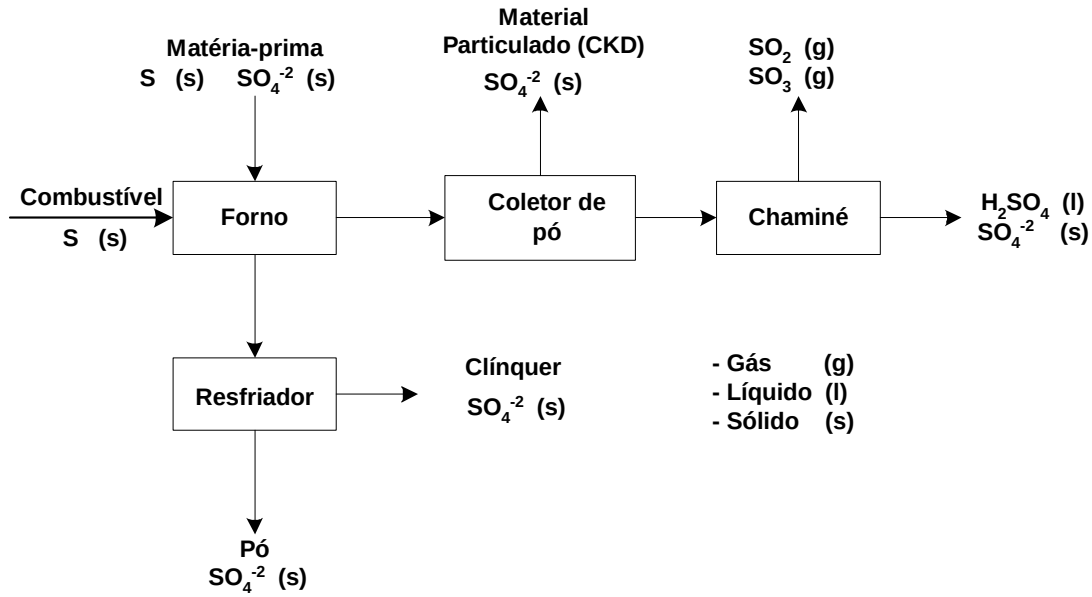


Figura 74 - Mecanismo de formação do SO₂ (Greer, 1989).

Tabela 21 – Principais reações químicas de formação e remoção do SO₂ na zona de moagem e diferentes zonas do forno

Parte da planta	Formação de SO ₂	Absorção de SO ₂
Zona de moagem do cru	Não tem formação	$\text{CaCO}_3 + \text{SO}_2 \rightarrow \text{CaSO}_3 + \text{CO}_2$
Zona de Preaquecimento	$\text{Sulfetos} + \text{O}_2 \rightarrow \text{óxidos} + \text{SO}_2$ $\text{Comp.Org.(S)} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_2$	$\text{CaCO}_3 + \text{SO}_2 \rightarrow \text{CaSO}_3 + \text{CO}_2$
Zona de calcinação	$\text{Comb.(S)} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_2$ $\text{CaSO}_4 + \text{C} \rightarrow \text{SO}_2 + \text{CO}$	$\text{CaO} + \text{SO}_2 \rightarrow \text{CaSO}_3$ $\text{CaSO}_3 + \frac{1}{2}\text{SO}_2 \rightarrow \text{CaSO}_4$
Zona de queima	$\text{Comb.(S)} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_2$	$\text{Na}_2\text{O} + \text{SO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4$ $\text{K}_2\text{O} + \text{SO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_4$ $\text{CaO} + \text{SO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CaSO}_4$

Fonte: (Seebach et. al., 2001).

6.1.1 Tecnologias de Controle de Emissão de SO_x

As principais tecnologias de controle de emissões de SO_x na indústria de cimento são apresentadas a seguir.

6.1.1.1 Mudança de matéria-prima

Mudando a fonte de aditivos secundários da mistura crua ou extraindo calcário de minas seletivas, com a finalidade de evitar matérias-primas com alto conteúdo de enxofre.

6.1.1.2 Retenção de SO₂ na moagem da matéria-prima

Como mencionado no Capítulo 3 (na Seção 3.5.1 Britadores e moinhos), em alguns sistemas de fabricação do cimento utiliza-se uma operação combinada para secar e moer a matéria-prima ao mesmo tempo. Na moagem do cru se utiliza uma grande parte dos gases de exaustão do forno para secar as matérias-primas. A combinação do fluxo dos gases quentes e altas concentrações de umidade criam condições favoráveis para adsorção do SO₂ pelo CaCO₃ devido à moagem do calcário, conforme a reação apresentada na Tabela 21. Segundo Seebach *et. al.* (2001), o excesso de SO₂ contido nos gases pode ser reduzido para menos de 160 mg/Nm³ na passagem dos gases exausto pelo moinho do cru.

A Tabela 22 apresenta o percentual de eficiência de remoção do SO₂ nos moinhos de cru, nos estudos realizados por Goldmann *et. al* (1981), Shütte (1989) e Sheth (1991) em Seebach *et. al.* (2001).

Tabela 22 – Eficiência de remoção do SO₂ na moagem da matéria-prima.

Referência – Autor e Ano	Eficiência de remoção (%)
Goldmann <i>et. al</i> (1981)	50
Shütte (1989)	68
Sheth (1991)	50

6.1.1.3 Ciclone de remoção de SO_x

De acordo com Miller e Hansen (2004), o princípio deste método consiste em utilizar o óxido de cálcio (CaO) livre formado no precalcinador. Cerca de 5% do gás de exaustão do precalcinador é desviado do duto de saída do precalcinador e sobe para o ciclone de D-SO_x (o 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) 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). A eficiência de remoção de SO_2 é de 25-30%.

6.1.1.4 Adição de cal hidratada (Ca(OH)_2)

Neste método, semelhante ao anterior, a cal hidratada (Ca(OH)_2) é injetada no duto de saída no 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 onde o enxofre pirítico está sendo convertido a SO_2 . Segundo Miller (2002), a injeção de cal hidratada, também pode ser feita na torre de condicionamento (instalação que precede os equipamentos de remoção de particulados como filtros de manga e precipitadores eletrostáticos), em forma de spray e no moinho de cru, no entanto, não apresenta resultados tão bons quanto a injeção no preaquecedor. A quantidade de cal hidratada injetada varia entre 3.0-5.0 moles de cal (CaO) por mol de dióxido de enxofre (SO_2) a ser absorvido. A eficiência de remoção de SO_2 é de 45-70 %.

6.1.1.5 Lavador úmido (Wet scrubber)

O SO_2 entra no fundo do lavador em direção ao topo sendo “lavado” em contracorrente com a 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. A eficiência de remoção de SO_2 é de 90-95 % (Miller e Hansen, 2004).

6.1.1.6 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. A Tabela 23 apresenta a faixa de emissões de SO_2 nos fornos das indústrias de cimento na Europa, nos EUA e no Brasil.

Tabela 23 - Emissões de SO_2 nas plantas de cimento

	mg/Nm³	kg/t clínquer
Europa*	10 – 3500	0,02 - 7
EUA	-	até 1,58**
Brasil	350 (a 7% de O_2) Limites do Estado de SP.	

* estas emissões estão baseadas para uma produção de 1 milhão de ton clínquer/ano (IPCC, 2000) ** (EPA, 1998).

6.2 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 precalcinador 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 precalcinador. 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. Frequentemente pode ser observado que os fornos de produção de clínquer tendem a operar com um nível mais alto de O_2 (excesso de ar) que o necessário para evitar a formação de CO.

De acordo com Bech e Gundtoft (1998), os 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 Figura 75.

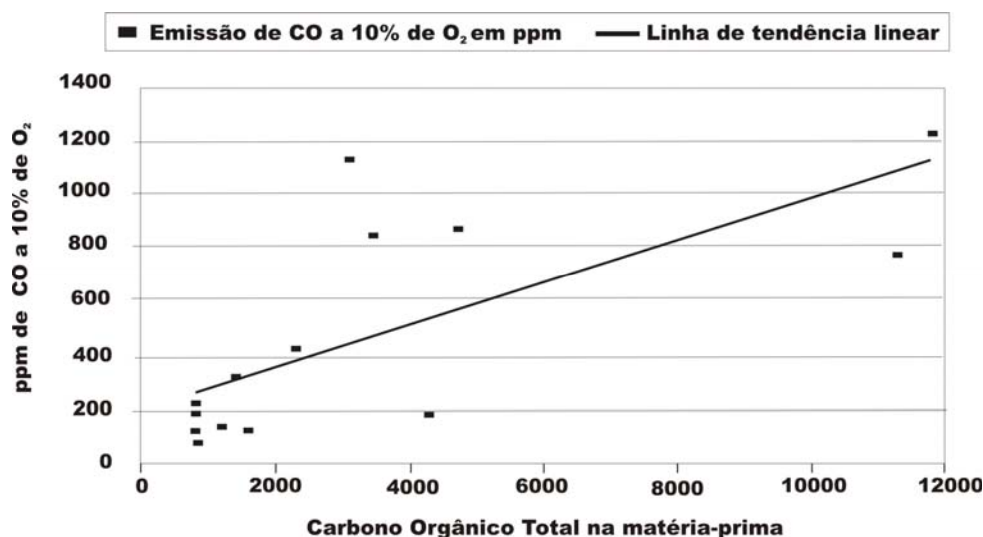


Figura 75 – Emissão de CO em função do teor de carbono na matéria-prima
Fonte: (Bech e Gundtoft, 1998).

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, xisto, argila, minério de ferro (Miller, 2002).

O carbono volátil normalmente queimará entre 300-600°C nos estágios intermediários 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.

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 precalcinação onde as condições são mais adequadas para a combustão, conseqüentemente, o carbono fixo não contribuirá significativamente para as emissões de CO (Miller, 2002).

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 precalcinador, o tempo de retenção, a alimentação do componente da mistura crua com alto teor de carbono diretamente no precalcinador 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.

6.3 FORMAÇÃO DE DIÓXIDO DE CARBONO (CO₂)

Devido à característica intrínseca do processo de fabricação de cimento, a indústria deste setor tem sido alvo dos ambientalistas com relação à emissão de poluentes lançados na atmosfera, principalmente com a questão da emissão de CO₂, um dos gases causadores do efeito estufa. De acordo com Mahasenan *et al* (2004) a indústria de cimento é responsável por aproximadamente 5% das emissões antropogênicas globais de CO₂, emitindo em média cerca de 0,87 kg de CO₂/kg de clínquer.

Ainda segundo Mahasenan *et al* (2004), as emissões de CO₂ na indústria de cimento estão relacionadas com a combustão de combustíveis fósseis no processo de produção de clínquer (aproximadamente 40% das emissões da indústria); transporte dos materiais crus (aproximadamente 5%) e combustão do combustível fóssil para geração de eletricidade consumida na planta (aproximadamente 5%). O restante das emissões (aproximadamente 50%) é proveniente do processo de descarbonatação do MgCO₃ e da calcinação do calcário (CaCO₃) principal matéria-prima da fabricação do cimento, decomposto termicamente em óxido de cálcio (CaO) com liberação de CO₂, conforme a reação (5.1) apresentada no Capítulo 5.

De acordo com Marland *et al* (2007), estudos realizados da emissão global de CO₂ proveniente da queima de combustível fóssil pelos fabricantes de cimento no período de 1928 - 2004, expressos em milhões de toneladas métricas de carbono, mostram que as emissões de CO₂ tiveram neste período um crescimento exponencial. Isto ocorreu especialmente após a década de 1950, quando começou o processo generalizado de industrialização no mundo, com

a instalação de novas fábricas de cimento e cujo resultado em termos de emissões pode ser observado na Figura 76.

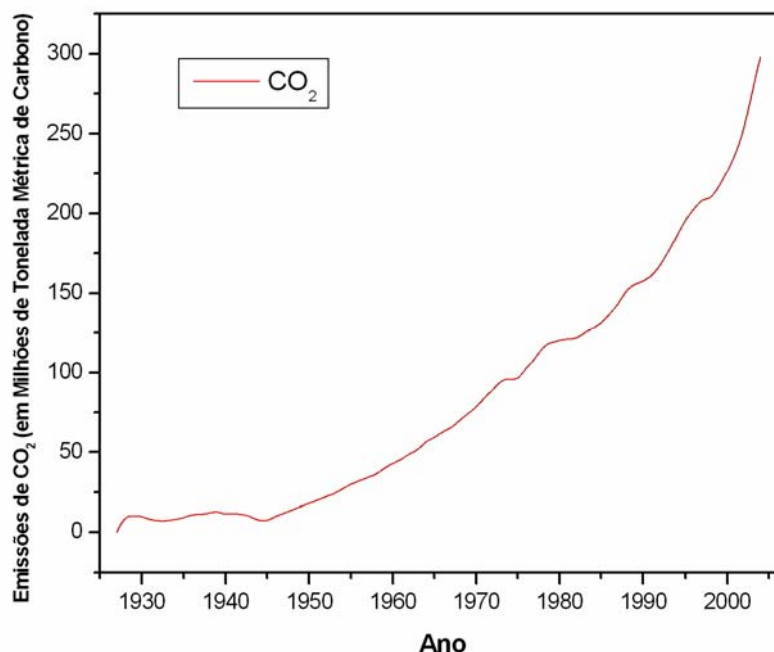


Figura 76 - Emissão de CO₂ em milhões de toneladas métricas de carbono provenientes da queima de combustíveis fósseis na indústria de cimento no período de 1928-2004.

Fonte: Adaptado de Marland *et al* (2007).

Tipicamente, o cimento contém o equivalente a aproximadamente 64,4% de CaO. Conseqüentemente aproximadamente 1,135 kg de CaCO₃ são necessários para produzir 1 kg de cimento ou aproximadamente 1,6 kg de material cru são necessários para produzir 1 kg de clínquer. O percentual de CO₂ no fluxo gasoso de uma planta de cimento varia normalmente de 22 a 28% em base molar (Hassan, 2005).

As emissões de CO₂ provenientes de processos de combustão na indústria do cimento são diretamente proporcionais à demanda de calor específico necessário ao processo produtivo e da relação conteúdo de carbono/ poder calorífico do combustível. Assim para um processo que demanda 3000 MJ/tonelada de clínquer, utilizando como combustível carvão mineral com 88% de carbono e poder calorífico de 30MJ/kg resulta em uma emissão de 0,32 toneladas de CO₂/tonelada de clínquer, apenas com relação à queima do combustível. Substituindo o carvão mineral pelo gás natural obtém-se aproximadamente 25% de redução nos níveis de emissão. As emissões de CO₂ têm sido progressivamente reduzidas em cerca de 30% nos últimos vinte e cinco anos com a utilização de combustíveis de forma mais eficiente no processo de queima (IPCC, 2000).

Outras medidas de controle e minimização das emissões de CO₂ estão sendo praticadas pelas indústrias de cimento, tais como: o uso de combustíveis alternativos com baixo teor de carbono, a utilização de cimento composto com substituição de parte do clínquer por escórias e cinzas volantes de alto forno das siderúrgicas (processo CemStar), método já comentado no Capítulo 5 na Seção 5.3.1 Tecnologias de Controle de NO_x, além de melhoria na eficiência energética do processo de fabricação.

6.4 MATERIAL PARTICULADO

As emissões de materiais particulados (pó), principalmente das chaminés dos fornos tem sido uma das principais preocupações ambientais em relação às plantas de cimento. Este material se deposita no entorno da fábrica, causando desconforto às comunidades circunvizinhas. As principais fontes de pó são fornos, moinhos de cru, resfriador de clínquer e moinhos de cimento. Podem também ocorrer emissões fugitivas de poeira durante o armazenamento e a manipulação dos materiais e de combustíveis, além da embalagem e da expedição do cimento.

6.4.1 Tecnologias de Controle: Precipitador Eletrostático e Filtro de Mangas

O controle das emissões de material particulado é feito por meio do uso de precipitadores eletrostáticos e de filtro de mangas. Nas últimas décadas, o sistema de desempoeiramento considerado mais adaptado para aplicação na indústria do cimento tem sido o precipitador eletrostático, devido à sua eficácia, robustez, facilidade de manutenção e pequena queda de pressão introduzida no fluxo gasoso. Num precipitador eletrostático (Figura 77), as partículas são removidas porque se cria uma diferença de potencial elevada entre um par de eletrodos positivo e negativo. Quando o gás efluente passa entre os eletrodos, as partículas são carregadas eletricamente e arrastadas pela força do campo elétrico para um dos eletrodos, onde se depositam, sendo removidas do fluxo gasoso.

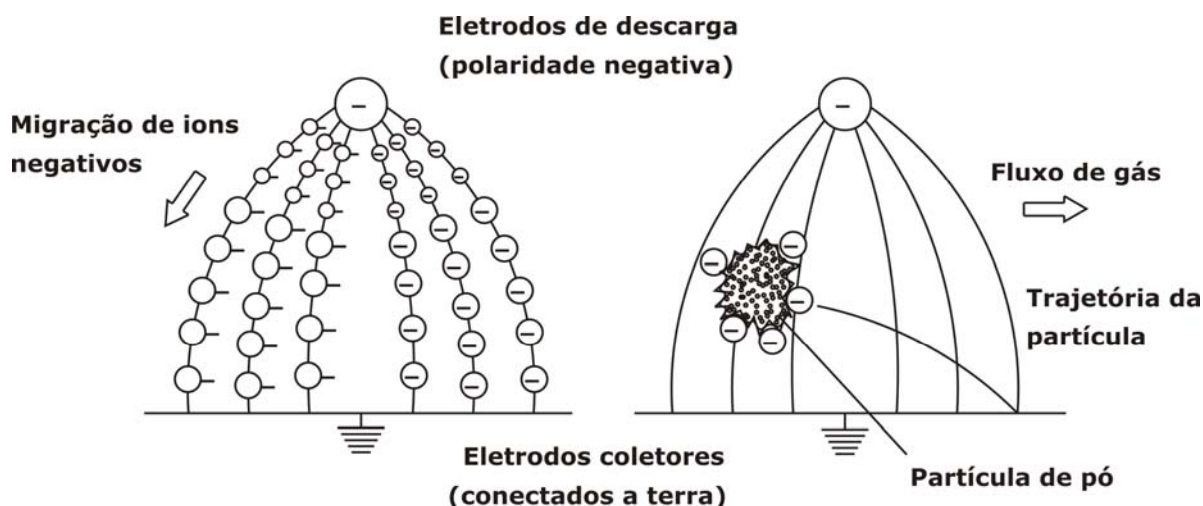


Figura 77 – Esquema de Funcionamento de um Precipitador Eletrostático
Fonte: PPE/COPPE/UFRJ (2001).

Usualmente os precipitadores eletrostáticos são bastante eficazes na remoção de partículas submicrométricas, contrariamente aos ciclones. A eficiência de um precipitador eletrostático é dependente da resistividade elétrica das partículas, da velocidade do fluxo gasoso, da intensidade do campo elétrico e da forma e área dos eletrodos. Para uma remoção eficaz a resistividade das partículas não pode ser muito baixa nem muito elevada. Resistividades na faixa de $2 \cdot 10^8$ - $2 \cdot 10^{11}$ ohm.cm são consideradas ideais. Quando as partículas têm uma resistividade elevada, esta pode ser diminuída pela adição ao efluente de compostos de enxofre e/ou de vapor de água.

A eficiência total de um precipitador eletrostático pode ser melhorada pela instalação de várias unidades em série. A colocação de baterias de precipitadores em série tem algumas vantagens sob o ponto de vista da coleta fracionada das partículas. Normalmente as partículas maiores são coletadas no(s) primeiro(s) estágio(s) do precipitador e são reenviadas ao forno. Nos estágios restantes depositam-se partículas enriquecidas em álcali, de menores tamanhos e de maior resistividade, contendo metais semi-voláteis, como o chumbo, que se condensam na parte mais fria do precipitador. Uma parte destas partículas pode ser removida, interrompendo o ciclo externo do álcali e metais semi-voláteis e evitando a sua acumulação na linha de produção.

Tem havido ao longo dos anos uma evolução clara na tecnologia de desempoeiramento pelos precipitadores eletrostáticos, através da otimização da geometria do sistema e de uma melhoria do controle da voltagem fornecida aos eletrodos, a qual passou a ser controlada por

computador utilizando programas que permitem ter sempre as condições de trabalho mais convenientes. Os novos filtros eletrostáticos permitem consistentemente a obtenção de concentrações nos gases efluentes inferiores a 11 mg/Nm^3 (U.S. EPA, 1999).

Embora em condições normais os precipitadores eletrostáticos modernos sejam altamente eficazes na remoção de material particulado, o seu funcionamento pode acarretar alguns problemas que diminuem a eficiência média de remoção, o que faz com que atualmente sejam substituídos nas novas instalações de cimento por filtros de mangas. Um dos principais problemas de operação dos precipitadores eletrostáticos está relacionado com a impossibilidade da sua operação quando os níveis de CO nos gases exaustos ultrapassam um valor de (0,5 %), devido ao perigo de explosão por inflamação do monóxido de carbono quando atravessa o intenso campo elétrico do precipitador (IPCC, 2000). Assim, na partida e na parada, ou quando existem picos de CO durante o processo, o precipitador eletrostático é automaticamente desligado, ocasionando uma emissão de material particulado para a atmosfera.

No caso de filtros de mangas, apresentado na Figura 78, todo o gás proveniente do sistema do forno e da torre de ciclones passa através de um conjunto de mangas de lã de vidro, resistentes à temperatura, onde boa parte do material particulado é retido.

Essas mangas são dispostas de tal forma que a entrada dos gases é feita por sua parte inferior, ficando o material particulado retido nas suas paredes. Para impedir o acúmulo de material, o sistema é dotado de martelos automáticos e de disparos de ar que fazem a torta acumulada nas paredes se desprender e cair por gravidade até uma correia que a recolhe e a devolve ao processo.

A eficiência dos filtros de mangas depende do tipo de material filtrante e da velocidade do gás através da superfície de filtração, sendo tanto maior quanto menor for essa velocidade. As velocidades de filtração comuns estão em torno de 0,9-1,5 m/minuto, obtendo-se valores de eficiência melhores para velocidades de 0,6 m/min. A eficiência do filtro aumenta com a espessura do material depositado, porque este serve de leito de filtração para as partículas que chegam. A queda de pressão também cresce com a espessura do material depositado, deve ser encontrado um ponto de equilíbrio nos ciclos de limpeza e remoção do material

filtrado que leve em conta os dois parâmetros. Os filtros de mangas conseguem obter eficiência de remoção de partículas com diâmetros de 0,1 μm , da ordem dos 99 a 99,99%.

