

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

Pedro Lucas Gervásio Ladeira

**REDUÇÃO DAS EMISSÕES DE NO_x NA CLINQUERIZAÇÃO PELA UTILIZAÇÃO
DAS TÉCNICAS DE REQUEIMA E COMBUSTÃO ESTAGIADA**

**BELO HORIZONTE – MG
2019**

Pedro Lucas Gervásio Ladeira

**REDUÇÃO DAS EMISSÕES DE NO_x NA CLINQUERIZAÇÃO PELA UTILIZAÇÃO
DAS TÉCNICAS DE REQUEIMA E COMBUSTÃO ESTAGIADA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química.

Linha de Pesquisa: Simulação e Otimização de Processos.

Orientador: Prof. Esly Ferreira da Costa Jr.
– DEQ/UFMG

Belo Horizonte - MG
2019

RESUMO

Problemas com emissões de poluentes são crescentes e leis de controle de emissão cada vez mais restritivas vem sendo publicadas. Nesse cenário, o abatimento das emissões de óxidos de nitrogênio (NO_x) tem se apresentado como um grande desafio, uma vez que estes compostos são causa de chuva ácida e *smog* fotoquímico, além de afetar a saúde humana e o meio ambiente de diversas formas. O presente estudo busca implementar formas de diminuir as emissões de NO_x no processo de clínquerização, etapa central na fabricação de cimento em uma planta industrial existente e em operação, através do emprego das técnicas de requeima e combustão estagiada, escolhidas devido ao seu menor custo e alta eficácia na diminuição das emissões de NO_x . Modelagem computacional (MI-CFD) é empregada no intuito de analisar os perfis de escoamento dentro do calcinador e antecipar os resultados obtidos por mudanças estruturais e operacionais, permitindo reduzir o número de testes baseados em tentativa e erro no reposicionamento de combustores no reator. A modelagem foi realizada pela Empresa Cinar Ltd (Souza, 2017) e o trabalho de otimização foi fruto do trabalho conjunto entre a Cinar e o Cliente. O calcinador em estudo é do tipo em linha, onde três diferentes mudanças foram propostas e analisadas. Uma alteração estrutural e operacional foi escolhida e implementada, aplicando a técnica de requeima e combustão estagiada para mitigar a geração de NO_x . Da inspeção dos resultados finais do trabalho, demonstrou-se que a escolha das técnicas de requeima e combustão estagiada para o abatimento do NO_x foi acertada, já que a unidade conseguiu reduzir as emissões de NO_x em aproximadamente 40% em relação à situação original.

Palavras-chave: Emissões de NO_x ; técnicas de abatimento de NO_x ; requeima; combustão estagiada; CFD.

ABSTRACT

Pollutant emission issues are growing, and more strict emission controls laws are being reinforced. In this scenario, nitrogen oxide (NO_x) emission abatement is presenting itself as a major challenge, as these components cause acidic rain and photochemical smog, also affecting human health and the environment in many ways. This work aims to implement mechanisms to reduce NO_x emissions in the clinkerization process, the heart of the cement manufacture in an existing and operating cement plant, by the employment of reburn and staged combustion techniques, chosen due to their low cost and high effectiveness on NO_x emission reduction. Computational Fluid Dynamics (MI-CFD) is used to analyze flow profiles inside the calciner and to anticipate the results obtained after operational and structural modifications, allowing to reduce the number of tests based on trial and error when repositioning the combustors in the vessel. CFD was done by Cinar Ltd (Souza, 2017) and the optimization work was result of the joint effort of both Cinar and the Client. The calciner in this study is an in-line type, and three modifications were simulated and analyzed. A modification is to be chosen and implemented, apply reburn and staged combustion, in order to mitigate NO_x generation. From the inspection of the work outcomes, the choice of reburning and staged combustion techniques to abate NO_x seems has shown to be accurate, as the plant was able to reduce NO_x emissions in about 40% from the baseline.

Keywords: NO_x emission; NO_x abatement technics; reburn; staged combustion; CFD.

AGRADECIMENTOS

Mãe, apresentou-me à luz deste mundo. Já de entrada eu aprendi o significado mais perfeito de amor.

Pai, meu exemplo, traduziu as agruras do mundo em definições fortes, pouquíssimo usuais, com doçura. O farol num mar revoltoso.

Cacau. Não consigo te definir. Injustamente restringiria todo o sentido das palavras mais doces, caso se me atrevesse a fazê-lo. Obrigado pelo resgate.

Grandões, eu lhes ensinei pouco. Eu aprendi muito. Obrigado por ajudar-me a antever através de sua conduta o promissor que será o futuro da nossa Terra. Sou o pai mais sortudo.

Walter, a qualquer hora, um escudo fratello. No meu momento mais sombrio, cuidou, inspirou.

Lu e Chan, autores da pergunta “e por que não?” que somente tinha resposta possível. Vocês reavivaram este trabalho no meu momento de hesitação.

Aos membros da banca, Esly, Gustavo e Marcelo, cujo profissionalismo, interesse genuíno e trajetória trouxeram a barra para cima, o que para mim significou confiança no meu potencial.

À unidade industrial, que entendeu o significado das ações e não poupou esforços para promover as mudanças.

À Joana, que sempre traduziu fenômenos físico-químicos em algo simples. Isso faz a trajetória mais suave pelo meio acadêmico.

À Ana, cuja tenacidade e fome de conhecimento diziam sempre: vai ser fácil.

Ao duo de meio ambiente, sempre sem medo de lutar pela sustentabilidade.

Àquela pessoa que reza pelo meu sucesso

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Principais gastos da indústria de cimento.....	20
Figura 2: Produção nacional de cimento em mil toneladas.....	20
Figura 3: Variação da produção nacional de cimento.....	21
Figura 4: Vendas de cimento em mil toneladas.....	21
Figura 5: Consumo aparente nacional de cimento.....	22
Figura 6: Variação típica da concentração de poluentes constituintes do <i>smog</i> fotoquímico durante um período de 24 horas.....	26
Figura 7: Etapas de formação e redução de NO _x	35
Figura 8: Resumo esquemático do processo de produção do cimento Portland.....	38
Figura 9: Esquema de aquecimento da farinha em um dos estágios da torre de pré aquecimento.....	40
Figura 10: Fases do clínquer de acordo com a evolução do processo (editado pelo autor).....	42
Figura 11: Injeção de ar primário e secundário no queimador principal.....	45
Figura 12: Processo de clínquerização na fabricação de cimento (editada pelo autor).....	46
Figura 13: Fluxo de farinha e de gases no processo de clínquerização.....	46
Figura 14: Projeto de pré-calcinador feito pela Humboldt Wedag.....	48
Figura 15: Representação esquemática do sistema ILC.....	51
Figura 16: Representação esquemática de um sistema SLC de duas linhas.....	53
Figura 17: Modelo proposto por De Soete para formação de NO _x combustível.....	57
Figura 18: Relação entre o ar de excesso e as emissões de NO _x térmico e CO.....	64
Figura 19: Comportamento da formação de NO _x em relação à temperatura e o ar de excesso.....	66
Figura 20: Representação de estratificação de fluxo.....	68
Figura 21: Fatores que influenciam na queimabilidade.....	70
Figura 22: Curvas típicas de TC, para misturas de difícil e fácil queimabilidade.....	71
Figura 23– Curva característica da relação entre temperatura e formação de NO _x	73
Figura 24- Princípio de redução de NO _x por combustão estagiada.....	80
Figura 25- Esquema enfatizando o sistema de ar estagiado.....	81
Figura 26- Esquema enfatizando o sistema de ar e combustível estagiados.....	82

Figura 27- Esquema enfatizando o sistema de ar e combustível sequenciados.	83
Figura 28: Três aproximações para implementação de mudanças e melhorias.	91
Figura 29- Simulação computacional da trajetória do combustível e concentração de oxigênio.	94
Figura 30- Índice de volatilização do SO ₃ , ϕ	97
Figura 31- Variação índice de SO ₃ em função da temperatura e concentração de oxigênio.	97
Figura 32- Sistema ILC em estudo.	104
Figura 33- Pontos de entrada de farinha no pré calcinador.	106
Figura 34- Distribuição granulométrica das partículas do combustível utilizado.	108
Figura 35- Calcinador utilizado no Caso Base.	114
Figura 36- Dimensões internas do calcinador utilizado no Caso Base.	115
Figura 37- Trajetória da partícula no calcinador e avanço da combustão.	117
Figura 38- Modelo esquemático dos passos para a definição dos cenários.	119
Figura 39- Resumo esquemático dos cenários simulados.	121
Figura 40- Geometria do caso WI 1.	122
Figura 41- Representação da geometria do Caso WI 2.	123
Figura 42: Dados históricos de emissão de NO _x	128
Figura 43: Correlação entre os dados de emissão de NO _x da chaminé e NO _x da caixa de fumaça.	130
Figura 44: Perfil de contorno de velocidade do Caso Base e de cada caso posterior.	133
Figura 45: Perfil de vetores do BC com ênfase nas zonas de recirculação.	135
Figura 46: Perfil de vetores do BC.	135
Figura 47: Perfil de vetores do Caso WI1 com ênfase nas zonas de recirculação.	136
Figuras 48: Perfil de vetores do Caso WI1.	136
Figuras 49: Perfil de vetores do Caso WI2.	137
Figura 50: Eficiência da mistura para todos os casos analisados.	140
Figura 51: Perfil de mistura Caso Base.	141
Figura 52: Perfil de mistura Caso WI2.	142
Figura 53: Perfil de mistura Caso WI3.	143
Figura 54: Perfil de concentração de oxigênio na saída do calcinador.	144
Figura 55: Perfil de concentração de oxigênio para todos os casos simulados.	146

Figura 56: Trajetória percorrida pelas partículas de combustível injetadas em cada um dos bicos para o Caso Base	147
Figura 57: Trajetória percorrida pelas partículas de combustível injetadas em cada um dos bicos para o Caso WI1	148
Figura 58: Trajetória percorrida pelas partículas de combustível injetadas em cada um dos bicos para o Caso WI3	149
Figura 59: Perfil de temperatura para todos os casos modelados	151
Figura 60: Perfil de temperatura e trajetória da farinha do Caso Base	153
Figura 61: Perfil de temperatura e trajetória da farinha do Caso WI1	154
Figura 62: Perfil de temperatura e trajetória da farinha do Caso WI2	155
Figura 63: Perfil de temperatura e trajetória da farinha do Caso WI3	156
Figura 64: Perfis de concentração de oxigênio, NO _x e voláteis para o Caso Base.	158
Figura 65: Perfis de concentração de oxigênio, NO _x e voláteis para o Caso WI1 ..	159
Figura 66: Perfis de concentração de oxigênio, NO _x e voláteis para o Caso WI2..	160
Figura 67: Perfis de concentração de oxigênio, NO _x e voláteis para o WI3.....	161
Figura 68: Configuração final para os bicos injetores de combustível no calcinador	162
Figura 69: Resumo das modificações feitas e seus principais resultados para redução de NO _x	164
Figura 70: Desenho com a adição dos dois novos queimadores na câmara de entrada do forno.	165
Figura 71: Vista lateral dos novos queimadores posicionados na câmara de entrada do forno.....	166
Figura 72: Dados de emissão, entre julho 2014 e dezembro de 2017.....	171
Figura 73: Dados de volatilização de enxofre de março de 2017	173
Figura 74: Dados de volatilização de julho de 2017	174
Figura 75: Dados de volatilização de outubro de 2017	174
Figura 76: Regressão linear com os dados após a implementação das técnicas de redução de NO _x	175

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Parâmetros cinéticos do mecanismo de Zeldovich para formação de NO _x térmico.	54
Tabela 2- Parâmetros cinéticos para formação de NO _x imediato.	61
Tabela 3- Distribuição de combustível nos queimadores para o caso WI1.	122
Tabela 4- Distribuição de combustível nos queimadores para o caso WI2.	124
Tabela 5: Comparação dos dados operacionais com resultados da simulação em CFD	163

LISTA DE QUADROS

Quadro1- Medidas primárias e secundárias	72
Quadro 2 – Comparativo entre medidas primárias e secundárias Error! Bookmark not defined.	
Quadro 3: Composição do combustível utilizado quando os dados para a simulação foram coletados.	108
Quadro 4: Distribuição granulométrica da farinha de descarga do C4 quando os dados para a simulação foram coletados.	108
Quadro 5: Resultados obtidos no teste curto.....	167
Quadro 6: Primeira configuração em teste	168
Quadro7: Segunda configuração em teste	168
Quadro 8: Terceira configuração em teste.....	169
Quadro 9: Quarta configuração em teste.....	169

LISTA DE SIGLAS

CFD – *Computational Fluid Dynamics* – Dinâmica dos Fluidos Computacional

MI-CFD – *Mineral Interactive - Computational Fluid Dynamics*

ILC – *Inline Calciner* – Calcinador em linha

SLC – *Separate Line Calciner* – Calcinador em Linha Separada

C4 – Ciclone do quarto estágio

C5 – Ciclone do quinto estágio

SNCR – *Selective Non-Catalytic Reduction* – Redução Seletiva Não-Catalítica

SCR - *Selective Catalytic Reduction* – Redução Seletiva Catalítica.

NBR – Norma Brasileira Registrada

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

ppm – parte por milhão

CNTP – Condições Normais de Temperatura e Pressão

TC – Temperatura de Combinabilidade

LNB – *Low NO_x Burner* – Queimadores de baixo NO_x

IRFR – *International Flame Research Foundation*

VOC – *Volatiles Organic Compounds* - Compostos orgânicos voláteis

COPAM- Conselho Estadual de Política Ambiental

tpd – toneladas por dia

Tr – Taxa de redução de NO_x

LISTA DE SÍMBOLOS

NO	Óxido de nitrogênio	[]
NO ₂	Dióxido de nitrogênio	[]
NO _x	Óxidos de nitrogênio	[]
C ₃ S	Aluminato tricálcico 3CaO.SiO ₄ (alita)	[]
C ₂ S	Silicato bicálcico (belita)	[]
C ₃ A	Aluminato de cálcio	[]
C ₄ AF	Ferro aluminato tetracálcico (Al ₂ O ₃ ·4CaO·Fe ₂ O ₃)	[]
O ₂	Oxigênio molecular	[]
CO ₂	Dióxido de carbono	[]
CO	Monóxido de carbono	[]
CaCO ₃	Carbonato de cálcio	[]
CaO	Cal livre	[%]
CaO _f	Teor final de cal livre	[%]
NH ₃	Amônia	[]
SiO ₂	Dióxidos de silício	[]
H ₂ O	Água	[]
(NH ₂) ₂ CO	Ureia	[]
SO ₂	Dióxido de enxofre	[]
V ₂ O ₅	Pentóxido de vanádio	[]
TiO ₂	Dióxido de titânio	[]
SO ₃	Trióxido de enxofre	[]
HCN	Ácido cianídrico	[]
O	Oxigênio	[]
OH	Hidroxila	[]
N ₂	Nitrogênio molecular	[]
C_M	Concentração do poluente determinada na amostra	[mg/Nm ³]
C_R	Concentração do poluente corrigida para a condição estabelecida pela norma	[mg/Nm ³]

O_R	Porcentagem de oxigênio de referência estabelecida, conforme a resolução e estabelecida para cada fonte fixa de emissão	[%]
O_M	Porcentagem de oxigênio medida durante a amostragem	[%]
E_a	Energia de ativação	[J/gmol]
A	Fator pré exponencial da equação de Arrhenius	[cm ³ mol ⁻¹ s ⁻¹ K ⁻¹]
k_q	Constantes cinéticas relativas às reações diretas	[cm ³ mol ⁻¹ s ⁻¹ K ⁻¹]
k_e	Constantes cinéticas relativas às reações reversas	[cm ³ mol ⁻¹ s ⁻¹ K ⁻¹]
k_i	Constante cinética da equação i	[cm ³ mol ⁻¹ s ⁻¹ K ⁻¹]
K	Constante da velocidade da reação	[cm ³ gmol ⁻¹ s ⁻¹ K ⁻¹]
$S_{NO,CH}$	Taxa de formação de NO	[kg/s]
S_C	Taxa mássica de carbono residual	[kg/s]
$m_{N,CH}$	Fração mássica de nitrogênio presente no <i>char</i>	[]
F_C	Grau de extensão da combustão do <i>char</i>	[]
η	Coefficiente de extensão da formação de NO	[]
A_E	Área da superfície externa do carbono residual	[m ²]
P_{NO}	Pressão parcial de NO	[Pa]
LSF	Saturação da cal	[]
SR	Módulo de sílica	[]
Q	Percentual de quartzo maior que 32 microns	[%]
Cc	Percentual de calcita grosseira, maior que 90 microns	[%]
τ_{ij}	Termo que relaciona as tensões viscosas	[]
NO _x Stack	NO _x obtido na chaminé	[mg/Nm ³]
KBE NO _x	NO _x gerado no forno	[ppm]

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	18
1.1 INDÚSTRIA CIMENTEIRA NO BRASIL	18
1.2 – EMISSÕES DE NO _x	22
1.2.1 NO _x e meio ambiente	24
1.2.2 NO _x e saúde humana	29
1.2.3 Legislação	31
2. OBJETIVOS	33
2.1 OBJETIVO GERAL	33
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	33
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	34
3.1 PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE CIMENTO	35
3.1.1 Clinquerização	38
3.1.1.1 Evolução dos calcinadores	46
3.1.1.2 Tipos de calcinador	49
3.1.1.2.1 Calcinadores em linha	50
3.1.1.2.2 Calcinadores fora de linha	51
3.2 FORMAÇÃO DE NO _x	53
3.2.1 NO _x TÉRMICO	53
3.2.2 NO _x COMBUSTÍVEL	56
3.2.3 NO _x IMEDIATO	60
3.3 NO _x DA FARINHA	62
3.4 FATORES QUE AFETAM A EMISSÃO DE NO _x NO PROCESSO DE CLINQUERIZAÇÃO	63
3.4.1 Ar de excesso	63
3.4.2 Temperatura	64
3.4.3 Concentração de oxigênio no calcinador	66
3.4.4 Tipo de sistema	66
3.4.5 Tempo de residência	66
3.4.6 Combustível	67
3.4.7 Estratificação de fluxo	68

3.4.8 Composição da farinha.....	69
3.4.9 Queimabilidade	69
3.5 MÉTODOS DE ABATIMENTOS DO NO _x	72
3.5.1 Medidas primárias	72
3.5.1.1 Resfriamento da chama	73
3.5.1.2 Controle do processo avançado	73
3.5.1.3 Queimadores de baixo NO _x	74
3.5.1.4 Estabilização da chama.....	75
3.5.1.5 Aumento da eficiência térmica	76
3.5.1.6 Controle eficiente do resfriamento.....	76
3.5.1.7 Escolha de combustíveis	77
3.5.1.8 Melhora na queimabilidade da farinha.....	77
3.5.1.9 Requeima	78
3.5.1.10 Combustão estagiada.....	79
3.5.1.10.1 Ar estagiado	80
3.5.1.10.2 Ar e combustível estagiados	81
3.5.1.10.3 Ar e combustível sequenciados.....	82
3.5.2 Medidas secundárias.....	84
3.5.2.1 SNCR	84
3.5.2.2 SCR.....	85
3.5.3 Outras possibilidades de redução de NO _x	87
3.5.4 Comparativo de custos das técnicas de abatimento	88
3.6 SIMULAÇÃO CFD	90
3.6.1 Modelagem computacional em calcinadores.....	92
3.7 PARÂMETROS PARA A AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DA QUEIMA	93
3.7.1 Presença de zonas redutoras e trajetória de combustível.....	94
3.7.2 Estratificação de fluxos.....	95
3.7.3 Presença de compostos voláteis	95
3.7.4 Volatilização e ciclos de enxofre	96
3.8. PARÂMETROS PARA A AVALIAÇÃO DAS EMISSÕES.....	98
3.8.1 Emissões na chaminé	98
3.8.2 Emissões em cada fonte	99
4. METODOLOGIA.....	101
4.1 SITUAÇÃO INICIAL.....	101

4.1.1 Emissões históricas de NO _x	101
4.1.2 Determinação da etapa contribuinte para as emissões.....	102
4.1.3 Definição do volume de controle	103
4.1.4 Definição das condições do processo	105
4.1.5 Definição dos parâmetros de análise	110
4.1.6 Redução de NO _x	110
4.1.7 Volatilização de enxofre	110
4.1.8 Geração de NO _x em cada etapa	111
4.1.9 Análise dos resultados das simulações.....	111
4.3 SIMULAÇÃO MI-CFD.....	113
4.3.1 Definição do domínio computacional.....	113
4.3.2 Geração da malha computacional.....	115
4.3.3 Definição de casos	117
4.3.4 Computação	119
4.3.5 Pós processamento.....	120
4.3.5.1 Caso WI 1.....	121
4.3.5.2 Caso WI 2.....	123
4.3.5.3 Caso WI 3.....	124
4.4 MODIFICAÇÕES DE CAMPO.....	124
4.5 TESTES INDUSTRIAIS.....	125
4.5.1 Teste curto	126
4.5.2 Teste longo.....	126
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	127
5.1. Diagnóstico inicial.....	127
5.1.1 Resultados de emissões históricas NO _x	127
5.1.2 Análise da etapa com maior contribuição nos níveis de emissão	129
5.1.3 Escolha da técnica a ser utilizada para redução das emissões de NO _x	131
5.2 Resultados das Simulações	131
5.2.1 Perfis de velocidade	132
5.2.2 Eficiência da mistura	138
5.2.3 Eficiência da combustão.....	145
5.2.4 Calcinação.....	150
5.2.5 NO _x e concentração de voláteis	157
5.2.6 Sumário dos resultados de modelagem obtidos.....	162

5.3 Emissões de NO _x - Teste de sensibilidade ou teste curto	167
5.3.1 Primeira configuração de bicos – Bicos B1, B2 e B5	167
5.3.2 Segunda configuração de bicos – Bicos B1 e B2	168
5.3.3 Terceira configuração de bicos – Bicos B2 e B5	169
5.3.4 Quarta configuração de bicos – Bico B5	169
5.4 Emissões NO _x – Teste longo.....	170
5.5 Volatilização de enxofre – teste longo	172
5.6 Resultados de emissões – teste longo	175
6 CONCLUSÕES	177
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	179
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	180

1. INTRODUÇÃO

O intuito desse capítulo é apresentar os tópicos mais importantes para entendimento do processo a ser analisado, facilitando a análise crítica das propostas feitas para diminuição na emissão de NO_x. Primeiramente foi apresentada uma visão geral da indústria cimenteira e da produção de cimento, com foco na clinquerização que é o processo mais importante nesse estudo. Em seguida objetivou-se apresentar dados sobre a emissão de NO_x, danos causados por essa emissão e os processos de formação de NO_x

1.1 INDÚSTRIA CIMENTEIRA NO BRASIL

A indústria cimenteira brasileira atualmente é composta por 24 grupos cimenteiros, nacionais e estrangeiros, com 99 plantas produzindo, espalhadas por todas as regiões brasileiras. A capacidade instalada calculada do país já é de 100 milhões de toneladas/ano, com a entrada das plantas em construção (SNIC, 2017).

Seus principais custos diretos de produção estão associados às despesas com combustíveis e energia elétrica, representando mais de 50% dos custos diretos de produção de uma fábrica de cimento. Por ser um produto presente em todos os tipos de obra, da mais simples obra habitacional até a mais complexa obra de infraestrutura, a demanda de cimento está limitada ao nível de atividade da indústria da construção civil, que por sua vez depende dos investimentos do setor público (obras de infraestrutura), do poder de compra do setor privado (obras habitacionais, comerciais, e industriais), do crédito e da renda real. Pesquisas do setor apontam que a maior parte do consumo de cimento acontece nas edificações, sejam comerciais, industriais ou residenciais (SNIC, 2017) (CVB, 2017).

O modal de transporte mais utilizado atualmente para transportar o cimento consumido no país é o rodoviário. Na região norte, principalmente, faz-se necessário a utilização, também, do modal hidroviário. O sistema ferroviário

ainda é pouco utilizado, representando cerca de 3% do tipo de transporte utilizado, ficando apenas 1% para o modal hidroviário (SNIC, 2017).

Um crescimento muito grande foi observado no período de 2004 a 2014, sendo impulsionado por construções de grandes obras, pelo aumento da renda média da população e por incentivos políticos à construção civil do setor privado. Esse forte aumento na demanda e a perspectiva da continuidade desse crescimento fez com que as empresas produtoras de cimento investissem maciçamente no parque industrial. Com isso, nesse período, foram inauguradas 36 novas fábricas, além das expansões de unidades já existentes. Foram mais de R\$15 bilhões investidos em todas as regiões do país (CVB, 2017).

Porém um retrocesso no setor foi observado a partir de 2015, devido à crise econômica enfrentada pelo país e conseqüente diminuição da demanda de seu produto. Essa perspectiva se confirmou nos anos posteriores. O aumento dos custos de produção (energia elétrica, câmbio, combustível, frete, etc) e o alto endividamento das empresas (proveniente dos investimentos realizados nos anos anteriores) dificulta ainda mais a sobrevivência de algumas empresas (CVB, 2017).

Uma demonstração da produção, gastos, vendas nacionais e consumo da indústria cimenteira estão presentes nas Figuras 1 a 5.

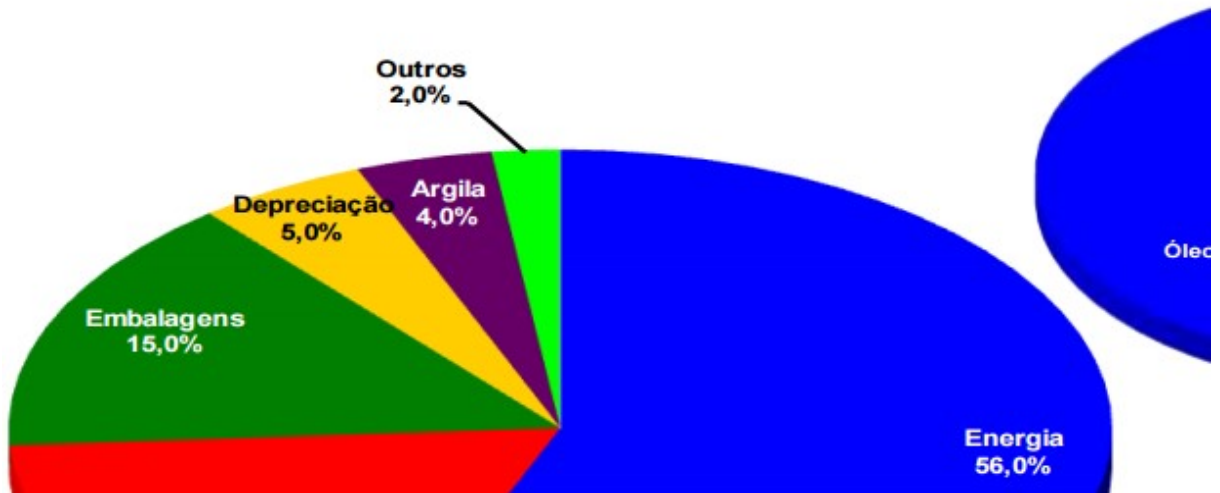


Figura 1: Principais gastos da indústria de cimento.

Fonte: SNIC, BRADESCO; 2017.

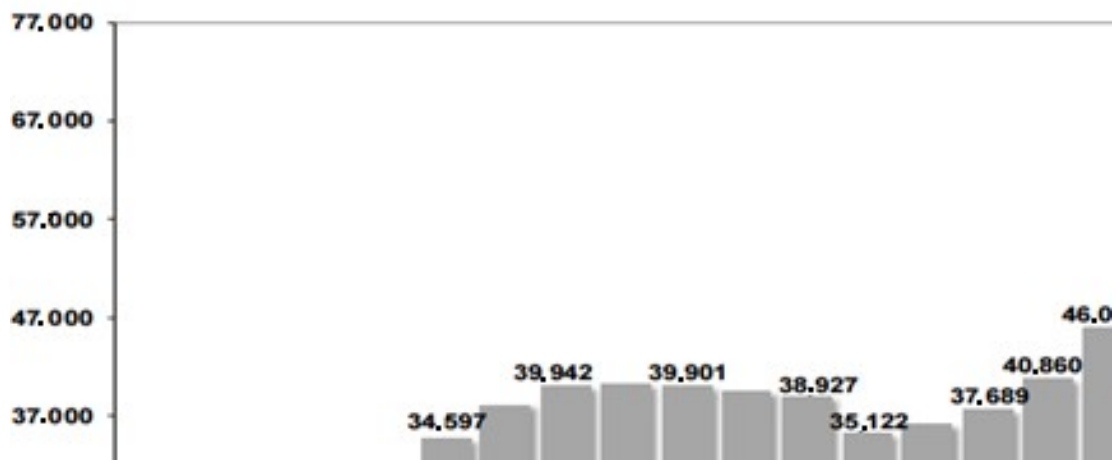


Figura 2: Produção nacional de cimento em mil toneladas.

Fonte: SNIC, BRADESCO; 2017(Editada pelo autor).

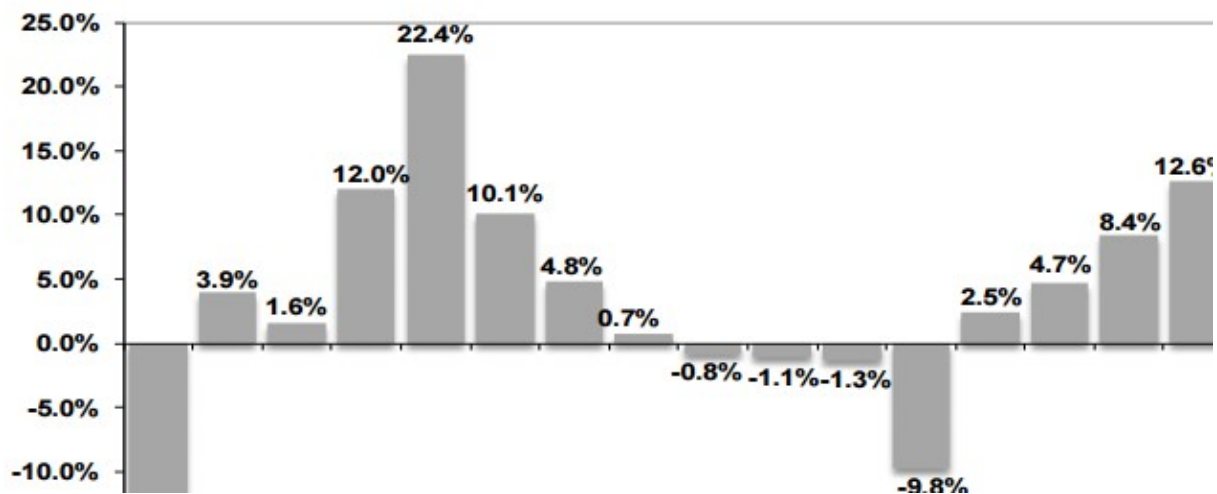


Figura 3: Variação da produção nacional de cimento.

Fonte: SNIC, BRADESCO; 2017.

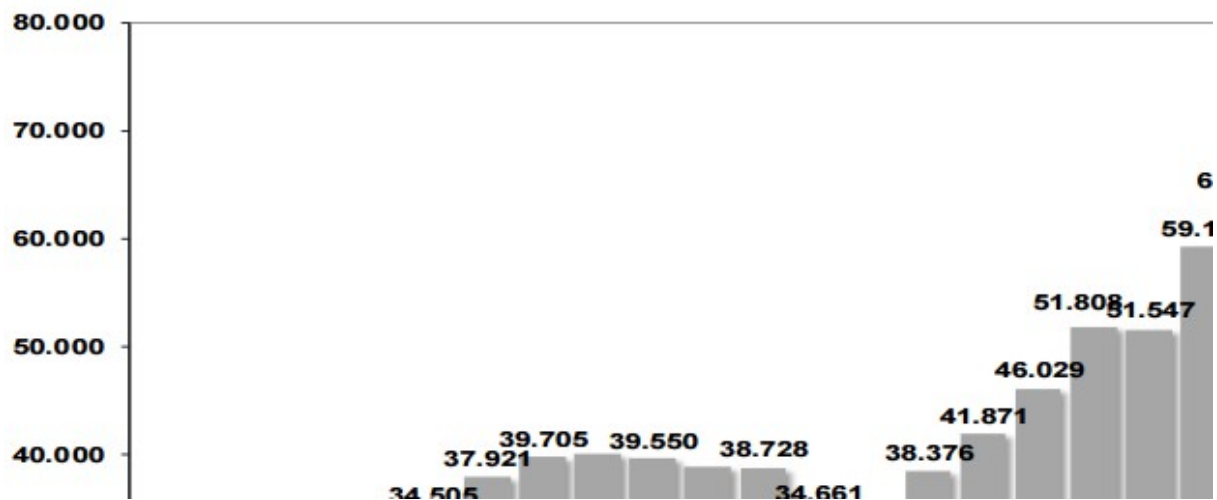


Figura 4: Vendas de cimento em mil toneladas.

Fonte: SNIC, BRADESCO; 2017.

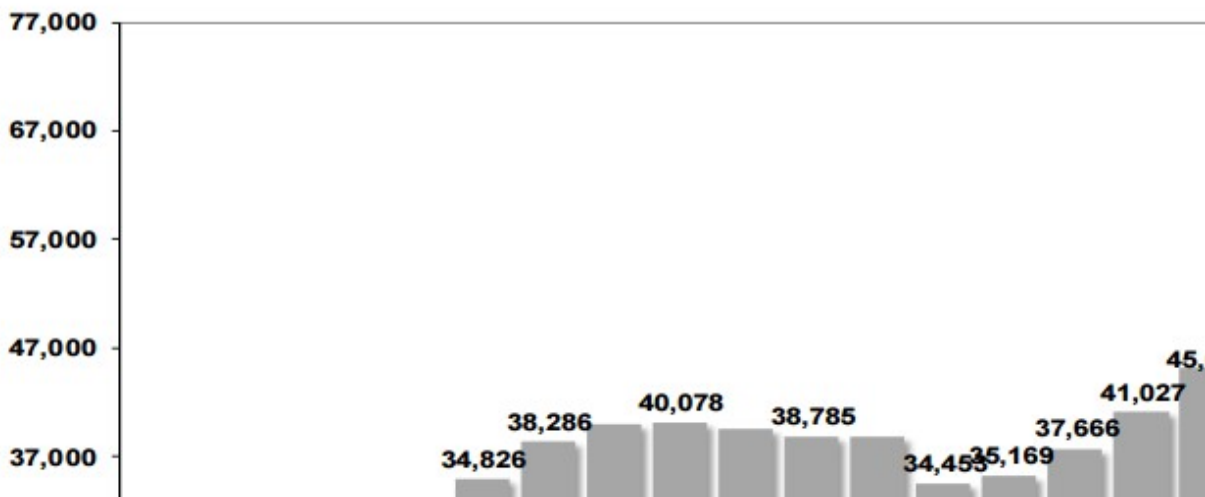


Figura 5: Consumo aparente nacional de cimento.

Fonte: SNIC, BRADESCO; 2017.

Dentro desse cenário de profunda recessão a partir de 2015, com importante encolhimento das vendas e retrocesso nos preços, as pressões para redução de custo de fabricação, já sempre presentes no universo das commodities industriais, se fazem ainda mais fortes.

As autoridades ambientais, conscientes da necessidade de redução dos níveis de emissões gasosas dos processos indústrias, e observadoras da legislação vigente, cada vez mais exigentes na busca de redução de emissões, pressionam a indústria a aplicar medidas de redução primárias e secundárias de emissões.

Tradicionalmente, para que se garantam os níveis de NO_x , a indústria cimenteira gasta de 1 a 3 USD por tonelada de clínquer no abatimento de NO_x (HOLCIM, 2011), o que pode significar um custo adicional à fabricação, que pode representar um aumento de custo da ordem de até 10% nos custos variáveis. Neste contexto, a redução de NO_x da forma mais econômica possível se torna prioridade para a indústria cimenteira.

1. 2 – EMISSÕES DE NO_x

Do ponto de vista químico os óxidos de nitrogênio ou NO_x são todos aqueles que apresentam a forma N_xO_y , sendo que o número de oxidação do nitrogênio varia de I a V (COMMANDRÉ, 2002). A química envolvendo as reações com o nitrogênio é complexa. Uma série de componentes como chuvas, velocidade dos ventos e radiação solar, influenciam na concentração e dispersão dos poluentes e na forma com que eles reagem. Esses fatores associados à emissão fazem com que os óxidos de nitrogênio sejam importantes componentes para a poluição e qualidade do ar.

Nitrogênio reativo, principalmente NO_x , reage com monóxido de carbono, componentes orgânicos voláteis e na presença de luz solar são capazes de formar O_3 , um importante poluente, com impactos ambientais e na saúde humana (PEEL et al., 2012). Componentes orgânicos voláteis, ou VOC, podem ser emitidos por fontes móveis ou industrialmente. Emissões de fontes fixas, exaustões de motores de veículos, vapores de combustíveis fósseis e solventes químicos são as principais fontes de NO_x e VOC.

A reação entre os componentes orgânicos voláteis e o NO_x é não linear, apresentando assim resultados que variam de acordo com a concentração dos reagentes em cada área (JACOB, 1999). Esta reação é fundamental para a redução de emissões de NO_x , uma vez que a presença de orgânicos voláteis consome parte do NO_x presente no ambiente reacional.

Os óxidos de nitrogênio estão presentes em toda a química da atmosfera. Um dos fenômenos mais observados nos últimos tempos é a formação de ozônio, O_3 , através de uma reação entre os óxidos de nitrogênio e compostos voláteis na presença de luz e/ou calor (LAWRENCE et al, 2007). O ozônio não é emitido diretamente por fontes poluidoras, sendo classificado como um poluente secundário, porém estudos indicam que este elemento em nível atmosférico possui elevada toxicidade. O ozônio é conhecidamente um agente de danos foliares, que causa problemas em plantações, gerando perdas com alto custo financeiro (FINLAYSON-PITTS e PITTS JR., 2000). A atividade oxidante e a capacidade de induzir processos inflamatórios dão a esse poluente o papel de vilão causador ou agravante de doenças respiratórias.

A primeira análise online de emissões de NO_x foi feita pela *International Flame Research Foundation* (IFRF) em 1971, e desde então a preocupação com as emissões desse poluente vem aumentando. Uma grande preocupação está atrelada à indústria de cimento devido ao seu grande consumo de combustíveis fósseis, como gás natural e carvão, e consequentes impactos ambientais (ELATTAR et al., 2014).

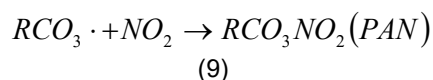
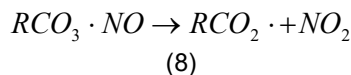
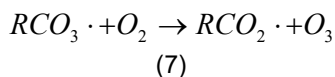
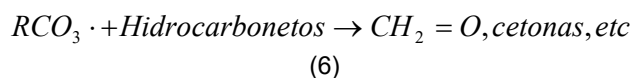
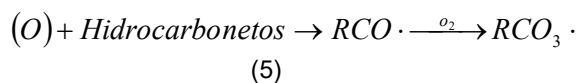
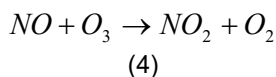
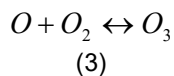
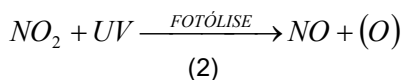
1.2.1 NO_x e meio ambiente

Os óxidos de nitrogênio são importantes contribuintes para a poluição ambiental. A maior parte das emissões observadas deve-se a ação do homem, porém observamos também a emissão desses óxidos pelo solo, queimadas e relâmpagos. Redutores de óxidos de nitrogênio (como amônia) também são emitidos por fontes naturais, como fertilizantes e decomposição de estrumes animais. Podemos observar mudanças climáticas ocasionadas pela emissão de tais poluentes, como mudança na temperatura e nos períodos de chuva.

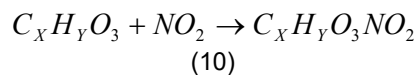
A extensão e os parâmetros do impacto do NO_x ao meio ambiente não são totalmente compreendidos (GRAMBSCH, 2002), para isso, leis cada vez mais restritivas em relação à emissão humana desse poluente vem sendo adotadas. Por exemplo, no verão a utilização de ar condicionado é maior, aumentando assim a demanda por energia elétrica. É também nesse período que se forma mais O₃ a partir de NO_x (JACOB, 1999; LIAO et al., 2010; WEAVER et al., 2009).

O NO₂ é um dos principais compostos envolvidos na formação do *smog* fotoquímico (SMAM, 2000; BAIRD, 2002; COSTA e COSTA, 2004). Esse fenômeno é resultante de reações catalíticas em que o NO₂ é transformado em NO e oxigênio reativo, na presença de radiação solar. O oxigênio reativo combina-se com o oxigênio atmosférico e forma O₃ (LARCHER, 2000). Parte do oxigênio reativo (ou nascente) oxida hidrocarbonetos presentes na atmosfera, levando até à formação de composto cetônicos e aldeídicos. A reação entre estes compostos orgânicos em presença de O₂, NO, NO₂ e O₃

levam a formação de peroxi-acil-nitratos (ou PAN). O mecanismo de formação destes compostos pode ser observado nas Equações 2 – 9.



Em que a equação geral é:



PAN's são compostos irritantes e tóxicos, capazes de causar irritação ocular mesmo que em concentrações baixas da ordem de partes por bilhão. Quando em concentrações maiores, são capazes de causar danos extensos à vegetação. Tanto PAN quanto seus elementos derivados são denominados de mutagênicos, uma vez que estes podem levar à formação de câncer de pele.

PAN's são denominados poluentes secundários, já que eles não são emitidos diretamente por fontes poluidoras, mas formados através de reações químicas na atmosfera, a partir de outros poluentes.

Esse tipo de *smog* é típico de cidades ensolaradas, quentes e de clima seco. Os picos de poluição ocorrem em dias quentes, com muito sol. A formação do *smog* fotoquímico se dá através de várias reações na atmosfera envolvendo óxidos de nitrogênio, monóxido de carbono e hidrocarbonetos que, por efeito da radiação solar, geram novos poluentes.

A característica principal do *smog* fotoquímico é a sua cor marrom-avermelhada, com seu pico de concentração por volta das 10 h ou 12 h da manhã. A Figura 6 apresenta um gráfico típico da distribuição diária da concentração de poluentes fotoquímicos, associados à temperatura.

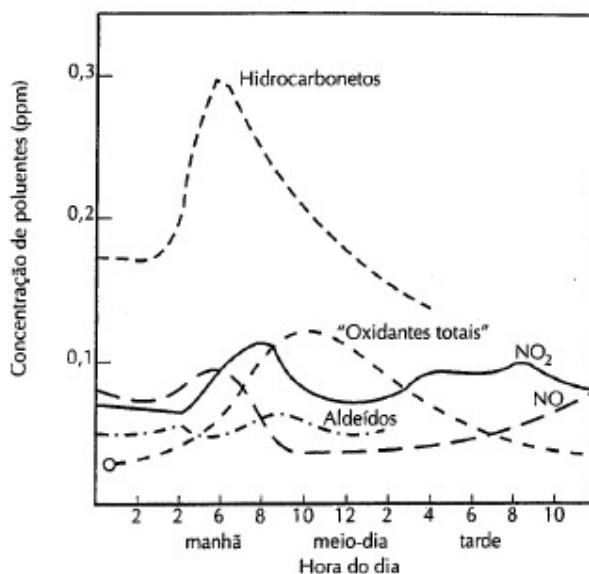


Figura 6: Variação típica da concentração de poluentes constituintes do *smog* fotoquímico durante um período de 24 horas.

Fonte: BENN e MCAULIFFE, 1975.

Alguns exemplos de cidades sujeitas a esse tipo de *smog* são Los Angeles, Sydney, Cidade do México e São Paulo. O controle do *smog* passa pelo controle de emissão de poluentes produzidos.

O maior problema relacionado com o esse fenômeno é a inalação das partículas sólidas em suspensão no ambiente, causando maior frequência e intensidade de problemas respiratórios.

Observamos grande influência da meteorologia e das condições ambientais nas interações químicas e nos processos envolvendo o nitrogênio. A mudança climática e os relâmpagos são os parâmetros preponderantes na emissão de tal poluente. As mudanças climáticas afetam a emissão do NO_x do solo, NH₃ e voláteis; e os relâmpagos produzem mais NO_x (HENDERSON et al., 2011; WEAVER et al., 2009; KAYANAK et al. 2008). Chuvas fazem com que os compostos de nitrogênio sejam “lavados” e depositados nos solos (JACOB, 1999). A emissão de compostos de nitrogênio tende a influenciar na precipitação e temperatura (JACOB e WINNER, 2009), afetando os processos de compostos de nitrogênio e a qualidade do ar.

Queimadas, naturais ou artificiais, levam a uma aumento na emissão de uma série de poluentes, como NO_x, material particulado, CO₂, voláteis. Estudos apontam o maior número de produção de sulfato (BUZCU et al., 2006), que pode aumentar a produção de O₃ (WOTAWA e TRAINER, 2000; PFISTER et al., 2008). Dados indicam também uma tendência de aumento de queimadas devido ao aumento da temperatura, dos períodos de seca e um empobrecimento da mistura de componentes do solo (EASTERLING et al., 2007; KINNEY, 2008; WESTERLING et al., 2006). As emissões provenientes das queimadas podem afetar de forma significativa atmosferas próximas ou até mesmo a centenas de quilômetros da emissão (SPRACKLEN et al., 2009; WOTAWA e TRAINER, 2000).

No que diz respeito às emissões antropogênicas, emissões de NO_x geralmente estão associadas a processos em que há queima de combustíveis podendo ser provenientes de fontes fixas ou móveis. Entre as fontes fixas destacam-se os processos industriais e entre as fontes móveis, podemos citar os automóveis. A maior parte das emissões antropogênicas de NO_x são provenientes de fontes móveis, porém normas de redução são aplicadas a

ambas fontes de emissão para que sejam atingidos níveis mais baixos possíveis desse poluente na atmosfera.

Na Europa houve redução de 44% das emissões de NO_x entre 1990 e 2011, segundo levantamento de 2011, da Agência Europeia de Meio Ambiente (*European Environmental Agency – EEA*). A maior contribuição para esta redução foi do setor automotivo, que reduziu 48% das emissões, mesmo com o aumento da frota, em função de melhores ajustes dos catalisadores nos motores. O mesmo levantamento determinou as principais fontes de NO_x na União Europeia; a primeira posição é ocupada pelo transporte rodoviário (41%), seguido por produção e distribuição de energia (23%) e por setores comerciais, institucionais e doméstico (13%) (FERNANDES, 2016).

Óxidos de nitrogênio e dióxido de enxofre reagem com outros elementos na atmosfera, resultando na chuva ácida, que é responsável pela deterioração de obras e impactos no solo e nos lençóis freáticos.

