

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA MECÂNICA

**“SIMULAÇÃO CFD DE CALCINADORES DA
INDÚSTRIA DE CIMENTO VISANDO REDUÇÃO DE NO_x
VIA QUEIMA ESTAGIADA”**

BÁRBARA BORGES FERNANDES

Belo Horizonte

2016

Bárbara Borges Fernandes

**“SIMULAÇÃO CFD DE CALCINADORES DA INDÚSTRIA DE
CIMENTO VISANDO REDUÇÃO DE NO_x VIA QUEIMA
ESTAGIADA”**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Área de concentração: Energia e Sustentabilidade

Orientador: Prof. Dr. Leandro Soares de Oliveira (DEMEC - UFMG)

F363s

Fernandes, Bárbara Borges.

Simulação CFD de calcinadores da indústria de cimento visando redução de NO_x via queima estagiada [manuscrito] / Bárbara Borges Fernandes. - 2016.

112 f., enc.: il.

Orientador: Leandro Soares de Oliveira.

Dissertação (mestrado) Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

Bibliografia: f. 110-112.

1. Engenharia mecânica - Teses. 2. Dinâmica dos fluidos computacional - Teses. 3. Óxidos de nitrogênio - Teses. 4. Cimento - Indústria - Teses. I. Oliveira, Leandro Soares. II. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. III. Título.

CDU: 621(043)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA MECÂNICA

Av. Antônio Carlos, 6627 - Campus Universitário
31270-901 - Belo Horizonte - MG
Tel.: +55 31 3409.5145
E-mail: cpgmec@demec.ufmg.br

**"SIMULAÇÃO CFD DE CALCINADORES DA INDÚSTRIA DE
CIMENTO VISANDO REDUÇÃO DE NOX VIA QUEIMA
ESTAGIADA"**

BÁRBARA BORGES FERNANDES

Dissertação submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Minas Gerais, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de "**Mestre em Engenharia Mecânica**", na área de concentração de "**Energia e Sustentabilidade**".

Dissertação aprovada no dia 03 de junho de 2016.

Por:

Prof. Leandro Soares de Oliveira
Orientador - Departamento de Engenharia Mecânica/UFMG

Prof. Esly Ferreira da Costa Junior
Departamento de Engenharia Química/UFMG

Prof. Rudolf Huebner
Departamento de Engenharia Mecânica/UFMG

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais por serem meu porto seguro e estarem ao meu lado me incentivando em todos os momentos. À minha mãe, em especial, por me encorajar diariamente.

À toda a minha família, avós, tias, tios, primos e irmãos, por serem apoio constante e acreditarem no meu esforço e dedicação.

Aos amigos por compartilharem os momentos de dúvidas, incertezas e também os momentos leves e de descontração.

Ao Prof. Marcelo Cardoso e Daniel Oliveira por me apresentarem o mundo do CFD. Ao Prof. Leandro Oliveira pela orientação. À todos os professores que contribuíram para o constante processo de aprendizagem e ampliaram a minha visão da ciência.

À Joana Bretz pela oportunidade de trabalhar com CFD, pelo incentivo e pela disponibilidade em dividir sua experiência e conhecimento. Ao Marcone Campos por todos os ensinamentos. Ao Rodrigo, Kátia e Mônica pela troca de conhecimentos e ideias. Ao Thiago e ao João Paulo, por compartilharem essa experiência, me apresentarem novas ferramentas e me tranquilizarem.

Ao Eng. Mario Interlenghi por acreditar neste trabalho, pelo apoio essencial, por compartilhar seu conhecimento e por todas as discussões técnicas. À Jéssica Alves pela disponibilidade e ajuda na coleta dos dados.

À Cinar Ltd. por permitir a utilização do software MI-CFD neste trabalho. Ao Tahir Abbas, Michalis Acritopoulos, Tom Lowes e Shan Raza pelo auxílio ao meu desenvolvimento em todos estes anos e por estarem sempre abertos a contribuir para minha evolução. Ao Naminda Kandamby pelo apoio, pela paciência, pelos ensinamentos e por me orientar em grande parte deste trabalho.

À FAPEMIG pelo auxílio financeiro no desenvolvimento deste trabalho.

RESUMO

As emissões dos óxidos de nitrogênio (NO_x) estão cada dia mais controladas por legislações ambientais específicas, já que estes óxidos causam impactos ambientais, como formação de chuva ácida e smog fotoquímico. Este trabalho avalia a formação e redução de NO_x no processo de clinkerização, mais especificamente em calcinadores. A dinâmica dos fluidos computacional (CFD) foi utilizada para estudar dois calcinadores, um do tipo em linha e outro do tipo em linha com câmara de combustão. Apesar das diferenças nas geometrias dos calcinadores, as emissões de NO_x na saída de ambos os equipamentos foram equivalentes para as condições estudadas. Dentre as técnicas mais efetivas e de menor custo para controle das emissões de NO_x , estão a queima estagiada e a requeima. A implementação e otimização destas técnicas foram avaliadas em simulações adicionais dos calcinadores. Reduções nas emissões de NO_x de até 33% foram atingidas.

Palavras-chave: CFD, emissões de NO_x , calcinadores, queima estagiada, requeima

ABSTRACT

Nitrogen oxides (NO_x) emissions are being more and more controlled by specific environmental laws, due to its hazards effects as acid rain and photochemical smog. This work evaluates the NO_x formation and reduction in clinquerization systems, specifically in calciners. Two calciner designs were studied via Computation Fluid Dynamics (CFD), one in-line with the kiln and other in-line with the kiln with a combustion chamber. Despite the differences in their designs, the NO_x emissions at the calciners outlets were similar. The staged combustion and reburning are among the most effective and low cost techniques implemented to reduce NO_x emissions. Additional simulations were run in order to evaluate the implementation and optimization of these techniques. It was possible to achieve 33% reduction on NO_x emissions.

Key words: CFD, NO_x emissions, calciners, staged combustion, reburning

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	17
2.1	Processo de produção de cimento.....	17
2.2	Emissões de NO _x	19
2.2.1	Legislação	22
2.2.2	Mecanismos de formação e redução de NO _x	25
2.2.3	Início da investigação da formação de NO _x	35
2.3	Emissões de NO _x na indústria cimenteira	36
2.3.1	Identificação dos mecanismos de formação de NO _x no processo de clinquerização	36
2.3.2	Fatores que afetam as emissões de NO _x	38
2.4	Medidas para redução das emissões de NO _x no processo de clinquerização.....	41
2.4.1	Sistema de controle especialista	42
2.4.2	Queimadores de baixo NO _x	42
2.4.3	Aumento da eficiência térmica do sistema de clinquerização.....	43
2.4.4	Resfriamento da chama	43
2.4.5	Combustão estagiada e requeima.....	43
2.4.6	SNCR (<i>Selective Non-Catalytic Reduction</i>) – Redução seletiva não-catalítica.....	44
2.4.7	SCR (<i>Selective Catalytic Reduction</i>) – Redução seletiva catalítica.....	45
2.4.8	Considerações sobre as medidas de redução de NO _x	45
2.5.1	Código principal: MI-CFD (Mineral Interactive Computational Fluid Dynamics)	47
2.5.2	Modelagem da formação e redução de NO _x	59
3	METODOLOGIA.....	61
3.1	Calcinadores estudados	61
3.1.1	Calcinador A	62
3.1.2	Calcinador B.....	64
3.1.3	Malha computacional.....	66
3.1.4	Tratamento das condições de contorno	67
3.1.5	Condições de contorno – Caso Base	68
3.1.6	Modificações propostas nos projetos originais	71
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	74
4.1	Simulações Caso Base do calcinador A (CB-A) e calcinador B (CB-B).....	74
4.2	Comparação dos calcinadores A e B considerando as mesmas condições de processo (CB-A e S0-B)	75
4.2.1	Análise dos resultados da simulação do Caso Base do Calcinador A.....	76

4.2.2	Análise dos resultados da simulação SO-B Calcinador B	86
4.2.3	Análise comparativa entre os calcinadores A e B	94
4.3	Otimização das condições de queima do Calcinador A	95
4.4	Implementação das condições de queima do Calcinador B	101
4.5	Comparação das estratégias para redução de NO _x nos calcinadores A e B.....	107
5	CONCLUSÕES.....	108
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	110

LISTA DE FIGURAS

Figura 2-1 Figura esquemática dos equipamentos no processo de clínquerização: a) Identificação da temperatura comumente encontrada em cada estágio, do fluxo de gases em vermelho e de material sólido em verde; b) Esquema em 3D da torre de ciclones e calcinador.	18
Figura 2-2 Emissões mundiais de NO _x no período de 1970 a 2008 (FONTE: EDGAR 2010)...	21
Figura 2-3 Modelos de formação de NO do combustível em fase gasosa (ABBAS et al., 1994)30	
Figura 2-4 Formação de NO de acordo com a temperatura e o excesso de oxigênio (AKGUN, 2003)	37
Figura 2-5 Influência da temperatura da zona de sinterização na concentração de NO (NEUFFER; LANEY, 2007).....	39
Figura 2-6 Influência do ar de excesso na concentração de NO nos gases de exaustão (HOLCIM, 2001)	40
Figura 2-7 Representação esquemática das reações de formação e redução de NO _x	60
Figura 3-1 Esquema das simulações realizadas	62
Figura 3-2 Domínio computacional do calcinador A com identificação das entradas e da saída63	
Figura 3-3 Dimensões internas do calcinador A (em metros).....	64
Figura 3-4 Domínio computacional do calcinador B e identificação das entradas e da saída	65
Figura 3-5 Dimensões internas do calcinador B (em metros).....	65
Figura 3-6 Malha computacional dos calcinadores A e B.....	67
Figura 3-7 Ilustração das modificações propostas nas simulações S1-A e S2-A.....	72
Figura 3-8 Identificação dos queimadores do duto de ascensão nas simulações de S1-B e S2-B	73
Figura 4-1 Simulação CB-A: Perfil de velocidade do Caso Base do calcinador A representado na forma de (a) contornos e (b) vetores.....	76
Figura 4-2 Simulação CB-A: Visualização de trajetórias do escoamento de ar terciário em vermelho e dos gases do forno em azul, de acordo com a rotação no eixo z	77
Figura 4-3 Simulação CB-A: Visualização de trajetórias de escoamento selecionadas e coloridas conforme a magnitude da velocidade em diferentes rotações no eixo z	78
Figura 4-4 Simulação CB-A: Vista superior de dois planos, identificando a rotação do sentido antihorário em I e a região com maiores velocidades em II.....	79
Figura 4-5 Simulação CB-A: Trajetórias de coque em preto plotadas juntamente com (a) os planos com contornos da velocidade e com (b) as trajetórias de escoamento de ar terciário e de gases do forno.....	80
Figura 4-6 Simulação CB-A: (a) Perfil de concentrações em massa de oxigênio; (b) perfil de concentrações de oxigênio juntamente com a trajetórias das partículas de coque em preto e (c) eficiência de combustão das partículas de coque.....	81
Figura 4-7 Simulação CB-A: eficiência de combustão do coque de acordo com o tamanho da partícula.....	82
Figura 4-8 Simulação CB-A: concentrações de voláteis, HCN e NO _x	83

Figura 4-9 Simulação CB-A: vista detalhada da região da caixa de fumaça com perfil de concentrações de oxigênio, voláteis do coque, HCN e NO _x	84
Figura 4-10 Simulação CB-A: (a) perfil de temperaturas; (b) perfil de temperaturas juntamente com a trajetórias das partículas de farinha em marrom e (c) eficiência de calcinação da farinha	85
Figura 4-11 Simulação S0-B: perfil de velocidades na forma de contornos e vetores.....	86
Figura 4-12 Simulação S0-B: vista superior de dois planos da câmara de combustão com o perfil de velocidades na forma de vetores	87
Figura 4-13 Trajetórias das partículas de fluido no interior do Calcinador B	88
Figura 4-14 Simulação S0-B: (a) perfil de concentrações em massa de oxigênio; (b) perfil de concentrações de oxigênio juntamente com a trajetórias das partículas de coque em preto; e (c) eficiência de combustão das partículas de coque.	89
Figura 4-15 Simulação S0-B: eficiência de combustão do coque de acordo com o tamanho das partículas.....	90
Figura 4-16 Simulação S0-B: perfil de concentrações de voláteis, HCN e NO _x	91
Figura 4-17 Simulação S0-B: vista detalhada das trajetórias de coque coloridas com eficiência de combustão	91
Figura 4-18 Simulação S0-B: perfil de concentrações de voláteis, HCN e NO _x em um plano vertical passando pelo centro da câmara de combustão.....	92
Figura 4-19 Simulação S0-B: (a) perfil de temperaturas; (b) perfil de temperaturas juntamente com a trajetórias das partículas de farinha em marrom; e (c) eficiência de calcinação da farinha	93
Figura 4-20 Perfil de velocidade e trajetórias de coque nas simulações CB-A, S1-A e S2-A	96
Figura 4-21 Perfil de concentrações de oxigênio juntamente com as partículas de coque em preto e trajetória das partículas de coque coloridas com a eficiência de combustão nas simulações CB-A, S1-A e S2-A	97
Figura 4-22 Perfil de temperaturas juntamente com as trajetórias de farinha em marrom nas simulações CB-A, S1-A e S2-A	98
Figura 4-23 Perfil de concentrações de oxigênio, de voláteis e de NO _x nas simulações CB-A, S1-A e S2-A.....	99
Figura 4-24 Perfil de concentrações de oxigênio em massa nas simulações S0-B, S1-B e S2-B (a posição dos queimadores no duto de ascensão está identificada por setas vermelhas)	102
Figura 4-25 Perfil de concentrações de oxigênio juntamente com as trajetórias de partículas de coque em preto e trajetória das partículas de coque coloridas com a eficiência de combustão nas simulações S0-B, S1-B e S2-B.....	103
Figura 4-26 Perfil de concentrações de voláteis e de NO _x para as simulações S0-B, S1-B e S2-B	104
Figura 4-27 Perfil de temperaturas nas simulações S0-B, S1-B e S2-B	106

LISTA DE TABELAS

Tabela 2-1 Emissões de NO _x em 2005 dos países mais poluidores (FONTE: EDGAR, 2010) ..	20
Tabela 2-2 Limites de emissões de NO _x no mundo (Adaptado de (EDWARDS, 2014) e (REPUBLIC OF SOUTH AFRICA, 2010)).....	23
Tabela 2-3 Parâmetros cinéticos do mecanismo do NO _x térmico de Zeldovich	26
Tabela 2-4 Parâmetros cinéticos da reação $\text{CH} + \text{N}_2 \rightleftharpoons \text{HCN} + \text{N}$	27
Tabela 2-5 Parâmetros cinéticos do mecanismo de requeima de NO.	33
Tabela 2-6 Parâmetros cinéticos da formação de radicais hidrocarbonetos	34
Tabela 2-7 Modelos utilizados na formulação dos mecanismos envolvidos na formação e redução de NO _x	60
Tabela 3-1 Condições de contorno da simulação do Caso Base do calcinador A.....	69
Tabela 3-2 Condições de contorno da simulação do Caso Base do calcinador B.....	70
Tabela 3-3 Composição do coque utilizado em cada calcinador.	70
Tabela 3-4 Propriedades do coque	71
Tabela 3-5 Tamanhos das partículas de coque e farinha.....	71
Tabela 3-6 Composição em massa dos gases do forno na simulação Caso Base dos calcinadores A e B.	71
Tabela 4-1 Comparação entre os dados experimentais medidos e os resultados da simulação na saída do calcinador.....	74
Tabela 4-2 Comparação dos resultados das simulações CB-A e S0-B.	94
Tabela 4-3 Comparação dos resultados obtidos nas simulações CB-A, S1-A e S2-A.....	100
Tabela 4-4 Comparação dos resultados obtidos nas simulações S0-B, S1-B e S2-B.....	106

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CFD	<i>Computational Fluid Dynamics</i> – Dinâmica dos Fluidos Computacional
MI-CFD	<i>Mineral Interactive - Computational Fluid Dynamics</i>
SNCR	<i>Selective Non-Catalytic Reduction</i> - Redução seletiva não catalítica
SCR	<i>Selective Catalytic Reduction</i> - Redução seletiva catalítica
ILC	<i>Inline Calciner</i> – Calcinador em Linha
SLC	<i>Separate Line Calciner</i> – Calcinador em Linha Separada

NOMENCLATURA

Variáveis utilizadas na descrição da legislação ambiental

C_R	concentração do poluente corrigida para a condição estabelecida pela lei (ppm, Nm ³ /h)
O_R	percentagem molar de oxigênio de referência (%)
O_M	percentagem molar de oxigênio durante a amostragem (%)
C_M	concentração do poluente determinada na amostra (ppm, Nm ³ /h)

Variáveis utilizadas na descrição dos mecanismos de formação e redução de NO_x

A	Fator pré-exponencial da equação de Arrhenius (cm ³ mol ⁻¹ s ⁻¹ K ⁻¹)
E_a	Energia de ativação (J/mol)
k_i	Constante cinética da reação i (cm ³ mol ⁻¹ s ⁻¹ K ⁻¹)
X_i	Fração molar da espécie i (mol/mol)
T	Temperatura (K)
P	Pressão (Pa)
Y_i	Fração mássica da espécie i (kg/kg)
R_i	Taxa da reação i (mol/s)

Variáveis utilizadas na descrição das equações de conservação

t	Tempo (s)
u_i	Componente i da velocidade vetorial u (m/s); $u_1 = u, u_2 = v, u_3 = w$
u	Componente da velocidade na direção x (m/s)
v	Componente da velocidade na direção y (m/s)
w	Componente da velocidade na direção z (m/s)
S_m	Termo fonte na equação de continuidade
g	Aceleração da gravidade (m/s ²)
p	Pressão (Pa)
μ	Viscosidade dinâmica (Pa.s)
δ_{ij}	Delta de Kronecker
F_i	Termo fonte da conservação da quantidade de movimento
h	Entalpia (J)
c_p	Capacidade calorífica a pressão constante (J/kg.°C)
T	Temperatura (K)
σ_h	Número de Prandtl turbulento
S_r	Termo fonte da conservação de energia
R	Constante universal dos gases ideais (J/mol.K)
Y_k	Fração mássica da espécie k (kg/kg)
ΔH_{fk}	Entalpia de formação da espécie k (J/kg)
MM_k	Massa molar da espécie k (kg/kmol)

Variáveis utilizadas na descrição do modelo de turbulência

k	Energia cinética turbulenta (m ² /s ²)
\bar{u}	Velocidade média (m/s)
u'	Flutuação da velocidade (m/s)
μ_t	Viscosidade turbulenta (Pa.s)
ε	Dissipação da energia cinética turbulenta (m ² /s ³)
$C_\mu, \sigma_k, \sigma_\varepsilon, C_{1\varepsilon}, C_{2\varepsilon}$	Constantes do modelo de turbulência k - ε

Variáveis utilizadas na descrição do transporte de partículas

F_D	Força de arraste (N)
u_p	Velocidade da partícula (m/s)
m_p	Massa da partícula (kg)
ρ_p	Densidade da partícula (kg/m ³)
C_D	Coefficiente de arraste
Re_p	Número de Reynolds relativo
d_p	Diâmetro da partícula (m)
ζ	Número aleatório que obedece a distribuição normal

Variáveis utilizadas na descrição do modelo de combustão

w_{fu}	Taxa de consumo de combustível em massa (kg/s)
w_{ox}	Taxa de consumo de oxigênio em massa (kg/s)
s	Coefficiente estequiométrico em massa
Y_{fu}	Fração mássica de combustível (kg/kg)
Y_{ox}	Fração mássica de oxigênio (kg/kg)
Y_{in}	Fração mássica de inertes (kg/kg)
Y_{pr}	Fração mássica de produtos (kg/kg)
f	Fração de mistura
Γ	Coefficiente de difusão (m ² /s)
f_{st}	Fração de mistura estequiométrica

Variáveis utilizadas na descrição do modelo de combustão turbulenta

φ	Variável de exemplo
$\tilde{\varphi}$	Variável ponderada pela média de Favre
φ''	Flutuação da variável na abordagem com média de Favre

Variáveis utilizadas na descrição do modelo de volatilização

V	Fração de voláteis liberada no tempo t
V^*	Fração de voláteis liberada quando $t \rightarrow \infty$
k_v	Constante cinética da reação de volatilização (s ⁻¹)
A_v	Fator pré-exponencial da reação de volatilização (s ⁻¹)
E_v	Energia de ativação da reação de volatilização (J/mol)

Variáveis utilizadas na descrição do modelo de combustão do carbono residual

m_p	Massa das partículas (kg)
A_p	Área superficial da partícula (m ²)
p_{ox}	Pressão parcial de oxigênio (Pa)
k_c	Coefficiente geral da taxa de reação da queima do carbono residual
k_{ch}	Coefficiente cinético da reação
k_d	Coefficiente de difusão
A_{ch}	Fator pré-exponencial da reação da queima do carbono residual (s ⁻¹)
E_{ch}	Energia de ativação da reação da queima do carbono residual (J/mol)
T_p	Temperatura da partícula (K)
T	Temperatura dos gases (K)
T_0	Temperatura de referência (K)
p_0	Pressão de referência (Pa)
D_0	Coefficiente de difusão do O ₂ (m ² /s)

M_C	Massa atômica do carbono (kg/kmol)
f_m	Fator de mecanismo

Variáveis utilizadas na descrição do modelo de calcinação

m_f	Massa equivalente do CaCO_3 das partículas de farinha (kg)
k_f	Fator pré-exponencial da reação de calcinação (s^{-1})
E_f	Energia de ativação da reação de calcinação (J/mol)
T_p	Temperatura da partícula (K)

Variáveis utilizadas na descrição do modelo de radiação

I	Intensidade de radiação ($\text{W/m}^2 \cdot \text{sr}$)
s_Ω	Distância na direção Ω (m)
E_g	Energia radiante do gás (J)
ϵ_p	Emissividade da partícula
r_p	Refletividade da partícula
A_{pr}	Área total da partícula projetada por unidade de volume (m^2/m^3)
E_p	Energia radiante da partícula (J)
E_r	Energia radiante da radiação (J)
T_r	Temperatura de radiação (K)
k_g	Coefficiente de absorção do gás (m^{-1})
k_e	Coefficiente de extinção (m^{-1})

Variáveis utilizadas na descrição do modelo de transferência de calor para a partícula

m_p	Massa da partícula (kg)
c_p	Calor específico da partícula
A_p	Área superficial da partícula (m^2)
Nu	Número de Nusselt
K_g	Condutividade térmica do gás (W/m.K)
T	Temperatura do gás (K)
T_r	Temperatura de radiação (K)
ΔH_v	Calor de volatilização (J/kg)
ΔH_{ch}	Calor de combustão do carbono residual (J/kg)
Re	Número de Reynolds
Pr	Número de Prandtl

1 INTRODUÇÃO

Os óxidos de nitrogênio (NO_x) são poluentes atmosféricos responsáveis por fenômenos como chuva ácida e smog fotoquímico. No mundo, as emissões de NO_x têm aumentado a cada dia devido principalmente ao aumento da queima de combustíveis fósseis e de biomassa.

1.1 Problema

Os óxidos de nitrogênio são produzidos invariavelmente no processo de fabricação de cimento, devido sobretudo às elevadas temperaturas no forno, essenciais para a formação do clínquer.

Os limites impostos pelas leis ambientais, no que concerne às emissões de NO_x , estão cada vez mais restritos e a indústria necessita buscar soluções para se adequar. As medidas disponíveis para promover a redução de formação e consequente emissão de NO_x podem ser classificadas em primárias e secundárias. As medidas primárias incluem modificações no processo e otimização da combustão, enquanto as secundárias incluem técnicas para tratamento dos gases de exaustão, como SNCR (redução seletiva não catalítica) e SCR (redução seletiva catalítica).

A formação de NO_x pode ser reduzida a partir de um controle maior da combustão, diminuindo as oscilações do processo e otimizando a operação, de maneira que o forno opere com excesso de oxigênio minimizado e com ajuste ótimo da chama. Neste ponto, o projeto de queimadores de baixo NO_x é de extrema relevância para garantir que a combustão seja otimizada.

Ainda assim, a concentração de NO_x pode ser superior ao limite estabelecido por lei, exigindo que outras medidas sejam tomadas. Além das medidas secundárias, que apresentam um custo elevado devido à necessidade de injeção de agentes redutores, a queima estagiada e requeima podem ser utilizadas nos sistemas que operam com calcinadores.

A queima estagiada consiste em injetar o combustível em uma região com condições subestequiométricas, a fim de diminuir a extensão da reação entre o nitrogênio presente no combustível e o oxigênio, que forma NO_x . Ar em excesso deve ser adicionado subsequentemente para completar a queima do combustível.

A requeima consiste na injeção de combustível em uma zona redutora, após uma região de queima primária. Desse modo, radicais de hidrocarbonetos liberados pelo combustível de requeima reagem com o NO_x formado anteriormente na zona de queima primária. Neste contexto, pode-se dizer que, no sistema de clínquerização, a combustão no forno corresponde a uma região de queima primária e a combustão do calcinador corresponde a uma zona de queima secundária.

Apesar de sistemas com calcinador contarem com duas zonas de queima (forno e calcinador), a requeima não ocorre necessariamente em todos os tipos de projeto. A ocorrência ou não da requeima depende das condições de injeção do combustível no calcinador. Para que haja requeima, é necessário que parte do combustível seja adicionado em uma região redutora, normalmente no duto de ascensão de calcinadores em linha com o forno. Dessa maneira, é formada uma região com alta concentração de hidrocarbonetos, que, na ausência de oxigênio, reagem com o NO_x proveniente do forno, em escoamento ascendente. Ar terciário é introduzido acima dessa região, de modo a fornecer o oxigênio necessário para completar a queima do combustível.

De certo modo, a aplicação das condições de requeima em um calcinador faz com que a queima do combustível se dê de forma estagiada, uma vez que ele é injetado em condições subestequiométricas. Desse modo, além de promover a conversão do NO_x formado no forno em N_2 por meio das reações de requeima, cria condições desfavoráveis à conversão do nitrogênio do combustível a NO_x .

No calcinador, a queima dos combustíveis ocorre concomitantemente com a calcinação da farinha. Portanto, diversas variáveis influenciam ambos os processos, bem como as emissões de poluentes. Além das condições operacionais, o projeto do calcinador e a respectiva geometria determinam o escoamento dos gases, a trajetória das partículas de combustível e farinha, e a mistura entre os gases do forno e o ar terciário, dentre outros fatores.

Pela complexidade dos processos envolvidos, é difícil prever o impacto de uma modificação. Por esta razão, este trabalho propõe a análise numérica de calcinadores por meio de dinâmica dos fluidos computacional (CFD, do inglês “*Computational Fluid Dynamics*”).

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo geral

Este estudo tem por objetivo geral a análise numérica de calcinadores da indústria de cimento, visando a redução de emissões de NO_x . Pretende-se estudar a implementação das estratégias de queima estagiada e requeima por meio de simulações de dinâmica dos fluidos computacional (CFD).

1.2.2 Objetivos específicos

Pretende-se, inicialmente, simular dois modelos de calcinadores comumente encontrados na indústria, de maneira a compreender o escoamento de gases e partículas e identificar os mecanismos de formação e redução de NO_x em cada um deles. Os mesmos dados de entrada serão considerados nas simulações de ambos os calcinadores de modo a compreender o impacto da geometria nas emissões de NO_x .

Com as simulações de referência de cada um dos calcinadores, serão realizadas novas simulações com modificações que visam a implementação ou otimização das condições de queima estagiada e requeima. O impacto dessas modificações será avaliado comparativamente às situações de referência.

Desse modo, pretende-se demonstrar o potencial da queima estagiada como estratégia para redução das emissões de NO_x no sistema de clinquerização.

1.3 Justificativa

Testes experimentais na indústria de cimento para estudar e implementar modificações no processo apresentam custos elevados e são de difícil execução, pois implicariam na interrupção do processo.

A técnica MI-CFD (*Mineral Interactive Computational Fluid Dynamics*), que incorpora o escoamento de partículas e as reações que ocorrem com as mesmas na análise numérica de escoamento de fluidos em sistemas de calcinação, permite simular modificações no processo antes de sua implementação, permitindo a seleção daquela que apresenta o maior potencial para efetivar a redução de formação de NO_x desejada. Neste trabalho, a técnica MI-CFD será aplicada para propor estratégias de redução das emissões de NO_x no sistema de clinquerização.

O estudo desenvolvido é de relevância para a indústria cimenteira, uma vez que as condições necessárias para a redução de NO_x via queima estagiada serão elucidadas e diferentes projetos de calcinadores serão analisados, visando o melhor aproveitamento de cada um deles para promover a redução das emissões.

Uma vez que as condições operacionais e de projeto sejam otimizadas, é possível atingir os limites legais de emissões atmosféricas sem recorrer a técnicas de custos mais elevados como a injeção de amônia ou de ureia. Para situações em que os limites não sejam atingidos apenas com a queima estagiada, é possível reduzir significativamente a quantidade necessária de reagentes.

1.4 Estrutura da dissertação

O trabalho está dividido de acordo com a estrutura a seguir.

Capítulo 2: revisão bibliográfica com apresentação resumida do processo de clinquerização na indústria de cimento, apresentação dos mecanismos envolvidos na formação dos óxidos de nitrogênio, identificação destes mecanismos no processo de clinquerização, apresentação das medidas disponíveis para redução das emissões de NO_x e revisão bibliográfica dos modelos utilizados para simulação dos processos presentes em calcinadores.

Capítulo 3: apresenta as etapas envolvidas nas simulações, como geometria dos calcinadores, malha computacional e condições de contorno.

Capítulo 4: apresentação e discussão dos resultados das simulações dos calcinadores. Análise das simulações com modificações visando a redução das emissões de NO_x .

Capítulo 5: são discutidas as conclusões dos resultados obtidos no trabalho, especialmente a implementação da queima estagiada.

Capítulo 6: bibliografia consultada.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Processo de produção de cimento

O cimento Portland é um ligante hidráulico que, ao interagir quimicamente com água, mantém as partículas sólidas unidas e adquire resistência. O seu constituinte básico e presente em maior quantidade é denominado clínquer, que é composto pelos seguintes componentes: belita ($2\text{Ca}\cdot\text{SiO}_2$), alita ($3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$), ferrita ($4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$) e aluminato ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$).

O processo de produção do cimento envolve basicamente três etapas: preparação das matérias-primas, piroprocessamento e processamento do clínquer. As matérias-primas principais são o calcário, materiais argilosos e materiais corretivos, como o óxido de ferro. Inicialmente, as matérias-primas passam por um processo de cominuição e são armazenadas em pilhas de pré-homogeneização. São então dosadas de maneira que a composição da mistura, denominada farinha crua, tenha em torno de 80% de carbonato de cálcio (CaCO_3), 15% de dióxido de silício (SiO_2), 3% de óxido de alumínio (Al_2O_3) e quantidades menores de outros constituintes como o ferro e o enxofre (SIGNORETTI, 2008).

A farinha é moída até que aproximadamente 90% em massa seja constituída por partículas com diâmetro inferior a 90 μm e o diâmetro médio das partículas seja em torno de 40 μm . É então armazenada em silos, estando preparada para o piroprocessamento, que envolve o pré-aquecimento, calcinação, reações de formação do clínquer e resfriamento (LARSEN, 2007).

Os sistemas modernos de clinquerização são constituídos por torre de ciclones, calcinador, forno rotativo e resfriador. Na Figura 2-1 são apresentados os principais equipamentos envolvidos no processo de clinquerização. O fluxo dos gases é identificado em vermelho e o fluxo de material sólido identificado em verde.

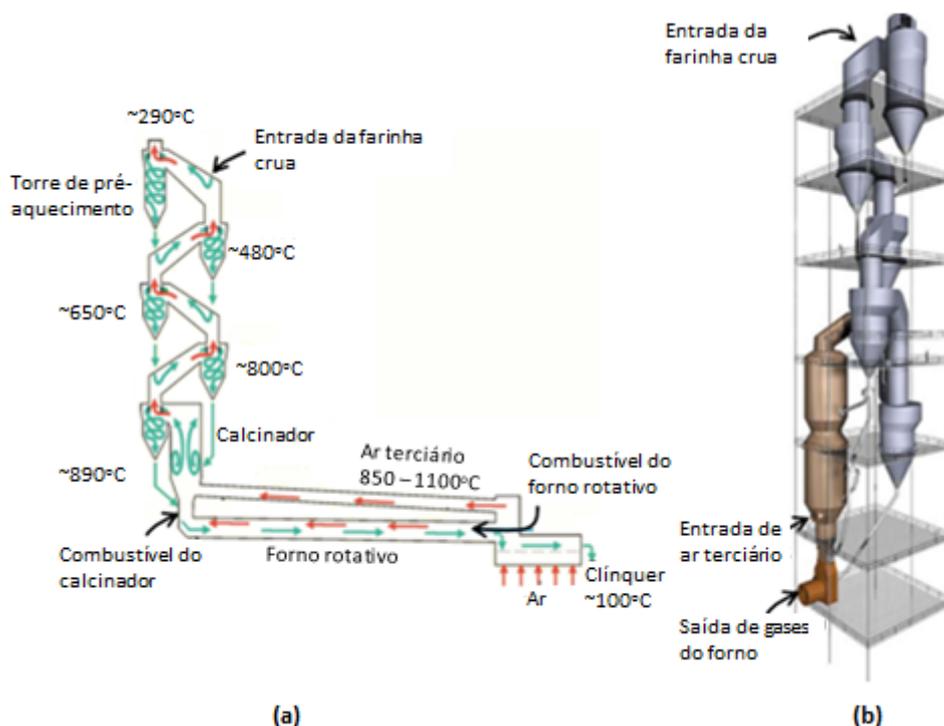


Figura 2-1 Figura esquemática dos equipamentos no processo de clinquerização: a) Identificação da temperatura comumente encontrada em cada estágio, do fluxo de gases em vermelho e de material sólido em verde; b) Esquema em 3D da torre de ciclones e calcinador.