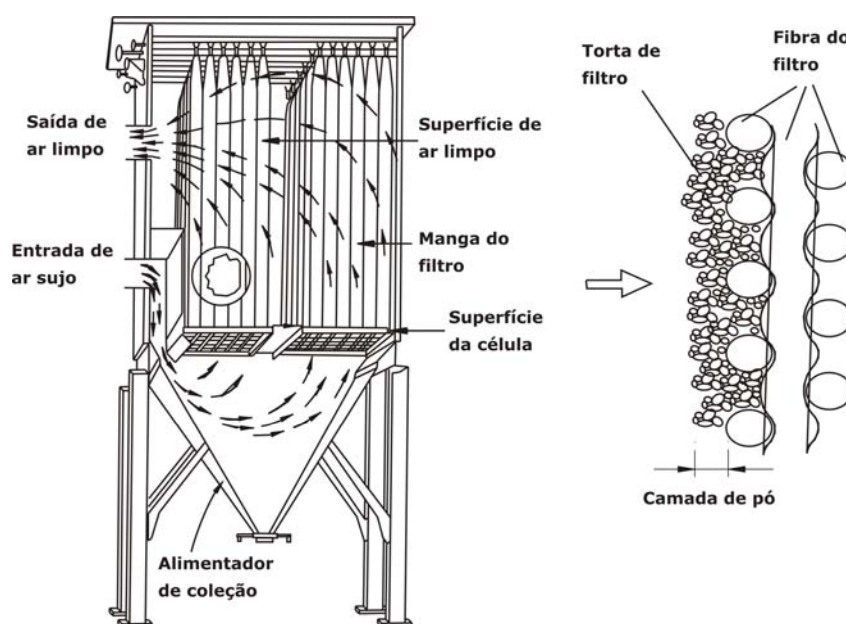


Figura 78 – Esquema e princípio de um filtro de mangas
Fonte: PPE/COPPE/UFRJ (2001).

No Brasil, os níveis de emissões de materiais particulados na indústria do cimento são regulamentados pela Resolução nº 382, de 26 de dezembro de 2006, que estabelece os limites máximos de emissão de poluentes atmosféricos para fontes fixas, sendo apresentado na Tabela 24.

Tabela 24 - Limites de emissão de material particulado na indústria de cimento no Brasil (CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente).

Equipamentos	Material Particulado (mg/Nm ³)
Fornos	50 ⁽¹⁾
Resfriadores	50
Moinhos de cimento	50
Secadores de escória e de areia	50 ⁽²⁾
Ensacadeira	50

Referente a: ⁽¹⁾ 11% de O₂ ⁽²⁾ 18% de O₂
Fonte: MMA. Ministério do Meio Ambiente, (2007).

6.5 METAIS PESADOS NA CADEIA PRODUTIVA DO CIMENTO

A principal preocupação com o uso de matérias-primas secundárias e de combustíveis derivados de resíduos industriais é a incorporação de metais pesados no clínquer e seus efeitos no desempenho do cimento. Estes efeitos dependem do tipo de metais contidos na matéria-prima e no combustível, do seu nível de concentração e das condições de operação do forno.

Diferentes tipos de resíduos industriais têm sido utilizados na fabricação de cimento, sejam como substitutos das matérias-primas, sejam como substitutos dos combustíveis tradicionais. Segundo a Associação Européia de Cimento (CEMBUREAU, 1999) consideram-se metais pesados todos aqueles cujos pesos específicos são maiores que o do titânio ($4,51 \text{ g/cm}^3$). Os metais pesados se encontram em quantidades pequenas nos combustíveis utilizados na indústria de cimento (carvão mineral, coque de petróleo, óleo combustível ou resíduos de combustíveis) e nas matérias-primas (calcário, argila, areia e minério de ferro). Alguns destes metais, como ferro e alumínio, são componentes essenciais do cimento. Cabe mencionar que nem todos os metais pesados têm efeitos prejudiciais para o clínquer ou a saúde. Como os metais não podem ser destruídos, o co-processamento os trata eficientemente de três maneiras:

- A primeira e mais importante é o cálculo das taxas de alimentação dos resíduos ao forno, de forma a manter as emissões abaixo dos limites estabelecidos pelos órgãos ambientais.
- Segunda, o material particulado (CKD – Cement Kiln Dust) retido na torre de arrefecimento é removido da corrente gasosa, e através de um circuito fechado é retornado ao forno de produção de clínquer.
- Terceira, o material particulado (CKD), de granulometria mais fina é capturado por modernos e eficientes equipamentos, como precipitadores eletrostáticos, filtros de mangas, sendo emitida apenas uma quantidade realmente muito pequena, que fica abaixo dos limites estabelecidos pela legislação ambiental; este material retido retorna também ao forno de cimento, conforme mostrado na Figura 79.

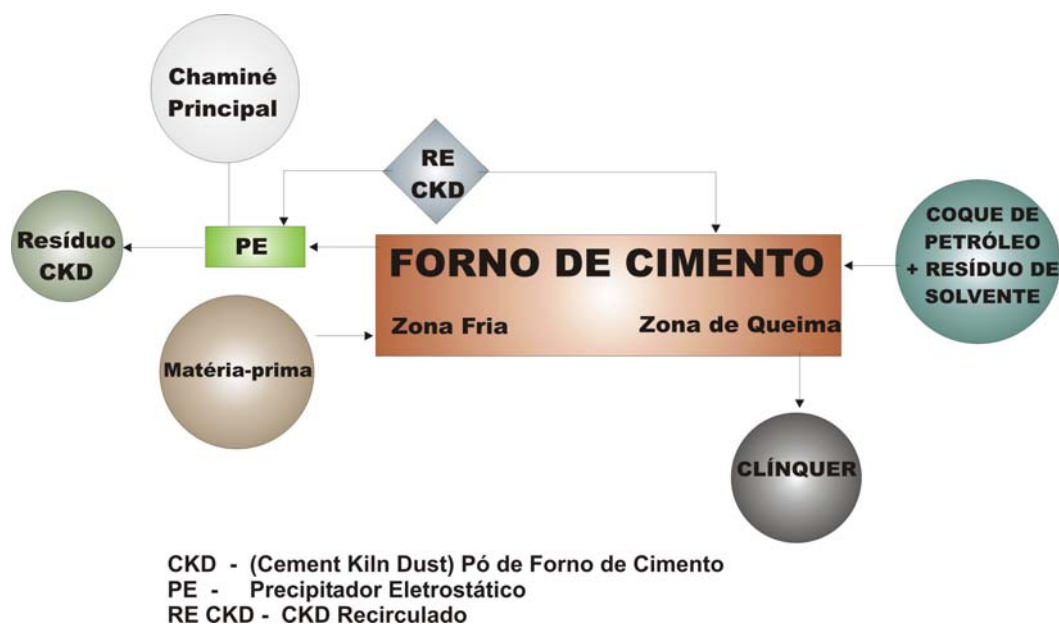


Figura 79 - Ciclo de metais pesados no processo de produção de clínquer.

Os metais são incorporados ao cimento da seguinte maneira: as matérias-primas, combustíveis tradicionais e os resíduos industriais utilizados como combustíveis na fabricação do cimento contêm compostos orgânicos e inorgânicos (metais pesados). Devido à alta temperatura a que são submetidos os sólidos (da ordem de 1400 a 1500°C), a parte orgânica é degradada no forno, ficando os compostos metálicos. Os compostos metálicos reagem quimicamente com a argila, o calcário e com outras matérias-primas, formando uma estrutura cristalina bastante resistente. Os metais ficam então permanentemente confinados a essa estrutura, tornando-se parte do clínquer. As emissões de metais pesados controlados pela legislação são: antimônio, arsênio, bário, berílio, cádmio, cromo, chumbo, mercúrio, prata e tálio.

Devido à toxicidade dos resíduos perigosos, há necessidade de se estabelecerem padrões para as possíveis emissões de contaminantes presentes no resíduo, durante sua destruição. No Best Available Techniques –BAT, documento publicado pela European Cement Association (IPCC, 2000), existe uma classificação dos metais em função de sua toxicidade e possíveis efeitos adversos à saúde humana, conforme apresentado na Tabela 25.

Os metais mais importantes em termos de preocupação são aqueles que, por sua toxicidade, causam enfermidades carcinogênicas, danos aos diferentes órgãos como fígado, rins e o sistema nervoso e imunológico.

Tabela 25 - Classificação dos metais pesados e faixa de emissões nas indústrias de cimento européias (IPCC, 2000).

Classificação dos metais pesados	Emissões (mg /Nm ³)
Classe 1 (Hg, Cd, Tl)	0, 01 – 0,1
Classe 2 (As, Co, Ni, Se, Te)	0,001 – 0,1
Classe 3 (Sb, Pb, Cr, Cu, Mn, V, Sn, Zn)	0,005 – 0,3

Os metais da Classe 1(Hg, Cd, Tl) são considerados os mais tóxicos e prejudiciais à saúde, enquanto os metais da Classe 3 são os menos tóxicos. A Tabela 26 apresenta as concentrações dos metais pesados que possam causar câncer (via oral e por inalação) e as concentrações que não possuem efeito cancerígeno, conforme estudo realizado por Schuhmacher *et. al.* (2004), sobre os riscos à saúde na população que vive nas vizinhanças de uma indústria de cimento, o principal efeito que tais metais podem causar na saúde devido à exposição ou contato com eles é apresentado na Tabela 27.

Tabela 26 - Riscos a saúde devido às emissões na indústria de cimento

Poluente	Risco não Carcinogênico		Risco Carcinogênico oral		Risco Carcinog. inalação	
	Conc. Méd. (µg/m ³)	Conc. Máx. (µg/m ³)	Conc. Méd. (µg/m ³)	Conc. Máx. (µg/m ³)	Conc. Méd. (µg/m ³)	Conc. Máx. (µg/m ³)
Arsênico	5.7×10^{-5}	1.7×10^{-4}	6.9×10^{-9}	2.9×10^{-8}	6.6×10^{-7}	1.7×10^{-6}
Cádmio	4.7×10^{-4}	3.2×10^{-3}	-	-	4.7×10^{-7}	1.2×10^{-6}
Chumbo	3.6×10^{-5}	1.3×10^{-4}	-	-		
Cromo*	5.7×10^{-5}	1.0×10^{-6}	-	-	1.2×10^{-6}	3.0×10^{-6}
Mercurio	-	-	-	-	-	-
Níquel	4.6×10^{-5}	1.1×10^{-4}	-	-	-	-
Zinco	8.4×10^{-6}	1.8×10^{-5}	-	-	-	-

* Cr: é considerado como Cr⁺⁶, o qual é considerado um elemento carcinogênico.

Fonte: (Schuhmacher, et.al., 2004).

Tabela 27 - Efeitos dos metais na saúde humana (ATSDR, 1999).

Metal	Efeitos na saúde humana
Antimônio	Inalação provoca irritação dos olhos e causa problemas nos pulmões, coração.
Arsênico	Alto nível de concentração pode causar a morte.
Bário	Altos níveis causam problemas no estômago, fígado, rins e outros órgãos.
Berílio	Alta exposição causa câncer de pulmão.
Cádmio	Irrita o tubo digestivo, rins e pulmões.
Cromo	Alto nível de concentração de cromo (VI) causa câncer no ser humano.
Chumbo	Causam dano ao sistema nervoso, rins e sistema reprodutivo.
Níquel	Provoca câncer de pulmão, bronquite crônica e efeitos na pele.
Selênio	Alto nível de concentração causa efeitos neurológicos, deformidades nas unhas.
Tálio	Alto nível altera o sistema nervoso, vômitos diarreias, queda de cabelo.
Mercurio	Altos níveis danificam o cérebro os rins e o feto no período de gestação.
Vanádio	Pode causar irritação dos pulmões, dor no peito, tosse e outros efeitos.
Zinco	Pode causar cólicas estomacais, anemia e alterar os níveis de colesterol.

Com relação ao comportamento dos metais pesados no forno de cimento pode-se classificar ou distinguir três classes:

Metais não voláteis (As, Be, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Sb, Se, Te, V, Zn): estes metais quando presentes na matéria-prima ou combustível são incorporados em sua totalidade no clínquer. Praticamente não aparecem emissões nos gases de exaustão. A European Cement Association (CEMBUREAU, 1999) adota que a soma das emissões de todos os metais não voláteis deve ser menor que 0,1% dos correspondentes metais na entrada no forno de cimento.

Metais semi-voláteis (Cd, Pb): partes destes metais volatilizam-se devido à alta temperatura na zona de clínquerização no forno de cimento, para logo se condensar na zona de entrada (zona mais fria) do forno, reingressando novamente junto com a matéria-prima, realizando um processo cíclico dentro do forno. A maior parte do cádmio e chumbo é incorporada no clínquer e a parte que não é condensada vai junto com o material particulado (CKD – cement kiln dust) sendo capturado pelos filtros na saída dos gases na chaminé.

Metais voláteis: tais como o Mercúrio e Tálcio, são os metais com maior facilidade de volatilização e condensação. Estes se condensam nas partículas da matéria-prima em baixas temperaturas (Tálcio entre 573 a 623K, Mercúrio entre 393 - 423 K). Enquanto o Tálcio é quase completamente precipitado com o material particulado (CKD), somente uma parte do Mercúrio é coletada no sistema de filtros, sendo o resto emitido na forma de vapor junto com gases de exaustão, devendo-se controlar a entrada de mercúrio na matéria-prima e no combustível.

A quantidade de metal pesado incorporado ao clínquer segundo o percentual de retenção, foi originalmente estudada por Seebach e Tompkins (1990) e Roth (1992), citados por Kleppinger (1993) e reproduzido recentemente por Carpio (2005) e aqui neste trabalho apresentado na Tabela 28.

No trabalho aqui exposto, também é avaliado o percentual de substituição do coque de petróleo pelo co-processamento de um resíduo de solvente constituído de etanol/traços de metais pesados para atender a demanda energética do processo de produção de clínquer.

Avaliando o possível impacto desta substituição nas emissões de metais pesados no processo de queima destas misturas.

Foram feitas simulações de substituição de coque de petróleo pelo resíduo de solvente na proporção de 10%, 20%, 30% e 40%, em seguida, calculado através de um balanço de massa as possíveis emissões de metais pesados no fluxo dos gases exaustos do sistema de forno de produção de clínquer. As composições químicas do coque de petróleo e do resíduo de solventes utilizadas, nos cálculos estão apresentadas na Tabela 12 e Tabela 16 respectivamente.

Questões relacionadas com a taxa de alimentação do resíduo no queimador, temperaturas de queima também foram calculadas. A metodologia do cálculo e as principais equações envolvidas estão apresentadas no Capítulo 7.

Tabela 28 - Porcentagem de retenção de metais pesados no clínquer e CKD (Pó de Forno de Cimento).

Metal	Von Seebach	Roth
Antimônio	$\geq 99,77 \pm 0,08$	99,89
Arsênico	$\geq 99,89 \pm 0,29$	99,91
Bário	$\geq 99,88 \pm 0,29$	99,97
Berílio	$\geq 99,87 \pm 1,33$	99,99
Cádmio	$\geq 99,56 \pm 0,44$	99,88
Cromo	$99,86 \pm 0,40$	99,97
Chumbo	$99,85 \pm 0,20$	99,91
Mercúrio	$\geq 61,3 \pm 32,5$	88,39
Níquel	$\geq 99,96 \pm 0,01$	99,93
Selênio	$\geq 95,40 \pm 1,78$	92,56
Prata	$\geq 99,84 \pm 0,18$	99,96
Tálio	$90,12 \pm 10,71$	99,80
Vanádio	$\geq 99,99 \pm 0,00$	88,37
Zinco	$99,79 \pm 0,26$	99,97

Fonte: Kleppinger (1993) apud Carpio (2005).

As concentrações calculadas nesta tese foram comparadas com os padrões de emissão constantes na Resolução 264, de 26/08/99, do CONAMA, que estabelece a nível nacional, os limites máximos de emissões dos metais pesados para a atividade de co-processamento de resíduos em fornos rotativos de produção de clínquer, os quais são apresentados na Tabela 29.

Tabela 29 - Limites máximos de emissão.

Poluente	Limites máximos de emissão
Mercúrio (Hg)	0,05 mg/Nm ³ corrigido a 7% de O ₂ (base seca)
Chumbo (Pb)	0,35 mg/Nm ³ corrigido a 7% de O ₂ (base seca)
Cádmio (Cd)	0,10 mg/Nm ³ corrigido a 7% de O ₂ (base seca)
Tálio (Tl)	0,10 mg/Nm ³ corrigido a 7% de O ₂ (base seca)
As+Be+Co+Ni+Se+Te	1,40 mg/Nm ³ corrigido a 7% de O ₂ (base seca)
AS+Be+Co+Cr+Cu+Mn+Ni+Pb+Sb+Se+Sn+Te +Zn	7,00 mg/Nm ³ corrigido a 7% de O ₂ (base seca)

Fonte: CONAMA (1999).

A vazão mássica de consumo de combustível nos níveis percentuais de substituição energética de 10%, 20%, 30% e 40% são apresentados na Figura 80. O Consumo de coque de petróleo em função do percentual de resíduos no processo de queima, variou de 3,3 a 2,2 kg/s e o consumo de resíduo de solvente foi de 0,5 a 1,9 kg/s para os níveis de substituição estudados.

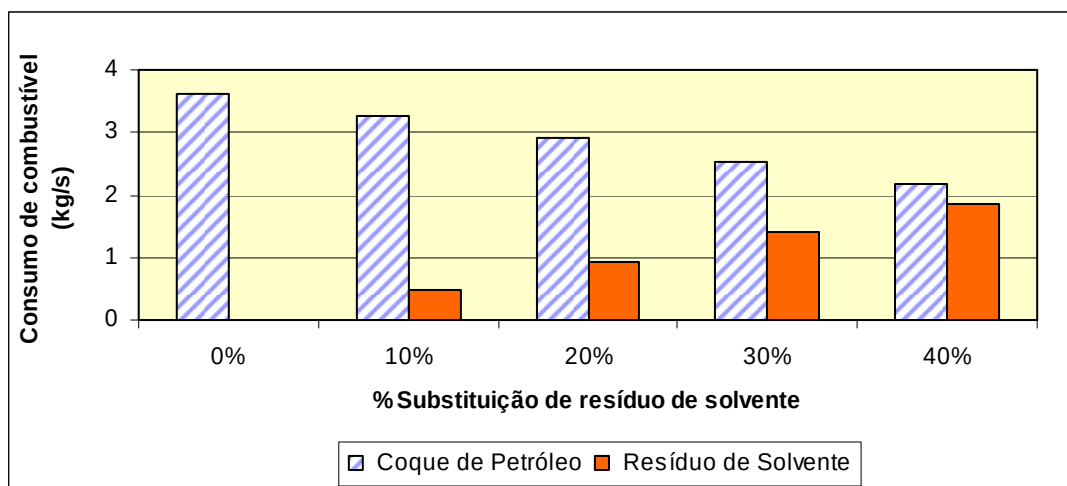


Figura 80 - Consumo de combustível em função do percentual de resíduos no processo de queima.

A vazão volumétrica dos gases calculada na saída da chaminé a 3% de O₂ livre (base seca) e a temperatura adiabática de chama em função do percentual de substituição energética do coque de petróleo pelo resíduo de solvente estão apresentados na Tabela 30. Na Figura 81 estão apresentadas as estimativas de emissões de metais pesados lançados na atmosfera corrigidos a 7 % de O₂ (base seca) comparados com os limites máximos de emissão segundo a Resolução 264 do CONAMA (1999).

Tabela 30 - A vazão volumétrica dos gases calculado na saída da chaminé a 3% de O₂ livre (base seca) e a temperatura adiabática de chama em função do percentual de substituição energética do coque de petróleo pelo resíduo de solvente.

Substituição energética do resíduo de solvente em (%)	V (Nm ³ /s) 3% O ₂ livre (em base seca)	Temperatura Adiabática de Chama (K)
10	47,79	2243
20	48,03	2260
30	48,26	2276
40	48,49	2292

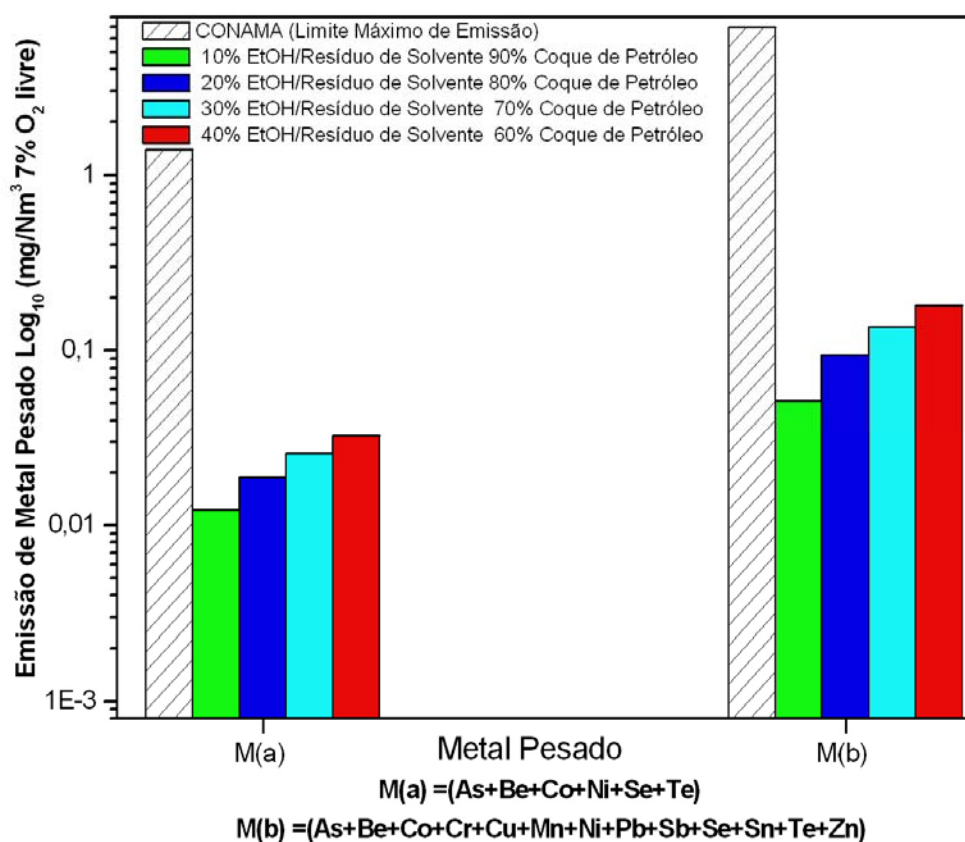


Figura 81 - Emissões na saída da chaminé dos metais pesados corrigidos a 7% de O₂ livre comparados com os padrões de emissão do CONAMA para queima da mistura de combustível etanol/resíduo de solvente e coque de petróleo.

Posteriormente também foi realizada nesta tese, a avaliação da queima de outros tipos de resíduos na mistura com coque de petróleo, dentre eles, lama oleosa, torta filtrante e três blends (misturas) com relação às emissões de metais pesados cujas composições químicas estão apresentadas na Tabela 31 e os principais resultados relacionados às suas emissões apresentados nas figuras a seguir.