Outro fenômeno preocupante é o *climate-penalty* (WU et al., 2008). Ele diz respeito a uma situação em que mesmo com a redução de NO_x, uma mitigação de O₃ é apreciada, porém em menor medida, devido à influência da temperatura. Nessas localidades, então, devem-se adotar leis mais rígidas quanto a limites de emissão de poluentes e em uma preocupação com a possibilidade de que a alta emissão de O₃ no futuro signifique um retrocesso e anule os bons resultados dos anos anteriores (RACHERLA e ADAMS, 2009). Assim, uma preocupação constante estará associada a certos tipos de processos, que necessitarão de melhorias constantes visando à diminuição nas emissões.

Observa-se então certa dificuldade de estabelecimento dos danos reais causados pelas emissões desses óxidos. Todas as áreas afetadas devem ser minuciosamente analisadas, pois muitos são os parâmetros associados aos danos causados. O grande número de áreas afetadas pelas emissões desses óxidos se mostra preocupante e isso justifica a aplicação de leis tão restritivas.

1.2.2 NO_x e saúde humana

Quando nos referimos à saúde, um importante aspecto a se analisar são as populações mais suscetíveis e vulneráveis a danos causados pelas emissões. Grupos de pessoas com doenças respiratórias e cardiovasculares pré-existentes, crianças, idosos, fetos em desenvolvimento, e até mesmo pessoas obesas podem ter os efeitos negativos da poluição na saúde mais exacerbados (SACKS et al., 2011). Fatores sociais, que limitam o acesso à assistência médica, má nutrição, proximidade geográfica com as fontes de emissão, são fatores que influenciam a vulnerabilidade e suscetibilidade aos efeitos negativos à saúde (SACKS et al., 2011). A vulnerabilidade se mostra maior em parcelas específicas de grupos socioeconômicos e étnico-raciais (SU et al., 2009). Pesquisas apontam que a maior parcela da população afetada por esses efeitos é composta pelas regiões mais pobres e por grupos raciais discriminados (US CENSUS, 2011).

A vulnerabilidade a impactos da poluição atmosférica refletem a não uniformidade das populações expostas. A mudança climática possui efeitos na disponibilidade de alimentos, seca, inundações, e tudo isso leva a uma migração da população, geralmente para áreas mais industrializadas, o que gera uma exposição ainda maior aos poluentes. Maiores efeitos são observados em parcelas da população mais vulneráveis. Problemas associados à pobreza, problemas sociais, raça, problemas educacionais, geram populações mais vulneráveis à emissão de poluentes. As chamadas ondas de calor são também alvo de grandes preocupações. Observa-se ser indispensável a recreação em ambientes públicos para evitarmos a obesidade infantil e posteriormente adulta (WOLCH et al., 2010). Porém, ondas de calor impedem que atividades de recreação ao ar livre sejam executadas, o que gera um aumento na proporção de população obesa. Pessoas obesas são mais suscetíveis a problemas com a alta emissão de NO_x, o que gera um ciclo em que a saúde é afetada continuamente.

Mudanças nas emissões locais de NO_x podem também mudar a forma com que este componente se apresenta no meio ambiente, alterando assim a forma com que nós somos afetados. Um período de altas emissões de poluentes pode aumentar o tempo de exposição da população, fazendo com que esta apresente uma queda nas funções respiratórias e maiores períodos de asma (CHAUHAN e JOHNSTON, 2003; CIENCEWICKI e JASPERS, 2007; RUSZNAK et al., 1996). Óxidos de nitrogênio se difundem através das células alveolares e dos vasos capilares adjacentes ao pulmão e desregulam a estrutura alveolar e as funções pulmonares (MIRIAM, 2012).

Com o aumento das queimadas, há também um aumento da exposição da população à fumaça e cinzas. Essa fumaça está carregada de material particulado, óxidos de nitrogênio, e outros componentes prejudiciais à saúde humana (ADETONA et al., 2011; NEITZEL et al., 2009; REISEN, 2006). A exposição à fumaça vem sendo associada a um aumento de visitas no departamento de emergência, principalmente da parcela da população com problemas cardiopulmonares pré-existentes (RAPOLD et al., 2011; MIRABELLI et al., 2009; HÄNNINEN et al., 2009; DELFINO et al., 2003).

O aumento na emissão de NO_x também está diretamente ligado a uma alta nas doenças relacionadas a alergênicos. Uma grande parte da população possui asma ou outras doenças relacionadas a alergias e grande parte dessas alergias está ligada ao mofo e ao pólen das plantas. O aumento na emissão de componentes de nitrogênio leva a um aumento da produção e concentração de pólen no meio ambiente (TOWNSEND et al., 2003), o que afeta de forma negativa os problemas relacionados à alergia da população. Observa-se também um aumento de temperatura associado a esse poluente, gerando sistemas de alta pressão e com condições de estagnação dos ventos, acompanhada de um aumento na concentração de poluentes e de pólen, afetando mais uma vez a saúde humana.

Partículas finas oriundas da poluição do NO_x e da chuva ácida infiltram nos pulmões, causando doenças respiratórias como bronquite, enfisema e agravando problemas cardíacos em humanos. NO_x reage instantaneamente

com produtos químicos orgânicos comuns e até mesmo ozônio, formando vários produtos tóxicos como radicais de nitrato, nitrosaminas e nitroarenos.

Os impactos à saúde humana causados pelos altos índices de poluição vão além do óbvio e também demonstram um grande problema econômico. Isso se deve ao fato de que, associado aos problemas de saúde causados pela poluição, há mais internações e atendimentos médicos e são cumpridos menos dias de trabalho ou estudos por motivos de saúde. Então, entende-se que a resolução de problemas ambientais também pode acarretar em menores gastos com despesas médicas, além de aumentar a produtividade e bem estar dos trabalhadores (FANN e RISLEY, 2010).

1.2.3 Legislação

A principal forma como a emissão de poluentes afeta a política está ligada às normas de adequação estabelecidas. Há uma série de exigências feitas às empresas e demais fontes de emissão que garantem que a população, os animais, a vegetação e as construções sejam minimamente afetadas pelos poluentes. O controle é feito para os principais poluentes e consiste basicamente em estabelecer limites de emissão e posteriormente fiscalizar para garantir com que esses limites estejam sendo atendidos.

Leis regulamentadoras possuem ação direta sobre os sistemas de abatimento de NO_x , uma vez que a partir de implementação de leis mais rígidas, sistemas de controle tem que ser desenvolvidos e melhorados, no intuito de atender às especificações das Normas.

Historicamente a questão de monitoramento entrou em discussão primeiramente nos estados Unidos da América, com a primeira imposição dos limites de emissões de NO_x no estado da Califórnia, em 1969 (MUZIO; QUARTUCY, 1997).

É através de leis regulamentadoras que são estipulados quais as condições para que o monitoramento das emissões seja considerado eficiente, assim como os limites de emissões permitidos. No Brasil, há Normas Deliberativas que são as responsáveis por estabelecer esses parâmetros.

Dada a maior rigidez da legislação para emissões de NO_x , fruto do problema com emissões de poluentes (chuva ácida e *smog* fotoquímico), o abatimento das emissões de óxidos de nitrogênio (NO_x) o presente estudo encontra sua relevância na medida em que busca implementar formas baratas de diminuir as emissões de NO_x no processo de clínquerização, através do emprego das técnicas de requeima e combustão estagiada, sugerindo mudanças estruturais e operacionais no processo, em especial no calcinador, onde três diferentes mudanças são propostas e analisadas. Uma alteração estrutural e operacional deve ser escolhida e implementada.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste trabalho é reduzir as emissões de NO_x em um forno de clínquer em operação, buscando minimizar os custos operacionais e de implementação, de forma a atender os limites de emissão estabelecidos pela Deliberação Normativa COPAM 154/2010.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Objetiva-se propor e implementar modificações no processo e estruturais visando a redução das emissões de NO_x. Em destaque, implementar-se-ão as técnicas de combustão estagiada e requeima e comprovar sua eficiência na redução de emissões de NO_x. Como suporte, usa-se a ferramenta de simulação CFD, evitando a utilização da metodologia de tentativa e erro e os custos derivados desta, bem como ferramentas de análise de processo de clínquerização.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Em sistemas de combustão, NO_x se refere ao NO e NO_2 , uma vez que as emissões de N_2O são desprezíveis. A maior parte se refere ao NO , que em contato com a atmosfera se oxida a NO_2 . No forno de clínquer e no calcinador temos duas formas principais de NO_x : o NO_x térmico e o NO_x combustível. O NO_x térmico é a principal causa de formação de NO_x dentro do forno (GARDEIK, et al., 1984). Ele é formado pela quebra das ligações do nitrogênio molecular oriundo do ar atmosférico e do oxigênio quando submetidos a temperaturas maiores que 1600°C . Por essa razão, esta é a principal causa do NO_x formado na zona de queima do forno.

Como o calcinador não possui temperaturas suficientemente altas para formação do NO_x térmico, a principal causa de emissão dele é o NO_x combustível (GARDEIK, et al. 1984). Ele é formado a partir da oxidação da ligação do nitrogênio do combustível a NO . Um dos parâmetros mais importantes para a conversão desse segundo tipo de NO_x é a concentração de oxigênio próximo à injeção de combustível, uma vez que o componente intermediário dessa reação (HCN) pode reagir com O_2 para formação de NO , ou, em uma atmosfera deficiente de oxigênio, reagir com o NO e formar N_2 . NO_x combustível também é formado no forno, porém sua contribuição é menos importante que a contribuição do NO_x térmico (FERNANDES, 2016).

Uma terceira forma, o NO_x imediato (NO_x *prompt*), também é possível porém ela não é considerada pelo fato de que sua formação representa menos de 5% da emissão total relacionada à combustão de carvão pulverizado (LEI CHEN et al., 2012; NIKOS et al, 2011).

Na Figura 7 estão representados os processos de formação e redução de NO_x .

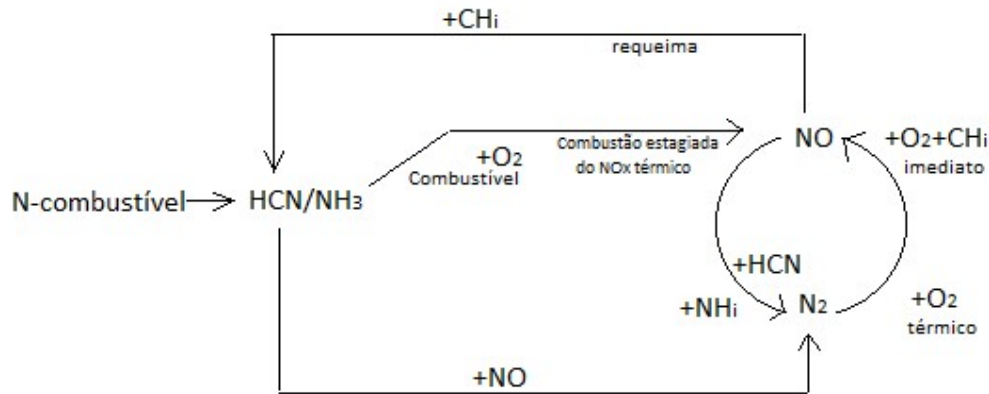


Figura 7: Etapas de formação e redução de NO_x.

Fonte: FERNANDES, et al; 2016.

Primeiramente, observamos que o nitrogênio combustível se transforma em HCN e então em NH₂, que posteriormente pode reagir com o O₂ e formar NO; ou com o NO e formar N₂. Outro ponto de destaque é o fato de que a reação estagiada tem relação com a quantidade de mistura O₂/NH₂. Quando temos uma região de baixo oxigênio e, com certo tempo, o NH₂ tende a reagir com o NO e formar N₂. A reação de requeima envolve a formação de radicais orgânicos e, também, em conjunto com uma região de baixo oxigênio e com certo tempo tende a reagir com o NO e formar NH₂. A necessidade de tempo para as reações se justifica no fato de que esse é necessário para que não ocorra um efeito contrário e acabe formando NO.

3.1 PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE CIMENTO

De acordo com a norma brasileira NBR 5732 (ABNT, 1991a):

O cimento Portland é um aglomerante hidráulico obtido pela moagem de clínquer Portland (produto constituído em sua maior parte de silicatos de cálcio com propriedades hidráulicas) ao qual se adiciona, durante a operação, a quantidade necessária de uma ou mais formas de sulfato de cálcio. Durante a moagem é permitido adicionar a esta mistura materiais pozolânicos,

escórias granuladas de alto-forno e/ou matérias carbonáticas nos teores especificados pela norma NBR 5732 (ABNT, 1991a, p. 2).

O processo de produção de cimento consiste basicamente no tratamento das matérias-primas, piroprocessamento e moagem do cimento. Primeiramente o calcário é extraído de jazimentos, em geral situados próximos ao empreendimento. Em seguida, em distintas etapas de cominuição, o calcário é britado para a obtenção de uma granulometria mais fina. Após isso, aditivos são adicionados no intuito de obter a composição otimizada para a produção de clínquer. O calcário é então moído juntamente com os aditivos e essa mistura moída passa a ser denominada farinha. Ao final do processo, a farinha é constituída de aproximadamente 80% de carbonato de cálcio (CaCO_3), 15% de dióxidos de silício (SiO_2), 3% de óxido de alumínio e uma menor porcentagem de outros constituintes denominados corretivos, como ferro, enxofre, flúor, etc (SIGNORETTI, 2008). A farinha é então estocada em silos, onde é homogeneizada e segue para o processo de pré aquecimento.

A manufatura de cimento é um processo que consome, por excelência, intensa quantidade de materiais, energia elétrica e térmica. Aproximadamente 85% da energia elétrica gasta no processo de fabricação de cimento é utilizada para a redução do tamanho da farinha e da fabricação de cimento (etapa final da fabricação, onde se adicionam ao clínquer gesso, escória, calcário, pozolana, entre outros). Já o consumo de energia térmica responde por 30-40% dos custos de produção (excluídos custos de capital).

Nos primórdios da fabricação industrial de cimento em escala industrial, o consumo energético, usualmente denominado consumo térmico no jargão da indústria cimenteira, era da ordem de até 2000 kcal/kg de clínquer produzido (DUDA, 1975). Atualmente, os fornos mais modernos utilizam apenas 740-800 kcal/kg de clínquer. Transformando estes valores em toneladas de óleo pesado, um forno de 5000 toneladas de clínquer por dia, considerado de escala intermediária, consumiria diariamente aproximadamente 20 caminhões de óleo pesado de 30 toneladas.

Atualmente, queimadores industriais – principais fontes de energia térmica – são desenhados para desenvolver potências térmicas da ordem de 50 a 500 MW.

O piroprocessamento consiste basicamente na secagem, preaquecimento, calcinação, formação de clínquer e seu resfriamento (LARSEN, 2007). No processo de secagem e pré aquecimento, que ocorrem em um intercambiador de calor em corrente cruzada denominada industrialmente como torre de ciclones, os gases do forno são utilizados para elevar a temperatura da farinha e realizar a descarbonatação. Depois de seca, pré-aquecida e parcialmente descarbonatada, a farinha segue para o forno rotativo, onde acontece o processo de clinquerização. A farinha é então transformada em clínquer, principal componente do cimento. Logo após essa etapa, o clínquer é resfriado e estocado.

Em seguida, em moinhos, são adicionados o clínquer e outros aditivos. Esses aditivos têm seus limites de adição inferiores e superiores estipulados por Norma e são eles que conferem diferentes características ao cimento. O gesso é a matéria prima adicionada na moagem do cimento com intuito de controlar o tempo de endurecimento da massa de concreto, pois sem a adição desse elemento o cimento endureceria muito rápido. Os demais aditivos como escória de alto forno, material pozolânico e cinzas têm o objetivo de conferir propriedades específicas ao cimento. A escória de alto forno é obtida através de processos metalúrgicos industriais e, na fabricação de cimento, tem a finalidade de melhorar propriedades, como aumento da resistência e diminuição no calor de hidratação. Materiais pozolânicos são materiais silicosos os sílico-aluminosos que são adicionados à moagem de clínquer com o objetivo de tornar o cimento mais resistente ao ataque de sulfatos. Tais cimentos são mais utilizados em ambientes em que há exposição à maresia e umidade. As cinzas são subprodutos de termoeletricas obtidos a partir da queima do carvão e são adicionadas por apresentarem propriedades pozolânicas e hidráulicas.

São os teores mássicos e os tipos de aditivos adicionados ao clínquer que caracterizam e definem os diferentes tipos de cimento, uma vez que cada aditivo confere ao cimento propriedades específicas fazendo com que ele possa ser destinado a distintas utilizações. O cimento, após a moagem, é então transportado para silos de estocagem e está pronto para ser enviado aos clientes, seja na modalidade ensacado ou a granel.

Durante as diversas etapas de produção do cimento, várias análises químicas são feitas para garantir a sua qualidade. São exemplos de análise a difração de raios-X, complexometria, microscopia ótica, microscopia eletrônica de varredura, lixiviação, solubilização, resistência mecânica à compressão, determinação do tempo de pega, entre outras.

Na figura 8 apresenta-se esquematicamente o processo de produção do cimento.

Processo de fabricação

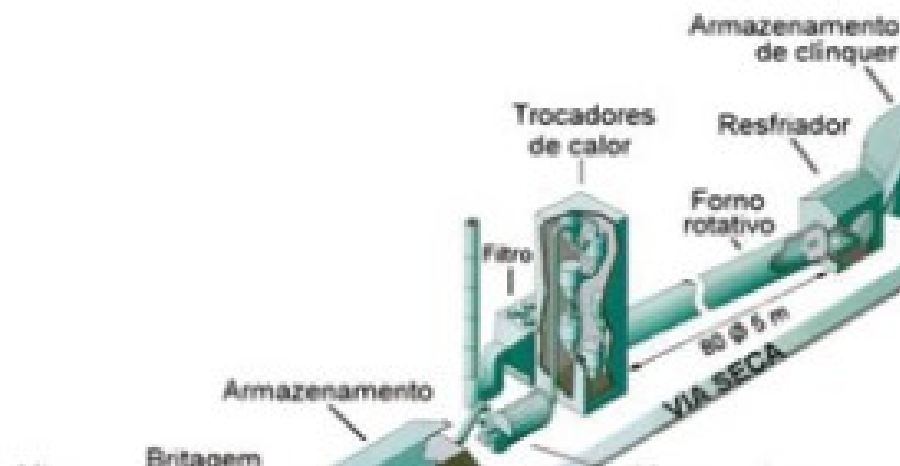


Figura 8: Resumo esquemático do processo de produção do cimento Portland.

Fonte: CAILLON ROUGE/ROGER RIVET, 2009.

3.1.1 Clinquerização

O processo de piroprocessamento é o mais importante no que diz respeito às emissões de NO_x , uma vez que é nessa fase que estão incluídos os processos com altas temperaturas e injeção de combustível. Nessa etapa do processo estão incluídas as fases de pré-aquecimento, pré-calcinação e clinquerização.

O pré-aquecimento da farinha é feito através de uma série de ciclones conectados em linha, verticalmente. Cada um dos níveis do pré aquecimento é denominado estágio, que geralmente é numerado do nível inferior ao nível superior. A farinha é alimentada no duto de gases do primeiro estágio e segue para o ciclone, onde ocorrerá a separação sólido-gás. A farinha segue um caminho descendente, passando por todos os estágios da torre enquanto é aquecida (CEMEX, 1997). Este aquecimento é dado pela contactação primeiramente em corrente cruzada e em seguida em co-corrente, com os gases de combustão oriundos do forno rotativo que são alimentados no último estágio e seguem um caminho ascendente na torre de pré aquecimento. Durante esta contactação os gases transferem calor para a massa sólida, que durante o aquecimento é descarbonatada, com perda de CO_2 . Os gases são tratados em filtros para a retirada de praticamente todos os particulados em suspensão, para em seguida serem lançados ao ambiente. A farinha segue para o calcinador.

Na Figura 9 está representado o caminho percorrido pela farinha em um dos ciclones da torre de pré aquecimento.

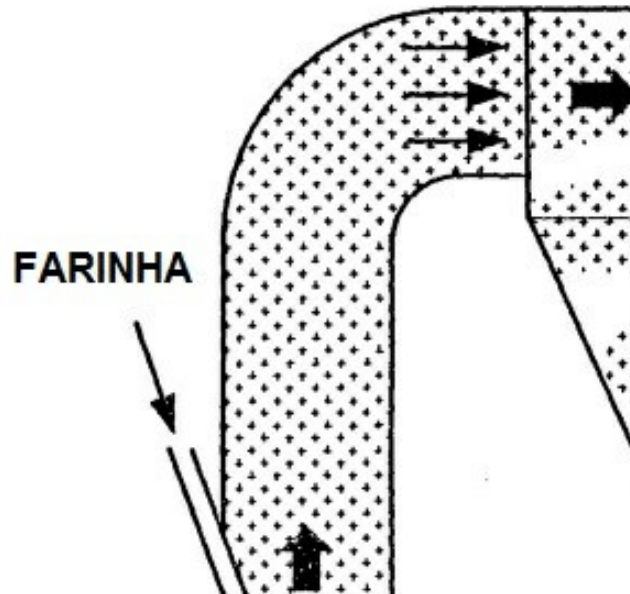


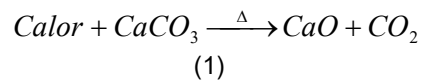
Figura 9: Esquema de aquecimento da farinha em um dos estágios da torre de pré aquecimento.

Fonte: HOLDERBANK, 2003.

No calcinador são adicionados combustíveis com a intenção de produzir calor pela combustão dos combustíveis, elevando a temperatura do meio reacional até que a calcinação parcial da farinha ocorra.

O uso de combustíveis como coque de petróleo e carvão mineral é muito difundido no mundo, porém há uma grande preocupação com a disponibilidade e preço desses combustíveis. Nesse cenário se destaca a utilização de combustíveis alternativos como pneu picado e resíduos sólidos e líquidos (SIGNORETTI, 2008). Por isso, essa fase de produção de cimento é de extrema importância, uma vez que a necessidade de injeção de combustível primário (usado no queimador principal do forno rotativo) é diminuída, uma vez que parte da injeção do calor ocorre na etapa de pré aquecimento. Utilizam-se combustíveis alternativos, que possuem menor preço e cuja utilização representa uma solução sustentável para sua disposição ambientalmente correta. Através desse processo no calcinador é possível atingir uma

descarbonatação de 90-95% da farinha alimentada. A calcinação é dada pela fórmula:



A farinha pré calcinada é então encaminhada para o forno rotativo, tubo metálico revestido internamente com tijolos refratários e com um pequena inclinação, onde altas temperaturas podem ser obtidas através da queima de combustíveis no queimador e pela recuperação de calor do resfriador de clínquer. O queimador primário está localizado na extremidade oposta à entrada da farinha e nele é adicionado o chamado combustível primário.

Temperaturas de até 2200 °C são atingidas no queimador e até 1500 °C ao longo do forno, o que leva à clinquerização da farinha. A farinha enfiada e finamente moída inicia um processo de fusão incipiente, e é parcialmente liquefeita, formando as diferentes fases do cimento que são importantes para as características e qualidade do produto final. No processo de clinquerização são obtidas os dois principais cristais: alita e belita. A belita (C₂S) é a fase inicial de formação do clínquer, mais presente quando esse se encontra na fase líquida. A medida que o processo avança é então formada a alita (C₃S), fase final e principal componente do clínquer. Além disso, há a formação de aluminato tricálcico (C₃A), ferro aluminato tetracálcico (C₄AF) e outros componentes cerâmicos em quantidades menores.

Na Figura 10 é possível observar as fases que são formadas durante as etapas de produção, segundo avança a reação de clinquerização no processo produtivo.

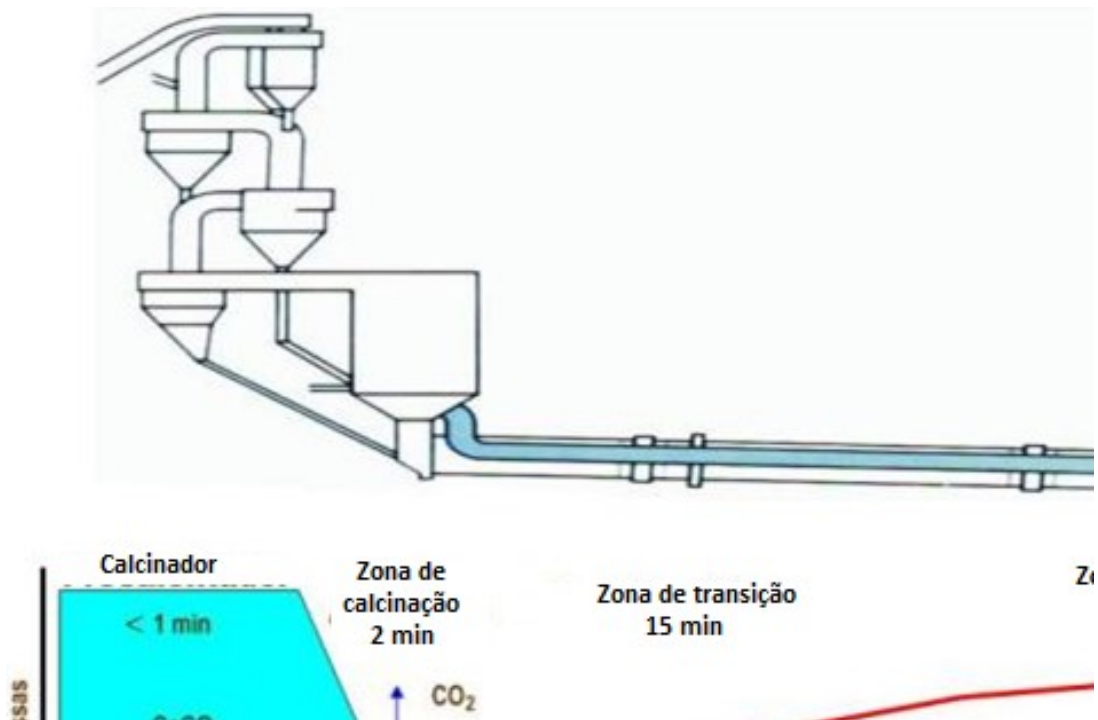


Figura 10: Fases do clínquer de acordo com a evolução do processo (editado pelo autor).

Fonte: DUDA, 1975.

No forno, ocorre a seguinte sequência de etapas, de acordo com a temperatura a que sequencialmente é exposta a mistura crua até a obtenção de clínquer.

No aquecimento:

- 20 – 100°C Evaporação de água
- 100 - 300 °C Perda da água fisicamente adsorvida
- 400 - 900 °C Remoção da água estrutural (grupos H₂O e OH) dos minerais argilosos
- >500 °C Modificações estruturais nos silicatos minerais
- 600 - 900 °C Dissociação de carbonatos (descarbonatação)
- >800 °C Formação de belita (silicato dicálcico, C₂S), produtos intermediários, aluminatos e ferrita
- >1250°C Formação de fase líquida (fusão dos aluminatos e ferrita)
- ~1450 °C Terminação das reações e crescimento em fase líquida dos cristais de alita (silicato tricálcio, C₃S) e belita

Chegando na extremidade onde se localiza o queimador, a mistura parcialmente liquefeita começa a adquirir o formato de pequenos nódulos, denominados clínquer. O clínquer é então encaminhado ao resfriador localizado na descarga do forno e passa por um processo de troca térmica com o ar atmosférico, que objetiva seu rápido resfriamento. Através desse resfriamento temperaturas de clínquer de aproximadamente 150 °C são atingidas, o que é necessário para a estabilização de fases mineralógicas e obtenção de tamanho dos cristais favoráveis, além de auxiliar no manejo e estocagem do clínquer (FERNANDES, 2016; HOLDERBANK, 2003).

Os componentes do clínquer conferem determinadas características ao cimento. A alita contribui para a resistência mecânica e reage rapidamente com água. A belita reage mais lentamente, e após um determinado tempo (superior a 15 dias) sua contribuição à resistência já é observada. O C_3A é o componente que reage com maior rapidez e, em conjunto com silicatos, eleva a resistência inicial do cimento. C_4AF inicialmente reage facilmente com água, depois de determinado tempo sua reatividade com água torna-se muito baixa, contribuindo pouco para a resistência mecânica.

Os principais módulos químicos mensurados e acompanhados na fabricação de clínquer são relações entre os teores dos principais óxidos constituintes presentes no meio reacional (óxidos de cálcio, silício, alumínio e ferro). Estes módulos químicos principais são denominados saturação de cal, módulo de alumínio e módulo de sílica (DUDA, 1975).

A saturação de cal (LSF) é a relação estequiométrica teórica entre CaO e demais reagentes. Uma saturação menor que 100% significa predominância dos demais óxidos sobre o de cálcio e piora na qualidade do clínquer.

O módulo de sílica (MS) expressa a relação entre o teor de óxido de silício e a soma de óxidos de ferro e alumínio, e serve como inferência sobre a fusibilidade da mistura no forno. Um módulo de sílica mais alto significará

menor propensão à fusão, ou seja, temperaturas mais elevadas serão requeridas para o avanço da reação de clinquerização.

O módulo de alumínio (MA) expressa o quociente entre os teores de óxido de alumínio e óxido de ferro, e infere sobre a viscosidade da fase líquida do meio reacional do forno. Quanto maior a viscosidade maior a aderência da fase líquida aos tijolos refratários do forno, podendo gerar a formação de anéis e maior tempo de residência da mistura crua no forno.

Parte dos gases gerados do resfriamento é encaminhada para o forno com o intuito de ajudar no processo de combustão, sendo denominado de ar secundário. Sua temperatura é um fator de extrema importância para obtenção de uma chama de alta temperatura e mais rápida ignição.

Outra parte dos gases do resfriador se encaminha para o calcinador, denominando-se ar terciário. A utilização de ar terciário nos pré calcinadores foi diretamente responsável pela consolidação do uso de calcinadores na produção de cimento, que são o estado da arte neste tópico. A recuperação de calor obtida com sua utilização proporcionou temperaturas mais elevadas no calcinador, diminuindo a necessidade de injeção de combustível e, conseqüentemente, importante redução do consumo térmico das fábricas.

Já o ar primário é injetado juntamente com o combustível no queimador principal. Ele propicia uma mistura rápida com o ar de combustão, o resfriamento dos dutos que compõem o queimador, impedindo a deformação do maçarico.

O ar primário é responsável pela conformação da chama e promove e estabiliza a ignição do combustível. O combustível e o ar primário são injetados separadamente no maçarico, e começam a se misturar na zona de queima, através de regiões de recirculação propiciadas pela injeção tanto do ar primário quanto do ar secundário. O grau de mistura é ditado pela velocidade e momento da chama, e assim o avanço do processo de combustão no forno. A quantidade de injeção de ar primário deve ser a mínima possível, uma vez que

o ar primário é extraído da atmosfera e com temperatura baixa, o que aumenta o consumo térmico. Sua minimização garante um rendimento térmico maior, fazendo assim com que a eficiência da combustão acompanhe o mesmo perfil. Ainda, menos ar primário significa redução de emissões de NO_x , como detalhado nos próximos capítulos.

A Figura 11 apresenta a injeção de ar primário e secundário no queimador principal, bem como as regiões de recirculação presentes na zona de combustão. Um fluido a alta velocidade provoca a geração de regiões de baixa pressão, que succionam para o corpo da chama o ar secundário, propiciando sua mistura.



Figura 11: Injeção de ar primário e secundário no queimador principal.

Fonte: HOLDERBANK, 2003.

Após o resfriamento o clínquer é enviado para sua estocagem. Em geral, opta-se por silos ou galpões para estocagem, porém também se estoca clínquer no tempo. Segundo ALSOP (2005), clínquer bem estocado pode ficar por alguns anos sem que haja prejuízo de suas características, desde que não entre em contato com água para que seja mantida a sua reatividade.

Na Figura 12 é apresentado um esquema do processo de piroprocessamento do cimento e a Figura 13 representa o fluxo de gases e farinha no processo.

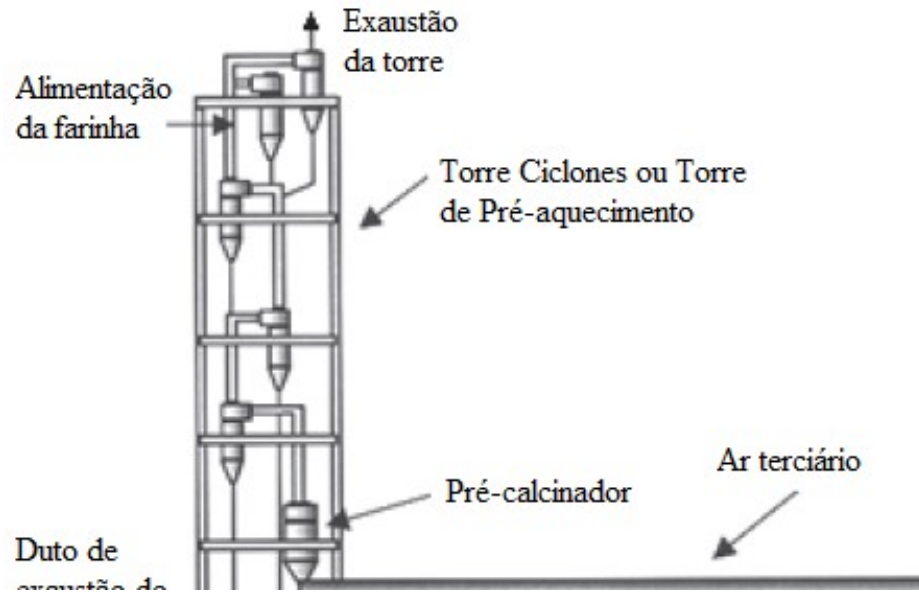


Figura 12: Processo de clínquerização na fabricação de cimento (editada pelo autor).

Fonte: MOKRZYCKI, 2003.

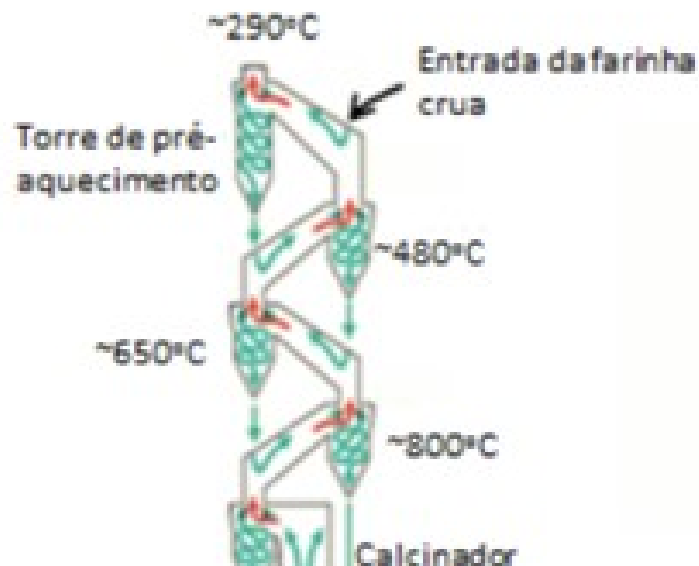


Figura 13: Fluxo de farinha e de gases no processo de clínquerização.

Fonte: FERNANDES, 2016.

3.1.1.1 Evolução dos calcinadores

A preocupação com a otimização do processo de preaquecimento desencadeou em uma grande evolução no desenho de ciclones entre os anos

de 1950 e 1970. Porém, apenas a partir de meados dos anos 1970 o processo de pré-calcinação obteve destaque, devido à necessidade de transferir parte do calor injetado no processo para a pré calcinação, uma vez que, com o aumento da capacidade de produção dos fornos (cerca de 8.000 a 10.000 tpd), a taxa de injeção ficou limitada às dimensões da seção circular do forno rotativo, que suporta de maneira sustentável não mais que 6 MW de potência por metro quadrado de seção interna do forno.

Assim, para que os fornos atendessem a necessidade de aumento de produção observada na época, seria necessário aumentar a carga térmica na zona de queima, o que poderia afetar de forma significativa na vida útil do tijolo refratário. Uma alternativa seria aumentar as dimensões do forno para que este suportasse o aumento necessário de carga térmica, o que, por outro lado, causaria problemas mecânicos para projetar e construir o casco em si e os elementos de apoio como, aliança, mancais e rolos (VOTORANTIM, 2000).

A técnica de separar a calcinação em uma etapa anterior ao processo de sinterização no forno rotativo teve seu registro de patente em 1912. Entretanto, o primeiro calcinador industrial foi construído somente em 1966, pela empresa Humbolt-Wedag, para utilização em uma planta de cimento localizada em Dotternhausen, na Alemanha. O projeto consistia em um tubo longo, equipado com dois queimadores no fundo da câmara de pré-calcinação e objetivava a queima de folhelho betuminoso, uma rocha que libera um óleo semelhante ao petróleo deixando um resíduo argiláceo (VOTORANTIM, 2000). O desenho desse projeto inicial pode ser observado na Figura 14.

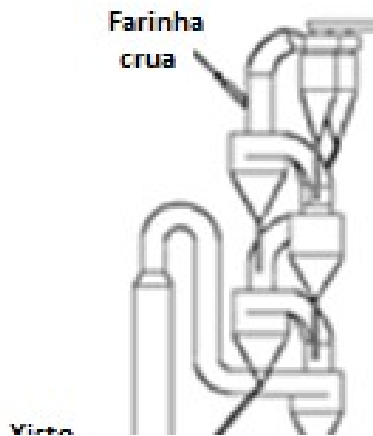


Figura 14: Projeto de pré-calcinador feito pela Humboldt Wedag.

Fonte: VOTORANTIM, 2000.

Assim, separando a calcinação da clinquerização, foi possível fazer com que os fornos atingissem uma capacidade de produção maior, bem como o uso de combustíveis de menor poder calorífico, predominantemente na etapa de pré calcinação, onde os tempos de residência são generosos e logram a queima completa destes combustíveis cuja cinética de queima é mais morosa. Isso obtido sem grandes impactos na qualidade do produto final.

Tal fato foi preponderante para a importante escalada de capacidade de produção dos fornos com calcinadores.

Com a implementação de calcinadores, foram obtidas vantagens como:

- aumento da vida útil do refratário da zona de queima, menos exigidos termicamente;
- diminuição do fluxo e velocidades dos gases dentro do forno e aumento da estabilidade do processo com a utilização do ar terciário aspirado do resfriador de clínquer;
- diminuição dos diâmetros dos fornos, uma vez que a taxa de injeção de calor nos fornos foi reduzida e enviada à pré calcinação, permitindo um menor stress térmico na zona de queima ou sinterização;

- economia com combustíveis, devido à possibilidade de utilização de combustíveis alternativos nos pré-calcinadores de alto tempo de residência.

O Japão obteve destaque na produção dos calcinadores, uma vez que seu parque industrial era o que possuía maior índice de crescimento na época. Durante a década de 1970, cerca de 12 fabricantes no mundo desenvolveram seus projetos de pré-calcinadores, sendo 8 deles japoneses. Por volta de 1984 existiam mais de 20 tipos diferentes de pré-calcinadores, projetados por diferentes fabricantes de todo o mundo (VOTORANTIM, 2000).

3.1.1.2 Tipos de calcinador

Existem dois tipos principais de calcinadores na indústria cimenteira: em linha (*In Line Calciner*, ILC) e separados (*Separate Line Calciner*, SLC). Inúmeras tecnologias para otimização de ambos sistemas são estudadas, sendo os principais pontos de otimização:

- a redução da variabilidade na composição da farinha (tarefa realizada nas etapas de britagem de matérias primas, moagem de cru e homogeneização),

- a redução da variabilidade do fluxo de calor gerados pela injeção dos diversos combustíveis que podem ser utilizados. Esta variabilidade do fluxo de calor é o produto entre a variabilidade do fluxo de massa de combustível e a variabilidade do poder calorífico.

- a melhoria na distribuição dos fluxos de farinha e gases de forma a maximizar a contactação gás-sólido,

- a redução de perda de pressão no escoamento visando redução do consumo elétrico da instalação e,

- a redução das emissões de NO_x, uma vez que a queima em calcinadores ocorre a temperaturas significativamente mais baixas que as temperaturas de chama dos queimadores principais

3.1.1.2.1 Calcinadores em linha

Esse tipo de sistema vem sendo utilizado desde 1976, e hoje em dia está presente em várias unidades de produção. As torres de pré aquecimento podem ser duplas ou simples, de 2 a 6 estágios. O calcinador é montado acima da caixa de fumaça, com entrada de ar oriundo resfriamento de clínquer pelo duto de ar terciário e misturado aos gases oriundos do forno. O mesmo ventilador é responsável pela tiragem do forno e do pré-calcinador, fazendo com que seja necessário a instalação de uma gelosia para controlar o fluxo no calcinador e no forno (VOTORANTIM, 2000).

A capacidade de produção desse tipo de sistema é de 500- 4000 ton/dia. Nestes fornos, o consumo térmico na zona de queima é de 310 a 380 kcal/kg de clínquer, sendo o restante introduzido no calcinador. Isso significa que cerca de 55-60% do calor é consumido no pré-calcinador (VOTORANTIM, 2000).

Esse tipo de calcinador é caracterizado pelo uso de combustíveis tradicionais e com grandes concentrações de voláteis. Devido a injeção dos gases do forno juntamente com o ar terciário nos calcinadores em linha, a concentração de O₂ nesse tipo de calcinador é muito menor que 21% (devido a baixa concentração de O₂ nos gases do forno, da ordem de 6% de O₂) e a temperatura normalmente abaixo de 900°C. Essa baixa concentração de O₂ faz com que esse sistema seja mais limitado em relação ao uso de combustíveis alternativos de cinética lenta. Nestes sistemas, uma boa performance de queima somente é obtida quando são utilizados combustíveis de alta concentração de voláteis, com ignição mais rápida.

A Figura 15 representa um esquema do sistema ILC.

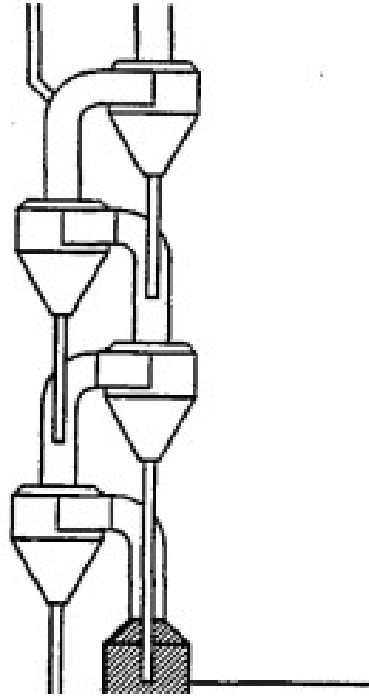


Figura 15: Representação esquemática do sistema ILC.

Fonte: HOLDERBANK, 2003.

Segundo Fernandes (2016), o ILC sem câmara de combustão é o calcinador com maior capacidade de redução de NO_x através da aplicação de combustão estagiada, por permitir maior tempo de residência em condições redutoras. O calcinador objetivo deste estudo é do tipo ILC com torre de ciclones de cinco etapas.

3.1.1.2.2 Calcinadores fora de linha

Introduzido no Japão em 1977, o sistema SLC (*separate line calciner*, ou calcinadores fora de linha, ou calcinadores em linha separada) possui diversas linhas de produção instaladas, e representa o estado da arte na indústria cimenteira.

Uma torre SLC típica possui torre dupla com 4 a 6 estágios de ciclones e é utilizada principalmente para grandes unidades com produção (acima de 3000 ton/dia) em que as duas torres seriam obrigatoriamente utilizadas. Os

gases do forno não entram juntamente com o ar terciário, sendo injetados posteriormente no calcinador. Com isso, esse tipo de sistema possui controle independente de tiragem para o forno e calcinador, não necessitando de gelosia para ar terciário (VOTORANTIM, 2000).

Nesse tipo de sistema, o pré-calcinador está disposto paralelamente à caixa de fumaça e assim o ar de combustão utilizado é totalmente proveniente do resfriador de clínquer, sendo transportado através do duto de ar terciário. O material dos ciclones inferiores é levado diretamente para o forno através de uma válvula divisora. Durante este tempo, o calcinador é aquecido com ar quente do forno. Quando o forno atinge 35-40% da sua capacidade nominal, a farinha é desviada diretamente para o calcinador ao mesmo tempo que seus queimadores são ligados. Em sistemas de duas linhas, o ar terciário passa por uma linha e alimenta o calcinador, enquanto os gases do forno passam pela outra linha, sem contato com a atmosfera de combustão (VOTORANTIM, 2000).

A distribuição de combustíveis entre forno e calcinador é feita da forma com que haja consumo de 315 kcal/kg de clínquer no maçarico principal e o restante no calcinador. Esse tipo de sistema se caracteriza pela utilização de combustíveis de baixo teor de voláteis, como o coque de petróleo, uma vez que geralmente apresentam maior tempo de residência e temperaturas mais altas. O fato de o ar de combustão ser completamente proveniente do resfriador faz com que o controle de temperatura se dê de forma mais fácil e sem alterar o sistema do forno, fazendo com que seja possível a utilização de variados combustíveis. Nesse tipo de sistema o ar recuperado do resfriamento é utilizado na combustão, com concentração de O_2 de 21%.

A Figura 16 representa o esquema de um sistema SLC de duas linhas. Nesse sistema o calcinador é colocado em paralelo com o duto de ascensão do forno.

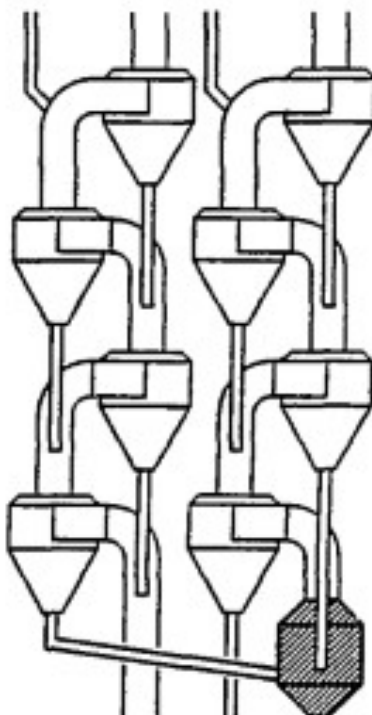


Figura 16: Representação esquemática de um sistema SLC de duas linhas.

Fonte: HOLDERBANK, 2003.

3.2 FORMAÇÃO DE NO_x

3.2.1 NO_x TÉRMICO

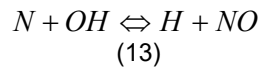
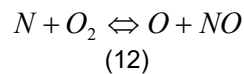
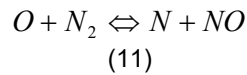
O NO_x térmico é a principal rota do mecanismo de formação das emissões de NO_x na indústria cimenteira. Isso acontece porque para a formação de NO_x térmico são necessárias altas temperaturas e uma atmosfera oxidante, condições presentes no queimador principal. Nas zonas de baixa temperatura do forno, 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; Silva, 1994).