A farinha crua é alimentada no topo da torre de ciclones e é aquecida pelos gases do forno que estão em sentido contracorrente, sendo parcialmente calcinada (Figura 2-1a). A reação de calcinação, (2.1), é consideravelmente endotérmica.



A farinha do penúltimo estágio é alimentada no calcinador, no qual atinge um nível de calcinação normalmente entre 90 e 95% e então passa pelo último ciclone sendo alimentada na entrada do forno rotativo.

No forno rotativo, esta farinha é aquecida até temperaturas em torno de 1400-1500°C. Para atingir essas temperaturas, a temperatura na chama deve ser superior a 1760°C (NEUFFER; LANEY, 2007). O queimador localiza-se na extremidade do forno oposta a de entrada de farinha e o ar de combustão pré-aquecido vem do resfriador. A farinha forma um leito de material e, a medida que avança no forno, passa por reações no estado sólido e de sinterização, formando os cristais de belita, aluminato, ferrita e, finalmente, de alita. Após a zona de queima no forno, o material é resfriado ainda no interior do forno a aproximadamente 1250°C, passando então para o resfriador, no qual ar ambiente

é forçado sobre o leito de clínquer resfriando-o até 100°C (NEUFFER; LANEY, 2007). Parte do ar de resfriamento é direcionada para o forno como ar de combustão, sendo este denominado ar secundário, e parte direcionada para o calcinador, denominado ar terciário.

A introdução dos calcinadores na indústria de cimento, no início da década de 1970, permitiu desenvolver sistemas para maiores capacidades, com maior eficiência energética e emissões reduzidas. Nestes sistemas, em torno de 60% do combustível é injetado no calcinador. Normalmente, o combustível utilizado é o carvão mineral ou o coque de petróleo. No entanto, a introdução de combustíveis alternativos tem crescido, como pneus picados, e resíduos sólidos e líquidos (SIGNORETTI, 2008).

A combustão das partículas sólidas no calcinador difere da combustão do forno na medida em que, no calcinador, as mesmas queimam em suspensão se comportando como uma partícula única (LARSEN, 2007). O calcinador opera a temperaturas próximas à temperatura de calcinação da farinha (entre 800°C e 900°C), com algumas regiões com temperaturas mais elevadas decorrente da queima do combustível. As partículas de combustível e de farinha são dispersas na fase gasosa e não necessariamente uma chama é formada (MANIAS, 2004).

Os calcinadores podem ser posicionados em linha com o forno (ILC – “*in line calciner*”) ou em uma linha separada (SLC – “*separate line calciner*”). No arranjo ILC, os gases do forno entram pela parte inferior do calcinador e parte do ar pré-aquecido no resfriador é direcionado para o calcinador. Esta corrente é denominada ar terciário e é a maior fonte de oxigênio para a queima no calcinador. No arranjo SLC, o ar terciário e o combustível são alimentados no calcinador, mas os gases do forno não passam pelo calcinador. As correntes de gases do forno e provenientes do calcinador se encontram posteriormente e seguem para a torre de ciclones.

2.2 Emissões de NO_x

Do ponto de vista químico os óxidos de nitrogênio ou NO_x são todos aqueles que apresentam a forma NxOy, sendo que o número de oxidação do nitrogênio varia de I a IV (COMMANDRÉ, 2002). Normalmente, a denominação NO_x se refere ao óxido nítrico (NO) e ao dióxido de nitrogênio (NO₂), por serem os principais óxidos de nitrogênio presentes na atmosfera.

O NO e NO₂ são parcialmente responsáveis pela formação da chuva ácida, que causa graves impactos no solo e nos lençóis freáticos. O aumento da acidificação favorece a solubilidade de metais pesados, representando um grande perigo para a saúde. Esses gases também são responsáveis pela formação de ozônio na troposfera. Na atmosfera, elevadas concentrações de O₃ são irritantes para as vias respiratórias (COMMANDRÉ, 2002).

Além dos efeitos citados, os óxidos de nitrogênio contribuem para o smog fotoquímico e o comprometimento da visibilidade (EEA, 2014). Altas concentrações de dióxido de nitrogênio estão associadas a efeitos adversos na saúde humana, causando inflamações nas vias respiratórias em geral (COMMANDRÉ, 2002).

A evolução das emissões de NO_x reflete a crescente demanda por energia. Na maior parte do mundo, as emissões de NO_x têm aumentado nas últimas décadas, tendo crescido em torno de 60%, no período de 1970 a 2005 (de aproximadamente 75 Mt/ano para 120 Mt/ano).

Historicamente, a América do Norte sempre foi a maior emissora de NO_x, particularmente os Estados Unidos (EDWARDS, 2014). No entanto, os níveis de emissões de NO_x na China atualmente já superam os dos Estados Unidos.

Segundo o relatório Emission Database for Global Atmospheric Research (EDGAR) de 2010, as emissões de NO_x na China aumentaram quase 50% no período de 2000-2005 enquanto no período de 1995-2000 o aumento tinha sido de 5%.

Na Tabela 2-1, são apresentados os dados para as emissões de NO_x dos maiores poluidores em 2005. Observa-se que o transporte internacional, que não é contabilizado por nenhum país, ocupa a terceira posição.

Tabela 2-1 Emissões de NO_x em 2005 dos países mais poluidores (FONTE: EDGAR, 2010)

País	2005 (Tg NO₂)
China	22,45
Estados Unidos	14,92
Transporte Internacional	12,98
Índia	8,19
Rússia	4,30

Na Figura 2-2, é apresentada a evolução das emissões mundiais de NO_x no período de 1970 a 2008, de acordo com o país ou região.

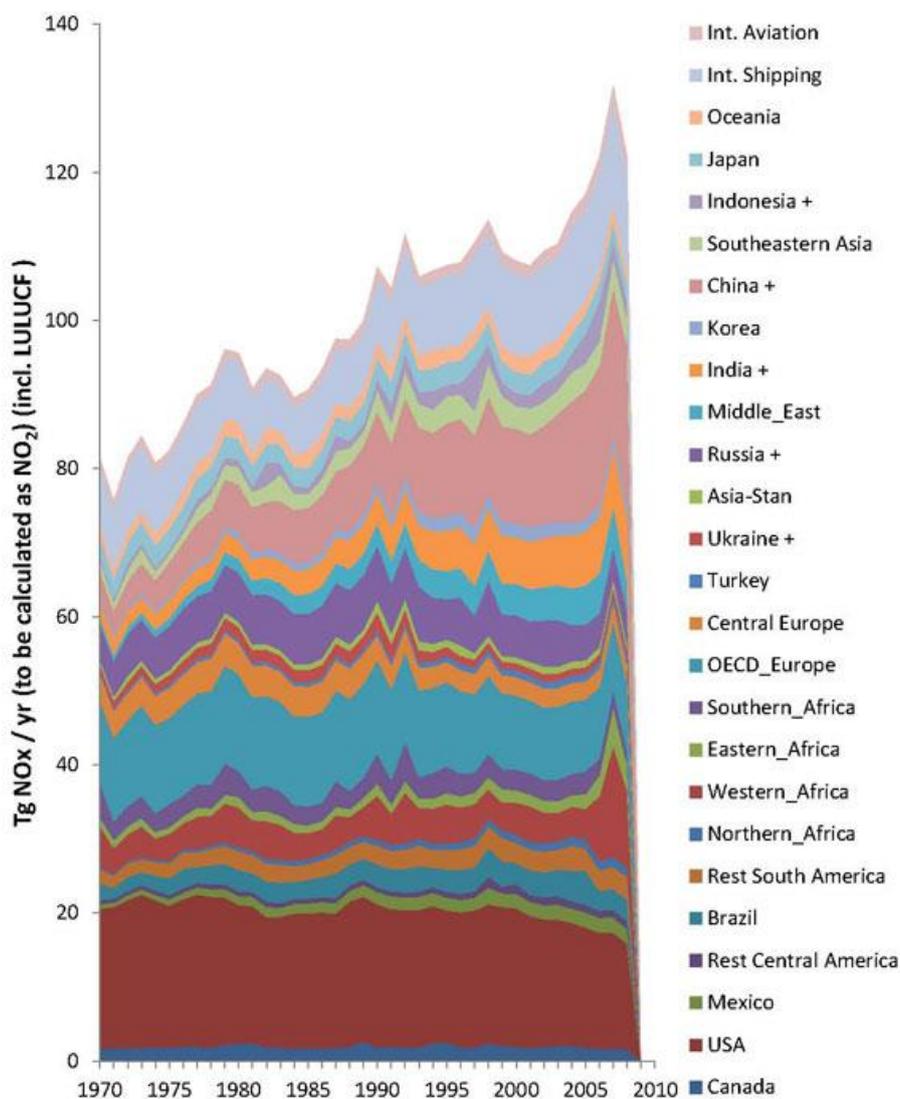


Figura 2-2 Emissões mundiais de NO_x no período de 1970 a 2008 (FONTE: EDGAR 2010)

Na Europa, segundo levantamento da Agência Europeia de Meio Ambiente (*European Environmental Agency – EEA*) de 2011, publicado em 2014, houve uma redução de 44% nas emissões de NO_x entre 1990 e 2011. 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%).

Em processos de combustão, o óxido nitroso (N_2O) normalmente não é incluído nas emissões de NO_x , pois a quantidade formada não é significativa. O N_2O tem um período de vida longo e, na estratosfera, contribui para a diminuição da camada de ozônio e para o aquecimento global, uma vez que absorve fortemente a radiação infravermelha na troposfera (MUZIO; QUARTUCY, 1997).

Antes de 1988, foram reportados vários casos em que as emissões de N_2O eram significativas em equipamentos com combustão de combustíveis sólidos. No entanto, a partir dessa data, descobriu-se que esse fato se devia na verdade a metodologia de medição. Com a mudança da metodologia de medição observou-se que as antigas medições estavam superestimadas. A formação de N_2O cresce com o aumento da temperatura da chama, mas cai rapidamente na zona após a chama. Na região da chama, as emissões de N_2O correspondem a apenas 1 a 2% das emissões totais de NO_x (ABBAS et al., 1994).

2.2.1 Legislação

A pressão pública para reduzir a poluição ambiental teve início logo após o término da Segunda Guerra Mundial. Em 1955, os Estados Unidos determinaram os limites de alguns poluentes ambientais por meio do U.S. Clean Air Act. Porém, somente em 1969 foi imposto um limite para as emissões de NO_x , inicialmente apenas no estado da Califórnia (MUZIO; QUARTUCY, 1997).

O limite para emissão de NO_x refere-se à soma das concentrações de monóxido de nitrogênio (NO) e dióxido de nitrogênio (NO_2), sendo expresso como NO_2 . Na maioria dos países, incluindo o Brasil, a concentração deve ser expressa em miligramas por normal metro cúbico (Nm^3), ou seja, referente às condições normais de temperatura e pressão (CNTP) em base seca. A CNTP considera a pressão igual a 1013,25 mbar (1atm) e 273 K ($0^\circ C$). Os instrumentos de medição de NO_x normalmente expressam os resultados em ppm de NO. A conversão para mg de NO_2/Nm^3 é dada por:

$$[\text{mg } NO_2/Nm^3] = 2,05 \times [\text{ppm NO}] \quad (2.2)$$

Além disso, a legislação ambiental estabelece um referencial de oxigênio para a qual a concentração deve ser convertida:

$$C_R = \frac{21 - O_R}{21 - O_M} C_M \quad (2.3)$$

em que C_R é a concentração do poluente corrigida para a condição estabelecida pela lei, O_R a percentagem molar de oxigênio de referência, O_M a percentagem molar de oxigênio durante a amostragem e C_M a concentração do poluente determinada na amostra.

Os limites definidos variam de acordo com o tipo de indústria no intuito de contemplar as diferenças operacionais de cada processo. Na Tabela 2-2 é apresentada uma lista com o limite para as emissões de NO_x na indústria de cimento para diversos países. Na maioria dos países, o limite encontra-se na faixa entre 500 e 1000 mg/Nm^3 , a 10% de oxigênio (EDWARDS, 2014).

Tabela 2-2- Limites de emissões de NO_x no mundo (Adaptado de (EDWARDS, 2014) e (REPUBLIC OF SOUTH AFRICA, 2010))

País	Limite NO_x (mg/Nm^3) a 10% O_2
Austrália	800 (New South Wales, AF) – os limites são definidos por província
Áustria	500
Bolívia	1800
Brasil	650 (instaladas após 2007) 800 (instaladas antes de 2007, com coprocessamento) 1000 (instaladas antes de 2007, sem coprocessamento)
Canadá	Por província
Chile	Nenhum limite para plantas com coprocessamento e todas utilizam algum tipo de combustível alternativo
China	400
Colômbia	880 (para combustíveis tradicionais) 220 (para combustíveis alternativos não perigosos) 605 (para combustíveis alternativos perigosos)
Egito	600

Tabela 2.2 (cont.) - Limites de emissões de NO_x no mundo (Adaptado de (EDWARDS, 2014) e (REPUBLIC OF SOUTH AFRICA, 2010))

País	Limite NO_x (mg/Nm³) a 10% O₂
Alemanha	500 (atual) 200 (a partir de 01/06/2018)
Indonésia	1000
Líbano	1500
Nigéria	1200 (para plantas antigas) 600 – 800 (para plantas novas, de acordo com o tipo de combustível)
Noruega	800
Paquistão	400 (para queima de gás) 600 (para queima de óleo) 1200 (para queima de carvão)
Arábia Saudita	600
África do Sul	800 (para plantas instaladas após 2010, com coprocessamento) 1200 (para plantas instaladas após 2010, sem coprocessamento) 1200 (para plantas instaladas antes de 2010, com coprocessamento) 2000 (para plantas instaladas antes de 2010, sem coprocessamento)
Suíça	800
Turquia	400
Reino Unido	900

Os Estados Unidos estabelecem o limite de acordo com a produção, sendo 1,5 lb NO₂/t de clínquer (aproximadamente 0,75 kg/t) desde 9 de Setembro de 2015 (EDWARDS, 2014).

No Brasil, a resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA N^o 282 de 2006 estabelece os limites de emissões para fontes fixas. Particularmente para a indústria de cimento, o limite para emissões de NO_x em fornos rotativos via seca é de 650 mg/Nm³ de NO₂ a 10% de O₂ (CONAMA, 2006).

A resolução N^o 436 de 22 de dezembro de 2011 do CONAMA "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". Para o processo de

produção de cimento via seca, a resolução estabelece um limite de 1000 mg/Nm^3 de NO_2 para fornos de clínquer sem coprocessamento e 800 mg/Nm^3 para fornos de clínquer com coprocessamento, ambos a 10% de O_2 (CONAMA, 2011).

Os estados da federação podem estabelecer limites mais restritivos.

2.2.2 Mecanismos de formação e redução de NO_x

Nesta seção, serão abordados os mecanismos envolvidos na formação e redução dos óxidos de nitrogênio presentes nos processos de combustão. Os modelos desenvolvidos por pesquisadores nas últimas décadas buscam determinar as principais reações e componentes envolvidos. Estes modelos podem ser então implementados em códigos de dinâmica dos fluidos computacional, possibilitando a predição das emissões de NO_x .

2.2.2.1 NO_x térmico

Em 1947, Zeldovich postulou o mecanismo de formação do NO_x térmico. A formação do NO_x térmico ocorre a elevadas temperaturas, entre o nitrogênio e o oxigênio do ar de combustão. O produto principal é o óxido nítrico (NO), pois, na maioria dos equipamentos de combustão, o tempo de residência e a quantidade de oxigênio não são suficientes para que o NO se oxide a NO_2 . O mecanismo de formação do NO_x térmico inicialmente proposto compreendia as duas reações principais:



Posteriormente, o mecanismo foi modificado para incluir a reação (2.6), sendo chamado de mecanismo de Zeldovich estendido:



Na Tabela 2-3, são apresentados os parâmetros cinéticos para as reações de formação do NO_x térmico utilizadas por Miller e Bowman (1989) e Van der Lans, Glarborg e Dam-Johansen (1997).

Tabela 2-3 Parâmetros cinéticos do mecanismo do NO_x térmico de Zeldovich

Reação*	A (cm ³ gmol ⁻¹ s ⁻¹ K ⁻¹)	n	Ea (J/gmol)
N ₂ + O → NO + N	1,36 x 10 ¹⁴	0	315900
N + O ₂ → NO + O	6,40 x 10 ⁹	1	26300
N + OH → NO + H	3,8 x 10 ¹³	0	(não depende de T)

*k = ATⁿexp(-Ea/RT), cm³gmol⁻¹s⁻¹K⁻¹. Fonte: (HILL; DOUGLAS SMOOT, 2000)

A velocidade de formação do NO_x térmico é controlada pela reação (2.4), pois apresenta a energia de ativação mais alta. A formação de NO_x térmico depende da temperatura de reação, da estequiometria local e do tempo de residência. A dependência da temperatura é crucial pois influencia a dissociação do O₂ e a alta energia de ativação necessária para romper as ligações triplas das moléculas de nitrogênio.

As reações do mecanismo térmico envolvem os radicais O e OH que também são importantes no mecanismo de oxidação do combustível. No entanto, a taxa de formação do NO térmico é normalmente muito mais baixa que a oxidação do combustível. Por esta razão, Miller e Bowman (1989) sugerem que a formação de NO térmico pode ser desacoplada dos cálculos principais 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.

De acordo com Sawyer (1981), algumas aproximações podem ser feitas, não sendo necessário calcular as concentrações dos compostos intermediários (N e O). A concentração de NO térmico em processos de combustão é muito menor que a respectiva concentração no equilíbrio. Dessa maneira, as reações reversas podem ser desconsideradas. A reação (2.6) também pode ser desconsiderada em misturas pobres em combustível e pode-se assumir que os átomos de O estão em equilíbrio com o O₂. Desse modo, a taxa de formação de NO térmico é dada por:

$$\frac{d}{dt}X_{NO}(t\acute{e}rmino) = 10^{15,6} T^{-1} \exp(-68400/T) X_{N_2} X_{O_2}^{1/2} P^{1/2} \text{ sec}^{-1} \quad (2.7)$$

sendo T a temperatura (K), P a pressão (atm) e X_i a fração molar da espécie i.

2.2.2.2 NO_x imediato

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. No experimento conduzido, o combustível não tinha nitrogênio, eliminando a possível contribuição da formação de NO combustível. Foi proposto então um mecanismo complementar, o mecanismo imediato (ou *prompt*). O NO_x imediato é resultado da ruptura das ligações triplas do N₂ do ar, pelos radicais de hidrocarbonetos do tipo C-H liberados pelo combustível, especialmente nas zonas ricas em combustível (COMMANDRÉ, 2002).

Fenimore (1971) inicialmente propôs a seguinte reação de formação do NO imediato:



Diversos pesquisadores realizaram estudos cinéticos sobre esta reação. Na Tabela 2-4, são apresentados os parâmetros obtidos por alguns deles.

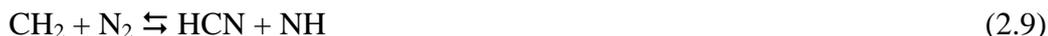
Tabela 2-4 - Parâmetros cinéticos da reação $\text{CH} + \text{N}_2 \rightleftharpoons \text{HCN} + \text{N}$.

Coeficiente da velocidade de reação			Referência
(cm ³ /mol.sec)	k (2000K)	k (T)	
$8,0 \times 10^{11} \exp(-11000/RT)$	5×10^{10}		Blauwens et al. (1977)
$4,0 \times 10^{11} \exp(-13600/RT)$	$1,3 \times 10^{10}$		Matsui e Nomaguchi (1978)
$1,2 \times 10^{12} \exp(-13600/RT)$	$3,9 \times 10^{10}$		Matsui e Yuuki (1985)
$1,44 \times 10^{10*}$	$1,44 \times 10^{10}$		Morley (1976)
$1,0 \times 10^{12} \exp(-19200/RT)$	$8,0 \times 10^9$		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, BOWMAN; 1989)

Vários pesquisadores estudaram a contribuição de outros radicais de hidrocarbonetos, como CH₂, C₂, C₂H e C na formação do NO imediato.

Estudos experimentais de Blauwens et al (1977) sugerem que o CH e CH₂ são os principais radicais de hidrocarbonetos envolvidos na formação do NO imediato, de acordo com as reações (2.9) e (2.10), além da (2.8).



Porém, segundo Miller e Bowman (1989) e Glarborg e Miller (1986), a contribuição do CH_2 é desprezível no mecanismo imediato. Eles consideram ainda a seguinte reação:



A contribuição da reação (2.11) para o NO imediato é pequena, mas não desprezível. Isso porque a sua reação inversa é muito rápida (MILLER; BOWMAN, 1989).

O HCN formado no mecanismo imediato pode formar NO ou N_2 , dependendo das condições (VAN DER LANS; GLARBORG; DAM-JOHANSEN, 1997).

Até uma razão de equivalência de 1,2, as espécies formadas pela reação (2.8) – HCN e N – são rapidamente convertidas em NO, por meio das seguintes reações (MILLER et al., 1985).



Para razões de equivalência superiores a 1,2, a velocidade de conversão de HCN a NO é lenta. Além disso, reações de requeima de NO passam a ser relevantes, como será explicado no item 2.2.2.4.

A formação de NO imediato é resultado de uma competição de dois fatores: quantidade de HCN; e concentração de O_2 . O HCN é um intermediário relevante para a formação do NO_x imediato, sendo que 90% dos possíveis caminhos de reação passam por ele. A taxa de formação de NO pelo mecanismo imediato, segundo de Soete (1975) é dada por:

$$\frac{d}{dt} X_{\text{NO}}(\text{imediato}) = 1,2 \times 10^7 X_{\text{combustível}} X_{\text{O}_2}^b X_{\text{N}_2} \exp(-60000/RT) \quad (2.16)$$

sendo X_i a fração molar da espécie i , R a constante universal dos gases ideais e T a temperatura.

A ordem da reação em relação ao oxigênio depende das condições da chama, sendo:

$$b = \begin{array}{ll} 1,0 & X_{O_2} \leq 4,1 \times 10^{-3} \\ -3,95 - 0,9 \ln X_{O_2} & 4,1 \times 10^{-3} \leq X_{O_2} \leq 1,11 \times 10^{-2} \\ -0,35 - 0,1 \ln X_{O_2} & 1,11 \times 10^{-2} < X_{O_2} < 0,03 \\ 0 & X_{O_2} > 0,03 \end{array} \quad (2.17)$$

2.2.2.3 NO_x combustível

A conversão do nitrogênio ligado ao combustível a NO_x começou a receber atenção em meados da década de 1970. A maior parte dos trabalhos focava no desenvolvimento de mecanismos e em estudos em laboratório e em escala piloto para determinar a fração do N combustível que se convertia em NO_x (MUZIO; QUARTUCY, 1997).

Abbas et al. (1994) compararam os resultados obtidos em pesquisas experimentais e os modelos matemáticos de mecanismos de formação e redução de NO_x em chamas de carvão pulverizado. Vários modelos de formação de NO foram testados no intuito de selecionar aquele que representava os dados experimentais com maior precisão. Verificou-se que o modelo de de Soete (DE SOETE, 1975, 1991), baseado na formação de NO do combustível na fase gasosa combinado com o da formação de NO proveniente do carbono residual (*char*), apesar de simples, é o que oferecia as melhores previsões de NO. O modelo cinético proposto por Fenimore (FENIMORE, 1976, 1979) reproduzia bem a tendência observada nos experimentos, mas mostrou-se menos adequado que o de de Soete para representar o fenômeno de formação de NO e é fortemente dependente do mecanismo de formação de NO a partir do char. Os modelos de Mithcell e Tarbell e de Magnussen e Hjertager (1977) apresentaram previsões menos precisas para combustão não-estagiada (ABBAS et al., 1994).

Na Figura 2-3, são apresentadas, resumidamente, as reações consideradas em cada modelo citado.

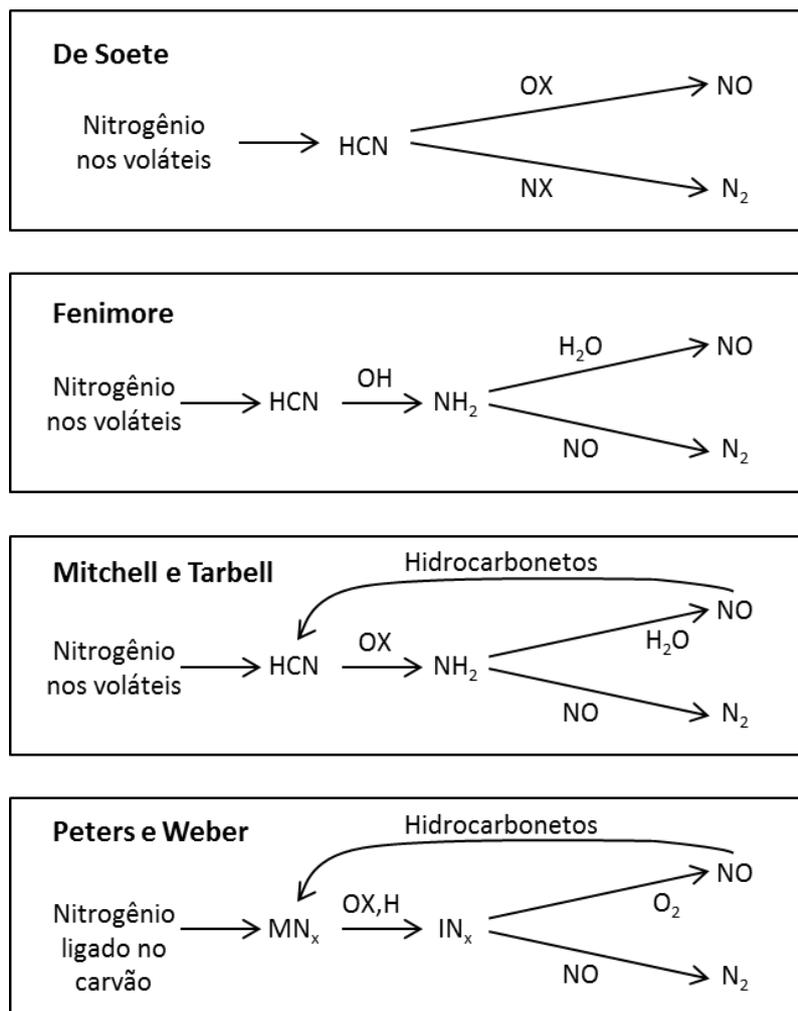
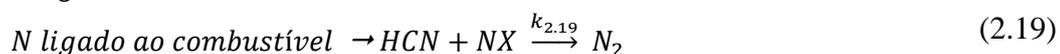
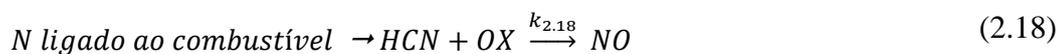


Figura 2-3 Modelos de formação de NO do combustível em fase gasosa (ABBAS et al., 1994)

Segundo de Soete (1975), o mecanismo de formação do NO_x combustível envolve duas etapas principais: a transformação parcial ou total do nitrogênio do combustível em compostos nitrogenados intermediários, que, por sua vez, são atacados por espécies oxigenadas ou nitrogenadas, como o próprio NO. Desta maneira, as espécies nitrogenadas intermediárias estão sujeitas a duas reações paralelas, podendo formar NO ou N₂.

Foi estudada a contribuição das seguintes espécies nitrogenadas como intermediários da formação de NO_x combustível: HCN, CN, NH₂, NH, N. Concluiu-se que o principal intermediário envolvido é o HCN. Sendo assim, o mecanismo pode ser resumido nas seguintes reações:



em que OX é uma espécie oxidante e NX uma espécie nitrogenada, como o NO por exemplo.

As taxas de conversão são dadas por:

$$\frac{d}{dt}[X_{NO}] = 10^{10} X_{HCN} X_{O_2}^b \exp(-67000/RT) \quad s^{-1} \quad (2.20)$$

$$\frac{d}{dt}[X_{N_2}] = 3 * 10^{12} X_{HCN} X_{NO} \exp(-60000/RT) \quad s^{-1} \quad (2.21)$$

em que X_i é a fração molar, R a constante universal dos gases e T a temperatura (K). A ordem da reação b depende da fração molar de O_2 .

Considerando que o nitrogênio dos voláteis está na forma de HCN, a taxa de formação de HCN pode ser determinada por:

$$S_{HCN} = \frac{S_V m_{N,V}}{M_N} \quad mol \ s^{-1} \quad (2.22)$$

sendo S_V a taxa de liberação dos voláteis, $m_{N,V}$ a massa de nitrogênio nos voláteis e M_N a massa molecular do nitrogênio.

A conversão do N combustível para NO é altamente sensível a concentração de O_2 . Em um estudo conduzido por de Soete (DE SOETE, 1975), a conversão chega próxima a 100% em condições estequiométricas e oxidantes. A temperatura e a concentração inicial de N também influenciam a taxa de conversão, porém, o efeito não é tão determinante quanto o da concentração de O_2 . O aumento de temperatura favorece a formação de NO.

Além do NO proveniente dos voláteis, NO é formado a partir do carbono residual (char), principalmente por meio da dessorção dos átomos de N oxidados presentes no char. O mecanismo pode ser resumido nas seguintes reações heterogêneas:





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 carbono residual ($S_{NO,CH}$) pode ser expressa por:

$$S_{NO,CH} = S_C m_{N,CH} F_C \eta \quad kg \ s^{-1} \quad (2.31)$$

em que S_C é a taxa mássica do carbono residual, $m_{N,CH}$ é a fração mássica de nitrogênio presente no carbono residual, F_C é o grau de extensão da combustão do char e η é o coeficiente de extensão de formação de NO, que é dado por de Soete (1991):

$$\eta k_{(2.23)} = 7,4 * 10^{-3} \exp(-9800/T) \quad s^{-1} Pa^{-1} \quad (2.32)$$

$$\eta k_{(2.26)} = 7,2 * 10^{-3} \exp(-9750/T) \quad s^{-1} Pa^{-1} \quad (2.33)$$

A redução do NO pelo carbono residual é expressa por Levy et al. (1981):

$$\frac{d}{dt} [NO] = 4,18 * 10^4 \exp(-34700/RT) A_E P_{NO} \quad mol \ s^{-1} \quad (2.34)$$

em que A_E é a área da superfície externa do carbono residual (m^2/g) e P_{NO} a pressão parcial de NO (atm).

De modo geral, o modelo para formação e redução de NO combustível proposto por de Soete considera (ABBAS et al., 1994):

- a) proporcionalidade entre a taxa de liberação do nitrogênio do combustível e a taxa de devolatilização;
- b) distribuição uniforme do N entre os voláteis e o carbono residual;
- c) evolução instantânea do N dos voláteis a HCN; e
- d) conversão do N do carbono residual proporcionalmente a sua eficiência de combustão.

2.2.2.4 Requeima do NO_x

Em ambientes ricos em combustível, normalmente com razão de equivalência superior a 1,2, ocorre a requeima do NO (MILLER; BOWMAN, 1989).



Os parâmetros cinéticos para as equações (2.35) a (2.37) são apresentados na Tabela 2-5.

Tabela 2-5 Parâmetros cinéticos do mecanismo de requeima de NO.

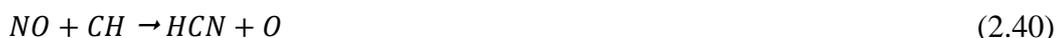
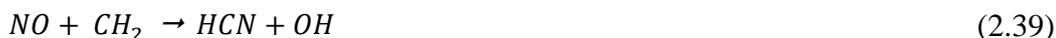
Reação	A (cm ³ gmol ⁻¹ s ⁻¹ K ⁻¹)	n	Ea (cal/gmol)
C + NO \rightleftharpoons CN + O	6,60 x 10 ¹³	0	0
CH + NO \rightleftharpoons HCN + O	1,10 x 10 ¹⁴	0	0
CH ₂ + NO \rightleftharpoons HCNO + H	1,39 x 10 ¹²	0	-1100

Fonte: (MILLER; BOWMAN, 1989)

Dimitriou et al. (2003) utilizam uma generalização do mecanismo de requeima segundo a equação:



As principais reações utilizadas que determinam a redução de NO pelos hidrocarbonetos foram:



As reações envolvendo os radicais e hidrocarbonetos são muito rápidas comparadas com as reações envolvendo nitrogênio. Desse modo, para calcular a concentração dos principais radicais considera-se um equilíbrio parcial.





As constantes de reação são dadas por Miller e Bowman (1989), conforme apresentado na Tabela 2-6.

Tabela 2-6 Parâmetros cinéticos da formação de radicais hidrocarbonetos

Reação	A ($\text{cm}^3 \text{gmol}^{-1} \text{s}^{-1} \text{K}^{-1}$)	n	Ea (J/gmol)
$CH_4 + H \rightleftharpoons CH_3 + H_2$	$2,20 \times 10^4$	3	8750
$CH_3 + OH \rightleftharpoons CH_2 + H_2O$	$7,50 \times 10^6$	2	5000
$CH_2 + H \rightleftharpoons CH + H_2$	$1,00 \times 10^{18}$	-1,56	0
$CH + H \rightleftharpoons C + H_2$	$1,50 \times 10^{14}$	0	0

Fonte: (MILLER; BOWMAN, 1989)

As concentrações de H e H_2 são da mesma ordem de grandeza na região após a chama. Desse modo, a concentração de OH pode ser estimada considerando-se o equilíbrio parcial da seguinte reação, cuja constante de reação é dada em (GLARBORG; MILLER; KEE, 1986).



em que

$$Y_{OH} = \frac{k_{2.46}}{k'_{2.46}} Y_{H_2O} \quad (2.47)$$

sendo $k_{2.46}$ a constante da reação (2.46) no sentido direto e $k'_{2.46}$ a constante da reação no sentido inverso.