Tabela 31 – Composição química dos resíduos utilizados como combustíveis na mistura com coque de petróleo

Análise Elementar (%)	Lama	Torta	Blend 1	Blend 2	Blend 3
S	1,19	1,04	0,9	0,76	0,65
Na	0,21	0,17	0,64	0,92	2,55
Mg	2,557	2,731	1,475	1,858	0,923
Al	21,45	22,09	11,08	5,605	4,853
Si	57,16	55,58	29,34	22,97	26,36
P	0,544	0,294	1,367	0,587	0,69
S	1,802	1,901	3,901	4,431	6,839
Cl	0	0	0,309	0,118	0,051
K	2,953	2,8	1,482	0,898	0,737
Ca	2,818	3,191	20,78	45,97	14,45
Ti	0,968	1,159	0,63	0,393	0,481
Cr	0	0	0,174	0,183	0,397
Mn	0,156	0,132	0,267	0	0,233
Fe	9,359	9,897	27,56	13,1	35,27
Ni	0	0	0	0	0,065
Cu	0	0	0,254	0	0
Zn	0,053	0	0,634	1,321	5,991
Sr	0,024	0	0,116	0,203	0,049
Rb	0,023	0,025	0	0	0
Ba	0	0	0	1,445	0
Zr	0,019	0,028	0	0	0
Mo	0	0	0	0	0,066
% cinzas	62,13	56,21	48,19	45,79	40,25
PCI (kJ/kg)	11986,8	16449,9	13381,0	12723,7	20180,4

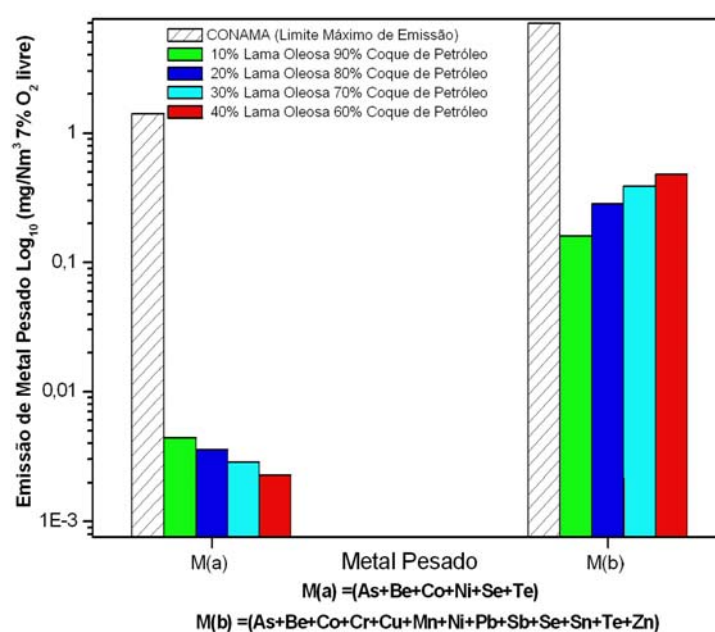


Figura 82 - Emissões na saída da chaminé dos metais pesados corrigido a 7% de O₂ livre comparados com os padrões de emissão do CONAMA para a queima da mistura de combustível constituída de lama oleosa e coque de petróleo.

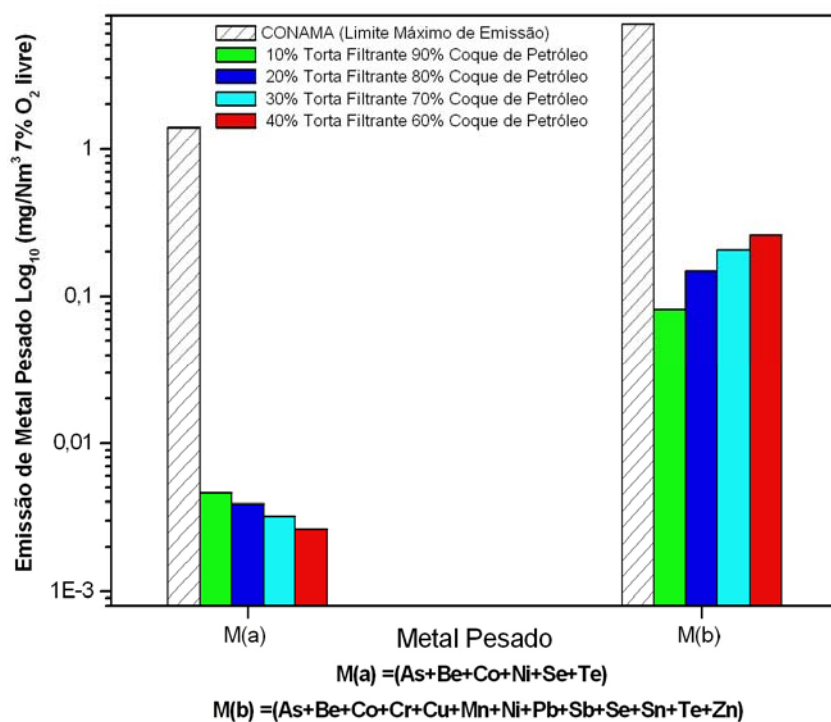


Figura 83 - Emissões na saída da chaminé dos metais pesados corrigido a 7% de O₂ livre comparados com os padrões de emissão do CONAMA para a queima da mistura de combustível constituída de torta filtrante e coque de petróleo.

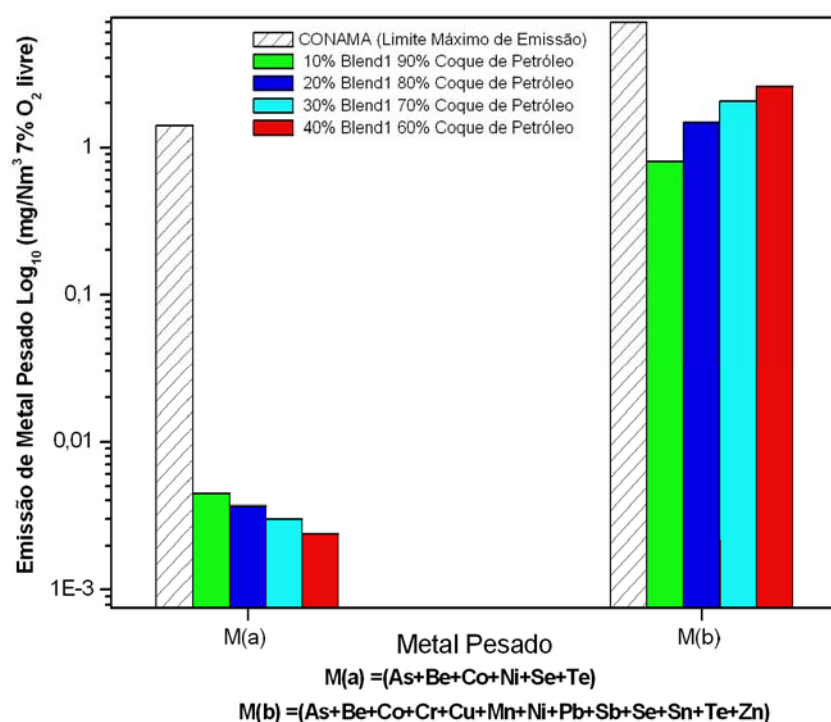


Figura 84 - Emissões na saída da chaminé dos metais pesados corrigido a 7% de O₂ livre comparados com os padrões de emissão do CONAMA para a queima da mistura de combustível constituída de blend 1 e coque de petróleo.

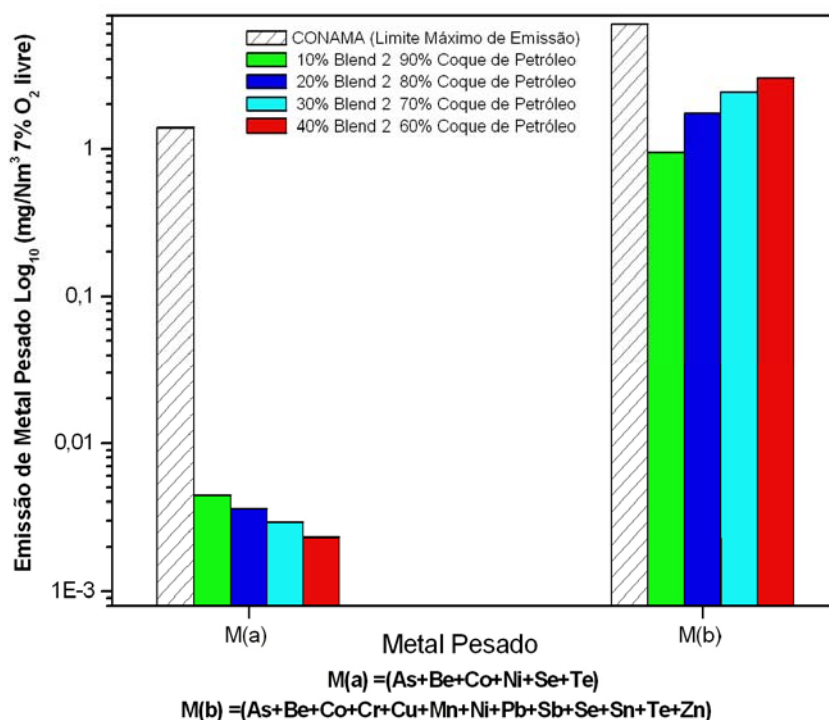


Figura 85 – Emissões na saída da chaminé dos metais pesados corrigidos a 7% de O₂ livre comparados com os padrões de emissão do CONAMA para queima da mistura de combustível blend 2 e coque de petróleo.

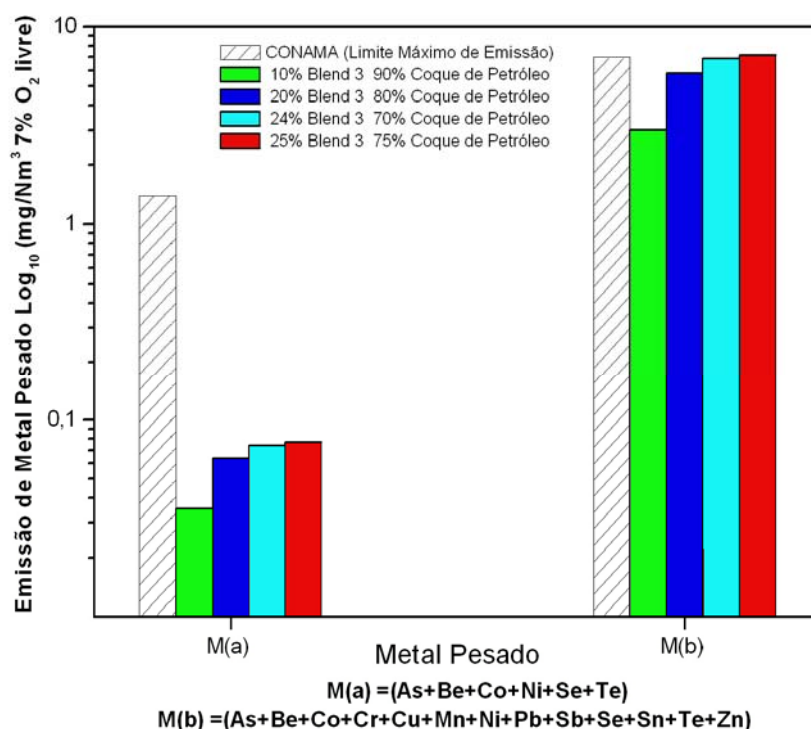


Figura 86 - Emissões na saída da chaminé dos metais pesados corrigidos a 7% de O₂ livre comparados com os padrões de emissão do CONAMA para queima da mistura de combustível blend 3 e coque de petróleo.

Destes últimos cinco casos estudados (coque de petróleo/lama oleosa, coque de petróleo/torta filtrante e coque de petróleo/blend 1, 2 e 3) somente a mistura constituída de coque de petróleo e blend 3 apresentou problemas em relação aos limites estabelecidos para as concentrações de metais pesados no nível de substituição de 25% envolvida no estudo. As estimativas de emissões para uma substituição da ordem de 25%, a soma das emissões dos metais controlados (AS+Be+Co+Cr+Cu+Mn+Ni+Pb+Sb+ Se+Sn+Te +Zn) totalizaram cerca de 7,167 mg/Nm³ estando, portanto, em concentrações pouco acima do limite máximo aceitável de 7,0 mg/Nm³. A explicação para este fato é decorrente do alto teor de zinco (Zn) no blend 3 em torno de 6%, que em termos de concentração para o nível de substituição de 25% equivale a 6,761 mg/Nm³ contribuindo assim, para que a soma dos metais controlados acima citados, ultrapassasse o limite máximo de 7,0 mg/Nm³. Todos os demais casos estudados não tiveram problemas em relação aos limites estabelecidos para todas as concentrações de metais pesados nos níveis de substituição de 10% a 40%, como pode ser observado pelas Figuras 82 a 85.

A tecnologia de queima de combustíveis secundários e co-processamento de resíduos são considerados uma forma eficiente para a destinação final de vários tipos de resíduos industriais, principalmente aqueles que possuem algum poder calorífico. A queima de combustíveis secundários e resíduos em fornos rotativos de produção de clínquer na fabricação do cimento tem características particulares favoráveis, tais como: a alta temperatura do forno (em torno de 2000 °C); o elevado tempo de residência dos gases de combustão, o qual pode alcançar 6 segundos durante o percurso total; a alcalinidade do ambiente, que contribui para neutralizar a ação de gases ácidos (como o HCl), como também o enxofre que pode reagir e deixar o forno sob a forma de sulfatos; a não geração de resíduos sólidos, já que a poeira do forno de cimento (CKD) pode ser realimentada no forno, e a incorporação das cinzas ao clínquer o que promove a imobilização de metais pesados. Todas estas considerações são consideradas fatores importantes para a destruição efetiva de resíduos industriais, tanto na forma de combustíveis como na de matéria-prima nos fornos de clínquer. Porém, devem-se observar cuidados especiais com relação ao uso de matérias-primas secundárias e de combustíveis derivados de resíduos industriais, principalmente no que se refere à incorporação de elementos traços no clínquer e seus efeitos no desempenho do cimento. Sabe-se, por exemplo, que a presença de metais pesados influencia o processo de hidratação das pastas de cimento em maior ou menor grau. Contudo, apesar da incorporação de metais ao clínquer em níveis consideráveis em alguns casos, devido à toxicidade de alguns

elementos contidos nos resíduos, existe a necessidade de se limitar a substituição dos combustíveis tradicionais, pois muitos metais pesados mais voláteis introduzidos no forno através dos resíduos ou combustíveis secundários, podem ser emitidos para a atmosfera em concentrações da ordem de $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$. E assim, há que se limitar a sua introdução pela taxa de alimentação, controlando-se por esta via as emissões de elementos não incorporados, passíveis de serem emitidos pela chaminé, juntamente com os gases de exaustão.

Capítulo 7

MODELAGEM E RESULTADOS

7.1 INTRODUÇÃO

A fim de analisar as reações que se processam no sistema de forno da indústria de cimento com respeito à formação de poluentes principalmente com relação aos óxidos de nitrogênio (NO_x) e a influência do monóxido de carbono (CO) no seu mecanismo de formação e destruição, procurou-se obter as suas equações de equilíbrio químico e da cinética química, de modo a identificar seu comportamento no processo de produção do clínquer, calculando os níveis de emissões destes poluentes.

7.2 EQUÍLIBRIO QUÍMICO

Ao consumo ou produção de um determinado composto, deve ser associado um parâmetro que leve em conta as proporções estequiométricas entre reagentes e produtos de uma dada reação química. Os coeficientes que precedem as fórmulas dos compostos são denominados números estequiométricos (v_i) da reação. Para uma reação química qualquer, na qual reagentes A e B reagem para formar os produtos C e D, conforme a reação estequiométrica representada pela, Equação (7.1) e considerando variações infinitesimais nos números de moles dos participantes da reação, pode-se escrever a Equação (7.2):



$$\frac{dn_A}{v_A} = \frac{dn_B}{v_B} = \frac{dn_C}{v_C} = \frac{dn_D}{v_D} = d\varepsilon \quad (7.2)$$

A Equação (7.2) define parcialmente a variável denominada coordenada ou grau de avanço de uma reação ε . Esta definição é completada com a estipulação da faixa de valores que ε pode assumir, ou seja, $0 \leq \varepsilon \leq 1$.

A energia livre de Gibbs (G) ou função de Gibbs é uma propriedade termodinâmica muito utilizada para descrever condições de espontaneidade e de equilíbrio químico de uma reação sob determinada temperatura e pressão. De acordo com Smith e Van Ness, (1980) em termos infinitesimais temos:

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i \quad (7.3)$$

ou

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i (v_i \mu_i) d\varepsilon \quad (7.4)$$

Sendo, S a entropia, V o volume P a pressão μ_i o potencial químico do sistema reacional respectivamente. Conclui-se que:

$$\sum_i v_i \mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial \varepsilon} \right)_{T,P} \quad (7.5)$$

Assim, pode-se concluir que o termo do lado esquerdo da Equação (7.5) representa, em geral, a taxa de variação da energia livre de Gibbs do sistema, com o grau de avanço da reação a temperatura e pressão constante. No estado de equilíbrio químico, a variação da energia livre de Gibbs é mínima ($\Delta G = 0$), aplicando esta condição a Equação (7.5) torna-se:

$$\sum_i v_i \mu_i = 0 \quad (7.6)$$

O potencial químico μ_i , da Equação (7.6), pode ainda ser escrito como função da energia livre de Gibbs:

$$\mu_i = G_i^0 + \bar{R}T \ln(\hat{a}_i) \quad (7.7)$$

Sendo que G_i^0 representa a energia livre de Gibbs do componente i num estado padrão, $\bar{R}$ é a constante universal dos gases, T a temperatura do sistema e $\hat{a}_i$ é a atividade do componente i na mistura reacional. Sendo que para reações ocorrendo em fase gasosa, em pressões baixas (próximas à atmosférica) a atividade dos componentes presentes no sistema reacional, pode ser aproximada para:

$$\hat{a}_i = y_i \cdot P \quad (7.8)$$

Assim, agrupando-se as Equações (7.6), (7.7) e (7.8), obtém-se:

$$\sum_i v_i (G_i^0 + \bar{R}T \ln(\hat{a}_i)) = 0 \quad \rightarrow \quad \sum_i v_i G_i^0 + \bar{R}T \sum_i v_i \ln(\hat{a}_i) = 0 \quad (7.9)$$

$$\sum_i v_i \ln(y_i P) = \ln \prod (y_i P)^{v_i} = \frac{-\Delta G^0(T)}{\bar{R}T} \quad (7.10)$$

Sendo que $\Delta G^0(T)$ é a variação da energia livre de Gibbs de formação no estado padrão a 1 atm a temperatura T . A Equação (7.10) também pode ser escrita de outra forma, considerando a reação, representada pela Equação (7.1) e definindo a constante de equilíbrio (K_{eq}) pela Equação (7.11).

$$K_{eq} = \frac{y_C^{v_C} y_D^{v_D}}{y_A^{v_A} y_B^{v_B}} \left(\frac{P}{P^0} \right)^{v_C + v_D - v_A - v_B} \quad (7.11)$$

Sendo; $Y_A^{v_A}$ e $Y_B^{v_B}$ as frações molares dos reagentes, $Y_C^{v_C}$ e $Y_D^{v_D}$ são as frações molares dos produtos formados na reação (7.1) elevados aos respectivos coeficientes estequiométricos, P é a pressão do sistema reacional e P^0 a pressão de referência normalmente a pressão atmosférica.

$$\ln K_{eq} = \frac{-\Delta G^0(T)}{RT} \quad \text{ou} \quad K_{eq} = \exp\left(\frac{-\Delta G^0(T)}{RT}\right) \quad (7.12)$$

Pode-se notar que a Equação (7.10) ou a Equação (7.12) relaciona todas as variáveis do sistema reacional, a uma dada temperatura, pressão e composição de equilíbrio. A Figura 87 apresenta o comportamento qualitativo da constante de equilíbrio (K_{eq}) em função da variação da energia livre de Gibbs para uma dada reação química. Esta figura indica que para valores de K_{eq} muito maiores que a unidade (1), o equilíbrio químico tende a se deslocar para a direita, ou seja, favorecendo a formação dos produtos da reação, indicando um $\Delta G < 0$, portanto uma transformação espontânea. Quando o K_{eq} assume valores muito menores que 1 o comportamento é o inverso, ou seja, o equilíbrio químico tende a se deslocar para a esquerda no sentido dos reagentes, apresentando um $\Delta G > 0$ característicos de transformações não espontâneas e finalmente para valores de K_{eq} próximos de 1 o sistema reacional atingiu o estado de equilíbrio químico, apresentando um $\Delta G = 0$.

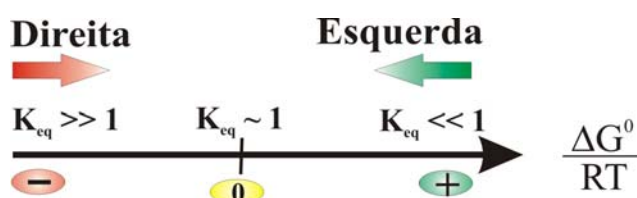


Figura 87 – Deslocamento da reação em função da variação da energia livre de Gibbs.