A formação de NO_x térmico é dada através da reação homogênea do oxigênio com o nitrogênio, quando submetidos a altas temperaturas. Os pontos chave na formação de NO_x térmico são:

- Temperatura da chama: a formação de NO_x tem uma correlação exponencial com a temperatura do ambiente da queima, sendo que abaixo de 1850 K apenas uma pequena quantidade de NO_x térmico é formada;

- A relação ar/combustível: em misturas pobres (relação ar/combustível < 0,5) a formação de NO depende do tempo de residência

O mecanismo de formação de NO_x térmico foi proposto por Zeldovich em 1947, composto por duas equações principais. Posteriormente, o mecanismo foi alterado para inclusão de uma terceira equação, sendo denominado mecanismo de Zeldovich estendido. Esta modificação possibilitou avaliar a formação de NO_x na região central da chama. As equações primárias de formação de NO_x térmico são:



Em que o radical OH é proveniente da umidade dos combustíveis participantes da reação.

Na Tabela 1 são apresentados os parâmetros cinéticos utilizados por Miller e Bowman (1989) e Van der Lans, Glarborg e Dam-Johansen (1997).

Tabela 1- Parâmetros cinéticos do mecanismo de Zeldovich para formação de NO_x térmico.

Reação	A (cm ³ gmol ⁻¹ s ⁻¹ K ⁻¹)	N	E _a (J/gmol)
<i>N₂ + O → NO + N</i>	1,36 x 10 ¹⁴	0	315900
<i>N + O₂ → NO + O</i>	6,40 x 10 ⁹	1	26300
<i>N + OH → NO + H</i>	3,8 x 10 ¹³	0	(não depende de T)

Em que E_a é a energia de ativação, A é a constante relacionada com a frequência das colisões e n é a ordem da reação. Tais termos são utilizados no cálculo da constante da velocidade da reação, conforme a Equação 14 (HILL e SMOOT, 2000).

$$k = AT^n \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \text{cm}^3 \times \text{gmol}^{-1} \times \text{s}^{-1} \times \text{K}^{-1} \quad (14)$$

A velocidade da reação de formação de NO_x térmico é controlada pela segunda equação, que tem menor A , relativo à frequência de colisões. A primeira reação é mais rápida, de maior energia de ativação (315900 J/gmol). A pronunciada formação de NO_x térmico pode ser explicada pelas altas temperaturas alcançadas no forno (até 1500°C), uma vez que a temperaturas mais baixas as reações térmicas são relativamente lentas e a formação de NO_x térmico é significativamente reduzida.

A formação de NO_x térmico no calcinador não é tão expressiva, dado que nesse ambiente reacional as temperaturas são menores (pelo menos 300-400°C mais baixas que no forno). A formação de NO_x térmico também não é observada na região central da chama do queimador principal devido à baixa concentração de oxigênio nessa região (HILL e SMOOT, 2000).

Os parâmetros de maior influência na formação de NO_x térmico são o tempo de residência, temperatura de reação e estequiometria local. Entre todos esses, a temperatura é o fator que possui maior influência uma vez que afeta na dissociação do O_2 e na alta energia de ativação necessária para romper as ligações triplas das moléculas de nitrogênio.

As reações do mecanismo térmico envolvem os radicais OH e O que também são importantes no mecanismo de oxidação do combustível. Porém, a oxidação do combustível normalmente é muito mais alta do que a taxa de formação do NO térmico. Por esta razão, Miller e Bowman (1989) sugerem que a formação de NO térmico pode ser desacoplada dos principais cálculos da combustão. Nesse caso, para o cálculo das taxas de formação de NO são

consideradas as concentrações de O₂, N₂, O e OH no equilíbrio, a determinada temperatura e considerando os átomos de N em estado estacionário. Utiliza-se então a Equação 15 para calcular a taxa de formação de NO (MINGYUE et al., 2016).

$$\frac{d[NO]}{dt} = k_{q,1}[O][N_2] \frac{\left(1 - \frac{k_{e,1}k_{e,2}[NO]^2}{k_{q,1}[N_2]k_{q,2}[O_2]}\right)}{\left(1 + \frac{k_{e,1}[NO]}{k_{q,2}[O_2] + k_{q,3}[OH]}\right)} \quad (15)$$

Em que, baseado em uma avaliação de Hanson e Salimian (1984), as expressões para o cálculo dos coeficientes da taxa para essas reações são:

$$k_{q,1} = 1,8 \times 10^8 e^{-38370/T} \text{ m}^3/\text{mol-s}$$

$$k_{q,2} = 1,8 \times 10^4 T e^{-4680/T} \text{ m}^3/\text{mol-s}$$

$$k_{q,3} = 7,1 \times 10^7 e^{-450/T} \text{ m}^3/\text{mol-s}$$

$$k_{e,1} = 3,8 \times 10^7 e^{-425/T} \text{ m}^3/\text{mol-s}$$

$$k_{e,2} = 3,81 \times 10^3 T e^{-20820/T} \text{ m}^3/\text{mol-s}$$

$$k_{e,3} = 1,7 \times 10^8 e^{-24560/T} \text{ m}^3/\text{mol}$$

Sendo $k_{q,1}$, $k_{q,2}$ e $k_{q,3}$ são as constantes das reações diretas e $k_{e,1}$, $k_{e,2}$, $k_{e,3}$ são as constantes das reações reversas.

3.2.2 NO_x COMBUSTÍVEL

NO_x combustível é formado a partir da oxidação do nitrogênio presente no combustível. Esse tipo de conversão começou a receber atenção principalmente em meados de 1970 e foi identificada como o principal tipo de formação de NO_x no calcinador a temperaturas mais baixas. Várias teorias foram formuladas, porém o modelo de formação desenvolvido por De Soete (1975, 1991) foi o que melhor explicava os resultados obtidos em laboratório. As reações de formação de NO_x combustível são complexas e ocorrem por meio de vários intermediários, sendo o principal intermediário o HCN. O modelo de De Soete (1975) previa duas reações principais: a transformação parcial ou

total do nitrogênio do combustível em compostos nitrogenados intermediários e o ataque dessas espécies por espécies nitrogenadas ou oxigenadas, como o próprio NO. Assim, duas reações paralelas são possíveis, formando NO ou N₂. Um esquema expondo as duas reações é mostrado na Figura 17.



Figura 17: Modelo proposto por De Soete para formação de NO_x combustível.

Fonte: ABBAS, et al.; 1994.

Durante o processo de volatilização do combustível, o nitrogênio é liberado. Uma fração desse nitrogênio é convertida em HCN, enquanto a outra porção reage para formar NH₃. Ambas espécies são capazes de formar NO ou N₂, segundo o esquema da Figura 17. Quando as espécies se encontram em uma região rica de combustível, conseqüentemente com altas concentrações de nitrogênio, as espécies contendo nitrogênio se reduzem a N₂, já em regiões pobres em nitrogênio, as espécies são oxidadas a NO. Assim, uma forma de controlar as emissões de NO é controlar o ambiente local no qual o nitrogênio é liberado do combustível.

A redução de NO a N₂ pode ser feita através de reações homogêneas e heterogêneas, porém observa-se maior conversão através de reações homogêneas. Nesse contexto, reações homogêneas são aquelas que acontecem em apenas uma fase, enquanto as reações heterogêneas acontecem em mais de uma fase. O fato da redução do NO ser feita em maior parte por reações homogêneas explica, em partes, a grande sensibilidade dessa reação à estequiometria local. Quando há regiões ricas em combustível, menos oxigênio está disponível, enquanto mais espécies contendo nitrogênio estão disponíveis para a redução do NO a N₂. De Soete (1975) constatou através de estudos que a conversão é de quase 100% em condições estequiométricas e oxidantes, sendo cerca de 60% em condições normais. A

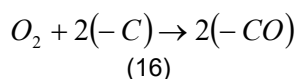
temperatura e a concentração inicial de N também influenciam na taxa de conversão. Porém o efeito não é tão determinante quanto o da concentração de O₂.

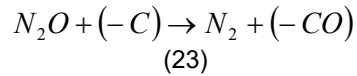
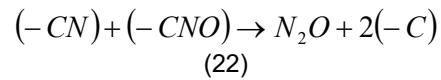
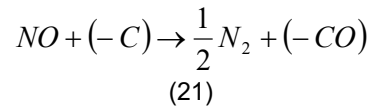
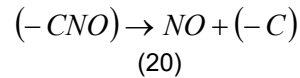
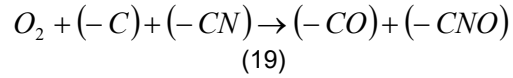
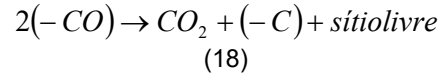
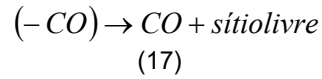
Entre os fatores que influenciam a formação do NO combustível estão: a geometria do queimador, técnicas de contato entre o combustível e o ar, velocidade da mistura ar/combustível, concentração de nitrogênio no combustível, taxa de volatilização e queima do combustível e temperatura da fase gasosa.

Combustíveis derivados de resíduos podem ter concentrações expressivas de nitrogênio em sua composição, dependendo da espécie química presente. Grande parte do NO_x combustível é formado no calcinador, uma vez que são necessárias temperaturas em uma faixa de 900 K para sua formação. Aproximadamente 15-30% de NO_x combustível é convertido no calcinador na falta de ar terciário, valores que chegam a 75% quando há o fornecimento de ar terciário. Em sistemas que utilizam calcinadores de baixo NO_x, os níveis de NO_x emitidos chegam a ser 30-50% mais baixos do que em sistemas que não utilizam calcinador. (U.S. EPA, 1998).

A taxa de formação de NO combustível é mais alta que a taxa de formação do NO_x térmico devido às ligações entre o nitrogênio e o hidrogênio e entre o nitrogênio e o carbono 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).

Além da formação de NO proveniente dos voláteis, observa-se também a formação deste composto a partir do carbono residual (*char*). Essa formação se dá principalmente através da dessorção de átomos de N oxidados presentes no *char* e o mecanismo é descrito nas Equações heterogêneas 16-23 (FERNANDES, 2016).





A conversão do N no carbono residual em NO é proporcional a eficiência de combustão do carbono (DE SOETE, 1991).

A taxa de formação de NO a partir do *char* é dada pela Equação 24.

$$S_{NO,CH} = S_C m_{N,CH} F_C \eta \quad (24)$$

Em que $S_{NO,CH}$ é a taxa de formação de NO, S_C é a taxa mássica de carbono residual, $m_{N,CH}$ é a fração mássica de nitrogênio presente no *char*, F_C é o grau de extensão da combustão do *char* e η é o coeficiente de extensão da formação de NO. η pode ser calculado através das Equações 25 e 26 (DE SOETE, 1991).

$$\eta k_{(2,23)} = 7,4 \times 10^{-3} \exp\left(\frac{-9800}{T}\right)$$

(25)

$$\eta k_{(2,23)} = 7,2 \times 10^{-3} \exp\left(\frac{-9750}{T}\right)$$

(26)

A redução do NO pelo carbono residual expressa por Levy et al. (1981) é dada pela Equação 27.

$$\frac{d}{dt} [NO] = 4,18 \times 10^4 \exp\left(\frac{-34700}{RT}\right) A_E P_{NO}$$

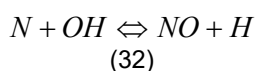
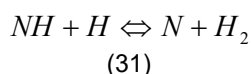
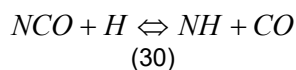
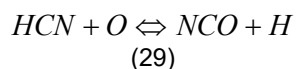
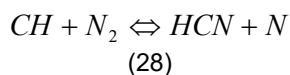
(27)

em que A_E é a área da superfície externa do carbono residual e P_{NO} a pressão parcial de NO.

3.2.3 NO_x IMEDIATO

O NO_x imediato (NO_x *prompt*) é formado a partir da reação dos radicais de hidrocarbonetos com o nitrogênio atmosférico para formar HCN e nitrogênio. O HCN é um intermediário relevante para a formação do NO_x imediato, sendo que 90% dos possíveis caminhos de reação passam por ele. Por reações de cascata, NH₃ também pode ser formado. De acordo com as condições, ambos compostos são capazes de formar NO e N₂, como visto nas equações de formação de NO_x combustível (ver tópico 2.4.2) (VAN DER LANS; GLARBORG; DAM-JOHANSEN, 1997). Esse tipo de formação foi identificada por Fenimore no início da década de 1970. Fenimore identificou que a formação do NO_x na zona da chama rica em combustível é superior à predita pelo mecanismo de Zeldovich, então propôs um mecanismo complementar, o mecanismo imediato (ou *prompt*) (COMMANDRÉ, 2002).

Após posteriores estudos MILLER et al. (1985) propuseram as equações de conversão de HCN e N a NO. As Equações 28-32 demonstram o mecanismo de formação do NO_x imediato proposto.



O mecanismo de formação de NO_x imediato recebe esta denominação devido a sua alta velocidade de formação na zona da frente da chama. De acordo com Hill e Smoot, (2000), o mecanismo de NO imediato é predominante na chama dos combustíveis ricos em hidrocarbonetos, ao contrário da chama 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 (U.S. EPA, 2007).

Após sua descoberta, diversos pesquisadores realizaram estudos cinéticos sobre a reação de formação de NO_x imediato. Na Tabela 2, são apresentados os parâmetros obtidos por alguns deles.

Tabela 2- Parâmetros cinéticos para formação de NO_x imediato.

Coefficiente da velocidade de reação (cm³/mol.seg) k (T)	K (2000 K)	Referência
8,0 x 10 ¹¹ exp(-11000/RT)	5 x 10 ¹⁰	Blauwens et al. (1977)
4,0 x 10 ¹¹ exp(-13600/RT)	1,3 x 10 ¹⁰	Matsui e Nomaguchi (1978)
1,2 x 10 ¹² exp(-13600/RT)	3,9 x 10 ¹⁰	Matsui e Yuuki (1985)
1,44 x 10 ¹⁰ *	1,44 x 10 ¹⁰	Morley (1976)
1,0 x 10 ¹² exp(-19200/RT)	8,0 x 10 ⁹	Roth e Ibreighith (1984)

$4,2 \times 10^{12} \exp(-20400/RT)$	$2,5 \times 10^{10}$	Dean et al. (1988)
$3,0 \times 10^{11} \exp(-13600/RT)$	$9,8 \times 10^9$	Miller e Bowman (1989)

*Válido para intervalo de temperatura de 2000K a 2560K.
 Fonte: MILLER e BOWMAN; 1989.

Em que k (2000 K) é o coeficiente da velocidade de reação a $T = 2000$ K, ou 1727°C , temperatura máxima alcançada no queimador principal. Observa-se pelo alto valor de k o quanto a formação de NO_x é favorecida na equação.

A contribuição desse tipo de formação nas emissões finais de uma indústria cimenteira é pequena uma vez que a formação de NO_x apenas é dominante em sistemas onde as emissões de NO_x são pequenas.

Na modelagem do NO costuma-se ignorar a reação do NO imediato 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).

3.3 NO_x DA FARINHA

Na indústria cimenteira há também a possibilidade de formação de um quarto tipo de NO_x , o NO_x da farinha. Esse tipo de formação de NO_x é proveniente da oxidação do nitrogênio existente na farinha alimentada para a produção do clínquer. Os produtos utilizados na produção da farinha podem conter diferentes concentrações de nitrogênio, levando a uma concentração final de 20 a 1000 ppm. A conversão do nitrogênio da farinha ocorre em uma temperatura entre 300 e 800°C e depende principalmente da taxa de aquecimento. Taxas de aquecimento mais rápidas resultam em menores emissões, uma vez que geram uma menor conversão. Já taxas de aquecimento mais lentas, geram emissões maiores devido à maior conversão. Em comparação com os demais mecanismos de formação de NO_x , a contribuição do NO_x da farinha é muito pequena (NEUFFER; LANEY, 2007). Neste trabalho, o NO_x da farinha será desconsiderado.

3.4 FATORES QUE AFETAM A EMISSÃO DE NO_x NO PROCESSO DE CLINQUERIZAÇÃO

Neste tópico serão abordadas as condições operacionais de maior influência na formação de NO_x, no processo de clinquerização.

3.4.1 Ar de excesso

Denomina-se ar de excesso a quantidade de ar acima da necessária para uma queima estequiométrica. Este excesso é necessário devido à heterogeneidade do meio reacional.

O ar de excesso possui uma grande influência principalmente na formação de NO_x térmico. Observa-se que a concentração de NO_x térmico aumenta à medida que a concentração de ar de excesso também aumenta, quando o fluxo de massa de carvão pulverizado é mantido constante (BÊLOHRADSKÝ; SKRYJA, 2013). Isso pode ser explicado pela disponibilidade de oxigênio para reagir com os radicais de nitrogênio gerados no forno. O CO, como pode ser observado na Figura 18, possui resultado inverso, como consequência da queima incompleta de combustíveis devido aos baixos valores de ar de excesso. A Figura 18 apresenta esses dois comportamentos, em que λ é o coeficiente de ar de excesso.

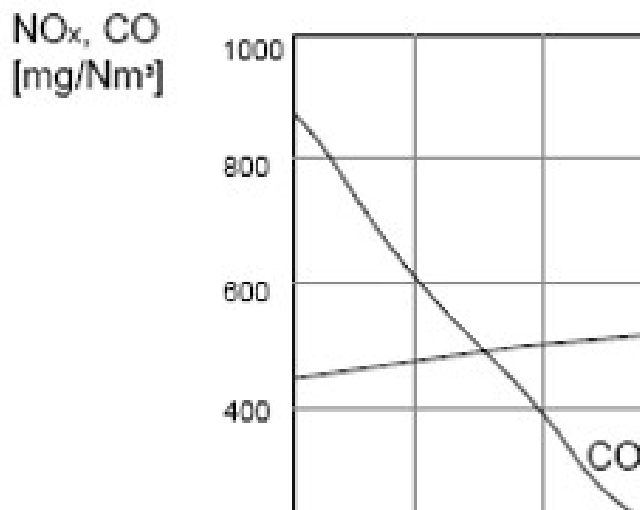


Figura 18: Relação entre o ar de excesso e as emissões de NO_x térmico e CO.

Geralmente, zonas de combustão possuem um fator de excesso de 5-10%, porém valores maiores também não são incomuns. A chave para o aumento da concentração de NO_x é a alta concentração de O₂, que aliada à quantidade adequada de N₂ e a uma alta temperatura, promove a formação de NO_x térmico (RAVARY et al., 2007)

Através de monitoramento contínuo das emissões de NO_x, O₂ e CO, o fator de ar de excesso pode ser efetivamente controlado possibilitando então uma combustão otimizada e menores emissões de NO_x. Reduzir o ar de excesso também possibilita um aumento na produtividade por unidade de energia, resultando em uma diminuição indireta nas emissões de NO_x por quantidade de clínquer produzido, uma vez que parte da combustão é inibida, ou que a reação não libere 100% da energia do combustível. Porém, este expediente é limitado pela heterogeneidade e segregação de fluxos presente no meio reacional.

3.4.2 Temperatura

A temperatura é um dos parâmetros de maior influência nas emissões de NO_x, seja nos métodos de abatimento ou nas emissões em si. No que diz

respeito aos métodos de abatimento, é necessário que temperaturas suficientemente altas sejam atingidas entre zona de injeção de combustível e a injeção de ar terciário no calcinador, para que as reações de redução do NO_x térmico proveniente do forno aconteçam (U.S. EPA, 2000).

Em relação às emissões, as temperaturas atingidas no forno possuem a maior influência. Através do calor de combustão e da radiação da zona da queima, observa-se a ocorrência de temperaturas de até 1750°C no forno. Entretanto um pequeno aumento nas temperaturas, principalmente acima de 1430°C, faz com que haja um grande aumento expressivo nas emissões de NO_x (NEUFFER; LANEY, 2007).

A temperatura no calcinador também influencia nas emissões, mesmo que de forma menos significativa. Temperaturas em uma faixa de 800-900°C são necessárias para que a descarbonatação da farinha seja efetuada, no calcinador. Quando tais temperaturas não são atingidas, maiores temperaturas no forno serão necessárias. Com isso, a emissão de NO_x aumentará, uma vez que as emissões do forno são substancialmente maiores que as emissões do calcinador.

Estudos experimentais apontam que a concentração de NO_x térmico aumenta linearmente com o aumento da concentração de oxigênio e exponencialmente com o aumento da temperatura. Tal comportamento pode ser observado na Figura 19 (U.S. EPA, 1998).

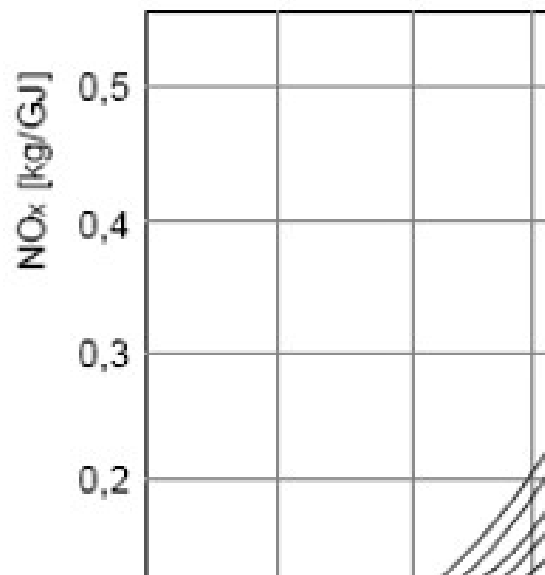


Figura 19: Comportamento da formação de NO_x em relação à temperatura e o ar de excesso.

3.4.3 Concentração de oxigênio no calcinador

Para garantir com que baixos níveis de NO_x combustível sejam gerados no calcinador, é preciso garantir com que haja uma baixa concentração de oxigênio na região de injeção de combustível deste. A ocorrência dessa injeção em uma zona redutora faz com que a reação entre o N₂ e o oxigênio não seja favorecida, ao contrário, favorecendo a reação de NH₂ com NO, reduzindo também os níveis de NO_x vindos do forno. (FERNANDES, 2016). Este princípio é a base para a combustão estagiada e requeima, objetos deste trabalho.

3.4.4 Tipo de sistema

A emissões de NO_x no calcinador são substancialmente menores que as emissões no forno, sendo esse sistema responsável pela queima de até 60% do combustível utilizado no processo produtivo. Observa-se então uma menor emissão em plantas que utilizam um calcinador em seu processo produtivo. Outra influência do processo nas emissões é o fato de que quanto maior a eficiência da queima e do sistema, menor é a emissão. Sendo assim, a otimização da queima e do sistema são possíveis maneiras de reduzir as emissões.

3.4.5 Tempo de residência

O tempo de residência possui dois impactos principais na geração de NO_x. Primeiramente, é necessário um tempo de residência suficiente no calcinador para a efetivação das reações de descarbonatação da farinha e

redução de NO_x. Observa-se também que quanto mais tempo os gases permanecem em uma zona de queima de alta temperatura no forno, maior será a formação de NO. (NEUFFER; LANEY, 2007)

3.4.6 Combustível

O principal parâmetro associado ao tipo de combustível utilizado é a temperatura da chama. Observa-se menores emissões de NO_x em sistemas que utilizam queimadores alimentados por carvão pulverizado em relação aos queimadores que utilizam gás natural. Tal fato é explicado pela temperatura alcançada na chama com gás natural ser significativamente maior do que a temperatura da chama quando se utiliza o carvão pulverizado.

A substituição de combustíveis fósseis por combustíveis alternativos também é uma opção na redução de NO_x. Combustíveis alternativos apresentam uma maior concentração de compostos voláteis, que auxiliam na redução do NO_x no calcinador. No Brasil, um dos maiores produtores de cimento da América Latina, apenas 9% de substituição de combustíveis pelo coprocessamento é obtida (KIHARA, 2014). Isso se explica pelo fato da qualidade do clínquer, controle de emissões e taxas de produção serem todos parâmetros intimamente ligados ao tipo e quantidade de material substituído. Quando mudamos o tipo de combustível utilizado, os parâmetros do processo variam, sendo assim, algumas mudanças operacionais ou na planta podem se mostrar necessárias para compensar as condições mais adversas de queima.

A granulometria do combustível também afeta as emissões uma vez que influencia na trajetória e no tempo de residência dos combustíveis, influenciando então na região na qual os voláteis são liberados e conseqüentemente nas emissões de NO_x. Porém, como esses fatores também são influenciados pela aerodinâmica, não há como fazer uma associação direta entre a granulometria e as emissões.

3.4.7 Estratificação de fluxo

A estratificação de fluxo pode ser definida como uma mistura pobre ou inadequada dos gases de combustão provenientes do forno com o ar terciário e o fluxo de partículas de combustível. Isso significa que quando a estratificação de fluxo acontece no calcinador, o fluxo de gases rico e pobre em oxigênio seguem diferentes caminhos em direção à sua saída, criando um perfil de oxigênio heterogêneo por toda sua extensão. Na Figura 20 encontra-se uma representação de estratificação de fluxo.

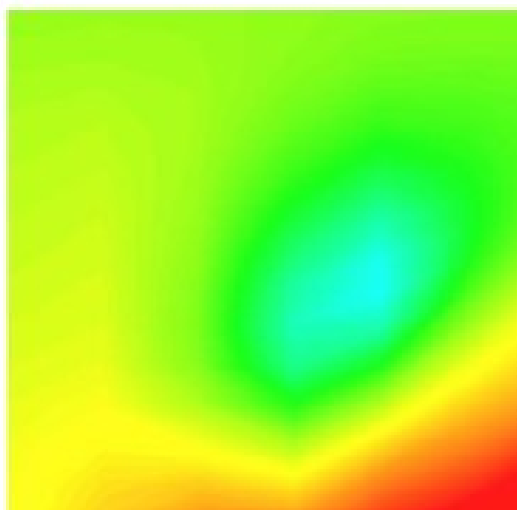


Figura 20: Representação de estratificação de fluxo.

Fonte: SOUZA, 2017.

A Figura 20 é a representação do plano de saída do calcinador em estudo. Nela, é possível observar a concentração de oxigênio ao longo de todo o plano, indicada pela escala de cores. É esta heterogeneidade na concentração de oxigênio que caracteriza a estratificação de fluxo.

Dependendo da intensidade da estratificação de fluxo, observamos maiores níveis de emissão de NO_x e CO , aumento da intensidade dos ciclos de enxofre, formação de colagens, etc. Basicamente, uma estratificação de fluxo leva a uma combustão muito pobre porque as partículas de combustível não encontrarão o oxigênio; uma pior performance de calcinação, uma vez que há uma liberação de calor lenta; juntamente com uma transferência de calor

ineficiente das partículas alimentadas. Este fenômeno é largamente observado na indústria, e inerente aos processos com calcinadores.

Mesmo com efeitos tão diretos e intensos, a tarefa de identificar uma estratificação de fluxo não é simples. Geralmente associam as consequências dessa deficiência de mistura a baixos tempos de residência ou à baixa combustão, supondo que o calcinador é muito pequeno para queimar a quantidade de combustível alimentado. Por isso, recentemente, calcinadores cada vez maiores vem sendo construídos para permitir um maior tempo de residência para os gases.

3.4.8 Composição da farinha

A temperatura necessária para o processo de clinquerização depende da composição da farinha alimentada. Composições de farinha variam muito entre fábricas e até mesmo em uma mesma fábrica, demonstrando a necessidade de uma padronização desta. Farinha com altas concentrações álcalis necessitam de uma temperatura maior e tempos de residência mais longos para volatilizar, necessitando de maiores injeções de combustíveis e gerando maiores emissões de NO_x.

Se a farinha for devidamente homogeneizada antes de entrar no sistema de clinquerização, a temperatura e o ar de excesso permanecem constantes na maior parte dos casos. Assim a energia necessária para a clinquerização é menor, aumentando a eficiência da combustão e reduzindo as emissões de NO_x.

3.4.9 Queimabilidade

Para que ocorram as reações de clinquerização no forno é necessário um teor de aproximadamente 30% de fase líquida. Sem esta fase líquida, as reações seriam muito lentas, inviabilizando a produção do clínquer. Assim,

busca-se manter em um forno industrial temperaturas suficientemente altas para garantir a migração e combinação entre os óxidos para a formação das fases cerâmicas principais: C_3S , C_2S , C_3A e C_4AF , porém não excessivas que exacerbem a volatilização de elementos circulantes.

Segundo DUDA (1975), temperaturas em torno de $1450^{\circ}C$ devem ser mantidas para a formação de uma quantidade suficiente de fase líquida. Esta temperatura, suficiente para a exequibilidade da reação de sinterização, é denominada de temperatura de combinabilidade (TC). A TC é uma medida da queimabilidade (*burnability*) da mistura crua presente no forno, ou aptidão da mistura à queima, influenciada por diversos parâmetros, como esquematizado por Bürki (2003) e evidenciado na Figura 21.

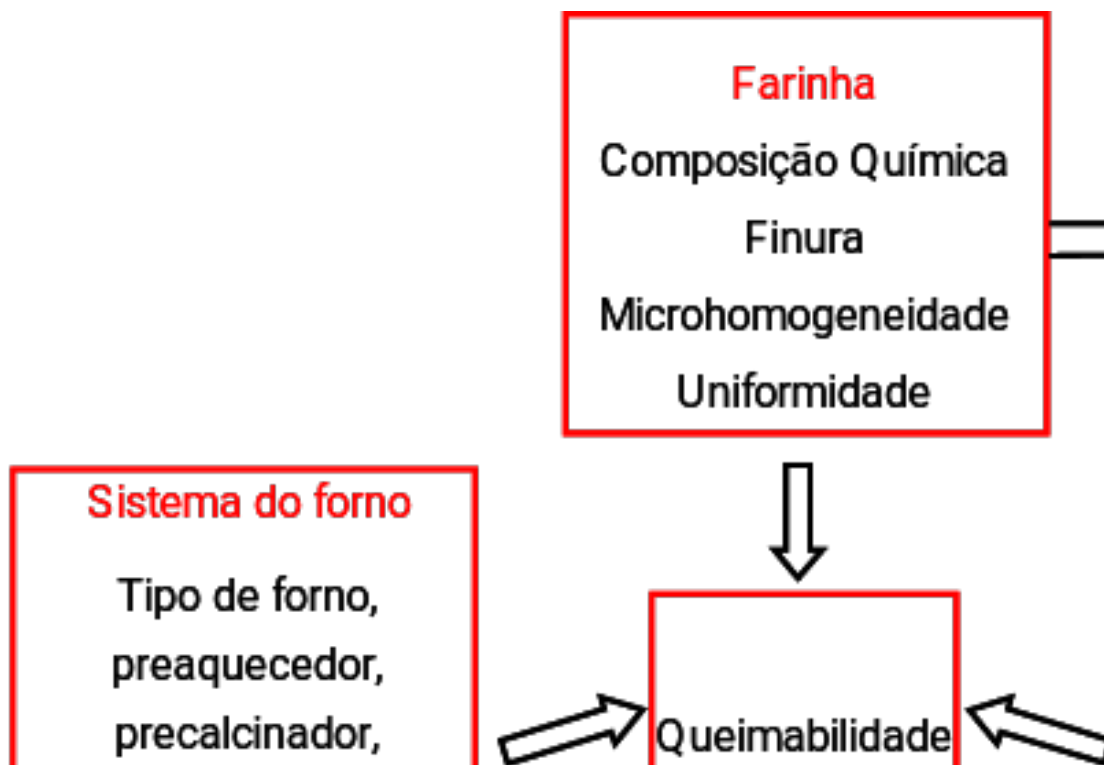


Figura 21: Fatores que influenciam na queimabilidade.

Fonte: BÜRKI, 2003.

A Figura 22 revela as curvas típicas de temperatura de combinabilidade para misturas de fácil e difícil queimabilidade.

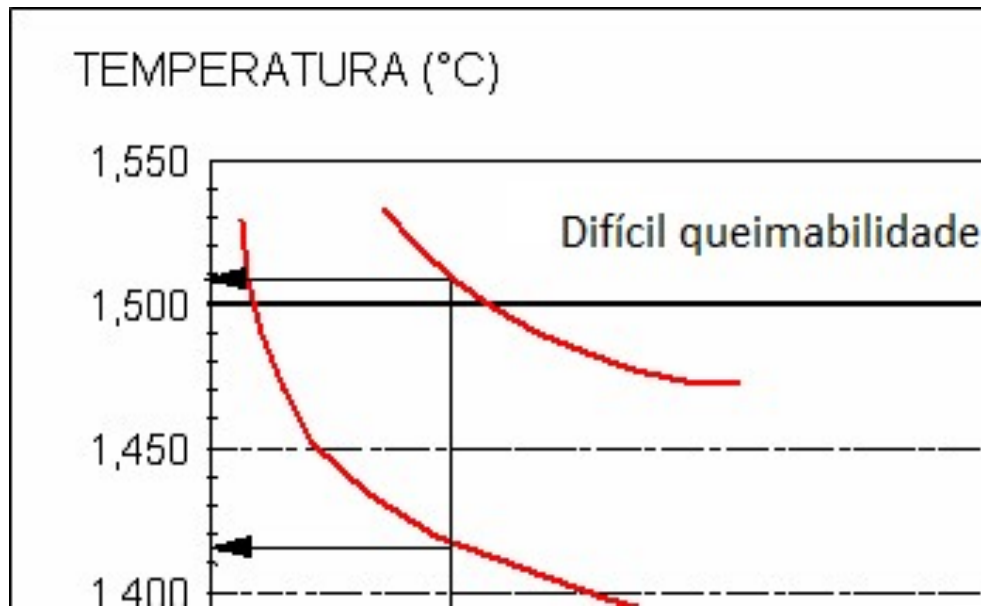


Figura 22: Curvas típicas de TC, para misturas de difícil e fácil queimabilidade
 Fonte: LOWES, 2006.

As principais variáveis que influenciam na queimabilidade de uma farinha de alimentação, a uma temperatura de queima e tempo de residência fixos, são granulometria, composição química e composição mineralógica.

Diversos autores buscaram prever de forma analítica a queimabilidade, através de modelos físico-químicos. Este modelos calculam o teor final de cal livre (CaO_f) esperada no teste de queimabilidade. Com ele, mostrou-se que a queimabilidade é primordialmente influenciada pela saturação da cal, módulo de sílica, e grãos grosseiros de calcita e sílica (BÜRKI, 2003).

Assim, o modelo é analiticamente descrito como função da saturação da cal (LSF), módulo de sílica (SR), percentual de quartzo maior que 32 microns (Q) e percentual de calcita grosseira (Cc) maior que 90 microns, através da Equação 33:

$$CaO_f = 0,60Q_{(>32mm)} + 0,17Cc_{(>90mm)} + 0,33LSF + 1,56SR - 33,07 \quad (33)$$

3.5 MÉTODOS DE ABATIMENTOS DO NO_x

Esforços vêm sendo feitos na tentativa de controlar a emissão de NO_x através do controle da combustão ou processos de remoção desses compostos após a combustão. O controle de combustão é feito através de técnicas como queimadores de baixo NO_x, combustão por estágios, recirculação dos gases de combustão e requeima dos combustíveis (ANDREW et al., 2011; HOCKING, 1985), denominadas medidas primárias. Como técnica de remoção de óxido de nitrogênio após a combustão, podemos citar os sistemas SNCR e SCR, que são comercialmente praticados (ANDREW et al., 2011; HOCKING, 1985; BRETSCHIEDER e KURFUÈRST, 1987), denominados medidas secundárias. As medidas primárias e secundárias citadas neste trabalho estão divididas no Quadro 1.

Quadro 1- Medidas primárias e secundárias

Medidas primárias	Medidas secundárias
Resfriamento da chama Controle de processo otimizado Queimadores de baixo NO _x Estabilização de chama Aumento da eficiência térmica Controle eficiente do resfriamento Escolha de combustíveis Melhoria na queimabilidade Requeima Combustão estagiada	SNCR SCR

Fonte: Próprio autor.

3.5.1 Medidas primárias

As medidas primárias consistem em modificações estruturais ou não em processos existentes para otimização do forno e do calcinador. Há um grande número de medidas primárias utilizadas, e algumas delas vão ser detalhadas ao decorrer deste tópico.

3.5.1.1 Resfriamento da chama

Um dos métodos utilizados na tentativa de reduzir as emissões de NO_x é o resfriamento da chama. Este método consiste na injeção de pó, água ou combustíveis alternativos de alta umidade na tentativa de diminuir a temperatura da chama do queimador, diminuindo assim as emissões de NO_x térmico.

Essa diminuição na temperatura da chama apresenta um limite, pois há temperaturas mínimas que garantam a queima de combustível para a produção do clínquer. Na Figura 23 encontra-se um gráfico relacionando a temperatura com a formação de NO_x . Observa-se que a temperaturas acima de 1450°C , um pequeno aumento na temperatura possui grande influência na formação de NO_x , ver Figura 23.

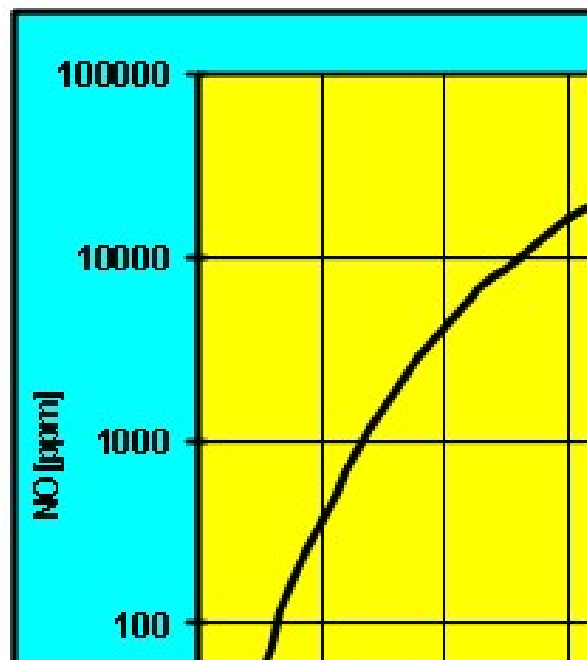


Figura 23– Curva característica da relação entre temperatura e formação de NO_x .

3.5.1.2 Controle do processo avançado

Durante a clinquerização, a garantia de que o processo está sendo conduzido dentro dos parâmetros esperados e otimizados é uma importante variável no controle das emissões de NO_x. Há várias ferramentas comerciais disponíveis para controle de processo. A observação prática do autor é de que quanto mais avançado o sistema quanto à aplicação de ferramentas de controle mais precisas e eficazes (redes neurais e lógica fuzzy, por exemplo), mais inacessível fica o controle à operação, o que leva a descrédito e redução do percentual de aplicação da ferramenta. Sugere-se que durante o processo de implementação, a instrução e treinamento dos operadores do forno seja profundo e continuado, para que fiquem atentos às variáveis que mais impactam nos níveis de emissão e possam opinar com propriedade no ajuste fino dos controles.

Além disso, utiliza-se também sistemas computadorizados e automatizados na leitura e análise das condições de processo, fazendo assim com que os ajustes necessários sejam feitos mais rapidamente, reduzindo o tempo de ação ou erros operacionais. Uma operação otimizada permite temperaturas mais baixas na zona de queima e, conseqüentemente, menor geração de NO_x.

3.5.1.3 Queimadores de baixo NO_x

Queimadores de baixo NO_x (Low NO_x Burners, LNB), são utilizados na indústria cimenteira por aproximadamente 30 anos e tem o objetivo de diminuir as emissões de NO_x através da redução da turbulência da chama, retardamento da mistura ar/combustível e estabelecimento de zonas ricas em combustível. Os LNB são capazes de reduzir as emissões de NO_x na zona de queima do forno em até 30% (U.S. EPA, 2000).

Os LNB têm o objetivo de, através de mudanças aerodinâmicas na chama e redução significativa da taxa de injeção de ar primário, começar a liberar voláteis na região rica em combustível favorecendo a conversão do nitrogênio combustível a N₂ ao invés de NO. (ABBAS et al., 1994)

Os queimadores de baixo NO_x funcionam com o estabelecimento de duas zonas distintas. Na primeira zona a turbulência da chama e a mistura ar/combustível é reduzida. Uma zona de combustão rica em combustível, com pouco oxigênio e alta temperatura é criada pela redução da quantidade de ar primário na primeira zona, atrasando a combustão de todo o combustível. Nessa zona, mesmo com as altas temperatura, a formação de NO_x térmico é reduzida pela falta de oxigênio disponível. Em seguida, há a ocorrência de uma segunda zona, rica em oxigênio. Nessa zona a combustão é completada pela injeção de oxigênio mais que suficiente para completar a reação. Ar secundário frio é adicionado à zona de queima com o objetivo de diminuir a temperatura, reduzindo assim a formação de NO_x térmico, mesmo que se tenha uma grande quantidade de oxigênio disponível.

3.5.1.4 Estabilização da chama

A conformação e estabilização de chama é modelada por um parâmetro de momento axial, produto entre a massa injetada de ar por sua velocidade. Os queimadores tradicionais utilizam elevada massa e baixa velocidade. Operando desta forma, os queimadores tradicionais usam elevada massa de ar primário para a conformação da chama. Este excesso de ar enriquece a chama de oxigênio, gerando altas emissões de NO_x .

A estabilização da chama pode ser feita, por outro lado, a partir de menor massa de ar de combustão a altas velocidades de injeção na chama. Assim, é possível obter alto momento axial, garantindo suficiente turbulência e conseqüente mistura entre combustível e ar mais eficiente com reduzida presença de comburente, o que por si reduz a emissão de NO_x .

Reportado nos Simpósios de Combustão Internacional e Europeu, em 1972 e 1973 respectivamente por Lowes e Heap, o trabalho mostrou que as emissões de NO_x poderiam ser reduzidas em 75% com uma estabilização no

queimador por uma zona interna de alta turbulência gerada por altas velocidades de injeção.

3.5.1.5 Aumento da eficiência térmica

A busca por aumento de eficiência nos sistemas de combustão industriais é incessante. Historicamente, os fornos evoluíram de sistema com apenas um queimador principal, onde toda energia a ser transferida ao processo é concentrada em um local no reator (o que leva a maior desgaste do equipamento, picos de temperatura mais elevados gerando mais emissões de NO_x) a sistemas onde coexistem um queimador principal e calcinadores que são não somente mais eficientes termicamente como também permitem suavizar o perfil térmico do forno, contribuindo para a redução de emissões.

Uma vez que o aumento de temperatura em fornos de clínquer é proporcionado pela combustão, o aumento da eficiência da troca de calor gás/sólido resulta em um menor consumo de combustíveis e, conseqüentemente, reduz as emissões de NO_x . A eficiência térmica desse tipo de sistema pode ser aumentada com medidas como: utilização de um sistema de correntes eficiente, aumento da recuperação de calor do resfriador de clínquer através do aumento na proporção de ar secundário e minimização de pontos de entrada de ar frio (que aumentam o consumo térmico do processo).

3.5.1.6 Controle eficiente do resfriamento

O resfriador de clínquer é um recuperador de energia térmica por excelência. O clínquer oriundo da zona de queima é levado a ser resfriado rapidamente nas câmaras do resfriador, por meio de uma corrente cruzada ascendente de ar atmosférico. Este ar, agora aquecido no processo, é retornado em grande medida ao forno, entregando calor retirado do clínquer. Esta energia é incorporada ao processo, reduzindo a necessidade de combustível no processo de queima.

Assim, quando maior a eficiência de um resfriador, menor a necessidade de combustível, menor a necessidade de ar de combustão e menores as emissões líquidas de NO_x.

Técnicas como a otimização do layout do resfriador e melhoramento na distribuição de ventiladores podem ser utilizadas.

3.5.1.7 Escolha de combustíveis

Se bem a redução de conteúdo de nitrogênio nos combustíveis empregados possa levar a redução de geração de NO_x, e também o emprego de combustíveis de alto teor de voláteis seja uma maneira eficiente de reagir orgânicos com NO_x, este talvez seja o tipo de decisão economicamente mais difícil de se tomar: a escolha de combustíveis pelos atributos de baixo teor de nitrogênio e/ou alto teor de voláteis (SHU et al, 2015). Combustíveis têm por natureza e por mercado diferenças de preços da ordem de até 500% entre eles.

Como alternativa de substituição no uso de combustíveis fósseis podemos citar a moinha de carvão, que além de possuir um menor custo, possui também altas concentrações de compostos voláteis. Os compostos voláteis são importantes na redução do NO_x no calcinador, uma vez que auxiliam na requeima reagindo com NO para formar HCN/NH₃, compostos capazes de reduzir o NO em uma atmosfera pobre em O₂ (ver tópico 2.1). O carvão betuminoso é um dos mais produzidos no Brasil e possui um teor de voláteis de 35-45%, valor considerado médio. Os principais pontos negativos no uso da moinha como combustível são a umidade e o menor poder calorífico em relação ao coque.

3.5.1.8 Melhora na queimabilidade da farinha

A queimabilidade é um importante parâmetro para a determinação das condições de queima no processamento de clínquer Portland. Quanto melhor a queimabilidade, mais favorável é a queima, influenciando a operação do forno (consumo térmico, desgaste de refratários, volatilização e circulação de enxofre), o grau de queima do clínquer (e conseqüentemente sua reatividade), e maior produtividade do forno.

Quanto ao NO_x , observa-se que uma farinha de queimabilidade mais fácil tende a passar pelas etapas de formação do clínquer (descarbonatação, formação de fase líquida, nodulação, etc) a temperaturas mais baixas. Isso leva a temperaturas de chama também mais baixas e, conseqüentemente, menor formação de NO_x térmico no forno. Quando tratamos de uma farinha de queimabilidade mais fácil, temos também a formação de fase líquida mais cedo, fazendo com que seja necessário menos combustível no calcinador para que se assegure a perda ao fogo ideal para entrar no forno.

3.5.1.9 Requeima

Um dos métodos mais promissores na redução de emissão de NO_x em indústrias cimenteiras é o método de requeima (*reburn*, em inglês).

A ideia de requeima a quente foi introduzida pelo prof. Mikko Hupa e comunicada no encontro IFRF Cement Kiln Burner TOTem em Pisa em 2009, e definido naquele momento como: “Queimar os combustíveis fósseis voláteis no calcinador subestequiométricamente a 1300°C por 0,15s e então resfriar para 1000°C e manter por mais 0,5s antes de permitir que o ar terciário se misture e reaja com o NH_2 e o HCN produzido, e assim uma boa requeima será obtida”.