A fração mássica de água, Y_{H_2O} , é calculada pelo código principal de combustão.

Considerando as equações (2.39) a (2.47), pode-se determinar a taxa de consumo de NO pela requeima e a taxa de formação de HCN:

$$R_{NO}^{CH} = -y_2 Y_{NO} Y_{CH_4} \left(R_{2.39} \frac{k_{2.42} k_{2.43}}{k'_{2.42} k'_{2.43}} y_1 + R_{2.40} \frac{k_{2.42} k_{2.43} k_{2.44}}{k'_{2.42} k'_{2.43} k'_{2.44}} y_1^2 + R_{2.41} \frac{k_{2.42} k_{2.43} k_{2.44} k_{2.45}}{k'_{2.42} k'_{2.43} k'_{2.44} k'_{2.45}} y_1^3 \right) \quad (2.48)$$

$$R_{HCN}^{CH} = -y_2 Y_{NO} Y_{CH_4} \left(R_{2.39} \frac{k_{2.42} k_{2.43}}{k'_{2.42} k'_{2.43}} y_1 + R_{2.40} \frac{k_{2.42} k_{2.43} k_{2.44}}{k'_{2.42} k'_{2.43} k'_{2.44}} y_1^2 \right) \quad (2.49)$$

em que R_i representa a taxa da reação i , k_i a constante da reação no sentido direto, k'_i a constante da reação no sentido inverso e

$$y_1 = \frac{Y_H}{Y_{H_2}} \quad (2.50)$$

$$y_2 = \frac{Y_{OH}}{Y_{H_2O}} \quad (2.51)$$

2.2.3 Início da investigação da formação de NO_x

Inicialmente, as emissões de NO_x eram medidas utilizando métodos com reações químicas na fase aquosa. O método de quimioluminescência foi um importante desenvolvimento para as medições de NO_x (MUZIO; QUARTUCY, 1997).

Isto levou ao desenvolvimento de analisadores contínuos de NO, disponíveis no mercado no final da década de 1960. Foram desenvolvidos então analisadores que incorporam catalisadores de aço inoxidável, permitindo a medição da quantidade total de NO_x por meio da redução de NO₂ para NO.

Os primeiros modelos de formação de NO_x no interior de motores foram desenvolvidos nesta época. Os resultados indicavam que a recirculação dos gases de exaustão estava ligada a diminuição dos picos de temperatura. Modelos de cinética química foram incorporados aos mecanismos de Zeldovich e Zeldovich estendido (MUZIO; QUARTUCY, 1997).

Em 1966 e 1967 fabricantes de caldeiras incorporaram a queima estagiada em seus projetos.

Os estudos sobre emissões de NO_x deram um salto no início da década de 1970, quando grupos formados por especialistas em combustão aeroespacial, como o KVB, começaram a implementar técnicas desenvolvidas para o programa espacial em aplicações industriais. Estas técnicas foram responsáveis por diminuir de 40 a 70% as emissões em diversas caldeiras. Grande parte deste desenvolvimento incluiu testes empíricos e modelos cinéticos desenvolvidos pela NASA (MUZIO; QUARTUCY, 1997).

No início da década de 1970, teve início o desenvolvimento de queimadores de baixo NO_x (*low NO_x burners*). Um trabalho realizado pela *International Flame Research*

Foundation (IFRF) e patrocinado pelo EPA (*Environmental Protection Agency* – EUA) caracterizou a formação de NO_x em chamas turbulentas segundo os seguintes parâmetros: método de injeção de combustível, quantidade de *swirl* no ar de combustão, a velocidade do ar de combustão, ângulo do queimador, quantidade de ar de transporte. Durante os testes, determinou-se que os fatores que mais influenciam as emissões de NO_x são o tipo e a posição do queimador (MUZIO; QUARTUCY, 1997).

Desde o princípio, a maior parte dos estudos sobre NO_x foram realizados em caldeiras. A seguir, os mecanismos envolvidos na formação e redução de NO_x serão identificados no sistema de clínquerização da indústria de cimento.

2.3 Emissões de NO_x na indústria cimenteira

As condições operacionais necessárias para a produção de clínquer incluem elevadas temperaturas e atmosfera oxidante, que são favoráveis para a formação dos óxidos de nitrogênio (NO_x). No sistema de clínquerização, o NO_x é formado principalmente pelos mecanismos térmico e combustível (NEUFFER; LANEY, 2007).

2.3.1 Identificação dos mecanismos de formação de NO_x no processo de clínquerização

A seguir serão identificados os locais em que cada mecanismo é mais importante.

2.3.1.1 NO_x térmico

A formação de NO_x térmico é significativa a temperaturas superiores a 1600°C . Em condições normais de operação, a formação de NO_x térmico acontece quase exclusivamente na zona de queima do forno, em que as temperaturas na chama atingem entre 1800°C e 2000°C . No calcinador, as temperaturas normalmente ficam em torno de 800 a 1200°C e, por isso, a quantidade de NO_x formada pelo mecanismo térmico é desprezível (NEUFFER; LANEY, 2007).

As variáveis que interferem na formação de NO_x térmico são: temperatura; concentração de oxigênio; e tempo de residência dos gases na zona de queima. Quanto maior a temperatura da chama, mais favorável é a formação de NO . Além disso, um alto tempo de residência a temperaturas elevadas faz com que aumente a formação de NO_x . Uma vez que o NO_x é formado, sua decomposição a baixas temperaturas é limitada pela cinética da reação, apesar de termodinamicamente favorável (BATTYE; WALSH; LEE-GRECO, 2000).

O perfil de temperatura do forno depende da combustão, composição da matéria-prima e das qualidades desejadas do clínquer. Diferentes materiais requerem temperaturas de chama diferentes. Se a farinha contém mais álcalis que o desejável no clínquer, por exemplo, a chama usada é mais quente para volatilizar o excesso de álcalis. Isso aumentaria o consumo de combustível e as emissões de NO_x (NEUFFER; LANEY, 2007).

Além da temperatura, o excesso de ar utilizado na combustão afeta substancialmente a formação de NO_x , pois determina a quantidade de oxigênio disponível na reação. Na Figura 2-4, é apresentado o aumento das emissões de NO com o aumento do ar de excesso e com o aumento da temperatura.

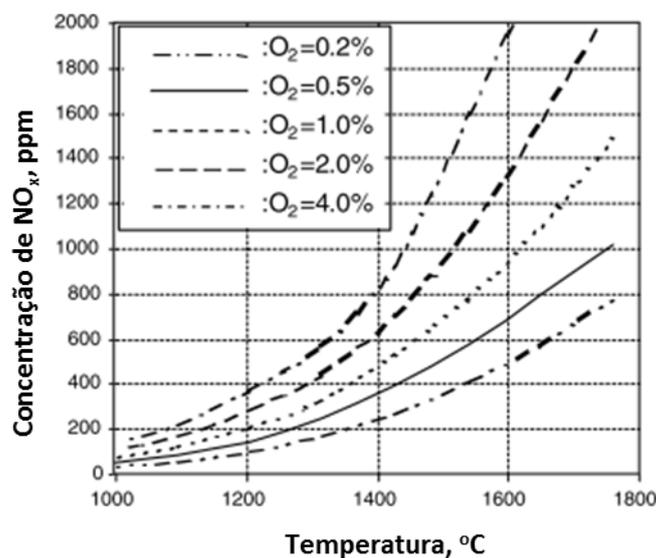


Figura 2-4 Formação de NO de acordo com a temperatura e o excesso de oxigênio (AKGUN, 2003)

2.3.1.2 NO_x imediato

Experimentos mostram que a taxa de formação do NO_x imediato é muito rápida em ambiente rico em combustível e não depende significativamente da temperatura. No entanto, comparado com o mecanismo térmico, a quantidade de NO_x imediato gerada no sistema é muito baixa (NEUFFER; LANEY, 2007).

A formação de NO imediato só é relevante em sistemas com mistura muito rica em combustível. Ainda assim, representa uma pequena parte do NO total formado em sistemas de combustão, especialmente se estes operam próximo às condições

estequiométricas ou pobre em combustível (HILL et al., 2000), como o caso do forno de cimento e do calcinador.

2.3.1.3 NO_x combustível

A formação de NO_x combustível acontece no forno e no calcinador. Durante a queima do combustível, compostos nitrogenados como aminas e cianetos são liberados e, na presença de ar, são oxidados a NO. A concentração de nitrogênio do combustível interfere na quantidade de NO combustível.

A conversão do nitrogênio do combustível em NO é também significativamente dependente da concentração local de oxigênio. No forno, aproximadamente 60% do nitrogênio do combustível é convertido em NO_x, dependendo da temperatura da chama e da concentração de oxigênio. Quanto menor a quantidade de ar de transporte e ar primário, menor a formação de NO_x (NEUFFER; LANEY, 2007).

Nos calcinadores sem ar terciário, 15 a 30% do nitrogênio do combustível é convertido em NO_x, enquanto que para calcinadores com ar terciário este número é de 30 a 75% (NEUFFER; LANEY, 2007).

A conversão do nitrogênio do combustível em NO no calcinador depende significativamente da geometria e do posicionamento dos queimadores, pois o mais importante é a concentração local de oxigênio próximo à injeção de combustível.

2.3.1.4 NO_x da farinha

O NO_x pode ser formado em uma pequena quantidade devido ao nitrogênio presente na matéria-prima. Normalmente, a farinha apresenta uma concentração entre 20 e 1000 ppm de nitrogênio. A conversão a NO_x ocorre a temperaturas de 300-800°C e depende da taxa de aquecimento. Uma rápida taxa de aquecimento, observada em sistemas com pré-aquecedores e calcinadores, resulta em uma menor conversão a NO_x. Em comparação com os demais mecanismos de formação de NO_x, a contribuição do NO_x da alimentação é baixíssima (NEUFFER; LANEY, 2007).

2.3.2 Fatores que afetam as emissões de NO_x

A seguir serão detalhados as condições operacionais e os fatores que influenciam a formação dos óxidos de nitrogênio no sistema de clinquerização.

2.3.2.1 Tipo de sistema

Os calcinadores queimam normalmente entre 50 e 60% do combustível, e, neste equipamento, a quantidade de NO_x térmico gerado é desprezível. Por isso, sistemas de clinquerização equipados com pré-aquecedores e calcinadores têm emissão de NO_x mais baixa que sistemas mais antigos.

2.3.2.2 Temperatura

O perfil de temperatura no forno é um dos fatores que mais afeta as emissões de NO_x , como evidenciado na Figura 2-5. A temperatura dos gases no interior do forno é definida pelo calor gerado na combustão e pela radiação na zona de queima. Um pequeno aumento na temperatura faz com que as emissões de NO_x aumentem significativamente, especialmente em temperaturas acima de 1430°C (NEUFFER; LANEY, 2007).

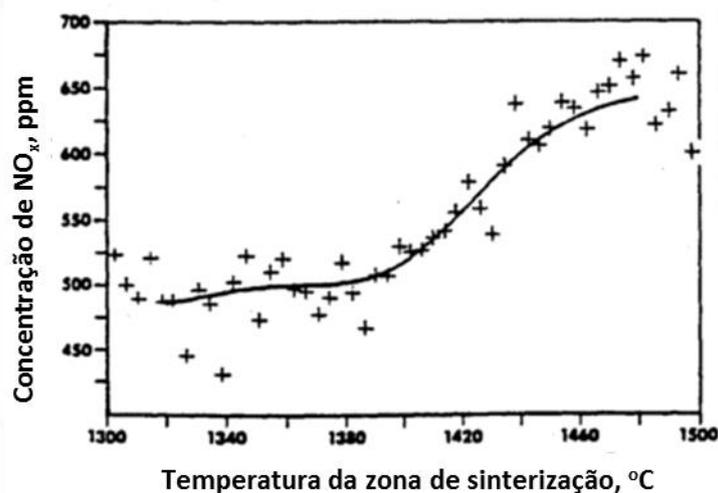


Figura 2-5 Influência da temperatura da zona de sinterização na concentração de NO (NEUFFER; LANEY, 2007)

2.3.2.3 Ar de excesso

Se o fator de ar de excesso é menor que 1,2, a concentração de NO cresce exponencialmente com a concentração de O_2 . Porém, à medida que se aumenta o ar de excesso, este passa a resfriar a chama, reduzir o tempo de residência do gás a elevadas temperaturas e diluir o NO no gás de exaustão. Dessa maneira, a concentração de NO no gás de exaustão passa a diminuir. Na Figura 2-4, este comportamento é ilustrado. Na maioria dos casos, o forno opera com um fator de ar de excesso inferior a 1,2. Dessa

maneira, o aumento da concentração de O_2 normalmente contribui para o aumento da formação de NO (HOLCIM, 2001).

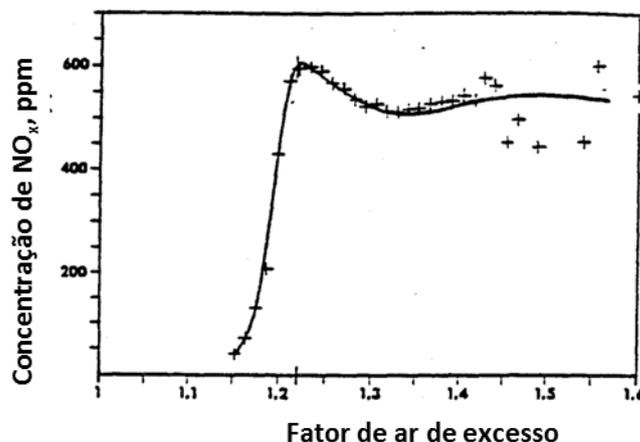


Figura 2-6 Influência do ar de excesso na concentração de NO nos gases de exaustão (HOLCIM, 2001)

2.3.2.4 Tempo de residência

Quanto maior o tempo em que os gases permanecem em zonas com temperaturas elevadas (especialmente na zona de queima), maior a formação de NO (NEUFFER; LANEY, 2007).

2.3.2.5 Parâmetros operacionais do queimador principal

O ajuste do queimador influencia o formato da chama e a temperatura da mesma, que, por sua vez, influencia na formação de NO_x . Para queimadores com um único canal, o aumento da quantidade de movimento do ar axial faz com que a mistura melhore e, portanto, aumente a formação de NO_x , já que facilita o encontro dos compostos nitrogenados do combustível com o oxigênio.

Em queimadores multicanais, a quantidade de movimento do ar axial deve ser avaliado juntamente com a quantidade de movimento do ar radial (*swirl*). De modo geral, uma maior quantidade de movimento do ar radial faz com que a combustão aconteça mais próxima do queimador, aumentando a temperatura nessa região e gerando mais NO_x (NEUFFER; LANEY, 2007).

2.3.2.6 Composição da farinha e flutuações do processo

Variações na alimentação de combustível, na alimentação de farinha, na composição da farinha, e na umidade podem mudar as condições operacionais e produzir variações

significativas nas emissões de NO_x . Matérias-primas que contêm quantidades excessivas de álcalis devem ser aquecidas por mais tempo e a temperaturas mais elevadas para volatilizar estes álcalis. Em alguns casos, pode ser necessário a implantação de um *bypass* para controlar as emissões de álcalis. Neste caso, parte dos gases do forno são direcionados para o *bypass*, o que diminui a eficiência térmica do sistema no geral, requerendo mais energia (mais combustível) e contribuindo para aumentar as emissões de NO_x (NEUFFER; LANEY, 2007).

2.3.2.7 Tipo de combustível

O tipo de combustível afeta as emissões de NO_x devido a diferença da temperatura da chama. Geralmente, fornos com queima de carvão apresentam emissões de NO_x menores que fornos com queima de gás natural, pois a temperatura da chama do carvão é significativamente mais baixa do que do gás natural. Em um estudo de um forno via seca, as emissões de NO_x diminuíram de 9,3 para 2,8 kg/t de clínquer quando alterou-se o combustível de gás natural para carvão (NEUFFER; LANEY, 2007).

2.3.2.8 Tamanho de partícula do combustível

Vários estudos foram desenvolvidos no intuito de investigar a influência do tamanho das partículas de carvão nas emissões de NO_x . As trajetórias das partículas e o tempo de residência associado são influenciados pelos respectivos tamanhos, e dessa maneira, altera a região na qual os voláteis são liberados e conseqüentemente a formação de NO. No entanto, como esses fatores são significativamente influenciados pela aerodinâmica, não é possível estabelecer uma relação clara entre tamanho de partícula e emissões de NO que se aplique em todos os casos (ABBAS et al., 1994).

2.4 Medidas para redução das emissões de NO_x no processo de clinquerização

As medidas para redução de NO_x no processo de clinquerização podem ser divididas em medidas primárias ou medidas secundárias. As medidas primárias consistem em modificações do processo que levam a níveis mais baixos de emissões de NO_x , como implementação de controladores de processo, implementação de queimadores de baixo NO_x , resfriamento da chama, adição de lama e combustão estagiada. Já as medidas secundárias consistem no tratamento dos gases de exaustão, como SNCR e SCR (HOLCIM, 2001).

2.4.1 Sistema de controle especialista

Uma das estratégias básicas para reduzir as emissões de NO_x é implementar controles de processos. Eles estabilizam os parâmetros de processos e as condições do forno aumentando a eficiência energética, reduzindo o consumo de combustível, melhorando a qualidade do clínquer e aumentando a longevidade da planta. Uma vez que o processo torna-se mais estável, as emissões de NO_x são mais controladas (NEUFFER; LANEY, 2007).

Os parâmetros que devem ser controlados são: alimentação de combustível, alimentação e composição da farinha, vazão e temperatura do ar secundário, excesso de ar no forno, temperatura no forno e no resfriador (HOLCIM, 2001).

2.4.2 Queimadores de baixo NO_x

As técnicas para reduzir as emissões de NO_x nas chamas primárias consistem em modificações na aerodinâmica e combustão de modo que a liberação inicial de voláteis se estabeleça em condições ricas em combustível, o que favorece a conversão do nitrogênio do combustível a N_2 ao invés de NO (ABBAS et al., 1994).

Os queimadores de baixo NO_x são usados na indústria de cimento há mais de 30 anos. São projetados para reduzir a turbulência na chama, retardar a mistura entre ar/combustível e estabelecer zonas iniciais ricas em combustível. Estes queimadores criam duas regiões. A primeira é criada por meio da redução de ar primário, o que atrasa a queima completa do combustível. Parte do gás de combustão é recirculada para a primeira zona de queima, reduzindo a disponibilidade de oxigênio e, dessa maneira, diminuindo a formação de NO_x , apesar das altas temperaturas. A segunda zona de queima é rica em oxigênio. O ar secundário vindo do resfriador mistura com o combustível, fornecendo o oxigênio necessário para completar a queima. Como a temperatura nessa região é mais baixa, a formação de NO_x não é favorecida apesar da alta disponibilidade de oxigênio (NEUFFER; LANEY, 2007).

Nos queimadores de baixo NO_x , o ar primário deve representar pelo menos 10% do ar estequiométrico para garantir uma combustão adequada e evitar problemas de qualidade do clínquer ou redução de produção. Além disso, o ar primário é dividido em multicanais (ar central, radial e axial). O ajuste ótimo do queimador deve ser

determinado de acordo com a operação, de modo a diminuir as flutuações de temperatura e diminuir as emissões de NO_x (HOLCIM, 2001).

Uma das variáveis a ser observada é o tempo de residência do gás a elevadas temperaturas, o que aumenta as emissões de NO_x .

2.4.3 Aumento da eficiência térmica do sistema de clínquerização

Os sistemas de clínquerização mais modernos, com torres de pré-aquecimento e calcinadores, apresentam emissões de NO_x mais baixas do que sistemas antigos que não contavam com esses equipamentos. Com a introdução dos calcinadores, uma menor parte do combustível é queimada no forno. Como a combustão no calcinador ocorre a temperaturas mais baixas, a quantidade de NO_x gerada no sistema é mais baixa (NEUFFER; LANEY, 2007).

2.4.4 Resfriamento da chama

O resfriamento da chama pode ser realizado a partir da injeção de pó, de água ou de combustíveis alternativos com elevada umidade. Com a diminuição da temperatura, a quantidade de NO_x térmico formado também diminui. No entanto, existe um limite para a redução de temperatura a partir da qual não é mais possível produzir clínquer. O resfriamento não é a medida de controle de redução de NO_x mais eficiente pois tem um grande impacto na qualidade do clínquer (HOLCIM, 2001).

2.4.5 Combustão estagiada e requeima

A denominação "requeima" (*reburning*) foi introduzida em 1973 para descrever a injeção de um combustível secundário após a chama principal (SU et al., 2013). A maior parte do NO_x é formado na chama principal, na qual o combustível queima em ambiente oxidante. O combustível de requeima (secundário) é injetado em uma zona redutora, produzindo radicais de hidrocarbonetos que reagem com parte do NO_x formado anteriormente. As reações de requeima são descritas no item 2.2.2.4. Para completar o processo, após a região de injeção do combustível é adicionado ar para completar a queima dos hidrocarbonetos não queimados (GIRAL; ALZUETA, 2002). Neste estágio, parte dos produtos intermediários da requeima, como HCN, podem ser reoxidados e formar NO, devido ao ambiente oxidante (SU et al., 2013).

Inicialmente, a técnica de requeima foi implementada em caldeiras. A primeira demonstração prática em escala industrial ocorreu no início da década de 1980, quando se atingiu 50% de redução das emissões de NO_x em uma caldeira (HILL; DOUGLAS SMOOT, 2000).

No setor energético, o gás natural e o carvão são normalmente adotados como combustíveis de requeima (SU et al., 2013).

No processo de clínquerização, o processo de requeima pode ser dividido em três regiões principais: zona primária (forno rotativo); zona de requeima (entrada do forno ou duto de ascensão do calcinador – local de injeção do combustível secundário); e zona de conclusão da queima (parte final do calcinador) (TOKHEIN, 1999).

Em sistemas com calcinadores, apesar da queima ser estagiada no sentido em que parte do combustível é alimentado no forno e parte no calcinador, não necessariamente a queima no calcinador apresentará as condições necessárias para a requeima do NO_x . Para que a requeima aconteça o combustível do calcinador deve ser injetado em uma região redutora. Neste sentido, considera-se que a combustão é estagiada no calcinador se o combustível queima de forma gradual em um ambiente com deficiência de ar de combustão. A combustão no calcinador pode ser estagiada por meio do estagiamento do combustível ou do ar. A região redutora deve ser seguida por uma região fortemente oxidante capaz de completar a combustão e evitar emissões de CO (BECH; MISHULOVICH, 2004).

A queima estagiada depende do tipo e do projeto do calcinador. Em um dos métodos, parte do combustível é deslocado, sendo alimentado no duto de ascensão antes da introdução do ar terciário. Em outros calcinadores, 100% do combustível do calcinador é injetado no duto de ascensão criando uma zona redutora capaz de destruir o NO_x formado no forno (BECH; MISHULOVICH, 2004).

2.4.6 SNCR (Selective Non-Catalytic Reduction) – Redução seletiva não-catalítica

A redução seletiva não-catalítica consiste na redução do NO_x a N_2 por meio da injeção de amônia (NH_3) ou outras substâncias que liberam radicais NH_2 , como soluções de ureia e soluções de sulfato de amônia. Na indústria cimenteira, o reagente mais utilizado é solução aquosa de amônia (NEUFFER; LANEY, 2007).

O mecanismo de redução por intermédio da amônia consiste inicialmente na decomposição da amônia em elevadas temperaturas (600-800°C):



O radical amina reage então com o NO, formando N₂:



A injeção dos agentes redutores deve ser realizada em uma estreita faixa de temperatura, entre 900 e 1100°C. A redução máxima de NO ocorre a 950°C, aproximadamente (HOLCIM, 2001). A temperaturas mais elevadas, a amônia reage com o oxigênio, levando a um aumento das emissões de NO_x. A temperaturas mais baixas, a formação do radical amina não é favorecido. Além disso, se o tempo de residência não for suficiente para a decomposição da amônia, parte dela será emitida nos gases de exaustão, sendo considerada também um poluente atmosférico (NEUFFER; LANEY, 2007).

2.4.7 SCR (Selective Catalytic Reduction) – Redução seletiva catalítica

Na redução seletiva catalítica, a amônia é injetada na presença de um catalisador. Desse modo, a reação de redução de NO ocorre a temperaturas mais baixas (300 – 400°C). Os catalisadores normalmente utilizados são o dióxido de titânio (TiO₂) e o pentóxido de vanádio (V₂O₅). A utilização do catalisador depende da composição do gás e da concentração de pó e sua composição. A presença de pó contendo SO₂, SO₃, HCl e HF é problemática na indústria cimenteira, pois favorece a formação de colagens nos equipamentos (HOLCIM, 2001).

2.4.8 Considerações sobre as medidas de redução de NO_x

O custo das medidas primárias para a redução das emissões de NO_x é muito inferior ao custo das medidas secundárias, já que não envolve gastos com reagentes.

Sendo assim, ações para redução das emissões de NO_x devem priorizar inicialmente as medidas primárias. Caso mesmo com a implementação das medidas primárias, as emissões de NO_x estiverem acima do limite imposto pelas leis, torna-se necessário a utilização de medidas secundárias (ADEME; MEDO, 2002).

A eficiência de implementação de queima estagiada está diretamente relacionada a otimização do local de injeção do combustível de requeima, assim como das próprias características do combustível e demais condições do processo. Do mesmo modo, a eficiência de redução das emissões de NO_x por meio da implementação de SNCR está atrelada ao correto posicionamento dos injetores do reagente, levando-se em conta composição dos gases, temperatura, tempo de residência e emissões de amônia nos gases de exaustão.

Em ambos os casos, a aplicação da simulação computacional pode ser utilizada para otimizar as condições de redução de NO_x . No item 2.5 são apresentados os modelos considerados para a simulação em calcinadores, que englobam, além dos modelos fundamentais utilizados em simulações CFD, as reações de combustão de sólidos, reação de calcinação e radiação.

2.5 Aplicação da simulação computacional em calcinadores

Segundo Versteeg e Malalasekera (2007), a dinâmica dos fluidos computacional ou CFD, do inglês *Computational Fluid Dynamics*, é um análise baseada na simulação computacional de sistemas que envolvem escoamento de fluidos, transferência de calor e fenômenos associados como reações químicas. As etapas comuns em qualquer modelagem CFD são: pré-processamento, solução numérica (*solver*) e pós-processamento.

No pré-processamento, é definido o domínio computacional (geometria), construída a malha e definidas as condições de contorno. É imprescindível que o problema seja identificado e formulado tendo em vista todos os fenômenos físicos e químicos envolvidos.

Na etapa de solução numérica, as equações diferenciais parciais que descrevem o escoamento e os fenômenos presentes são resolvidas por meio do método de volumes finitos.

Na etapa de pós-processamento, os resultados são visualizados e apresentados de forma gráfica.

O software MI-CFD (*Mineral Interactive Fluid Dynamics*), utilizado neste trabalho, foi desenvolvido internamente pela Cinar Ltd.. Ele se distingue dos softwares disponíveis

comercialmente pois acopla reações minerais como a calcinação e reações de formação do clínquer à resolução do escoamento dos fluidos. Além disso, inclui a modelagem de combustão de diversos combustíveis sólidos, radiação e turbulência, essenciais para a correta simulação dos processos presentes em um calcinador.

Segundo Abbas et al. (2010), os modelos utilizados foram testados e validados em mais de 110 plantas de cimento e os resultados já foram publicados em conferências e revistas técnicas da área cimenteira.

2.5.1 Código principal: MI-CFD (Mineral Interactive Computational Fluid Dynamics)

Além do escoamento em si, dois fenômenos importantes estão presentes no calcinador, combustão e calcinação da farinha. Desse modo, é adotada uma abordagem Euleriana-Lagrangiana. A fase gasosa é tratada como um meio contínuo para a qual são resolvidas as equações de Navier-Stokes e a fase dispersa é resolvida pelo acompanhamento das trajetórias de um grande número de partículas no 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 movimento e energia com a fase fluida (LOCKWOOD et al., 1980).

Para esta abordagem, considera-se que a fase dispersa é diluída no fluido de modo que as interações entre as partículas e os efeitos da fração volumétrica na fase gasosa sejam desprezíveis. Além disso, a abordagem Lagrangiana para as partículas é válida apenas se essas forem injetadas em uma posição definida na fase contínua, com condições de entrada e saída bem definidas. Como no calcinador as entradas de combustível e farinha são bem definidas, assim como a saída do equipamento, a abordagem Lagrangiana é válida.

As equações básicas que representam os aspectos físicos dos escoamentos são fundamentadas nas leis de conservação da massa, da quantidade de movimento e de energia.

Conservação da massa

A conservação da massa é dada pela equação da continuidade

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial (\rho u_i)}{\partial x_i} = S_m \quad (2.54)$$

em que ρ é a densidade do fluido, u_i é o vetor velocidade. Em escoamentos com combustão, a densidade é variável e depende da pressão, temperatura e concentração das espécies. Em se tratando de combustíveis sólidos, existe uma transferência de massa entre a fase gasosa e a fase dispersa. O termo fonte S_m diz respeito ao incremento de massa proveniente da queima do combustível e da calcinação da farinha.

Conservação da quantidade de movimento

De acordo com a Segunda Lei de Newton, a taxa de alteração da quantidade de movimento em um fluido é proporcional à soma das forças que atuam sobre ele.

Em um fluido Newtoniano, as tensões viscosas são proporcionais às taxas de deformação. A viscosidade dinâmica (μ) relaciona a tensões com as deformações lineares e a viscosidade λ relaciona as tensões com as deformações volumétricas. Para gases, considera-se $\lambda = \frac{2}{3} \mu$.

A conservação da quantidade de movimento para um fluido newtoniano é basicamente representada pela equação de Navier-Stokes:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho u_i) + \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho u_i u_j) = -\frac{\partial p}{\partial x_i} + \frac{\partial \tau_{ij}}{\partial x_j} + F_i \quad (2.55)$$

Os dois primeiros termos se referem a variação de quantidade de movimento com o tempo e devido à advecção, respectivamente. Após a igualdade, o primeiro termo representa a contribuição das forças de pressão e o segundo a contribuição das forças viscosas (τ_{ij}). O termo F_i é o termo fonte que inclui a gravidade.

Conservação da energia

Segundo a primeira lei da termodinâmica, a variação da energia é igual a soma do calor transferido para uma partícula fluida mais o trabalho exercido sobre ela. Em escoamentos com combustão, a temperatura depende da composição da mistura e do seu estado termodinâmico:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho h) + \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho u_i h) = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\frac{\mu}{\sigma_h} \frac{\partial h}{\partial x_i} \right) + S_r \quad (2.56)$$

em que o número de Prandtl turbulento é $\sigma_h = 0,9$ (ABBAS; LOCKWOOD, 1988). E S_r é o termo fonte referente a transferência por radiação e para as reações químicas.

A temperatura é calculada a partir da entalpia:

$$T = \frac{h - \sum_k Y_k \Delta H_{fk}}{\frac{1}{(T - T_0)} \int_{T_0}^T (\sum_k Y_k c_{p,k}) dT} \quad (2.57)$$

A densidade local da mistura, supondo gás ideal, depende da pressão, concentração das espécies e da temperatura da mistura.

$$\rho = \frac{p}{RT \sum_k \frac{Y_k}{MM_k}} \quad (2.58)$$

Modelo de turbulência

A maioria dos escoamentos na indústria são turbulentos. O escoamento turbulento pode ser descrito como se fosse composto por um comportamento médio superposto por flutuações turbulentas. O espectro de comprimentos e escalas de tempo dessas flutuações vão desde as menores escalas de Kolmogorov até as maiores escalas de energia dos vórtices. Para escoamentos com elevado número de Reynolds, diz-se que o escoamento médio gera as flutuações turbulentas de grandes escalas, que interagem com as flutuações na vizinhança, gerando as flutuações de menores escalas. Considera-se que as flutuações menores que a escala de Kolmogorov são dissipadas pela viscosidade molecular, transferindo energia do escoamento médio para a turbulência. Devido as pequenas escalas de turbulência, seria necessário malhas extremamente finas para a resolução direta das equações de transporte (DNS – *direct numerical simulation*), demandando uma elevada capacidade computacional. O modelo *Large Eddy Simulation* (LES) resolve as grandes escalas de turbulência diretamente e parametriza as escalas menores com um modelo de viscosidade turbulenta.

Os modelos RANS (Reynolds Average Navier-Stokes) são computacionalmente mais econômicos e decompõem as variáveis de transporte em duas componentes, a média temporal ($\bar{\varphi}$) e a flutuação no tempo (φ'). A média da flutuação de uma variável no tempo ($\overline{\varphi'}$) é igual a zero. Portanto, as equações da continuidade e conservação de energia são re-escritas em termos das variáveis médias, \bar{u}_i e \bar{h} respectivamente. Ao aplicar o conceito de flutuação na equação de conservação da quantidade de

movimento, surgem termos referentes ao produto das flutuações da velocidade chamados de tensores de Reynolds $\left(\frac{\partial \overline{\rho u'_i u'_j}}{\partial x_j}\right)$.

A equação da conservação da quantidade de movimento ponderada pelo tempo é:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho \bar{u}_i) + \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho \bar{u}_i \bar{u}_j) = -\frac{\partial p}{\partial x_i} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\tau_{ij} - \frac{\partial \overline{\rho u'_i u'_j}}{\partial x_j} \right) + F_i \quad (2.59)$$

Para a resolução dos tensores de Reynolds, faz-se necessário a utilização de modelos de turbulência.