Fonte: Adaptado de Van Wylen *et al* 2002

A partir da Equação (7.10) podem-se relacionar as atividades das espécies em equilíbrio, com a variação de energia livre de Gibbs do sistema reacional. Entretanto, se expressa esta variação como uma função da temperatura uma vez que o interesse é no estudo

das reações em temperaturas diferentes de 298,15 K. O cálculo da variação de energia livre de Gibbs ΔG é feito por meio da Equação (7.13).

$$\Delta G(T) = \Delta H(T) - T\Delta S(T) \quad (7.13)$$

Sendo ΔH a variação de entalpia, ΔS a variação de entropia e T a temperatura do sistema. Conhecendo-se a variação da capacidade calorífica molar com a temperatura, tanto a variação de entalpia quanto a variação de entropia, para o sistema reacional poderão ser calculadas pelas Equações (7.14) (7.15):

$$\Delta H(T) = H_f^0 + \int_{T_0}^T C_p(T) \cdot dT \quad (7.14)$$

$$\Delta S(T) = S_f^0 + \int_{T_0}^T \frac{C_p(T)}{T} dT \quad (7.15)$$

Sendo H_f^0 e S_f^0 a entalpia e entropia de formação respectivamente a 25°C e 1 atm e $C_p(T)$ a capacidade calorífica em função da temperatura, que pode ser dada por uma expressão polinomial, como na Equação (7.16).

$$C_p(T) = a + bT + cT^2 + dT^3 \quad (7.16)$$

Para a análise de reações, deve-se obter um $C_p(T)$ que envolva todos os participantes da reação, de forma a realizar-se as integrações das Equações (7.14) e (7.15) para obter $\Delta G(T)$. Esta capacidade calorífica molar da reação será denominada $\Delta C_p(T)$, será expressa analogamente a Equação (7.16) como:

$$\Delta C_p(T) = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \Delta dT^3 \quad (7.17)$$

Sendo

$$\Delta a = \left(\sum_i v_i a_i \right)_{\text{Produtos}} - \left(\sum_i v_i a_i \right)_{\text{Reagentes}} \quad (7.18)$$

$$\Delta b = \left(\sum_i v_i b_i \right)_{\text{Produtos}} - \left(\sum_i v_i b_i \right)_{\text{Reagentes}} \quad (7.19)$$

$$\Delta c = \left(\sum_i v_i c_i \right)_{\text{Produtos}} - \left(\sum_i v_i c_i \right)_{\text{Reagentes}} \quad (7.20)$$

$$\Delta d = \left(\sum_i v_i d_i \right)_{\text{Produtos}} - \left(\sum_i v_i d_i \right)_{\text{Reagentes}} \quad (7.21)$$

Os valores de a, b, c e d são dados experimentais e para vários compostos podem ser encontrados na literatura (Perry e Green, 1982; Sandler, 1989; Moran e Shapiro, 2002; Van Wylen *et. al*, 2002). Integrando a Equação (7.17) e substituindo nas Equações (7.14) e (7.15), obtém-se:

$$\Delta H(T) = \Delta H_f(T_0) + \Delta a(T - T_0) + \frac{\Delta b}{2}(T^2 - T_0^2) + \frac{\Delta c}{3}(T^3 - T_0^3) + \frac{\Delta d}{4}(T^4 - T_0^4) \quad (7.22)$$

$$\Delta S(T) = \Delta S_f(T_0) + \left\{ \Delta a \ln \frac{T}{T_0} + \Delta b(T - T_0) + \frac{\Delta c}{2}(T^2 - T_0^2) + \frac{\Delta d}{3}(T^3 - T_0^3) \right\} \quad (7.23)$$

Outras expressões que permitem o cálculo da variação de entalpia e da variação de entropia para uma reação química podem ser encontradas na literatura em sua forma já integrada, como as Equações (7.24) e (7.25) em Carvalho *et al* (1977).

$$\left[H_{(T)} - H_{(298,15)} \right] = AT + B10^{-3}T^2 + C10^5T^{-1} + D \quad (7.24)$$

Sendo $[H_{(T)} - H_{(298,15)}] = \Delta H_{(T)}$ em kcal/kmol.

$$[S_{(T)} - S_{(298,15)}] = A \cdot \ln\left(\frac{T}{298,15}\right) + 2B10^{-3}(T - 298,15) + \left(\frac{C}{2}\right)10^5\left(\frac{1}{T^2} - \frac{1}{(298,15)^2}\right) \quad (7.25)$$

Sendo $[S_{(T)} - S_{(298,15)}] = \Delta S_{(T)}$ em kcal/kmolK, os coeficientes A, B, C, e D que aparecem nas Equações (7.24) e (7.25) para algumas espécies químicas envolvidas nos processos de combustão estão apresentados na Tabela 32

Tabela 32 - Coeficientes para o cálculo de ΔH e de ΔS nas Equações (7.24) e (7.25).

Espécie química	A	B	C	D	Faixa de temperatura (K)
CO	6,79	0,49	0,11	-2105,0	298-2500
CO ₂	10,57	1,05	2,06	-3936,0	298-2500
H ₂ O	7,30	1,23	0	-2286,0	298-2750
SO ₂	11,04	0,94	1,84	-3992,0	298-2000
NO	7,03	0,46	0,14	-2184,0	298-2500
O ₂	7,16	0,50	0,40	-2313,0	298-3000
N ₂	6,83	0,45	0,12	-2117,0	298-3000

Fonte: Carvalho *et. al.* (1977).

7.3 CINÉTICA QUÍMICA

A termodinâmica, através da variação da energia livre de Gibbs (ΔG), fornece critérios para avaliar as condições de espontaneidade ou não de uma transformação química, ou seja, se uma determinada reação ocorre ou não nas condições de pressão e temperaturas do sistema estudado. No entanto, mesmo se a reação for viável termodinamicamente, quanto tempo leva para esta reação ocorrer? A resposta para esta indagação é dada pelos fundamentos da cinética

química, parte da físico-química que estuda a velocidade das reações químicas e os fatores que a influenciam, como temperatura, pressão e concentração das espécies envolvidas. Do ponto de vista cinético, são três os grupos das reações químicas.

- Reações extremamente rápidas: explosões e precipitações instantâneas;
- Reações extremamente lentas: em geral associadas com processos geológicos, tais como fossilização;
- Reações de velocidades moderadas, suscetível de medida na prática, tais como as reações de esterificação.

Nas últimas décadas, houve um avanço significativo na combustão, devido aos estudos que permitiram a elucidação de mecanismos de reação que propiciam a conversão de reagentes em produtos em uma reação química, além do cálculo da taxa de reação em que esses reagentes são convertidos em produtos, auxiliando assim, a construção de modelos de sistemas reativos complexos.

A compreensão dos processos químicos é essencial para o estudo da combustão. As taxas de reação controlam as taxas de combustão e as taxas de formação e destruição de poluentes atmosféricos (Turns, 2000).

De acordo com Pereira Neto (2004) a velocidade ou a taxa de uma reação química genérica, como a que é representada pela reação (7.1) é dada pela Equação (7.26).

$$v = -\frac{1}{v_A} \frac{dC_A}{dt} = -\frac{1}{v_B} \frac{dC_B}{dt} = +\frac{1}{v_C} \frac{dC_C}{dt} = +\frac{1}{v_D} \frac{dC_D}{dt} \quad (7.26)$$

Que pode ser representada, de forma mais geral por:

$$v = \mp \frac{1}{v_i} \frac{dC_i}{dt} \quad (7.27)$$

Sendo v é a velocidade ou a taxa de reação, os sinais menos (-) e mais (+) referem-se aos reagentes e produtos respectivamente, v_i e C_i são o coeficiente estequiométrico e a concentração do componente i qualquer da reação. As igualdades da Equação (7.26) indicam que qualquer relação de concentração com o tempo pode ser tomada como definição de velocidade de reação, independente de se tratar de reagente ou de produto.

Outra definição de velocidade de reação equivalente a Equação (7.27) pode ser obtida da Lei da Ação das Massas, que tem o seguinte enunciado (Pereira Neto, 2004):

“A velocidade de uma reação química é igual ao produto de uma constante, denominada constante de velocidade, pelas massas ativas dos reagentes, estando essas massas elevadas a expoentes com seus coeficientes estequiométricos.”

Este enunciado é equivalente à Equação (7.28):

$$v = k C_A^{v_A} C_B^{v_B} \dots \quad (7.28)$$

Comparando as duas definições temos:

$$v = \mp \frac{1}{v_i} \frac{dC_i}{dt} = k C_A^{v_A} C_B^{v_B} \dots \quad (7.29)$$

Segundo Pereira Neto (2004) as Equações (7.28) e (7.29) têm sua validade restrita, atualmente aos casos das reações elementares, ou seja, reações que ocorrem em um único estágio, apresentando a ordem de reação de cada espécie idêntica ao coeficiente estequiométrico de cada espécie para reação como ela está escrita. As reações complexas são formadas por um conjunto de reações elementares, cada uma das quais ocorrendo em um único estágio (Levenspiel, 2000). No entanto, para ajustar os dados experimentais aos valores calculados, a lei cinética experimental utiliza os expoentes α e β , em geral diferentes dos coeficientes estequiométricos (v_i) da equação química. Com esses expoentes, a Equação (7.28) torna-se a Equação (7.30).

$$v = k C_A^\alpha C_B^\beta \dots \quad (7.30)$$

Sendo que α e β são números inteiros ou fracionários, positivos ou negativos ou ainda nulos, denominados ordens parciais da reação em relação aos reagentes A e B respectivamente. A constante de velocidade (k), na Equação (7.30), é função exponencial da temperatura e pode ser escrita de acordo com a Equação (7.31) conhecida como Equação de Arrhenius.

$$k(T) = A e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} \quad (7.31)$$

Sendo A o fator pré-exponencial ou fator de frequência, E_a a energia de ativação da reação, R a constante dos gases e T a temperatura do sistema reacional. Outras expressões semelhantes a Equação de Arrhenius (7.31) são encontradas na literatura como a Equação (7.32) derivada da teoria do estado de transição (Fogler, 2002) e (Hill e Smoot 2000).

$$k(T) = AT^n e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} \quad (7.32)$$

Em que o valor do expoente n está entre: $0 \leq n \leq 1$. Normalmente a constante de velocidade é dada em função das seguintes unidades:

$$[k] = L^{n-1} \cdot \text{mol}^{1-n} \cdot \text{s}^{-1} \quad (7.33)$$

Sendo o tempo em segundos, a concentração dos reagentes em mol/m^3 , a velocidade em $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, e n é a soma dos expoentes, chamado de ordem total da reação representado pela Equação (7.34).

$$n = \alpha + \beta \quad (7.34)$$

7.3.1 Mecanismos de Reação

7.3.1.1 Reações de primeira ordem

Considerando uma reação genérica:



Aplicando a definição de velocidade ou taxa de reação Equação (7.29) e (7.30) em (7.35) tem-se:

$$\frac{dC_A}{dt} = -k C_A^\alpha \quad (7.36)$$

Para reações de primeira ordem $\alpha = 1$, separando as variáveis e integrando:

$$\int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A} = -k \int_0^t dt \quad (7.37)$$

$$\ln\left(\frac{C_A}{C_{A0}}\right) = -kt \quad (7.38)$$

Aplicando o exponencial em ambos os lados da Equação (7.38), resulta na Equação (7.39).

$$\left(\frac{C_A}{C_{A0}}\right) = e^{(-kt)} \quad \text{ou} \quad C_A = C_{A0} e^{(-kt)} \quad (7.39)$$

Sendo C_A a concentração final da espécie A e C_{A0} é a sua concentração inicial. A Figura 88 apresenta a variação da concentração com o tempo para um sistema reacional de primeira ordem.

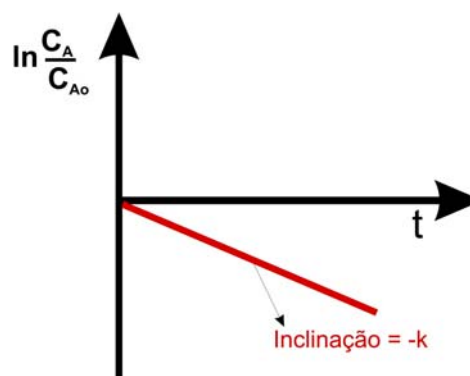


Figura 88 - Variação da concentração em função do tempo para uma reação de primeira ordem.

O cálculo do tempo para uma reação de primeira ordem pode ser obtido substituindo a Equação (7.31) na Equação (7.38), obtendo-se assim, a Equação (7.40).

$$\ln\left(\frac{C_A}{C_{A0}}\right) = -A e^{\left(\frac{E_a}{RT}\right)t} \quad (7.40)$$

Rearranjando a expressão obtém-se:

$$-\frac{1}{A} \left[\ln\left(\frac{C_A}{C_{A0}}\right) \right] = e^{\left(\frac{E_a}{RT}\right)t} \quad (7.41)$$

Aplicando o logaritmo em ambos os lados da Equação (7.41) ;

$$\ln\left\{-\frac{1}{A} \left[\ln\left(\frac{C_A}{C_{A0}}\right) \right]\right\} = -\frac{E_a}{RT} + \ln t \quad (7.42)$$

Aplicando o exponencial em ambos os lados da Equação (7.42) e rearranjando a expressão obtém-se a Equação (7.43), que permite calcular o tempo de reação para uma reação de primeira ordem.

$$t = \exp \left[\ln \left\{ -\frac{1}{A} \left[\ln \left(\frac{C_A}{C_{Ao}} \right) \right] \right\} + \frac{E_a}{RT} \right] \quad (7.43)$$

7.3.1.2 Reações de ordens superiores ($\alpha \neq 1$)

A partir da Equação (7.36) separando as variáveis e integrando:

$$\int_{C_{Ao}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A^\alpha} = -k \int_0^t dt \quad (7.44)$$

$$\frac{C_A^{1-\alpha} - C_{Ao}^{1-\alpha}}{1-\alpha} = -k t \quad (7.45)$$

A Figura 89 apresenta a variação da concentração com o tempo para um sistema reacional de ordens superiores.

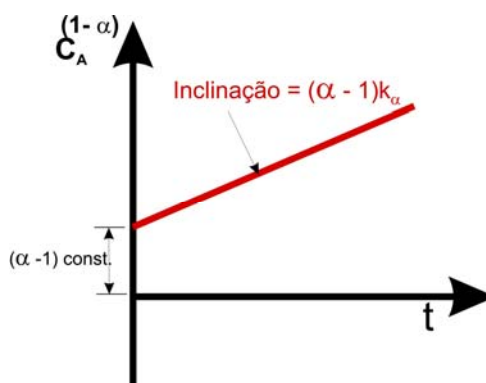


Figura 89 - Variação da concentração em função do tempo para reações de ordens superiores (maior que 1). Fonte: Adaptado de Carvalho e McQuay (2007).

Análogo ao cálculo do tempo de reação para uma reação de primeira ordem, o cálculo do tempo para reações de ordem maior do que 1, ou seja, para ordens superiores é apresentado a seguir:

$$\frac{C_A^{1-\alpha} - C_{Ao}^{1-\alpha}}{1-\alpha} = -A e^{\left(\frac{E_a}{RT}\right)} t \quad (7.46)$$

$$-\frac{1}{A} \left[\frac{C_A^{1-\alpha} - C_{Ao}^{1-\alpha}}{1-\alpha} \right] = e^{\left(\frac{E_a}{RT}\right)} t \quad (7.47)$$

$$\ln \left\{ -\frac{1}{A} \left[\frac{C_A^{1-\alpha} - C_{Ao}^{1-\alpha}}{1-\alpha} \right] \right\} = -\frac{E_a}{RT} + \ln t \quad (7.48)$$

$$t = \exp \left[\ln \left\{ -\frac{1}{A} \left[\frac{C_A^{1-\alpha} - C_{Ao}^{1-\alpha}}{1-\alpha} \right] \right\} + \frac{E_a}{RT} \right] \quad (7.49)$$

Sendo α a ordem da reação válida para todo valor de $\alpha \neq 1$

7.4 MODELAGEM DO CÁLCULO DA CONCENTRAÇÃO DE NO_x UTILIZANDO O EQUILÍBRIO QUÍMICO E CINÉTICA DAS REAÇÕES

Este item tem a finalidade de avaliar o comportamento da queima de uma mistura de combustíveis constituída de 80% de coque de petróleo e 20% de pneus no processo de formação de NO_x para um sistema de forno de produção de clínquer, dotado de preaquecedor e precalcinador. O coque de petróleo, 40% é queimado no queimador primário do forno rotativo e o restante é queimado no queimador secundário do precalcinador juntamente com os pneus. As concentrações de NO_x, CO e valores da temperatura de chama, foram calculadas através dos parâmetros cinéticos das reações químicas envolvidas, e da análise do equilíbrio químico, para um determinado forno rotativo que produz 3000 ton/dia (34,72 kg/s) de clínquer, considerando a composição química elementar dos combustíveis, cujos dados foram apresentados no Capítulo 4 na Tabela 12 e na Tabela 15. As principais equações estão apresentadas a seguir, o fluxograma do cálculo está apresentado na Figura 90 e o cálculo detalhado utilizando o software mathcad 2001 está no Apêndice A.

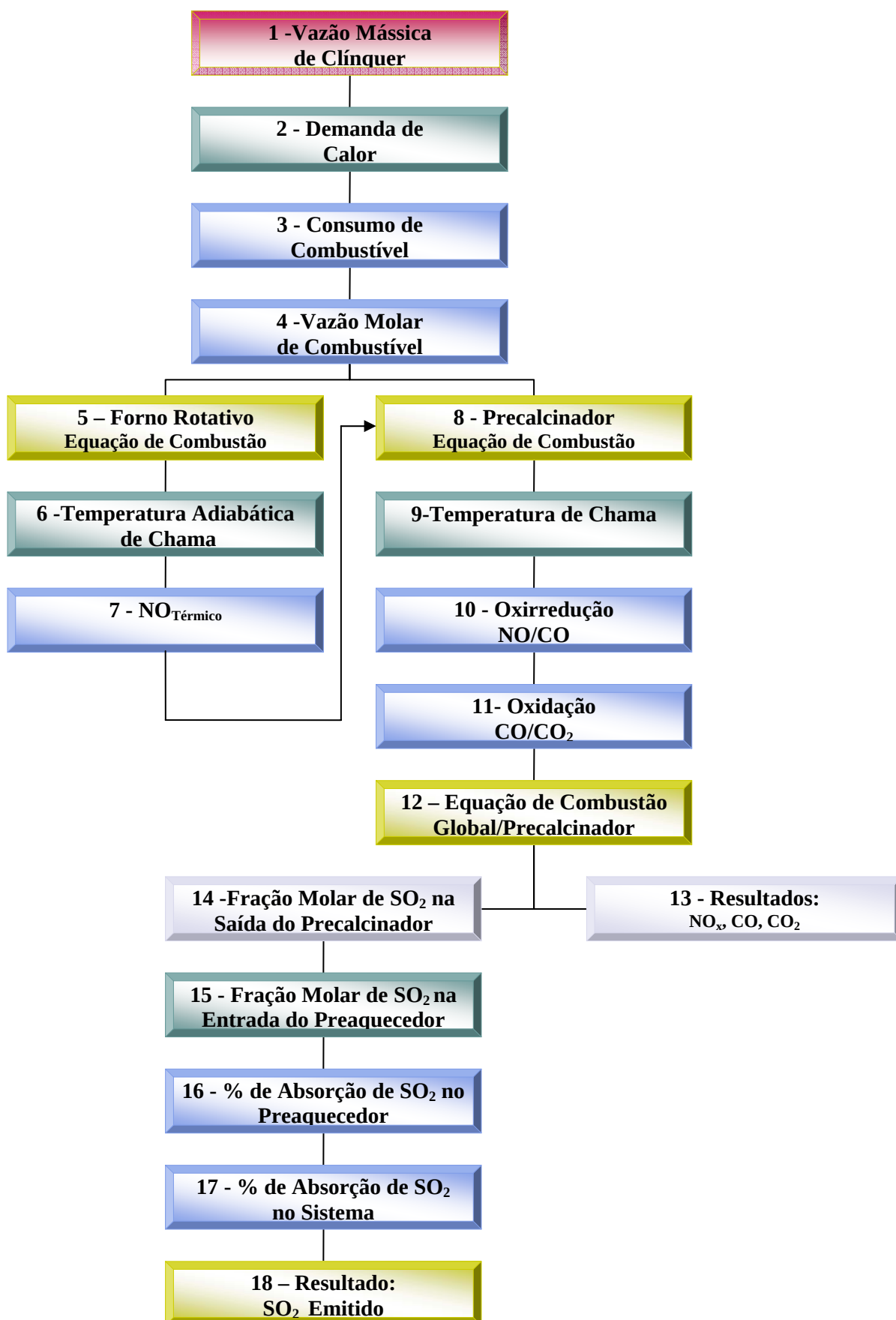


Figura 90 – Fluxograma do cálculo da concentração de NO_x, SO_x, CO e CO₂ em fornos de produção de clínquer da indústria de cimento.

7.4.1 Cálculo da Vazão Mássica de Produção de Clínquer

A vazão mássica de produção de clínquer é calculada pela Equação (7.50).

$$P_{clq}(s) = \frac{P_{clq}(\text{dia}) 1000}{86400} \quad (7.50)$$

Sendo: $P_{clq}(s)$ a vazão mássica de clínquer [kg/s]

$P_{clq}(\text{dia})$ é a produção diária de clínquer [ton/dia]

7.4.2 Cálculo da Demanda de Calor a Ser Suprida No processo

A demanda de calor a ser suprida no processo pela queima do combustível é calculada pela Equação (7.51). Os 60% da demanda de calor necessário ao processo é fornecido pela queima do combustível no queimador secundário do precalcinador (20% pneu e 40% coque de petróleo). Os demais 40% das necessidades energéticas são fornecidas pela queima do combustível no queimador primário do forno rotativo (40% coque de petróleo).

$$CEE_{\text{Combust.}} = CEE \cdot \% \text{Combust} \quad (7.51)$$

Sendo:

$CEE_{\text{Combust.}}$ - Consumo específico de energia térmica para o combustível [kJ/kg de clínquer]

CEE - Consumo específico de energia térmica total para o processo [kJ/kg de clínquer]

$\% \text{Combust}$ - Percentual do combustível

7.4.3. Cálculo do Consumo de Combustível (Q_{tdcomb})

Para sistemas de fornos que não utilizam a queima secundária (foros somente com preaquecedores), usa-se a Equação (7.52) para o cálculo do consumo de combustível e para

foros dotados de preaquecedor/precalcinador (com 60% da queima do combustível na zona secundária) usa-se a Equação (7.53) para o precalcinador e a Equação (7.54) para o forno rotativo.

$$Q_{tdcomb} = \frac{P_{clínquer} \cdot CEE_{Combust.}}{PCI} \quad (7.52)$$

$$Q_{tdcomb} = \frac{P_{clínquer} \cdot CEE_{Combust.} \cdot 0,6}{PCI} \quad (7.53)$$

$$Q_{tdcomb} = \frac{P_{clínquer} \cdot CEE_{Combust.} \cdot 0,4}{PCI} \quad (7.54)$$

Sendo:

Q_{tdcomb} - Vazão mássica de consumo de combustível [kg/s]

$P_{clínquer}$ - Produção de clínquer no processo de queima [kg/s]

PCI - Poder calorífico inferior do combustível [kJ/kg]

7.4.4. Cálculo da Vazão Molar de Combustível

A vazão molar do combustível utilizado no processo de queima é calculada pela Equação (7.55).

$$N_{mol} = \frac{Q_{tdcomb} \cdot \% \text{ elemento}}{MM_{elemento}} \quad (7.55)$$

Sendo:

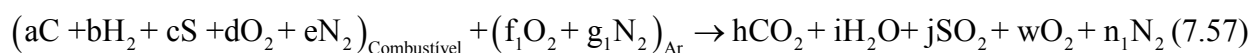
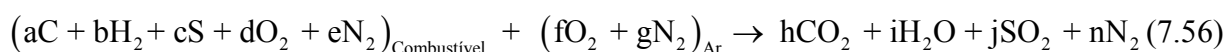
N_{mol} - Vazão molar de consumo de combustível [kmol/s]

% elemento - Percentual em peso da espécie química contida no combustível

$MM_{elemento}$ - Massa molar da espécie química contida no combustível [kg/kmol]

7.4.5 Equação de Combustão

Após o cálculo da vazão molar dos constituintes químicos do combustível foi equacionada uma reação de combustão estequiométrica e uma com O₂ livre representada pelas Equações (7.56) e (7.57) respectivamente. Os coeficientes que precedem os constituintes químicos das Equações (7.56) e (7.57) representam as vazões molares em kmol/s dos respectivos constituintes químicos, sendo que f e f₁ representam os coeficientes para o oxigênio do ar de combustão na equação estequiométrica e corrigida para o percentual de O₂ livre (2% no forno rotativo e 1,7% no precalcinador) respectivamente.