Este método, adaptado à realidade da indústria cimenteira, implica uma mudança estrutural do calcinador e nas condições operacionais, e tem se demonstrado capaz de reduzir a produção de NO_x no calcinador, criando condições para a redução do NO_x previamente gerado no forno. Na Figura 3.1,

encontra-se um esquema com as etapas de formação e redução de NO_x , com ênfase nas fases de combustão estagiada e requeima.

Como pode ser observado no esquema, a requeima consiste na conversão do NO proveniente do forno nos intermediários de reação que são utilizados durante a combustão estagiada do NO formado no calcinador, para formação de N_2 .

Para que esta técnica possa ser utilizada é necessário que seja criada uma região de alta temperatura e com alto teor de voláteis, para que a conversão do NO possa ser efetivada. Tal condição geralmente é garantida com a instalação de um queimador no duto de entrada do forno, região com deficiência de oxigênio. Assim, de modo geral, podemos dizer que a requeima em si já implica em uma combustão estagiada, já que as mesmas condições operacionais devem ser garantidas para ambas as técnicas (FERNANDES, 2016).

3.5.1.10 Combustão estagiada

A combustão estagiada é uma tecnologia capaz de otimizar a operação de combustão no calcinador. No que tange a redução de NO_x , se mostra como a técnica de redução primária mais eficaz e econômica, através da manipulação dos fluxos de combustível, gás de combustão do forno e ar terciário no calcinador (ILIUTA, et al., 2003). Esta técnica inclui três tipos diferentes de configuração: ar estagiado, combustível estagiado ou ambos (HU, 2004).

Combustível estagiado significa adicionar combustível em diferentes estágios no calcinador com o intuito de fazer com que uma primeira combustão ocorra em uma atmosfera redutora e de alta temperatura, e em seguida uma combustão em uma atmosfera rica em oxigênio e com temperaturas mais baixas. Assim, grande quantidade de NO_x térmico formado no forno será reduzido e haverá minimização substancial na formação de NO_x combustível.

Esta condição pode também ser proporcionada com a adição de ar em estágios, em que o ar rico em oxigênio (injetado no sistema através do duto de ar terciário) é adicionado em dois pontos diferentes no calcinador. Tal configuração faz com que a concentração de oxigênio aumente gradativamente ao longo de todo o calcinador e o início da combustão seja efetuado em uma zona subestequiométrica (NEUFFER, 2007). Na Figura 24 pode-se observar as regiões em que há a injeção de combustível e ar, evidenciando a zona redutora que favorece a redução de NO_x e a zona de queima completa.

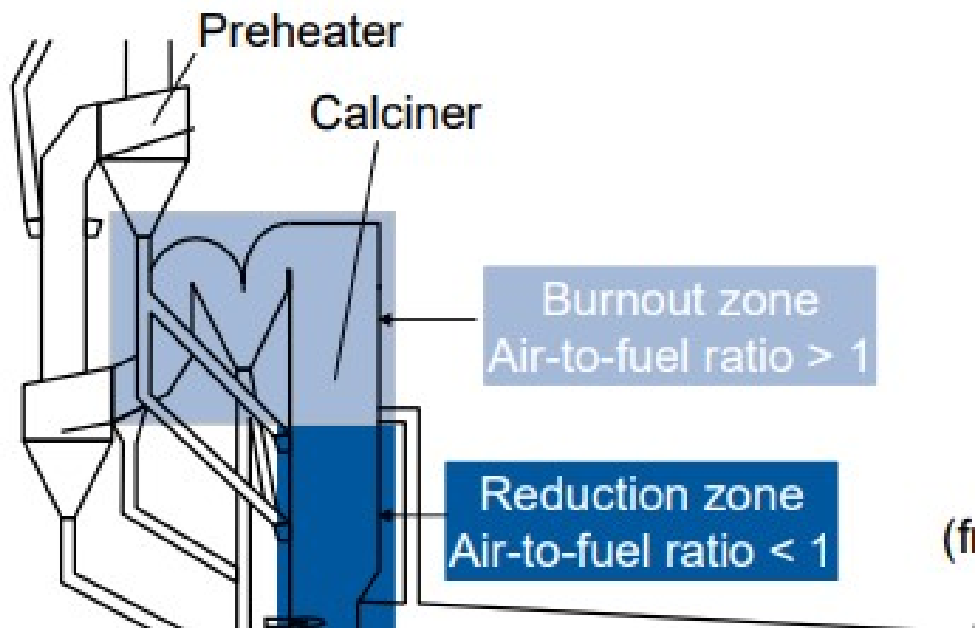


Figura 24- Princípio de redução de NO_x por combustão estagiada.

Fonte: NEUFFER, 2007

3.5.1.10.1 Ar estagiado

Em unidades que utilizam combustão com ar estagiado, o queimador do calcinador é orientado verticalmente em uma câmara que geralmente é utilizada para combustão de combustíveis de queima mais lenta, como coque de petróleo. Nesse caso, esta câmara é utilizada para queimar combustível com alto teor de voláteis, em uma atmosfera redutora. Reduções de 25-40%

nas emissões já foram reportadas, apenas com a utilização desse sistema (NEUFFER, 2007).

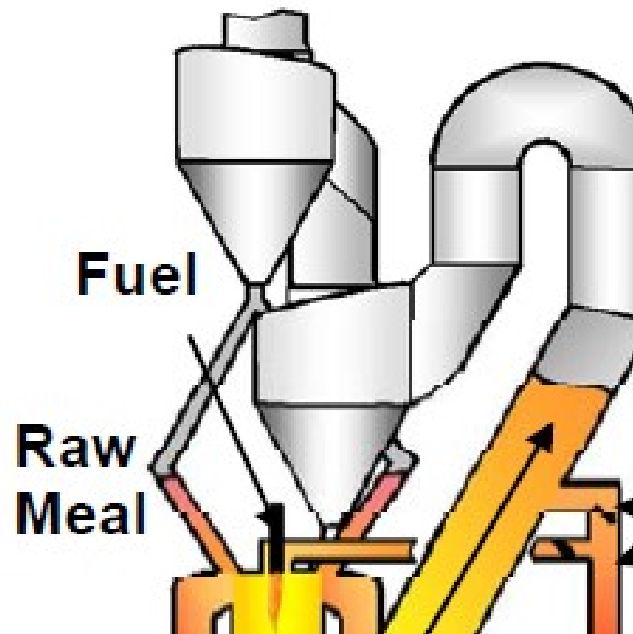


Figura 25- Esquema enfatizando o sistema de ar estagiado.

Fonte: NEUFFER, 2007.

3.5.1.10.2 Ar e combustível estagiados

Nesse tipo de sistema o queimador é orientado horizontalmente no calcinador, não em uma câmara de combustão separada. Possui um sistema de injeção de combustíveis constituído por dois ou mais conjuntos de queimadores, assim como uma divisão na injeção de ar terciário. Esse sistema se caracteriza pela presença de zonas redutoras associadas a altas temperaturas, condição garantida pelo queimador colocado na entrada do forno (NEUFFER, 2007).

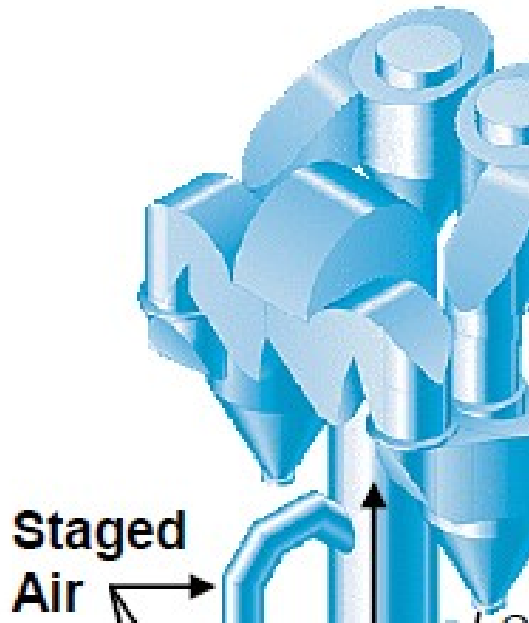


Figura 26- Esquema enfatizando o sistema de ar e combustível estagiados.

Fonte: NEUFFER, 2007.

3.5.1.10.3 Ar e combustível sequenciados

Nesse tipo de sistema todo o combustível é queimado em zona redutora (próxima à entrada do forno), com a entrada de ar terciário logo em seguida (parte inferior do calcinador). A entrada de farinha é dividida em duas partes no calcinador no intuito de aproveitar melhor a dissociação catalítica do NO formado no forno e como controle estratégico de temperatura. Este tipo de configuração não possui nem entrada de ar estagiado nem entrada de combustível estagiado, sendo classificado como combustão multiestagiada.

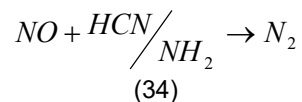
É caracterizado pela criação de uma zona redutora de alta temperatura no duto de ascensão do forno e posterior redução na temperatura devido à entrada do ar terciário. Esta diminuição na temperatura limita a volatilização de SO₂, problema que pode ser um impedimento à utilização da técnica da requeima, e será explicado mais minuciosamente no tópico 3.8.4.



Figura 27- Esquema enfatizando o sistema de ar e combustível sequenciados.

Fonte: NEUFFER, 2007.

Segundo o Departamento de Proteção ambiental da Flórida (*Department of Environmental Protection*, DEP) a melhor configuração para a redução de NO_x seria a queima de todo ou parte do combustível em regiões redutoras agressivas e com altas temperaturas. Nessas condições, a reação gasosa que reduz o NO (Equação 34) se dá rapidamente e é catalisada pela farinha. Uma redução adicional também é feita à medida que a temperatura decresce e há a combustão do *char* (NEUFFER, 2007).



Resumidamente, a otimização do sistema de clinquerização com a utilização da combustão estagiada pode ser dividida em quatro estágios. O primeiro estágio é no forno rotativo, com a otimização da combustão para formação do clínquer. O segundo estágio é o duto de ascensão do forno, com a presença de gases com baixa concentração de oxigênio, condição favorável à redução de NO_x . O quarto estágio é a adição de combustível, que quando feita em atmosfera redutora promove a redução do NO_x formado e diminui a formação de NO_x combustível. No último e quarto estágio está a injeção de ar,

que sendo feito acima do ponto de injeção de combustível ou gradativamente para que ocorra a diluição do oxigênio, contribui para a formação de atmosfera redutora. Este tipo de sistema possui complexidade elevada, necessitando de um sistema de monitoramento e controle de variáveis como temperatura, combustível, alimentação e ar de combustão (NEUFFER, 2007).

3.5.2 Medidas secundárias

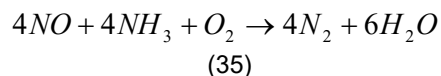
As medidas secundárias consistem no tratamento dos gases de exaustão. As principais medidas secundárias são a injeção de um agente redutor, com ou sem catalisador, no sistema.

3.5.2.1 SNCR

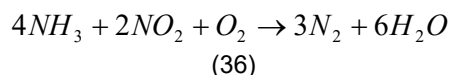
A medida secundária mais utilizada industrialmente é a redução seletiva não-catalítica (SNCR), em que há a injeção no calcinador de componentes que reagem com o NO_x , como a ureia e a amônia (FAN, 2014). Com a implementação dessa medida é possível alcançar eficiências na redução de NO_x de 30 a 80% (U.S. EPA, 2000). Preocupações com a segurança fizeram com que o uso de amônia como agente redutor venha sendo evitado. Como redutor ideal, temos uma solução aquosa de ureia utilizando 32,5% de ureia de alta pureza e 67,5% de água deionizada.

As reações entre os componentes redutores (amônia e ureia) e o NO_x são expressas pelas equações a seguir (SHIRAHAMA et al., 2003).

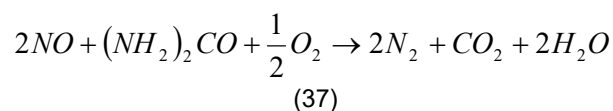
Amônia:



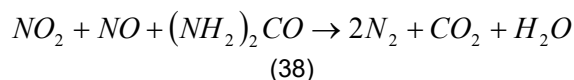
e



Ureia:



e



Em que as equações 35 e 37 são predominantes, uma vez que 90-95% do NO_x dos gases de da chaminé é NO.

Observamos uma grande influência da temperatura na conversão de NO_x, por isso a injeção dos agentes redutores é feita em uma estreita faixa de temperatura de 900°C a 1100 °C, com eficiência máxima em 950°C. Essa preocupação é explicada pelo fato de que a temperaturas maiores, a amônia reage com o oxigênio, aumentando assim as emissões de NO_x e a temperaturas menores, a formação de radicais amina não é favorecida. Quando essa falta de formação de radicais amina é associada com tempos de residência insuficientes para a decomposição da amônia, parte dela é emitido juntamente com os gases da chaminé gerando o que chamamos de NH₃ *slip*, uma outra forma de poluente atmosférico (NEUFFER; LANEY, 2007).

Devido à necessidade de constante injeção de reagente, que acarretam custos elevados associados ao manejo, armazenamento e o reagente em si, além do risco potencial de aumento de emissões de NO_x e NH₃, esta técnica deve ser utilizada somente quando as medidas primárias se provarem insuficientes.

3.5.2.2 SCR

A diferença desse sistema para o SNRC é a utilização e um catalisador para auxiliar na reação entre o regente injetado e o NO_x formado. O sistema é composto basicamente na injeção da solução redutora por um sistema de grade, em um leito catalítico por onde os gases provenientes do calcinador

passam, promovendo assim a redução do NO_x . Nesse sistema o catalisador não é consumido, apenas promove a reação do agente redutor com o NO_x a temperaturas mais baixas. O catalisador pode ser desativado com a deposição de partículas presentes nos gases de saída da chaminé, sendo que a maior preocupação na indústria cimenteira é a deposição de SO_2 .

As equações de redução de NO_x são as mesmas do sistema SNCR, porém com a utilização de um catalisador é possível fazer com que estas reações ocorram a uma faixa de temperatura de 300-400°C. Eficiências de até 90% foram obtidas com a utilização desse tipo de sistema.

O sistema com catalisador pode ser instalado antes ou depois do sistema de remoção de material particulado, *low dust system* e *high dust system*, respectivamente. Quando instalado depois do sistema de remoção de partículas, o sistema apresenta a vantagem de uma menor desativação do catalisador por deposição de partículas porém um sistema de reaquecimento dos gases é necessário para que estes estejam na temperatura ideal de funcionamento do catalisador. Quando ele é instalado antes do sistema de remoção de partículas, um grande problema com a pequena vida útil do catalisador é encontrado, porém não é necessário o reaquecimento dos gases de exaustão.

Esse tipo de sistema é muito utilizado em máquinas de combustão movidas a diesel, e teve seu uso difundido principalmente após 2009. Devido à eficiência do sistema, ele vem sendo utilizado por várias fontes de emissão fixas ou móveis. Empresas de veículos pesados na Europa, plantas de termelétricas no Japão, plantas de rejeitos municipais e fornos de coque, são exemplos de fontes que já utilizam esse sistema.

O sistema SCR utilizando amônia foi patenteado nos Estados Unidos da América pela *Englehard Corporation*, no ano de 1957 (CHEREMISINOFF, 1993; COHN et al., 1961; ANDERSEN e KEITH, 1961). A partir disso, várias empresas começaram a utilizar esse tipo de sistema, com diferentes tipos de catalisador. Melhorias no sistema foram sendo formuladas no Japão e nos

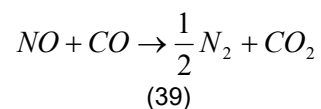
Estados Unidos e levaram ao desenvolvimento do catalisador com base no V_2O_5/TiO_2 , que demonstrou bons resultados em uma faixa de temperatura de média a alta (KNIGHT, 2008).

Desde então foi feita a adição de outros materiais que apresentaram alto valor de atividade catalítica, estabilidade térmica, entre outras características para o aperfeiçoamento da catálise.

Levando esses fatores em consideração, o alto custo de implementação do sistema e os gastos constantes com manutenção e reagente, o mais indicado é a implementação de medidas secundárias apenas após a otimização das medidas primárias, caso os limites desejados ainda não tenham sido atendidas.

3.5.3 Outras possibilidades de redução de NO_x

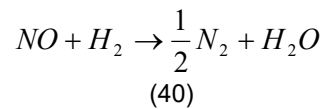
Ainda, estudos foram conduzidos no intuito averiguar-se a redução de NO_x inerente ao processo. Ono et al., mostrou em experimentos laboratoriais que a reação CO-NO, dada pela Equação 39, foi catalisada pela alimentação de farinha em um intervalo de temperatura de 700-1000°C.



Eles encontraram compostos de ferro, como sulfetos de ferro, na alimentação com mais catalisadores ativos em relação aos outros constituintes da mistura da alimentação.

Tsujimura et al., realizou experimentos em uma faixa de temperatura de 588-922°C, que mostraram que o CaO possuía uma relação direta na reação dada pela Equação 39, e que esta relação poderia ser comparada com atividades catalíticas do *char* formado *in situ*.

Tsujimura et al., também demonstrou uma atividade catalítica similar do CaO na redução do NO com hidrogênio, dada pela Equação 40.



Mesmo com a ocorrência de tal fenômeno a utilização de outras técnicas se mostra necessária, uma vez que há ainda poucas ferramentas para controle deste processo. TOKHEIN (1999) associa a redução de 40% na formação de NO_x à combinação de reações homogêneas (reações de requeima envolvendo radicais de hidrocarbonetos), redução heterogênea catalítica (redução de NO com CO catalisada por CaO) e redução heterogênea (redução de NO por carbono sólido).

Estes fatores devem ser levados em conta em estudos futuros de redução de emissões.

3.5.4 Comparativo de custos das técnicas de abatimento

A escolha da técnica de abatimento de emissões de NO_x depende essencialmente de sua eficácia, os custos operacionais envolvidos, os investimentos necessários a sua implementação, bem como os impactos sobre a produtividade do processo. Os custos operacionais são fortemente ligados à localização geográfica, logística, disponibilidade de reagentes. A eficiência e o impacto sobre a produtividade dependem do nível atual de emissões característicos de cada operação e de características intrínsecas de cada técnica, como a existência de zonas redutoras potenciais, janelas de temperatura adequadas a reações de redução e até as características mineralógicas dos insumos e matérias primas do processo de fabricação de clínquer.

Em decorrência destas especificidades, o estudo da técnica mais adequada deve ser conduzida baseado em um levantamento de dados detalhado de cada operação, e a decisão tomada caso a caso.

Em seguida, Quadro 2, baseado em experiências profissionais dos autores e nos resultados de estudos para cada técnica, se produziu um quadro semi-quantitativo da eficiência de cada técnica, seu custo operacional relativo (Opex) e a necessidade de investimento para a implementação de cada técnica (Capex).

Quadro 2- Comparativo de impacto na eficiência de redução, Opex, Capex e produtividade por cada técnica de abatimento.

Fonte: Autor.

Técnica de abatimento	Eficiência de redução (%)	Opex	Capex (baixo: < 0.25, 0.25 < médio < 1.0, alto > 1.0), em MMUSD	Produtividade
Resfriamento da chama	até 30%, limitado a queima primária	Baixo a médio	Baixo	Baixa a média piora
Queimador de Baixo NO _x	até 30%	Baixo	Médio	Baixa a média melhora
Estabilização de chama	até 30%, limitado a queima primária	Baixo	Médio	Baixa a média melhora
Aumento da eficiência térmica	até 50%	Baixo	Alto	Baixa a alta melhora
Controle eficiente do resfriamento	até 20%	Baixo	Alto	Baixa a alta melhora
Escolha de combustíveis	até 15%	Baixo a alto	Baixo a alto	Específico da matriz de combustível
Melhora na queimabilidade	até 20%	Baixo	Baixo a médio	Baixa a média melhora
Requeima	até 70%	Baixo	Baixo	Nula a baixa piora
Combustão estagiada	até 70%	Baixo	Baixo a alto	Baixa melhora
SCNR	até 40%	Alto	Baixo a médio	Baixa a média piora

SCR	até 80%	Baixo a médio	Alto	Nula a baixa piora
-----	---------	---------------	------	--------------------

Os valores expressos acima são somente orientativos.

3.6 SIMULAÇÃO CFD

A utilização de modelagem fluidodinâmica computacional começou a ser possível a partir do avanço tecnológico dos computadores e a associação destes com algoritmos numéricos mais precisos. Obteve destaque primeiramente nos setores automobilístico e de aviação, uma vez que proporcionava maior entendimento dos fluxos em contato com carcaças, possibilitando o desenvolvimento de veículos mais rápidos. O seu uso se estendeu à resolução de problemas industriais e implementação de novos projetos. Antes do advento das simulações fluidodinâmicas, as únicas ferramentas disponíveis eram o conhecimento teórico e os testes experimentais, porém ambos demandavam muito tempo e custo demasiadamente alto, uma vez que eram baseados na tentativa e erro. Sendo assim, a simulação fluidodinâmica se destacou como uma terceira aproximação, uma vez que complementa as duas primeiras: teoria e dados experimentais, conforme pode ser observado no esquema da Figura 28 (John, 1995).

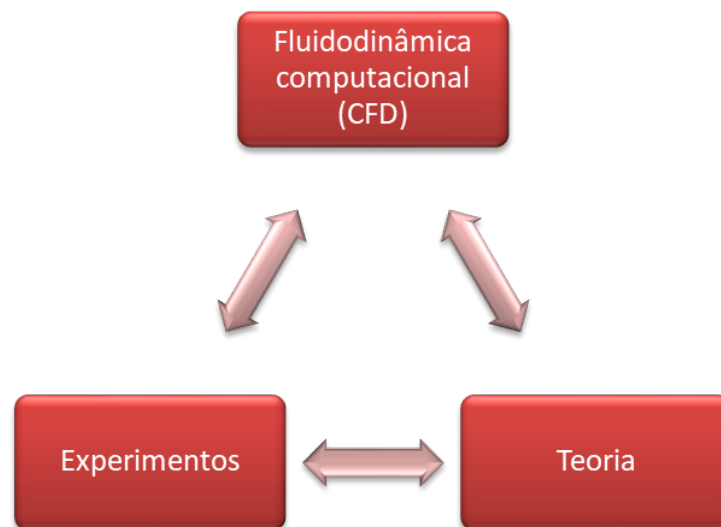


Figura 28: Três aproximações para implementação de mudanças e melhorias.

Fonte: JOHN, 1995 (editado pelo autor)

Diversas modelagens computacionais visando otimização de projetos na indústria cimenteira já foram feitas, com destaque para simulações em calcinadores (ILLIUTA et al., 2002; FERNANDES, 2016; LOWES, BRETZ, 2016). A modelagem computacional é um complemento à teoria e aos experimentos, sendo necessários os três para a verdadeira validação dos resultados. Este trabalho propõe abranger as três etapas de implementação de mudança: teoria, simulação e testes experimentais.

O comportamento do escoamento de fluidos em um sistema onde há grandes gradientes de pressão, temperatura, turbulência, reações de combustão e calcinação de farinha é de difícil descrição. Assim, torna-se necessária a resolução de balanços térmicos, de uma massa em um número elevado de pontos ao longo do forno de clínquer. Dado o enorme esforço para este equacionamento, a utilização de computadores de alta capacidade se faz essencial.

Com a modelagem, é possível estabelecer os melhores parâmetros, como tempo de residência e localização ótima para a injeção de ar terciário e de combustível. Para cada configuração de combustível, são esperados parâmetros diferentes, uma vez que muitas variáveis estão associadas ao processo de clínquerização. O coque, por exemplo, possui um teor muito mais baixo de voláteis, o que faz com que os parâmetros de queima de carvão não sejam aplicáveis.

A modelagem CFD apresenta-se como uma ferramenta muito útil, uma vez que demonstra toda a fluidodinâmica de matérias no processo analisado, ajudando assim a prever e proporcionar melhor entendimento dos processos que estão ocorrendo, tendo por base o perfil de escoamento dentro do equipamento. Além disso, como não demanda testes de campo, elimina a

necessidades de modificações realizadas na base de tentativa e erro, que onerariam fortemente o processo.

Basicamente, divide-se a área de estudo em um grande número de células ou volumes de controle, sendo esse sistema chamado de malha ou grade. Após isso, aplica-se e as equações de Navier-Stokes e demais equações parciais que se aplicam a esse sistema e resolve-las numericamente. A solução numérica do sistema é dada na forma de uma figura de escoamento correspondente ao nível de resolução da malha, que exigem um grande conhecimento do processo simulado e dos fundamentos da mecânica dos fluidos para ser interpretado (HAMIL, 1996).

3.6.1 Modelagem computacional em calcinadores

A modelagem MI-CFD (propriedade da Empresa CINAR Ltd) consiste em uma modelagem CFD em que são adicionadas as reações minerais envolvidas no processo. Na modelagem do calcinador, por exemplo, as reações de calcinação são importantes variáveis a ser modeladas. Assim, a modelagem computacional é uma das ferramentas mais promissoras no que concerne à identificação de problemas, principalmente aqueles associados à fluidodinâmica dentro do calcinador.

A melhor forma para implementação de um sistema de melhoria é através da combinação da análise do projeto do equipamento que se pretende estudar, avaliação do processo e modelagem MI-CFD. Associando isso a técnicas como requeima, combustão estagiada e até mesmo um sistema SNCR, pode-se obter ótimos resultados em relação às normas de diminuição de emissão de NO_x .

Dois fenômenos de extrema importância (além do escoamento usualmente modelado) no calcinador são a calcinação e a combustão. Então, utiliza-se uma abordagem Euleriana em que a fase gasosa é tratada como um meio contínuo e são aplicadas as equações de Navier-Stokes, enquanto quem

em uma abordagem Lagrangiana a fase dispersa é resolvida pelo acompanhamento de um grande número de partículas em um escoamento previamente calculado. As trajetórias das partículas são computadas individualmente em intervalos específicos durante os cálculos da fase gasosa. A fase dispersa pode trocar massa, quantidade de energia e movimento com a fase fluida (LOCKWOOD et al., 1980).

A aproximação Lagrangiana baseia-se na mobilidade de determinadas partículas no fluido dentro de fluxo, ou seja, as mudanças de concentração são descritas em relação ao movimento do fluido no fluxo. Já a abordagem Euleriana baseia-se na execução de um balanço material sobre uma região fixa no espaço, ou seja, o comportamento das espécies é descrito relativo a um sistema de coordenada fixo (SIQUEIRA, 2005). Assim, a utilização de uma abordagem Euleriana-Lagrangiana permite a simplificação e maior exatidão nos resultados, uma vez que permite tratar cada uma das fases de acordo com suas características de comportamento.

A abordagem Lagrangiana só é válida em condições de entrada e saída bem definidas, além de ser necessário que as partículas analisada sejam introduzidas no sistema em uma posição definida na fase contínua. Como as condições no calcinador de entrada, saída e da farinha são bem definidas, esse tipo de abordagem se aplica.

O fundamento desse tipo de modelagem para representar os aspectos físicos do escoamento, é baseado nas leis de conservação de massa, de energia e de quantidade de movimento.

3.7 PARÂMETROS PARA A AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DA QUEIMA

Vários são os parâmetros a serem monitorados para uma correta avaliação da qualidade da queima em um forno de clínquer. Para este trabalho, destacamos a volatilização de enxofre, análise da fluidodinâmica interna do calcinador (a presença de zonas redutoras, a estratificação de fluxos no

calcinador), e a observação da trajetória e desaparecimento das partículas de combustível injetadas no calcinador.

3.7.1 Presença de zonas redutoras e trajetória de combustível

Uma vez que o objeto de estudo deste trabalho é a avaliação da eficiência das técnicas de redução de NO_x , combustão estagiada e requeima, um dos principais pontos a serem avaliados é a presença de zonas redutoras. Estas zonas são necessárias para que o intermediário de reação HCN e NH_3 possam permanecer nesta forma não oxidada e se combinem com óxidos de nitrogênio. Porém, para que a combustão se dê de forma eficiente e completa ao longo do reator, é necessário que haja reação entre o combustível e o oxigênio. Uma das maneiras mais eficientes de assegurar que a combustão se dará de forma otimizada é pelo estudo da concentração de oxigênio concomitantemente com trajetória das partículas. Na Figura 29 observamos um exemplo deste levantamento de trajetórias.

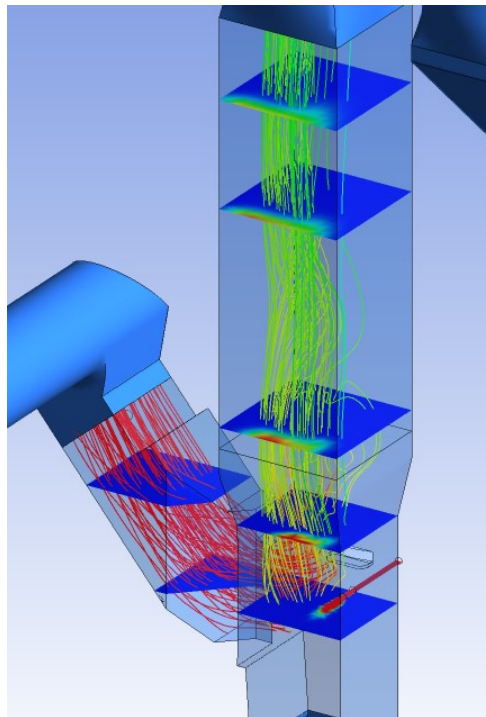


Figura 29- Simulação computacional da trajetória do combustível e concentração de oxigênio.

Fonte: FCT COMBUSTION

Nesta Figura é possível observar que mesmo em uma região com disponibilidade de oxigênio, este não entra em contato com as partículas de combustível, o que é benéfico para as reações em estado gasoso. Tal informação nos oferece uma possibilidade de otimização do sistema, seja na mudança dos pontos de injeção de combustível ou no ponto de injeção de gás rico em oxigênio proveniente do ar terciário.

3.7.2 Estratificação de fluxos

Quando consideramos o calcinador como o volume de controle em estudo, observamos duas entradas diferentes de gases: a entrada de gases pelo duto de ascensão do forno e a entrada pelo ar terciário. Os gases provenientes do forno se caracterizam por alta temperatura e baixo teor de oxigênio, já o ar terciário (ar atmosférico aquecido pela troca de calor com clínquer no resfriador) apresenta temperaturas mais baixas e alto teor de oxigênio. Quando os dois fluxos entram em contato dentro do calcinador, ambos não se misturam completamente devido à diferença de densidade e viscosidade.

Através das técnicas de simulação é possível observar a extensão dessa estratificação (deficiência na mistura dos fluxos) e tentar minimizá-la para que o contato ar/combustível seja o mais íntimo possível.

3.7.3 Presença de compostos voláteis

Os compostos orgânicos voláteis são os elementos que possuem a capacidade de se combinar com o NO e reduzi-los a N₂. Sendo assim, é imprescindível o estudo do teor destes elementos ao longo de todo calcinador. Combustíveis de alto teor de voláteis, como a moinha de carvão, inseridos em zonas redutoras podem maximizar a redução de NO_x.

3.7.4 Volatilização e ciclos de enxofre

Juntamente com a farinha e o combustível que entram no sistema do forno, há a entrada de elementos químicos como enxofre, cloro, potássio e sódio, que são denominados elementos circulantes. Estes elementos representam um grande problema na estabilidade do sistema, pois tendem vaporizar-se e recircular pelo ambiente do forno, propensos a formar colagens na torre de ciclones, pré calcinador e rampa de alimentação do forno. Isto gera redução da capacidade de produção, a necessidade de limpezas constantes e, em casos frequentes, o entupimento de ciclones.

Estes elementos são assim denominados devido ao fato de formarem um ciclo interno dentro do sistema do forno. Os elementos circulantes são evaporados dentro do forno, na zona de sinterização, e carreados pelos gases do forno para a torre de ciclones. Quando encontram temperaturas mais baixas na torre, estes elementos se condensam na farinha alimentada e parte se agrega às paredes, gerando colagens. A intensidade desses ciclos varia de acordo com a volatilidade dos elementos e com as condições operacionais, como concentração de oxigênio e temperatura (HOLDERBANK, 2003).

O enxofre entra no sistema através da farinha alimentada ou dos combustíveis, e sua concentração varia de planta para planta. Um importante parâmetro de monitoramento do fenômeno de circulação de elementos voláteis é o índice de volatilização. O índice de volatilização de SO_3 , φ , expressa a correlação entre o fluxo mássico de SO_3 recirculante no sistema do forno (amostrado na entrada da parte rotativa, C_{HC}), e o fluxo mássico de SO_3 que sai do sistema em conjunto com o clínquer (C_{cl}) (Figura 30). Quanto maior o valor de φ , maior a circulação de SO_3 .

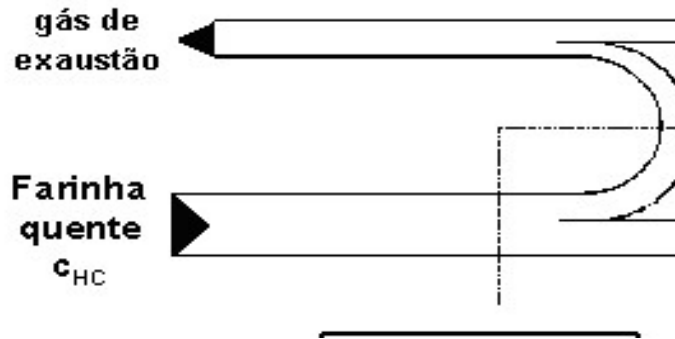


Figura 30- Índice de volatilização do SO₃, ϕ

De forma geral, quanto maior volatilização e circulação de enxofre, maior a probabilidade de sua condensação em partes mais frias do sistema, ocasionando entupimentos e interrupções de operação. A Figura 31 exprime a correlação entre ϕ e a temperatura, segundo o teor de oxigênio no forno.

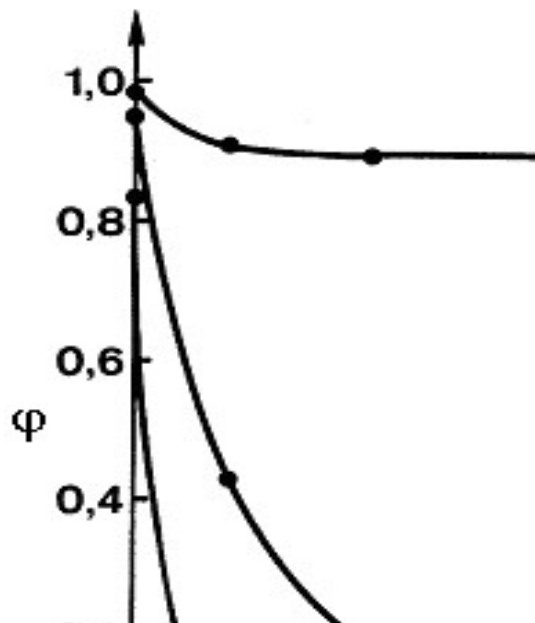


Figura 31- Variação índice de SO₃ em função da temperatura e concentração de oxigênio.

Fonte: HOLCIM, 1999.

De forma geral, como pode ser observado na Figura 31, condições redutoras associadas à elevadas temperaturas representam o pior cenário em relação à circulação de enxofre. Além disso, quando combustíveis sólidos são adicionados na entrada do forno, o ciclo interno de material e a distribuição de

energia no sistema do forno variam. TOKHEIN (1999) relatou um aumento no nível de SO₃ na farinha que alimenta o forno, redução na energia consumida no forno e aumento da concentração de cal livre no clínquer, com a utilização da técnica de combustão estagiada.

3.8. PARÂMETROS PARA A AVALIAÇÃO DAS EMISSÕES

3.8.1 Emissões na chaminé

Os dados de emissões no Brasil são medidos em uma base de 11% de O₂. Essa estipulação garante que as emissões medidas estão sendo comparadas com um parâmetro na mesma base de análise, uma vez que alterações no teor de oxigênio podem diluir o poluente e fazer com que as emissões recebidas pelo analisador estejam equivocadas. A base de conversão às condições referenciais de oxigênio está representada pela Equação 41 (CONAMA, 2011).

$$C_R = \left(\frac{21 - O_R}{21 - O_M} \right) \times C_M \quad (41)$$

Em que C_R é a concentração do poluente corrigida para a condição estabelecida pela norma, O_R é a porcentagem de oxigênio de referência estabelecida, conforme a resolução e estabelecida para cada fonte fixa de emissão, O_M é a porcentagem de oxigênio medida durante a amostragem e C_M é a concentração do poluente determinada na amostra.

Outra conversão muito utilizada industrialmente é em relação à unidade de medida das emissões. As Normas Deliberativas estipulam os limites de emissão pelas condições normais de temperatura e pressão (CNTP), em base seca e na condição referencial de oxigênio. Os resultados devem ser sempre expressos nessa unidade de trabalho (mg/Nm³ CNTP) e quando os dados

coletados na fábrica não estiverem nessa unidade de medida a conversão representada na Equação 42 deve ser utilizada. A Norma ambiental exige que o NO_x seja expresso como NO₂, porém, 90-95% das emissões em indústrias cimenteiras estão na forma de NO. Então, além de mudar a unidade de medida na qual o NO_x é medido, é preciso compensar a diferença entre os pesos moleculares e os volumes desses dois compostos, para isso é utilizado o fator de conversão de 2,05 (FERNANDES, 2016).

$$\left[\frac{mgNO_2}{Nm^3} \right] = 2,05 \times [ppmNO] \quad (42)$$

Em processos industriais que utilizam a análise contínua das emissões de gases poluentes há uma série de condições que devem ser atendidas. Elas estipulam que um monitoramento apenas é considerado contínuo se a fonte de emissão for controlada por no mínimo 67% do seu tempo de operação. Estabelece também que a média diária apenas é considerada válida se os valores medidos estiverem dentro do estipulado por 75% do tempo de operação e que os valores medidos em situações transitórias, como uma parada de forno, podem ser descartados portanto que esses valores não excedam 2% do tempo de análise total do dia. Caso haja a ocorrência de um processo especial e esse limite seja excedido, poderão ser aceitos valores acima desse limite desde que acordado com o órgão licenciador. E ainda, que o limite de emissão é considerado válido desde que em um monitoramento contínuo 90% das médias diárias atender 100% do limite e com o restante das médias atendendo 130% do limite (CONAMA, 2006).

É importante salientar que em situações em que duas ou mais Normas e/ou regulamentações tratam de um mesmo poluente e estabelecem limites de emissão diferentes, deve-se atender à especificação mais restritiva.

3.8.2 Emissões em cada fonte

Quando consideramos o sistema de clínquerização como o nosso volume de controle, conseguimos observar nitidamente as duas fontes geradoras de NO_x : queimador primário e queimador secundário. Com a aplicação das técnicas em estudo neste trabalho, preconiza-se a redução na geração de NO_x no calcinador, mas também a conversão do NO_x do forno a N_2 . Através de uma regressão linear dos dados de NO_x na chaminé e NO_x na caixa de fumaça podemos avaliar o impacto da geração de NO_x no calcinador e também comparar com base em dados históricos do processo em qual aspecto foi mais impactante a aplicação destas técnicas: diminuição na geração ou redução do NO_x já gerado.

4. METODOLOGIA

Neste trabalho, foram estudadas alternativas para a redução de emissões de NO_x de um forno de clínquer, através da técnica de combustão estagiada e requeima. Para isto foram necessárias mudanças e adaptações operacionais no processo.

O trabalho foi conduzido em cinco etapas:

- Diagnóstico da situação inicial do sistema de queima (item 4.1)
- Definição das principais parâmetros de análise do sistema (item 4.2)
- Realização de simulações utilizando Fluidodinâmica Computacional, em parceria com a Empresa Cinar Ltd (Souza, 2017), empresa sediada no Brasil, que, em conjunto com a Empresa e o autor, construíram cenários com distintos pontos de injeção de combustíveis secundários pulverizados na zona de entrada do forno e calcinador, e determinaram o melhor ponto teórico para a injeção destes combustíveis (item 4.3)
- Alteração física dos pontos de injeção de combustíveis pulverizados, segundo direcionamento obtido das simulações MI-CFD (item 4.4)
- Testes industriais variando, por meio de manobras operacionais, os pontos de injeção de combustível secundário pulverizado, avaliando a efetividade da redução das emissões de NO_x, bem como seu impacto na operação do forno e volatilização de elementos circulantes no forno e torre (item 4.5)

4.1 SITUAÇÃO INICIAL

4.1.1 Emissões históricas de NO_x

O objetivo da aplicação das técnicas primárias, requeima e combustão estagiada, é reduzir as emissões de NO_x para cumprir com a Deliberação Normativa nº 154 de 2010, na qual o limite de emissão é de 450 mg/Nm³ a 11% O₂. Sendo assim, a primeira análise a ser executada é aquela que indica quais os níveis de emissão da chaminé do processo em estudo.

Esta análise é feita a partir de um gráfico contendo os dados históricos de emissão na chaminé principal do sistema de clinquerização, entre os meses de julho de 2014 e maio de 2017. Assim, é possível ter uma visão do panorama geral das emissões, além da porcentagem de redução de NO_x necessária para que o processo atenda à legislação em vigor.

Esta análise inicial é essencial na tomada de decisão de qual técnica de redução deverá ser utilizada, visto que, cada uma das técnicas citadas na Referência Bibliográfica possui uma taxa teórica de redução nos níveis de emissão.

4.1.2 Determinação da etapa contribuinte para as emissões

O sistema de forno analisado possui duas zonas de injeção de combustíveis: o queimador principal, cuja emissão de NO_x é monitorada por um analisador de gases situado na entrada do forno, e o conjunto de tubos de injeção de combustíveis pulverizados, situados no corpo do calcinador, cuja emissão é monitorada pelo analisador de gases da chaminé do forno. Porém, é evidente que a análise da chaminé do forno combina as emissões de ambas as fontes de energia.

Para determinação da contribuição de cada fonte, realiza-se uma regressão linear de dados entre os dois analisadores de gases, obtendo-se uma equação do tipo $Y = a X + b$. A regressão linear dos dados de NO_x da chaminé versus o NO_x na entrada do forno permite analisar a geração de NO_x no calcinador e a eficiência de redução do NO_x gerado no forno via *reburning* (ou requeima).

$$NO_{x, \text{chaminé}} = a \times NO_{x, \text{forno}} + b$$

(43)

A inclinação **a** da reta está relacionada à eficiência de *reburning*, sendo o valor unitário uma eficiência de 100%. Nesse caso, todo o NO_x gerado no forno seria reduzido a N₂ e a emissão da chaminé seria exclusivamente oriunda do NO_x gerado no calcinador.

Define-se este fator como a relação entre a concentração dos gases medido na entrada do forno e a concentração teórica destes gases na chaminé, sem a contribuição da etapa de precalcinação, após as diluições com CO₂ liberado pela decomposição do calcário, da liberação de água das matérias primas e a adição de ar atmosférico sugado para dentro do sistema nas etapas posteriores do circuito de gases até a chaminé.

A inclinação deve ser comparada com o fator de diluição. Uma inclinação igual ao fator de diluição significaria 0% de requeima e a emissão na chaminé corresponderia ao somatório de NO_x gerado no forno e no calcinador.

O termo independente **b** na equação corresponde a geração de NO_x exclusivamente no calcinador.

4.1.3 Definição do volume de controle

A simulação foi feita com base em um sistema de forno rotativo de clínquer tipo ILC de 5 estágios e resfriador de grelhas, de capacidade de produção de 3500 t/d de clínquer, 120 MW de potência térmica dividida entre queimadores primário e secundários, comissionado em 2016.

O calcinador utilizado é do tipo em linha com o forno (*In Line Calciner*, ILC), com 6 segundos de tempo de residência e acoplado a uma torre de ciclones de cinco estágios.

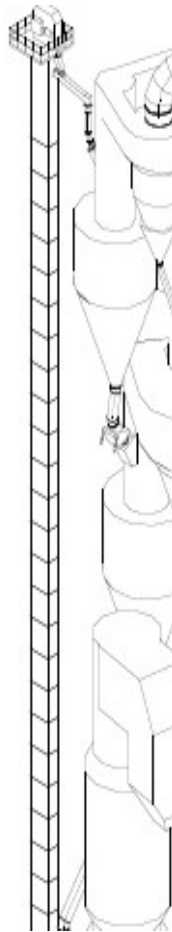


Figura 32- Sistema ILC em estudo.
Fonte: FÁBRICA DE CIMENTO, 2018.

Os dados de processo que alimentam as simulações matemáticas do tipo CFD bem como as geometrias dos equipamentos envolvidos foram fornecidos pela Empresa. Considerou-se o calcinador como volume de controle, sendo este delimitado pela área entre a saída de gases do calcinador e a entrada do forno (subida dos gases para o calcinador), incluindo a entrada de ar terciário, e as entradas de combustíveis sólidos e farinha para o calcinador.

As condições de contorno podem ser de entrada, de saída ou de parede. No calcinador estudado, as condições de entrada são observadas na entrada de gases do forno, entradas de farinha, entradas de combustível e entradas de

ar. Nas entradas, são definidas a composição da corrente, a vazão mássica e a temperatura.

Na saída, é definida uma pressão de referência. Assume-se que o escoamento já está bem desenvolvido e, por isso, pode-se considerar que o gradiente das variáveis entre o último ponto nodal e a superfície de saída é zero.

Nas paredes, considera-se a condição de não deslizamento e fluxo de calor igual à zero. A consideração de paredes adiabáticas é razoável no calcinador, uma vez que as temperaturas atingidas são bem inferiores às temperaturas observadas no forno, por exemplo. Sendo assim, o revestimento refratário do calcinador é capaz de evitar uma perda significativa de calor.

4.1.4 Definição das condições do processo

O processo de fabricação de clínquer possui uma quantidade significativa de variáveis que afetam o processo, sejam químicas, de fluxo, temperatura, pressão, tempo de residência, conformação de chama, granulometria das correntes de entrada, estabilidade dos bombeamentos, entre outras. Todas estas variáveis tornam o processo de obtenção de um *baseline* representativo uma tarefa árdua.

Durante esta etapa de definição, tomou-se especial cuidado em levantar dados que representassem a situação média de operação do forno. Os dados levantados foram comparados com as médias históricas e validados com a experiência da operação da fábrica. Além disso, após a obtenção dos resultados do caso base em CFD, estes resultados foram comparados com as premissas de entrada, para validação e calibração do modelo.

Para todos os cenários em estudo foram mantidos o consumo térmico do forno e a divisão de potencia térmica entre queimador principal e secundário, em 54,7% e 45,3%, respectivamente.

O calcinador em estudo permite dividir o fluxo de farinha oriunda do 4º estágio C4 entre duas correntes, uma entrando no ponto de entrada do ar terciário para o calcinador, e outra em um ponto acima, no corpo do calcinador. Historicamente, a Empresa adota a divisão de 70% para o ar terciário e o restante para o corpo do calcinador. A Figura 33 mostra estes pontos de entrada da farinha.