O modelo mais utilizado é o k- ϵ , que acrescenta duas equações de transporte, no qual k é a energia cinética turbulenta e ϵ a taxa de dissipação. Outros modelos consideram até seis variáveis para correlação dos tensores de Reynolds. Lockwood et al. (2000) testaram tais modelos em simulações de chama de coque pulverizado e chegaram a conclusão que tais modelos não apresentam um ganho de precisão significativo em comparação com o k- ϵ . Além disso, a convergência tornou-se significativamente mais difícil.

Dessa maneira, o uso do modelo k- ϵ é justificado por ser o mais robusto. A fim de aumentar a precisão dos resultados numéricos, a utilização de uma malha mais refinada é recomendável.

A energia cinética turbulenta é dada por:

$$k = \frac{1}{2} \sum \overline{u_i'^2} \quad (2.60)$$

Sendo $\overline{u_i}$ a média da flutuação da velocidade.

A equação de conservação da energia cinética turbulenta é:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho k) + \frac{\partial}{\partial x_j}(\rho k \bar{u}_j) = -\frac{2}{3} \delta_{ij} \rho k \frac{\partial \bar{u}_i}{\partial x_j} - \rho \epsilon + \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_k} \right) \frac{\partial k}{\partial x_j} \right] \quad (2.61)$$

A taxa de dissipação da energia cinética turbulenta é dada por:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho \epsilon) + \frac{\partial}{\partial x_j}(\rho \epsilon \bar{u}_j) = -C_{1\epsilon} \frac{2}{3} \delta_{ij} \rho \epsilon \frac{\partial \bar{u}_i}{\partial x_j} - C_{2\epsilon} \rho \frac{\epsilon^2}{k} + \frac{\partial}{\partial x_i} \left[\left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_\epsilon} \right) \frac{\partial \epsilon}{\partial x_j} \right] \quad (2.62)$$

em que a viscosidade turbulenta μ_t é dada por:

$$\mu_t = \rho C_\mu \frac{k^2}{\varepsilon} \quad (2.63)$$

sendo as constantes iguais a:

$$C_\mu = 0,09; \quad \sigma_k = 1,00; \quad \sigma_\varepsilon = 1,30; \quad C_{1\varepsilon} = 1,44 \quad e \quad C_{2\varepsilon} = 1,92$$

Transporte de partículas

A trajetória de uma partícula é obtida pela integração do balanço de forças sob a partícula. Dessa maneira, a inércia da partícula pode ser igualada às forças que atuam sobre ela, que são a força de arraste, a gravidade e empuxo. Para a direção x, o balanço de forças pode ser expresso como:

$$\frac{du_p}{dt} = \frac{F_D(u - u_p)}{m_p} + \frac{g_x(\rho_p - \rho)}{\rho_p} \quad (2.64)$$

em que u é a velocidade do fluido ($u = \bar{u} + u'$), u_p é a velocidade da partícula, ρ é a densidade do fluido e ρ_p é a densidade da partícula. O termo $F_D(u - u_p)$ é a força de arraste, em que:

$$F_D = 3\pi\mu d_p \frac{C_D Re_p}{24} \quad (2.65)$$

em que μ é a viscosidade molecular do fluido, d_p é o diâmetro da partícula, C_D é o coeficiente de arraste e Re_p é o número de Reynolds relativo, dado por:

$$Re_p = \frac{\rho d_p |u_p - u|}{\mu} \quad (2.66)$$

Considerando que as partículas do combustível (no caso coque de petróleo) e de farinha são esféricas, pode-se definir o coeficiente de arraste das mesmas de acordo com a correlação de Schiller e Naumann (1935):

$$C_D = \frac{24}{Re_p} (1 + 0,15 Re_p^{0,687}) \quad (2.67)$$

Como o escoamento é turbulento, é necessário modelar a influência das flutuações turbulentas na trajetória das partículas. É adotada uma abordagem estocástica e considera-se que a flutuação da velocidade (u') é dada por uma função de densidade de probabilidade Gaussiana:

$$u' = \zeta \sqrt{\overline{u'^2}} \quad (2.68)$$

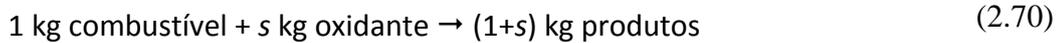
em que ζ é um número aleatório que obedece a distribuição normal e $\overline{u'^2}$ é a variância. Assumindo a hipótese de Boussinesq (LOCKWOOD et al., 1980):

$$\overline{u'^2} = -C_1 \frac{2\mu_t}{\rho} \left(\frac{d\bar{u}_i}{dx_i} \right) + \frac{2}{3}k \quad (2.69)$$

Modelo de combustão

Em equipamentos industriais, a combustão é determinada principalmente pela taxa de mistura entre os reagentes, pois a cinética da reação é muito mais rápida que o processo de mistura em si. Já em processos com taxas de reação lenta, como a formação de poluentes como NO_x , a cinética das reações é determinante.

Supondo uma reação global entre combustível e oxidante na fase gasosa, tem-se:



em que s é coeficiente estequiométrico em massa, ou seja, a taxa de consumo de combustível em massa (w'_{fu}) é igual a $1/s$ vezes o consumo de oxigênio (w'_{ox}).

As equações de transporte para a fração mássica de combustível (Y_{fu}) e oxigênio (Y_{ox}) podem ser escritas como (VERSTEEG, MALALASEKERA; 2007):

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho Y_{fu}) + \frac{\partial}{\partial x_j} (\rho Y_{fu} u_j) = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\Gamma_{fu} \frac{\partial Y_{fu}}{\partial x_i} \right) + w'_{fu} \quad (2.71)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho Y_{ox}) + \frac{\partial}{\partial x_j} (\rho Y_{ox} u_j) = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\Gamma_{ox} \frac{\partial Y_{ox}}{\partial x_i} \right) + w'_{ox} \quad (2.72)$$

Uma vez que os compostos inertes, como N_2 , não participam da reação, a fração mássica permanece a mesma. A fração mássica dos produtos é determinada por $Y_{pr} = 1 - (Y_{fu} + Y_{ox} + Y_{in})$, não sendo necessário calculá-la por meio de uma equação de transporte.

Assumindo que os coeficientes de difusão do combustível e do oxigênio são iguais, multiplicando a equação (2.71) por s e subtraindo (2.72) tem-se:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}(\rho(sY_{fu} - Y_{ox})) + \frac{\partial}{\partial x_j}(\rho(sY_{fu} - Y_{ox})u_j) \\ = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\Gamma \frac{\partial(sY_{fu} - Y_{ox})}{\partial x_i} \right) + sw_{fu} - w_{ox} \end{aligned} \quad (2.73)$$

Como $sw_{fu} - w_{ox} = 0$ e definindo a variável Φ como:

$$\Phi = sY_{fu} - Y_{ox} \quad (2.74)$$

Pode-se reescrever a reação (2.73) como:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho\Phi) + \frac{\partial}{\partial x_j}(\rho\Phi u_j) = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\Gamma \frac{\partial\Phi}{\partial x_i} \right) \quad (2.75)$$

A fração de mistura (f) é dada por:

$$f = \frac{\Phi - \Phi_0}{\Phi_1 - \Phi_0} \quad (2.76)$$

Em que os índices 1 e 0 se referem as correntes de combustível e oxidante, respectivamente. Da forma expandida, a equação (2.76) pode ser reescrita como:

$$f = \frac{[sY_{fu} - Y_{ox}] - [sY_{fu} - Y_{ox}]_0}{[sY_{fu} - Y_{ox}]_1 - [sY_{fu} - Y_{ox}]_0} \quad (2.77)$$

Se a corrente de combustível tiver apenas combustível, então $[Y_{fu}]_1 = 1$ e $[Y_{ox}]_1 = 0$.

De maneira análoga, se a corrente de oxidante não contiver combustível, então $[Y_{fu}]_0 = 0$ e $[Y_{ox}]_0 = 1$.

Como a fração de mistura (f) está relacionada linearmente com a variável Φ , então ela é um escalar passivo, podendo ser substituída na equação de transporte:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho f) + \frac{\partial}{\partial x_j}(\rho f u_j) = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\Gamma \frac{\partial f}{\partial x_i} \right) \quad (2.78)$$

As frações mássicas de combustível, oxigênio, inertes e produtos após a combustão são calculadas em relação a fração de mistura. Sendo f_{st} a fração de mistura para a mistura estequiométrica, tem-se:

$$\text{Se } f_{st} \leq f < 1: \quad Y_{ox} = 0 \quad Y_{fu} = \frac{f - f_{st}}{1 - f_{st}} [Y_{fu}]_1 \quad (2.79)$$

$$\text{Se } 0 < f < f_{st}: \quad Y_{ox} = \frac{f_{st} - f}{f_{st}} [Y_{ox}]_0 \quad Y_{fu} = 0 \quad (2.80)$$

A fração de inertes é igual a:

$$Y_{in} = [Y_{in}]_0(1 - f) + [Y_{in}]_1f \quad (2.81)$$

A fração de produtos é igual a:

$$Y_{pr} = 1 - (Y_{fu} + Y_{ox} + Y_{in}) \quad (2.82)$$

Modelo de combustão turbulenta

Em sistemas com combustão, a densidade é variável e depende das demais propriedades do fluido. Para simplificar o tratamento dos termos com flutuações turbulentas da densidade, utiliza-se a média de Favre (VERSTEEG, MALALASEKERA; 2007), cuja definição para uma variável φ é:

$$\tilde{\varphi} = \frac{\overline{\rho\varphi}}{\bar{\rho}} \quad (2.83)$$

O valor instantâneo da variável φ é:

$$\varphi = \tilde{\varphi} + \varphi'' \quad (2.84)$$

A variável φ'' inclui tanto a flutuação proveniente da turbulência como a flutuação da densidade.

As equações de conservação de massa, conservação de quantidade de movimento, energia e fração de mistura são re-escritas ponderadas pelas médias de Favre:

Conservação de massa

$$\frac{\partial \bar{\rho}}{\partial t} + \frac{\partial (\bar{\rho} \tilde{u}_i)}{\partial x_i} = S_m \quad (2.85)$$

Conservação de quantidade de movimento

$$\frac{\partial}{\partial t} (\bar{\rho} \tilde{u}_i) + \frac{\partial}{\partial x_i} (\bar{\rho} \tilde{u}_i \tilde{u}_j) = -\frac{\partial \bar{p}}{\partial x_i} + \frac{\partial}{\partial x_j} (\bar{\tau}_{ij} - \overline{\rho u_i' u_j'}) + F_i \quad (2.86)$$

Conservação de energia

$$\frac{\partial}{\partial t} (\bar{\rho} \tilde{h}) + \frac{\partial}{\partial x_i} (\bar{\rho} \tilde{u}_i \tilde{h}) = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\frac{\mu}{\sigma_h} \frac{\partial \tilde{h}}{\partial x_i} \right) + \bar{S}_r \quad (2.87)$$

Modelo de turbulência k- \mathcal{E}

$$\frac{\partial}{\partial t} (\bar{\rho} \tilde{k}) + \frac{\partial}{\partial x_j} (\bar{\rho} \tilde{k} \tilde{u}_j) = -\frac{2}{3} \delta_{ij} \bar{\rho} \tilde{k} \frac{\partial \tilde{u}_i}{\partial x_j} - \bar{\rho} \tilde{\mathcal{E}} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_k} \right) \frac{\partial \tilde{k}}{\partial x_j} \right] \quad (2.88)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (\bar{\rho} \tilde{\mathcal{E}}) + \frac{\partial}{\partial x_j} (\bar{\rho} \tilde{\mathcal{E}} \tilde{u}_j) = -C_{1\mathcal{E}} \frac{2}{3} \delta_{ij} \bar{\rho} \tilde{\mathcal{E}} \frac{\partial \tilde{u}_i}{\partial x_j} - C_{2\mathcal{E}} \bar{\rho} \frac{\tilde{\mathcal{E}}^2}{\tilde{k}} + \frac{\partial}{\partial x_i} \left[\left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_{\mathcal{E}}} \right) \frac{\partial \tilde{\mathcal{E}}}{\partial x_j} \right] \quad (2.89)$$

Fração de mistura

$$\frac{\partial}{\partial t} (\bar{\rho} \tilde{f}) + \frac{\partial}{\partial x_j} (\bar{\rho} \tilde{f} \tilde{u}_j) = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\Gamma \frac{\partial \tilde{f}}{\partial x_i} \right) \quad (2.90)$$

As concentrações das espécies e as propriedades do fluido são calculadas de acordo com a fração de mistura. No entanto, essas variáveis são relacionados com o valor instantâneo da fração de mistura. Dessa maneira, torna-se necessário conhecer a relação entre o valor instantâneo da fração mássica das espécies e da temperatura com o valor instantâneo da fração de mistura. Para isso, utiliza-se um modelo estatístico fundamentado na probabilidade da densidade da função. Com essa abordagem, o valor médio de uma variável ponderado pela densidade pode ser dado por:

$$\tilde{\varphi} = \int_0^1 \varphi(f) \tilde{P}(f) df \quad (2.91)$$

Um dos modelos mais utilizados é o β -PDF. Assim, $\tilde{\varphi}$ pode ser dado por:

$$\tilde{\varphi} = \int_0^1 \varphi(f) \tilde{P}(f) df = \frac{\Gamma(\alpha + \beta)}{\Gamma(\alpha)\Gamma(\beta)} \int_0^1 \varphi(f) f^{\alpha-1} (1-f)^{\beta-1} df \quad (2.92)$$

em que Γ é a função gama e os parâmetros α e β da β -PDF são representados pela média (\tilde{f}) e pela variância (f'') de f .

$$\alpha = \tilde{f} \left[\frac{\tilde{f}(1-\tilde{f})}{f''^2} \right] - 1 \quad (2.93)$$

$$\beta = (1 - \tilde{f}) \frac{\alpha}{\tilde{f}} \quad (2.94)$$

Para gerar a função β -PDF, é necessário resolver uma nova equação de transporte para a variância de Favre da fração de mistura (f''^2) (LOCKWOOD, 1977):

$$\frac{\partial}{\partial t} (\bar{\rho} \tilde{f}''^2) + \frac{\partial}{\partial x_j} (\bar{\rho} \tilde{u}_j \tilde{f}''^2) = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\Gamma_f \frac{\partial \tilde{f}''^2}{\partial x_i} \right) + C_{g1} \mu_t \left(\frac{\partial \tilde{f}''^2}{\partial x_i} \right)^2 - C_{g2} \frac{\tilde{k}}{\tilde{\epsilon}} \rho \tilde{f}''^2 \quad (2.95)$$

Os termos à direita são modelados e C_{g1} e C_{g2} são constantes do modelo, sendo 2,0 e 2,8, respectivamente.

O modelo de fração de mistura descrito pelas equações (2.70) – (2.82) é aplicável para combustão em fase gasosa envolvendo uma única corrente de combustível e uma corrente de oxidante. Para combustão de múltiplos combustíveis e múltiplas correntes de oxidantes são resolvidas equações de transporte para múltiplas frações de mistura. Para combustão heterogênea há um termo fonte nas equações (2.78) e (2.90) referente a transferência de massa para a fase gasosa.

A fração mássica de cada espécie é uma função da concentração inicial da mesma na entrada de cada corrente, da fração de mistura calculada e da fração de mistura estequiométrica do meio.

Volatilização

O modelo de volatilização é baseado em uma única reação (LOCKWOOD et al., 1984). O processo de pirólise é aproximado por uma reação de primeira ordem, expressa por:

$$\frac{dV}{dt} = k_v (V^* - V) \quad (2.96)$$

em que V é fração de voláteis liberada no tempo t , V^* é a fração de voláteis liberada quando $t \rightarrow \infty$ (liberação total de voláteis) e k_v é a constante de Arrhenius $k_v = A_v e^{(-E_v/RT)}$.

Os parâmetros cinéticos são baseados em um vasto banco de dados de combustíveis aquecidos a taxas elevadas, como ocorre no calcinador. Lockwood e Mahmud (1989) utilizaram $A_v = 8,36 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ e $E_v = 7,4 \times 10^7 \text{ J/kg-mol}$.

Queima do carbono residual (*char*)

Em condições de queima rápida, um dos fatores limitantes para a queima do carbono residual é a difusão do oxigênio para a partícula. A constante cinética da reação depende da área superficial dos poros da partícula e da facilidade de acesso do oxigênio aos poros, que podem estar localizados no interior da partícula (LOCKWOOD et al., 1980). Sendo assim, a combustão do carbono residual é baseada no modelo de Baum e Street (1971), que considera que a reação é limitada tanto pela cinética da reação como pela difusão do oxigênio para a partícula:

$$\frac{dm_p}{dt} = -k_c A_p p_{ox} \quad (2.97)$$

em que m_p e A_p são a massa e a área superficial da partícula, p_{ox} é a pressão parcial de oxigênio e k_c o coeficiente geral da taxa de reação, dado por:

$$\frac{1}{k_c} = \frac{1}{k_{ch}} + \frac{1}{k_d} \quad (2.98)$$

em que k_{ch} é o coeficiente cinético da reação e k_d é o coeficiente de difusão. Ambos dados por:

$$k_{ch} = A_{ch} \exp(-E_{ch}/RT_p) \quad (2.99)$$

e

$$k_d = \frac{4D_0(p_0/p)(T/T_0)^{1.75}MM_c f_m}{Rd_p(T_p + T)} \quad (2.100)$$

em que A_{ch} é o fator pré-exponencial, E_{ch} a energia de ativação da reação heterogênea, R a constante universal dos gases ideais, T_p a temperatura da partícula, T a temperatura dos gases, T_0 a temperatura de referência, p_0 a pressão de referência, D_0 o coeficiente de

difusão do O_2 , MM_C a massa atômica do carbono, d_p o diâmetro da partícula e f_m um fator de mecanismo que varia entre 1 e 2 de acordo com a geração de CO/CO_2 (MIKULČIĆ et al., 2013).

As constantes cinéticas foram numericamente otimizadas para uma variedade de combustíveis como carvão e coque.

Modelo de calcinação

A taxa de reação de calcinação é modelada de acordo com a cinética da reação pelo modelo de Arrhenius, em função da quantidade em massa de carbonato de cálcio presente na farinha:

$$\frac{dm_f}{dt} = -k_f \exp(-E_f/RT_f) \quad (2.101)$$

em que m_f é a massa de carbonato de cálcio presente na farinha, k_f a constante pré-exponencial e E_f a energia de ativação da reação de calcinação.

Modelo de radiação

Considera-se que o meio é cinza, ou seja, absorve, emite e espalha a energia radiativa (LOCKWOOD; SALOOJA; SYED, 1980). A atenuação da intensidade I em uma distância s_Ω na direção Ω pode ser expressa por:

$$\begin{aligned} \frac{dI}{ds_\Omega} = & -k_g \left(I - \frac{E_g}{\pi} \right) - (\epsilon_p A_{pr} + r_p A_{pr}) I + \epsilon_p A_{pr} \frac{E_p}{\pi} \\ & + \frac{r_p A_{pr}}{4\pi} \int_{4\pi} P(\Omega, \Omega') I(\Omega') d\Omega' \end{aligned} \quad (2.102)$$

em que $E_g = \sigma T^4$, k_g é o coeficiente de absorção do gás, ϵ_p e r_p são a emissividade e refletividade da partícula, A_{pr} é a área total da partícula projetada por unidade de volume e $P(\Omega, \Omega')$ é a probabilidade que a radiação incidente na direção Ω' espalhe-se no elemento com ângulo $d\Omega$.

Segundo Arcot et al. (1973), a equação (2.102) resulta na seguinte equação de transporte:

$$\frac{-\partial}{\partial x_i} \left(\frac{1}{3k_e} \frac{\partial E_r}{\partial x_i} \right) = k_g (E_g - E_r) + \epsilon_p A_p (E_p - E_r) \quad (2.103)$$

em que:

$$E_r = \frac{T_r^4}{4} \int_{4\pi} I d\omega \quad (2.104)$$

$$k_e = k_g + A_{pr}(\epsilon_p + r_p) \quad (2.105)$$

sendo k_e um coeficiente de extinção.

Transferência de calor para a partícula

O balanço de energia para a partícula de combustível inclui a transferência de calor por convecção, o calor necessário para a volatilização, o calor liberado na combustão do carbono residual e a radiação. Sendo assim, a taxa de mudança de temperatura da partícula é dada por:

$$m_p c_p \left(\frac{dT_p}{dt} \right) = \frac{A_p Nu K_g}{d_p} (T - T_p) - \left(\frac{dV}{dt} \right) \Delta H_v + f_m \left(\frac{dm_p}{dt} \right) \Delta H_{ch} + \sigma \epsilon A_p (T_r^4 - T_p^4) \quad (2.106)$$

em que c_p é o calor específico da partícula, A_p a área superficial da partícula, Nu o número de Nusselt, K_g a condutividade térmica do gás, T a temperatura do gás, T_r a temperatura de radiação, ΔH_v o calor de volatilização, ΔH_{ch} o calor de combustão do carbono residual.

O número de Nusselt, Nu , é dado por:

$$Nu = 2 + 0,6 Re^{0,5} Pr^{1/3} \quad (2.107)$$

De maneira análoga, para as partículas de farinha considera-se a transferência de calor por convecção e radiação, e o calor consumido pela reação de calcinação (ΔH_{cal}).

$$m_f c_p \left(\frac{dT_f}{dt} \right) = \frac{A_p Nu K_g}{d_p} (T - T_f) + \left(\frac{dm_f}{dt} \right) \Delta H_{cal} + \sigma \epsilon A_p (T_r^4 - T_f^4) \quad (2.108)$$

2.5.2 Modelagem da formação e redução de NO_x

As concentrações de NO_x são muito baixas em comparação com espécies como O_2 , CO_2 , N_2 e H_2O , por isso sua influência na dinâmica do escoamento e na combustão são desprezíveis. A fim de ganhar tempo computacional, os cálculos de NO_x são desacoplados dos cálculos da fluidodinâmica e da combustão, sendo resolvidos em uma etapa de pós-processamento (DIMITRIOU et al., 2003).

Os modelos cinéticos que representam os mecanismos envolvidos na formação e destruição de NO_x mais completos envolvem vários compostos intermediários e várias equações de transporte para serem resolvidas. Problemas de combustão em escala industrial demandam por si só uma elevada capacidade computacional. Desse modo, modelos reduzidos das reações de NO_x são mais indicados, de maneira a reduzir o tempo de processamento computacional (DIMITRIOU et al., 2003).

O modelo proposto por Dimitriou et al. (2003) considera os mecanismos de formação de NO_x térmico, NO_x imediato, NO_x do combustível e a redução de NO_x por meio do mecanismo de requeima, conforme ilustrado na Figura 2-7.

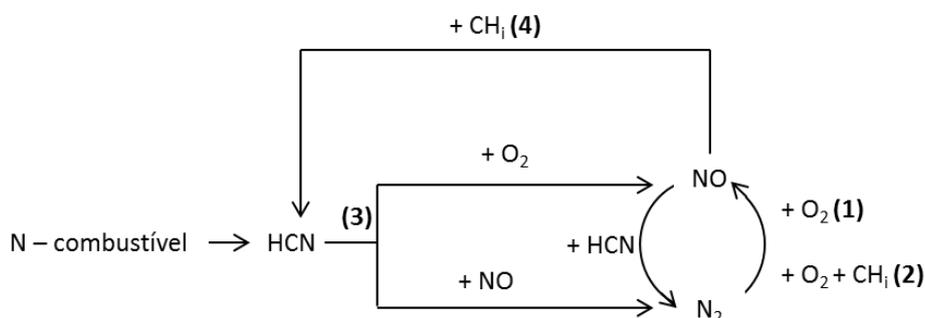


Figura 2-7 Representação esquemática das reações de formação e redução de NO_x

Os modelos utilizados foram descritos na seção 2.2.2. Na Tabela 2-7, são identificados os modelos implementados e as condições favoráveis para cada um deles.

Tabela 2-7 Modelos utilizados na formulação dos mecanismos envolvidos na formação e redução de NO_x

#	Mecanismo	Reações	Taxa de formação/ redução de NO_x	Condições favoráveis
1	Térmico	(2.4) - (2.6)	(2.7)	Temperaturas superiores a 1600°C , elevada concentração local de oxigênio
2	Imediato	(2.8), (2.11) - (2.16)	(2.16), (2.17)	Elevada concentração local de hidrocarbonetos e oxigênio
3	Combustível	(2.18), (2.19)	(2.20) - (2.21)	Se o ambiente for oxidante a reação de formação de NO é favorecida e se for redutor a reação de conversão de NO em N_2 é favorecida
4	Requeima	(2.38), (2.42) -(2.45)	(2.48) - (2.51)	Ambiente redutor com elevada concentração de hidrocarbonetos

3 METODOLOGIA

Neste trabalho, foram realizadas simulações CFD para avaliar a formação de NO_x em calcinadores e o potencial de redução de NO_x por meio da queima estagiada. Existe uma variedade de projetos de calcinadores na indústria de cimento. Pretende-se avaliar com este trabalho dois modelos comumente encontrados (A e B).

Para isso, utilizou-se o software MI-CFD (*Mineral Interactive Computational Fluid Dynamics*), desenvolvido pela Cinar Ltd. para a geração das malhas dos calcinadores estudados e para a simulação dos mesmos. A simulação das reações envolvidas na formação e redução de NO_x é realizada em uma etapa de pós-processamento, presente no software MI-CFD. Os resultados foram plotados no software Tecplot.

3.1 Calcinadores estudados

Para verificar se a modelagem matemática utilizada é representativa do problema simulado, foram realizadas inicialmente simulações denominadas Caso Base. Estas consideram a geometria do equipamento conforme instalado e dados operacionais tomados na fábrica. Os dados de saída obtidos na simulação são então comparados com os dados medidos. Uma vez realizada a verificação, diferentes condições podem ser estudadas em cada calcinador.

Inicialmente, é realizada uma simulação do calcinador B com os mesmos dados de entrada utilizados na simulação do Caso Base do calcinador A (CB-A). Esta simulação é chamada de S0-B. Com os mesmos dados de entrada, é possível estudar qual a influência da geometria na formação e redução de NO_x no calcinador. Assim, a comparação entre os dois modelos de calcinadores elimina a influência das condições operacionais. É importante salientar que os dois calcinadores são projetados para a mesma capacidade nominal. Dessa maneira, comportam as mesmas condições operacionais em termos de alimentação de combustível, farinha e vazão de gases.

Após a compreensão da fluidodinâmica no interior dos calcinadores, bem como da combustão, calcinação e formação e redução de NO_x , são propostas duas simulações para cada calcinador visando a diminuição das emissões de NO_x .

Na Figura 3-1, é apresentado um esquema que resume as simulações realizadas.

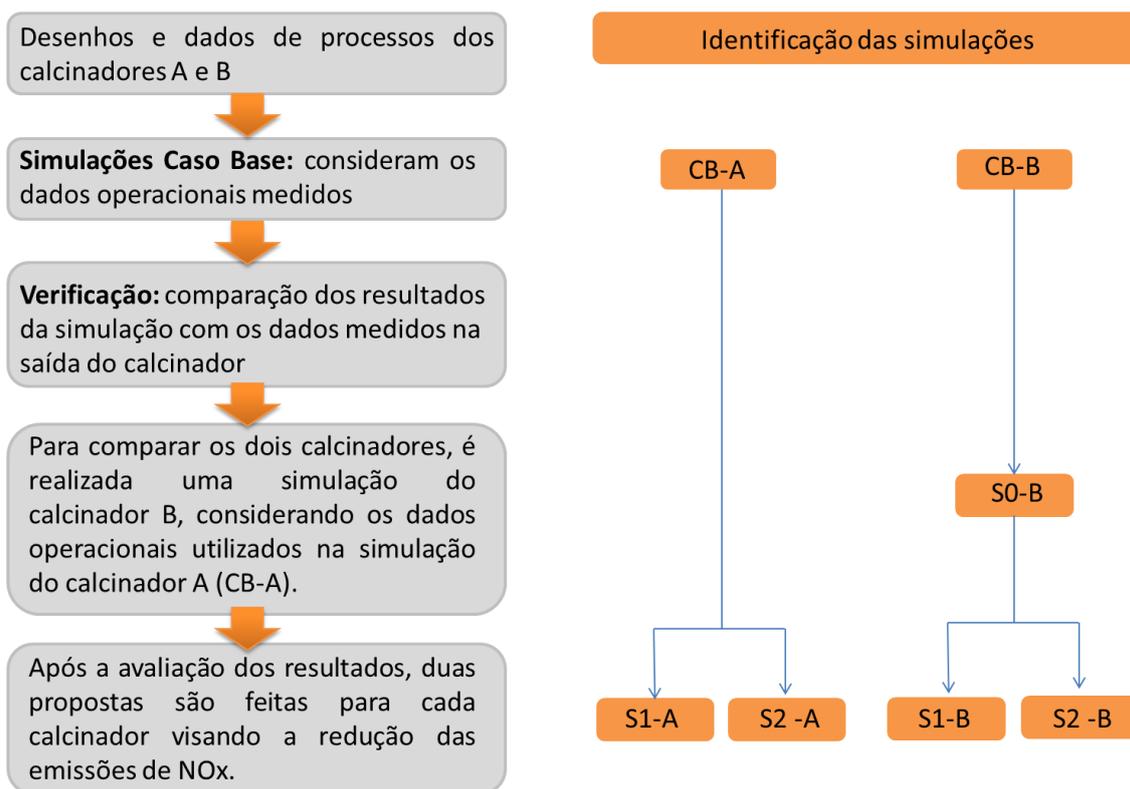


Figura 3-1 Esquema das simulações realizadas

Os próximos itens descreverão cada um dos calcinadores, as malhas computacionais utilizadas e as respectivas condições de contorno.

3.1.1 Calcinador A

O calcinador A é do tipo em linha com o forno e tem capacidade de produção de 3000 t/dia. À medida que os gases do forno ascendem no calcinador, o duto de ascensão sofre uma expansão para um formato cônico e então passa a ter um formato cilíndrico. A entrada de ar terciário localiza-se principalmente no cone de forma levemente tangencial para baixo. Os queimadores localizam-se nas paredes traseira e frontal na região da caixa de fumaça, abaixo da entrada de ar terciário. São consideradas duas entradas de farinha, uma na parede lateral direita da caixa de fumaça e outra no primeiro corpo cilíndrico acima da entrada de ar terciário. A farinha do ciclone do último estágio não é considerada no domínio computacional, pois, na prática, é alimentada de tal maneira que segue diretamente para a entrada do forno, não sendo levada para o calcinador. Dessa maneira, a reação de calcinação no intervalo entre a alimentação no calcinador e a entrada do forno pode ser desconsiderada. O domínio computacional

considera o calcinador desde a entrada do forno até a tubulação após o pescoço de ganso, anteriormente à entrada do ciclone do último estágio.

Na Figura 3-2, é apresentado o domínio computacional do calcinador A, com a identificação das entradas e da saída.

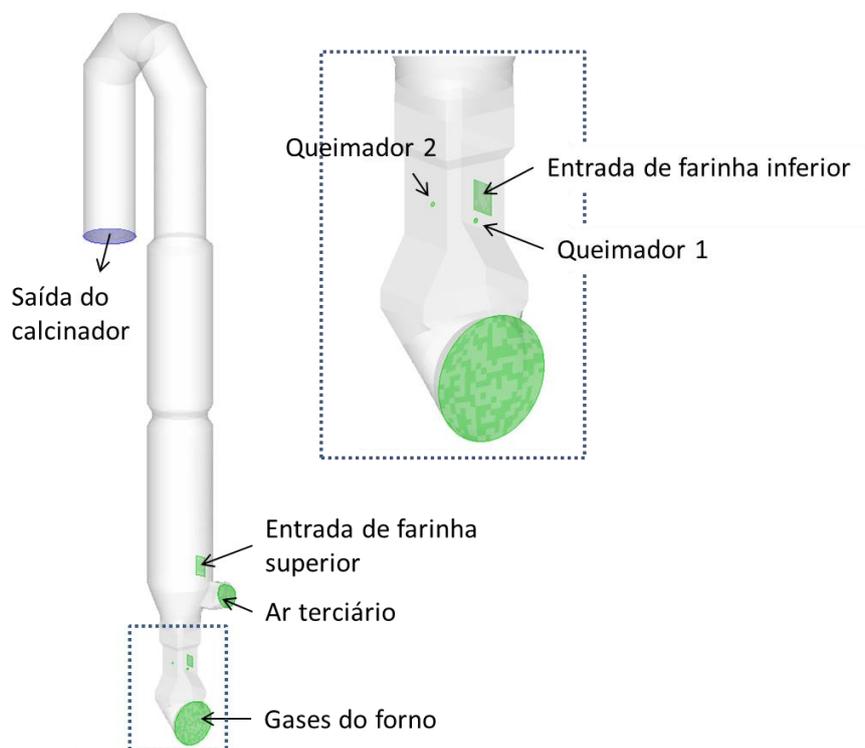


Figura 3-2 Domínio computacional do calcinador A com identificação das entradas e da saída

A Figura 3-3, são apresentadas as dimensões internas do calcinador. Os queimadores são tubos simples de 156 mm de diâmetro, faceados ao refratário e com inclinação de 30° com a horizontal.