7.4.6 Cálculo da vazão dos gases da combustão (V_{gc}):

Com os cálculos realizados anteriormente obtém-se pela Equação (7.58) a vazão volumétrica dos gases que são emitidos durante o processo de combustão no forno de produção de clínquer, considerando a água no estado gasoso (base úmida) e sem água (base seca).

$$V_{gc} = \frac{\dot{n} R T}{P_a} \quad (7.58)$$

Sendo:

$\dot{n}$ - Vazão molar dos gases, produto da combustão (em base seca) [kmol/s]

R - Constante universal dos gases 8,314 [kJ/kmol K]

T - Temperatura absoluta [K]

P_a - Pressão atmosférica 101,325 [kPa]

Considerando que o processo de combustão no forno rotativo ocorre adiabaticamente e sem envolver trabalho ou variações de energia cinética ou potencial a temperatura atingida pelos produtos nesse processo é máxima sendo denominada de temperatura adiabática de chama e o seu valor é calculado utilizando-se a Equação (7.59) (Van Wylen e Sontag, 2003).

$$H_r = H_p \quad (7.59)$$

Sendo:

$$H_r = \sum_r n_r (h_r^0 + \Delta h)_r \quad (7.60)$$

$$H_p = \sum_p n_p (h_p^0 + \Delta h)_p \quad (7.61)$$

Sendo: H_r e H_p as entalpias dos reagentes e produtos respectivamente; n_r e n_p 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 Tabela 33.

Tabela 33 - 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
Vazão de ar primário	2,19	kg/s
Vazão de ar secundário	13,91	kg/s
Vazão de ar terciário ²	88,84	kg/s
Temp. ar primário	298	K
Temp. ar secundário	1053	K
Temp.ar terciário ²	964	K
Pressão do sistema	1	atm
Comprimento do forno rotativo	70	m
Diâmetro interno do forno rotativo	4	m

Nota: 1 Forno rotativo, 2 Precalcinador

Com o propósito de avaliar a contribuição da dissociação do CO_2 e a formação de NO pela reação simultânea dada pela Equação (7.62) e (7.63), no mecanismo de formação de NO_x no forno rotativo de produção de clínquer foi calculada para a Equação (7.62) com base na temperatura adiabática de chama a energia livre de Gibbs e a constante de equilíbrio termodinâmico relacionada pela Equação (7.13) e (7.12).



A formação de NO foi calculada a partir da Equação (7.63) conforme o mecanismo do $\text{NO}_{\text{térmico}}$ (mecanismo de Zeldovich), de acordo com a Equação (2.2) ($\frac{dC_{\text{NO}}}{dt} = 2k_1 C_{\text{O}} C_{\text{N}_2} \text{ gmol.cm}^{-3}.\text{s}^{-1}$) para um forno rotativo de produção de clínquer de acordo com as características apresentadas na Tabela 33 e com um perfil de temperatura dos gases apresentados na Figura 91, cujos valores foram corrigidos para -37 K da temperatura original obtidas por Scori (1995), para que o cálculo da concentração de $\text{NO}_{\text{térmico}}$ esteja de acordo com a concentração real medida neste tipo de equipamento.

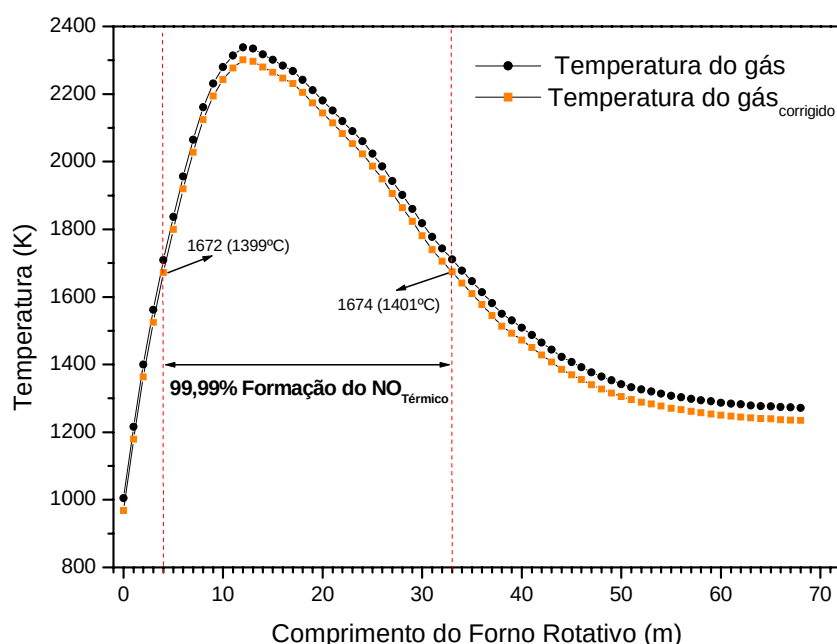


Figura 91 - Perfil de temperatura do gás no interior do forno rotativo.
Fonte: Adaptado SCORI (1995).

A concentração de C_O (átomos de oxigênio) na Equação (2.2) é determinada na condição de equilíbrio químico dada pela Equação (2.3) ($C_O = \sqrt{k_{eq} C_{O_2}}$), ou pela Equação equivalente (7.64).

$$C_O = \left(C_{O_2} \frac{k_{eq} P^0}{RT} \right)^{1/2} \quad (7.64)$$

k_{eq} representa a constante de equilíbrio químico, P^0 a pressão inicial do sistema, R a constante universal dos gases e T a temperatura do sistema em K.

Substituindo a Equação (7.64) na Equação (2.2) chega-se a Equação (7.65) que permite o cálculo da variação da concentração de NO com o tempo.

$$\frac{dC_{NO}}{dt} = 2k_1 \left(\frac{k_{eq} P^0}{RT} \right)^{1/2} C_{N_2} (C_{O_2})^{1/2} \quad (7.65)$$

Assumindo que as concentrações de N_2 e O_2 não variam com o tempo (estado estacionário) e desprezando as reações reversas em pequenos intervalos de tempo pode se simplificar a integração da Equação (7.66) obtendo se Equação (7.67) (Turns, 2003).

$$\int_0^{C_{NO(t)}} dC_{NO} = \int_0^t 2k_1 \left(\frac{k_{eq} P^0}{RT} \right)^{1/2} C_{N_2} (C_{O_2})^{1/2} dt \quad (7.66)$$

$$\Delta C_{NO(t)} = 2k_1 \left(\frac{k_{eq} P^0}{RT} \right)^{1/2} C_{N_2} (C_{O_2})^{1/2} \Delta t_i \quad (7.67)$$

k_1 representa a constante de velocidade da reação calculada pela Equação (7.68) e a concentração de nitrogênio (C_{N_2}) e de oxigênio (C_{O_2}) é calculada pela Equação (7.69) e (7.70) de acordo com Turns (2003). Δt_i é a variação do tempo de residência dos gases calculado utilizando a Equação (7.72), este procedimento foi adotado devido a forte

dependência que o $\text{NO}_{\text{térmico}}$ apresenta em relação a temperatura e a pequenas variações do tempo de residência no interior do equipamento.

$$k_1 = 1,82 \times 10^{14} \exp\left(-\frac{38370}{T}\right) \frac{\text{cm}^3}{\text{gmol.s}} \quad (7.68)$$

$$C_{\text{N}_2} = [\text{N}_2] \frac{P}{RT} \quad (7.69)$$

$$C_{\text{O}_2} = [\text{O}_2] \frac{P}{RT} \quad (7.70)$$

$[\text{N}_2]$ e $[\text{O}_2]$ representam a fração molar do nitrogênio e do oxigênio respectivamente, P a pressão do sistema.

A concentração de NO ao longo do forno rotativo foi calculada pela Equação (7.67) em intervalos de 1m levando-se em conta a temperatura e a variação do tempo de residência do gás no intervalo mencionado conforme as equações apresentadas a seguir. A metodologia detalhada do cálculo encontra-se no Apêndice A.

$$t_R = \frac{\pi L D^2}{4 V_{gc}} \quad (7.71)$$

Sendo:

t_R - Tempo de residência dos gases [s]

L - Comprimento do intervalo do forno [m]

D - Diâmetro interno do forno [m]

V_{gc} - Vazão volumétrica dos gases [m^3/s]

A variação do tempo de residência dos gases em cada intervalo de 1m de comprimento do forno rotativo foi calculada conforme a Equação (7.72).

$$\Delta t_i = |t_{Ri+1} - t_{Ri}| \quad (7.72)$$

Sendo que ($i = 4, 5, 6 \dots 69$).

Δt_i - Variação do tempo de residência dos gases no intervalo,

t_{Ri} - Tempo de residência dos gases calculado no intervalo i

t_{Ri+1} - Tempo de residência dos gases calculado no intervalo $i+1$.

Posteriormente foram calculadas partindo-se dos coeficientes da equação de combustão corrigida para percentual de O_2 livre as respectivas frações molares no equilíbrio químico dos constituintes da Equação (7.62), os resultados são apresentados na Tabela 34, calculando-se em seguida o grau de avanço da reação representado pela incógnita x (concentração de CO) na Equação (7.73). O NO e o CO gerados no forno rotativo, determinados pela Equação (7.67) e Equação (7.73) 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). Sendo que mais CO é gerado pela combustão estagiada, ocorrendo à redução do NO via a reação catalítica NO/CO apresentado pela Equação (5.3).

Tabela 34 - Balanço molar para a Equação (7.62).

Espécie	Início	Equilíbrio	Fração molar
CO ₂	0,092	0,092-x	$(0,092-x)/(0,092+0,5x)$
CO	0	x	$x/(0,092+0,5x)$
O ₂	0	0,5x	$(0,5x)/(0,092+0,5x)$
Total		0,092+0,5x	

$$K_1 = \frac{\left(\frac{x}{0,092+0,5x} \right) \left(\frac{0,5x}{0,092+0,5x} \right)^{0,5}}{\left(\frac{0,092-x}{0,092+0,5x} \right)} \quad (7.73)$$

Os parâmetros para a constante cinética da reação de oxirredução entre o CO e NO formando CO₂ e N₂ representada pela Equação (5.3) são apresentados na Equação (7.74), e os parâmetros da Equação (7.75) são apresentados na Equação (7.76) Zhou *et. al.* (2004). O CO

gerado em todo processo é oxidado a CO_2 como apresentado na Equação (7.75). A concentração final de CO é determinada pelas Equações (7.76) e (7.77) respectivamente.

$$k = 5,67 \times 10^3 T \exp\left(\frac{-13952}{T}\right) \quad (7.74)$$

Sendo: k a constante cinética (s^{-1}), T-temperatura do sistema (K).



$$k = 1,254 \times 10^{10} \Phi \left(\frac{C_{\text{O}_2}}{2}\right)^{0,25} C_{\text{H}_2\text{O}}^{0,5} \exp\left(\frac{-20130}{T}\right) \quad (7.76)$$

$$\Phi = 7,93 \exp\left(\frac{-2,48 C_{\text{CO}_{\text{inicial}}}}{C_{\text{O}_2}}\right)$$

Sendo: k a constante cinética (s^{-1}) CO_2 , $C_{\text{H}_2\text{O}}$ e $C_{\text{CO}_{\text{inicial}}}$ as concentrações de oxigênio, de água e de monóxido de carbono respectivamente em (mol/m^3); T- temperatura do sistema (K).

$$C_{\text{CO}} = C_{\text{CO}_{\text{inicial}}} \exp(-kt) \quad (7.77)$$

A concentração final de NO formado no processo de produção de clínquer é calculada pela Equação (7.78).

$$C_{\text{NO}} = C_{\text{NO}_{\text{inicial}}} \exp(-kt) \quad (7.78)$$

Sendo que t na Equação (7.78) representa o tempo de retenção dos gases no precalcinador, que foi em torno de 3s.

7.5 CÁLCULO DA FORMAÇÃO, ABSORÇÃO E EMISSÃO DE SO_x NO SISTEMA DE FORNO DE PRODUÇÃO DE CLÍNQUER

Como mencionado no Capítulo 6 (Seção 6.1) a formação de óxidos de enxofre (SO_x) na indústria do cimento esta relacionada com a utilização de combustíveis com alto teores de enxofre na sua composição e da presença de sulfetos e sulfatos na matéria-prima utilizada no processo de fabricação de cimento. O enxofre do combustível é quase todo absorvido pelo processo e raramente afeta as emissões de SO_2 , no entanto quando da utilização de matérias-prima com altos teores de enxofre principalmente na forma de pirita (FeS_2) pode ocasionar emissões de SO_2 nos estágios superiores do preaquecedor.

A pirita (FeS_2) pode ser encontrada na natureza na forma concentrada e também como impurezas contida no carvão e em muitos outros minerais. A presença de pirita em diferentes minerais é uma das principais fontes de emissão de SO_2 de várias atividades industriais, como na indústria metalúrgica e de produção de cimento. O SO_2 é formado quando a pirita é oxidada nos processos industriais, no caso do processo de fabricação de cimento, a pirita contida na farinha do cru é oxidada nos estágios superiores da torre de preaquecedores de ciclones, gerando gases sulfurosos que podem ser emitidos para atmosfera devido a menor absorção destes gases pelo carbonato de cálcio (CaCO_3) em comparação com o CaO . O óxido de cálcio (CaO) é formado pela descarbonetação do CaCO_3 no precalcinador conforme a reação (5.1) $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ e auxilia na absorção dos gases sulfurosos como discutido anteriormente no Capítulo 6 (Seção 6.1.1.3).

Absorção do SO_2 ocorre de acordo com a reação apresentada na Tabela 35. O cálculo da quantidade de SO_2 expresso em fração molar que sai do precalcinador e alimenta o preaquecedor é obtido pela Equação (7.43) considerando o tempo de residência do gás no precalcinador em torno de 3s, temperatura média do gás 1123K e aplicando os parâmetros cinéticos apresentados na Tabela 35.

De acordo com a composição do cru apresentado por Andrade *et. al* (2003) e reproduzido na Tabela 36, pode se calcular utilizando a Equação (7.79) a quantidade de SO_2

formado, proveniente da oxidação da pirita (FeS_2) que entra no sistema de produção de clínquer junto com a matéria-prima

Tabela 35 - Reação química de absorção de SO_2 com seus respectivos parâmetros cinéticos.

Reação	Fator Pré-exponencial A (1/s)	Energia de ativação Ea (kJ/kmol)
$\text{CaO} + \text{SO}_2 + 0,5\text{O}_2 \rightarrow \text{CaSO}_4$	0,822	4446

Fonte: Ávila (2005).

$$\text{SO}_{2_{\text{pirita}}} = \left(\frac{\% \text{SO}_3 \text{ massa}_{\text{Cru}}}{\text{Mol}_{\text{SO}_3}} \right) \left(\frac{\text{Pclq}(\text{dia})}{86,4} \right) \quad (7.79)$$

Sendo:

$\text{SO}_{2_{\text{pirita}}}$ - Vazão molar de SO_2 devido à oxidação da pirita (FeS_2) [kmol/s]

$\% \text{SO}_3$ - Percentual em peso de trióxido de enxofre contido na matéria-prima (pirita)

$\text{massa}_{\text{Cru}}$ - Massa de farinha necessária para produzir 1 kg de clínquer [$\text{kg}_{\text{Cru}}/\text{kg}_{\text{clq}}$]

Mol_{SO_3} - Massa molar do SO_3 [kg/kmol]

A fração molar de SO_2 que entra com a matéria-prima é calculada a partir da Equação (7.80).

$$\left[\text{SO}_{2_{\text{pirita}}} \right] = \frac{\text{SO}_{2_{\text{pirita}}}}{\dot{n}_{\text{úmida}}} \quad (7.80)$$

Sendo:

$\left[\text{SO}_{2_{\text{pirita}}} \right]$ a fração molar de SO_2 que entra com a matéria-prima

$\dot{n}_{\text{úmida}}$ a vazão molar dos gases de combustão (base úmida), ou seja considerando a H_2O formada nos produtos da combustão [kmol/s].

Tabela 36 – Análise elementar da farinha do cru

Componente	% (em peso)
Perda ao fogo	36
CaO	40,1
SiO ₂	13,2
Al ₂ O ₃	2,55
Fe ₂ O ₃	2,12
SO ₃	0,45
MgO	3,93
K ₂ O	0,59
Na ₂ O	0,12
SrO	0,13
P ₂ O ₅	0,05
TiO ₂	0,18
MnO	0,04

Fonte: Andrade *et.al* (2003).

A quantidade total de SO₂ que entra no preaquecedor expresso em fração molar é a soma das contribuições do SO₂ proveniente ao enxofre contido no combustível queimado no forno rotativo e no precalcinador e da matéria-prima devido à oxidação da pirita. Finalmente o cálculo da quantidade de SO₂ nos gases na saída do preaquecedor é obtido pela Equação (7.31) e (7.39) para uma temperatura média no preaquecedor de 598 K e tempo de residência dos gases em torno de 5,5 segundos, conforme Lee e Lin (2000). O percentual de SO₂ absorvido no preaquecedor é calculado pela Equação (7.81) cujo valor ficou em torno de 84% considerando a composição do cru apresentada na Tabela 36, juntamente com queima de uma mistura de combustíveis constituído de 80% de coque de petróleo e 20% de pneus.

$$\% \text{Absorção}_{\text{SO}_2 \text{ Preq}} = \left(\frac{[\text{SO}_{2_0}] - [\text{SO}_2]}{[\text{SO}_{2_0}]} \right) \cdot 100 \quad (7.81)$$

As frações molares de SO₂ na entrada e saída do preaquecedor são representadas por $[\text{SO}_{2_0}]$ e $[\text{SO}_2]$ respectivamente.

A quantidade total de SO₂ (%) absorvido no sistema de forno de produção de clínquer para a composição de matéria-prima mencionada na Tabela 33 e para queima de combustíveis (80% de coque de petróleo e 20% de pneus) é calculado de forma análoga a Equação (7.81),

considerando as correntes de entrada e saída do sistema conforme apresentado na Figura 92. Obteve-se como resultado cerca de 93 % de absorção de todo enxofre alimentado no sistema, sendo emitido para atmosfera apenas os 7% restantes que corresponde a uma concentração de aproximadamente 339 mg/Nm^3 (7% de O_2 livre), estando portanto dentro do limite máximo de emissão de SO_2 segundo o padrão da CETESB (350 mg/Nm^3 a 7% de O_2 livre).

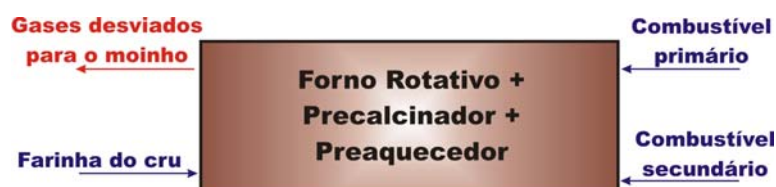


Figura 92 – Esquema de entrada e saída de enxofre no sistema de forno de produção de clínquer.

Ainda no escopo da modelagem, foi realizado um estudo neste trabalho utilizando outras composições e tipos de misturas de combustíveis contendo cada uma delas 80% de combustíveis principais tais como: coque de petróleo (três composições distintas), carvão mineral, moinha de carvão vegetal e mix de combustíveis queimados com 20% de pneus cujas composições estão apresentadas na Tabela 37, avaliando seu comportamento com relação aos poluentes estudados (taxa de consumo de combustível, concentração, temperatura de queima), os resultados estão apresentados a seguir na Figura 93, Figura 94 e Figura 95 respectivamente.

Tabela 37 – Composição elementar dos combustíveis utilizados na mistura com 20% de pneus

Composição dos combustíveis (%)	Coque Pet ⁽¹⁾ Importado 1	Coque Pet ⁽²⁾ Importado 2	Coque Pet ⁽²⁾ Nacional	Carvão Mineral ⁽²⁾	Moinha de Carvão vegetal ⁽²⁾	Mix ⁽²⁾
C	88,40	89,45	90,76	57,67	69,01	69,56
H	3,70	3,5	30,16	1,59	2,03	3,11
O	0,00	0	0,00	0,00	0,00	0,00
N	1,56	2,43	1,46	0,34	0,03	1,16
S	6,16	2,47	0,73	1,35	0,08	1,30
PCI (kJ/kg)	34350	34859	35069	24949	25259	26762

Fonte: ⁽¹⁾ Commandré e Salvador (2005), ⁽²⁾ ABCP (2007).

A Figura 93 apresenta a vazão mássica dos combustíveis utilizados no processo de queima no sistema de forno de produção de clínquer. O carvão mineral apresentou a maior vazão mássica (1,73 kg/s) em comparação com os outros combustíveis estudados, seguidos

pela moinha de carvão vegetal (1,71 kg/s) e pelo mix (1,61 kg/s). A razão desta maior vazão se deve ao menor poder calorífico do carvão mineral (24949 kJ/kg) fazendo com que haja necessidade de uma maior quantidade deste combustível para suprir a demanda energética do processo de queima como pode ser observado na Figura 93.

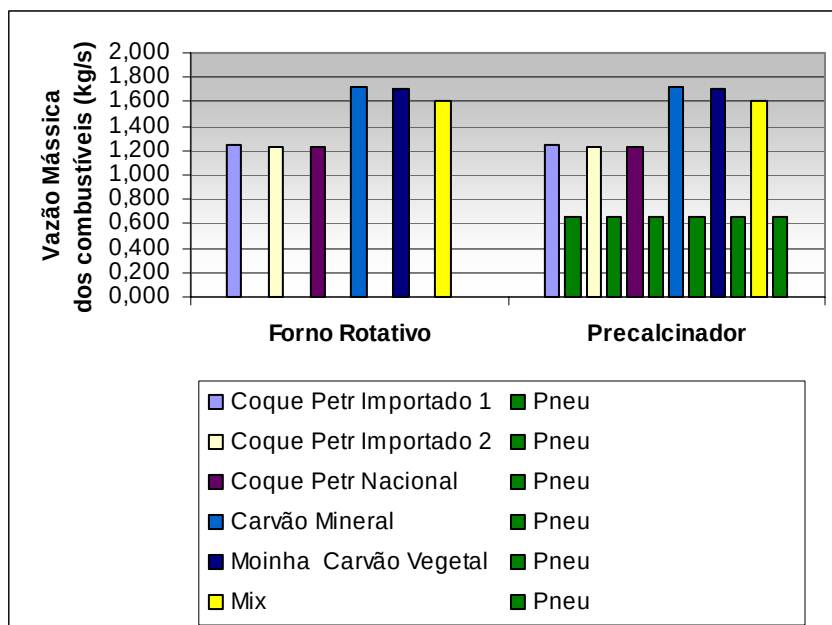


Figura 93 – Vazão mássica dos combustíveis alimentados no forno rotativo e no precalcinator

Com uma breve análise da Figura 94 pode-se perceber que a mistura de combustível (coque de petróleo importado 1 e 20% de pneus) apresentou a maior emissão de SO_2 de todas as misturas estudadas (339 mg/Nm^3 a 7% de O_2 livre), no entanto, ficando abaixo do limite máximo de emissão quando comparado com o padrão da CETESB (350 mg/Nm^3 a 7% de O_2 livre). A razão deste fato provavelmente se deve ao maior teor de enxofre presente neste coque de petróleo (6,16%) como pode ser observado na Tabela 37, já que o teor de enxofre que entra com a matéria-prima (0,45%) foi o mesmo para todos os casos estudados. A mistura de moinha de carvão vegetal e 20% de pneus apresentou a menor emissão de SO_2 (284 mg/Nm^3 a 7% de O_2 livre), possivelmente devido ao menor teor de enxofre no carvão vegetal (0,08%).