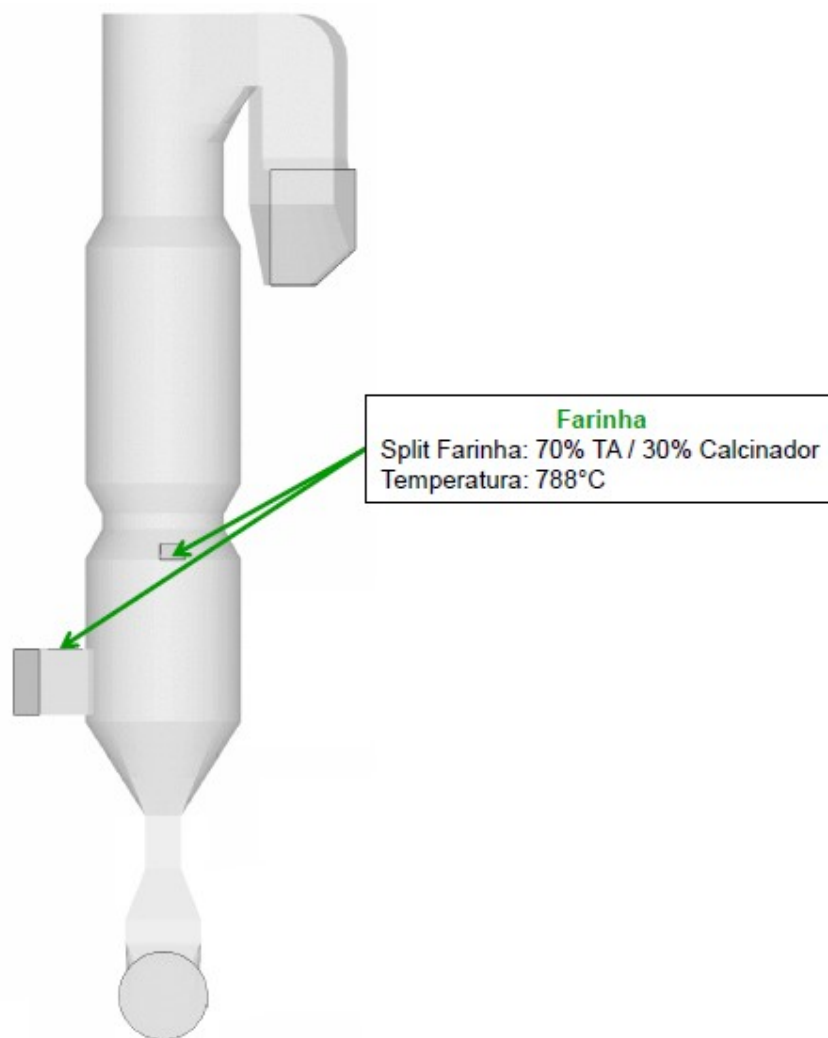


Figura 33- Pontos de entrada de farinha no pré calcinador. (SOUZA, 2017)

A temperatura de ar terciário considerada é de 987°C, com as vazões de farinha em cada entrada calculadas considerando uma perda ao fogo no C4 de 31,69% e no ciclone do quinto estágio C5 de 6,38%.

A farinha de descarga do ciclone no quinto estágio não é considerada como corrente presente nas simulações, admitindo que esta é encaminhada diretamente para o forno, sem retorno ao calcinador. Tal premissa é considerada tendo como base o fato de que, rebaixando os queimadores para próximo da caixa de fumaça, aumenta-se a temperatura nessa região. Este cenário seria atenuado em partes pelo retorno, uma vez que o material que estaria retornando absorveria calor. Então, desconsiderando o retorno, assume-se o pior cenário, em que a temperatura da região atingiria um máximo, sem que houvesse absorção. Por isso, diz-se que o domínio computacional, ou volume de controle, está compreendido da entrada dos gases do forno até o duto de gases para a entrada do ciclone inferior (C5).

Foram coletados dados sobre os combustíveis e resíduos utilizados, da farinha alimentada na torre de ciclones e no ciclone do último estágio, dos gases da saída do calcinador, do clínquer, da entrada do forno e do ar primário e secundário. Os gases e suas temperaturas foram coletados na saída do calcinador e na entrada do forno.

Para o processo em análise, utilizou-se um mix representativo de moinha de carvão e coque moído. A composição e a granulometria dos combustíveis são levadas em consideração para a avaliação de uma possível influência desses parâmetros na emissão de NO_x.

No Quadro 3 encontra-se a composição típica dos combustíveis utilizados e na Figura 34 mostra-se a distribuição granulométrica típica das partículas do combustível. Estes resultados são representativos da média dos combustíveis utilizados na fabricação.

Quadro 3: Composição do combustível utilizado quando os dados para a simulação foram coletados.

Composição (%)	C	H	S	O	N	H ₂ O	Cinzas	PCI (kcal/kg)
Mix (Coque + Moinha)	80,20	3,30	0,71	0,00	1,49	1,30	13,00	6596

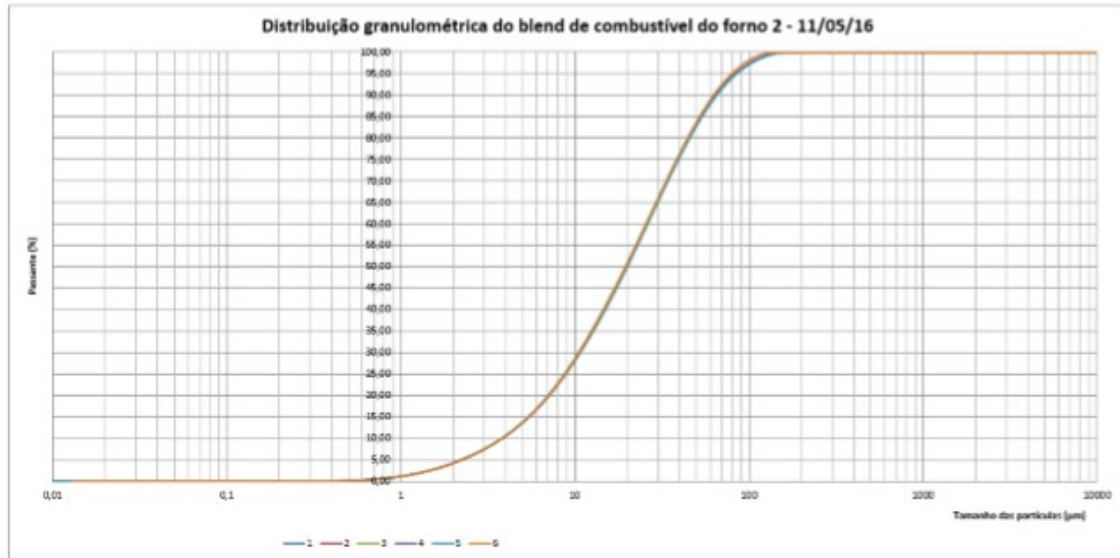


Figura 34. Distribuição granulométrica das partículas do combustível utilizado.

No Quadro 4, encontra-se a distribuição granulométrica da farinha de descarga do C4, no dia 11 de maio de 2016.

Quadro 4: Distribuição granulométrica da farinha de descarga do C4 quando os dados para a simulação foram coletados.

D (µm)	0	0,1	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8
P (%)	0,0	0,1	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,7	0,9	1,2
D (µm)	0,9	1,0	1,1	1,2	1,3	1,4	1,6	1,8	2,0	2,2
P (%)	1,5	1,8	2,1	2,4	2,7	3,0	3,4	3,8	4,2	4,5
D (µm)	2,4	2,6	2,8	3,0	3,2	3,4	3,6	3,8	4,0	4,3

P (%)	4,8	5,1	5,4	5,7	6,1	6,4	6,8	7,2	7,6	8,3
D (µm)	4,6	5,0	5,3	5,6	6,0	6,5	7,0	7,5	8,0	8,5
P (%)	8,9	9,9	10,6	11,3	12,8	13,5	14,8	16,1	17,4	18,7
D (µm)	9,0	10,0	11,0	12,0	13,0	14,0	15,0	16,0	17,0	18,0
P (%)	20,1	22,9	25,7	28,4	31,0	33,5	35,9	38,3	40,5	42,7
D (µm)	19,0	20,0	21,0	22,0	23,0	25,0	28,0	30,0	32,0	34,0
P (%)	44,7	46,7	48,7	50,6	52,5	56,2	61,4	64,4	67,0	69,4
D (µm)	36,0	38,0	40,0	43,0	45,0	50,0	53,0	56,0	60,0	63,
P (%)	71,5	73,4	75,1	77,5	79,0	82,7	84,8	86,7	89,1	90,7
D (µm)	66,0	71,0	75,0	80,0	85,0	90,0	95,0	100,0	112,0	125,0
P (%)	92,2	94,3	95,7	97,1	98,2	98,9	99,4	99,7	100,0	100,0
D (µm)	130,0	140,0	150,0	160,0	170,0	180,0	190,0	200,0	212,0	224,0
P (%)	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Não houve nenhuma simulação de alteração na granulometria do combustível, sendo essa igual à mostrada na metodologia para todos os casos. A análise granulométrica feita na Empresa tem sua importância baseada na influência desse parâmetro em outros, como combustão. A influência direta desse parâmetro, porém, não é conhecida e não apresenta uma relação linear com as emissões, então não há como inferir se combustíveis de maior ou menor granulometria irão afetar positivamente ou negativamente nas emissões. Como o processo de moagem de combustíveis é um processo a parte, achou-se por bem não propor alterações nesse parâmetro e ter foco maior nas técnicas primárias de redução.

4.1.5 Definição dos parâmetros de análise

Durante os testes e modificações, os principais parâmetros a serem analisados são os resultados de emissão coletados no painel de controle do forno. Estes dados são fornecidos por um analisador online baseado na técnica de FID, situado na chaminé principal do sistema de forno.

De forma a manter o ambiente do experimento razoavelmente controlado, durante o período de tomada de dados buscou-se manter inalteradas as condições operacionais do forno: qualidade físico-química da alimentação de farinha e combustíveis, split térmico, produtividade, vazão de gases de exaustão, set points de controle de oxigênio na saída dos gases, de grau de calcinação e demais variáveis relevantes para o processo de combustão.

4.1.6 Redução de NO_x

A taxa de redução de NO_x também será avaliada. Esta taxa pode ser calculada pela Equação 44, e nos indica, quantitativamente, se houve melhora na redução de NO_x com a mudança na posição dos bicos de injeção de combustível.

$$Tr = 1 - \frac{NO_{x,obtido}}{NO_{x,BC}} \quad (44)$$

Em que $NO_{x,obtido}$ refere-se à média dos dados de NO_x nos trinta minutos de cada uma das análises, e $NO_{x,BC}$ é dado pelos valores de emissão de NO_x antes das mudanças serem implementadas.

4.1.7 Volatilização de enxofre

Analisa-se o índice de volatilização de enxofre, calculado pela Equação 45.

$$\varphi = 1 - \frac{C_{CL}}{C_{FQ}} \quad (45)$$

Em que C_{CL} corresponde ao fluxo mássico de SO_3 que sai do sistema juntamente com o clínquer e C_{FQ} corresponde ao fluxo mássico de SO_3 recirculante no sistema do forno. Conforme foi apresentado no item 3.8.4 da Revisão Bibliográfica, técnicas de redução de NO_x tendem a aumentar o índice de volatilização de enxofre. Utiliza-se então esta análise para estudar um possível aumento em incrustações na torre de ciclones, pré calcinador e rampa de entrada no forno, principais pontos de acúmulo de compostos de enxofre após solidificação. Conforme comentado no mesmo item, o aumento na volatilização de enxofre pode ser um empecilho na utilização de técnicas de redução de NO_x , e mesmo que não o seja, é preciso avaliar um possível aumento neste índice para que seja possível adotar técnicas de controle para este fenômeno.

4.1.8 Geração de NO_x em cada etapa

Devido ao vasto volume de dados disponíveis, é possível analisar a influência do calcinador na geração total de NO_x e a eficiência de requeima do sistema. Esta análise pode ser feita através de uma regressão linear com os dados de NO_x da entrada do forno e o NO_x emitido pela chaminé. Através do coeficiente angular dado pela reta construída com os dados é possível obter a eficiência de requeima do sistema, e o termo independente nos fornece a geração de NO_x no calcinador.

4.1.9 Análise dos resultados das simulações

A avaliação dos resultados é realizada através da análise da fluidodinâmica interna, eficiência de mistura e estratificação na saída do calcinador, perfis de concentração de oxigênio e temperatura, trajetória do combustível e de farinha, perfil de concentração de voláteis, e formação ou redução de NO_x.

A *análise de fluidodinâmica interna* do calcinador explora o campo de velocidades na forma de contornos e vetores. A escala de cores se relaciona com o valor da velocidade total. Os contornos permitem visualizar as áreas de maiores velocidades (em vermelho ou amarelo) e menores velocidades (azul escuro), enquanto os vetores fornecem informações sobre os padrões e direções dos fluxos principais.

A *eficiência de mistura* entre os gases do forno e o ar terciário pode ser avaliada por uma escala de cores. A mudança nas cores demonstra quão eficiente é o processo de mistura.

De forma semelhante, os gráficos de *perfil de concentração de oxigênio* dão uma medida desta mistura, já que o ar terciário antes de encontrar com o fluxo ascendente de gás do forno possui concentração de oxigênio de 21%. Uma maior variação nas concentrações de oxigênio denota uma maior estratificação de fluxos.

A *trajetória do combustível* é analisada de forma a verificar a evolução da combustão. Por se tratar de combustível sólido, a combustão é dividida em duas etapas principais: a liberação e queima dos voláteis e a queima do *char*, que é a parte não volátil do combustível.

A *trajetória da farinha* e o *perfil de temperatura* são analisados em conjunto, de forma a verificar possíveis pontos de superaquecimento, que podem levar a danos ao revestimento refratário. Além disso, zonas de temperaturas mais elevadas significam que a farinha não as atingiu e, assim, o

calor gerado na combustão não é absorvido na calcinação, levando a perdas de produção.

4.3 SIMULAÇÃO MI-CFD

As simulações CFD foram realizadas utilizando-se o software desenvolvido pela empresa inglesa Cinar Ltd., sediada em Londres, Inglaterra, com sucursal em Belo Horizonte/MG.

Neste trabalho, a análise CFD envolveu as seguintes etapas:

- Definição da geometria: A determinação dos limites de controle para as simulações é determinante para o sucesso do estudo, buscando como regiões limite aquelas onde o escoamento do fluido já esteja suficientemente bem desenvolvido
- Geração da malha computacional: A partir da geometria do conjunto, determinar a malha para os cálculos da simulação, refinando-a nos pontos de maiores gradientes das principais grandezas físicas: velocidade, temperatura, teor de oxigênio.
- Definição de casos: Especificação dos modelos, espécies químicas, constantes físicas e condições de contorno para o problema a ser resolvido
- Computação, ou processo iterativo para solução das equações discretizadas utilizando a técnica de volumes finitos
- Pós processamento, mostrando graficamente os resultados obtidos nas simulações.

4.3.1 Definição do domínio computacional

Nas Figuras 35 e 36, encontram-se a representação do domínio computacional utilizado nas simulações para o calcinador, bem como suas medidas internas.

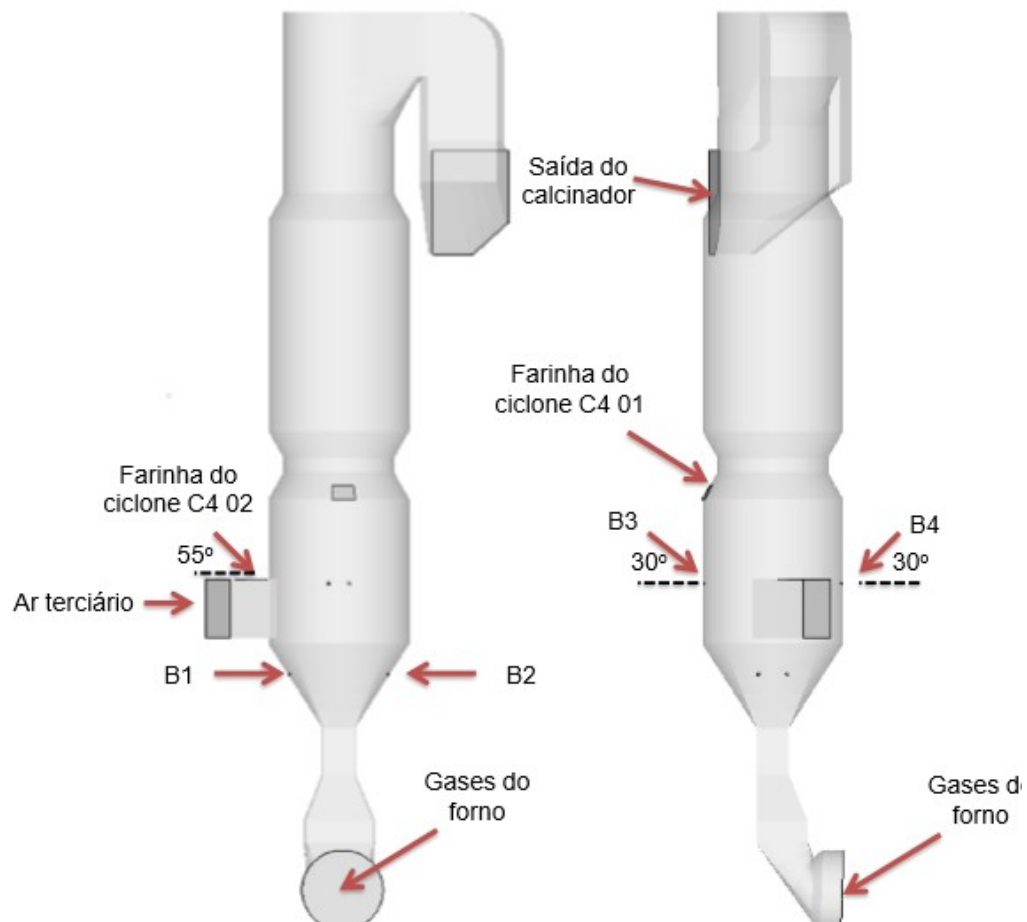


Figura 35- Calcinador utilizado no Caso Base. Fonte: SOUZA, 2017

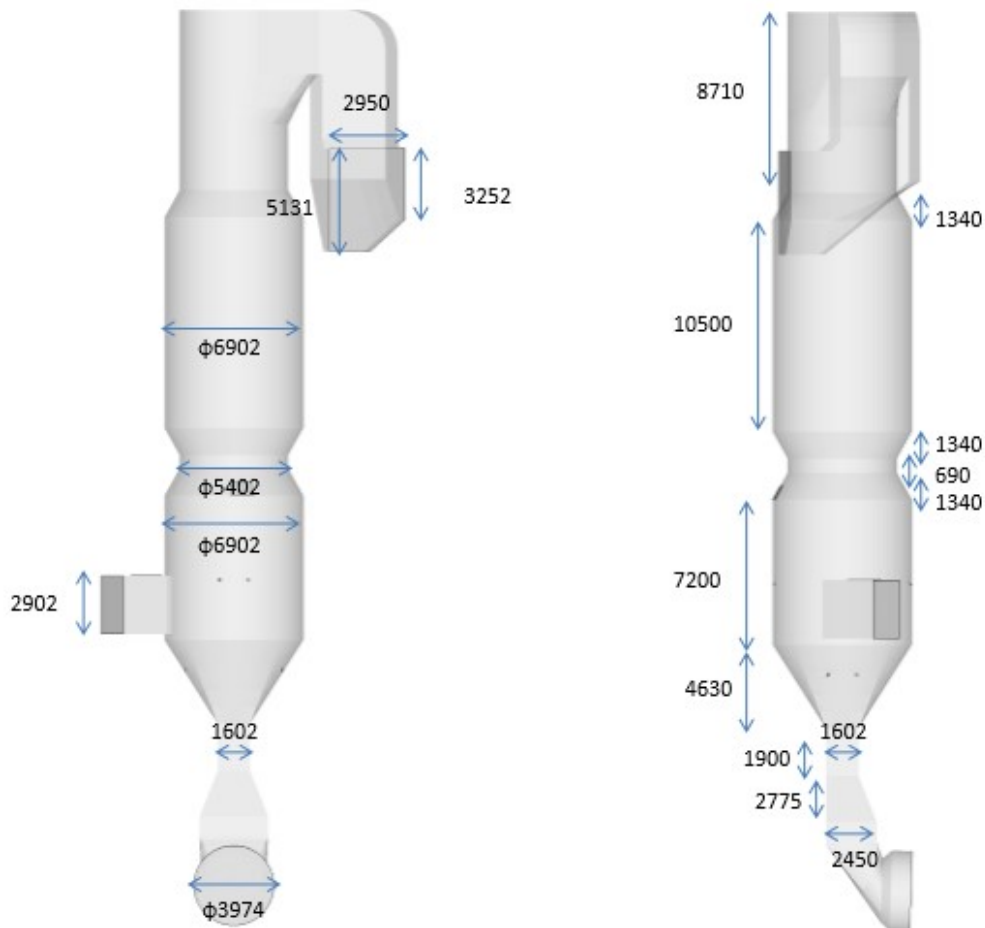


Figura 36- Dimensões internas do calcinador utilizado no Caso Base. Fonte: SOUZA, 2017

4.3.2 Geração da malha computacional

Malhas computacionais são cruciais em termos de precisão de resultados, tempo de processamento e na convergência. Malhas mais refinadas permitem a observação de fenômenos como turbulência ou regiões de grandes variação de parâmetros como temperatura, velocidade, etc, com maior precisão e clareza. Assim, a utilização da malha computacional, principalmente as mais refinadas, nos fornece um ganho em relação ao entendimento do que está ocorrendo ao longo de todo o equipamento.

Esse nível de refinamento em malhas, principalmente quando tratamos de equipamentos industriais, demandam uma capacidade computacional muito grande. Observa-se, então, uma limitação no uso desse refinamento gerado

pelos longos tempos de processamento ou até mesmo, incapacidade de processamento em alguns casos. Com isso, opta-se por construir malhas mais grosseiras e refiná-las nas regiões em que ocorrem os fenômenos mais importantes e em que se esperam os maiores gradientes de temperatura e pressão.

As malhas computacionais utilizadas foram geradas no software MI-CFD e são do tipo estruturada não-ortogonal com elementos hexaédricos. Diferentemente dos softwares comerciais mais comuns para geração de malha, no MI-CFD, a malha não é gerada a partir de um volume 3D. O domínio é construído paulatinamente, já de forma discretizada. Dessa maneira, o usuário tem autonomia sobre cada célula gerada. Em um equipamento onde há reações, esta autonomia é determinante uma vez que torna possível a observação do comportamento das partículas ao longo de todo calcinador, e está diretamente associado à análise lagrangiana utilizada.

As malhas possibilitam a utilização das análises euleriana-lagrangiana, que conforme explicado no tópico 3.7.1 é o modelo mais adequado para o sistema em estudo. Nas equações da fase gasosa é feita uma análise euleriana, enquanto nas fases da partícula, é feita uma análise lagrangiana, com modelos fenomenológicos para descrever a desvolatilização do combustível pulverizado e combustão do *char*.

Um exemplo da possibilidade de observação da trajetória da partícula na modelagem é mostrado na Figura 37, em que a partícula de combustível é observada após sua injeção no processo, e o avanço da sua combustão é indicado pelos valores absolutos de 0 e 1, sendo 0 a combustão ainda não iniciada e 1, a combustão completa.

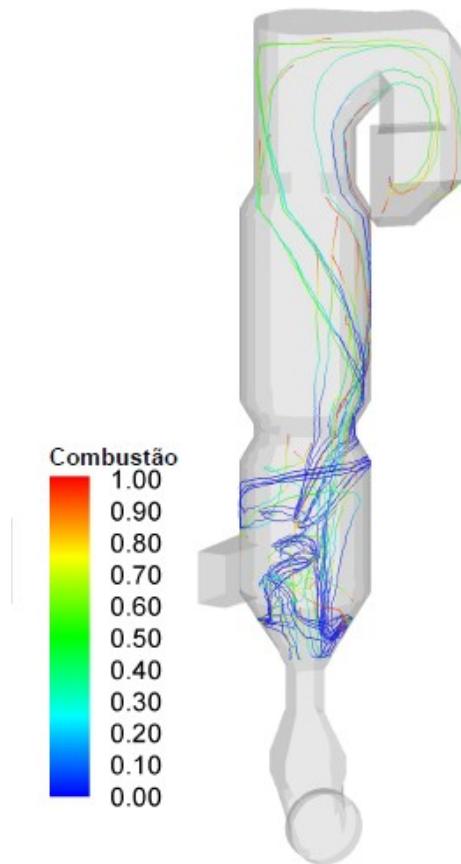


Figura 37- Trajetória da partícula no calcinador e avanço da combustão. Fonte: SOUZA, 2017

Como a modelagem foi feita no intuito de reduzir o NO_x , regiões com impacto significativo em suas reações de formação e redução, regiões próximas aos queimadores, caixa de fumaça e regiões nas quais acontecem a liberação dos voláteis obtiveram um foco maior, com a construção de malhas mais refinadas.

Os principais dados operacionais levantados na Empresa para a modelagem são propriedade intelectual da Empresa, e não serão explicitados no trabalho.

4.3.3 Definição de casos

A primeira etapa da simulação é a elaboração do denominado Caso Base. As simulações do Caso Base são denominadas nesse trabalho de BC (*Base Case*, em inglês). Tal simulação consiste na elaboração de um sistema utilizando os dados de operação e a geometria do calcinador instalado na fábrica e em operação no momento do início dos trabalhos de otimização.

A determinação desta condição é fundamental por três razões:

- Permite a verificação e calibração do modelo CFD, uma vez que permite verificar se os dados de saída da simulação replicam os resultados operacionais observados na prática industrial. Com isso, é feita uma comprovação de que a modelagem matemática utilizada se aplica ao sistema em questão. Após essa verificação, mudanças podem ser feitas e analisadas de acordo com o problema avaliado.

- Com os dados obtidos de fábrica podemos obter a influência de cada um dos parâmetros relacionados à geometria do calcinador e ao processo utilizado. Compreende-se a fluidodinâmica dentro do calcinador, os mecanismos de combustão, calcinação e formação/redução de NO_x encontradas na unidade fabril em questão. Assim, entendendo o fenômeno físico-químico neste cenário, é possível propor mudanças na geometria, fluxo, temperatura e/ou outras propriedades do sistema, direcionadas ao objetivo de redução de NO_x através da modelagem destas mudanças.

- Pode ser utilizada como ponto de referência e comparação dos resultados das modificações propostas em relação aos fornecidos pelo BC.

Para avaliar os efeitos das mudanças propostas e isolar os efeitos das variáveis no calcinador em comparação com a situação atual (Caso Base), são realizados os seguintes passos em cada simulação, indicados na Figura 4.7.

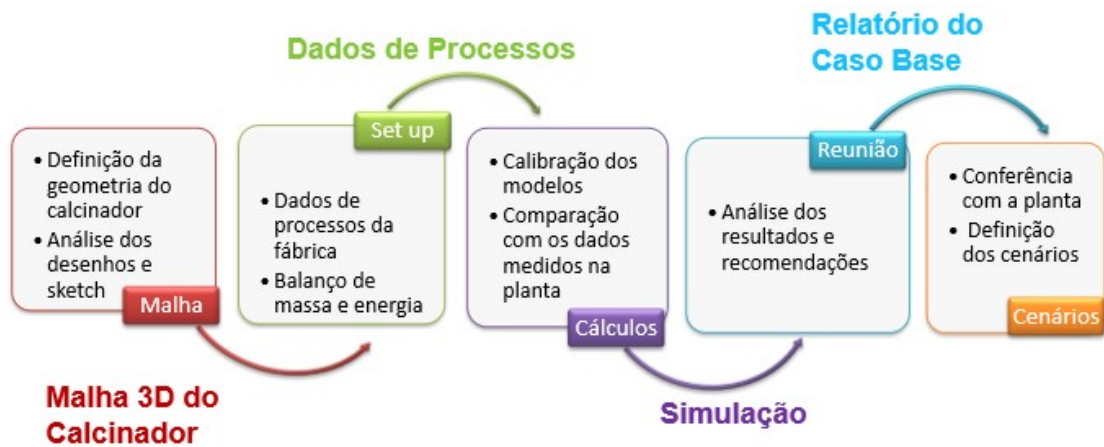


Figura 38- Modelo esquemático dos passos para a definição dos cenários.

A avaliação dos resultados é realizada através da análise da fluidodinâmica interna, eficiência de mistura e estratificação na saída do calcinador, perfil de concentração de oxigênio e temperatura, trajetórias do combustível e de farinha, perfil de concentração de voláteis e formação/redução de NO_x .

A modelagem do BC foi feita utilizando a geometria original do calcinador e as condições de operação de maio de 2016. Esta simulação foi feita no intuito de se identificar as causas das emissões de NO_x e possíveis modificações para sua redução, assim como a validação da modelagem empregada.

4.3.4 Computação

O software, denominado MI-CFD (*Mineral Interactive Computacional Fluid Dynamics*, ou Fluidodinâmica Computacional acoplado Interação com Minerais), é de propriedade da Cinar e permite a previsão de interação entre as reações de combustão dos combustíveis, e o acoplamento das reações minerais de calcinação, decomposição de argiláceos, formação de sais como sulfitos e sulfatos de cálcio, potássio e sódio, por exemplo, ao escoamento do fluido no meio reacional (CINAR LTD, 2019). Outros softwares, em geral, se limitam a simular o comportamento dos fluidos.

Os resultados das simulações são plotados no software Tecplot (TECPLOT, 2019).

4.3.5 Pós processamento

Pretende-se avaliar as mudanças nas emissões em três cenários diferentes, comparando-as com as emissões iniciais do Caso Base do calcinador em estudo.

Considerou-se a entrada de ar terciário com volume de ar de combustão base de 0,40 Nm³/kg de clínquer e os gases do forno a 1100°C, 8,68% vol. base seca e 1000 ppm de NO_x. A vazão dos gases do forno foi calculada por balanços de massa para as concentrações de oxigênio e para a referência de 0,40 Nm³/kg de clínquer. Este valor pouco usual de vazão de ar terciário concorda com as medições de oxigênio na entrada do forno.

Após a análise e compreensão da fluidodinâmica e dos mecanismos envolvidos na formação de NO_x. As três mudanças foram propostas e modeladas. Neste trabalho, as simulações em que houve mudanças são denominadas de WI (*what if*, em inglês).

Na Figura 39, encontram-se esquematizados os cenários WI's para o estudo. Estes cenários constituem-se de alterações no BC, conforme pode ser observado.

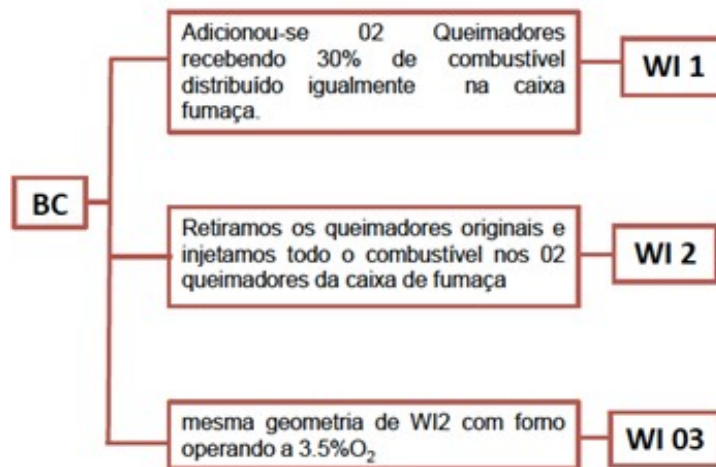


Figura 39- Resumo esquemático dos cenários simulados. Fonte: SOUZA, 2017

A seguir, detalha-se cada cenário adotado nas simulações.

4.3.5.1 Caso WI 1

A primeira mudança proposta foi a implementação de dois queimadores adicionais no calcinador, recebendo 30% do combustível injetado. Esta fração do combustível é igualmente distribuída para os dois queimadores, posicionados nas paredes laterais da caixa fumaça. Tal modificação foi feita visando o melhoramento nas condições de queima e consequente redução da emissão de NO_x .

A geometria da proposta para a primeira mudança é demonstrada pela Figura 40.

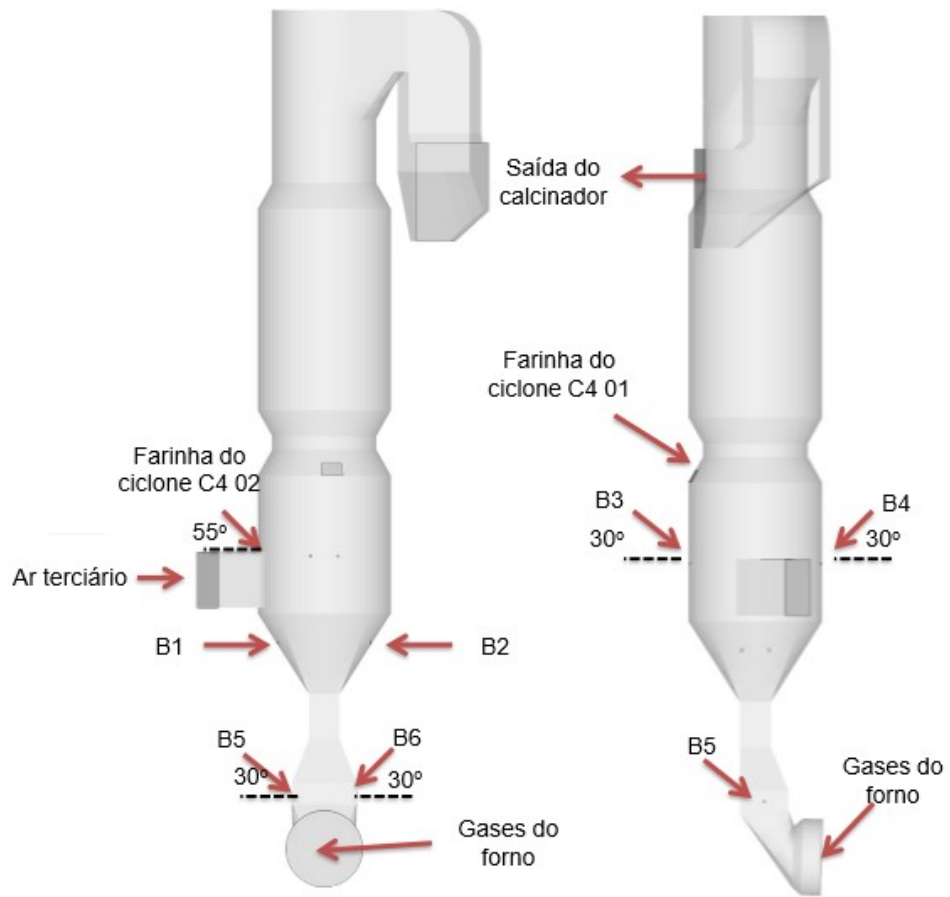


Figura 40- Geometria do caso WI1. Fonte: SOUZA, 2017

A distribuição de combustível secundário é conforme a Tabela 3.

Tabela 3- Distribuição de combustível nos queimadores para o caso WI1.

Queimador	% Combustível
B1	17,5
B2	17,5
B3	17,5
B4	17,5
B5	15
B6	15

As demais variáveis do processo são mantidas as mesmas do Caso Base.

4.3.5.2 Caso WI 2

A segunda modificação proposta foi a retirada dos queimadores originais e injeção de todo o combustível distribuído igualmente em dois queimadores situados na caixa de fumaça. Tal mudança foi feita com o objetivo de compensar o efeito do alto teor de O_2 na caixa de fumaça e aumentar a requeima, promovendo a redução de NO_x .

A geometria do caso WI 2 é representada pela Figura 41.

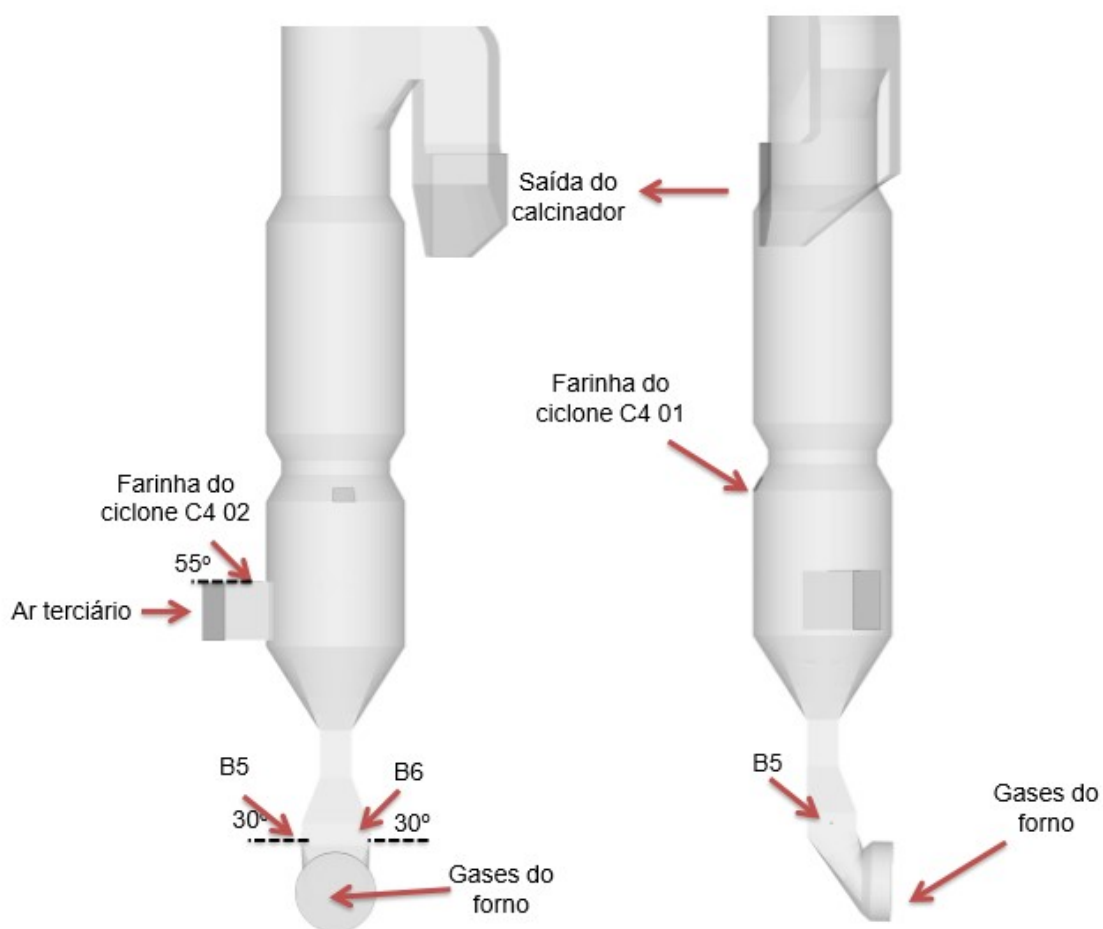


Figura 41- Representação da geometria do Caso WI 2. Fonte: SOUZA, 2017

A distribuição de combustível secundário é conforme a Tabela 4.

Tabela 4- Distribuição de combustível nos queimadores para o caso WI2.

	%
Queimador	Combustível
B5	50
B6	50

As demais variáveis do processo são mantidas as mesmas do Caso Base.

4.3.5.3 Caso WI 3

A terceira mudança proposta foi a utilização da mesma configuração de queimadores utilizada no caso WI 2; porém com o forno operando a 3,5 % de O₂ e volume de ar terciário de 0,47 Nm³/kg de clínquer, com a temperatura de entrada do forno em 1150°C. Considerou-se também para esse caso o duto de ar terciário limpo, ou seja, sem deposição de pó de clínquer.

Tais mudanças foram feitas visando o aprimoramento das condições de queima e a garantia de que o forno opere com a oxigenação recomendada para o *split* térmico empregado, garantindo maior oxigenação e evitando formação de CO no forno.

A geometria do Caso WI 3 é a mesma do caso WI 2, representada pela Figura 41.

Devido à concentração de injeção de calor em uma zona relativamente pequena, como a proposta para os bicos B5 e B6, um estudo da evolução de temperaturas nesta região se faz necessário.

4.4 MODIFICAÇÕES DE CAMPO

A partir dos resultados das simulações listadas no item 3.2, será observada a influência e o comportamento de diversos parâmetros nas emissões de NO_x . Com estes resultados, será possível propor a melhor alteração possível no intuito de reduzir as emissões.

As modificações típicas sugeridas em calcinadores são alteração da geometria do vaso, alteração do posicionamento de queimadores e outros pontos de injeção, alteração do ponto de injeção de farinha, alteração do ponto de injeção de ar terciário, modificação na relação ar terciário/gás de combustão do forno e alteração do *mix* de combustível.

As modificações feitas em campo ficam a cargo da Empresa, baseadas nas possíveis melhorias e sugestões apontadas pela simulação. Os dados após a modificação sugerida por Souza (2017) foram acompanhados e alinhados com a Empresa para a validação dos resultados simulados.

4.5 TESTES INDUSTRIAIS

Depois de implementadas as mudanças sugeridas pelos resultados da simulação, é necessária a validação dos dados em campo. Assim, testes industriais variando os pontos de injeção de combustível são conduzidos e os dados mais relevantes para a consolidação dos resultados são coletados.

Neste trabalho os testes industriais foram divididos em duas etapas. A primeira etapa é a variação dos queimadores de combustível secundário e avaliação dos dados durante trinta minutos. Este teste foi feito no intuito de verificar qual a influência direta da alteração dos bicos na emissão de NO_x e operação do forno de clínquer. O segundo teste consiste na avaliação (a partir dos dados do primeiro teste) de qual é a melhor configuração de bicos de injeção para a redução de NO_x e operar o forno de clínquer com essa configuração por uma semana. Este teste possui o intuito de avaliar a influência das técnicas de redução na operação do forno em longo prazo. O primeiro teste denomina-se teste curto, e o segundo teste é denominado teste longo.

4.5.1 Teste curto

Este teste deve ser conduzido em um dia de operação do forno de clínquer sem anomalias, com o sistema estável e os parâmetros de entrada no sistema, como o combustível, constantes. O primeiro passo antes de iniciar os testes é a limpeza na torre de ciclones para evitar que colagens influenciem nos resultados. Deve-se atentar também ao fato de manter as mesmas condições do dia de coleta de dados para a simulação, para que os resultados sejam comparáveis.

O intuito deste teste é avaliar todas as configurações possíveis de bicos de injeção de combustível, para que seja possível comprovar em campo a efetividade dos resultados obtidos na simulação. O teste para cada uma das configurações dura cerca de trinta minutos, possibilitando um maior número de análises em um período curto e estável de operação. Os dados são coletados pontualmente a cada cinco minutos, a partir de quinze minutos depois da mudança na configuração. Este tempo antes de iniciar a coleta tem o intuito de minimizar os erros associados ao período de transição da alteração dos bicos.

4.5.2 Teste longo

O teste longo consiste na utilização da melhor configuração de bicos encontrada no teste curto por uma semana. Uma vez que o intuito do trabalho é avaliar os níveis de emissão de NO_x , a melhor configuração é dada pela configuração com menores teores de emissão. Após essa etapa, mantém-se o pré calcinador em operação constante com os bicos indicados, e os parâmetros mais relevantes em uma operação a longo prazo são avaliados.

O teste longo possibilita uma análise crítica no tempo, verificando a influência da alteração nos bicos de injeção no sistema. Os dados utilizados para esta análise são coletados do banco de dados do analisador online da Empresa.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo, são apresentados os resultados do trabalho realizado com base na metodologia apresentada no Capítulo 4. Este capítulo é dividido em quatro partes:

- Diagnóstico da situação inicial do sistema de queima
- Realização de simulações utilizando Fluidodinâmica Computacional, construindo cenários com distintos pontos de injeção de combustíveis secundários pulverizados na zona de entrada do forno e calcinador, e determinando o melhor ponto teórico para a injeção destes combustíveis
- Alteração física dos pontos de injeção de combustíveis pulverizados, segundo direcionamento obtido das simulações MI-CFD
- Testes industriais variando os pontos de injeção de combustível secundário pulverizado, avaliando a efetividade da redução das emissões de NO_x , bem como seu impacto na operação do forno e volatilização de elementos circulantes no forno e torre

5.1. Diagnóstico inicial

5.1.1 Resultados de emissões históricas de NO_x

Para a escolha da técnica de redução de NO_x a ser utilizada, foram levantados na unidade industrial os dados históricos de emissão de NO_x na chaminé principal do forno em estudo. O gráfico 5.1 relaciona os níveis de emissão a cada mês, de julho de 2014 a maio de 2017.

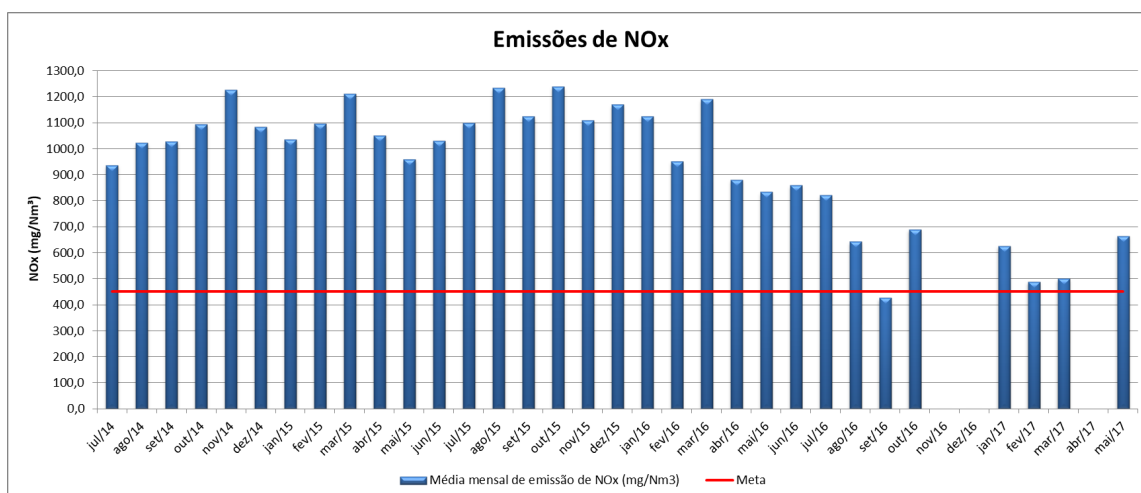


Figura 42: Dados históricos de emissão de NO_x. Fonte: dados do cliente

Conforme pode ser observado no gráfico da Figura 42, os níveis de emissão de NO_x estavam muito acima do estipulado por Norma (450 mg/Nm³ @ 11% de O₂). Observam-se picos de emissão de até 1234,1 mg/Nm³, além de um sistema com características de altas emissões.