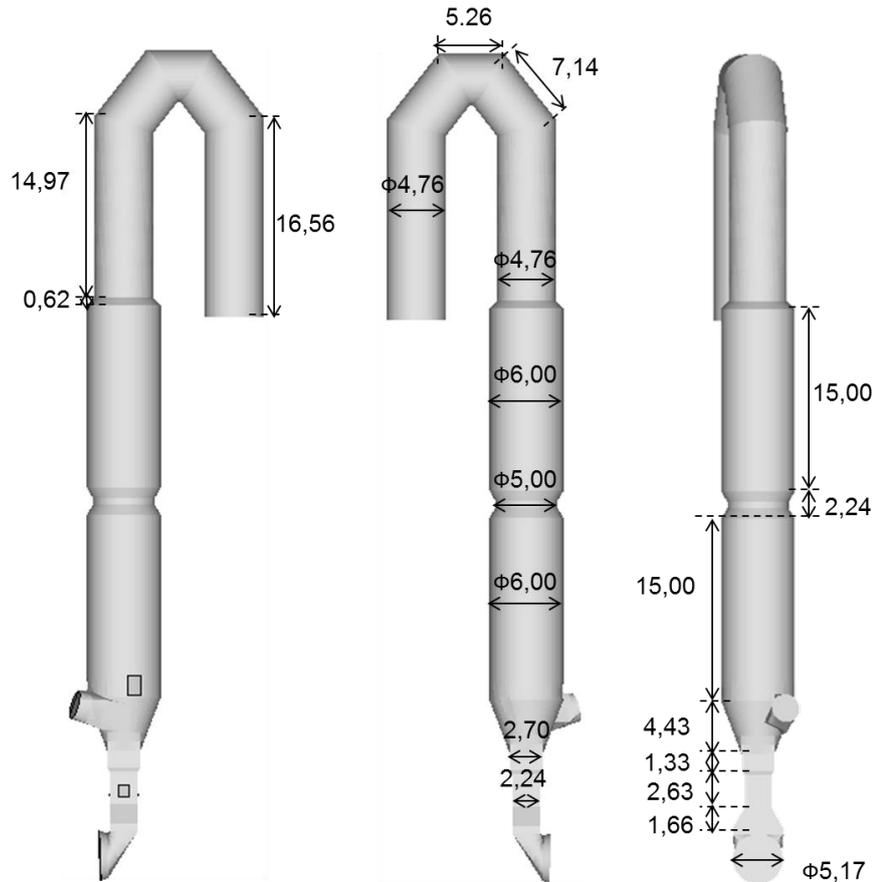


Figura 3-3 Dimensões internas do calcinador A (em metros)

3.1.2 Calcinador B

O calcinador B é em linha com o forno e apresenta uma câmara de combustão. O combustível é alimentado por um queimador no topo desta câmara e a alimentação de ar terciário é subdividida em duas entradas localizadas de maneira tangencial na câmara de combustão. A farinha é alimentada na tubulação de ar terciário. Os gases do forno seguem pelo duto de ascensão, encontram os gases provenientes da câmara de combustão e seguem por uma tubulação cilíndrica comum. O domínio computacional engloba desde a entrada do forno até a saída do calcinador, incluindo a câmara de combustão e a comunicação dela com o duto de ascensão. Mais uma vez, a farinha do último estágio é desconsiderada na modelagem.

Na Figura 3-4, é apresentada a geometria do calcinador B, com a identificação das entradas e saída.

A área de entrada do ar de transporte e coque é igual a 0.0505 m^2 e o diâmetro externo do queimador é 974 mm.

3.1.3 Malha computacional

A construção da malha computacional é determinante na convergência, tempo de processamento e precisão dos resultados obtidos. Em malhas refinadas, fenômenos associados a turbulência, como as estruturas turbilhonares, são calculados de maneira mais detalhada, por exemplo. Quanto mais refinada a malha, mais precisos são os resultados, no entanto, implica maior tempo de processamento e maior capacidade de armazenamento.

Devido às limitações relativas à capacidade computacional, especialmente em se tratando de equipamentos industriais, as malhas em geral são grosseiras e refinadas 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.

Nas regiões próximas aos queimadores, a malha é mais refinada, assim como na caixa de fumaça, regiões nas quais acontecem a liberação dos voláteis do combustível que causa impacto significativo nas reações de formação e redução de NO_x .

Foi realizado o teste de malha para as duas geometrias (A e B). A malha do calcinador A apresenta 41500 elementos e a malha do calcinador B apresenta 54400 elementos.

Na Figura 3-6, são apresentadas as malhas computacionais dos dois calcinadores.

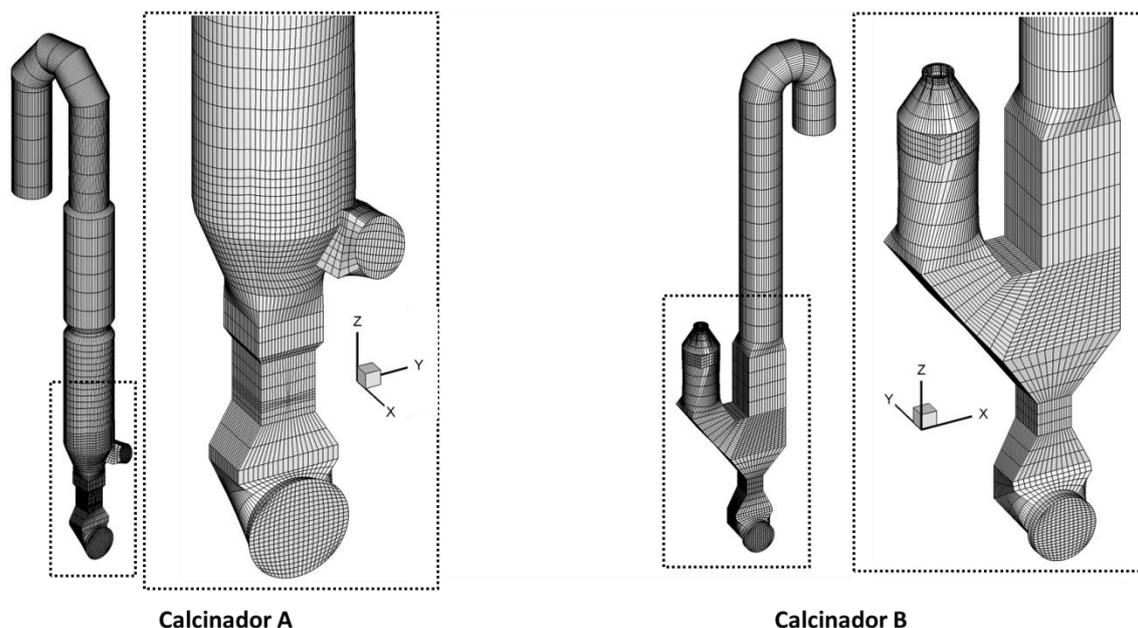


Figura 3-6 Malha computacional dos calcinadores A e B

À medida que se aproxima da saída do calcinador, a malha é menos refinada, pois, além de estar distante das entradas de combustível e do forno, a geometria é mais uniforme e o escoamento é bem desenvolvido.

No calcinador A, o segundo corpo cilíndrico já não sofre influência da entrada do ar terciário. A partir deste ponto, a mistura não é tão determinante como na parte inferior do calcinador, não necessitando de uma discretização fina. No calcinador B, as regiões mais importantes do ponto de vista da combustão e da geração e redução de NO_x são a câmara de combustão e o duto de ascensão. Os gases provenientes destas duas regiões encontram-se e misturam-se. Uma vez que atingem a parte cilíndrica, não se misturam de maneira eficiente, permitindo uma malha mais grosseira até a saída do calcinador.

3.1.4 Tratamento das condições de contorno

As condições de contorno podem ser de entrada, de saída ou de parede. Nos calcinadores A e B, as condições de entrada são implementadas 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 de cada calcinador, 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 a 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.

3.1.5 Condições de contorno – Caso Base

Os dados relativos aos processos industriais a serem simulados foram obtidos em operação industrial estável por pelo menos 8 h. As simulações baseadas nas condições operacionais medidas são denominadas Caso Base. A seguir, serão descritos como os dados foram coletados.

Amostras de farinha foram coletadas no penúltimo e último estágios (alimentada no calcinador e alimentada no forno, respectivamente). A quantidade de CaCO_3 alimentada no calcinador foi calculada de acordo com a perda ao fogo da farinha do penúltimo estágio.

Vazões de combustível e de alimentação de farinha foram obtidas do painel supervisor central. A concentração de oxigênio, de NO_x e a temperatura na entrada do forno constituem medidas pontuais contínuas. Considera-se que a concentração de oxigênio e de NO_x são uniformes em toda a entrada do forno. Como não há pontos de medições acessíveis para realização de medições em vários pontos da entrada do forno, não é possível a consideração de um perfil. As medições na saída do calcinador (temperatura, concentrações de O_2 e NO_x) foram realizadas em campo e a média das medições do período foi considerada.

A vazão de ar terciário e de gases do forno, bem como sua composição foram calculadas a partir de balanço de massa, considerando as concentrações de oxigênio na entrada do forno e na saída do calcinador, juntamente com o consumo de combustível e dados de entrada de ar. Além da reação de combustão do coque, deve-se lembrar que a reação de calcinação libera quantidade considerável de CO_2 .

Na Tabela 3-2, são apresentadas as condições de contorno consideradas na simulação do Caso Base do calcinador A e, na Tabela 3-3, as condições da simulação do Caso Base do calcinador B.

Tabela 3-1 Condições de contorno da simulação do Caso Base do calcinador A.

Domínio	Tipo	Estacionário		
	P. de referência	10 ⁵ Pa		
	Gravidade	X (m/s ²)	Y (m/s ²)	Z (m/s ²)
		0	0	-9,81
Entradas		Vazão (kg/s)	T (°C)	Distribuição
	Gases do forno	20,76	1140	-
	Coque	2,17	55	50% em cada queimador
	Ar de transporte	1,25	55	50% em cada queimador
	Ar terciário	27,04	883	-
	CaCO ₃	33,60	800	70% na entrada superior
Paredes	Velocidade	0 m/s		
	Rugosidade	0 m		
	Sem deslizamento			
	Adiabáticas			

Tabela 3-2 Condições de contorno da simulação do Caso Base do calcinador B.

Domínio	Tipo	Estacionário		
	P. de referência	10 ⁵ Pa		
	Gravidade	X (m/s ²)	Y (m/s ²)	Z (m/s ²)
		0	0	-9,81
Entradas		Vazão (kg/s)	T (°C)	Distribuição
	Gases do forno	20,46	1100	-
	Coque	2,14	60	-
	Ar de transporte	1,25	60	-
	Ar primário	1,66	64	-
	Ar terciário	26,28	902	50% em cada queimador
	CaCO ₃	36,94	803	50% em cada entrada
Paredes	Velocidade	0 m/s		
	Rugosidade	0 m		
	Sem deslizamento			
	Adiabáticas			

Na Tabela 3-4, apresenta-se a composição do coque utilizado nos dois calcinadores.

Tabela 3-3 Composição do coque utilizado em cada calcinador.

	Análise imediata				Análise elementar				
	C	Voláteis	Cinzas	H ₂ O	C	H	S	N	O
Coque A	83,76%	15,00%	0,24%	1,00%	86,45%	3,94%	6,92%	1,88%	0,81%
Coque B	84,11%	14,89%	0,20%	0,80%	86,99%	3,99%	6,60%	1,65%	0,77%

Na Tabela 3-5, são apresentadas as demais propriedades dos combustíveis.

Tabela 3-4 Propriedades do coque

Combustível	Poder calorífico inferior (MJ/kg)	Densidade (kg/m³)
Coque A	32,66	1200
Coque B	32,78	1200

Foram considerados quatro tamanhos de partícula tanto para o coque quanto para a farinha, de acordo com as curvas de distribuição granulométrica de cada um deles, conforme Tabela 3-5.

Tabela 3-5 Tamanhos das partículas de coque e farinha.

Coque A		Coque B		Farinha A		Farinha B	
µm	%	µm	%	µm	%	µm	%
11	28	13	30,5	23	43	20	28,0
26	32	20	34,0	33	29	30	32,0
47	25	37	25,5	70	18	75	31,4
69	15	77	10	107	10	100	8,6

Na Tabela 3-7, é apresentada a composição em massa dos gases do forno e a concentração em ppm de NO_x.

Tabela 3-6 Composição em massa dos gases do forno na simulação Caso Base dos calcinadores A e B.

#	O₂	N₂	CO₂	SO₂	H₂O	NO_x (ppm)
Calcinador A	0,0314	0,6738	0,2630	0,0087	0,0231	1050
Calcinador B	0,0296	0,6723	0,2665	0,0083	0,0233	1130

3.1.6 Modificações propostas nos projetos originais

Após a compreensão dos mecanismos envolvidos na formação e redução de NO_x nos calcinadores A e B, foram realizadas duas simulações para cada um dos calcinadores com propostas de modificações nos projetos originais.

3.1.6.1 Modificações propostas para o calcinador A – Simulações S1-A e S2-A

As simulações S1-A e S2-A consideram as mesmas condições de entrada utilizadas no Caso Base do Calcinador A (CB-A), alterando apenas os seguintes aspectos:

- **Simulação S1-A:** deslocamento dos queimadores para as paredes laterais e 3 m abaixo do local original. Dessa maneira, pretende-se aumentar o tempo de residência dos voláteis na região de zona redutora e favorecer o consumo do NO_x gerado no forno.
- **Simulação S2-A:** implementação das sugestões propostas na simulação S1-A e alteração na distribuição da alimentação de farinha no calcinador. O Caso Base considera 30% da farinha alimentada na entrada inferior. Na simulação S2-A, propõe-se a alimentação de 15% da farinha na entrada inferior. Dessa maneira, pretende-se aumentar a temperatura nesta região, o que favorece as reações de requeima.

Na Figura 3-7, estão ilustradas as modificações propostas.

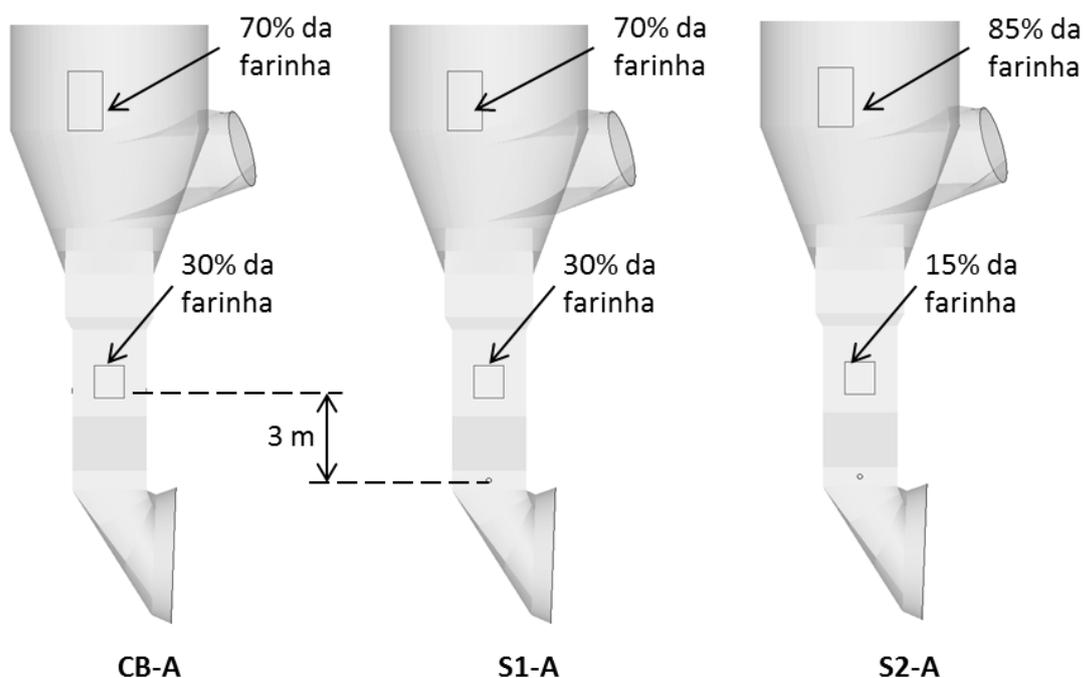


Figura 3-7 Ilustração das modificações propostas nas simulações S1-A e S2-A

3.1.6.2 Modificações propostas para o calcinador B – Simulações S1-B e S2-B

As simulações S1-B e S2-B consideram as mesmas condições de entrada utilizadas na simulação S0-B, alterando apenas os seguintes aspectos:

- **Simulação S1-B:** adição de dois queimadores no duto de ascensão e redistribuição da alimentação de combustível: 60% do combustível permanece sendo injetado no queimador principal da câmara de combustão e 20% do coque é injetado em cada um dos queimadores do duto de ascensão.
- **Simulação S2-B:** implementação das sugestões propostas na simulação S1-B, porém, com os queimadores deslocados 3 m para baixo.

Na Figura 3-8, são ilustradas as modificações propostas.

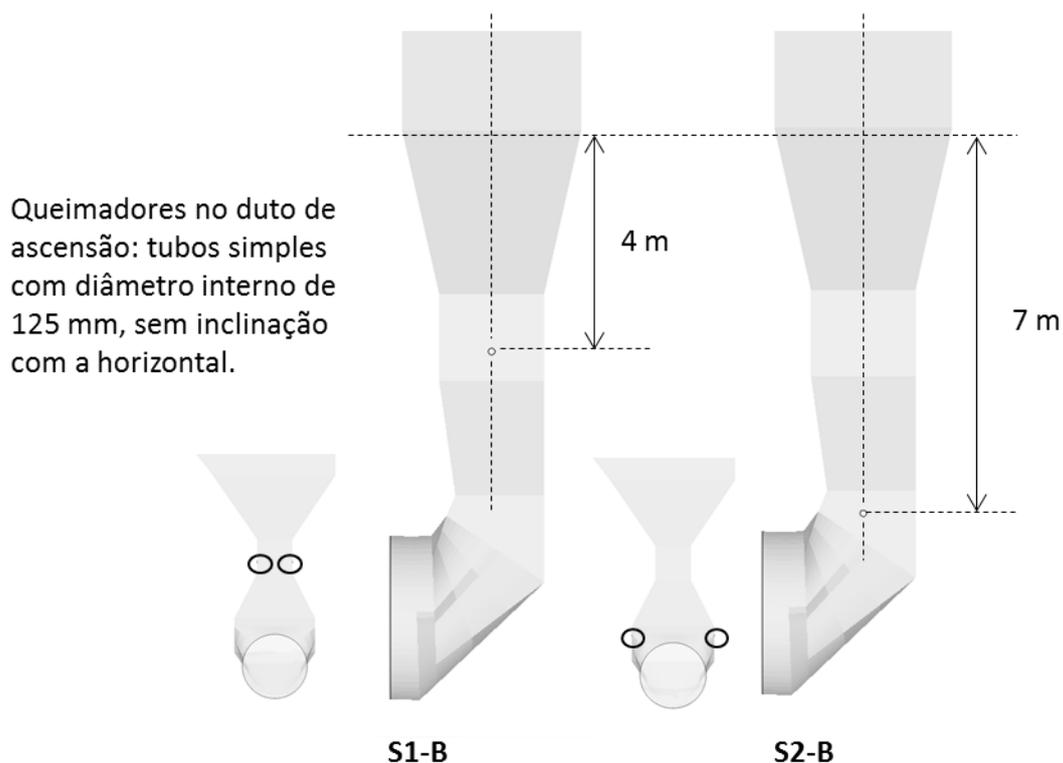


Figura 3-8 Identificação dos queimadores do duto de ascensão nas simulações de S1-B e S2-B

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Este capítulo está dividido em cinco subitens. No item 4.1, os resultados das simulações do Caso Base dos calcinadores A e B (CB-A e CB-B) são comparados com os dados experimentais. No item 4.2, os calcinadores A e B são comparados considerando as mesmas condições operacionais (CB-A x S0-B). No item 4.3, são discutidas possibilidades para a redução das emissões de NO_x no calcinador A (S1-A e S2-A) e, no item 4.4, são discutidas possibilidades para redução das emissões de NO_x no calcinador B (S1-B e S2-B). No item 4.5 são comparadas as estratégias para redução de NO_x nos dois calcinadores.

4.1 Simulações Caso Base do calcinador A (CB-A) e calcinador B (CB-B)

A última etapa de uma simulação é a verificação dos resultados numéricos em comparação com os dados experimentais e visualização destes resultados. Os resultados deste trabalho foram plotados utilizando o software Tecplot.

Os gases na saída do calcinador normalmente não são analisados na indústria de maneira contínua. Os resultados da simulação são então comparados com os dados levantados em análises pontuais da saída do calcinador. As variáveis de processo analisadas, para efeitos de comparação, são: temperatura, concentração de oxigênio e concentração de NO_x. Os resultados da simulação consideram a média na saída.

Tabela 4-1 Comparação entre os dados experimentais medidos e os resultados da simulação na saída do calcinador.

	Calcinador A			Calcinador B		
	Medido	Simulado	Variação	Medido	Simulado	Variação
Temperatura (°C)	883	870	-1%	896	907	1%
Concentração molar de O ₂ em base seca (%)	2,85	2,96	4%	2,55	2,46	-3%
Concentração de NO _x (ppm)	830	791	-5%	754	726	-4%

Na saída do calcinador, normalmente não é usual a utilização de termopares ou analisadores de gás contínuos. A análise contínua da temperatura e concentração de O₂ e NO_x nos gases representaria uma maior confiança nas medições.

Ainda assim, pode ser que exista uma variação dessas variáveis ao longo da área de saída do calcinador. Isso acontece principalmente se houver combustível não queimado saindo do calcinador. Neste caso, parte da combustão ainda ocorre próximo à saída, fazendo com que exista um consumo local de oxigênio e geração local de calor. Neste caso, o perfil de temperatura e de concentração de O_2 na saída não é homogêneo.

Na indústria, mesmo em um processo estável, são observadas pequenas oscilações nas variáveis de processo. Dessa maneira, erros da ordem de 10% são considerados aceitáveis na modelagem de processos industriais de combustão, segundo Lockwood et al. (2000). O papel principal da simulação CFD é revelar as principais características do escoamento e prever corretamente as tendências ao propor alterações operacionais e de projeto.

A diferença dos dados medidos e dos resultados das simulações em ambos os calcinadores foi no máximo de 5%. Sendo assim, pode-se dizer que as simulações dos calcinadores A e B representam bem a operação dos calcinadores estudados.

Uma vez que os resultados das simulações de ambos os calcinadores foram verificados, pode-se estudar novas condições operacionais para cada um deles.

4.2 Comparação dos calcinadores A e B considerando as mesmas condições de processo (CB-A e S0-B)

A fim de comparar os dois calcinadores, efetuou-se uma nova simulação do calcinador B (S0-B) considerando as mesmas condições operacionais do calcinador A (CB-A). Nesta seção, os resultados das simulações CB-A e S0-B serão descritos em detalhes. Apesar das condições de entrada nas simulações CB-B e S0-B serem diferentes, o comportamento geral é semelhante. Por esta razão, somente os resultados de S0-B serão discutidos em detalhes.

Serão avaliados os perfis de velocidade, temperatura, concentrações de oxigênio, de voláteis, de HCN e de NO_x , assim como a evolução da combustão e da calcinação.

Os resultados serão apresentados em planos axiais ao longo dos calcinadores.

4.2.1 Análise dos resultados da simulação do Caso Base do Calcinador A

Na Figura 4-1, é apresentado o perfil de velocidades na forma de contornos e vetores. A cor representa a magnitude da velocidade total. Os vetores apresentam o sentido e a direção do escoamento dos gases.

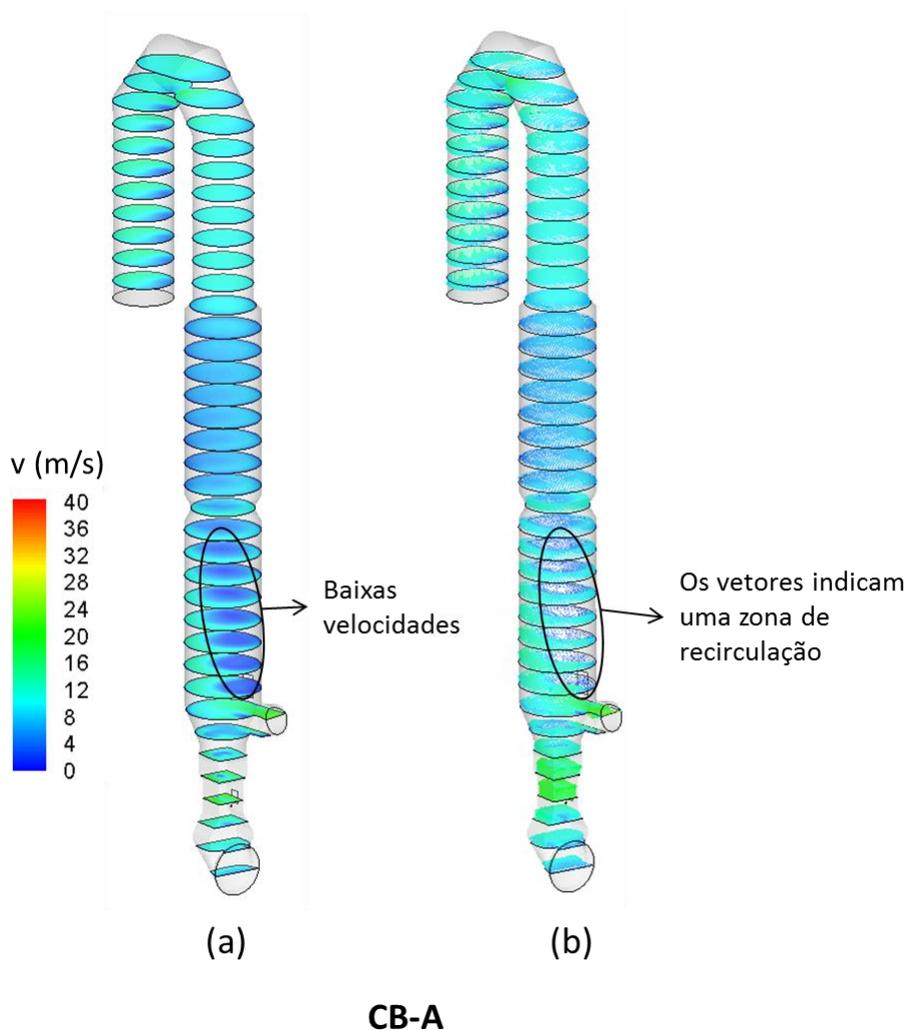


Figura 4-1 Simulação CB-A: Perfil de velocidade do Caso Base do calcinador A representado na forma de (a) contornos e (b) vetores.

O perfil de velocidades do calcinador é determinado principalmente pela respectiva geometria e pela vazão de gases. No calcinador A, os gases do forno seguem pelo duto de ascensão até se encontrarem com o ar terciário.

Acima do ar terciário, é observada uma região com baixas velocidades, na qual os vetores indicam a existência de recirculação dos gases. Esta zona de recirculação é

resultado do posicionamento da entrada de ar terciário e respectiva vazão. Na Figura 4-2, a trajetória do escoamento de ar terciário é apresentada em vermelho e a trajetória do escoamento dos gases do forno é apresentada em azul. Cinco figuras são apresentadas considerando rotações de -90° a 90° no eixo z para melhor visualização tridimensional do escoamento.

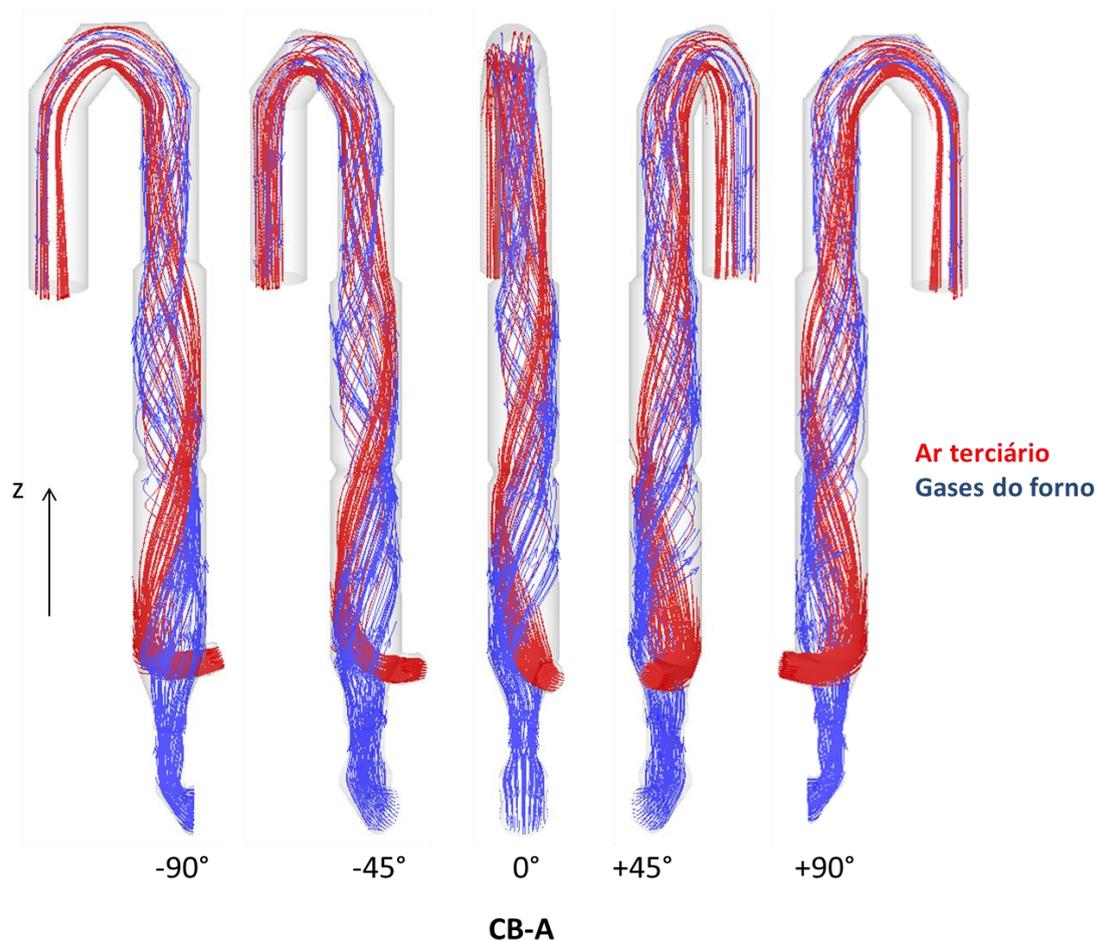


Figura 4-2 Simulação CB-A: Visualização de trajetórias do escoamento de ar terciário em vermelho e dos gases do forno em azul, de acordo com a rotação no eixo z

Inicialmente, o ar terciário flui de encontro a parede oposta a sua entrada e então sobe pelo calcinador com um movimento levemente espiralado no sentido anti-horário. O escoamento dos gases do forno é forçado para as paredes frontal e esquerda ao encontrar com a corrente de ar terciário. A partir de então também adquire um movimento espiral anti-horário.

Na Figura 4-3 é apresentada uma vista detalhada da região que compreende desde a entrada do forno até o fim do primeiro corpo cilíndrico. Algumas trajetórias de escoamento foram selecionadas e coloridas com a magnitude da velocidade.

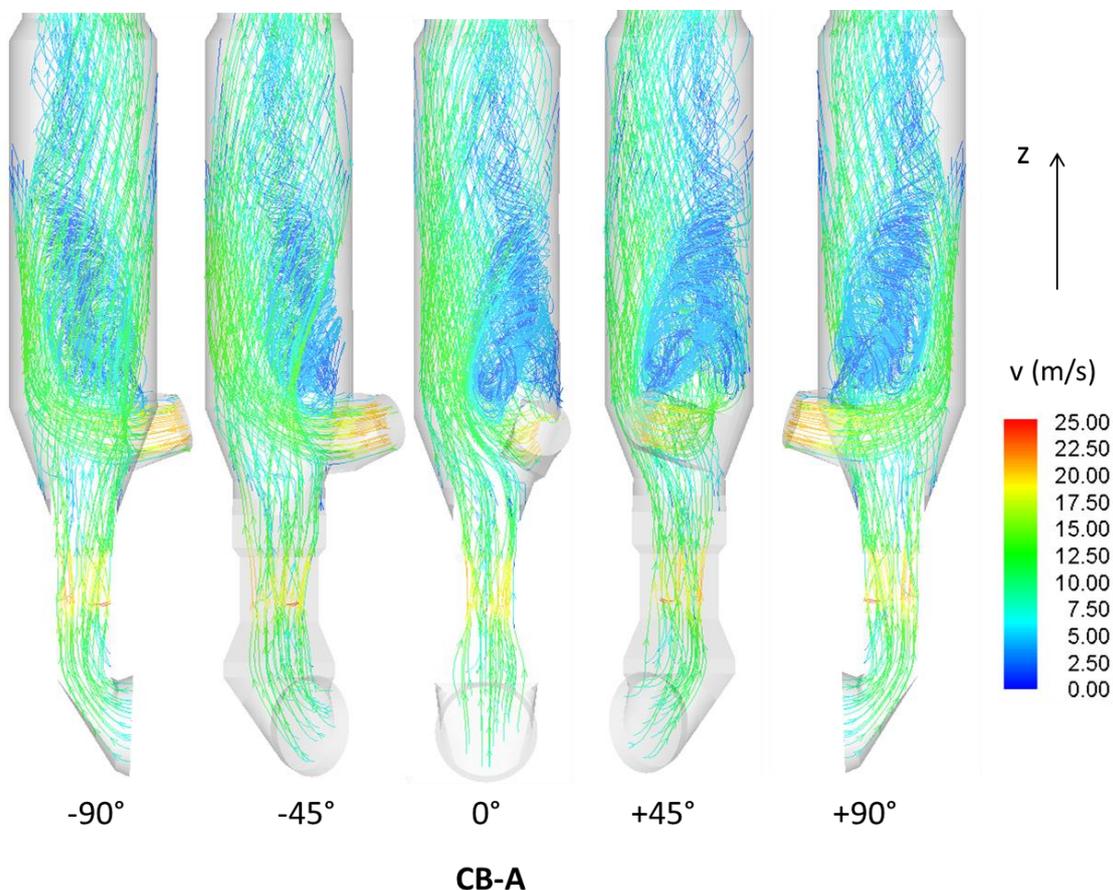


Figura 4-3 Simulação CB-A: Visualização de trajetórias de escoamento selecionadas e coloridas conforme a magnitude da velocidade em diferentes rotações no eixo z

Observa-se claramente, nesta figura, a recirculação dos gases na porção acima do terciário à direita. Como a maior parte do ar terciário segue pelas paredes traseira/esquerda, e os gases do forno seguem pelas paredes esquerda/frontal, o escoamento na seção direita do primeiro corpo cilíndrico é irrisório, resultando em velocidades baixas e recirculação dos gases.