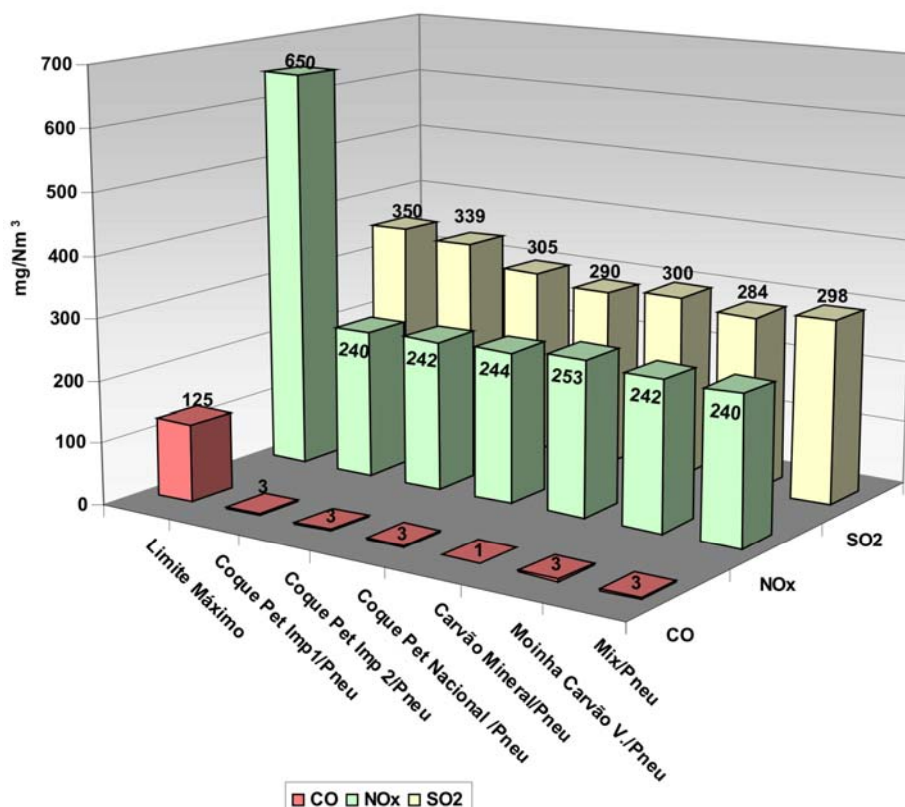


Figura 94 – Emissões dos poluentes CO, NO_x e SO₂ em função das misturas de combustíveis contendo 20% de pneus utilizados no processo de queima no sistema de forno de produção de clínquer comparados com os padrões de emissão do CONAMA para o CO e NO_x, e da CETESB para o SO₂.

Com relação às emissões de NO_x este estudo comprovou os resultados já obtidos na literatura por Hill e Smoot (2002) e outros pesquisadores, principalmente no que se refere a forte dependência da temperatura em relação ao NO_{térmico}, assim como a suscetibilidade a pequenas variações no tempo de residência (Δt), cerca de 99,99% do NO_{térmico} formado no forno rotativo está compreendido no intervalo de 4 a 33 metros de comprimento de um forno rotativo com 70 metros conforme as características apresentadas na Tabela 33, onde se concentra as maiores temperaturas da fase gasosa do processo de fabricação de clínquer, cujo perfil de temperatura é apresentado na Figura 91. As concentrações finais de NO_x das seis misturas de combustíveis estudadas, cinco se mantiveram muito próximas variando entre 240 a 244 mg/Nm³, somente a mistura carvão mineral/pneus apresentou um valor de concentração em torno de 253 mg/Nm³. Possivelmente a explicação para este fato deve-se a maior variação do tempo de residência (Δt) do gás no interior do forno rotativo que ficou em torno de 0,12 segundos, além da pouca formação de CO que converte o NO a N₂ discutido a seguir.

As emissões de monóxido de carbono (CO) ficaram em torno de 3 mg/Nm³, bem abaixo do limite máximo de emissão segundo o padrão estabelecido pela Resolução 316/2002 do

CONAMA (100 ppm equivalente a 125 mg/Nm^3 base seca a 7% de O_2 livre) para todos os casos estudados, o que caracterizou em uma alta conversão de CO a CO_2 conforme a Equação (7.75). Entretanto, cabe mencionar, que a mistura constituída de carvão mineral/pneus, foi a que apresentou a menor emissão de CO, ficando em torno de 1 mg/Nm^3 evidenciando assim, a pouca formação de CO durante a queima desta mistura em comparação com os demais casos estudados. A maioria do CO gerado no processo participou da reação de oxirredução apresentada pela reação (5.3) $\text{CO} + \text{NO} \xrightarrow{\text{Catalisador}} \frac{1}{2} \text{N}_2 + \text{CO}_2$. A menor quantidade de CO no processo contribuiu muito para que as emissões de NO_x da mistura de carvão mineral e pneus fossem as mais altas dos casos estudados, como pode ser observado na Figura 94.

Os resultados do cálculo da temperatura adiabática de chama e da temperatura de chama obtido pela Equação (7.59) para o forno rotativo e para o precalcinador para todas as misturas de combustíveis estudadas estão apresentados na Figura 95.

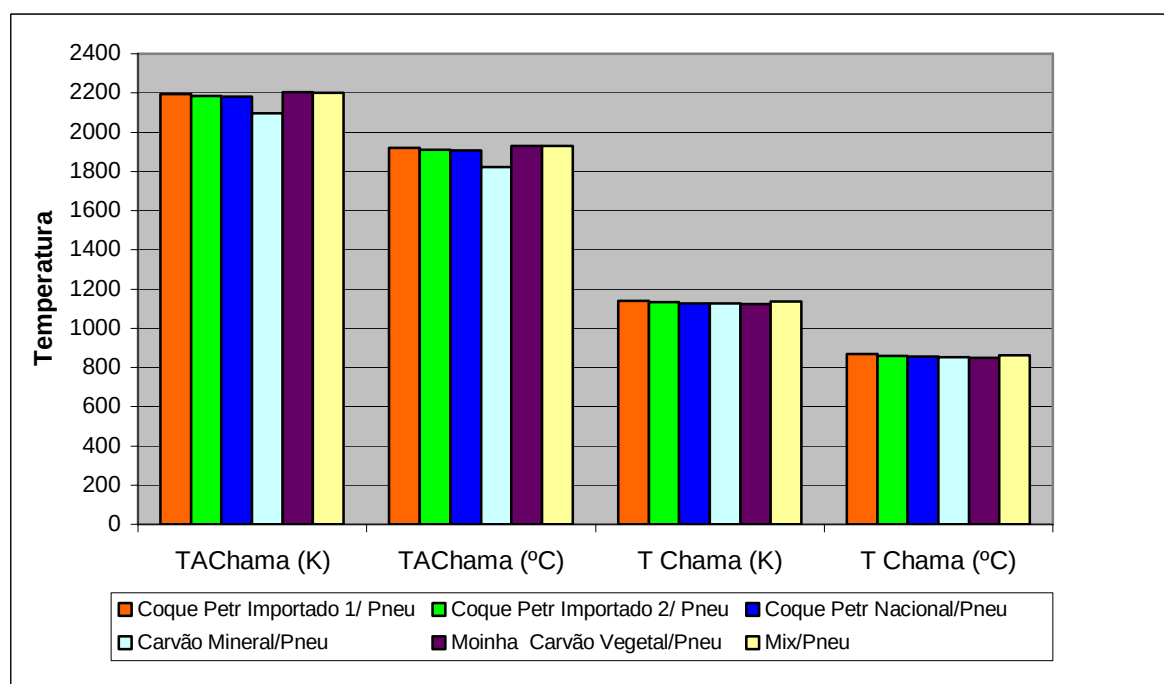


Figura 95 – Temperatura Adiabática de Chama (TACHama) no forno rotativo e Temperatura de Chama (TChama) no precalcinador em função da queima das misturas de combustíveis constituídas de 20% de pneus

7.6 ESTUDO DA VIABILIDADE DO NÍVEL DE SUBSTITUIÇÃO DE COQUE DE PETRÓLEO POR COMBUSTÍVEL DERIVADO DE RESÍDUOS EM FORNO DE PRODUÇÃO DE CLÍNQUER

A fim de analisar o nível de concentração das emissões de metais na chaminé foi necessário obter os volumes de gases gerados na queima dos combustíveis. Foram feitas simulações para misturas de combustíveis constituída de coque de petróleo e resíduos de solventes, para atender um consumo de energia de 3600 kJ/kg em um sistema de forno com preaquecedor de ciclones, cuja representação esquemática é apresentada no Capítulo 5, na Figura 52.

Para uma produção de 3000 toneladas/dia ou aproximadamente 34,72 kg/s de clínquer, utilizando-se da Equação (7.51), Equação (7.52) e Equação (7.55) foram calculadas o consumo específico de energia térmica para cada combustível da simulação e seu consumo no processo de queima em vazão mássica e molar. A partir dos quais montou-se a reação de combustão estequiométrica da queima destes combustíveis, para o forno já citado, bem como a reação de combustão com 3% de O₂ livre. Obtendo-se finalmente, pela Equação (7.58), a vazão de gases exaustos na chaminé do forno corrigida em CNTP, cujos valores foram apresentados no Capítulo 6 na Tabela 30.

7.6.1 Cálculo da Concentração de Metais Pesados no Combustível

Uma vez calculada a vazão dos gases de combustão, obtemos a concentração dos metais pesados no combustível, dado pela Equação (7.82) e posteriormente a quantidade de metal pesado incorporado ao clínquer segundo o percentual de retenção dado pela Tabela 28, e finalmente por um balanço de massa de metais pesados no processo, obtém-se as concentrações de metais pesados nos gases exaustos. Os cálculos detalhados feitos na planilha eletrônica do Excel estão apresentados no Apêndice B.

$$Q_{\text{metal}} = \left(\frac{\% \text{ metal}_{\text{Combust}}}{100} \right) Q_{\text{tdcomb}} \quad (7.82)$$

Sendo:

Q_{metal} - Vazão mássica de metal no combustível [kg/s]

% metal_{Combust} - Percentual em peso de metal no combustível

7.6.2 Estudo da Destruição Térmica de Resíduos Industriais Perigosos no Sistema de Forno de Produção de Clínquer

Um estudo envolvendo a viabilidade da destruição térmica de resíduos industriais perigosos utilizados como combustível secundário em fornos de produção de clínquer é apresentado a seguir. Os fornos rotativos de produção de clínquer possuem condições favoráveis a destruição térmica de resíduos industriais como mencionado anteriormente, os gases de combustão permanecem no interior neste tipo de equipamento tempo suficiente em elevadas temperaturas (em torno de 2000 °C), permitindo a degradação térmica de possíveis compostos perigosos a saúde. Nas indústrias cimenteiras é prática usual a queima de resíduos no precalcinador, no entanto, esta prática deve ser avaliada com muita cautela, já que pode não ocorrer a destruição térmica da maioria destes resíduos devido a menores temperaturas da fase gasosa atingidas nesse equipamento em torno de 800 a 1100°C, ocasionando emissões fugitivas de parte destes resíduos não degradados para atmosfera causando danos ao meio ambiente e a saúde. Os resíduos industriais perigosos utilizados neste estudo são constituídos principalmente de compostos orgânicos cujas características estão apresentadas na Tabela 38.

Utilizando os parâmetros cinéticos apresentados na Tabela 38, ou ainda para outros compostos, que não os citados na mesma recomenda-se que pesquise esses parâmetros na literatura e os empregue na Equação (7.43), a fim de calcular o tempo de residência de um resíduo ou composto orgânico perigoso no sistema de forno de produção de clínquer para se obter uma eficiência de destruição de 99,99% definida em cada temperatura da fase gasosa. Em função do tempo de residência que o resíduo permanece no interior do equipamento em temperaturas que permitam a destruição térmica do mesmo é que se pode inferir se esse resíduo perigoso pode ser introduzido no queimador principal do forno rotativo e no queimador secundário do precalcinador. No entanto, recomenda-se que o local de injeção mais apropriado seja no queimador principal junto à saída do clínquer, porque nestas condições a temperatura e o tempo de residência são maximizados podendo assegurar uma

destruição térmica de 99,99% dos resíduos. Os resultados destes cálculos estão apresentados no Apêndice C e nas Figuras 96 a 101.

Tabela 38 - Características dos compostos orgânicos perigosos utilizados como combustíveis secundários no sistema de forno de produção de clínquer.

Composto Orgânico	Formula Química	Parâmetros Cinéticos ⁽¹⁾		Usos e Aplicações ⁽²⁾
		Fator Pré-exponencial A (1/s)	Energia de ativação Ea (J/kmol)	
Tolueno	C ₇ H ₈	2.1 x 10 ¹²	324,5 x 10 ⁶	Matéria-prima a partir da qual se obtêm derivados do benzeno, corantes, perfumes, TNT e detergentes. É adicionado aos combustíveis (como antidetonante) e como solvente para pinturas.
Meta-Xileno	C ₈ H ₁₀	4,2 x 10 ¹²	324,4 x 10 ⁶	Solventes e precursores de outros produtos químicos
Cresol	C ₇ H ₈ O	1,0 x 10 ¹⁰	293,0 x 10 ⁶	Desinfetantes, corantes, inseticidas.
Clorobenzeno	C ₆ H ₅ Cl	1,9 x 10 ¹⁶	303,9 x 10 ⁶	Produção de herbicidas, corantes e borracha.
Hexaclorobutadieno	C ₄ Cl ₆	2.1 x 10 ¹²	324,4 x 10 ⁶	Solventes, algicida, herbicida.
Anidrido Maleico	C ₄ H ₂ O ₃	1,0 x 10 ¹³	293,0 x 10 ⁶	Produção de aditivos para óleos lubrificantes; inseticidas, herbicidas e fungicidas.

Fonte: ⁽¹⁾ Castaldini (1986) ⁽²⁾ Passow (2003).

Todos os seis compostos orgânicos estudados, apresentados na Tabela 38, podem estar presentes na composição de alguns resíduos industriais que podem ser utilizados como combustíveis secundários no forno rotativo de produção de clínquer, sem que haja prejuízo ou danos a saúde e ao meio ambiente no que se refere a emissão de poluentes perigosos. A análise das Figuras 96 a 101 permite a avaliação do tempo de residência necessário para se manter uma eficiência de destruição de 99,99% com a variação da temperatura da fase gasosa, a fim de se verificar o melhor local de introdução dos resíduos que contenham estes

compostos no sistema de queima, ou seja, no queimador do forno rotativo ou no queimador do precalcinador. No entanto, o local de introdução mais apropriado é o queimador principal junto à saída do clínquer, porque nestas condições a temperatura e o tempo de residência são maximizados podendo assegurar uma destruição térmica de 99,99% dos resíduos.

Apesar de alguns destes compostos orgânicos serem quase que instantaneamente destruídos quando alimentados no forno rotativo como o clorobenzeno e o anidrido maleico com tempo de residência extremamente pequeno em torno de $7,0 \times 10^{-9}$ e $7,5 \times 10^{-6}$ segundos, respectivamente, para a temperatura de 2273K. Outros compostos como o hexaclorobutadieno e tolueno tiveram tempo de residência maior em comparação com o anidrido maleico e o clorobenzeno, ficando em torno de $1,9 \times 10^{-4}$ segundos para a temperatura de 2273K. O cresol por sua vez, necessitou de $7,5 \times 10^{-3}$ segundos para obter uma eficiência de destruição de 99,99% a uma temperatura de 2273K.

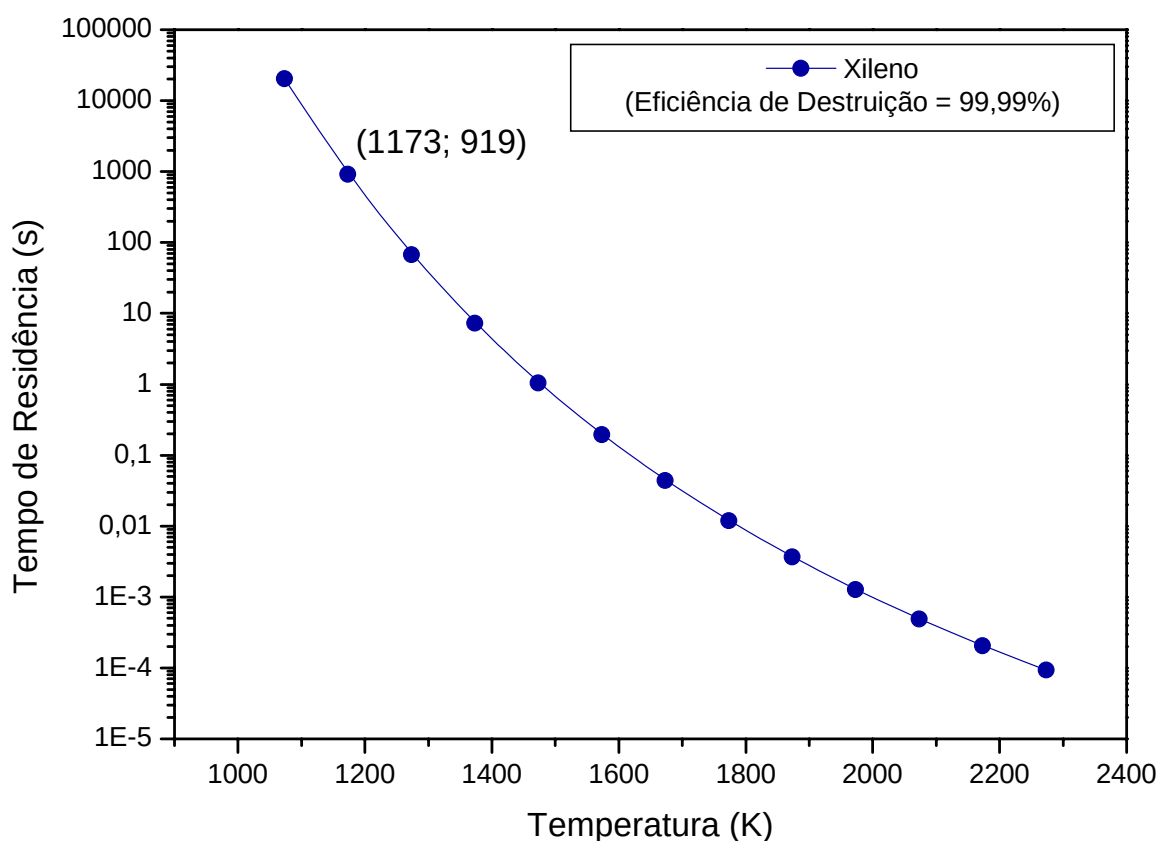


Figura 96 - Eficiência de destruição de 99,99% do xileno no sistema de forno de produção de clínquer.

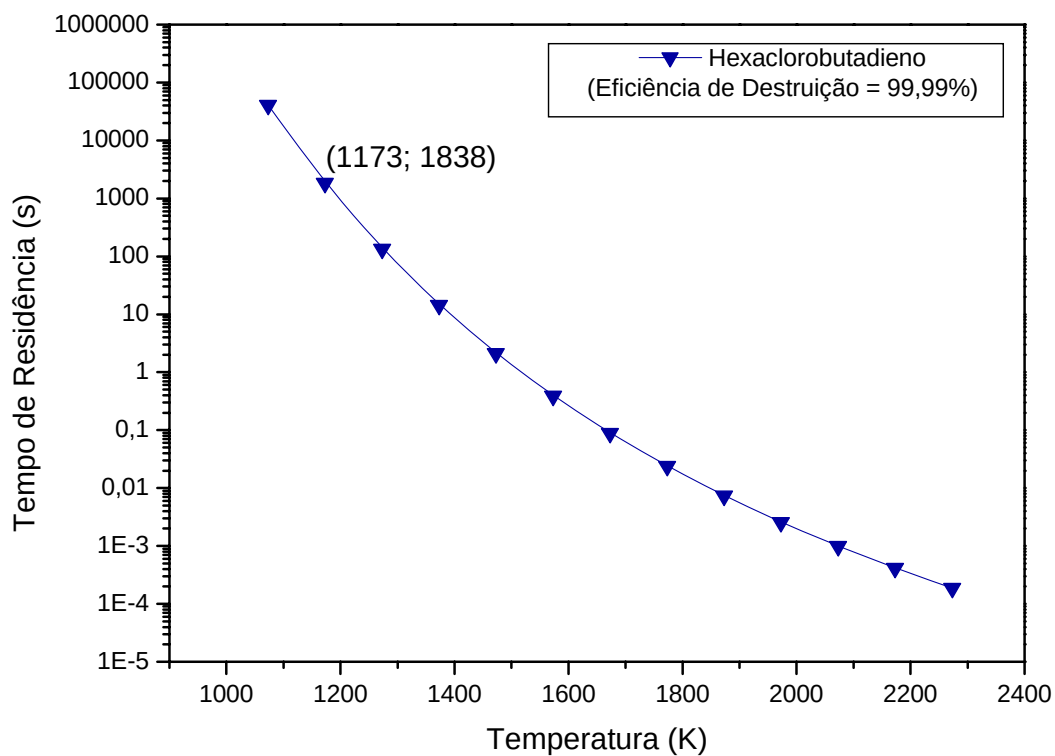


Figura 97 – Eficiência de destruição de 99,99% do hexaclorobutadieno no sistema de forno de produção de clínquer.