Não havia sequer um resultado que não fosse pelo menos 100% acima do que requer a legislação. Em vista disso, tornava-se iminente a busca de alternativas para o abatimento de NO_x.

É possível observar também uma tendência de diminuição nas emissões a partir de abril de 2016. Esta tendência é resultante de esforços realizados na aplicação de técnicas de abatimento primárias na unidade:

- diminuir as entradas de ar falso no circuito de clinquerização, o que está relacionado à técnica de *controle otimizado de processos*,
- otimizar física e quimicamente a qualidade da farinha a ser alimentada, aplicando a técnica de *melhora da queimabilidade* da farinha produzida
- treinamento operacional e modificação nas cargas térmicas entre forno e precalcinador, visando o *aumento de eficiência térmica*

Se bem que a implementação destas técnicas levou a diminuição do patamar de emissões, especialmente a partir de março de 2016, ainda não foi suficiente para reduzir os níveis de emissão aos requeridos pela Norma. Quando considera-se apenas o período compreendido entre abril de 2016 e maio de 2017, tem-se uma média de emissões de 676,0 mg/Nm³.

No período entre julho de 2014 e maio de 2017, obtém-se uma média de emissões de 951,9 mg/Nm³ NO_x.

5.1.2 Análise da etapa com maior contribuição nos níveis de emissão

Pela inspeção do gráfico da Figura 42, fica clara a necessidade de redução nos níveis de NO_x para atendimento à Norma, de pelo menos 33,4%.

O primeiro passo para a escolha da melhor técnica para a redução de NO_x a ser adotada é o estabelecimento de qual etapa do processo é a maior contribuinte para as emissões.

A unidade dispunha de dois analisadores de gases, um situado na entrada do forno, que mede as concentrações dos gases de combustão gerados exclusivamente pelo queimador principal, e um analisador de gases na chaminé principal do forno, que mede e reporta as concentrações combinadas de gases produto da combustão secundária e gases geradas pelo queimador principal.

Na Figura 43, com base em informação histórica da unidade levantada no período de 1 a 31 de março de 2016, correlacionam-se os dados de emissão de NO_x da chaminé (*stack* NO_x, mg/Nm³) e NO_x na entrada do forno (NO_x *KBE*, mg/Nm³). O gráfico obtido encontra-se na Figura 43.

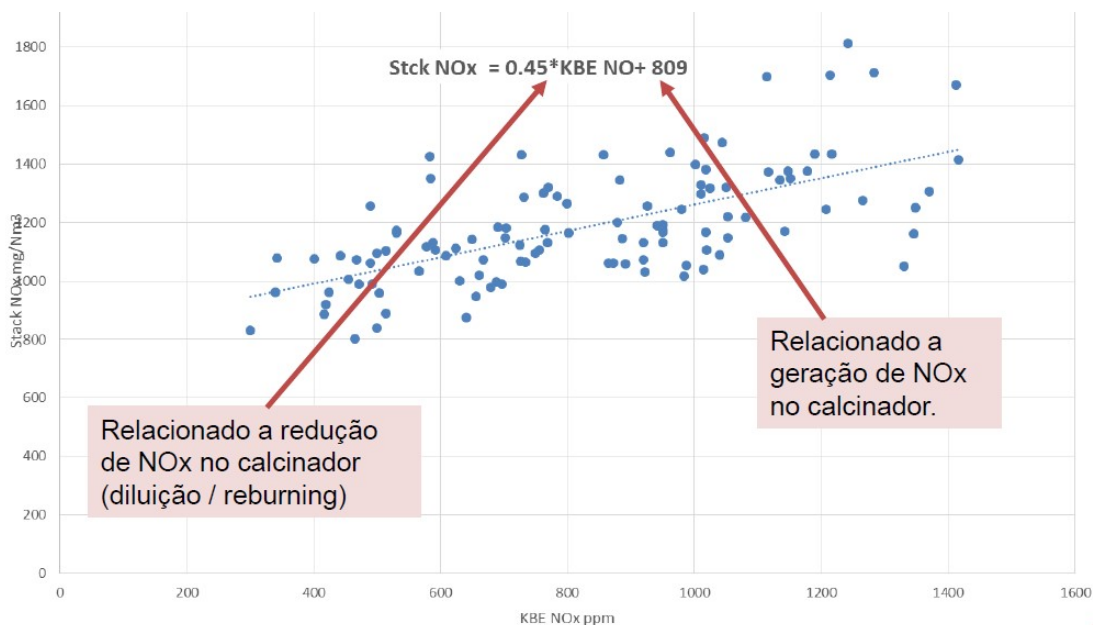


Figura 43: Correlação entre os dados de emissão de NO_x da chaminé e NO_x da caixa de fumaça. Fonte: Dados de operação do forno em estudo.

Da figura 43, é possível observar:

- um coeficiente de regressão linear de $R^2 = 0,652$, valor relativamente baixo, que é esperado tendo-se em vista que as reações de formação de NO_x são dependentes de múltiplos fatores que variam ao longo da produção, entre eles a queimabilidade da farinha, a granulometria do combustível, as temperaturas do meio reacional, entre outras. Apesar disso, como a emissão amostrada na chaminé é a simples soma ponderada das contribuições de ambos combustores, não se deve considerar outro tipo de regressão que não seja linear. Observa-se também que a presença dos pontos extremos pioraram o ajuste da regressão linear.

- um coeficiente angular de 0.45. Este valor está relacionado ao grau de redução de NO_x pelo calcinador. Na configuração original do sistema, onde o fator de diluição do sistema é de 0,53, e o coeficiente angular é de 0,45, conclui-se que o calcinador somente realiza 15% de requeima sobre o NO_x gerado no forno, como indicado na Equação 46.

$$\%requeima = \frac{0,53 - 0,45}{0,53} = 15,09\%$$

(46)

- um coeficiente linear, ou intercepto, de 809 mg/Nm³, que indica a contribuição individual do calcinador nas emissões. Este valor, extremamente elevado, nos leva a concluir que seria mais sensato conduzir alterações nas condições do calcinador, de forma a obter maior impacto na redução das emissões na chaminé.

Assim, estabeleceu-se como curso de ação que o calcinador seria o volume de controle objeto de estudo e onde as mudanças deveriam ser aplicadas.

5.1.3 Escolha da técnica a ser utilizada para redução das emissões de NO_x

Tendo estabelecido o volume de controle a ser analisado – entrada do forno, calcinador e entrada do ar terciário no calcinador - e a porcentagem mínima de redução almejada, foi possível, rementendo-se a análise das técnicas apresentadas no tópico 2.6, Métodos de abatimento de NO_x, eger a melhor técnica de abatimento a ser utilizada. Esta escolha foi realizada em um trabalho conjunto entre a unidade industrial, onde o autor estava lotado e a cargo da operação, e SOUZA, representante da Empresa Cinar Ltd.

Opta-se pelas técnicas de *combustão estagiada* e *otimização da requeima*. Estudos anteriores apontam que, com a simples modificação na posição de queimadores, é possível atingir ótimos resultados na aplicação destas técnicas e conseqüente redução nos níveis de emissão. FERNANDES (2016) reportou dados teóricos de redução de 33% para um calcinador do tipo em linha com o forno, de geometria semelhante ao calcinador em estudo, e 17% para um calcinador do tipo em linha com câmara de combustão.

5.2 Resultados das Simulações

A simulação em CFD é de extrema importância, uma vez que permite compreender o comportamento do calcinador estudado, e se baseia na resolução de equações de balanços térmicos e de massa, fornecendo indícios de qual seja o principal fator gerador do problema e gerando possibilidades de criação de cenários alternativos, sem a necessidade de modificações físicas do processo para que se projetem os novos níveis de emissões de NO_x. Todos os

resultados obtidos com as simulações após as mudanças propostas e modeladas são comparadas com o perfil inicial do calcinador

A avaliação dos resultados das simulações empregando CFD são de comportamento fluidodinâmico do sistema, eficiência de mistura combustíveis-gases-farinha, estratificação de gases na saída do calcinador, os perfis de concentração de oxigênio e temperatura, trajetória do combustível e de farinha, perfil de concentração de voláteis, velocidade, eficiência da combustão, calcinação e formação ou redução de NO_x .

Os resultados serão apresentados em planos axiais ao longo do calcinador.

5.2.1 Perfis de velocidade

A análise de fluidodinâmica interna do calcinador explora o campo de velocidades na forma de contornos e vetores. A escala de cores se relaciona com o valor da velocidade total. Os contornos permitem visualizar as áreas de maiores velocidades (em vermelho ou amarelo) e menores velocidades (azul escuro), enquanto os vetores fornecem informações sobre os padrões e direções dos fluxos principais.

O perfil de velocidade para os quatro casos são demonstrados na Figura 44.

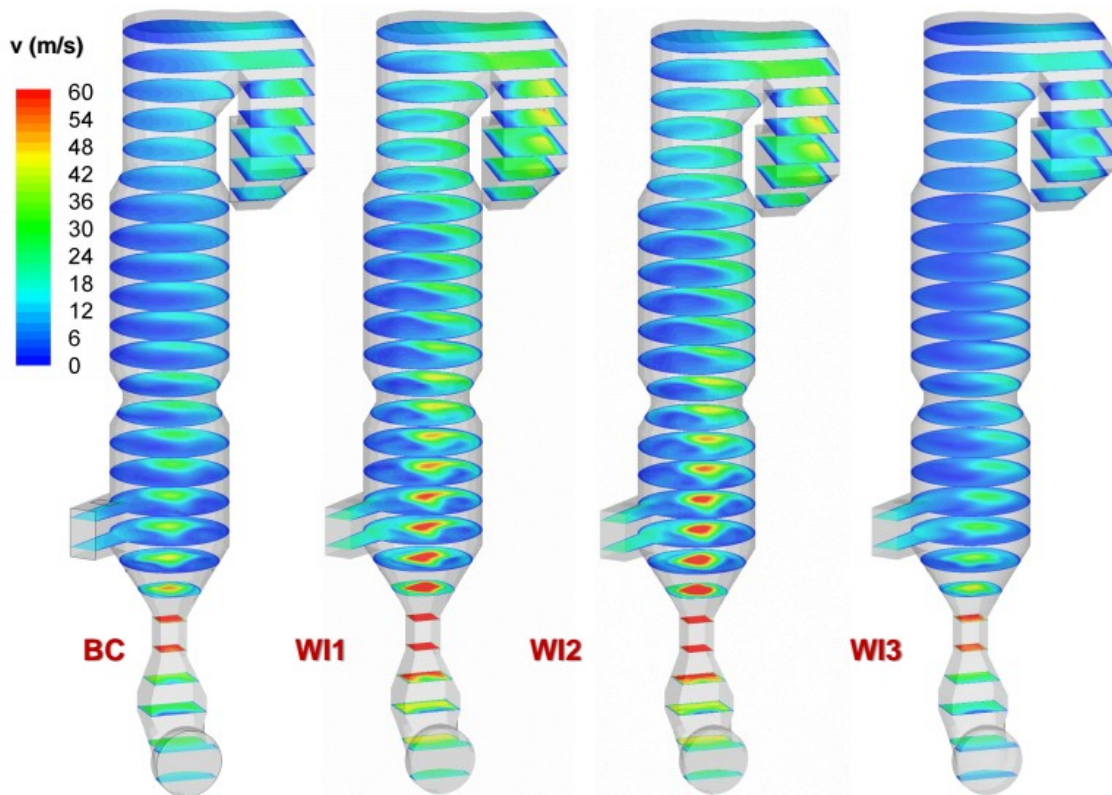


Figura 44: Perfil de contorno de velocidade do Caso Base e de cada caso posterior. Fonte: SOUZA, 2017

Através da análise da figura é possível observar que a região de velocidades mais altas, em todos os casos, está no duto de ascensão (indicado pela cor vermelha). Esta é a região com menor área de passagem, onde os gases são acelerados. Em W1 e W2 este efeito é mais pronunciado devido ao aumento de volumes de gases na base do calcinador provocado pela combustão do combustível injetado nos bicos B5 e B6.

Os valores de referência de velocidades em calcinadores como o estudado são de 35 m/s com uma operação a 3% de O₂, porém velocidades superiores a 55 m/s foram observadas nos casos BC, WI1 e WI2.

No BC, velocidades de até 55 m/s foram alcançadas em alguns trechos do calcinador, além do duto de ascensão. Observa-se a incidência de velocidades maiores ao longo de todo calcinador nos casos WI1 e WI2, o que

intensifica a estratificação de fluxo, que pode ser observada até a saída para o ciclone C5.

No caso WI3, observa-se um perfil de velocidades mais baixas e uniformes, com uma média de 50 m/s. Neste cenário, simulou-se a redução do volume de gases oriundos do forno, e aumento da vazão de ar terciário. Esta alteração proporciona uma melhor distribuição dos gases no interior do calcinador, gerando um perfil de velocidade mais homogêneo.

Para os casos BC, WI1 e WI2, concentrações de O₂ tão altas como 8,68% são observadas na entrada do forno, enquanto se espera que não sejam maiores que 3-4%, para esta configuração de forno. Esse maior fluxo de gases pelo forno que o recomendado se dá em decorrência pelo entupimento parcial do duto de ar terciário com pó de clínquer. O caso WI3 apresenta valores de 3,5 % de oxigênio, uma vez que esse caso considera o duto de ar terciário limpo, possibilitando a oxigenação recomendada para situações de coprocessamento e queima secundária.

As regiões de alta temperatura se estendem por aproximadamente 2,0 m, o que é recomendado para fornecer tempo de residência suficiente para que combustíveis grosseiros sejam completamente gaseificados e não atinjam a rampa do forno ainda no estado sólido.

Os campos de vetores velocidade em cada caso são mostrados nas Figuras 45 a 49, permitindo assim a identificação de zonas de recirculação, muito importantes para a requeima no calcinador e para a previsão de formação de colagens.

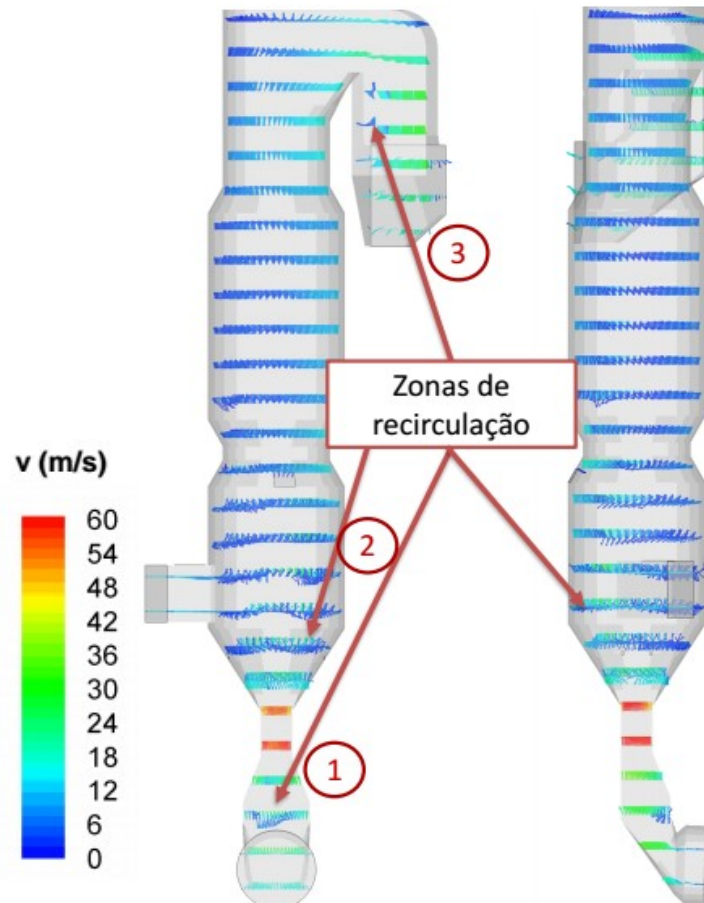


Figura 45: Perfil de vetores do BC com ênfase nas zonas de recirculação. Fonte: SOUZA, 2017

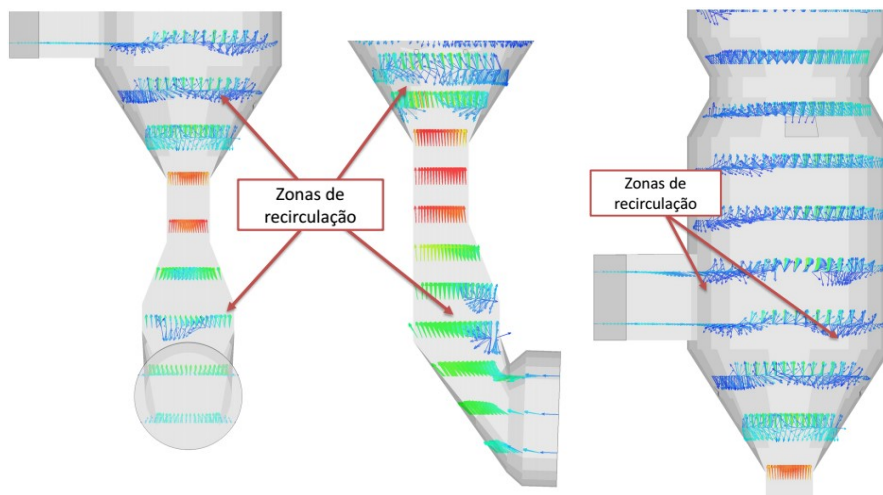


Figura 46: Perfil de vetores do BC. Fonte: SOUZA, 2017

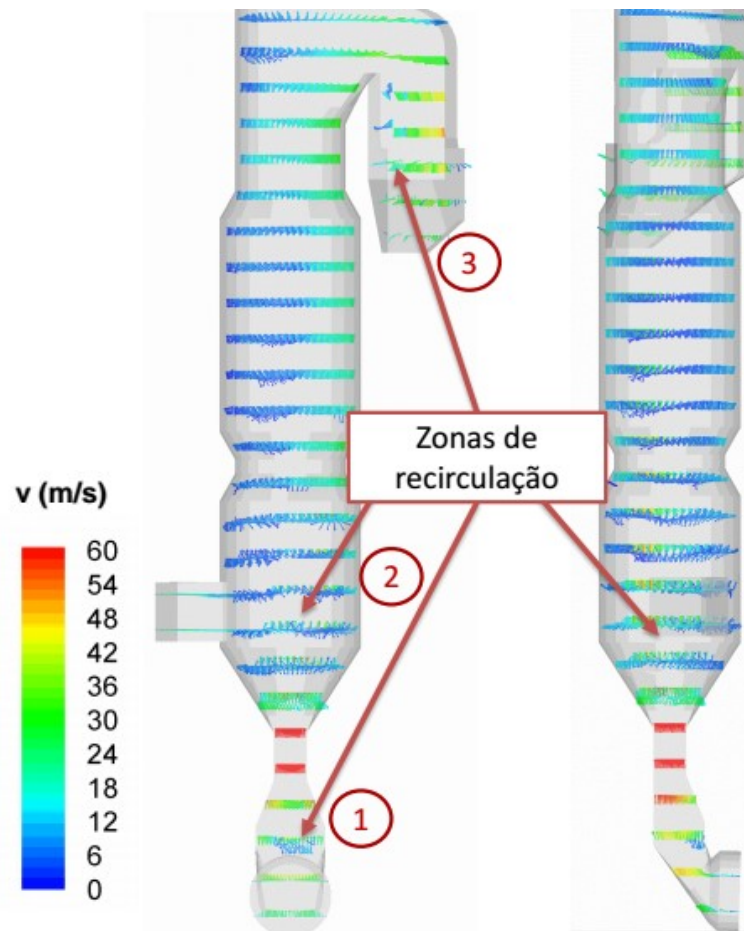
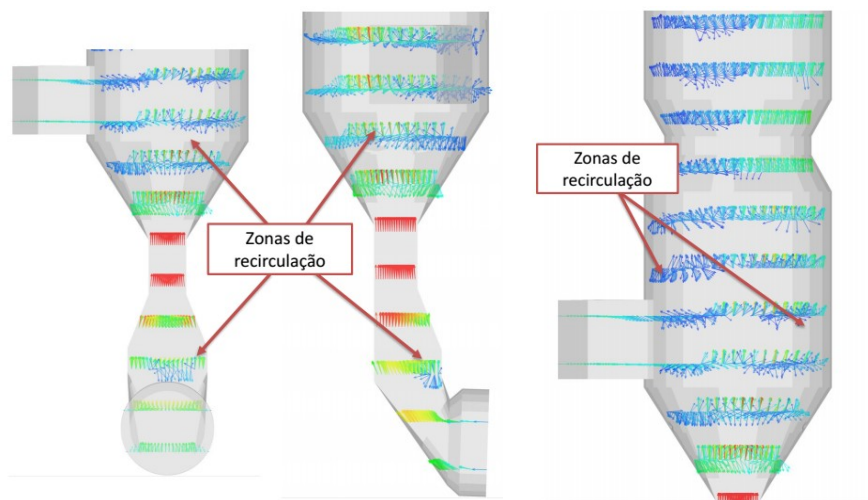
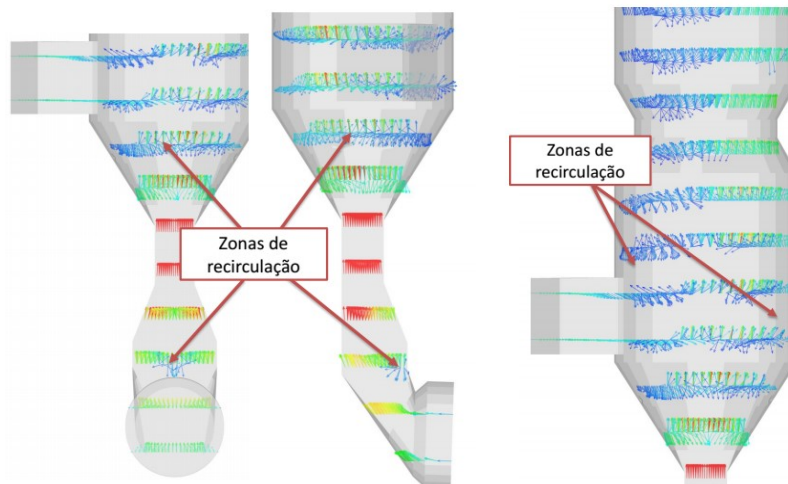


Figura 47: Perfil de vetores do Caso W11 com ênfase nas zonas de recirculação. Fonte: SOUZA, 2017



Figuras 48: Perfil de vetores do Caso W11. Fonte: SOUZA, 2017



Figuras 49: Perfil de vetores do Caso WI2. Fonte: SOUZA, 2017

Através dos perfis gerados é possível observar a ocorrência de três zonas de recirculação em cada caso. A primeira zona de recirculação situada na caixa de fumaça é causada pela mudança de direção e sentido do fluxo de horizontal (gases oriundos do forno) para vertical ascendente. A segunda zona de recirculação situada na base do cone é causada pela expansão da área do duto de ascensão para a região cônica. A velocidade maior no centro do duto faz com que os gases entrem como um jato na base do cone.

Tal efeito é mais pronunciado nos casos WI1 e WI2, nos quais a queima dos combustíveis na caixa de fumaça faz com que a temperatura dos gases ascendentes seja maior. A terceira zona de recirculação encontra-se na curva para o C5, ocasionada por duas mudanças bruscas na direção do fluxo dos gases. Nesse caso verificam-se regiões de estagnação, com velocidades próximas de zero.

As zonas de recirculação e estagnação são caracterizadas por baixas velocidades, em uma faixa de 0-5 m/s e fluxo reverso, o que pode ser observado pelas simulações feitas. O sentido das setas dos vetores se mostram contrários ao sentido predominante.

Em geral, as zonas de recirculação apresentam maior incidência de colagens, porque as partículas de combustível e farinha permanecem nestas

zonas por mais tempo do que necessário, potencializando a sua adesão à parede. As partículas de combustível podem gerar queima pobre e, conseqüentemente, geração de CO, potencializando a volatilização de elementos de circulação, como o enxofre. Assim, as partículas de farinha podem ser superaquecidas, ficando mais pegajosas e mais aderentes às paredes, e este acúmulo de material é prejudicial à operação do forno.

A intensidade e extensão dessas zonas dependem diretamente da velocidade dos gases. Como o volume de gases de entrada na base do calcinador no caso WI3 é menor, menos zonas de recirculação em 1 e 2 são observadas. Esse efeito não é observado para a terceira zona, uma vez que o volume total de gases do calcinador é igual em todos os casos.

Pelos perfis de velocidades estudados, há indicações que a configuração *WI3 seja o mais favorável* à operação, seja do ponto de vista da menor estratificação, seja pela menor intensidade de zonas de recirculação, sugerindo que maior quantidade de ar terciário é interessante. Indica-se à operação que ações de limpeza do duto de ar terciário e ações de prevenção ao acúmulo de pó nessa região devem ser realizadas.

5.2.2 Eficiência da mistura

A próxima análise é a da eficiência da mistura dos gases do forno com os gases do ar terciário. Tal mistura pode ser analisada pela diferenciação das cores em que azul representa 100% de gases de forno e vermelho 100% de ar terciário. A mudança nas cores indica a eficiência da mistura.

O ar terciário antes de encontrar com o fluxo ascendente de gás do forno possui concentração de oxigênio de 21%. Uma maior variação nas concentrações de oxigênio denota uma maior estratificação de fluxos.

Para os quatro casos simulados a proporção entre o fluxo de ar terciário e gases no forno no processo de mistura é de 0,5 em massa, representado

pela cor verde claro na escala. Neste caso, o ar terciário estará completamente misturado aos gases do forno.

Na Figura 50 apresenta-se a eficiência da mistura de todos os casos analisados.

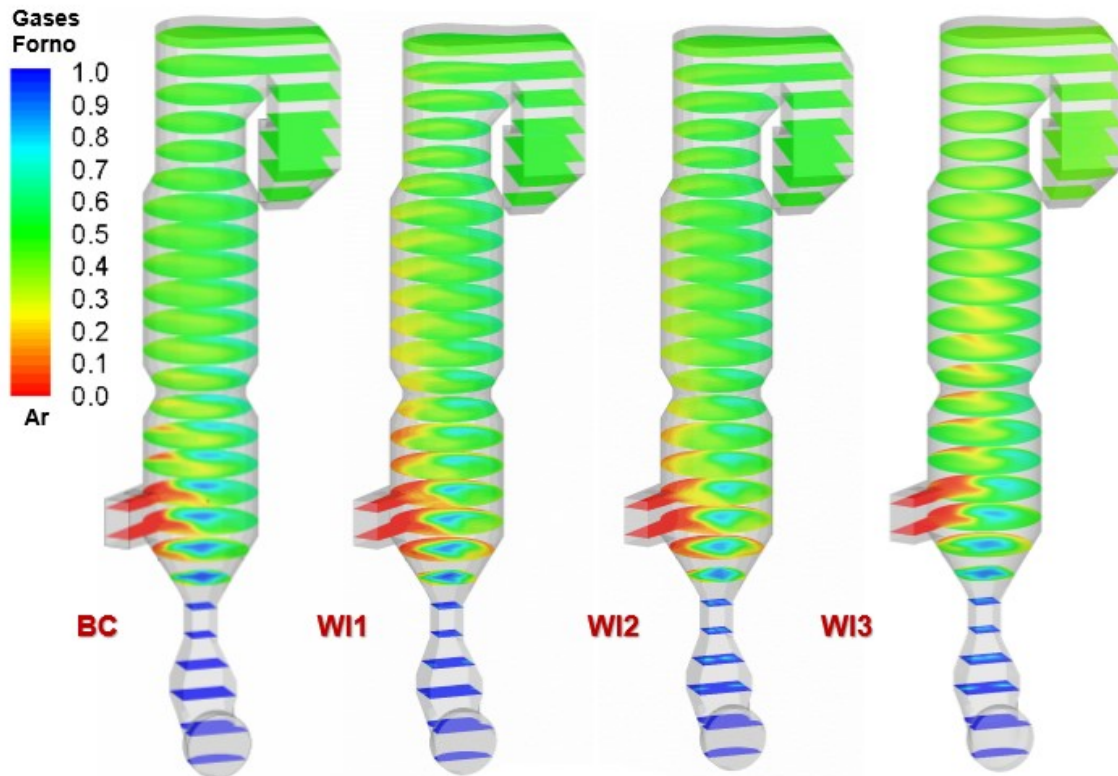


Figura 50: Eficiência da mistura para todos os casos analisados. Fonte: SOUZA, 2017

Observa-se um fluxo preferencial dos gases da saída do forno pelo centro do calcinador em direção à saída, formando um jato na região central da restrição. Em virtude disso, a mistura dos gases do forno ao longo do calcinador é lenta, ocorrendo efetivamente apenas próximo à curva do C5, no topo do calcinador. Esta mistura lenta resulta em menor eficiência na troca de calor e maior consumo térmico.

Nas Figuras 51 a 53 encontram-se os perfis de eficiência da mistura de cada um dos casos analisados.

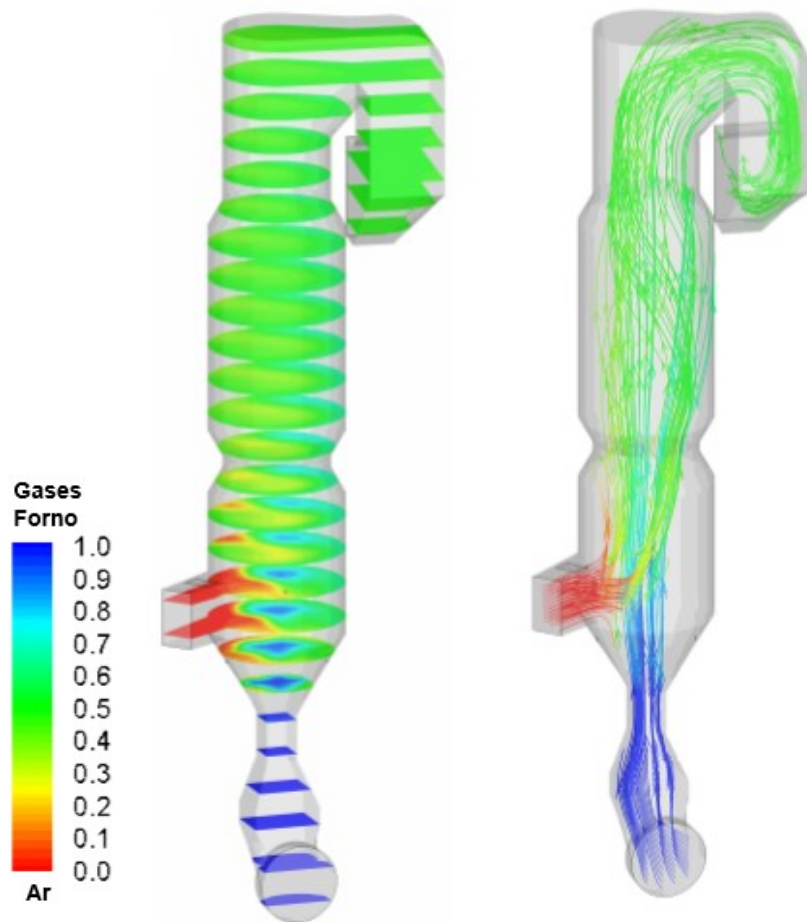


Figura 51: Perfil de mistura Caso Base. Fonte: SOUZA, 2017

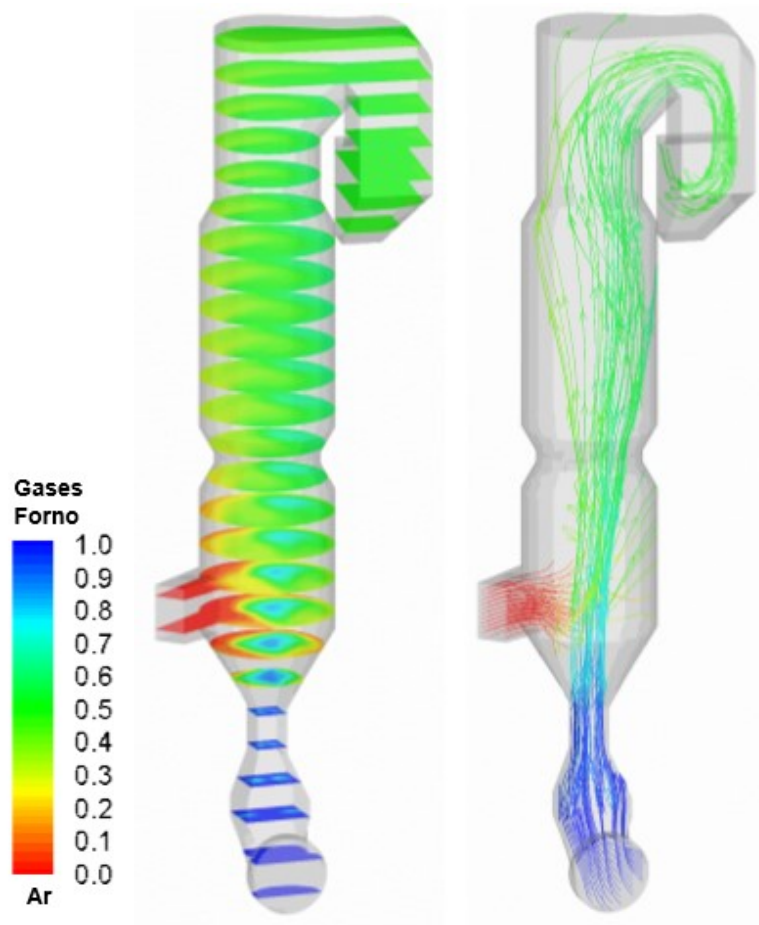


Figura 52: Perfil de mistura Caso WI2. Fonte: SOUZA, 2017

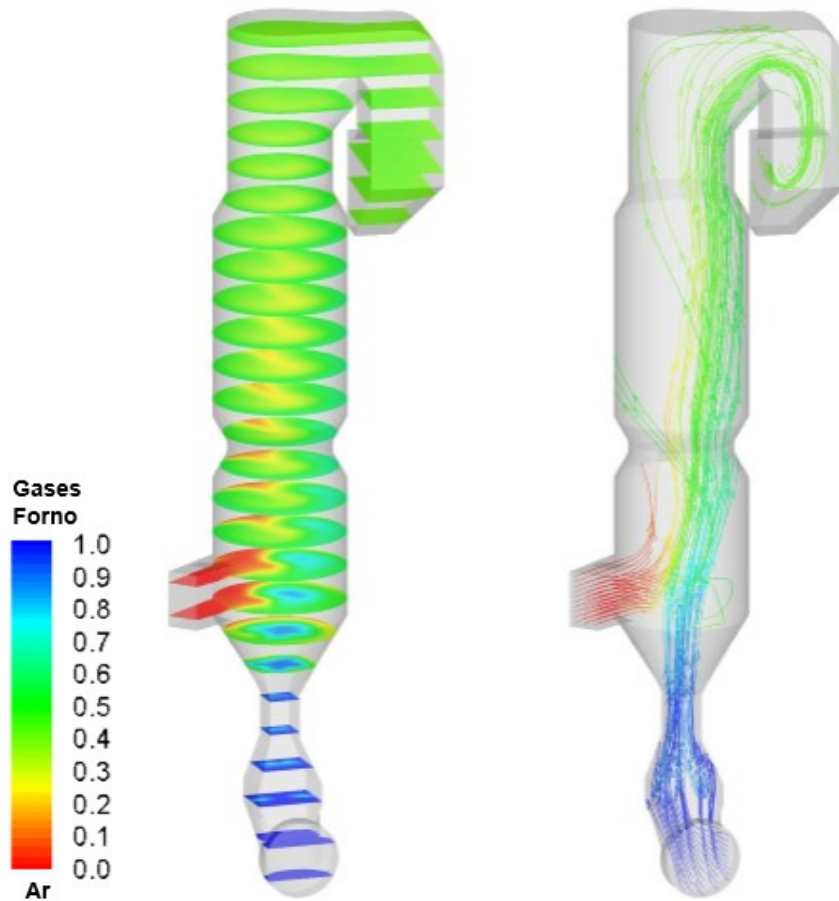


Figura 53: Perfil de mistura Caso WI3. Fonte: SOUZA, 2017

Para a identificação da estratificação do fluxo, presente em todos os casos, analisa-se um plano axial no topo do calcinador/entrada do C5, contendo o perfil de concentração de oxigênio. Este corte pode ser observado na Figura 54, em que as regiões vermelhas indicam as maiores concentrações de oxigênio e as regiões azuis escuro indicam as regiões com menores concentrações de oxigênio.

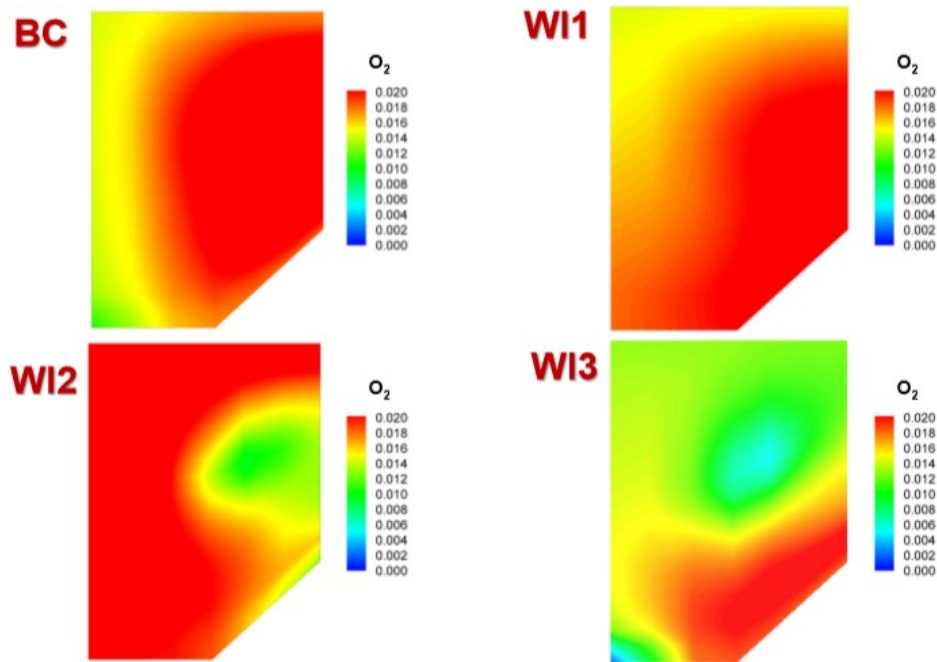


Figura 54: Perfil de concentração de oxigênio na saída do calcinador. Fonte: SOUZA, 2017

Conclui-se que o teor de oxigênio de saída é consideravelmente elevado, indicado pelas áreas de coloração vermelha dos perfis. Este teor elevado de O_2 na saída do calcinador significa que parte significativa do ar injetado para a queima está sendo desperdiçada, o que é prejudicial para a eficiência do processo e um desaproveitamento da produtividade do sistema do forno. Em outras palavras, uma melhor medição e análise dos gases poderia levar ao melhor uso do oxigênio para aumento de produção do forno.

Os casos Base e WI1 são os que apresentam a maior concentração de oxigênio na saída do calcinador, com uma menor concentração à esquerda das seções. Os casos WI2 e WI3 apresentam menores e mais adequadas concentrações (menos oxigênio sai do calcinador sem queimar), sendo que WI3 apresenta o melhor resultado.

Para mesma quantidade de ar terciário, comparando os três cenários com igual quantidade de ar terciário, BC, WI1 e WI2, BC é aquele onde a mistura ocorre mais rápida e efetivamente.

Porém, observamos que *WI3* é a *melhor condição entre todos os cenários estudados*, uma vez que apresenta maior volume de ar terciário. Ao reduzir o volume de gases no forno e aumentar a vazão de ar terciário é possível obter uma mistura mais intensa entre estes no interior do calcinador. Assim, possibilita-se uma utilização mais efetiva do oxigênio disponível, ocasionando um melhor efeito de mistura. Porém, ainda há a presença de regiões de estratificação com altas concentrações de oxigênio, que não está sendo utilizado na combustão.

Estes resultados apontam a que tanto a queima secundária ocorrendo pelos bicos B5 e B6 como a redução de gases pelo forno são potencialmente benéficos à operação.

5.2.3 Eficiência da combustão

A combustão é analisada através da trajetória das partículas do combustível na abordagem lagrangiana, e da concentração de oxigênio. O perfil de concentração de oxigênio está representado na Figura 55. Essa representação é feita através de contornos coloridos em que azul escuro indica uma concentração de 0% e vermelho representa uma concentração máxima de 23%, correspondente a 21% volume para o ar.

Em todos os casos considerou-se um perfil de concentração de oxigênio uniforme vindo do forno, com 8,68% de O₂ para os casos Base, WI1 e WI2 e 3,5% de O₂ para o caso WI3.

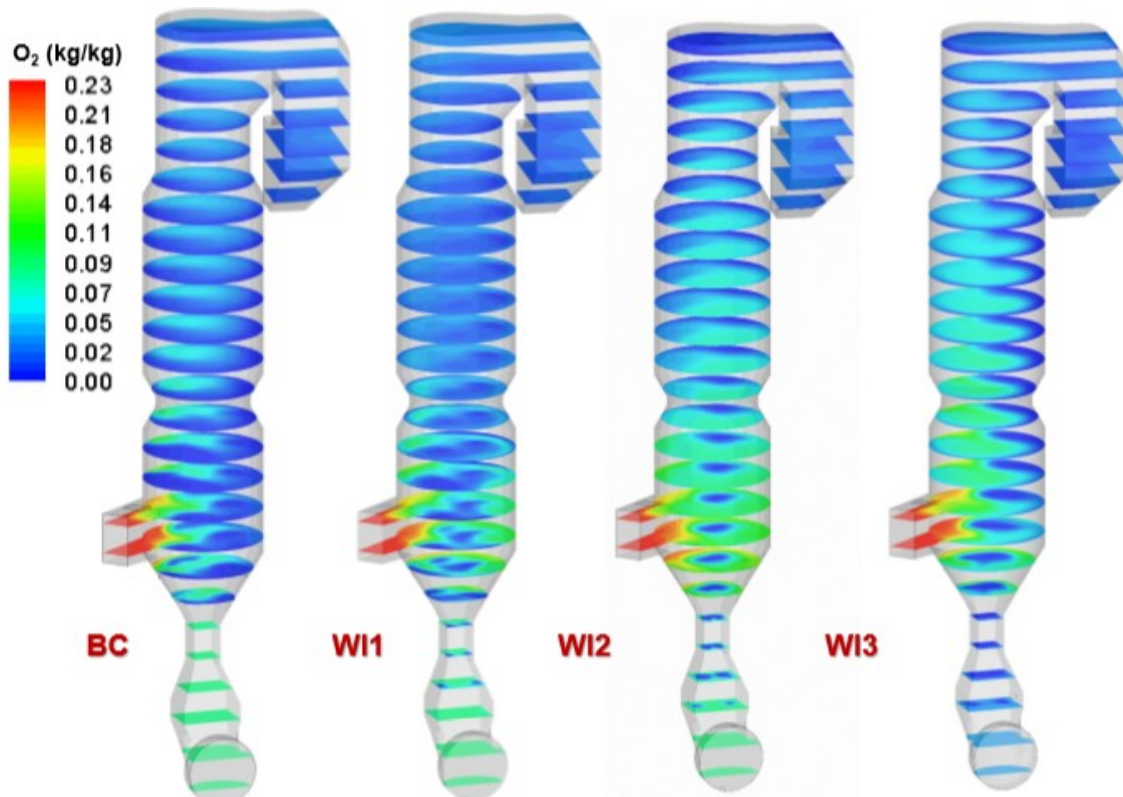


Figura 55: Perfil de concentração de oxigênio para todos os casos simulados. Fonte: SOUZA, 2017

BC apresenta concentração de oxigênio uniforme até o cone, a partir do qual é introduzido o combustível e o ar terciário. Observa-se também uma menor concentração de oxigênio na parede posterior direita ocasionada pela deficiência da mistura entre gases do forno e ar terciário.

Para os casos em que foram propostas mudanças, observa-se regiões em azul escuro perto dos queimadores, o que indica liberação de voláteis do combustível utilizado. Vale lembrar que esta liberação de voláteis é fundamental para o mecanismo de requeima e redução de NO_x .

A *trajetória do combustível* é analisada de forma a verificar a evolução da combustão. Por se tratar de um combustível sólido, a combustão pode ser dividida em duas regiões: liberação e queima dos voláteis e queima do *char* (parte não volátil do combustível). Por isso, uma análise das duas regiões

levando em conta a trajetória percorrida por cada uma delas e a concentração de oxigênio é necessária, como pode ser visto nas Figuras 56 a 58.

As trajetórias em preto indicam o caminho percorrido pelas partículas e as linhas coloridas indicam a evolução da combustão. Indicaram-se as trajetórias individuais dos combustíveis injetados por cada queimador B1 a B6, para visualização do papel de cada um deles na combustão e na trajetória percorrida pelo combustível.

A combustão ainda não iniciada é indicada pela cor azul escuro e segue até o vermelho que indica a queima completa dos compostos voláteis liberados pelo combustível e novamente ao azul escuro para indicar o início da queima do *char* (carbono residual) até o vermelho que indica combustão completa.