Ao fim do primeiro corpo cilíndrico, existe uma constrição que contribui para a mistura dos gases nesta região. A partir do segundo corpo cilíndrico, não são mais observadas zonas de recirculação e o escoamento é mais homogêneo. No entanto, parte das correntes de gases do forno e do ar terciário seguem lado a lado, não apresentando uma mistura efetiva.

A região que apresenta as maiores velocidades no calcinador se localiza próxima às entradas de combustível, em que há uma redução da área normal ao escoamento. Observa-se que as velocidades mais altas, em torno de 22,5 m/s, são localizadas na parede traseira, pois os gases do forno, ao mudarem da direção horizontal para a vertical, tendem a fluir preferencialmente pela parede de trás.

Na Figura 4-4, é apresentada a vista superior de dois planos, evidenciando a região de velocidades mais elevadas e o movimento espiral dos gases no primeiro corpo cilíndrico, discutido nos parágrafos anteriores.

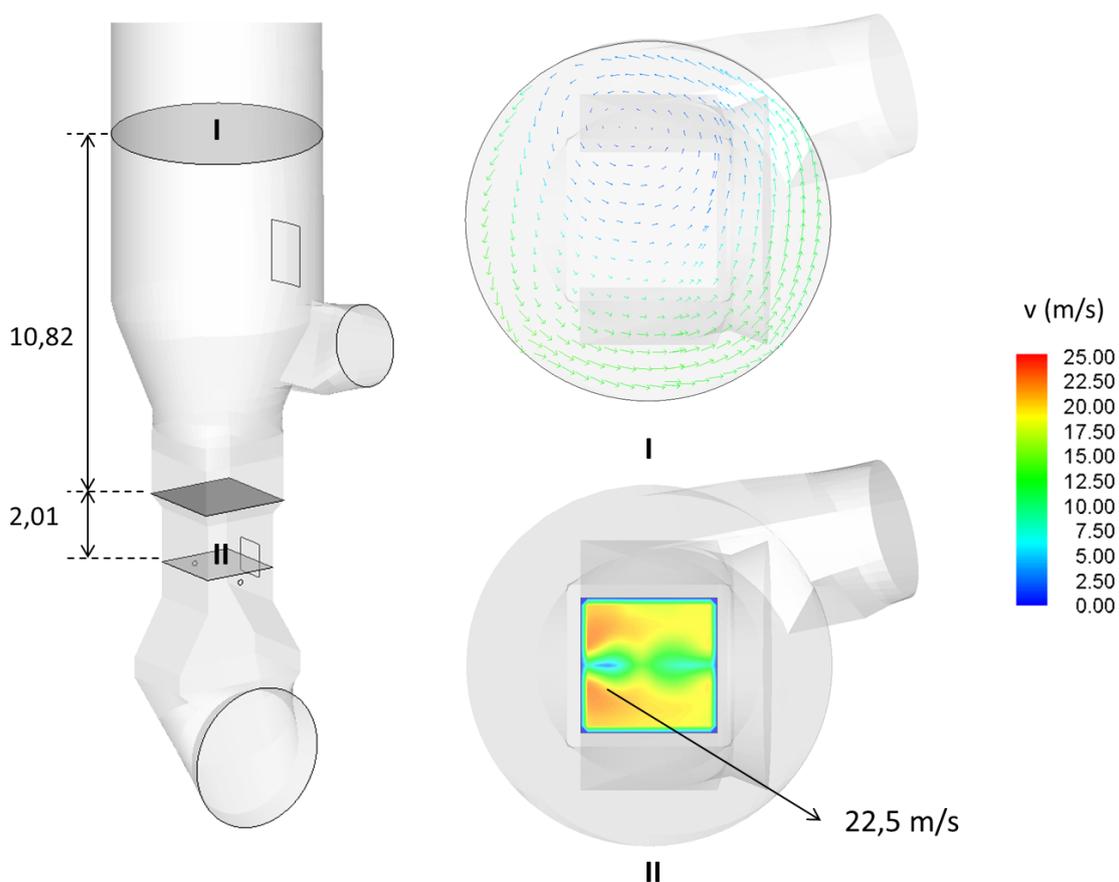


Figura 4-4 Simulação CB-A: Vista superior de dois planos, identificando a rotação do sentido antihorário em I e a região com maiores velocidades em II

Na Figura 4-5, as trajetórias de coque são apresentadas juntamente com o perfil de velocidades e as trajetórias de escoamento dos gases.

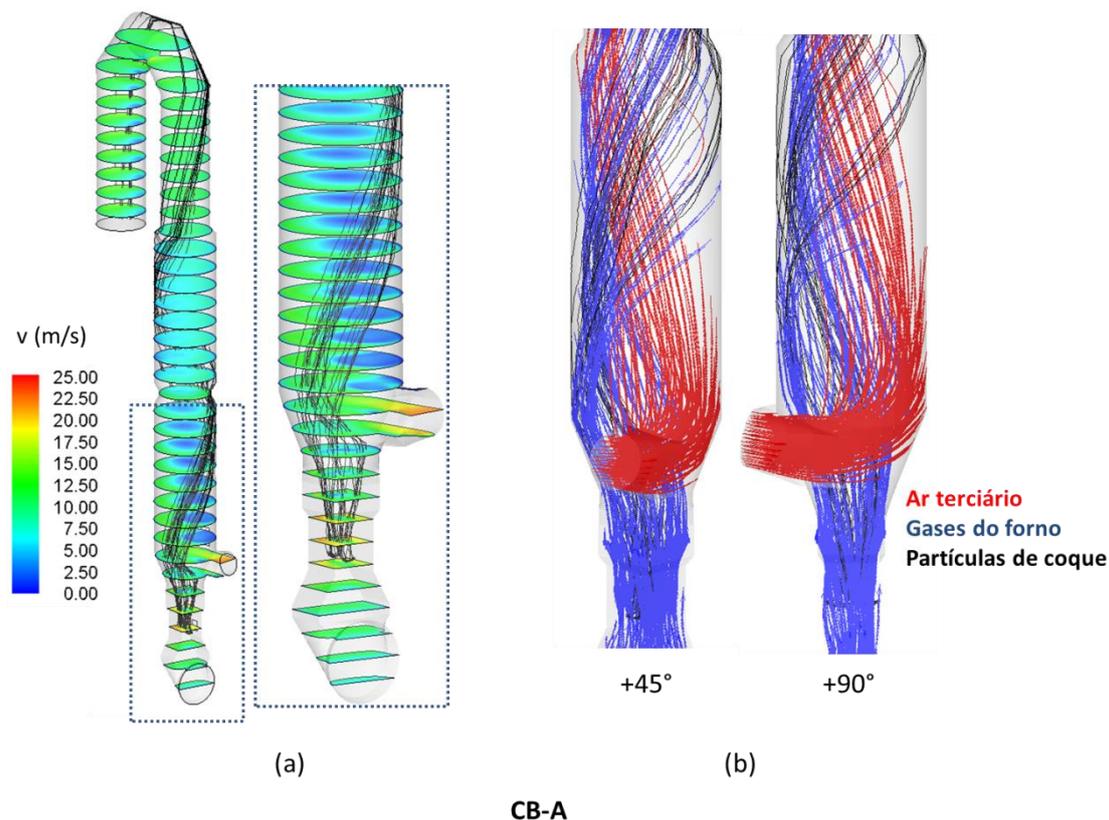


Figura 4-5 Simulação CB-A: Trajetórias de coque em preto plotadas juntamente com (a) os planos com contornos da velocidade e com (b) as trajetórias de escoamento de ar terciário e de gases do forno

Observa-se que as partículas de coque espalham-se na caixa de fumaça, mas, uma vez que atingem o nível da entrada do ar terciário, são deslocadas para as paredes. À medida que sobem, apresentam uma espiral no sentido anti-horário e seguem principalmente junto à corrente dos gases do forno.

Na Figura 4-6, é apresentado o perfil de concentrações em massa de oxigênio e as trajetórias de coque. As trajetórias são coloridas de preto em (b) e de acordo com a eficiência de combustão em (c). No último caso, a trajetória é colorida inicialmente por azul, indicando que a combustão não teve início. A cor vermelha indica primeiramente a volatilização. A partir de então é acompanhada a trajetória do carbono residual, que novamente é colorida de azul a vermelho de acordo com a evolução da combustão. Ao final da combustão, as trajetórias não são mais acompanhadas.

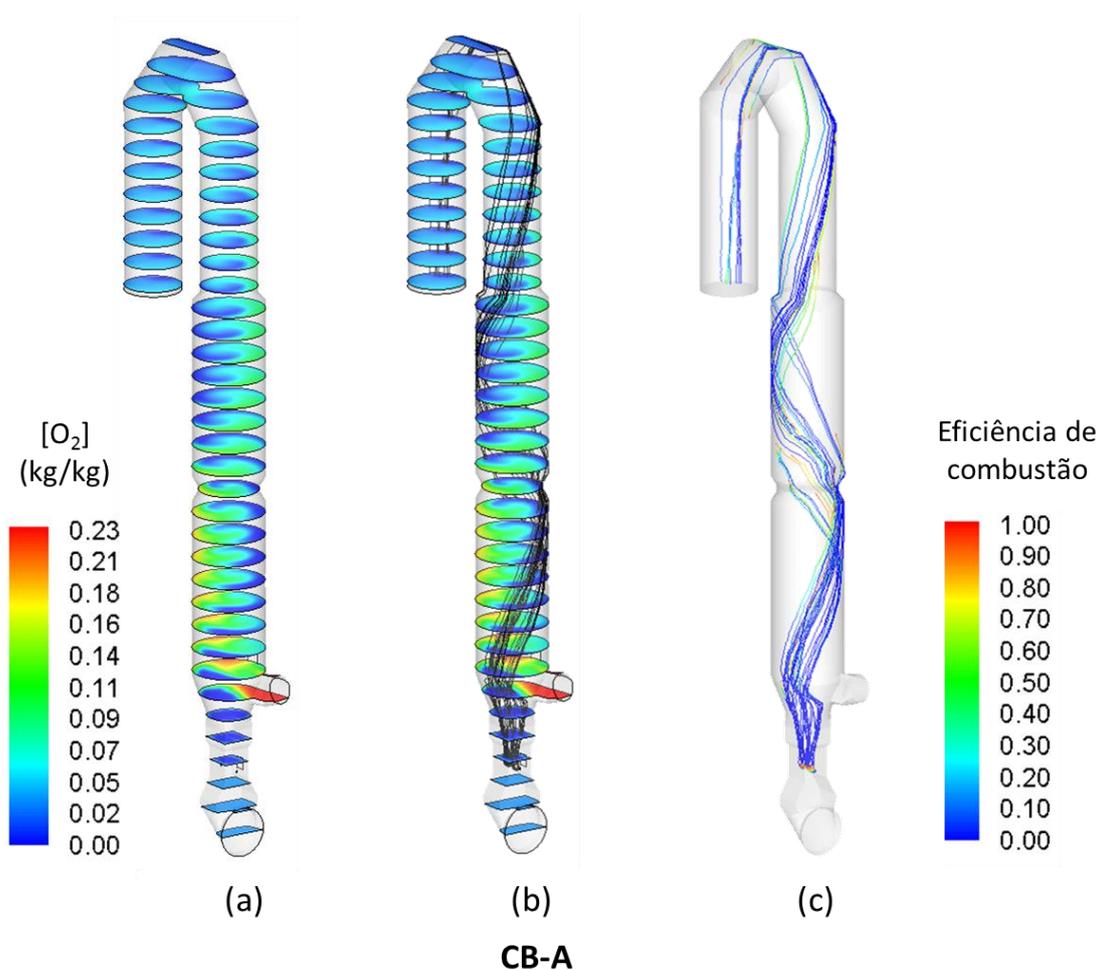


Figura 4-6 Simulação CB-A: (a) Perfil de concentrações em massa de oxigênio; (b) perfil de concentrações de oxigênio juntamente com a trajetórias das partículas de coque em preto e (c) eficiência de combustão das partículas de coque.

O coque é alimentado em uma região com temperaturas em torno de 1100°C. Os tamanhos de partícula considerados variam de 11 a 69 μm . Estes dois fatores combinados fazem com o que o aquecimento das partículas e consequente liberação dos voláteis ocorram muito próximo à injeção do coque.

Conforme avançam no calcinador, as partículas de coque consomem o oxigênio localmente. Ao longo das trajetórias destas partículas, observa-se uma diminuição da concentração de oxigênio. Devido a deficiência de mistura do calcinador e as trajetórias de coque seguirem próximas à parede, a concentração de oxigênio permanece elevada em grande parte do calcinador, especialmente no primeiro corpo cilíndrico. Por outro lado, como o coque segue por um caminho no qual a concentração local de oxigênio é baixa, a queima do mesmo é comprometida devido a deficiência de oxidante.

Na saída do calcinador, a eficiência média de combustão das partículas de coque é de 93%. Na Figura 4-7, apresenta-se a eficiência de combustão de acordo com o tamanho de partícula.

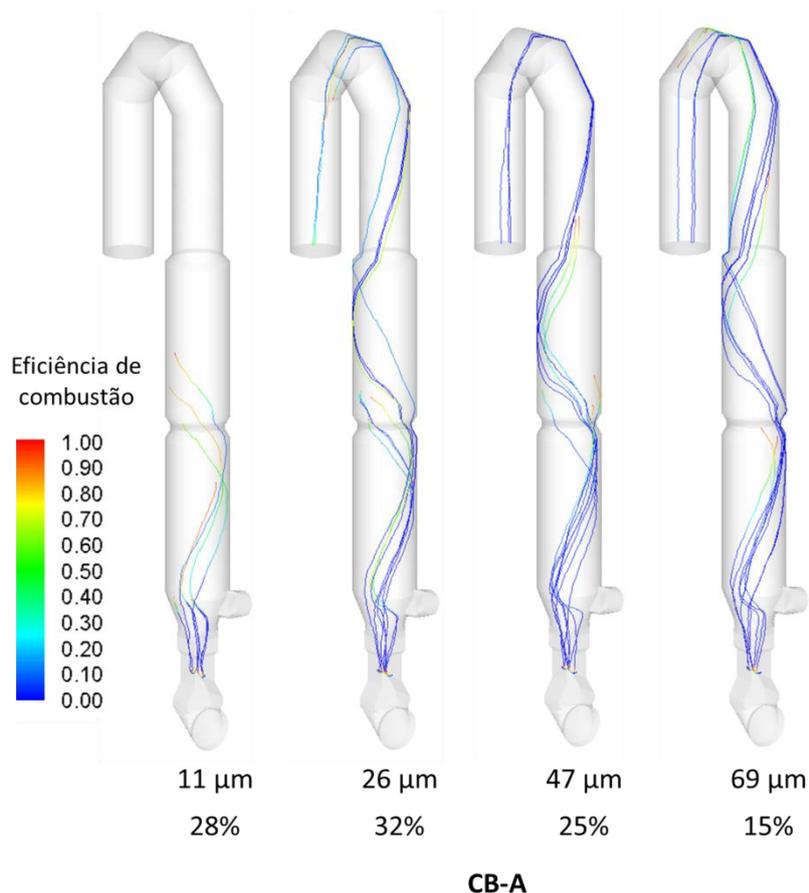


Figura 4-7 Simulação CB-A: eficiência de combustão do coque de acordo com o tamanho da partícula

As partículas menores queimam mais rápido, pois a cinética da reação é proporcional a área superficial específica. O aumento do tamanho das partículas é acompanhado por um aumento no número de partículas que saem do calcinador sem queimar completamente.

Na Figura 4-8, são apresentados os resultados de concentração de voláteis, de HCN e NO_x .

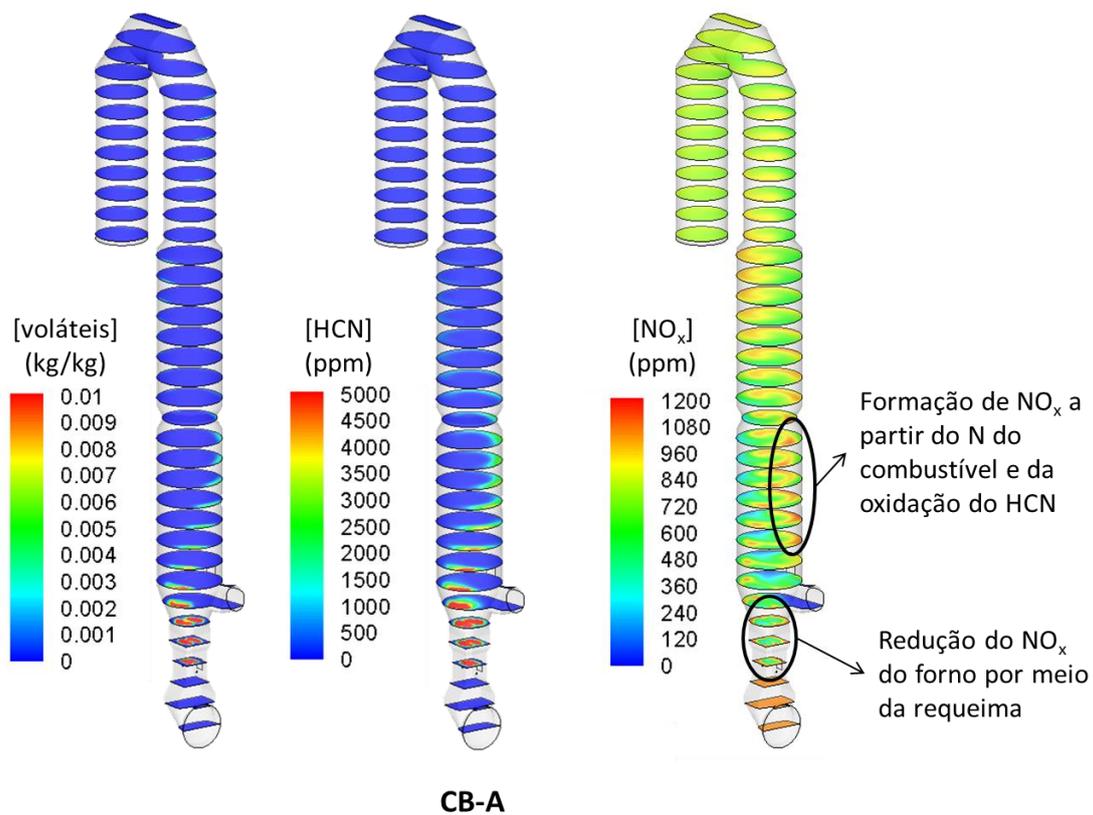


Figura 4-8 Simulação CB-A: concentrações de voláteis, HCN e NO_x

Como mencionado, os voláteis são liberados próximo à injeção de combustível. Como antes da injeção de ar terciário as condições são de uma queima redutora, observa-se uma elevada concentração de voláteis decorrente da falta de oxigênio suficiente para a oxidação dos mesmos. Na Figura 4-9, é apresentado uma vista detalhada desta região, mostrando que a concentração de oxigênio é próxima de zero na maior parte do duto de ascensão entre a injeção de coque e a injeção de ar terciário.

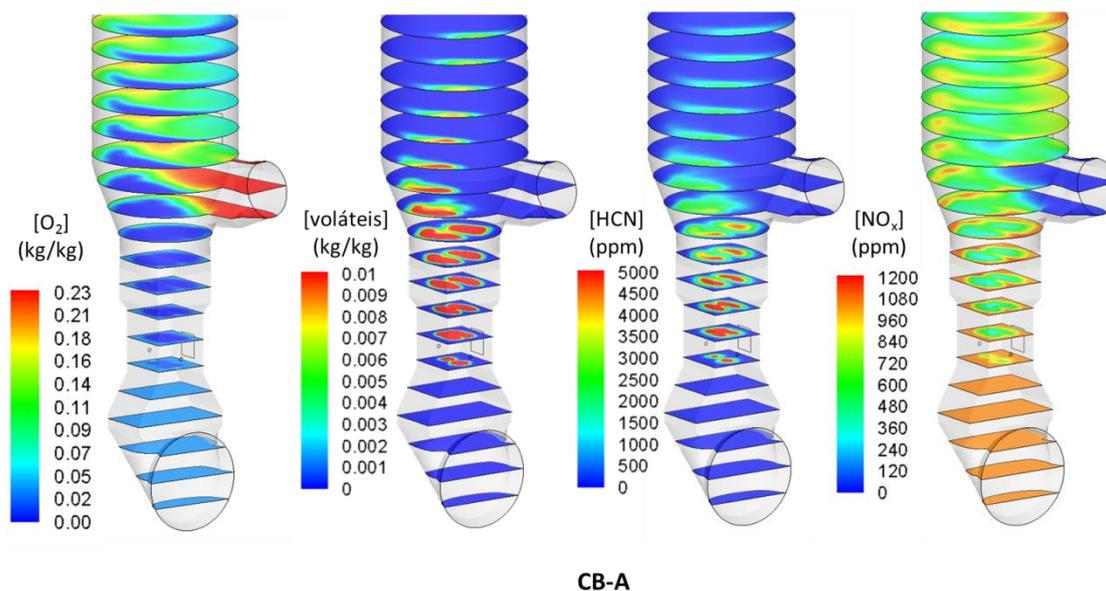


Figura 4-9 Simulação CB-A: vista detalhada da região da caixa de fumaça com perfil de concentrações de oxigênio, voláteis do coque, HCN e NO_x

A combinação de alta concentração de voláteis e de baixa concentração de oxigênio consiste na condição fundamental para a requeima do NO_x , além de ser desfavorável à formação do NO_x combustível. Uma redução na concentração de NO_x a partir da injeção de combustível é observada em decorrência da reação dos radicais CH_i com NO proveniente (reações (2.35) - (2.37)) do forno e da reação do próprio HCN com NO (reação (2.19)). No início da parte cônica do calcinador, a concentração média de NO_x é 794 ppm, comparada com a concentração de 1050 ppm nos gases do forno.

Tanto os voláteis como o HCN são transportados junto com os gases do forno para as regiões superiores do calcinador, segundo a trajetória apresentada em azul na Figura 4-5. A partir da entrada do ar terciário, parte destes voláteis mistura-se com o oxigênio e o HCN é oxidado formando NO (reação (2.18)). Na Figura 4-9, estas regiões são identificadas pela cor laranja/vermelho no perfil de concentrações de NO_x .

Na análise das emissões de NO_x na saída do calcinador, deve-se lembrar do efeito de diluição, devido a injeção de ar de transporte nos queimadores, ar terciário, formação dos gases de combustão e de CO_2 decorrente da calcinação da farinha. Se todas as reações de formação e redução de NO_x fossem desconsideradas no calcinador, a concentração de NO_x na saída seria de 355 ppm, apenas pela diluição do NO_x na entrada do forno.

No entanto, a concentração de NO_x na saída do calcinador é igual a 791 ppm (ou 981 mg/Nm^3 a 10% de O_2), o que indica que, mesmo com as reações de requieima abaixo da entrada de ar terciário, a formação de NO_x combustível foi significativa.

Na Figura 4-10, são apresentados o perfil de temperaturas e as trajetórias de farinha. As trajetórias são coloridas de marrom em (b) e de acordo com a eficiência de calcinação em (c). Neste caso, as trajetórias iniciam-se com azul e mudam de cor a medida que a reação de descarbonatação avança.

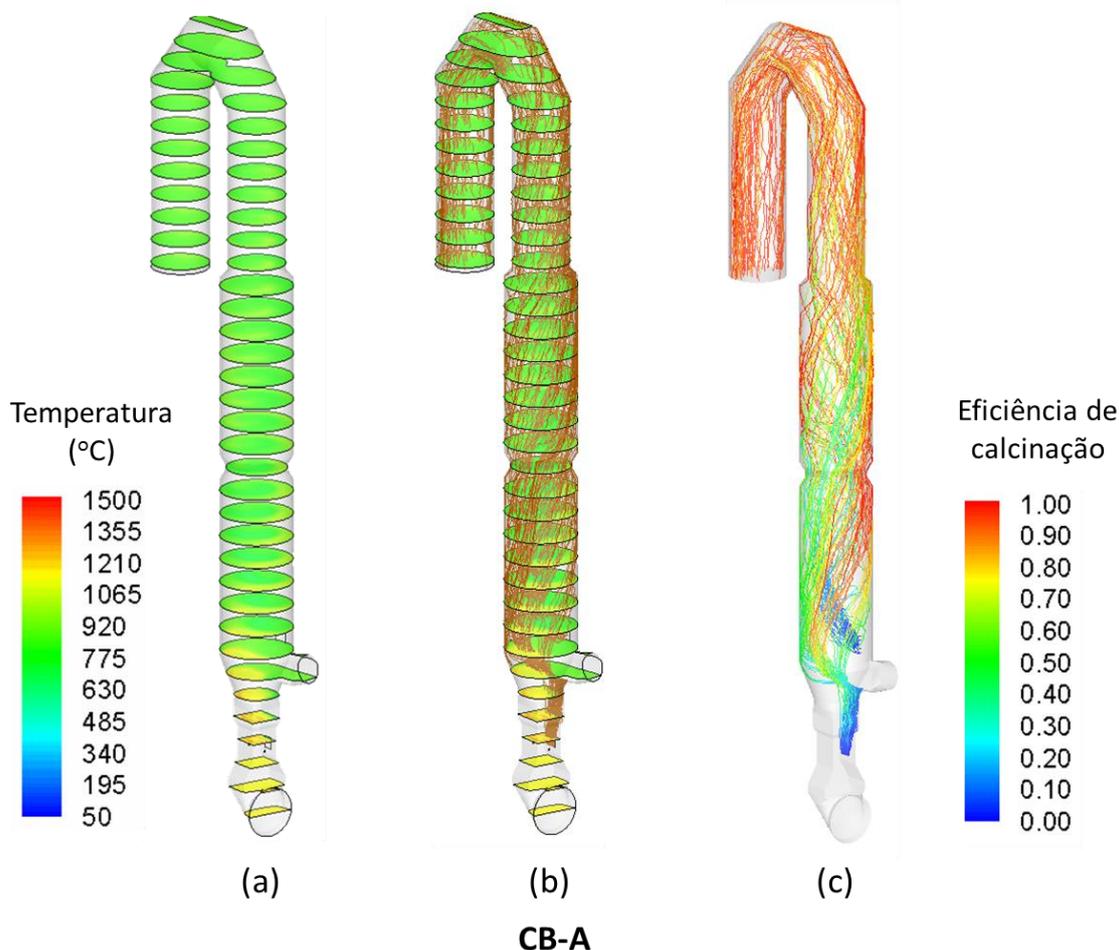


Figura 4-10 Simulação CB-A: (a) perfil de temperaturas; (b) perfil de temperaturas juntamente com a trajetórias das partículas de farinha em marrom e (c) eficiência de calcinação da farinha

A reação de calcinação é endotérmica e, por isso, ocorre uma redução da temperatura ao longo das trajetórias de farinha. As partículas de farinha alimentadas na entrada inferior seguem uma trajetória próxima à parede direita até o nível da entrada do ar terciário, quando são espalhadas no corpo cilíndrico do calcinador. A partir de então, o perfil de temperaturas torna-se mais homogêneo.

As temperaturas mais elevadas são observadas do lado direito do duto de ascensão, antes da entrada de ar terciário. As trajetórias de farinha não passam por esta região, na qual ainda ocorre a queima de parte dos voláteis, que libera calor. As temperaturas nesta região variam de 1050°C a 1300°C.

A eficiência de calcinação média na saída do calcinador é de 94%.

4.2.2 Análise dos resultados da simulação S0-B Calcinador B

A simulação S0-B do calcinador B considera os mesmos dados de entrada utilizados na simulação do Caso Base do calcinador A (CB-A). Desta maneira, é possível analisar o impacto da geometria nos resultados.

Diferentemente do Calcinador A, que consiste de um duto ascendente com a entrada de ar terciário posicionada neste duto, no Calcinador B as entradas de ar terciário e de combustível são posicionadas em uma câmara de combustão. Os gases desta câmara misturam-se posteriormente com os gases ascendentes do forno e seguem por um corpo cilíndrico até a saída do calcinador.

Na Figura 4-11, são apresentados os perfis de velocidades do calcinador B na forma de contornos e de vetores.

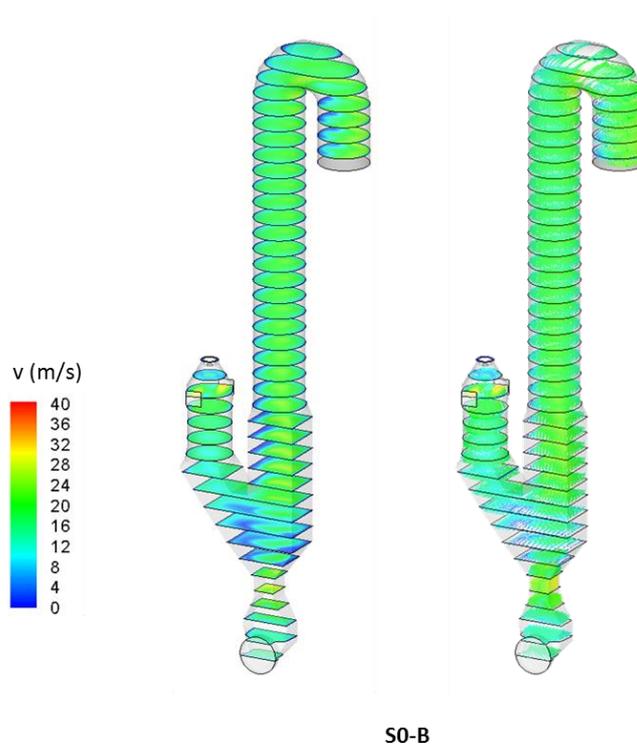
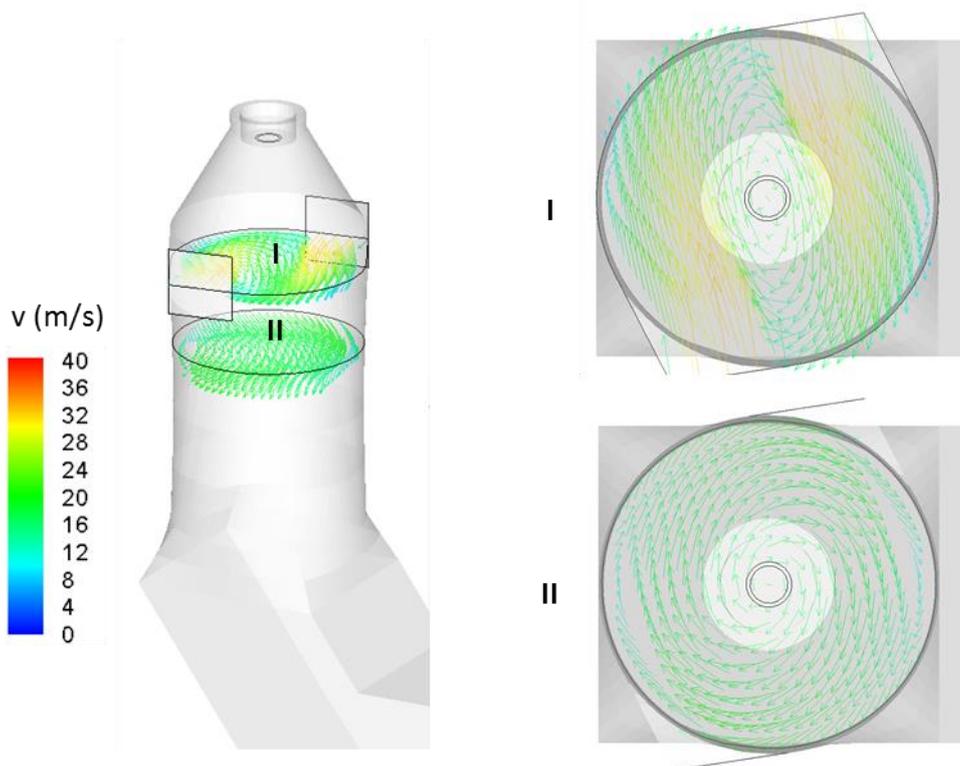


Figura 4-11 Simulação S0-B: perfil de velocidades na forma de contornos e vetores

As entradas de ar terciário são posicionais de maneira tangencial, de modo que os gases da câmara de combustão adquirem um movimento espiral no sentido horário. Na Figura 4-12, é apresentado o perfil de velocidades na forma de vetores de dois planos da câmara de combustão. Os vetores são coloridos de acordo com a magnitude da velocidade total.



S0-B

Figura 4-12 Simulação S0-B: vista superior de dois planos da câmara de combustão com o perfil de velocidades na forma de vetores

Ao final da câmara de combustão, os gases encontram-se com os gases ascendentes do forno, se misturam e seguem para a saída do calcinador. Na Figura 4-13, algumas trajetórias de partículas de fluido são apresentadas em cores diferentes, de acordo com sua origem. Observa-se uma mistura dos gases da câmara de combustão e dos gases do forno mais eficiente que a observada no Calcinador A.



Figura 4-13 Trajetórias das partículas de fluido no interior do Calcinador B

Na Figura 4-14, é apresentado o perfil de concentrações em massa de oxigênio e as trajetórias de coque. As trajetórias são coloridas de preto em (b) e de acordo com a eficiência de combustão em (c).