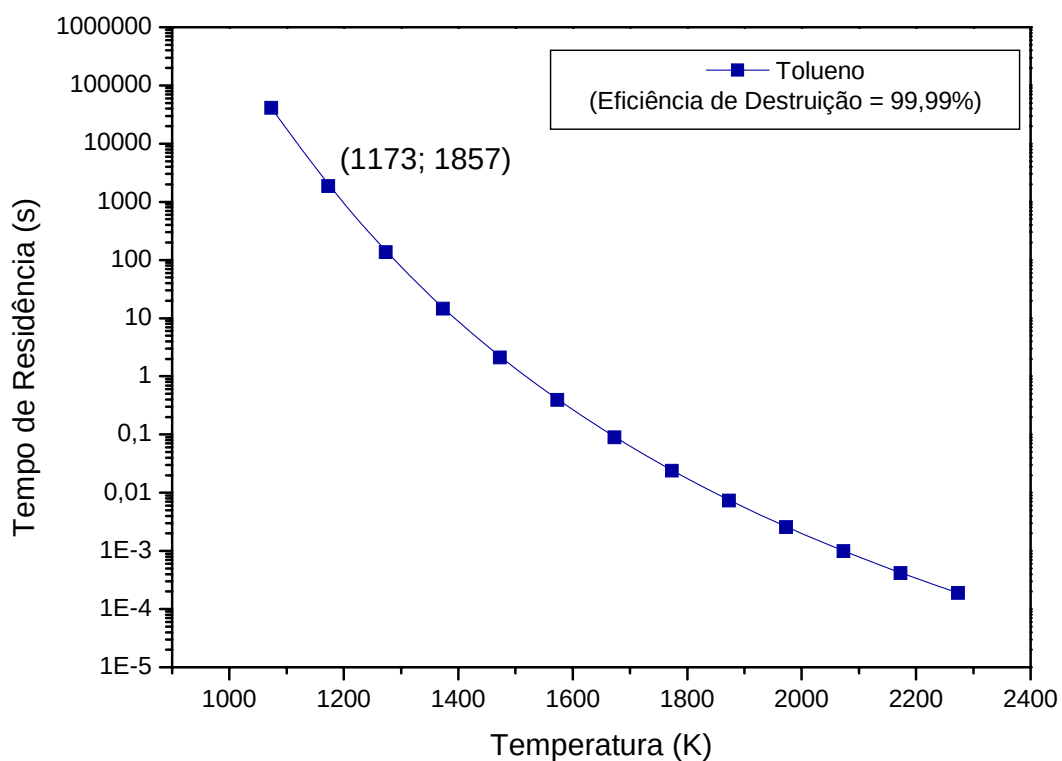


Figura 98 – Eficiência de destruição de 99,99% do tolueno no sistema de forno de produção clínquer.

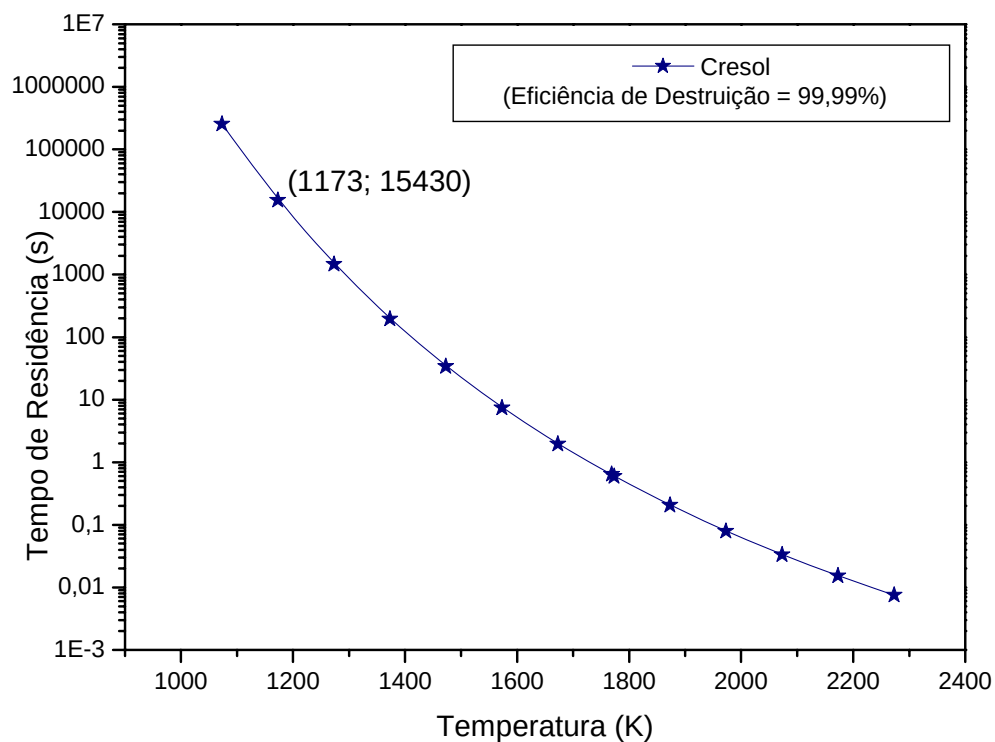


Figura 99 – Eficiência de destruição de 99,99% do cresol no sistema de forno de produção clínquer.

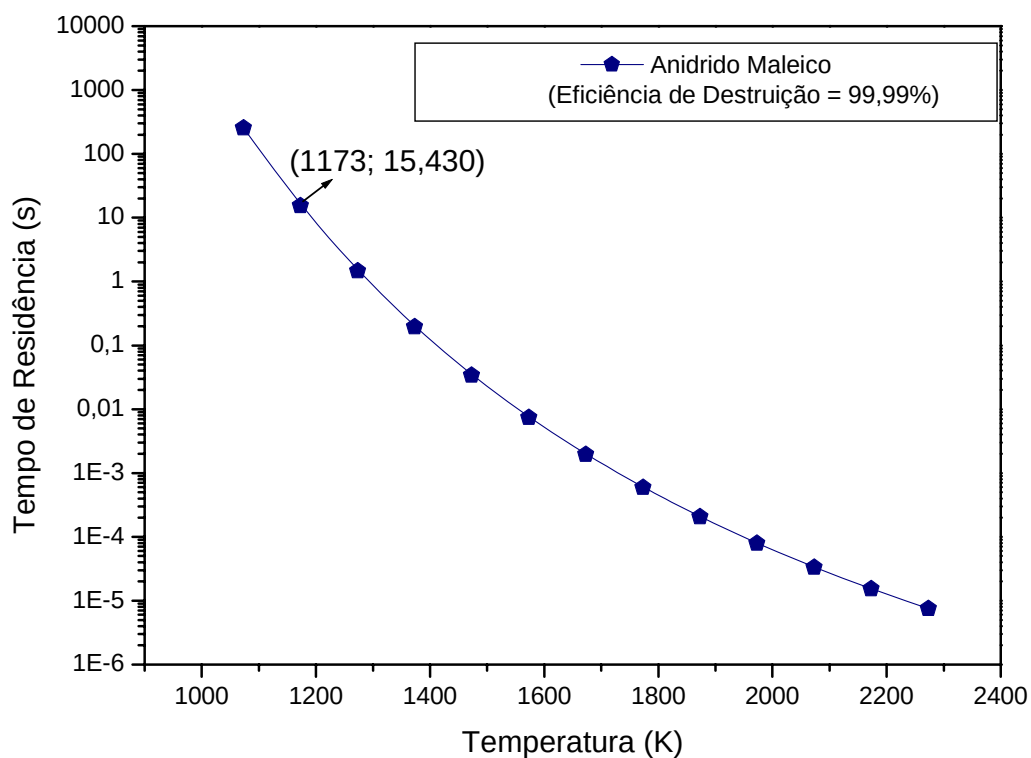


Figura 100 – Eficiência de destruição de 99,99% do anidrido maleico no sistema de forno de produção de clínquer.

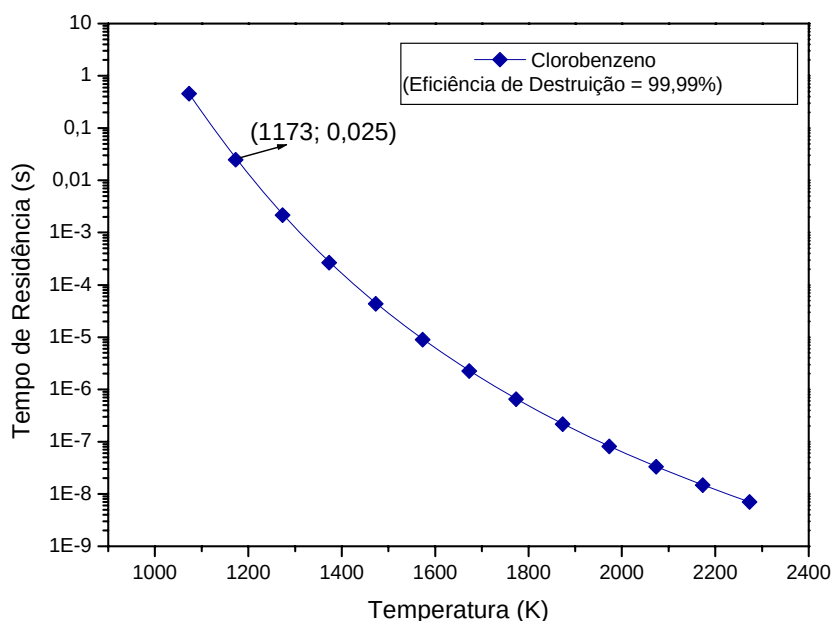


Figura 101 – Eficiência de destruição de 99,99% do clorobenzeno no sistema de forno de produção de clínquer.

Dos seis casos estudados (xileno, tolueno, cresol, hexaclorobutadieno, anidrido maleico e clorobenzeno), somente o clorobenzeno apresentou condições favoráveis para a queima ser realizada no precalcinador. Considerando uma temperatura média de operação de 1173K (900°C) neste equipamento é necessário um tempo de residência de 0,025 segundos para se obter uma destruição térmica de 99,99% desse composto orgânico.

Todos os demais compostos orgânicos apresentaram tempo de residência extremamente elevado. O pior caso no estudo foi o cresol, este em hipótese alguma pode ser queimado no precalcinador. Para uma destruição térmica de 99,99% desse composto orgânico a uma temperatura de 1173K é necessário um tempo de residência de 15430 segundos, que corresponde a aproximadamente quatro horas e dezessete minutos. Em comparação com o cresol, outros compostos, apesar de necessitarem de tempo de residência menor ainda assim o tempo de residência é muito elevado, como é o caso do tolueno (1857 segundos), Hexaclorobutadieno (1838 segundos), xileno (919 segundos). Finalmente o anidrido maleico que necessita de 15,43 segundos para obter uma eficiência de destruição de 99,99% a uma temperatura de 1173K, como pode ser observado nas Figuras 96 a 101. Recomenda-se com base neste estudo que estes cinco últimos compostos orgânicos citados acima não sejam queimados no precalcinador devido não ter-se obtido o percentual de destruição dos mesmos.

Capítulo 8

CONCLUSÕES E SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

8.1 CONCLUSÕES

Atualmente o alto grau da atividade industrial e conseqüentemente a elevação do padrão de vida das sociedades têm sido acompanhados por uma geração crescente de resíduos, representando hoje um dos mais sérios problemas ambientais. As restrições impostas para o descarte destes resíduos tornam-se cada vez mais severas, exigindo soluções tecnológicas e economicamente factíveis, para a destinação dos milhões de toneladas geradas anualmente.

É prioritário encontrar soluções de produção alternativas, que permitam criar hoje bens e serviços sem comprometer os recursos do futuro e minimizar os impactos ambientais globais dos vários segmentos da cadeia produtiva. A partir desta necessidade, os órgãos reguladores, influenciados também pela pressão social por uma melhor qualidade de vida, estão criando leis e regulamentos que exigem soluções para disposição final dos diferentes tipos de resíduos gerados.

A preocupação dos grandes geradores de resíduos com as penalidades associadas à contaminação ambiental gerada pelas práticas de disposição e de estocagem dos resíduos induziu à procura por novas soluções que garantissem a destinação definitiva desses materiais.

Nesse contexto, o co-processamento tornou-se uma opção interessante devido à viabilidade econômica e à demanda constituída, principalmente, pelas indústrias de produção de cimento.

No sistema de produção de cimento é consumida uma quantidade significativa de combustíveis fósseis, como principal fonte de energia térmica. A substituição de parte do combustível tradicional por alternativos na indústria cimenteira mundial, tem chamado muito a atenção da comunidade científica e do setor industrial. Nos últimos anos, com a crescente utilização de combustíveis menos nobres nos fornos rotativos e mesmo o co-processamento de resíduos perigosos, tem havido uma maior preocupação com os problemas operacionais e ambientais decorrentes de tal técnica. Isto tem levado os pesquisadores a se preocuparem com os componentes em menor quantidade presentes, tanto nos combustíveis tradicionais, quanto nos combustíveis residuais. No co-processamento além de vantagens econômicas, pela redução de custos, pode-se salientar que a maioria dos resíduos resultante da queima é incorporada ao clínquer, minimizando as emissões dos poluentes.

Neste sentido 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 tem que ser dispostos adequadamente. No qual se destacam os pneus inservíveis e outros tipos de resíduos industriais como, por exemplo, os resíduos de solventes, torta filtrante, lama oleosa etc, estudados neste trabalho.

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 têm o seu nível máximo de substituição limitado pela possibilidade de emissões de metais pesados presentes na sua constituição.

A utilização de combustíveis alternativos tem propiciado o desenvolvimento tecnológico do processo, através de melhorias nos equipamentos de preaquecimento, de resfriamento e de queima, além de novos tipos de refratários que reduzam ainda mais as perdas de calor pelas paredes do forno e suportem a agressão de componentes menores oriundos da queima de combustíveis alternativos. Assim, a utilização de combustíveis na produção de clínquer, está condicionada a uma política de uso de energéticos, de seus preços, restrições de ordem operacional, disponibilidade e níveis máximos de emissão de poluentes proveniente de sua queima.

Acredita-se que as reações de combustão escalonadas sejam o mecanismo principal para a redução de NO_x quando se co-processam pneus em fornos para a produção de clínquer. Um sistema de combustão escalonada que incorpora um precalcinador 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.

Confirmou-se com este trabalho os resultados obtidos em medições feitas em sistema de fornos de clínquer na indústria de cimento, que passaram a realizar o co-processamento regular de pneus usados como combustíveis alternativos, conforme resultados apresentados por Baumhardt (2004), verificando a redução das emissões de NO_x . As medições revelam reduções de emissões em torno de 900 mg/Nm^3 a 11% de O_2 livre para valores acima de 300 mg/Nm^3 . Portanto, verifica-se que a queima de pneus promove a geração de CO, e que a reação catalítica heterogênea NO-CO contribui para a diminuição na formação de NO_x no processo.

O conjunto de considerações feitas neste trabalho mostra que a emissão de NO_x por um forno de produção de clínquer esta intimamente relacionada com o 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 antioxidantes impedem a oxidação do N_2 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 .

As concentrações finais de NO_x das seis misturas de combustíveis estudadas se mantiveram muito próximas variando entre 240 a 253 mg/Nm^3 , sendo o menor valor para a mistura coque de petr.1/pneus e o maior valor para a mistura carvão mineral/pneus para 2% de O_2 livre. Todas as concentrações finais de NO calculadas se mantiveram abaixo do limite máximo de emissão segundo os padrões das indústrias cimenteiras Européias 500 mg/Nm^3 a 10% de O_2 livre para fornos novos de acordo com Hoenig et al (2004) e do Brasil 650 mg/Nm^3 a 10% de O_2 livre segundo a Resolução 382/2006 do CONAMA. Os valores calculados neste trabalho para as emissões de NO_x fornecem uma boa estimativa para a comparação com resultados das medições nas indústrias de produção de cimento.

Com relação à formação de CO no processo de queima, 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 de O_2 é mantido baixo para evitar a formação excessiva de NO_x . As emissões de monóxido de carbono (CO) neste trabalho ficaram em torno de 3 mg/Nm^3 , bem abaixo do limite máximo de emissão segundo o padrão estabelecido pela Resolução 316/2002 do CONAMA (100 ppm equivalente a 125 mg/Nm^3 base seca a 7% de O_2 livre) para todos os casos estudados.

Em sistemas de fornos com preaquecedores e precalcinadores, o uso de matéria-prima com alto grau de sulfetos pode permitir elevadas taxas de emissões de SO_2 , demandando tratamento dos gases nos estágios superiores do preaquecedor. O enxofre do combustível raramente afeta as emissões de SO_2 porque os combustíveis são queimados na zona de queima ou na zona de calcinação. O SO_2 gerado na zona de queima do forno pode ser rapidamente absorvido na zona de calcinação pela reação com o CaO ou reage com os álcalis durante a queima. Desta maneira, quase todo o SO_2 formado é absorvido pelo cru sendo novamente introduzido no forno. Entretanto, esses sistemas aparecem como alternativas tecnológicas para o uso de combustíveis não convencionais na produção de cimento. As emissões de SO_2 para a queima das seis misturas de combustíveis estudadas neste trabalho variaram entre 284 a 339 mg/Nm^3 referentes às misturas de moinha de carvão vegetal/pneus e coque de petróleo/pneus respectivamente, ficando, portanto, todas abaixo do limite máximo de emissão de acordo com o padrão de emissão da CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental São Paulo (350 mg/Nm^3 a 7% de O_2 livre).

Com base no grau de substituição do combustível principal, coque de petróleo, pelo combustível alternativo, resíduos de solventes, pode-se concluir que através dos resultados obtidos não haveria problemas em relação aos limites estabelecidos para todas as concentrações de metais pesados nos níveis de substituição de 10% a 40% envolvidas no estudo. Analisando as estimativas de emissões para uma substituição da ordem de 40%, a soma das emissões dos metais controlados (AS+Be+Co+Cr+Cu+Mn+Ni+Pb+Sb+ Se+Sn+Te +Zn) totalizaram cerca de $0,180 \text{ mg/Nm}^3$ estando, portanto, em concentrações bem abaixo do limite máximo aceitável de $7,0 \text{ mg/Nm}^3$. Para os outros cinco casos estudados (coque de petróleo/lama oleosa, coque de petróleo /torta filtrante e coque de petróleo/blend 1, 2 e 3) somente a mistura constituída de coque de petróleo e blend 3 apresentou problemas em relação aos limites estabelecidos para as concentrações de metais pesados no nível de substituição de 25% envolvida no estudo. As estimativas de emissões para uma substituição da ordem de 25%, a soma das emissões dos metais controlados (AS+Be+Co+Cr+Cu+Mn+Ni+Pb+Sb+ Se+Sn+Te +Zn) totalizaram cerca de $7,167 \text{ mg/Nm}^3$

estando, portanto, em concentrações pouco acima do limite máximo aceitável de $7,0 \text{ mg/Nm}^3$. A explicação para este fato é decorrente do alto teor de zinco (Zn) no blend 3 em torno de 6% que em termos de concentração para o nível de substituição de 25% equivale a $6,761 \text{ mg/Nm}^3$ contribuindo assim, para que a soma dos metais controlados acima citados, ultrapassasse o limite máximo de $7,0 \text{ mg/Nm}^3$. Todos os demais casos estudados não tiveram problemas em relação aos limites estabelecidos para todas as concentrações de metais pesados nos níveis de substituição de 10% a 40%.

Cabe salientar, no entanto que estes resultados obtidos são específicos para estes casos em estudo, não devendo ser generalizado para outros casos, mesmo em se tratando de semelhança química nas composições dos combustíveis que serão queimados.

O estudo da viabilidade da destruição térmica dos seis compostos orgânicos estudados (tolueno, meta-xileno, clorobenzeno, anidrido maleico, hexaclorobutadieno e cresol), que podem estar presentes na composição de alguns resíduos industriais, mostrou que podem ser utilizados como combustíveis secundários no forno rotativo de produção de clínquer, sem que haja prejuízo ou danos a saúde e ao meio ambiente, no que se refere a emissão de poluentes perigosos. Estes compostos orgânicos acima citados permaneceram tempo suficiente em temperaturas que permitiram a destruição de 99,99% dos mesmos. Entretanto, para o caso da queima ser realizada no precalcinador, dos seis casos estudados somente o clorobenzeno apresentou condições favoráveis para a destruição térmica de 99,99% considerando uma temperatura média de operação de 1173K , e tempo de residência de 0,025 segundos. Os compostos orgânicos tolueno, meta-xileno, anidrido maleico, hexaclorobutadieno e cresol apresentaram tempo de residência extremamente elevado, implicando na não destruição efetiva dos mesmos. Recomenda-se com base neste estudo, que estes cinco últimos compostos orgânicos citados acima não sejam queimados no precalcinador devido não ter assegurado os 99,99% de destruição dos mesmos, podendo ser emitidos na atmosfera causando danos a saúde e ao meio ambiente.

8.2 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

A fim de aperfeiçoar a presente tese, são propostas algumas sugestões para trabalhos futuros.

- Estudo das condições de operação do forno em regime não permanente (nos instantes de partida do forno ou nas situações de variação da carga de produção de clínquer).
- Continuação do trabalho avaliando a formação e a emissão de poluentes quando se utiliza outros tipos de combustíveis secundários no processo de produção de cimento;
- Avaliar a absorção de metais pesados nas diversas fases do clínquer;
- Desenvolver um modelo de dispersão atmosférica associado ao modelo apresentado no presente trabalho, com a finalidade de poder obter melhores resultados quando se realiza o co-processamento de outros resíduos, como combustíveis alternativos;
- Avaliar a formação e a emissão de dioxinas e furanos no processo de produção de cimento, propondo as melhores tecnologias de controle disponíveis.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABCP - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND, disponível em <<http://www.abcp.org.br>>, acessado em 19/07/2006.

ABCP - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND, disponível em <<http://www.abcp.org.br>>, acessado em 30/03/2007.

AMARI, T., THEMELIS, N. J., WERNICK, I. K. (1999), “Resource Recovery from Used Rubber Tires”, *Resources Policy*, v. 25, pp 179–188.

ANDRADE, F. R. D., MARINGOLO, V. KIHARA, Y. (2003), “Incorporation of V, Zn, and Pb into the Crystalline Phases of Portland Clinker”, *Cement Concrete Research*, v 33, issue 1, January, pp 63-71.

ANP – AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO (2006), disponível em <<http://www.anp.gov.br/doc/anuario2006/G1.7.pdf>>, acessado em 05/06/2007.

ÁRIAS J. L. (2006), “Proceso de Calcinación para Aumentar la Producción en Hornos Rotativos”, *Cemento Hormigon*, Febrero n 872 pp 74-79.

ATSDR, (1999), “Agency for Toxic Substances and Disease Registry”, disponível em: <<http://www.atsdr.cdc.gov>>, acessado em: 05/05 2007.

ÁVILA, I. (2005), *Estudo Termogravimétrico da Absorção de Dióxido de Enxofre por Calcário*, Dissertação de Mestrado em Engenharia Mecânica, Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, São Carlos, 97p.