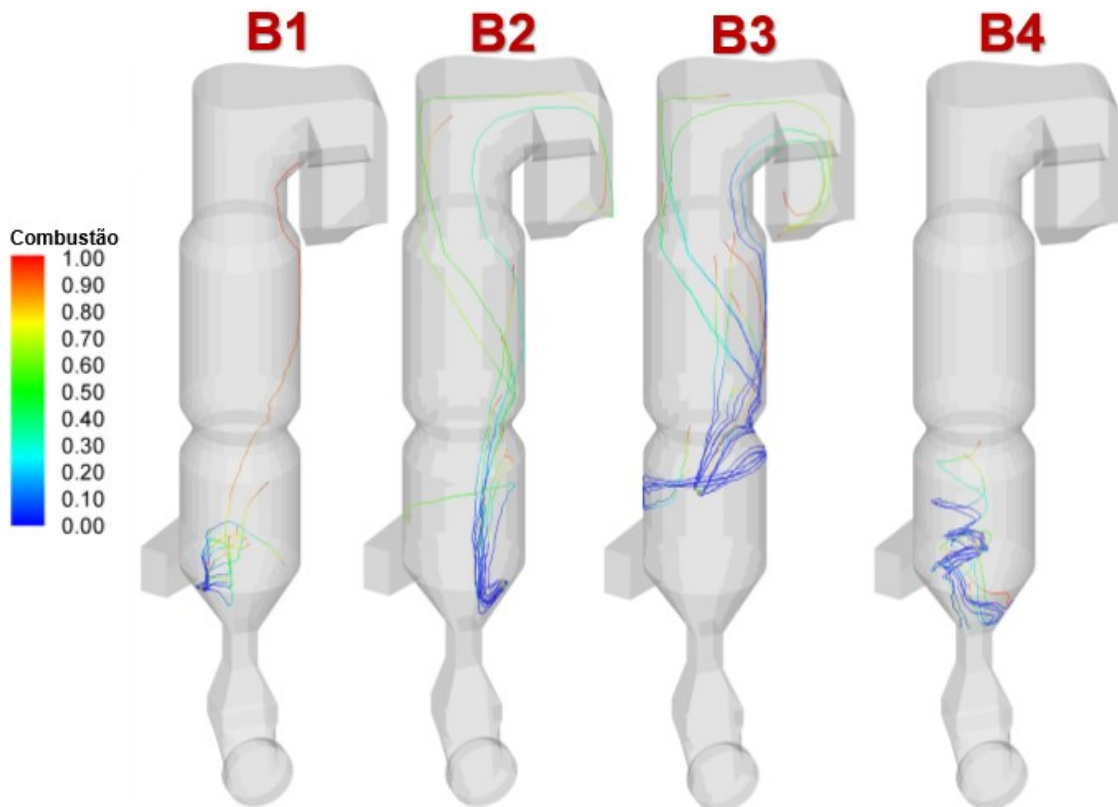


Figura 56: Trajetória percorrida pelas partículas de combustível injetadas em cada um dos bicos para o Caso Base. Fonte: SOUZA, 2017

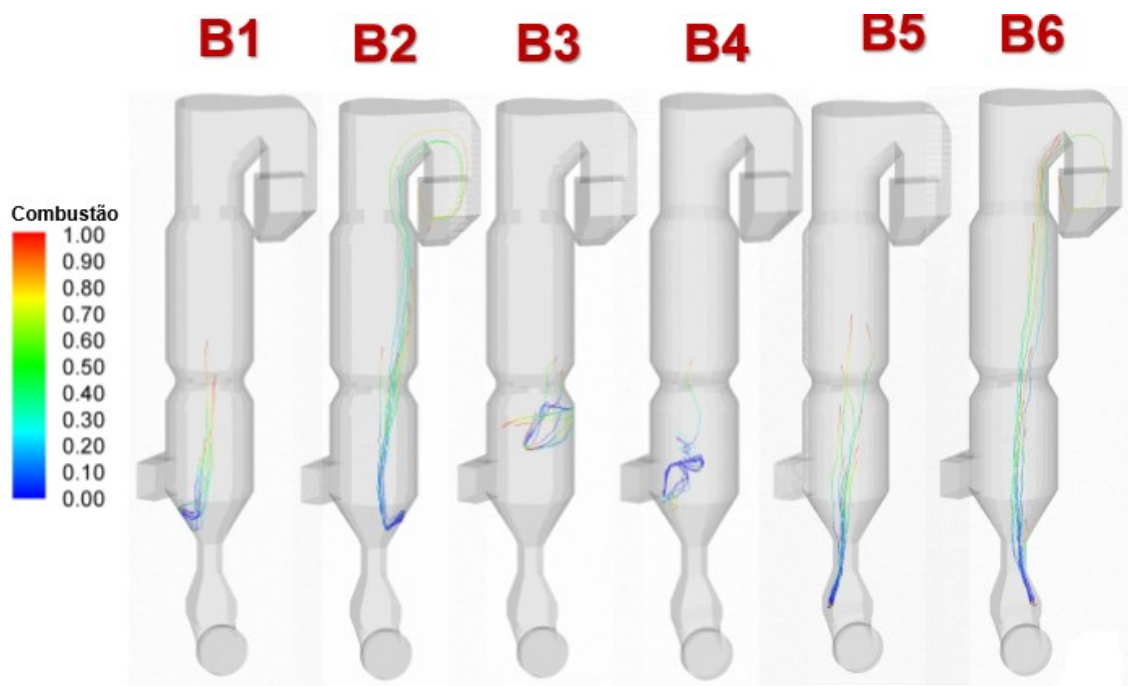


Figura 57: Trajetória percorrida pelas partículas de combustível injetadas em cada um dos bicos para o Caso W11 Fonte: SOUZA, 2017

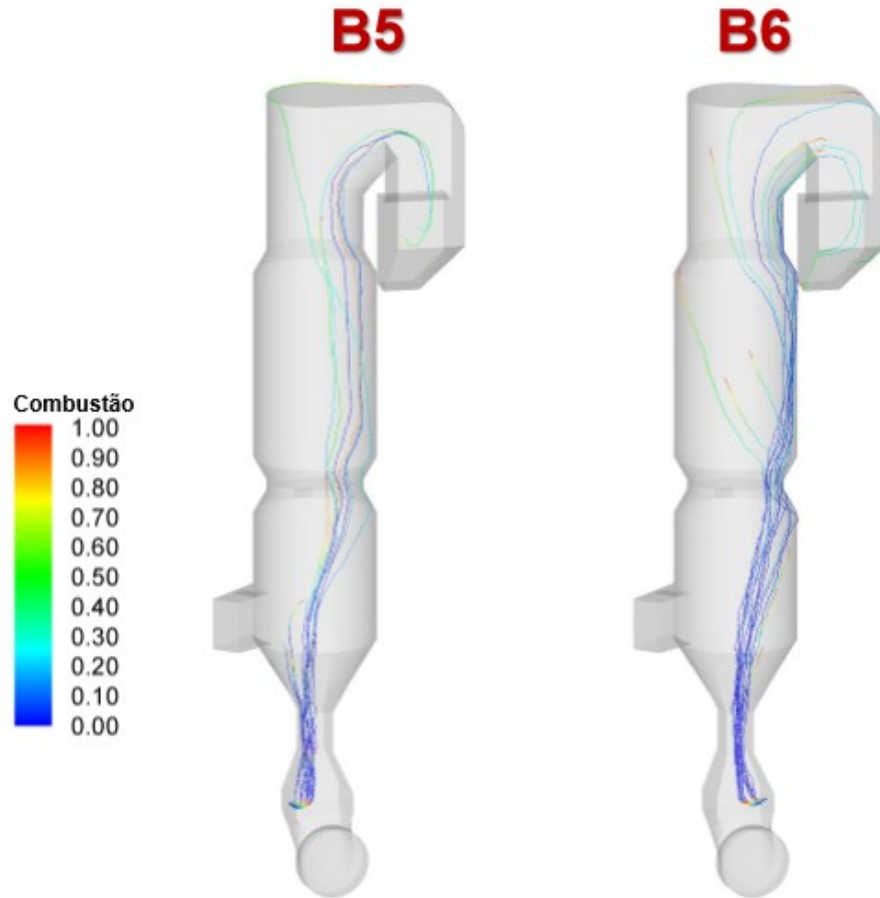


Figura 58: Trajetória percorrida pelas partículas de combustível injetadas em cada um dos bicos para o Caso W13. Fonte: SOUZA, 2017

Em todos os casos verifica-se a presença de partículas incombustas na saída do calcinador, o que faz com que a eficiência esteja em uma faixa de 98 a 99%. A geometria do calcinador faz com que, além da deficiência da mistura, haja uma maior dificuldade no espalhamento das partículas de combustível e, quando se esgota o oxigênio local, as partículas sigam em uma trajetória de baixo oxigênio e conseqüentemente a combustão não se completa. O termo incombusto é utilizado para esta fração de combustível não queimado misturado à farinha do C5 e que adentra a parte rotativa do forno. Com isso, potencializa-se a formação de zonas reductoras, que agravam os efeitos da circulação de elementos voláteis.

Em BC e W11 observa-se o aprisionamento das partículas de combustível na zona de recirculação dois, o que faz com que haja elevação da

temperatura nas paredes dessa região, diminuindo a vida útil do refratário e favorecendo a formação de colagem.

Nos casos WI2 e WI3 há maior penetração do combustível, uma vez que ele é injetado na caixa de fumaça e a elevação da temperatura ocorre no centro do calcinador, protegendo assim o refratário.

Em BC as partículas de combustível injetado nos bicos B1 e B4 queimam completamente, enquanto algumas partículas do combustível injetado nos bicos B2 e B3 chegam à saída do calcinador sem completar a combustão.

Em WI1 as partículas dos bicos B1, B3, B4 e B5 queimam completamente enquanto as partículas dos bicos B2 e B6 chegam ao final do calcinador sem completar a combustão. Porém, a eficiência da combustão em WI1 é ligeiramente maior que no Caso Base.

Nos casos WI2 e WI3, o queimador B5 apresenta eficiência de combustão ligeiramente maior do que o bico B6 por estar localizado no mesmo lado da entrada de ar terciário, conforme pode ser observado na Figura 58.

O Caso WI2 apresenta eficiência de combustão ligeiramente maior do que o BC. O Caso WI3 apresenta a mesma eficiência de combustão do BC, mesmo com uma concentração menor de oxigênio na caixa de fumaça.

Pelos resultados desta análise, o cenário WI2 é o mais favorável, o que já indica que a redistribuição dos pontos de injeção possibilita melhor eficiência de combustão.

5.2.4 Calcinação

Para analisar a calcinação de cada caso, o parâmetro utilizado foi o perfil de temperatura interna do calcinador. Para isso, foi traçado um perfil de cores em que o azul escuro indica a temperatura de 50°C e a cor vermelha indica a temperatura máxima de 1500°C, que ocorre apenas em regiões muito

pequenas em que há intensa combustão de voláteis. A Figura 59 representa os perfis de temperatura de todos os casos analisados.

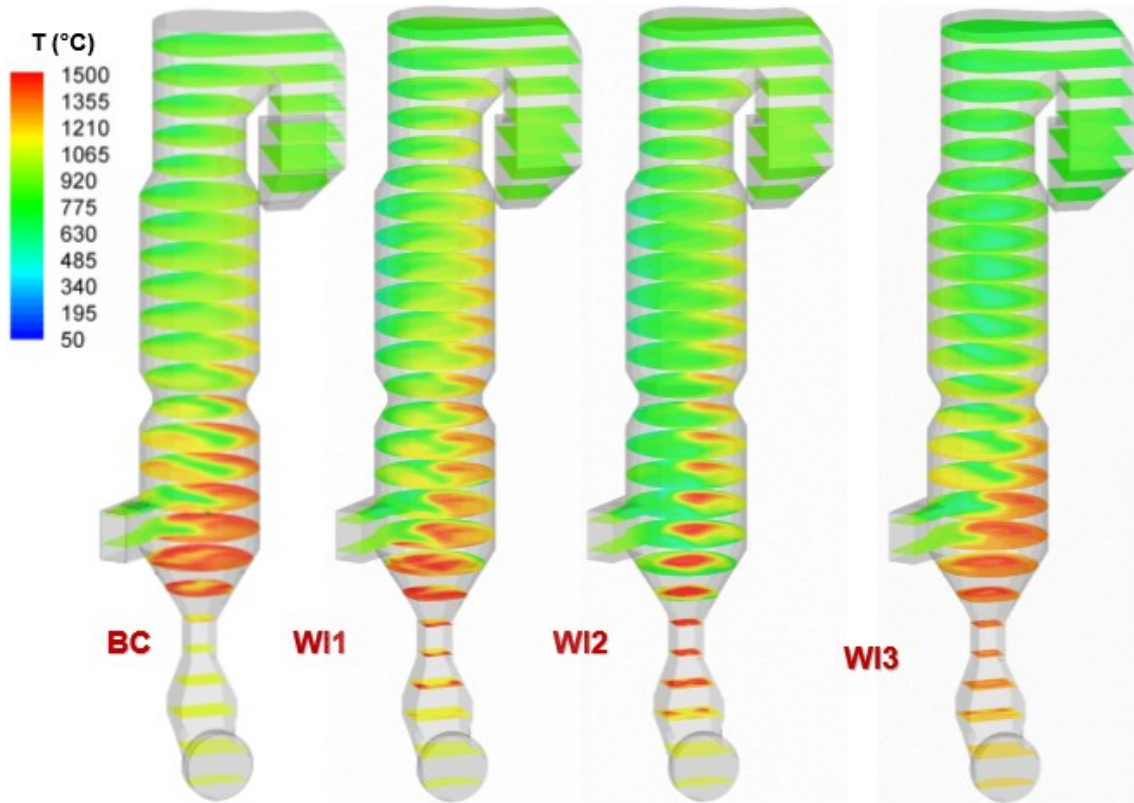


Figura 59: Perfil de temperatura para todos os casos modelados. Fonte: SOUZA, 2017

Em todos os casos observa-se superaquecimento na região cônica, causado pelo posicionamento da injeção de farinha do calcinador, acima do cone. Além de representar uma limitação para o aumento da produção, esse aquecimento contribui para a redução da vida útil do revestimento refratário dessa região e o desequilíbrio do ciclo álcalis enxofre, podendo favorecer a formação de colagens.

Em todos os cenários alternativos, há o aumento da temperatura na região da caixa de fumaça, porém há também uma melhor distribuição da temperatura no corpo do calcinador, possibilitando a redução do superaquecimento na região cilíndrica, além da desejada formação de zona redutora.

Pela análise dos resultados é possível observar que todas as modificações apresentaram o mesmo melhoramento na distribuição de temperaturas ao longo do calcinador. BC é o pior caso.

Nas Figuras 60 a 63, estão apresentados os perfis de temperatura para cada caso isolado. Ao perfil de temperatura foram adicionadas as trajetórias das partículas de farinha, indicadas pela cor marrom.

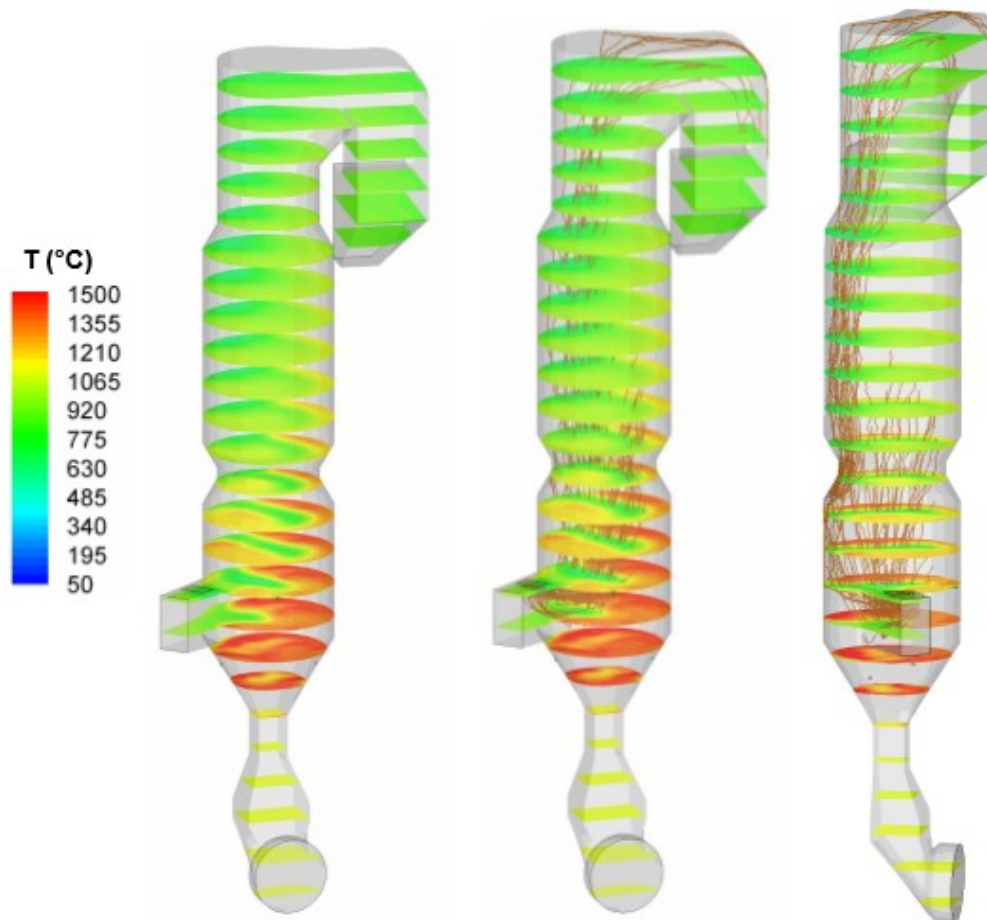


Figura 60: Perfil de temperatura e trajetória da farinha do Caso Base. Fonte: SOUZA, 2017

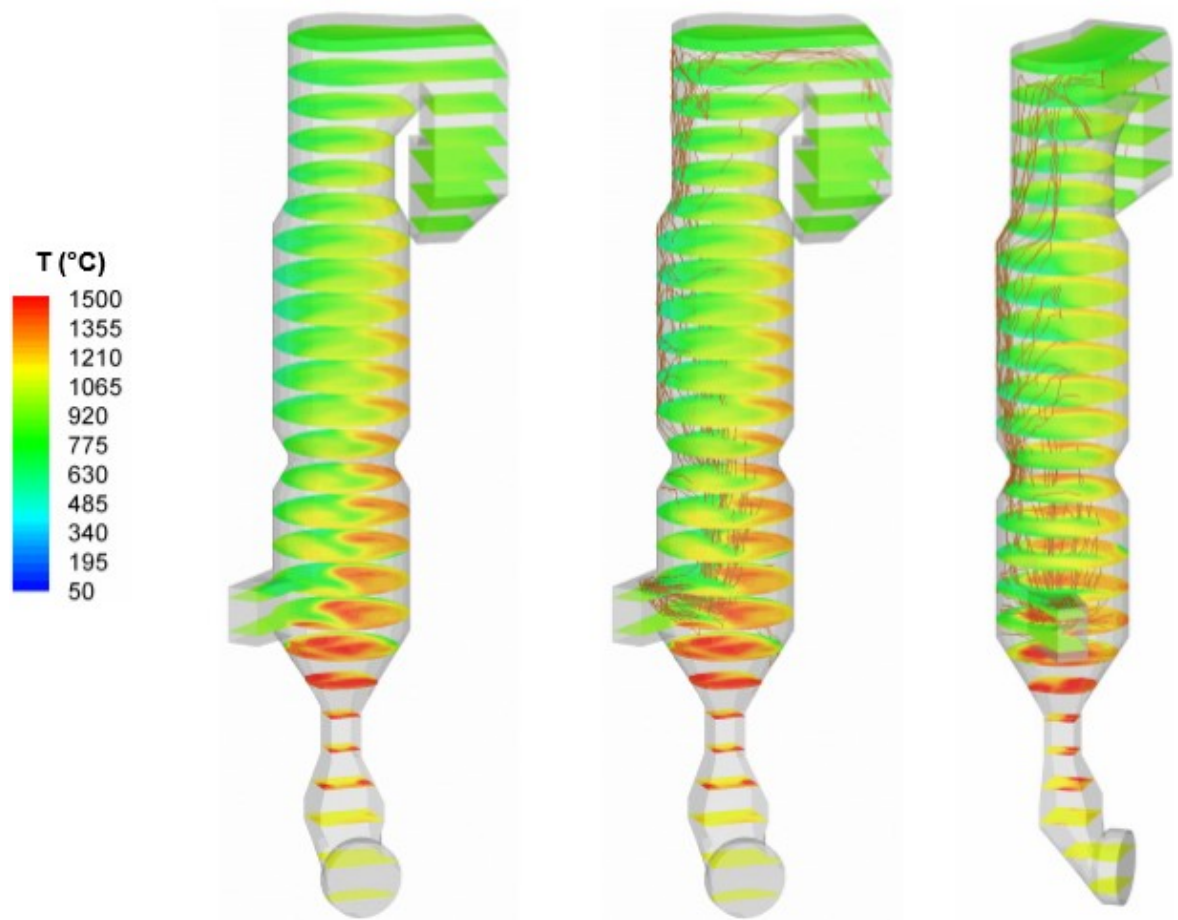


Figura 61: Perfil de temperatura e trajetória da farinha do Caso WI1. Fonte: SOUZA, 2017

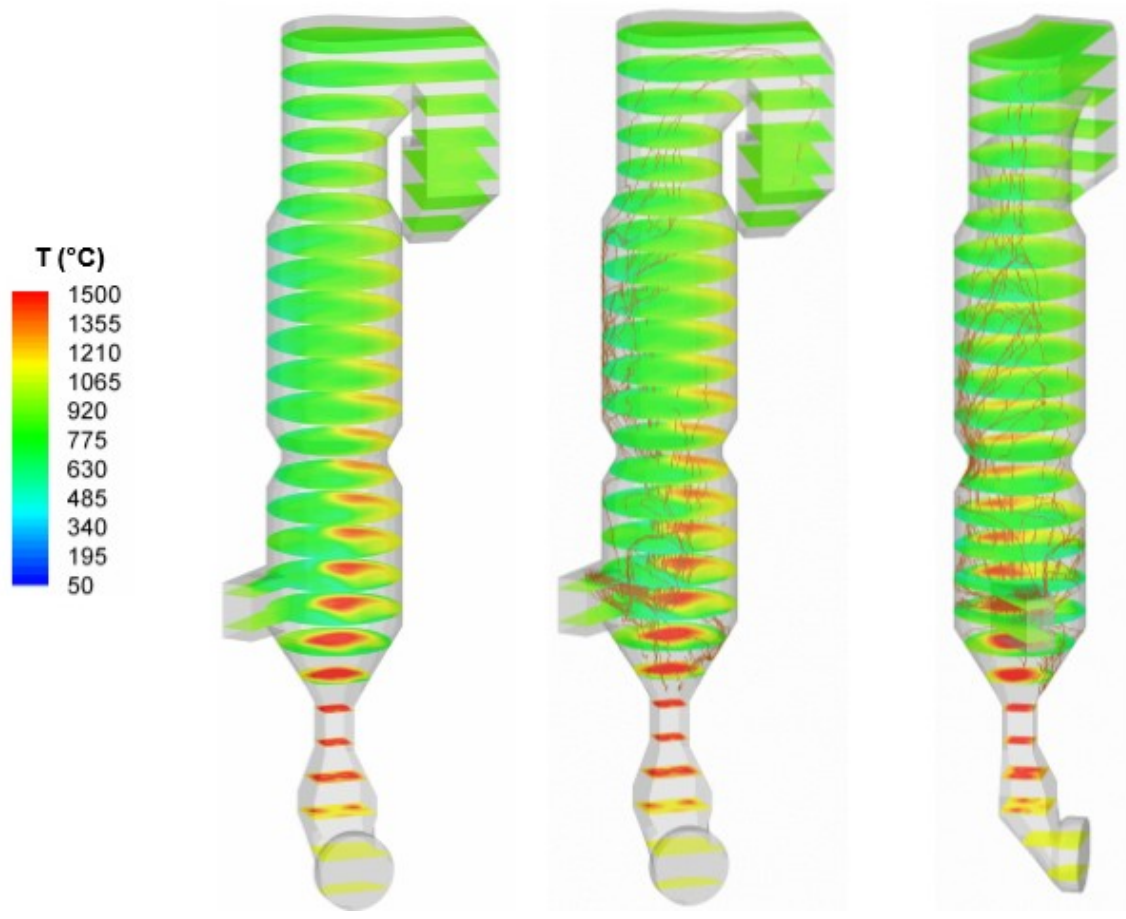


Figura 62: Perfil de temperatura e trajetória da farinha do Caso WI2. Fonte: SOUZA, 2017

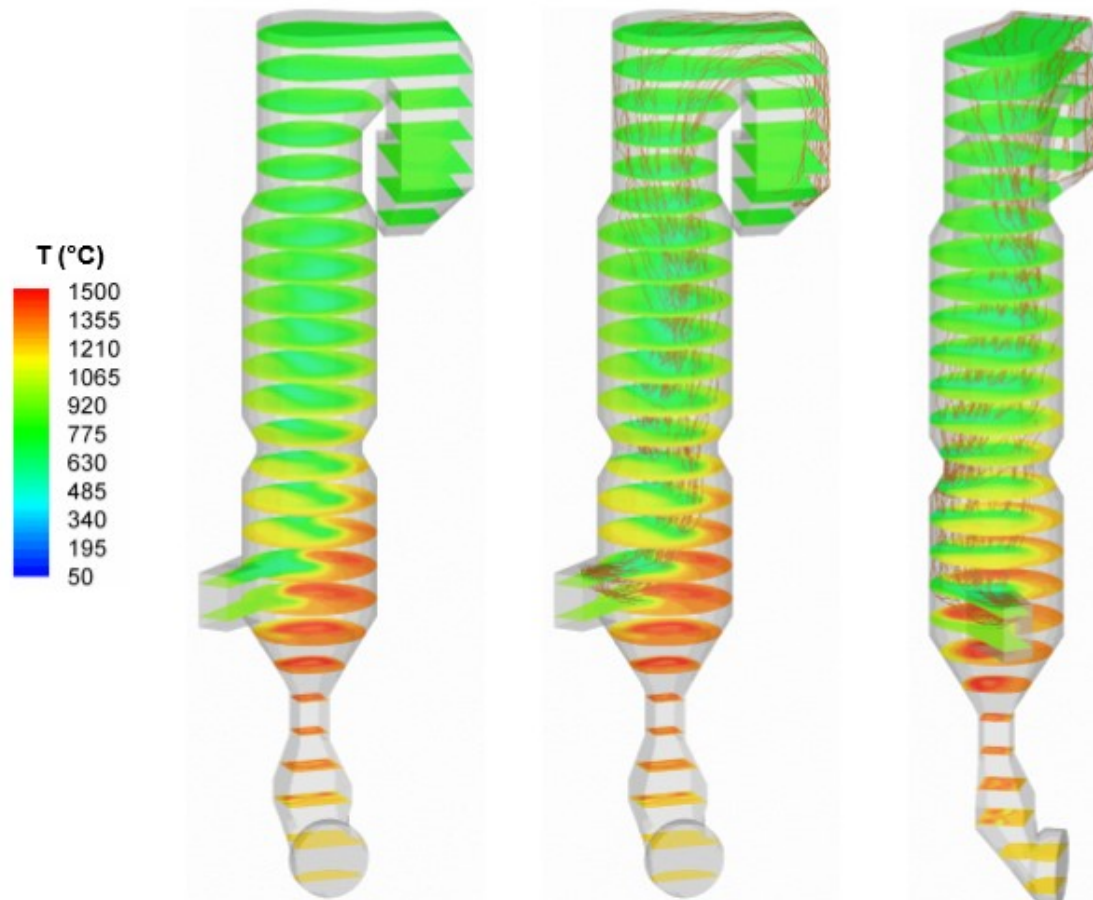


Figura 63: Perfil de temperatura e trajetória da farinha do Caso WI3. Fonte: SOUZA, 2017

Com esses perfis é possível observar que a temperatura do calcinador na região percorrida pelas partículas de farinha varia entre 850°C e 900°C, devido à intensidade da calcinação nessa região.

A trajetória da farinha e o perfil de temperatura são analisados em conjunto, de forma a verificar possíveis pontos de superaquecimento, que podem levar a danos ao revestimento refratário. Além disso, zonas de temperaturas mais elevadas significam que a farinha não as atingiu e, assim, o calor gerado na combustão não é absorvido na calcinação, levando a perdas de produção.

Em todos os casos simulados é possível observar que além da proximidade das duas entradas de farinha, há também uma deficiência no espalhamento das partículas de farinha após a injeção. Isso faz com que a

farinha siga uma trajetória preferencial, próxima às paredes posterior e lateral direita. Isso pode ser um limitante para o aumento da produção, pois as partículas de farinha não atingem a região de maior temperatura, reduzindo a eficiência de troca térmica.

A modificação das entradas de farinha, de extrema relevância, se bem não é objeto deste trabalho, é recomendação para trabalhos futuros.

5.2.5 NO_x e concentração de voláteis

A forma encontrada nas simulações para minimizar as emissões de NO_x foi a mudança da injeção de combustíveis para a caixa de fumaça, maximizando assim o requeima. A liberação de voláteis em uma região de baixo oxigênio e altas temperaturas favorece as reações entre os radicais CH_i e NO_x oriundo do forno e dificulta também a conversão do N do combustível a NO_x.

Nas Figuras 64 a 67 representam as concentrações de voláteis, NO_x e O₂ para todos os casos.

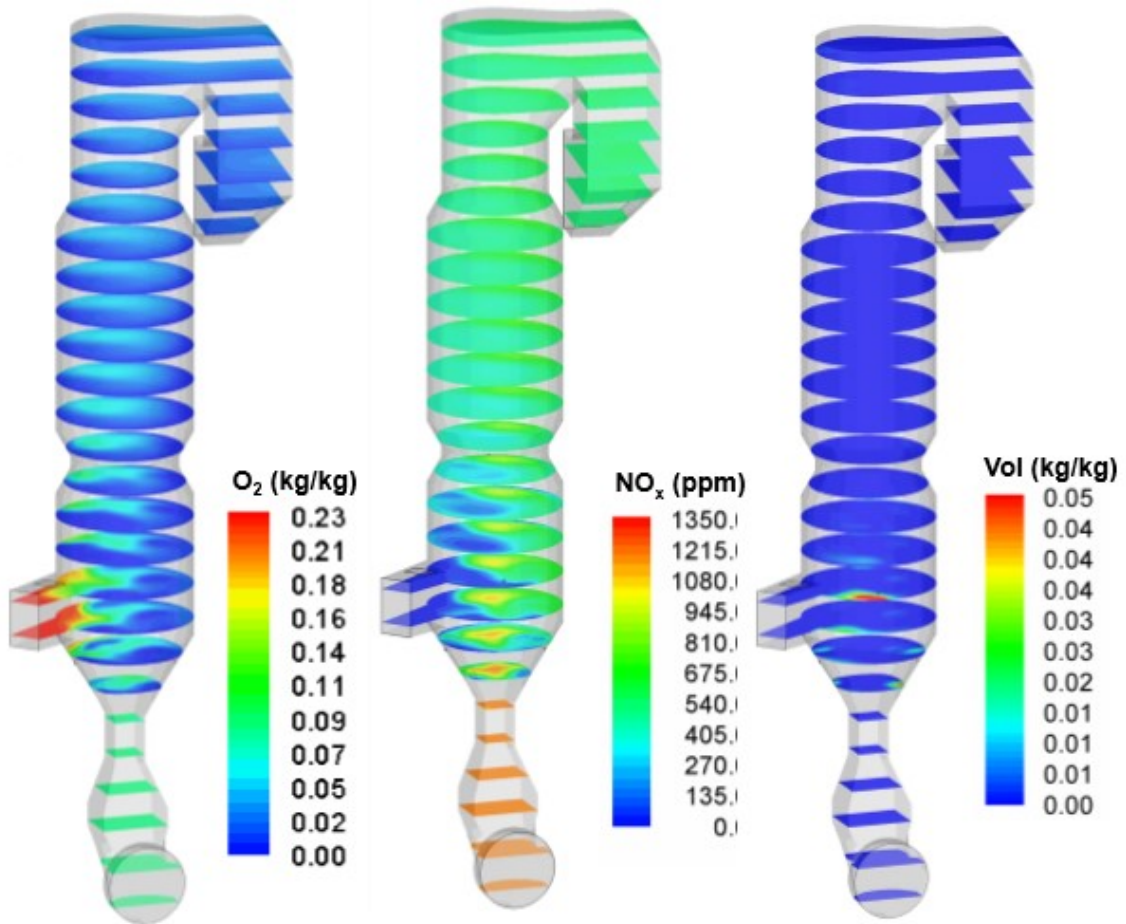


Figura 64: Perfis de concentração de oxigênio, NO_x e voláteis para o Caso Base. Fonte: SOUZA, 2017

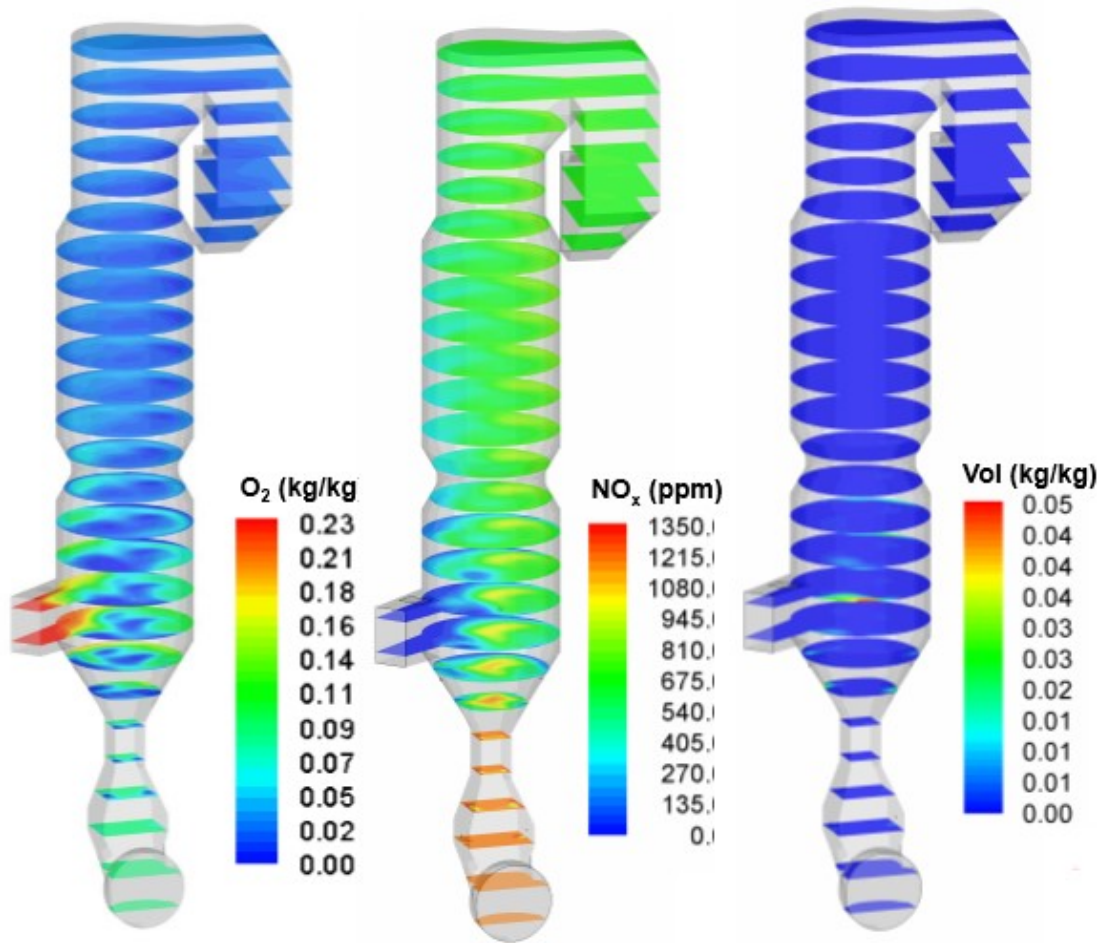


Figura 65: Perfis de concentração de oxigênio, NO_x e voláteis para o Caso WI1. Fonte: SOUZA, 2017

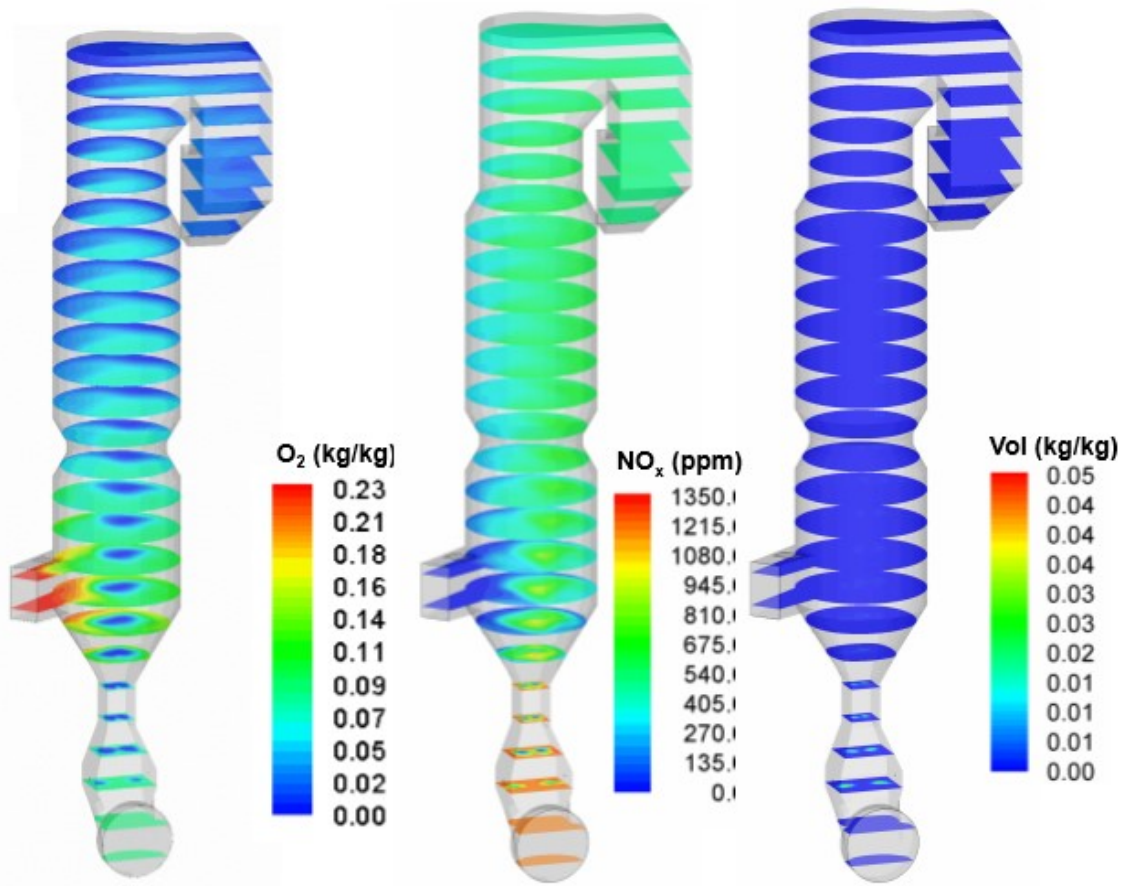


Figura 66: Perfis de concentração de oxigênio, NO_x e voláteis para o Caso WI2. Fonte: SOUZA, 2017

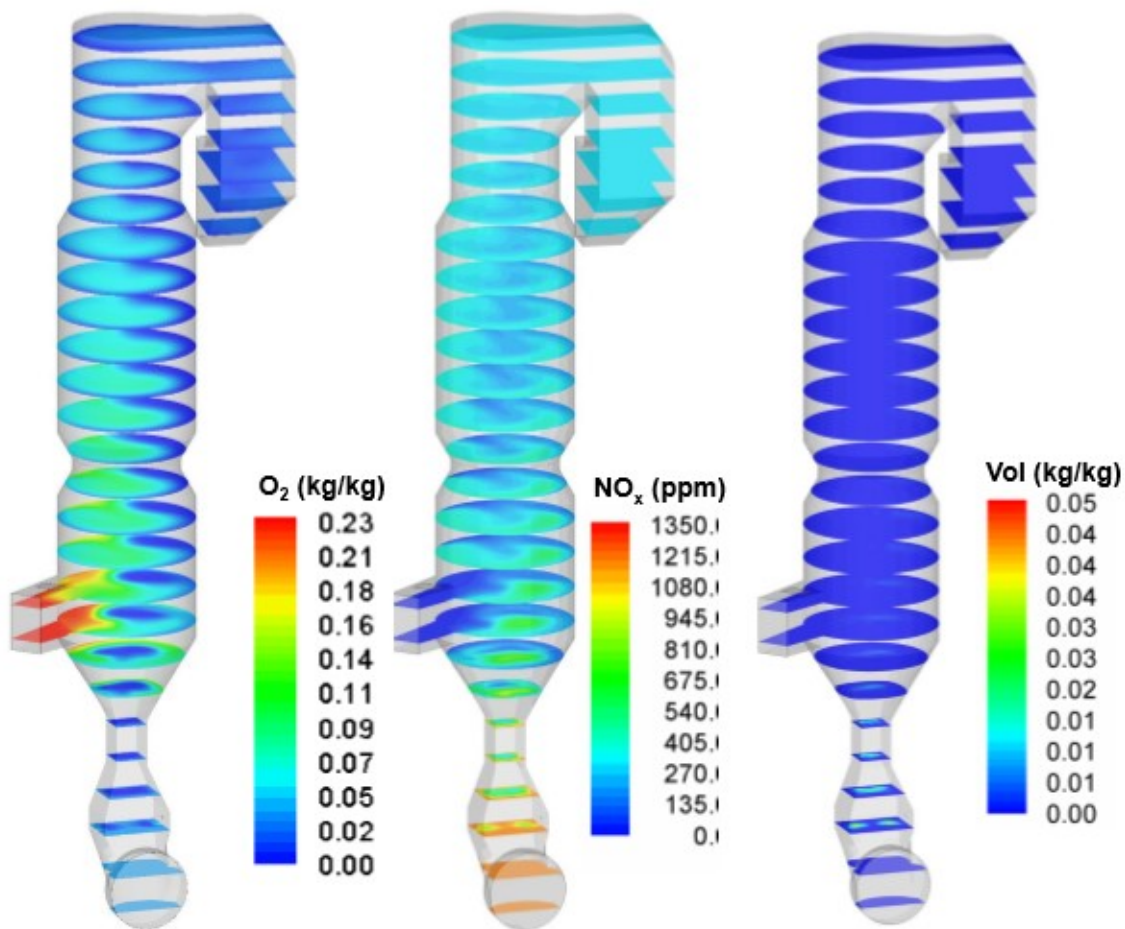


Figura 67: Perfis de concentração de oxigênio, NO_x e voláteis para o WI3. Fonte: SOUZA, 2017

Em WI1 apenas parte do combustível foi direcionado para a caixa de fumaça, porém o teor de voláteis continuou o mesmo do BC e, associados à proximidade com entrada de ar terciário e o maior espalhamento do combustível, um aumento de 17 % nas emissões de NO_x foi observado, o que vai em sentido oposto ao objetivo do trabalho

Em WI2 observou-se uma melhora nas condições de requeima e uma redução de 14 % nas emissões de NO_x ao direcionar-se todo o combustível para a caixa de fumaça.

Em WI3 uma redução de 40% nas emissões de NO_x foi observada com a redução do oxigênio na caixa de fumaça e a utilização da mesma geometria utilizada em WI2.

O cenário WI3 representa a melhor opção para redução de NO_x na clínquerização, pelas modelagens realizadas. Para tornar este cenário possível, ações operacionais no duto de ar terciário presentemente semi-obstruído com pó de clínquer devem ser realizadas.

Como o calcinador foi apontado através de análises de dados como principal produtor de NO_x, e verifica-se que os queimadores B3 e B4, situados na zona do calcinador mais rica em oxigênio, pode ser considerados que estes queimadores são os principais geradores de NO_x.

A proposta foi então incluir mais dois queimadores ao sistema, nomeados B5 e B6, em uma região de baixa concentração de oxigênio, na caixa de fumaça, conforme citado na metodologia e apreciado na Figura 68.

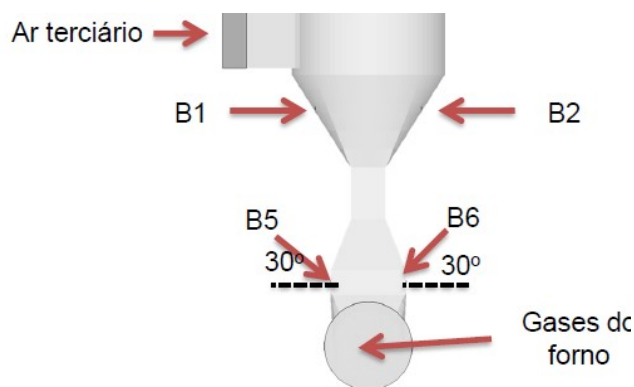


Figura 68: Configuração final para os bicos injetores de combustível no calcinador. Fonte: SOUZA, 2017

5.2.6 Sumário dos resultados de modelagem obtidos

Após a obtenção dos resultados isolados de cada parâmetro e cada calcinador é possível fazer uma análise de qual situação seria mais favorável à resolução do problema estudado. A Tabela 5 apresenta uma síntese dos

resultados obtidos, e a Figura 69 demonstra cada resultado associado às mudanças feitas.

Tabela 5: Comparação dos dados operacionais com resultados da simulação em CFD

(Fonte: Cinar Ltd)

	Dados operacionais	BC	WI1	WI2	WI3
Temp. saída Calcinador (°C)	868-891	891	895	900	850
Teor de O ₂ saída Calcinador (% v/v)	2,1	2,0	1,85	1,94	1,50
Eficiência combustão (%)	-	99	99	99	98
Eficiência calcinação (%)	97	98	99	99	98
Teor de NO _x saída calcinador (ppmv)	537 - 966	585	681	500	351
Redução NO _x (%)	-	-	-16,41	15,47	41,00

Em que a taxa de redução de NO_x é calculada pela equação

$$TR = 1 - \frac{NO_{x\text{obtido}}}{NO_{xBC}}$$

Primeiramente, observa-se que há grande aderência entre o modelo proposto para a simulação (na Tabela 5, representado pela coluna BC) e os resultados obtidos na operação (coluna dados operacionais). Os resultados obtidos são representados também no esquema da Figura 69.

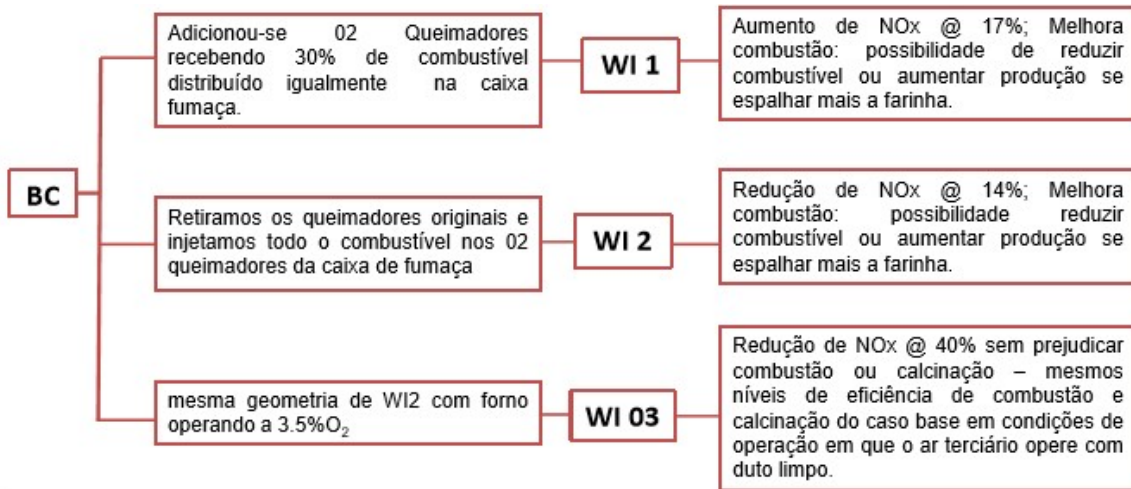


Figura 69: Resumo das modificações feitas e seus principais resultados para redução de NO_x.