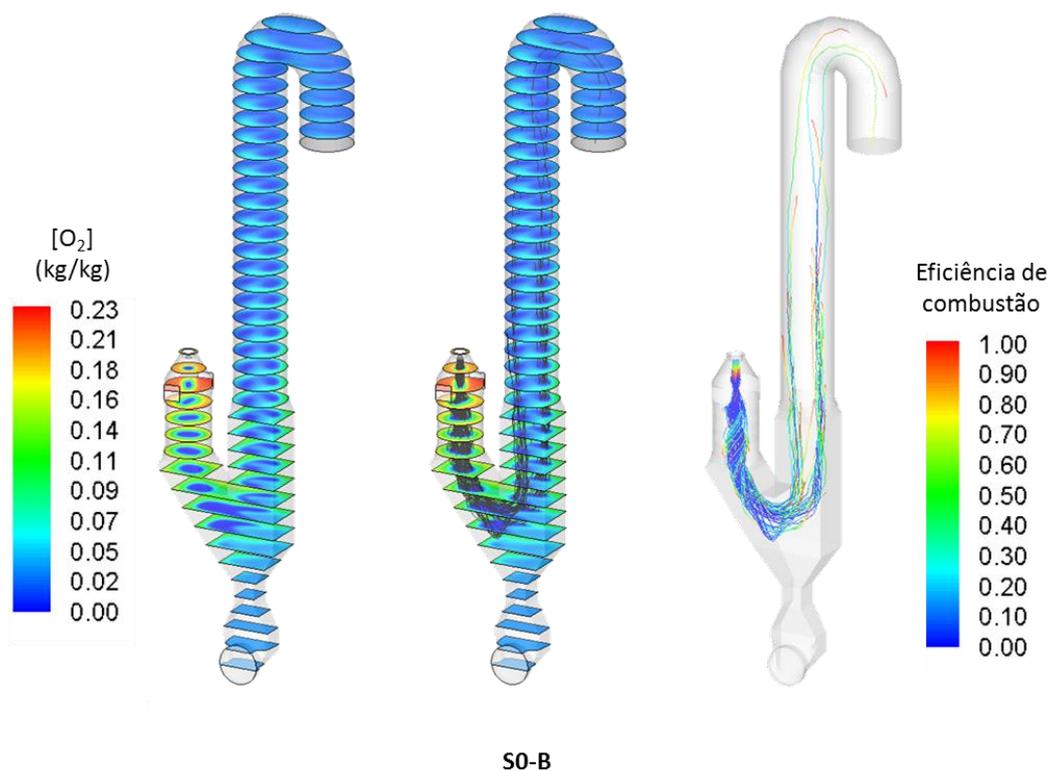


Figura 4-14 Simulação S0-B: (a) perfil de concentrações em massa de oxigênio; (b) perfil de concentrações de oxigênio juntamente com a trajetórias das partículas de coque em preto; e (c) eficiência de combustão das partículas de coque.

O coque é injetado por um queimador centralizado no topo da câmara de combustão. Ao encontrar com o ar terciário, as partículas espalham-se radialmente, mas ainda seguem uma trajetória pelo centro da câmara. Devido ao perfil de velocidades na câmara de combustão, as partículas escoam em espiral no sentido horário.

No centro da câmara de combustão, a concentração de oxigênio é próxima de zero, devido a combustão das partículas de coque. Observa-se que as partículas de coque que escoam mais próximas às extremidades apresentam eficiência de combustão maior em comparação com as partículas que escoam mais próximas ao centro. Isso se deve às mesmas estarem em contato mais próximo com os gases com concentração mais elevada de oxigênio.

No centro da câmara de combustão, uma vez que partículas de coque já consumiram o oxigênio disponível localmente, as demais partículas seguem por um caminho deficiente em oxigênio.

Ao fim da câmara de combustão, a queima do coque ainda não é completa e as partículas escoam para a parte cilíndrica do calcinador. A combustão avança na medida em que as partículas encontram oxigênio disponível localmente. Ao final do calcinador, a eficiência de combustão média é de 99%.

Na Figura 4-15, são apresentadas as trajetórias de partículas de coque coloridas com a eficiência de combustão de acordo com o tamanho das partículas.

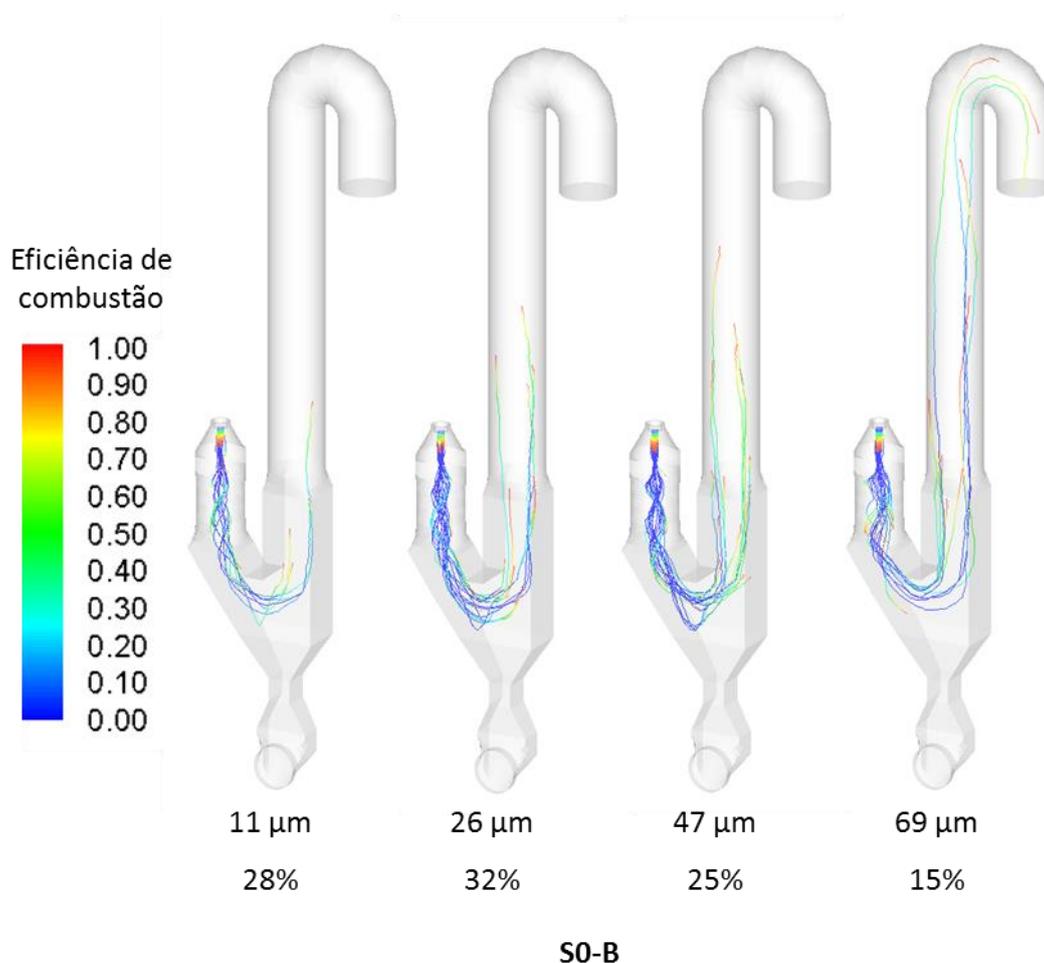


Figura 4-15 Simulação S0-B: eficiência de combustão do coque de acordo com o tamanho das partículas. As partículas maiores percorrem uma distância maior até queimar completamente pois a reação de combustão é mais lenta devido ao tamanho destas.

Na Figura 4-16, são apresentados os perfis de concentrações de voláteis, de HCN e de NO_x no Calcinador B.

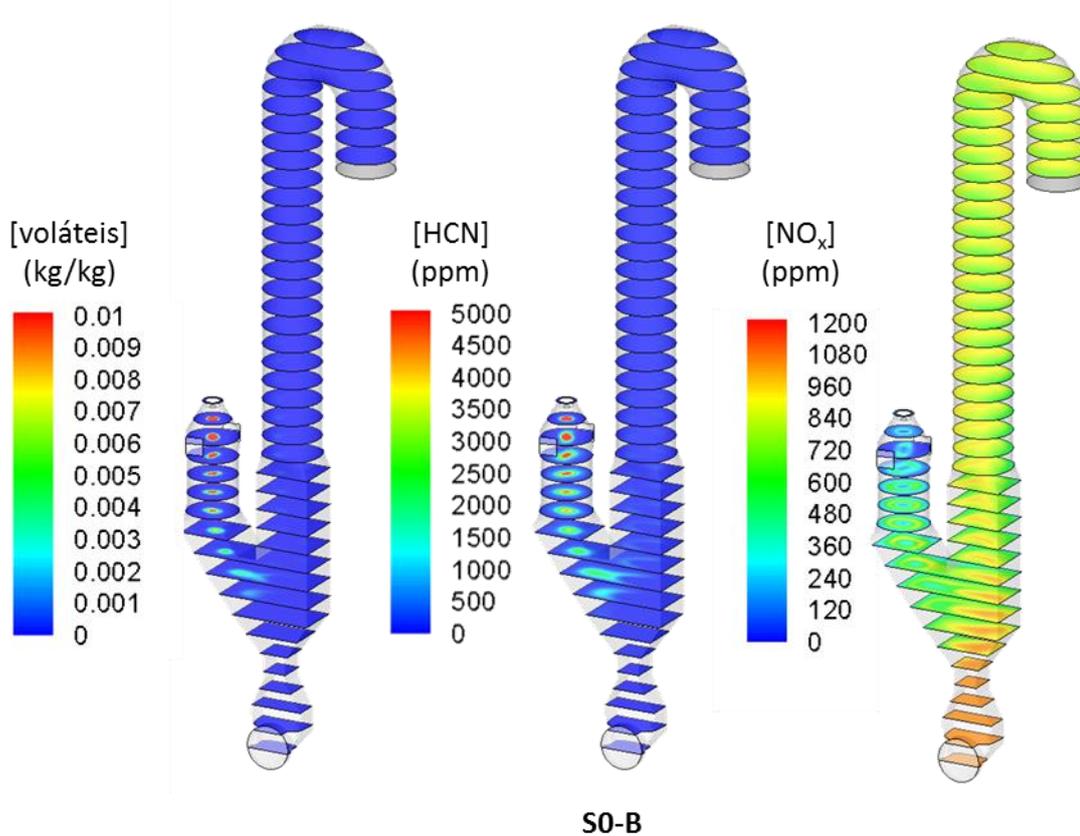


Figura 4-16 Simulação S0-B: perfil de concentrações de voláteis, HCN e NO_x

Os voláteis são liberados no topo da câmara de combustão, antes das entradas de ar terciário (Figura 4-17) e então são transportados com os gases na câmara de combustão.

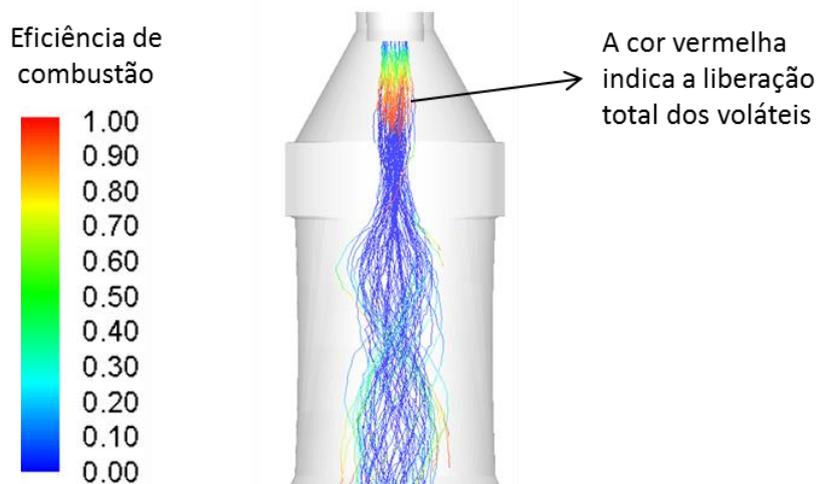


Figura 4-17 Simulação S0-B: vista detalhada das trajetórias de coque coloridas com eficiência de combustão

A concentração de voláteis permanece mais alta no centro da câmara. Uma vez que encontram com os gases do forno, a queima dos voláteis é favorecida, pois misturam melhor com o oxigênio.

A formação de NO_x combustível é favorável na câmara de combustão, pois o coque é alimentado próximo às entradas de ar terciário. Observa-se que a concentração de NO_x é menor no centro da câmara, em torno de 200 ppm. A redução de NO_x nesta região, em comparação com as demais, é resultado da reação entre o HCN e o NO, em função desta região ser deficiente em oxigênio.

Este calcinador, em sua configuração original, não é capaz de consumir parte do NO_x gerado no forno, devido à ausência de condições de requeima no duto de ascensão. Observa-se que a concentração de NO_x é reduzida quando os gases do forno encontram-se com os gases provenientes da câmara de combustão. Esta redução é decorrente apenas do efeito de diluição.

Na Figura 4-18, são apresentados os perfis de concentrações de voláteis, de HCN e de NO_x em um plano vertical passando pelo centro da câmara de combustão. Neste plano, fica evidente que os voláteis e o HCN estão concentrados no centro da câmara de combustão. Por outro lado, o NO_x é gerado em uma região circular na interface entre combustível e oxigênio. No centro da câmara de combustão, ocorre a redução de NO pela reação com HCN.

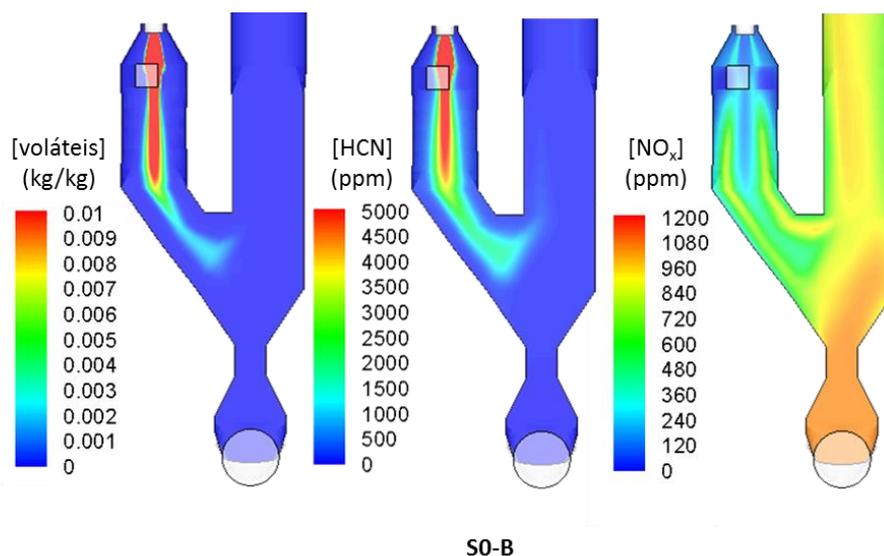


Figura 4-18 Simulação S0-B: perfil de concentrações de voláteis, HCN e NO_x em um plano vertical passando pelo centro da câmara de combustão

Na saída do calcinador, a concentração média de NO_x é de 818 ppm (ou 987 mg/ Nm^3 a 10% de O_2). Desconsiderando as reações de formação e redução de NO_x no interior do calcinador, a concentração de NO_x na saída do calcinador seria de 349 ppm, somente pelo efeito de diluição.

O perfil de temperaturas é apresentado na Figura 4-19 juntamente com as trajetórias de farinha. As trajetórias de farinha em (b) são coloridas de marrom e em (c) coloridas com a eficiência de calcinação.

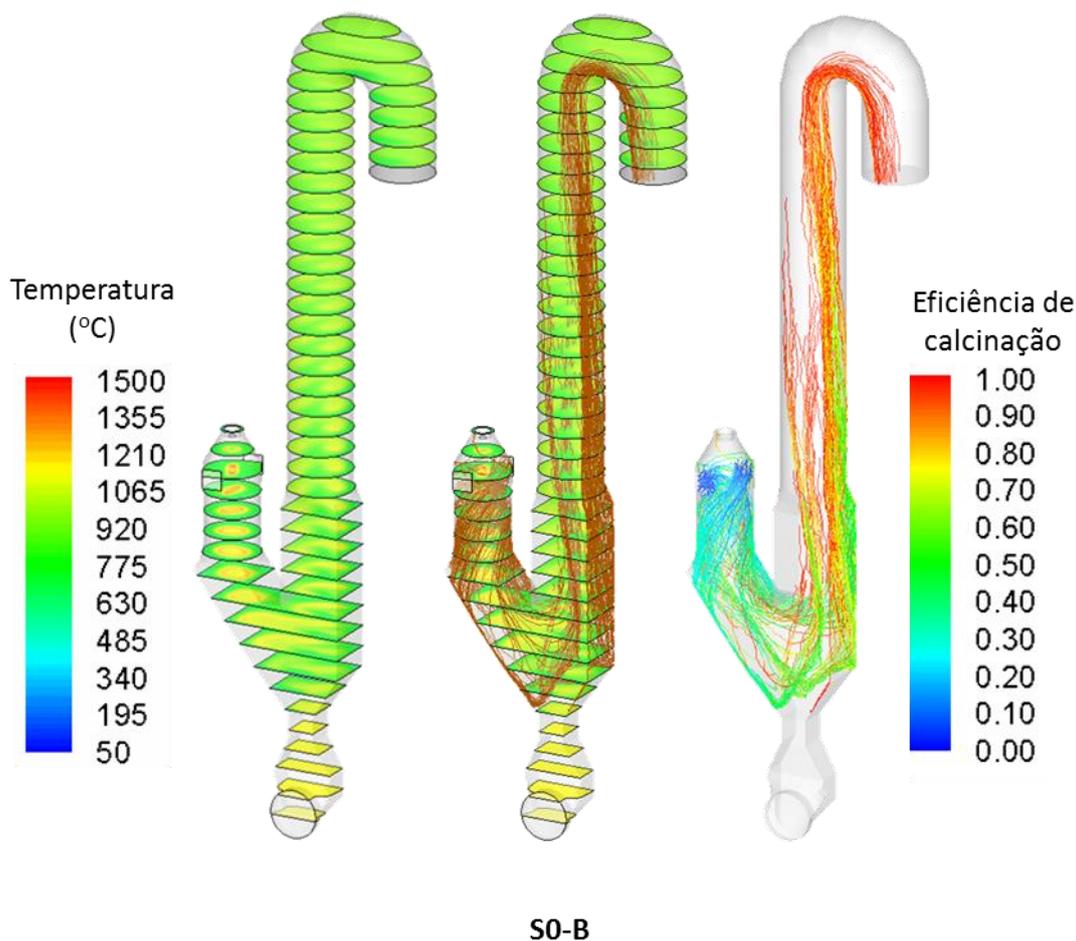


Figura 4-19 Simulação S0-B: (a) perfil de temperaturas; (b) perfil de temperaturas juntamente com a trajetórias das partículas de farinha em marrom; e (c) eficiência de calcinação da farinha

As temperaturas são mais elevadas no centro da câmara de combustão em decorrência da queima das partículas de coque. As partículas de farinha seguem trajetórias espirais ao longo das paredes da câmara de combustão, devido ao movimento espiral imposto pelo ar terciário. Como a reação de calcinação absorve calor, a temperatura é mais baixa próxima às paredes.

A partir da região de mistura com os gases do forno, as partículas de farinha tendem a seguir pela parede oposta à câmara de combustão. Na saída do calcinador, a eficiência média de calcinação é de 98%.

4.2.3 Análise comparativa entre os calcinadores A e B

Na Tabela 4-2, é apresentado um resumo dos principais resultados das simulações do calcinador A e do calcinador B, considerando as mesmas condições de entrada (CB-A e S0-B).

Tabela 4-2 Comparação dos resultados das simulações CB-A e S0-B.

Valores médios (saída do calcinador)	Calcinador A	Calcinador B
Temperatura (°C)	870	920
Oxigênio (kg/kg)	2,82	2,31
Eficiência de combustão do coque (%)	93	99
Eficiência de calcinação (%)	94	98
NO _x (ppm)	791	818
NO _x (mg/Nm ³ a 10% de O ₂)	981	987

Observa-se que os resultados na saída do calcinador são diferentes para os dois calcinadores considerados, especialmente em termos de temperatura, concentração de oxigênio e eficiência de combustão e de calcinação.

A posição do ar terciário do calcinador A não favorece a mistura deste com os gases vindos do forno. As partículas de coque são empurradas para as paredes e, uma vez que consomem o oxigênio disponível localmente, levam um tempo maior para queimar. A eficiência de combustão ao final do calcinador A é de 93%. A calcinação atingida neste (94%) é inferior à atingida no calcinador B, pois a quantidade de calor gerada no sistema é inferior em A.

O calcinador B, com câmara de combustão, é mais eficiente em termos da combustão (99%) e da calcinação (98%). As partículas de coque são injetadas próxima à entrada de ar terciário, local com elevada concentração de oxigênio, e seguem pelo centro da câmara de combustão. A farinha apresenta um movimento em espiral no interior da câmara de combustão com trajetórias próximas às paredes, decorrente da injeção tangencial das entradas de ar terciário. As trajetórias de coque e farinha seguem

próximas, o que favorece a absorção de calor pela farinha, atingindo uma calcinação eficiente.

Os perfis de formação e de redução de NO_x são diferentes para os dois equipamentos, mas, apesar disso, as emissões de NO_x na saída dos calcinadores não são significativamente diferentes (diferença de 6 mg/Nm^3 de NO_x a 10% de O_2 , que representa apenas 0,6%).

No calcinador A, o combustível é injetado em uma região com baixa concentração de oxigênio. Com isso, o coque queima em condições redutoras, gerando voláteis que reagem com o NO_x vindo do forno. Ao atingir o nível da entrada de ar terciário, o ambiente torna-se muito oxigenado, favorecendo a formação de NO combustível e a conversão do HCN em NO.

No calcinador B, o combustível é injetado em uma região bastante oxidante, sendo que não há nenhuma região redutora no calcinador capaz de reduzir o NO_x do forno. A formação de NO combustível é favorável na câmara de combustão inicialmente. No entanto, à medida que se prossegue a combustão, uma vez que o coque consome o oxigênio no centro da câmara de combustão, a região torna-se rica em voláteis e deficiente em oxigênio, favorecendo a reação entre o HCN e o NO formado.

Cada um dos calcinadores tem uma flexibilidade diferente para otimizar/criar as condições de requeima e diminuir as emissões de NO_x do sistema. Nos subitens seguintes, as estratégias de requeima serão discutidas separadamente para cada calcinador.

4.3 Otimização das condições de requeima do Calcinador A

O calcinador A já apresenta condições de requeima, pois o combustível é 100% injetado abaixo da entrada de ar terciário. A fim de potencializar a redução das emissões de NO_x , faz-se necessária a otimização destas condições. Para isso, duas estratégias foram propostas:

- S1-A: reposicionamento dos queimadores; e
- S2-A: reposicionamento dos queimadores e alteração na distribuição de alimentação de farinha no calcinador.

Os detalhes das modificações foram apresentados no item 3.1.6.1

Os resultados mais relevantes das simulações S1-A e S2-A serão apresentados nos parágrafos seguintes.

O perfil de velocidades no interior do calcinador é determinado principalmente pela respectiva geometria e pelas vazões de entrada. Sendo assim, as alterações propostas nas simulações S1-A e S2-A não alteram significativamente o perfil de velocidades.

Na Figura 4-20, são apresentadas as trajetórias de partículas de coque juntamente com o perfil de velocidades.

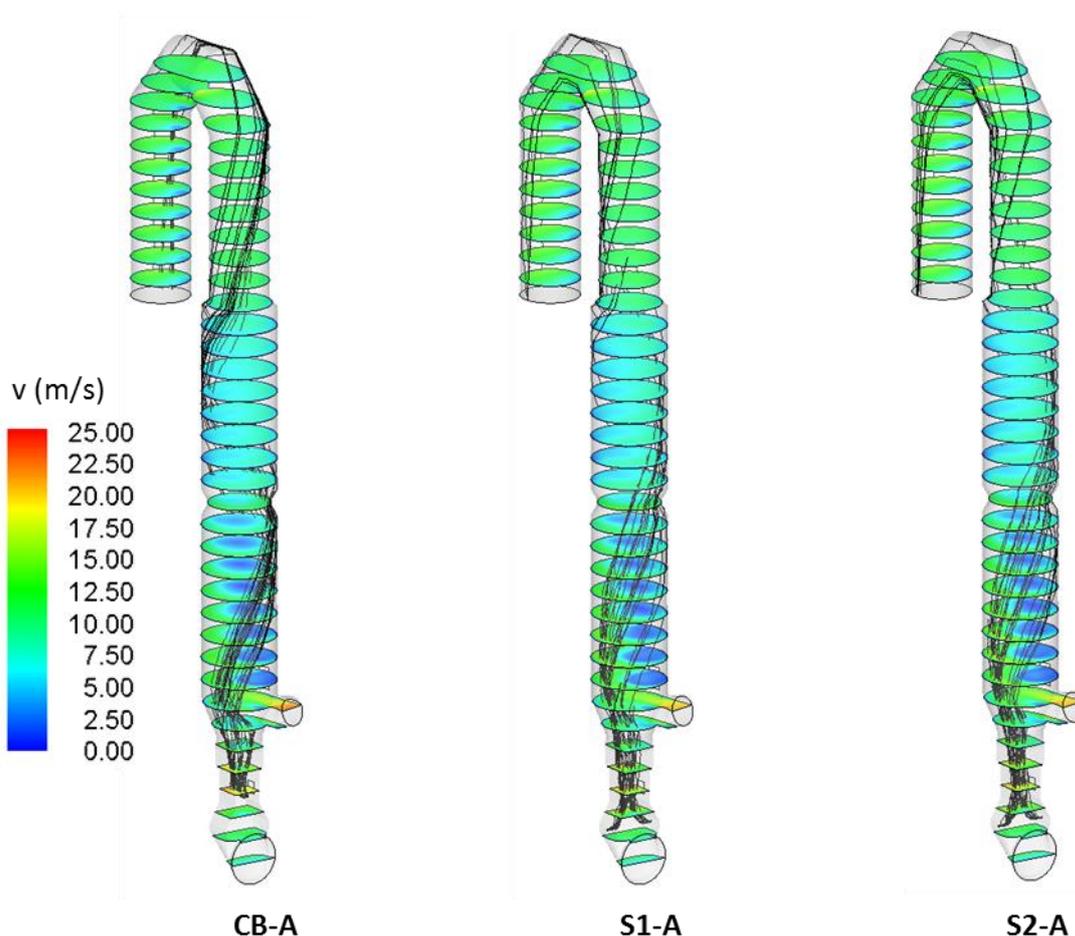


Figura 4-20 Perfil de velocidade e trajetórias de coque nas simulações CB-A, S1-A e S2-A

Nas simulações S1-A e S2-A, o coque é injetado nas paredes laterais. Por isso, as trajetórias das partículas diferem das trajetórias do coque para a simulação CB-A. As partículas injetadas nos queimadores laterais distribuem-se mais uniformemente pelo duto de ascensão até a entrada do ar terciário, quando são deslocadas para a parede

esquerda. Em comparação com a CB-A, as partículas de coque ao serem injetadas nas paredes laterais melhor se distribuem, mesmo após a entrada de ar terciário. Observa-se que o feixe de partículas não é tão concentrado como em CB-A. Além disso, as partículas em S1-A e S2-A apresentam um movimento espiralado menos pronunciado que em CB-A.

Na Figura 4-21, é apresentado o perfil de concentrações de oxigênio juntamente com as trajetórias de coque e a eficiência de combustão deste.

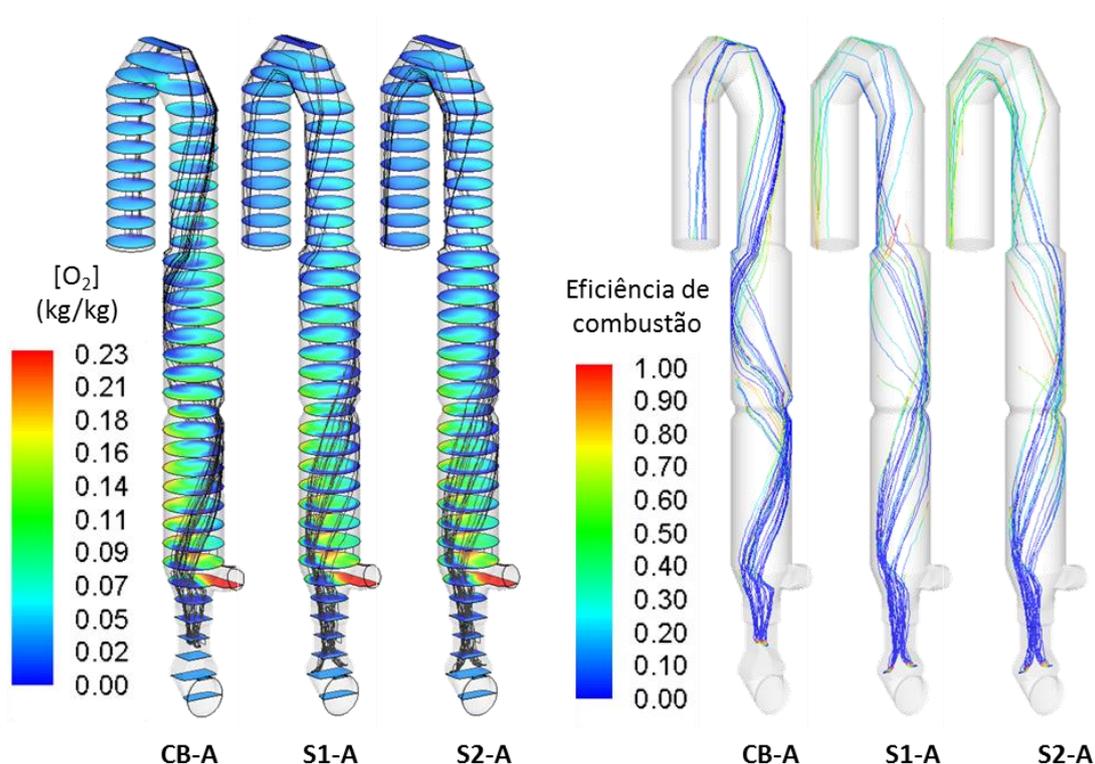


Figura 4-21 Perfil de concentrações de oxigênio juntamente com as partículas de coque em preto e trajetória das partículas de coque coloridas com a eficiência de combustão nas simulações CB-A, S1-A e S2-A

Com a alteração das trajetórias de coque em S1-A e S2-A as partículas seguem mais próximas à parede esquerda, que é mais rica em oxigênio. Além disso, por se distribuírem mais uniformemente, têm mais chance de queimar que em CB-A. Por esta razão, a eficiência de combustão é um pouco mais elevada nas simulações S1-A e S2-A, 94% e 96%, respectivamente. O aumento não é mais significativo, pois as partículas ainda seguem próximas às paredes e a mistura entre gases do forno e ar terciário não é eficiente.

O ligeiro aumento da eficiência de combustão resulta também em um ligeiro aumento da eficiência de calcinação. Como mais calor é liberado no interior do calcinador, a reação de calcinação é favorecida, sendo igual a 95% em S1-A e 96% em S2-A.

Além do deslocamento dos queimadores, a distribuição da farinha foi alterada em S2-B, passando de 30% alimentada na entrada inferior para 15%. Estas modificações alteraram o perfil de temperaturas, como observado na Figura 4-22.

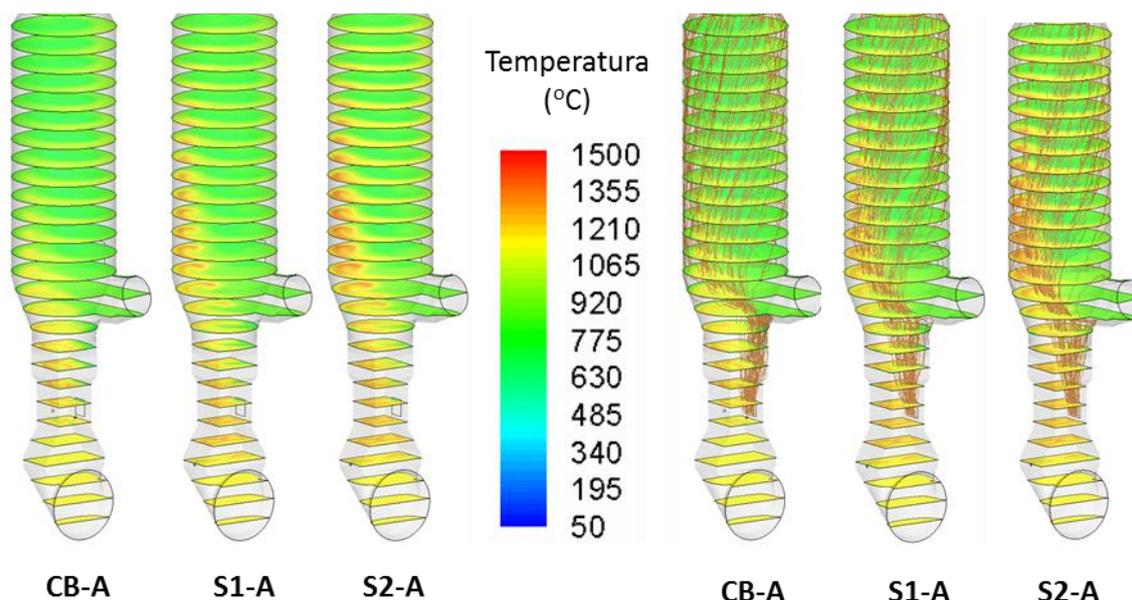


Figura 4-22 Perfil de temperaturas juntamente com as trajetórias de farinha em marrom nas simulações CB-A, S1-A e S2-A

As partículas de coque quando injetadas nas paredes laterais tendem a passar mais próximas à parede esquerda no primeiro corpo cilíndrico do calcinador. Nesta região, observa-se um aumento de temperatura nas simulações S1-A e S2-A em comparação com CB-A. O aumento é mais significativo na S2-A, pois a quantidade de farinha alimentada na entrada inferior é metade daquela alimentada em S1-A. A maior parte da farinha que segue pela parte frontal e lateral esquerda do calcinador é proveniente da entrada inferior. Dessa maneira, a absorção de calor nesta região é menor na simulação S2-A, levando a um aumento de temperatura.