- BATTAGIN, A. F. (2006)**, “Uma breve história do cimento Portland. ABCP – Associação Brasileira de Cimento Portland”, disponível em <http://www.abcp.com.br/breve_historia_cimento.htm>, acessado em 19/07/2006.
- 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., GUNDTOLT 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.
- BEN (2006)**, Balanço Energético Nacional. Ministério de Minas e Energia. Secretaria de Energia. Disponível em: <www.mme.gov.br>, acessado em 05/06/2007.
- BRITADOR DE MANDÍBULAS** disponível em <www.michagg.com/jaw_crusher.html>, acessado em 26/08/2006.
- BRITADOR DE MARTELO** disponível em <www.dongfang-dl.com/eproduct3.htm> acessado em 26/08/2006.
- BRITADOR DE ROLO (2006a)** disponível em <<http://www.FLSmidth.com>>, acessado em 30/08/2006.
- GRECO C. TÉRMICA E FLUIDOS CONSULTORIA LTDA (1999)**, “As Emissões de SO_x e NO_x em Fornos de Cimento”. *Informativo C. Greco*, São Paulo, ano II, n. 6, maio.
- CARDU M., BAICA M. (2005)**, “Regarding the Relation Between the NO_x Content and CO Content in Thermo Power Plants Flue Gases”, *Energy Conversion and Management*; 46: pp 47-59.
- CARPIO, R. C. (2005)**, *Otimização no Co-processamento de Resíduos na Indústria do Cimento Envolvendo Custos, Qualidade e Impacto Ambiental*, Tese de Doutorado em Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Itajubá, UNIFEI, 194p.

- CARVALHO Jr. J. A., LACAVA P. T. (2003)**, *Emissões em Processos de Combustão*, São Paulo, Editora UNESP, 135p.
- CARVALHO Jr. J. A., McQUAY M. Q. (2007)**, *Princípios de Combustão Aplicada*, Florianópolis, Editora da UFSC, 176p.
- CARVALHO, J. L. R., ASSIS, P. S., FIGUEIRA R. M., CAMILO, R. D., CAMPOS, V. F. (1977)**, *Dados Termodinâmicos para Metalurgista*, Departamento de Engenharia Metalúrgica Escola de Engenharia Universidade Federal de Minas Gerais Belo Horizonte-MG., 392p.
- CASTALDINI, C. et al (1986)**, *Disposal of Hazardous Wastes in Industrial Boilers and Furnaces*, New Jersey U.S.A., Noyes Publications, 429p.
- CEMBUREAU (1999)**, The European Cement Association. Best Available Techniques For the Cement Industry. Disponível em: <<http://www.cembureau.be>>, acessado em 17/04/2007.
- CEMBUREAU (2005)**, Alternative Fuels in Cement Manufacture – Technical and Environmental Review. Disponível em: <<http://www.cembureau.be>>, acessado em 22/07/2007.
- CETESB - COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL SÃO PAULO (2006)**, Relatório de qualidade do ar no estado de São Paulo/ CETESB. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br>> , acessado em 21/05/2007.
- CHANDELLE, J. M. (2003)**, “Alternative fuels: The valorization of waste in the cement industry”, *Cement International*, April, v1, pp 50 - 60.
- CHIGIER, N. A. (1976)**, *Pollution Formation and Destruction in Flame*, Progress in Energy and Combustion Science, Oxford Pergamon Press, v 1, 264p.
- CIF - CEMENT INDUSTRY FEDERATION (2003)**, Cement Industry Environment Report, disponível em: <<http://www.cement.org.au>> acessado em 21/05/2007.

CIMENTO.ORG (2006), disponível em <<http://www.cimento.org>>, acessado em 28/06/2007.

COMMANDRÉ, J. M., SALVADOR, S. (2005), “Lack of Correlation Between the Properties of a Petroleum Coke and its Behavior During Combustion”, *Fuel Processing Technology*, v 86, pp 795-808.

CONAMA - CONSELHO NACIONAL de MEIO AMBIENTE (1990), “Resolução no. 03, de 28 de Junho” MMA – Ministério do Meio Ambiente, disponível em: <<http://www.mma.gov.br>>, acessado em: 05/03/2007.

CONAMA - CONSELHO NACIONAL de MEIO AMBIENTE (1999), “Resolução no. 258, de 26 de Agosto” MMA – Ministério do Meio Ambiente, disponível em: <<http://www.mma.gov.br>>, acessado em: 05/03/2007.

CONAMA - CONSELHO NACIONAL de MEIO AMBIENTE (1999), “Resolução nº 264, de 26 de Agosto”, MMA – Ministério do Meio Ambiente, disponível em <<http://www.mma.gov.br>>, acessado em 05/ 03/2007.

CONAMA - CONSELHO NACIONAL de MEIO AMBIENTE (2002), “Resolução nº 316, de 29 de outubro”, MMA – Ministério do Meio Ambiente, disponível em <<http://www.mma.gov.br>>, acessado em 20/ 04/2008.

CONAMA - CONSELHO NACIONAL de MEIO AMBIENTE (2006), “Resolução nº 382, de 26 de dezembro”, MMA – Ministério do Meio Ambiente, disponível em <<http://www.mma.gov.br>>, acessado em 05/ 03/2007.

CONSTANS, D., GOSSMAN, D. (1997), “Tire Derived Fuel Use in Cement Kilns”, *GCI Tech Notes*, v 3, n 9, September.

CÓNSUL, J. M. D., THIELE, D., VESES, R. C., BAIBICH, I. M., DALLAGO, R. M. D. (2004), “Decomposição Catalítica de Óxidos de Nitrogênio, *Química Nova*, v 27, n 3. São Paulo pp 432-440.

CULP, A.W. (1991), *Principle of Energy Conversion*, McGraw-Hill Book Company, twelfth edition, 462p.

DTI - DEPARTMENT of TRADE and INDUSTRY (2007), “Cleaner Coal Technologies”, disponível em <<http://www.dti.gov.uk/files/file21027.pdf>>, acessado em: 21/07/2007.

DUCKETT, E. J. (2002), “NO_x Controls for Steel Industry Sources”, *Aise Steel Technology*. April pp 43-52.

DUDA, W. H. (1977), *Manual Tecnológico del Cemento*, Editores Técnicos Asociados, Barcelona, Espanha.

DYNAMISMECANICA (2004), “Coque de Petróleo Produção e Utilização”, disponível em <<http://www.dynamismecanica.com.br/artigo003.php>>, acessado em 08/06/2007.

ENERGYMANAGERTRAINING “Etapas do Processo de Fabricação do Cimento”, disponível em <<http://www.energymanagertraining.com/cement/Cementp.htm>>, acessado em 30/07/2007.

ERATECH, “TMI Systems - A Division of Tire Management Inc”. On-line. Disponível em: <<http://www.eratech.com>>, acessado em: 12/06/2007.

FEEMA – FUNDAÇÃO ESTADUAL de ENGENHARIA do MEIO AMBIENTE (2004), Inventário de Fontes Emissoras de Poluentes Atmosféricos da Região Metropolitana do Rio de Janeiro, disponível em <<http://www.feema.rj.gov.br>>, acessado em 21/05/2007.

FEEMA – FUNDAÇÃO ESTADUAL de ENGENHARIA do MEIO AMBIENTE, (2007) disponível em. <<http://www.feema.rj.gov.br/qualidade-ar>>, acessado em 21/05/2007.

FENIMORE, C. P. (1971), “Formation of Nitric Oxide in Premixed Hydrocarbon Flames”, Proc. Of the Thirteenth Symposium (International) on Combustion, pp.373-380.

FOGLER, H. S. (2002), *Elementos de Engenharia das Reações Químicas*, LTC, 3º ed., 892p.

FORNO COM PRAQUECEDOR (2006b) disponível em <<http://www.FLSmidt.com>>, acessado em 31/08/2006.

FORNO COM PRAQUECEDOR/PRECALCINADOR (2006c) disponível em <<http://www.FLSmidt.com>>, acessado em 31/08/2006.

FORNO ROTATIVO disponível em <www.sp.co.za/Mechanical.htm>, acessado em 30/08/2006.

FORNO ROTATIVO OPERANDO COM UM QUEIMADOR DUOFLEX® de BAIXA EMISSÃO de NO_x (2006d) disponível em <<http://www.FLSmidth.com>>, acessado em 31/08/2006.

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

GOMIDE, R. (1983), *Operações Unitárias - Operações com Sistemas Sólidos Granulares*, Editora Reynaldo Gomide , v 1 São Paulo, 293p.

GRECO, C. (2000), “A Burning Advantage”, *World Cement* December, pp 67-70.

GREER, W. L. (1989), “SO₂/NO_x Control Compliance With Environmental Regulations”, *30th IEEE, Cement Industry Technical Conference*, May. v 25, n 3. pp 251-259.

GREER, W. L., DOUGHERTY, A., SWEENEY, D.M. (2000), *Air Pollution Engineering Manual – Portland Cement*, Second Edition, W.T. Davis - Editor, John Wiley & Sons, Inc., New York, New York, USA, pp 664-681.

HANDY MANUAL CEMENT INDUSTRY (1994), “Seminar on Energy Conservation in Cement Industry”, *The Energy Conservation Center (ECC)*, Japan.

HANSEN, E. R. (2003), “Changing Process Priorities when Firing Alternative Fuels”, Technical Consultant to Cadence Environmental Energy Inc, *IEEE, Cement Industry Technical Conference*, pp 219 – 230.

HASSAN, S. M. N. (2005), “*Techno-Economic Study of CO₂ Capture Process for Cement Plants*”, MSc Applied Science in Chemical Engineering, University for Waterloo, Ontario, Canada, 186p.

- HILL, S. C., SMOOT, D. L. (2000)**, “Modeling of Nitrogen Oxides Formation and Destruction in Combustion Systems” *Progress in Energy and Combustion Science*. v 26, pp. 417–458.
- HOENIG V., BODENDIEK N., HOPPE H. (2004)**, “Reducción de las Emisiones de NO_x en la Industria Cementera Alemana”, *Cemento Hormigon*, n 870, Diciembre, pp 60-71.
- HOLDERBANK (1984)**, “Simulação de Fornos”, Holderbank Management & Consulting Ltda. Suíça.
- INTERNATIONAL CEMENT REVIEW (2000)**, “Resfriador Satélite ou Planetário”
- IPCC (2000)** Reference Document on Best Available Techniques in the Cement and Lime Manufacturing Industries. Integrated Pollution Prevention and Control. Institute for Prospective Technological Studies, European Commission, Seville, Spain. March. Disponível em: <<http://eipcc.jrc.es>>, acessado em 27/02/2007.
- JENKINS, B.G., MATHER, S. B. (1997)**, *Fuelling The Demand For Alternatives*. In: Mcleod, I. (ed.). The Environmental Yearbook. United Kingdom Tradeship Publications.
- KARSTENSEN, K. H. (2004)**, “Draft Formation and Release of POP’s in the Cement Industry”, SINTEF - World Business Council for Sustainable Development, 31 March 166p.
- KLOTZ, B. (1997)**, “New Developments In Precalciners And Preheaters”, *IEEE Cement Industry Conference* April 21 – 24.
- 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.
- KUCK D. W.** “Ação de relâmpagos modifica química da atmosfera”, disponível em <<http://cienciahoje.uol.com.br/materia/view/3137>>, acessado em 16/05/2007.

LEE, C. C. E LIN, S. D. (2000), “Handbook of Environmental Engineering Calculations” McGraw-Hill Professional. Disponível em <<http://books.google.com>>, acessado em 03/03/2008.

LEVENSPIEL O. (2000), *Engenharia das Reações Químicas*, Edgard Blucher, 3 ed. 563p.

LIMPRASERT N. (2003), “Waste Disposal in Cement Industry in Practice A New Environmental Solutions” Siam Cement Industry Co., Ltda. Disponível em <http://www.tei.or.th/MEC/th/seminar/24_12_46/Presentation/Cement_Thai.pdf>, acessado em 28/06/2007.

LINHA de PRODUÇÃO de CIMENTO pelo PROCESSO VIA SECA disponível em <<http://www.man.ed.ac.uk/coursework/virtual/blueo/bcg.htm>>, acessado em 04/07/2006.

LOCHER, G. (2005a), “Modelos Matemáticos del Proceso de Cocción del Clínter del Cemento Parte 1: Reacciones y Operaciones Básicas ”, *Cemento Hormigon*, Enero, n 871, pp 4-15.

LOCHER, G. (2005b), “Modelos Matemáticos del Proceso de Cocción del Clínter del Cemento Parte 3: Horno Rotatorio”, *Cemento Hormigon*, Marzo, n 873, pp 8-19.

MAHASENAN N., DAHOWSKI R. T., DAVIDSON C. L. (2004), “The Role of Carbon Capture in Reducing Emissions from Cement Plants in North America” Pacific Northwest National Laboratory (operated by Battelle), 902 Battelle Blvd., Richland, WA 99352. USA. Disponível em <<http://uregina.ca/ghgt7/PDF/papers/peer/396.pdf>>, acessado em 26/06/2007.

MARLAND G., ANDRES B., BODEN T. (2005), “Global, Regional, and National CO₂ Emissions. in Trends”, disponível em <http://cdiac.ornl.gov/trends/emis/tre_bra.htm>, acessado em 28/5/2007.

MARLAND G., ANDRES B., BODEN T. (2007), “Global CO₂ Emissions from Fossil-Fuel Burning, Cement Manufacture, and Gas Flaring: 1751-2004” Carbon Dioxide Information Analysis Center Oak Ridge National Laboratory Oak Ridge, Tennessee

disponível em <http://cdiac.ornl.gov/ftp/ndp030/global.1751_2004.ems>, acessado em 29/06/2007.

MICHAELSEN, D. (2000), “Reducion de las Emissiones de Óxidos de Nitrogeno (NO_x) com el Calcinador Prepol MSC”, *Cemento Hormigon*, Novembre, n 816, pp 1234-1240.

MILLER Jr., G. T. (2006), *Living in the Environment: Principles, Connections, and Solutions*, Brooks Cole; 15 edition, 627p.

MILLER, J. A. AND BOWMAN, C. T. (1989), “Mechanism And Modeling Of Nitrogen Chemistry In Combustion”, *Progress in Energy and Combustion Science*. v 15. pp. 287-338.

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”, *IEEE-IAS/PCA Cement Industry Technical Conference*, April 25-30, pp 79-92.

MOINHO DE BOLA, disponível em <www.fcb-ciment.com/en/cement/ball_mills_1.asp>, acessado em 26/08/2006.

MONGABAY.COM, “Emissões de CO₂ em vários países” disponível em <www.mongabay.com>, acessado em 10/05/2007.

MORAN, M. J. E SHAPIRO H. N. (2002), *Princípios de Termodinâmica para Engenharia*, LTC, 4º ed., 681p.

PASSOW N. R. (2003), *Regulatory Agencies, Chemical Process Industry*, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley & Sons Inc.

PERAY, K. E., WADDELL, J. J. (1972), *The Rotary Cement Kiln*, Ed. Chemical Publishing Co., Inc. New York, 194p.

PEREIRA NETO, J. C. (2004), *Reflexões Sobre Conceitos da Cinética Química e do Equilíbrio Químico*, Editora do Autor, 1º ed., 120p.

- PERRY, R. H., GREEN, D. W. (1999)**, *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, McGraw-Hill Companies, Inc 7º ed., Versão Eletrônica.
- PPE/COPPE/UFRJ (2001)**, “Monitoração de Emissões de Gases de Efeito Estufa em Usinas Termelétricas no Brasil – Fase de Diagnóstico”, Programa de Planejamento Energético, pp. 1-210.
- PRECALCINADOR ILC** disponível em <www.fullerco.com/html/pyro_standardkilnslc.htm>, acessado em 19/082006.
- PROCESSO de PRODUÇÃO de CIMENTO**, disponível em <<http://www.man.ed.ac.uk/coursework/virtual/blueo/bcg.htm>>, acessado em 04/07/2006.
- RAMOS, M. D. (1997)**, *Estudos das Emissões de Poluentes Oriundos de Fábricas de Cimento Portland e sua Dispersão na Atmosfera*, Dissertação de Mestrado em Engenharia Mecânica, Escola Federal de Engenharia de Itajubá, EFEI, 153p.
- REES, I., CHRISTENSEN, K. P. (2000)**, “Europe's largest kiln”, *Cement Technology-International Cement Review* October, pp 11-13.
- RESFRIADOR DE GRELHA**, disponível em <www.ikn-online.com>, acessado em 26/11/2006.
- RICHARDS, G.A., MCMILLIAN, M. M., GEMMEN, R. S., ROGERS, W. A., CULLY, S. R. (2001)**, “Issues for Low-emission, Fuel-flexible Power Systems”, *Progress in Energy and Combustion Science*. V 27, pp 141–169.
- SALDIVA, P. H. N., PEREIRA, L. A. A., BRAGA, A (2002)**, “Poluição Atmosférica e Seus Efeitos na Saúde Humana”, Trabalho apresentado no evento Sustentabilidade na Geração e uso de Energia, UNICAMP, 18 a 20 de fevereiro.
- SANDLER, S.I. (1989)**, *Chemical and Engineering Thermodynamics*, John Wiley & Sons Inc., 2 edition, 800p.

- SCHUHMACHER, M., DOMINGO, J. L., GARRETA, J. (2004)**, “Pollutants emitted by a cement plant: health risks for the population living in the neighborhood”, *Environmental Research*, v 95, pp 198-206.
- SCORI, (1995)**, “Le Traitement Thermique Des Déchets En Cimenterie”, Notas técnicas.
- 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.
- SEYLER, C., HELLWEG, S., MONTEIL, M., HUNGERBUHLER, K. (2005)**, “Life Cycle Inventory for Use of Waste Solvent as Fuel Substitute in the Cement Industry A Mult-Input Allocation Model”, *Int. J. LCA*, v 10, n 2, pp 120-130.
- SHENK , R. E., SALMENTO J. S. (2004)**, “Accurately Predicting Cement Plant Emissions”, *IEEE-IAS/PCA, Cement Industry Technical Conference*, April 25-30, pp 79-92.
- SILVA, R. J. (1991)**, “O Processo de Combustão em Fornos Rotativos”, *ABCM*, São Paulo, Dezembro, pp 89-92.
- SILVA, R. J. (1994)**, *Análise Energética de Plantas de Produção de Cimento Portland*, Tese de Doutorado em Engenharia Mecânica, Faculdade de Engenharia Mecânica da Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, 242p.
- SISTEMA de ALIMENTAÇÃO de PNEUS em FORNO de PRODUÇÃO de CLÍNQUER**, disponível em <<http://www.cadencerecycling.com/pdf/Suspension%20thermalizerNEW.pdf>>, acessado em 26/07/2006.
- SMITH, J. M. & VAN NESS, H. C. (1980)**, *Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química*, Editora Guanabara Dois, 3a edição, 593p.
- SNIC- SINDICATO NACIONAL da INDÚSTRIA DE CIMENTO CEMBUREAU – OFICEMEN (2006)**, disponível em <<http://www.cimento.org/principal.htm>>, acessado em 01/08/2006.

- SOUZA, F. A. (2000)**, “Utilização de Pneus Pós-Consumo como Combustível em Fornos de Cimento”, *CETESB*, Seminário Nacional Sobre Reuso/Reciclagem de Resíduos Sólidos Industriais.
- STÖPPEL, R. (2005)**, “Combustión de Neumáticos Usados en la Industria del Cemento”, *Cemento Hormigon*, Diciembre n 883, pp 24 – 28.
- 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.
- TERRY, M. (1999)**, “Alternative Fuels: Issues and Selections for Today”, *ABCP 5º Congresso Brasileiro de Cimento*, S. Paulo.
- 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/review_nol19.pdf>, acessado em 20/05/2006.
- URNS, S. R. (2000)**, *An Introduction to Combustion: Concepts and Applications*, McGraw-Hill Book Co - Singapore, 2º ed., 676p.
- U. N. – UNITED NATIONS (2006)**, “Atmosphere & Air Pollution” disponível em <www.un.org/esa/sustdev/csd/csd14/documents/bp5_2006.pdf>, acessado em 21/05/2007.
- U. S. EPA - ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (1994)**, *Alternative Control Techniques Document no Emissions from Cement Manufacturing*. Emission standards division. EPA – 453/R-94-004, disponível em: <<http://www.epa.gov/>>, acessado em 16/08/2004.
- U.S. EPA – ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (1995)**, disponível em <<http://www.epa.gov>>, acessado em 12/06/2007.
- U. S. EPA - ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (1998)**, “National Emission Standards for Hazardous Air Pollutants; Proposed Standards for Hazardous Air

Pollutants Emissions for the Portland Cement Manufacturing Industry; Proposed Rule”. Disponível em <<http://www.epa.gov/>>, acessado em: 16/08/2004.

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/>>, acessado em: 27/06/2005.

U.S. EPA - ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (2003), “Coal-Fired Power Plants: Opportunities for Better Pollutant Control”, disponível em <<http://www.engr.pitt.edu/pcc/2003%20Plenary/Princiotta.pdf>>, acessado em 05/05/2007.

VAN DER LAM R. P., GLARBORG P., DAM-JOHANSEN, K. (1997), “Influence of Process Parameters on Nitrogen Oxide Formation in Pulverized Coal Burners”, *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 23, pp 349-377.

VAN WYLEN, G. J., SONNTAG. R. E. (2003), *Fundamentos da Termodinâmica*, Ed. Edgard Blücher, S.Paulo, Brasil, 577p.

WORLD COAL INSTITUTE, “What is Coal?” disponível em <<http://www.solidenergy.co.nz/download/WhatIsCoal.pdf>>, acessado em: 11/06/2007.

ZHOU, H., FLAMANT, G., GAUTHIER D. (2004), “Dem-les Simulation of Coal Combustion in a Bubbling Fluidized Bed”, *Chemical. Engineerind. Science*, v 59, pp 4205-4215.

ZINK, J. (2001), *The John Zink combustion handbook*, CRC Press LLC, 750p.

Apêndice A

PUBLICAÇÕES

Publicações em congressos em decorrência deste trabalho:

SIGNORETTI V. T., SILVA R. J. (2005), “NO_x Formation in Co-Processing of Useless Tires in the Cement Industry Clinker Kilns”, *COBEM*, 18th International Congress of Mechanical Engineering, November 6-11, Ouro Preto, MG.

SIGNORETTI V. T., SILVA R. J. (2006), “Formação de NO_x E SO_x em Fornos Rotativos de Produção de Clínquer da Indústria do Cimento”, *XVI COBEQ Congresso Brasileiro de Engenharia Química III Congresso Brasileiro de Termodinâmica Aplicada – CBTERMO* 24 a 27 setembro Santos –SP.

SIGNORETTI V. T., SILVA R. J. (2006), “Formação de NO_x em Fornos Rotativos de Produção de Clínquer da Indústria do Cimento”, *Proceedings of the 11th Brazilian Congress of Thermal Sciences and Engineering -- ENCIT Braz. Soc. of Mechanical Sciences and Engineering -- ABCM*, Curitiba, Brazil, Dec. 5-8.

SIGNORETTI V. T., SILVA R. J. (2007), “Study of the Viability of the Co-Processing of Industrial Residues in Kiln for Clinker Production in the Cement Industry”, *COBEM*, 19th International Congress of Mechanical Engineering, November 5-9, Brasília, DF.