Fonte: SOUZA, 2017

Em WI3 reduções máximas teóricas de 40% de NO_x obtidas com a realocação dos queimadores, posicionando-os na caixa de fumaça e trabalhando com os gases do forno com uma concentração de 3,5% de O₂. Uma vez que o intuito do trabalho inicial é a diminuição nas emissões de NO_x, observa-se que esta configuração é a mais indicada para essa finalidade, *reforçando a necessidade de instalar queimadores na base do calcinador, posições B5 e B6.*

Nesta etapa do trabalho, recomendou-se à unidade industrial:

- Instalação de queimadores monocanal na caixa de fumaça, denominados B5 e B6, substituindo B3 e B4 e usando sua tubulação de transporte.

- Salientou-se a importância de trabalhar com o duto de ar terciário limpo e com uma concentração menor de oxigênio nos gases provenientes do forno (3,5%). Essa menor concentração de oxigênio auxilia no processo de requeima, uma vez que a redução de NO_x a N_2 é propiciada quando há presença de NO_x junto a compostos voláteis em zonas redutoras.

5.3 Modificações de campo

Após a conclusão do trabalho, foi iniciada a fase de projeto, planejamento e implantação das modificações propostas no sistema de injeção de combustível secundário.

Nas Figuras 70 e 71 apontam-se a localização sugerida e implantada dos dois queimadores na entrada do forno.

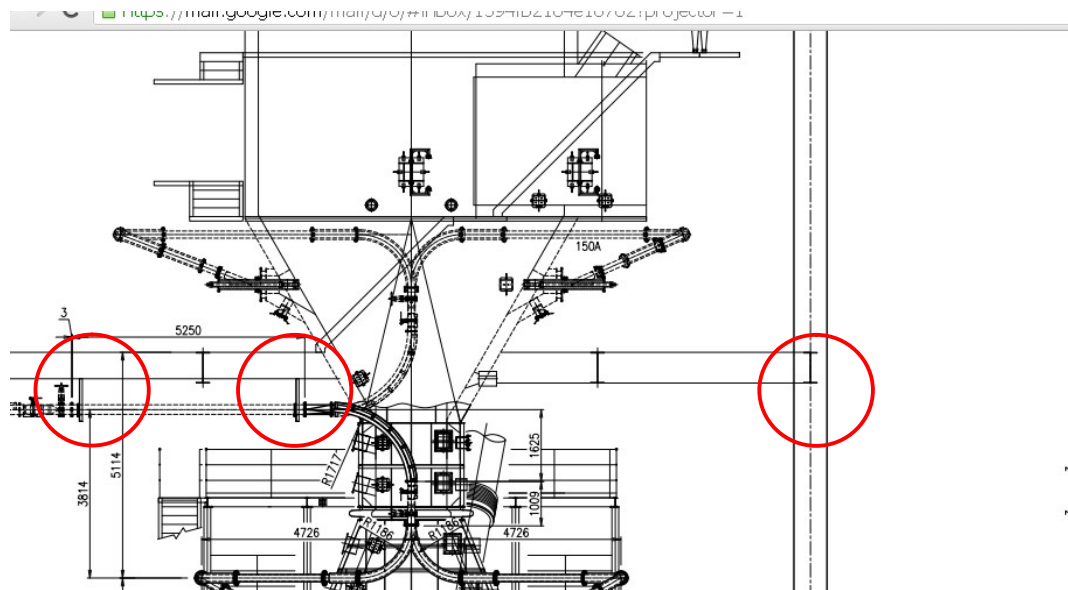


Figura 70: Desenho com a adição dos dois novos queimadores na câmara de entrada do forno.

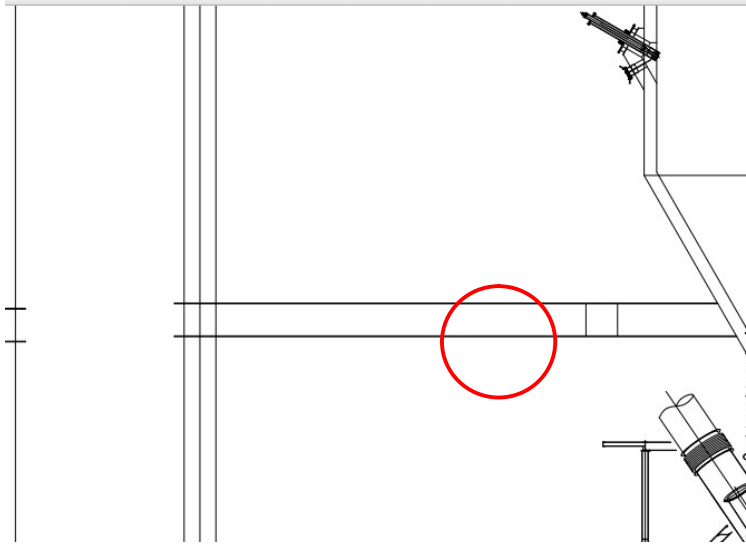


Figura 71: Vista lateral dos novos queimadores posicionados na câmara de entrada do forno.

A execução das modificações se deu em maio de 2017.

A mudança das condições de operação foi feita gradativamente, já que havia o risco de sobreaquecimento na região da câmara de entrada do forno, previsto em simulação.

Essa mudança se deu em três etapas:

1) operação retomada apenas com dois queimadores, B1 e B2, na região inferior do calcinador. Os queimadores B3 e B4 deixaram de existir.

2) foram abertos os novos queimadores, B5 e B6, mantendo B1 e B2 em funcionamento;

3) fechados os queimadores B1 e B2, mantendo apenas B5 e B6 em funcionamento.

Em cada uma dessas etapas foram realizadas medições das temperaturas de temperatura externa da entrada do forno e calcinador, nas proximidades dos queimadores secundários, a fim de monitorar o sobreaquecimento.

5.3 Emissões de NO_x - Teste de sensibilidade ou teste curto

O teste de sensibilidade foi conduzido no dia 24/11/2017, entre 12:24 e 15:23 horas. Durante a realização deste teste contou-se com o auxílio de dois operadores de forno experientes e a equipe de campo, disponível para auxiliar na detecção e solução de eventuais problemas. Com isso foi possível obter resultados com alto grau de confiabilidade.

Os resultados do teste encontram-se no Quadro 5. Os dados de emissão indicados (com exceção do CO (caixa de fumaça)) são dados de emissão fornecidos pelo analisador de gases da Empresa, com transmissão de dados em tempo real para o computador central de controle.

Quadro 5: Resultados obtidos no teste curto.

Bicos de combustível abertos	NO _x	CO	CO (caixa de fumaça)	Combustível Primário	Combustível Secundário	Alimentação	% O ₂	THC
B2, B5 e B6	302,3	1000,0	18396,3	8,4	10,1	236,0	9,1	31,4
B5 e B6	292,8	875,0	504,5	8,3	10,1	236,5	8,6	50,8
B2 e B5	482,6	970,0	17390,0	8,3	10,2	235,0	9,5	14,8
B5	479,0	523,6	4537,2	8,3	10,4	234,0	9,7	1,9

5.3.1 Primeira configuração de bicos – Bicos B2, B5 e B6

Quadro 6: Primeira configuração em teste

Bicos de combustível abertos	NO _x	CO	CO (caixa de fumaça)	Combustível Primário	Combustível Secundário	Alimentação	% O ₂	THC
B2, B5 e B6	302,3	1000,0	18396,3	8,4	10,1	236,0	9,1	31,4

O primeiro teste foi conduzido com os bicos B2, B5 e B6 em funcionamento. Neste teste foi possível obter os níveis de emissão de NO_x exigidos por Norma sendo, então, essa configuração indicada para redução de NO_x.

Deve-se, no entanto, salientar a grande formação de CO na caixa de fumaça e emitida pela chaminé. Somando estes dois fatores ao elevado índice de %O₂ na saída da chaminé, podemos concluir que a combustão no sistema do forno não se deu de forma eficiente, culminando na formação de um tipo de poluente atmosférico e levando a gastos excessivos com a presença de incombustos.

5.3.2 Segunda configuração de bicos – Bicos B5 e B6

Quadro7: Segunda configuração em teste

Bicos de combustível abertos	NO _x	CO	CO (caixa de fumaça)	Combustível Primário	Combustível Secundário	Alimentação	% O ₂	THC
B5 e B6	292,8	875,0	504,5	8,3	10,1	236,5	8,6	50,8

A configuração em que os bicos B5 e B6 foram mantidos abertos apresentou emissões de NO_x ainda mais baixas do que a configuração anterior, sendo esta, indicada para o seu controle. Além disso, podemos verificar os baixos níveis de CO no sistema do forno com uma diminuição na %O₂ na saída da chaminé. Estes dados indicam uma melhora na combustão do sistema.

Observamos também um aumento na alimentação de farinha no sistema com uma pequena diminuição na injeção de combustível primário. Sendo assim, podemos concluir que toda a energia fornecida pelo combustível está sendo aproveitada de forma mais eficiente para a formação de clínquer, com

uma maior alimentação de farinha ao forno em detrimento da diminuição dos níveis de CO no sistema.

Constata-se a eficiência da utilização dos bicos B5 e B6 no controle de emissão e NO_x, fornecendo uma combustão eficiente e com margem para aumento na injeção de matéria prima.

5.3.3 Terceira configuração de bicos – Bicos B2 e B5

Quadro 8: Terceira configuração em teste.

Bicos de combustível abertos	NO _x	CO	CO (caixa de fumaça)	Combustível Primário	Combustível Secundário	Alimentação	% O ₂	THC
B2 e B5	482,6	970,0	17390,0	8,3	10,2	235,0	9,5	14,8

O terceiro teste, com os bicos B2 e B5 em funcionamento, apresentou valores elevados de emissão de NO_x. Sendo assim, esta configuração não é indicada para o controle da mesma. Também é possível observar um aumento do CO no sistema, principalmente na caixa de fumaça, acompanhada de um aumento na %O₂ na saída da chaminé. Estes são indicativos de uma diminuição da eficiência de combustão primária, considerada a principal fonte de calor do sistema.

Verifica-se então que a utilização desta configuração de bicos não é indicada nem para o controle das emissões de NO_x nem para a operação eficiente do sistema de combustão.

5.3.4 Quarta configuração de bicos – Bico B5

Quadro 9: Quarta configuração em teste

Bicos de combustível abertos	NO _x	CO	CO (caixa de fumaça)	Combustível Primário	Combustível Secundário	Alimentação	% O ₂	THC
B5	479,0	523,6	4537,2	8,3	10,4	234,0	9,7	1,9

A última análise efetuada foi de apenas um queimador, B5, em funcionamento. Conforme podemos observar no Quadro 9, com essa configuração não foi possível obter emissões de NO_x dentro do valor estipulado por Norma.

Pode-se observar também altas taxas de formação de CO, principalmente na caixa de fumaça, indicando uma baixa eficiência de queima no queimador primário. Além disso, houve uma diminuição significativa na taxa de alimentação de farinha, em relação ao tempo de teste efetuado. Tais fatos indicam a impossibilidade de manter o sistema em funcionamento com a total capacidade de alimentação, com a utilização de apenas este queimador no calcinador.

Conclui-se então que com a utilização dos bicos B2, B5 e B6 e dos bicos B5 e B6 é possível obter os níveis de emissão exigidos por Norma. Porém, a configuração em que utiliza-se os bicos B5 e B6 foi a que ofereceu os melhores resultados nas demais variáveis, formação de CO, consumo de combustível e alimentação de farinha. Também, o fato de esta configuração oferecer os níveis mais baixos de emissão fornece com uma margem de erro maior, em casos de anomalia no sistema.

Os dados de campo no teste de sensibilidade confirmaram os dados obtidos pela simulação MI-CFD.

5.4 Emissões NO_x – Teste longo

Após o teste de sensibilidade um segundo teste, aqui denominado de teste longo, foi conduzido. Este teste é uma confirmação da capacidade de manter o sistema em funcionamento por um longo período utilizando a melhor configuração encontrada no teste de sensibilidade, além de eliminar a dúvida de que os bons resultados alcançados no teste de sensibilidade são apenas pontuais.

Como este trabalho é baseado na necessidade de diminuição de emissão de NO_x de uma fábrica de cimento, é importante salientar de que este teste também é a base para que um afinamento na técnica de requieima seja feito e o sistema de controle de NO_x possa ser consolidado para a sua utilização no dia a dia da fábrica.

Os dados de emissão de NO_x, antes e depois da implementação das técnicas de redução de NO_x, encontram-se na Figura 72. A linha vermelha indicada no gráfico é relativa à meta de emissão (450 mg/Nm³) estabelecida por Norma.

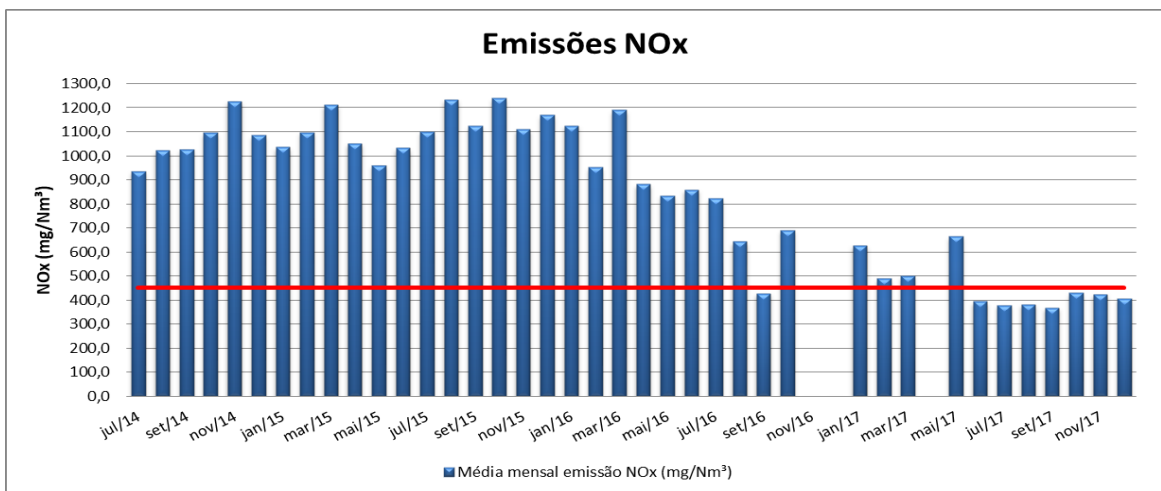


Figura 72: Dados de emissão, entre julho 2014 e dezembro de 2017

- Abril de 2016 a janeiro de 2017: Estudo do sistema de calcinação
- Janeiro de 2017: Definição da técnica de redução a ser utilizada
- Maio de 2017: Realização das modificações no calcinador
- Julho 2017: Consolidação da alteração nos bicos de injeção de combustível no calcinador
- Novembro de 2017: Teste curto

- Julho a Dezembro de 2017: Teste longo e consolidação da eficiência na utilização dos bicos B5 e B6, para redução nas emissões de NO_x.

Pela Figura 72 é possível observar uma diminuição substancial nos níveis de emissão de NO_x pela chaminé principal do forno de clínquer. Uma vez que a utilização do sistema de redução de NO_x apenas foi consolidado a partir de junho de 2017, podemos atribuir esta diminuição à implementação das técnicas de requeima e queima estagiada. Durante este período, inclusive, houve redução de voláteis no mix de combustíveis, com a redução da participação de moinha em 8 pontos percentuais no período avaliado. Isso deveria contribuir para a piora das emissões. Sem embargo, verifica-se a redução consistente das emissões de NO_x a partir daí.

Considerando o período de 2014 a 2017, podemos observar uma diminuição de 55,62% nas emissões. Quando consideramos apenas o período de 2016 e 2017, em que algumas estratégias como a diminuição nos pontos de entrada de ar falso foram implementadas, podemos observar uma diminuição de 39,94%, apenas com a implementação das técnicas de requeima e queima estagiada.

5.5 Volatilização de enxofre – teste longo

Conforme citado em 3.7.4, o aumento na volatilização de enxofre do sistema de clínquerização pode ser o maior impeditivo para a utilização desta técnica de redução de NO_x. Assim, estudos abrangendo este parâmetro de produção foram conduzidos para avaliar a viabilidade da implementação da técnica.

A análise de circulação de elementos voláteis não é fornecida como saída na simulação. Entretanto, a simulação nos auxilia a prever onde há zonas de estagnação de fluidos, que aumentam a propensão à formação de

colagens, e zonas de baixa concentração de oxigênio, onde a volatilização destes elementos aumenta exponencialmente.

Para que este parâmetro fosse analisado, escolheu-se comparar os índices de volatilização de enxofre antes e depois da implementação dos queimadores. Como os principais testes acerca da diminuição foram conduzidos no ano de 2017, além das demais ações tomadas no intuito de diminuir as emissões, este foi o ano escolhido para fazer a comparação.

Para que seja possível avaliar o cenário anterior à implementação da técnica, consideram-se os dados de volatilização de enxofre de março de 2017. Como um indicativo da situação em que encontrava-se os índices de enxofre durante a implementação da técnica, foi escolhido o mês de julho de 2017 para análise. Finalmente, para a conclusão dos resultados escolheu-se o mês de outubro de 2017, visto que nesse mês a técnica de redução encontrava-se consolidada. As Figuras 73, 74, 75 indicam os resultados obtidos através desta análise.

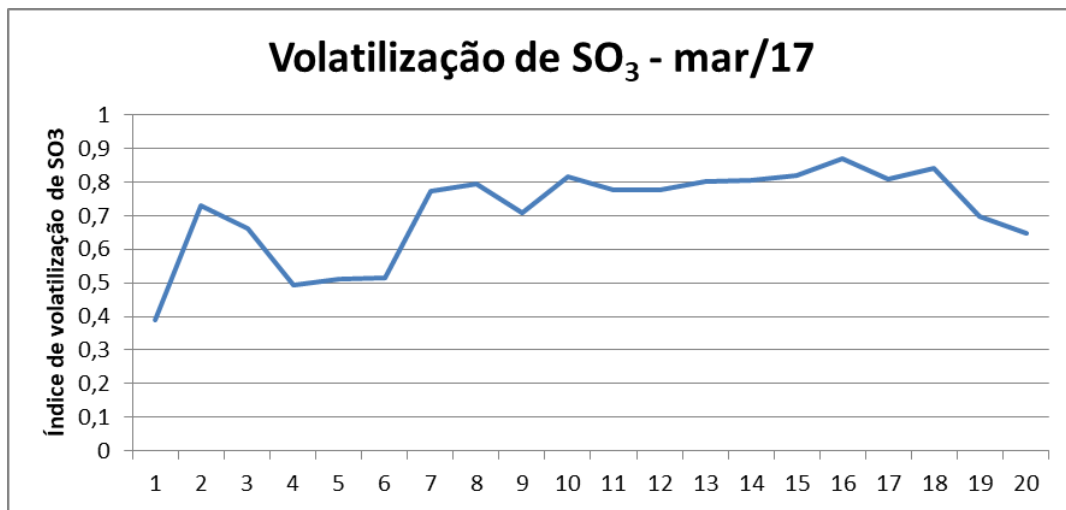


Figura 73: Dados de volatilização de enxofre de março de 2017

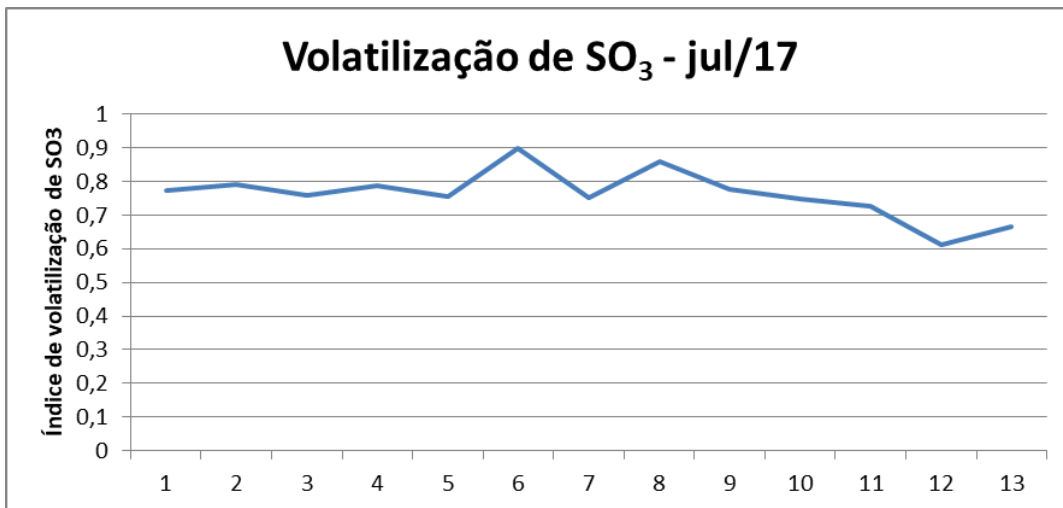


Figura 74: Dados de volatilização de julho de 2017

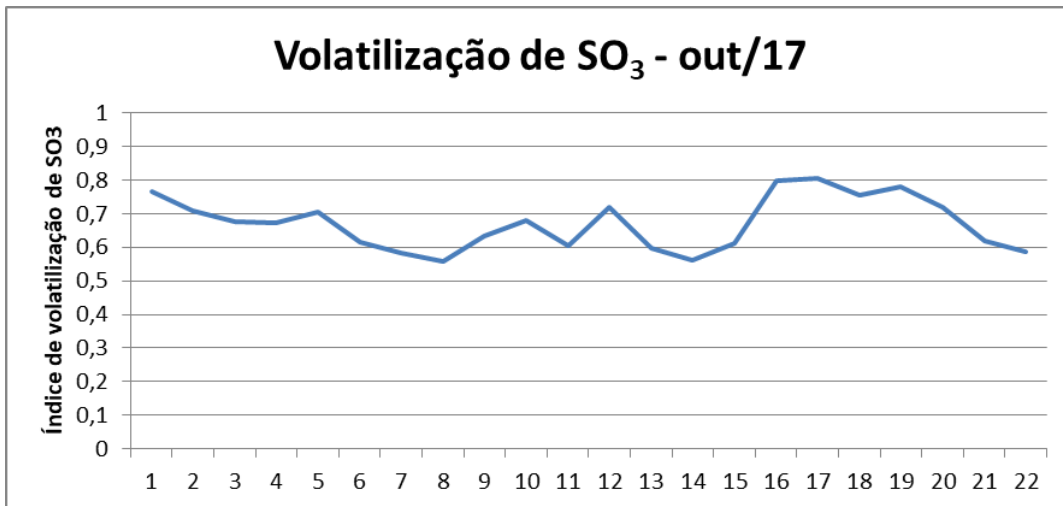


Figura 75: Dados de volatilização de outubro de 2017

Os gráficos foram confeccionados considerando a média diária dos teores de SO₃ no clínquer e na alimentação de farinha. Assim, exclui-se a possibilidade de os dados estarem distorcidos por *outliers* do sistema. O eixo X dos gráficos indica o número de dados disponíveis (dias de operação do forno), enquanto o eixo Y indica o índice de volatilização de enxofre calculado pela equação 45.

Os gráficos de volatilização de enxofre demonstram que não houve alterações significativas desse parâmetro. Os índices de volatilização permaneceram no mesmo patamar, com uma estabilidade considerável. Assim,

o aumento de volatilização de enxofre não foi observado no sistema em análise, não podendo ser considerado um impeditivo para a implementação desta técnica de redução de NO_x. Importante mencionar que a qualidade do clínquer produzido permaneceu inalterada após a implantação do projeto.

5.6 Resultados de emissões – teste longo

Conforme explicado no 4.1.2, uma correlação com os dados de emissão da chaminé e da caixa de fumaça pode ser feita afim de obter um indicativo de qual é a emissão de NO_x gerada em cada fonte do sistema de clínquerização.

Após a consolidação da técnica de redução foi possível confeccionar um novo gráfico e obter uma nova correlação dos dados de emissão da Fábrica. O gráfico obtido encontra-se indicado na Figura 76.

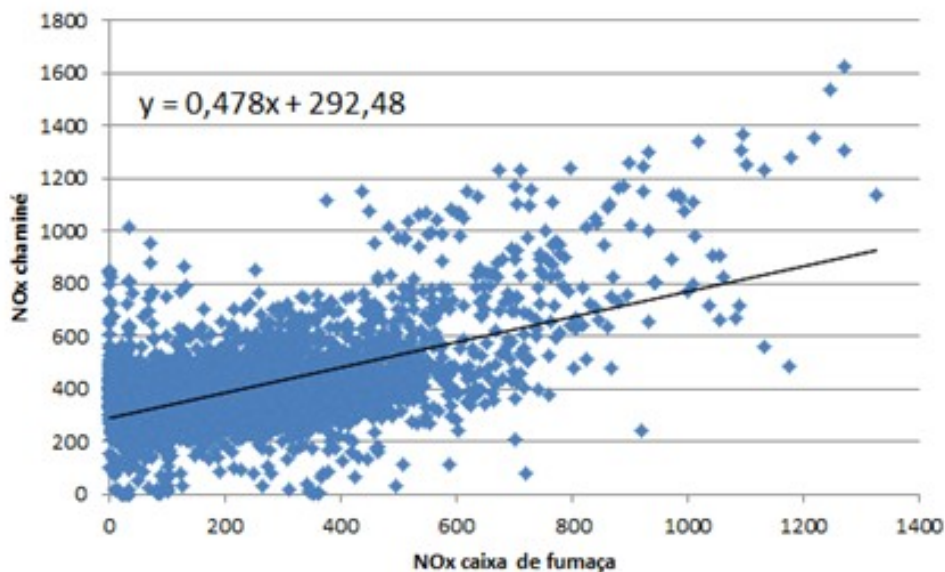


Figura 76: Regressão linear com os dados após a implementação das técnicas de redução de NO_x

Pelo cálculo de regressão linear e comparação com a situação anterior (indicada em 4.1.2) obtiveram-se:

- um coeficiente de regressão linear de $R^2 = 0,664$, valor relativamente baixo, que é esperado tendo-se em vista que as reações de formação de NO_x são dependentes de múltiplos fatores intrínsecos ao processo de fabricação.

- um coeficiente linear, ou intercepto, de 292 mg/Nm^3 , uma redução substancial de NO_x gerado pelo calcinador, ou 64% de redução. Também nos permite perceber que a quantidade de valores acima de 800 mg/Nm^3 há escasseado, trazendo a média para valores dentro da norma ambiental.

- um coeficiente angular de 0.478 , significando que houve piora nas condições de requeima do NO_x do forno. Com redução significativa da geração de NO_x e, conseqüentemente, de sua concentração como reagente, reduzindo o rendimento da reação de requeima.

As mudanças no calcinador foram feitas baseando-se no fato de que VOC liberado em zonas redutoras é capaz de se combinar com o NO_x formado. Isso mostra que a geração de NO_x no calcinador diminuiu substancialmente, o que confirma a criação de zonas redutoras no calcinador favoráveis à redução de emissões de NO_x , quando em presença de VOC.

6 CONCLUSÕES

Através do levantamento de dados, foi possível determinar que o calcinador era a maior fonte de geração de NO_x .

A simulação do BC demonstrou aderência com os dados coletados em campo, sendo adequada para descrever os fenômenos e reações no sistema de calcinação. Isso permitiu que a simulação em MI-CFD fosse aplicada e cenários alternativos pudessem ser rodados com segurança.

Com base a interpretação dos resultados das simulações, foi possível determinar os pontos de injeção de combustíveis teóricos, que foram instalados em campo posteriormente.

Dada a urgência na redução das emissões, para atingimento das metas estipuladas pelos órgãos ambientais, o trabalho foi realizado com um cronograma bastante desafiador, não somente na etapa de elaboração das simulações e estudo dos cenários alternativos, como também na determinação dos novos pontos de injeção.

O cenário WI3, que apresenta maior potencial de redução de NO_x , aumentando a quantidade de ar terciário ao calcinador, não pôde ser implementado em campo devido à obstrução do duto de ar terciário.

De forma a absorver os transientes de processo inerentes à fabricação de clínquer oriundos, por exemplo, das variações mineralógicas das matérias primas, os valores coletados foram das médias mensais de emissões de NO_x , durante um longo período de medição, superior a 12 meses.

As técnicas de requeima e combustão estagiada aplicadas neste estudo foram capazes de reduzir as emissões de NO_x do forno a níveis aceitáveis, situando-o dentro dos limites de emissão impostos pela legislação ambiental. A

redução de 55% está dentro do esperado para estas técnicas, segundo o Quadro 2. Esta redução foi inclusive superior à antecipada pela modelo em MI-CFD.

A geração de zonas redutoras é uma preocupação constante na indústria, uma vez que pode levar a formação de colagens, obstruções e riscos a segurança e operação. Porém, os resultados de volatilização de SO_3 apontam que não houve distúrbio ou aumento da recirculação de SO_3 no entorno da entrada do forno e calcinador. Logo, as zonas redutoras geradas não são um risco a esta operação. Além disso, a qualidade do clínquer produzido permaneceu inalterada.

A técnica de requeima e combustão estagiada aparecem como as mais adequadas, não só por sua eficiência como também pelo seu baixo custo de implementação e nenhum impacto sobre o custo de operação.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Pelos perfis de velocidades resultantes da simulação em CFD, há indicações que a configuração *W13* seja a mais favorável à operação, seja do ponto de vista da menor estratificação, seja pela menor intensidade de zonas de recirculação, seja pelo maior potencial de redução de NO_x gerado, sugerindo que maior quantidade de ar terciário é interessante. Indica-se à operação que ações de limpeza do duto de ar terciário e ações de prevenção ao acúmulo de pó nessa região devem ser realizadas.

Verificou-se que o teor de oxigênio de saída do calcinador em todos os cenários é consideravelmente elevado. Este teor elevado de O₂ na saída do calcinador significa que parte significativa do ar injetado para a queima está sendo desperdiçado, o que é prejudicial para a eficiência do processo e um desaproveitamento da produtividade do sistema do forno. Em outras palavras, uma melhor medição e análise dos gases poderiam levar ao melhor uso do oxigênio para aumento de produção do forno. Trasladar o analisador de gases da saída do calcinador para a saída do ciclone C5 – onde os efeitos de segregação de fluxos são atenuados pela mistura no ciclone - deve melhorar a representatividade da amostragem de gases e levar a um melhor aproveitamento do excesso de O₂.

Em todos os casos simulados é possível observar que além da proximidade das duas entradas de farinha, há também uma deficiência no espalhamento das partículas de farinha após a injeção. Isso faz com que a farinha siga uma trajetória preferencial, próxima às paredes posterior e lateral direita. Isso pode ser um limitante para o aumento da produção, pois as partículas de farinha não atingem a região de maior temperatura, reduzindo a eficiência de troca térmica.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABBAS, T. et al. NO_x formation and reduction mechanisms in pulverized coal flames. *Fuel*, v. 73, n. 9, p. 1423–1436, set. 1994.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - NBR 5732: Cimento Portland comum. Rio de Janeiro, 1991.

Adetona O., Dunn K., Hall D. B., Achtemeier G., Stock A., Naeher L. P. (2011) Personal PM (2.5) exposure among wildland firefighters working at prescribed forest burns in South-eastern United States.

ALSOP, P., A. The Cement Plant Operations Handbook: The concise guide to cement manufacture. *International Cement Review*. 4^a ed, 2005

Andersen H. C., Keith C. D.: Method of purifying gases containing oxygen, oxides of nitrogen. U.S. Patent 3008796 A. 1961.

Andrew F., Rick R., David C–H. Friedland/Relyea Environmental Science for AP. Macmillan; cap 19, 2011.

Boningari, T., Smirniotis, P., G.. Impact of nitrogen oxides on the environment and human health: Mn-based materials for the NO_x abatement. *Current Opinion in Chemical Engineering*. v.16, n. 13, p. 133-141, 2016.

B. Bretschneider, J. KurfuÈrst. *Air Pollution Control Technology*. Amsterdam: Elsevier. 1987.

Buzcu B., Yue Z. W., Fraser M. P., Nopmongcol U., Allen D. T. Secondary particle formation and evidence of heterogeneous chemistry during a wood smoke episode in Texas. *J Geophys Res Atmos*. 2006

Chauhan A. J., Johnston S. L. Air pollution and infection in respiratory illness. 2003.

Cheremisinoff P. N. Air Pollution Control and Design for Industry. New York: Dekker; 1993.

Ciencewicki J., Jaspers I. (2007) Air pollution and respiratory viral infection. Inhalation. Toxicol. 2007

Cinar Ltd. <<https://www.cinarbrasil.com/>>. Acesso, Março 2019.

Commandré, J.-M. Formation des oxydes d'azote lors de la combustion de coques de pétrole dans des conditions de précalcinateur de cimenterie. Tese- Institut National Polytechnique de Toulouse - INPT, Toulouse, 2002.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA. Resolução nº 382, de 26 de dezembro de 2006. Estabelece os limites máximos de emissão de poluentes atmosféricos para fontes fixas. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=520>. Acesso em: 03 de março de 2017.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA. Resolução nº 436, de 22 de dezembro de 2011. Estabelece os limites máximos de emissão de poluentes atmosféricos para fontes fixas instaladas ou com pedido de licença de instalação anteriores a 02 de janeiro de 2007, complementa as Resoluções nº 05, de 15 de junho de 1989; e nº 382 de 26 de dezembro de 2006, do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA . Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=660>. Acesso em: 03 de março de 2017.

Delfino R. J., Brummel S., Wu J., Stern H., Ostro B., Lipsett M., Winer A., Street D. H., Zhang L., Tjoa T., Gillen D. L. The relationship of respiratory and cardiovascular hospital admissions to the southern California wildfires of. 2003.

Easterling W. E., Aggarwal P. K., Batima P. (2007) Food, fibre, and forest products. In: Parry M. L., Canziani O. F., Palutikof J. P., van der Linden P. J., Hanson C. E. Climate change 2007: impacts, adaptation and vulnerability. Contribution of working group II to the fourth assessment report of the intergovernmental panel on climate change. Cambridge University Press, Cambridge, UK. 2007.

Elattar H.F., Rayko S., Eckehard S., Fouda A.. CFD simulation of confined non-premixed jet flames in rotary kilns for gaseous fuels. *Comput Fluids* 102, p. 62–73, 2014.

Fan, W., Zhu, T., Sun, Y., Lv, D.. Effects of gas composition on NO_x reduction by selective non-catalytic reduction with ammonia in a simulated cement precalciner atmosphere. *Chemosphere* 113, p. 182–187, 2014

Fann N., Risley D. The public health context for PM_{2.5} and ozone air quality trends. *Air quality. Atmos Health*. 2010.

Fernandes, B.B., Souza, J. B., Oliveira, L. S.. Reburning: How to reduce NO_x emissions in different types of inline calciners. *ZKG international*, Alemanha, v. 69, n. 11, p. 36-39, 2016.

Gardeik H.O., Rosemann H., Sprung S., Rechenberg W., Behavior of nitrogen oxides in rotary kiln plants of the cement industry, *Trans of ZKG* No. 10/84, Research Institute of the Cement Industry, p. 499-507. Dusseldorf .1984

Gibb, J.. Central Electricity Generating Board, Southampton. England, private communication, 1977.

Grambsch A.. Climate change and air quality. The potential impacts of climate change on transportation. DOT Center for Climate Change and Environmental Forecasting, USA. 2002.

Hänninen O. O., Salonen R. O., Koistinen K., Lanki T., Barregard L., Jantunen M.. Population exposure to fine particles and estimated excess mortality in Finland from an East European wildfire episode. *J Exposure Sci Environ Epidemiol*. 2009.

Henderson B.H., Pinder R. W., Crooks J., Cohen R. C., Hutzell W. T., Sarwar G., Goliff W. S., Stockwell W. R., Fahr A., Mathur R., Carlton A. G , Vizuete W. Evaluation of simulated photochemical partitioning of oxidized nitrogen in the upper troposphere. *Atmos Chem Phys*. 2011

Hill, S.; Douglas Smoot, L. Modeling of nitrogen oxides formation and destruction in combustion systems. *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 26, n. 4-6, p. 417–458, 2000.

Hocking M. B.: *Modern Chemical Technology and Emission Control*. Berlin: Springer; 1985.

Hu Z. J.. The study on mechanism of nitrogen oxides transformation and control technology for precalciner. Dissertation, Huazhong University of Science and Technology. 2004.

Jacob D. J.. *Introduction to atmospheric chemistry*. Princeton University Press, Princeton. 1999.

Jacob D. J., Winner D. A.. Effect of climate change on air quality. *Atmos Environ* 43(1):51–63. 2009.

Kaynak B, Hu Y, Martin RV, Russell AG, Choi Y, Wang Y.. The effect of lightning NO_x production on surface ozone in the continental United States. *Atmos Chem Phys* 8(17):5151–5159. 2008.

Kihara, Y.: The Brazilian cement industry and its eco-efficiency. Paper presented at the 6th Brazilian Cement Congress, 19th-21st May, São Paulo 2014.

Kinney P. L.. Climate change, air quality, and human health. *Am J Prev Med* 35(5):459–467. 2008.

Knight G.: *Selective Catalytic Reduction Technology for the Control of Nitrogen Oxide Emissions from Coal-Fired Boilers*. DIANE Publishing. 2008.

Larsen, M. B. *Alternative Fuels in Cement Production*. Tese de Doutorado - Technical University of Denmark, 2007.

Lawrence K. W., Norman C. P., Yung T. H.: *Advanced Air and Noise Pollution Control*. Springer Science & Business Media. 2007.

Lei Chen, Sze Zheng Yong, Ahmed F. Ghoniem, *Oxy-fuel combustion of pulverized coal: characterization, fundamentals, stabilization and CFD modeling*. *Prog. Energy Combust. Sci*, vol 38, p 156–214. 2012

Levy, J. M.. *NO/char reactions at pulverized coal flame conditions*. *Symposium (International) on Combustion*, v. 18, n. 1, p. 111–120, 1981.

Liao K.J., Tagaris E., Russell A.G., Amar P., He S., Manomaiphiboon K., Woo J.H.. *Cost analysis of impacts of climate change on regional air quality*. *J Air Waste Manag Assoc* 60(2):195–203. 2010.

Lowes, T., Bretz, J.. *Keeping NOx under control*. *International Cement Review*. Reino Unido, p. 64-69, 2016.

Miller, J. A.; Bowman, C. T. *Mechanism and modeling of nitrogen chemistry in combustion*. *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 15, n. 4, p. 287–338, 1989.

Mingyue, W., Bin, L., Yiqin L., Shibo, W., Shan, Q., Aimin, Z.. *Numerical simulation of oxy-coal combustion in a rotary cement kiln*. *Applied Thermal Engineering*. v.103, p. 491-500, 2016.

Mirabelli M. C., Kunzli N., Avol E., Gilliland F. D., Gauderman W. J., McConnell R., Peters J. M.. Respiratory symptoms following wildfire smoke exposure airway size as a susceptibility factor. *Epidemiology* 20(3):451–459. 2009.

Miriam S.: *Diffuse Lung Disorders: A Comprehensive Clinical– Radiological Overview*. Springer Science & Business Media; 2012.

Mokrzycki, E., Uliasz-Bochenczyk, A., & Sarna, M.. Use of Alternative Fuels in the Polish Cement Industry. *Applied Energy* 74: 101 – 111. 2003

Muzio, L. J.; Quartucy, G. C. Implementing NO_x Control: Research to Application. *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 23, p. 233–266, 1997.

Neitzel R., Naeher L. P., Paulsen M., Dunn K., Stock A., Simpson C. D.. Biological monitoring of smoke exposure among wildland firefighters: a pilot study comparing urinary methoxyphenols with personal exposures to carbon monoxide, particular matter, and levoglucosan. *J Exposure Sci Environ Epidemiol* 19(4):349–358. 2009.

Neuffer, B.; Laney, M. *Alternative Control Techniques Document Update – NO_x Emissions from New Cement Kilns*. Update. p. 1–129, 2007.

Nikolopoulos N., Nikolopoulos A., Karampinis E., Grammelis P., Kakara E., Numerical investigation of the oxy-fuel combustion in large scale boilers adopting the ECO-Scrub technology. *Fuel*. 198–214. 2011.

Peel, J. L., Haeuber, R., Garcia, V., Russell, A.G., Neas, L.. Impact of nitrogen and climate change interactions on ambient air pollution and human health. *Springerlink*. v. 114, setembro . 2012. Disponível em: <www.springerlink.com>. Acesso em: janeiro, 2017.

Petr B., Pavel S.. Experimental study on the influence of oxygen fraction in the combustion air on the combustion characteristics. *Chem. Eng. Trans*. 2013

Pfister G. G., Wiedinmyer C., Emmons L. K.. Impacts of the fall 2007 California wildfires on surface ozone: Integrating local observations with global model simulations. *Geophys Res Lett.* 2008.

Racherla P. N., Adams P. J.. US ozone air quality under changing climate and anthropogenic emissions. *Environ Sci Technol* 43(3):571–577. 2009.

Rappold A. G., Stone S. L., Cascio W. E., Neas L. M., Kilaru V. J., Carraway M. S., Szykman J. J., Ising A., Cleve W. E., Meredith J. T., Vaughan-Batten H., Deyneka L., Devlin R. B.. Peat bog wildfire smoke exposure in rural North Carolina is associated with cardiopulmonary emergency department visits assessed through syndromic surveillance. *Environ Health Perspect* 119(10):1415–1420. 2011.

Ravary B., Colomb C., Stein Tore Johansen, Modelling combustion and thermal NO_x formation in electric ARC furnaces for the production of ferro-silicon and silicon-metal. *INFACON XI.* 2007.

Reisen F, (2006) Brown S. K.. Australian firefighters' exposure to air toxics during bushfire burns of autumn 2005 and. *Environ Int* 35(2):342–352. 2009

Ronald K. Hanson, Siamak Salimian, Survey of Rate Constants in the N/H/O Systems, W.C. Gardiner (Ed.) *C. Chemistry*, 1984.

Rusznak C., Devalia J. L., Davies R. J.. Airway response of asthmatic subjects to inhaled allergen after exposure to pollutants. *Thorax* 51(11):1105–1108. 1996.

Sacks J. D., Stanek L. W., Luben T. J., Johns D. O., Buckley B. J., Brown J. S., Ross M.. Particulate matter-induced health effects: who is susceptible. *Environ Health Perspect* 119(4):446–454. 2011.

Shirahama N., Mochida I., Korai Y., Choi K.-H., Enjoji T., Shimohara T., Yasutake A., Reaction of NO₂ in air at room temperature with urea supported on pitch based activated carbon fiber, *Appl. Catal. B.*, 2003.

Signoretti, V. T. 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. Universidade Federal de Itajubá, 2008.

Souza, J. B. Modelagem MICFD do Calcinador: Redução das Emissões de NO_x (Cinar Ltd). Documento Confidencial e propriedade do Cliente. 2017

Spracklen D. V., Mickley L. J., Logan J. A., Hudman R. C., Yevich R., Flannigan M. D., Westerling A. L.. Impacts of climate change from 2000 to 2050 on wildfire activity and carbonaceous aerosol concentrations in the western United States. *J Geophys Res* 114(D20):D20301. 2009.

Shu, Y., Wang, H.. An experimental study of NO reduction by biomass reburning and the characterization of its pyrolysis gases. *Fuel* 139, p. 321–327. 2015

Su J. G., Morello-Frosch R., Jesdale B. M., Kyle A. D., Shamasunder B., Jerrett M.. An index for assessing demographic inequalities in cumulative environmental hazards with application to Los Angeles, California. *Environ Sci Technol* 43(20):7626–7634. 2009.

Tecplot. <<https://www.tecplot.com/>>. Acesso, Março 2019.

Townsend A. R., Howarth R. W., Bazzaz F. A., Booth M. S., Cleveland C. C., Collinge S. K., Dobson A. P., Epstein P. R., Keeney D. R., Mallin M. A., Rogers C. A., Wayne P., Wolfe A. H.. Human health effects of a changing global nitrogen cycle. *Front Ecol Environ.* 2003

U.S. Census (2009) American housing survey 2009. <<http://www.census.gov/hhes/www/housing/ahs/ahs09/ahs09.html>>. Acesso, Julho, 2011.

Van der Lans, R.; Glarborg, P.; Dam-Johansen, K. Influence of process parameters on nitrogen oxide formation in pulverized coal burners. *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 23, n. 4, p. 349–377, 1997.

Versteeg H. K., Malalasekera W.. An introduction to computational fluid dynamics the finite volume method. 2 ed, Inglaterra: Pearson Educational LTDA, 2007, 503 p.

Weaver C. P., Liang X. Z., Zhu J., Adams P. J., Amar P., Avise J., Caughey M., Chen J., Cohen R. C., Cooter E., Dawson J. P., Gilliam R., Gilliland A., Goldstein A. H., Grambsch A., Grano D., Guenther A., Gustafson W. I., Harley R. A., He S., Hemming B., Hogrefe C., Huang H. C., Hunt S. W., Jacob D. J., Kinney P. L., Kunkel K., Lamarque J. F., Lamb B., Larkin N.K., Leung L. R., Liao K. J., Lin J. T., Lynn B. H., Manomaiphiboon K., Mass C., McKenzie D., Mickley L. J., O'Neill S. M., Nolte C., Pandis S. N., Racherla P. N., Rosenzweig C., Russell A. G., Salathe E., Steiner A. L., Tagaris E., Tao Z., Tonne S., Wiedinmyer C., Williams A., Winner D. A., Woo J.H., Wu S., Wuebbles D. J.. A preliminary synthesis of modeled climate change impacts on US regional ozone concentrations. *Bull Am Meteorol Soc* 90(12):1843–1863. 2009.

Westerling A. L., Hidalgo H. G., Cayan D. R., Swetnam T. W.. Warming and earlier spring increase western US forest wildfire activity. *Science* 313(5789):940–943. 2006.

Wolch J., Jerrett M., Reynolds K., McConnell R., Chang R., Dahmann N., Brady K., Gilliland F., Su J. G., Berhane K. Childhood obesity and proximity to urban parks and recreational resources: a longitudinal cohort study. *Health Place*. 2010.

Wotawa G., Trainer M..The influence of Canadian forest fires on pollutant concentrations in the United States. *Science* 288(5464):324–328. 2000.

Wu S., Mickley L. J., Leibensperger E. M., Jacob D. J., Rind D., Streets D. G. Effects of 2000-2050 global change on ozone air quality in the United States. 2008.