O impacto da mudança de temperatura nas emissões de NO_x , assim como a influência do perfil de concentrações de oxigênio e voláteis são apresentados na Figura 4-23.

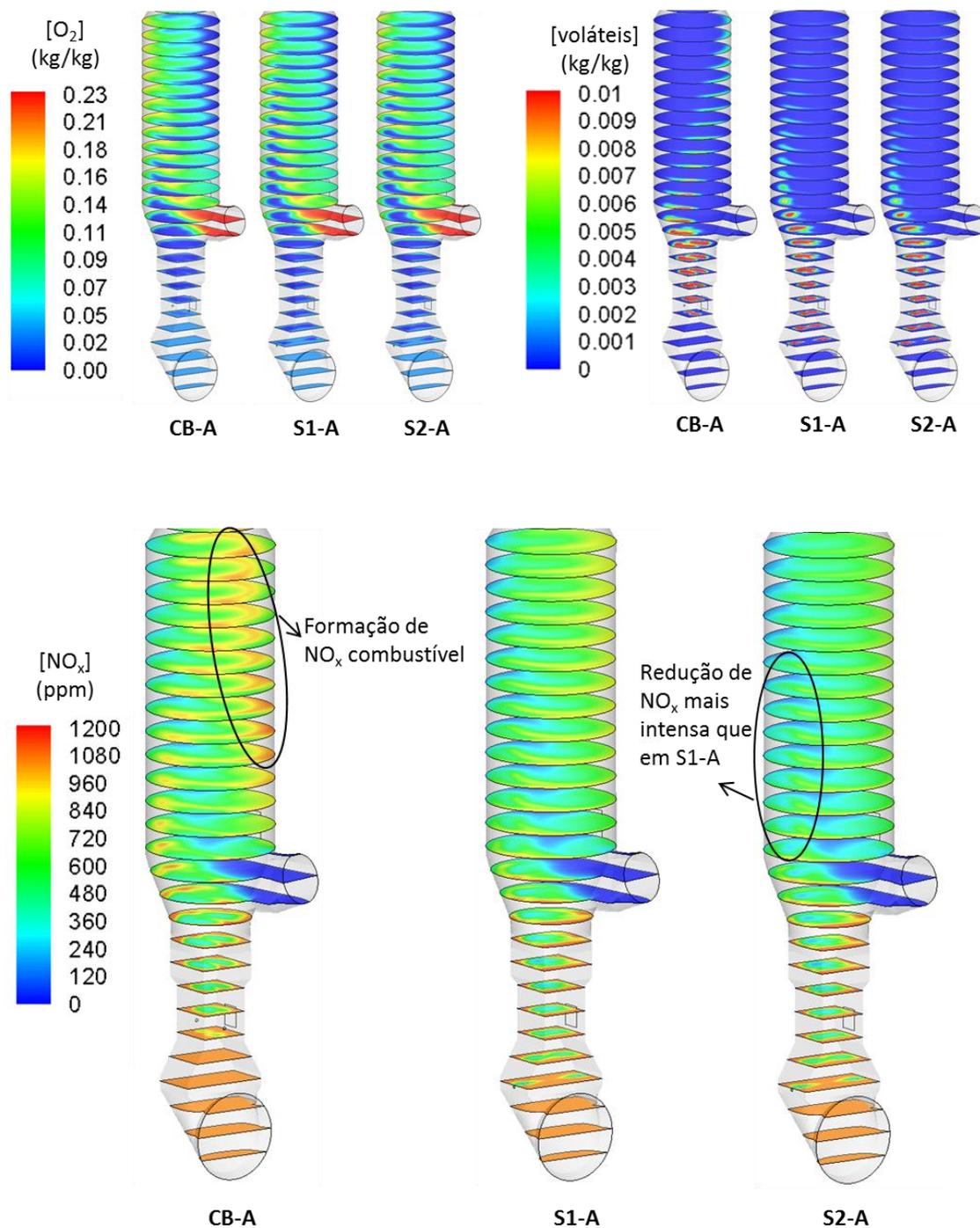


Figura 4-23 Perfil de concentrações de oxigênio, de voláteis e de NO_x nas simulações CB-A, S1-A e S2-A.

A alteração das trajetórias de coque alteram significativamente o perfil de concentração de oxigênio e de voláteis. Enquanto na simulação CB-A regiões do lado esquerdo/frontal com elevado consumo de oxigênio (em azul escuro) estão concentradas predominantemente próximas à parede, nas simulações S1-A e S2-A a região de

elevado consumo de oxigênio é um pouco deslocada para o centro do calcinador e mais próxima à parede esquerda.

A concentração de voláteis também é mais elevada próxima à parede esquerda, justamente na região com concentração de oxigênio próxima a zero. Nessas condições, a formação de NO_x combustível não é favorecida e os radicais hidrocarbonetos dos voláteis (CH_i) tendem a reagir com o NO_x presente localmente. O HCN, na ausência de oxigênio, reage com o NO, formando N_2 .

Observa-se que há um consumo de NO_x nesta região e que é mais pronunciado em S2-A. Os perfis de concentrações de oxigênio e de voláteis são semelhantes em S1-A e S2-A. No entanto, as temperaturas em S2-A são mais elevadas que em S1-A. O aumento de temperatura favorece a reação entre HCN e NO, aumentando a taxa de consumo de NO_x .

A região com elevada formação de NO_x próxima à parede direita em CB-A não é observada em S1-A e S2-A. Com a alteração da localização dos queimadores e consequentemente alteração da região de liberação de voláteis e das trajetórias de combustível, os voláteis não são mais transportados para a parede frontal/direita. Dessa maneira, não ocorre formação de NO_x combustível nesta região.

Com as mudanças propostas, atingiu-se uma redução de 17% das emissões de NO_x em S1-A e de 33% em S2-A. Na Tabela 4-3, são apresentados os principais resultados das simulações CB-A, S1-A e S2-A.

Tabela 4-3 Comparação dos resultados obtidos nas simulações CB-A, S1-A e S2-A

Valores médios (saída do calcinador)	CB-A	S1-A	S2-A
Temperatura (°C)	870	880	890
Oxigênio (kg/kg)	2,82	2,67	2,49
Eficiência de combustão do coque (%)	93	94	96
Eficiência de calcinação (%)	94	95	96
NO_x (ppm)	791	664	542
NO_x (mg/Nm ³ a 10% de O ₂)	981	817	660
Redução das emissões de NO_x	-	17%	33%

4.4 Implementação das condições de queima do Calcinador B

No calcinador B, a totalidade do combustível é alimentado na câmara de combustão e, por isso, não são observadas condições de queima para reduzir o NO_x formado no forno. Duas simulações são propostas com o intuito de criar essas condições. Nestas simulações 40% do combustível alimentado no calcinador é injetado por meio de dois queimadores posicionados no duto de ascensão. A diferença entre as simulações S1-B e S2-B consiste no posicionamento destes queimadores, conforme apresentado no item 3.1.6.2.

A seguir, serão discutidos os resultados obtidos com a implementação dos queimadores no duto de ascensão.

A injeção de coque no duto de ascensão faz com que parte do oxigênio proveniente dos gases do forno seja consumido localmente. Observa-se, dos resultados para as simulações S1-B e S2-B, uma diminuição da concentração de oxigênio no duto de ascensão a partir da injeção de combustível e anteriormente à mistura com os gases provenientes da câmara de combustão (Figura 4-24). Em S1-B, a concentração de oxigênio próxima à parede direita do tronco piramidal é próxima de zero. Em S2-B, a concentração de oxigênio fica próxima de zero em uma área menor que em S1-B, localizada mais próxima à parede frontal. As diferenças nas regiões com maior consumo de oxigênio são explicadas pela posição de injeção do combustível.

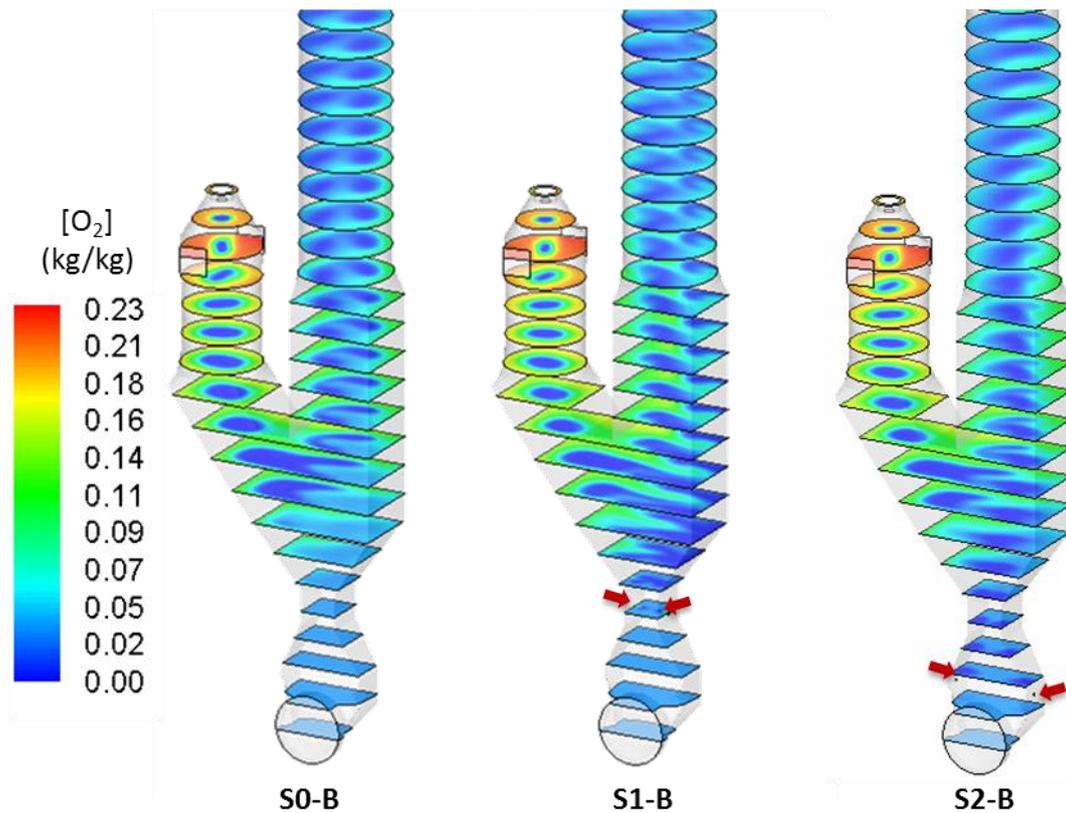


Figura 4-24 Perfil de concentrações de oxigênio em massa nas simulações S0-B, S1-B e S2-B (a posição dos queimadores no duto de ascensão está identificada por setas vermelhas)

Na Figura 4-25, são apresentadas as trajetórias das partículas de coque. Observa-se que, para a simulação S1-B, as partículas de coque injetadas nos queimadores inferiores passam preferencialmente pela parede direita da zona de mistura. O consumo de oxigênio nesta região é mais intenso. Para a simulação S2-B, os queimadores são centralizados em relação a câmara de combustão. No entanto, a geometria do duto de ascensão na região em que os queimadores estão posicionados não é simétrica. Por esta razão, as partículas de coque são deslocadas para a parede frontal.

Mesmo deslocando 40% do combustível para a região com deficiência de oxigênio, a eficiência média de combustão não sofreu impacto (99% em S0-B e S1-B e 98% em S2-B).

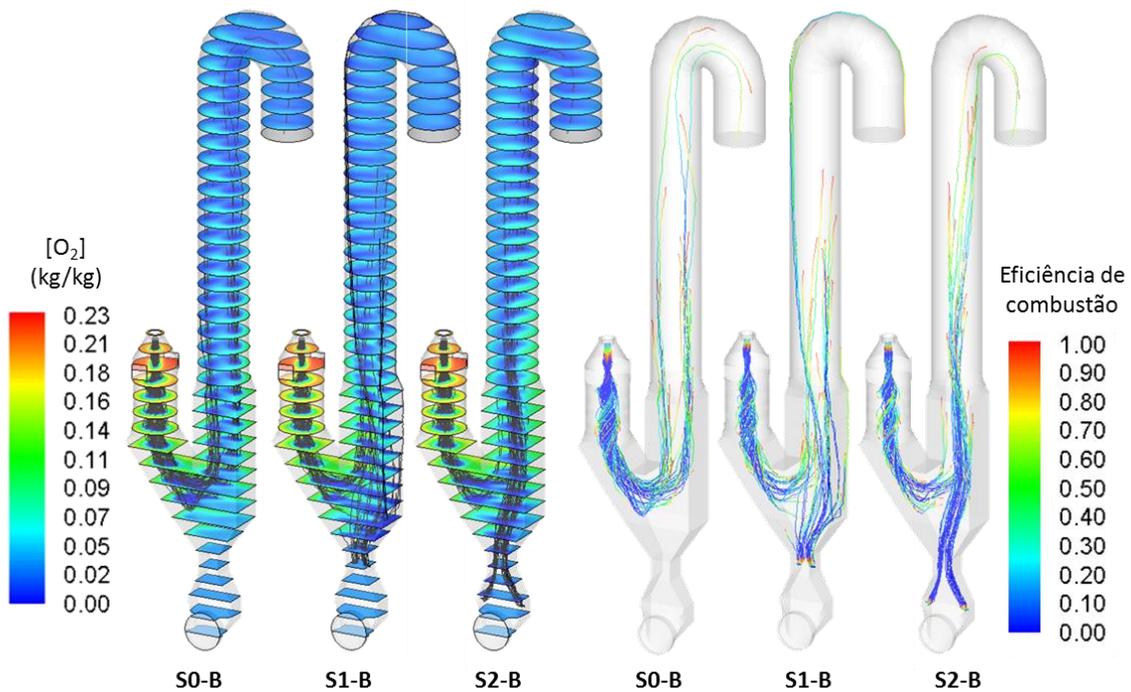


Figura 4-25 Perfil de concentrações de oxigênio juntamente com as trajetórias de partículas de coque em preto e trajetória das partículas de coque coloridas com a eficiência de combustão nas simulações S0-B, S1-B e S2-B

Na Figura 4-26, são apresentados os perfis de concentrações de voláteis e de NO_x nas simulações S0-B, S1-B e S2-B.

Da simulação com 100% do combustível alimentado no queimador principal (S0-B), observa-se que os voláteis estão concentrados exclusivamente no centro da câmara de combustão, região pela qual escoam as partículas de coque. Com o deslocamento de parte do combustível para o duto de ascensão nas simulações S1-B e S2-B, observa-se uma nova região com altas concentrações de voláteis.

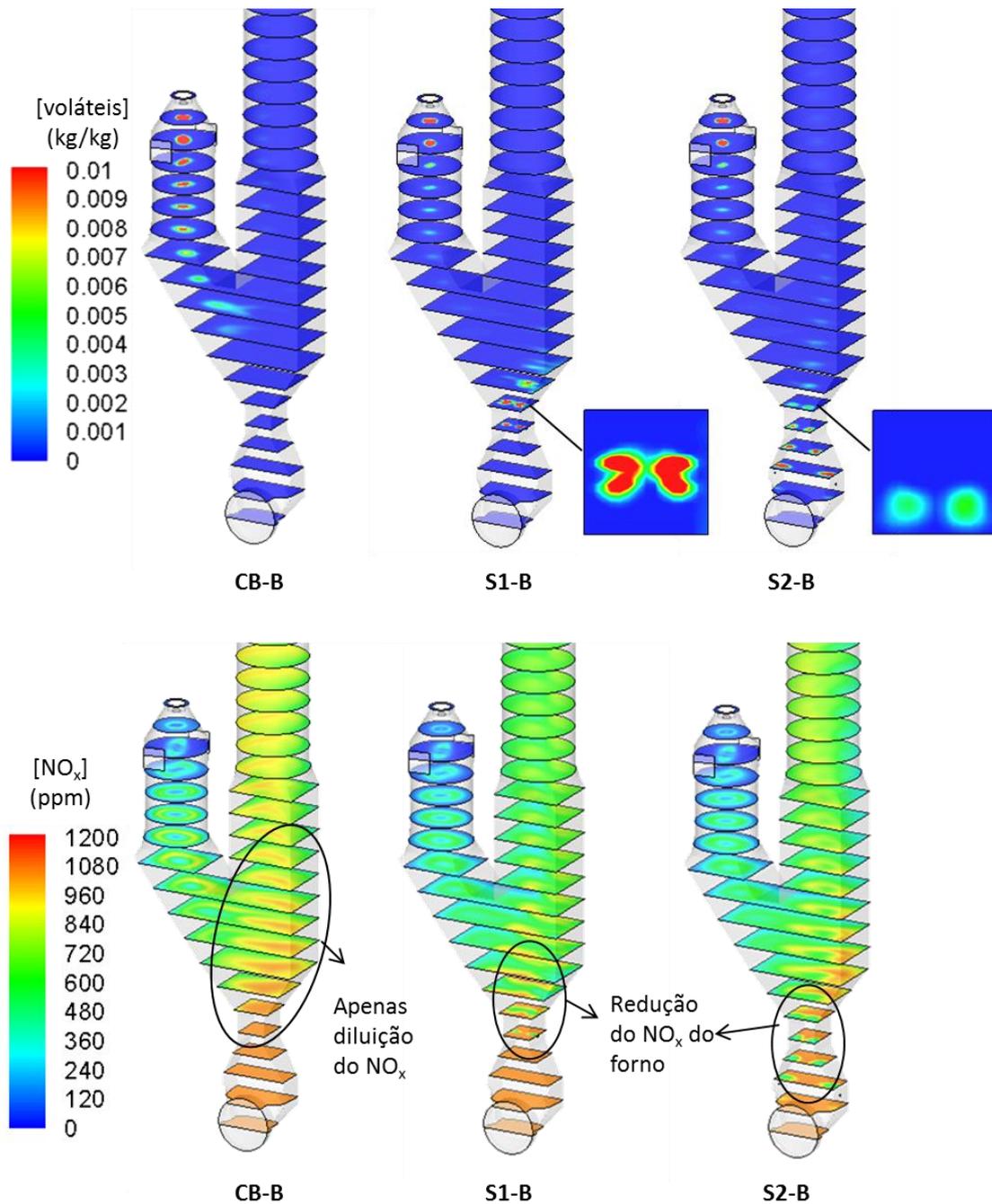


Figura 4-26 Perfil de concentrações de voláteis e de NO_x para as simulações S0-B, S1-B e S2-B

Os voláteis das partículas de coque injetadas no duto de ascensão são liberados muito próximos à injeção de coque, pois os gases do forno a alta temperatura (1140°C) aquecem as partículas rapidamente.

Em S1-B, o coque é injetado no duto de ascensão na região imediatamente anterior a sua expansão. Os voláteis concentram-se inicialmente no centro do duto. Próximo à região de conexão com a câmara de combustão, os voláteis são transportados

juntamente com os gases do forno para a parede direita do calcinador. Nessa região, rica em voláteis e deficiente em oxigênio, as reações de requeima são favorecidas e o HCN reage com o NO, reduzindo a concentração de NO_x nesta região.

Em S0-B, a concentração de NO_x nos gases do forno diminui devido ao efeito de diluição com os gases provenientes da câmara de combustão. Em S1-B, observa-se claramente a redução de NO_x, especialmente na porção direita do calcinador. Além do consumo de parte do NO_x dos gases do forno, a redistribuição de coque diminui a geração de NO_x combustível na câmara de combustão, pois uma menor quantidade de coque é injetada próxima às entradas de ar terciário.

Do mesmo modo, observa-se em S2-B uma diminuição da geração de NO_x combustível na câmara de combustão. No entanto, a redução do NO_x dos gases do forno é inferior à observada em S1-B. Isso ocorre devido ao espalhamento dos voláteis na seção transversal do duto de ascensão. Com a injeção de combustível mais baixa, os voláteis e as partículas de coque são deslocados para a porção frontal do duto de ascensão, devido à assimetria na geometria. Dessa maneira, a região de consumo de NO_x pelos voláteis e pelo HCN fica restrita a uma região menor. Em S2-B, a concentração de NO_x próxima à parede direita é significativamente mais elevada que em S1-B (1000 ppm em comparação com 500 ppm em alguns pontos).

A injeção de parte do combustível no duto de ascensão faz com que a temperatura aumente próximo à injeção, já que a combustão gera calor e não há nenhuma entrada de farinha próxima capaz de absorver o calor gerado (Figura 4-27). O aumento de temperatura é mais significativo em S1-B, pois, como os voláteis e as partículas melhor se distribuem no calcinador, a combustão é mais favorecida e a liberação de calor ocorre em uma área maior.

O aumento de temperatura contribui para uma taxa maior de consumo de NO, pois favorece a reação com HCN.

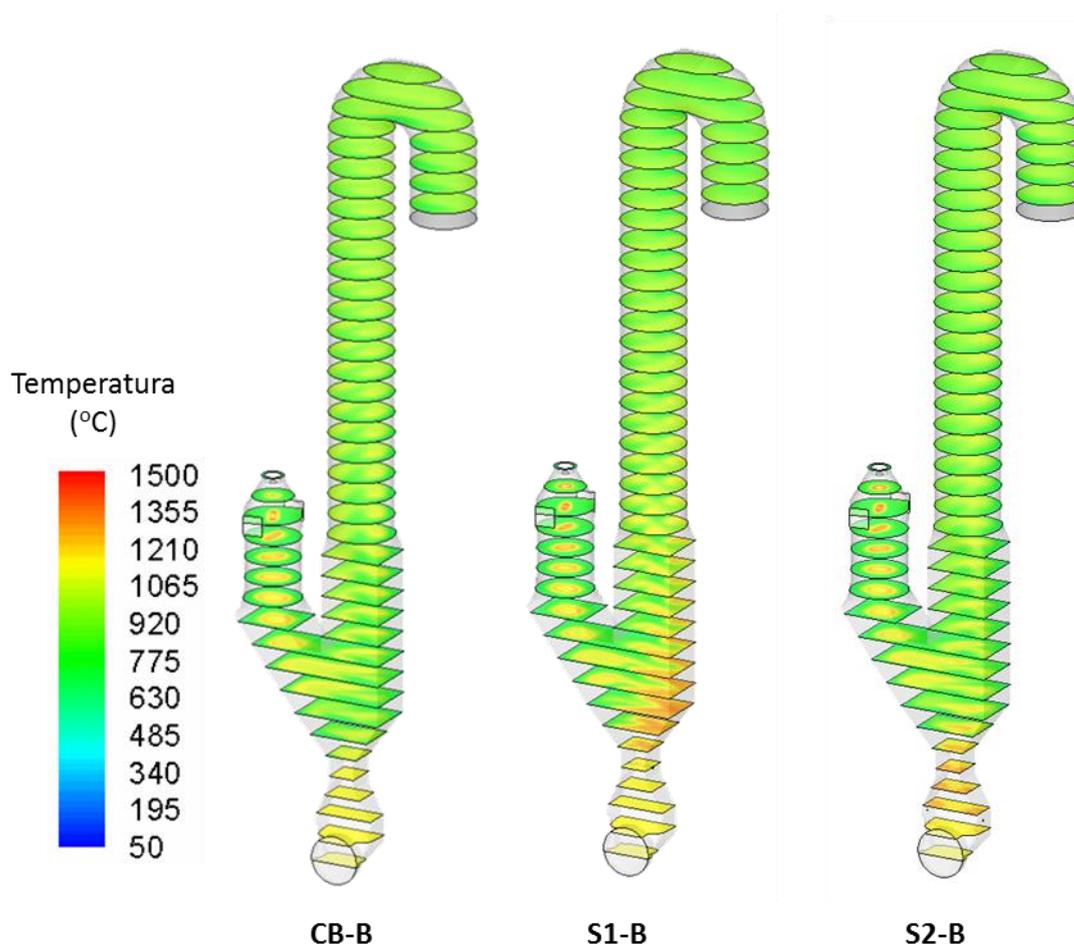


Figura 4-27 Perfil de temperaturas nas simulações S0-B, S1-B e S2-B

Na saída do calcinador, a concentração média de NO_x caiu para 671 ppm em S1-B e 730 ppm em S2-B, em comparação com 818 ppm da simulação de referência, S0-B, sem injeção de combustível no duto de ascensão. Na Tabela 4-4, são comparados os resultados principais das simulações S0-B, S1-B e S2-B.

Tabela 4-4 Comparação dos resultados obtidos nas simulações S0-B, S1-B e S2-B

Valores médios (saída do calcinador)	S0-B	S1-B	S2-B
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	920	902	916
Oxigênio (kg/kg)	2,31	2,52	2,64
Eficiência de combustão do coque (%)	99	99	98
Eficiência de calcinação (%)	98	99	98
NO_x (ppm)	818	671	730
NO_x (mg/Nm^3 a 10% de O_2)	987	819	897
Redução das emissões de NO_x	-	17%	11%

4.5 Comparação das estratégias para redução de NO_x nos calcinadores A e B

No calcinador A, com entrada de ar terciário tangente ao cone, já existiam as condições de queima estagiada no calcinador já que os queimadores originalmente se localizavam no duto de ascensão abaixo da entrada de ar terciário. O deslocamento dos queimadores para as paredes laterais e 3 m para baixo promoveu a diminuição da geração de NO_x combustível, o aumento da taxa das reações de requeima e o aumento da conversão de HCN em N₂. O aumento de temperatura favorece ainda mais a reação de conversão de HCN a N₂. Por isso, com a mudança dos queimadores aliada à redução da alimentação da farinha na entrada inferior, atingiu-se uma redução de 33% nas emissões de NO_x na saída do calcinador.

No calcinador B, todo o combustível é injetado originalmente na câmara de combustão em um ambiente muito oxidante, próximo às entradas de ar terciário. Com a implementação de queimadores adicionais no duto de ascensão, injetando 40% do combustível, as emissões de NO_x no calcinador foram reduzidas em até 17%. Devido a geometria do duto de ascensão, a redução é menor quando os queimadores são localizados muito próximos à entrada do forno (como na simulação S2-B). Percebe-se aqui a importância da modelagem para verificar as modificações propostas, já que é difícil prever de antemão qual delas terá o maior impacto.

5 CONCLUSÕES

O objetivo principal do trabalho, simular diferentes modelos de calcinadores e propor modificações capazes de reduzir as emissões de NO_x , foi alcançado. Foram estudados dois modelos de calcinadores comumente encontrados na indústria de cimento: o primeiro deles em linha com o forno e entrada de ar terciário tangente ao cone; e o segundo com uma câmara de combustão.

Os resultados obtidos com a modelagem MI-CFD foram verificados com os dados experimentais levantados em operação estável dos equipamentos. A verificação foi realizada para os dois calcinadores estudados. Os resultados obtidos apresentaram uma ótima conformidade com os dados medidos, sendo que as diferenças entre eles foram de apenas 1 a 5%. Sendo assim, pode-se dizer que as simulações numéricas representaram bem a operação dos equipamentos.

Ao simular os dois calcinadores com as mesmas condições de entrada, percebe-se uma grande influência da geometria nas condições de queima do combustível e calcinação da farinha. Apesar disso, a concentração de NO_x na saída dos dois calcinadores foi praticamente equivalente (981 mg/Nm^3 a 10% de O_2 no calcinador A e 987 mg/Nm^3 a 10% de O_2 no calcinador B). Com a modelagem da formação e da redução de NO_x , foi possível identificar quais mecanismos estavam presentes em cada um dos calcinadores e como o escoamento de gases e partículas interferia nesses mecanismos.

A modelagem MI-CFD permitiu ainda testar diferentes modificações visando à redução das emissões de NO_x e à identificação da mais eficiente. É importante ressaltar que, para prever corretamente as emissões de NO_x , deve-se modelar todos os processos presentes no calcinador, já que a formação e a redução de NO_x dependem fortemente da temperatura dos gases e das concentrações locais de voláteis e de oxigênio. Além dos aspectos básicos, como o escoamento dos gases e a transferência de calor, destacam-se a combustão das partículas de coque, a calcinação da farinha, a radiação e a turbulência.

As modificações propostas para os dois calcinadores procuraram reduzir as emissões de NO_x por meio da queima estagiada no calcinador. O combustível deve ser injetado em uma região com deficiência de oxigênio, o que gera uma elevada concentração de voláteis localmente favorecendo as reações de requeima entre os radicais CH_i e o NO gerado no forno e a conversão do HCN em N_2 .

Neste trabalho, a queima estagiada foi implementada e otimizada em dois tipos de calcinadores. Em ambos, o combustível utilizado foi o coque de petróleo, pois é o combustível tradicionalmente utilizado nos equipamentos em questão. A concentração de voláteis do coque é normalmente em torno de 15%. As reações de requeima de NO_x estão diretamente relacionadas à concentração de voláteis do combustível injetado na zona redutora.

Propõe-se para estudos futuros a simulação da injeção de outros combustíveis com maior concentração de voláteis, como carvão ou até mesmo gás natural. Além disso, na indústria de cimento, tem-se utilizado cada vez mais combustíveis alternativos. Alguns deles como pneu picado, plásticos e resíduos domésticos apresentam uma concentração de voláteis mais elevada que a do coque. No entanto, a queima desses resíduos costuma ser mais difícil que a de combustíveis tradicionais, principalmente devido aos tamanhos e a heterogeneidade em termos de composição e tamanho das partículas. Nesses casos, justifica-se ainda mais a modelagem, para garantir a queima eficiente desses combustíveis.

O custo de implementação das modificações propostas neste trabalho é muito inferior ao custo operacional de técnicas de tratamento de gases, como SNCR. No calcinador A é possível atingir em torno de 33% de redução das emissões de NO_x com reposicionamento dos queimadores já existentes e ajuste operacional na distribuição de farinha no calcinador. No calcinador B é necessária a instalação de dois queimadores adicionais no duto de ascensão, que podem ser dois tubos simples. Nesse caso, é possível reduzir em torno de 17% as emissões de NO_x no calcinador.

A economia pode ser ainda maior se forem utilizados combustíveis alternativos de maneira estratégica, de modo que a queima destes seja estagiada e crie as condições necessárias para a requeima.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABBAS, A. S.; LOCKWOOD, F. C. Prediction of power station combustors. **Symposium (International) on Combustion**, v. 21, n. 1, p. 285–292, jan. 1988.

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

AKGUN, F. Investigation of energy saving and NO_x reduction possibilities in a rotary cement kiln. **International Journal of Energy Research**, v. 27, n. 4, p. 455–465, 2003.

ARSCOTT, J. A., GIBB, J. AND JENNER, R.: **European Symposium**, p. 675, The Combustion Institute, 1973.

BATTYE, R.; WALSH, S. I.; LEE-GRECO, J. I. NO_x control technologies for cement industry : Final report. **United States Environmental Protection Agency (EPA) EPA-457/R-00-002** p. 123, Set. 2000.

BECH, C.; MISHULOVICH, A. Chapter 3.2 Preheaters and Precalciners. In: BHATTY, JAVED I.; MILLER, F. MACGREGOR; KOSMATKA, S. H. **Innovations in Portland Cement Manufacturing**. Skokie, Illinois, U.S.A: Portland Cement Association, p. 269–286, 2004.

BLAUWENS, J., SMETS, B.; PEETERS, J. Mechanism of “prompt” NO formation in hydrocarbon flames. **16th Symposium (International) on Combustion**, pp. 1055–1064, 1977.

BRASIL, CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente). Resolução No 382, de 26 de dezembro de 2006. **DOU**, v. no 1, n. Seção 1, p. 131 –137, 2006.

BRASIL, CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) Resolução No 436, 2011.

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.

DE SOETE, G. G. Overall reaction rates of NO and N₂ formation from fuel nitrogen. **Symposium (International) on Combustion**, v. 15, n. 1, p. 1093–1102, jan. 1975.

DE SOETE, G. G. Heterogeneous N₂O and NO formation from bound nitrogen atoms during coal char combustion. **Symposium (International) on Combustion**, v. 23, n. 1, p. 1257–1264, jan. 1991.

DIMITRIOU, D. .; KANDAMBY, N.; LOCKWOOD, F. . A mathematical modelling technique for gaseous and solid fuel reburning in pulverised coal combustors. **Fuel**, v. 82, n. 15-17, p. 2107–2114, out. 2003.

EDWARDS, P. Global cement emissions standards. **Global Cement Magazine**, v. March, p. 25–34, 2014.

EDGAR (Emission Database for Global Atmospheric Research) Results of the emission inventory **EDGAR v4.1**, Julho 2010. Disponível em: <http://edgar.jrc.ec.europa.eu/news_docs/July%2019_v2.pdf> . Acesso em: 20 dez. 2015

- EEA (*European Environmental Agency*). **Nitrogen oxides (NOx) emissions — European Environment Agency**, 2014. Disponível em: <<http://www.eea.europa.eu/data-and-maps/indicators/eea-32-nitrogen-oxides-nox-emissions-1/assessment.2010-08-19.0140149032-3>>. Acesso em: 20 dez. 2015
- FENIMORE, C. P. Formation of nitric oxide in premixed hydrocarbon flames. **13th Symp. (Int.) Combust.**, pp. 373-379, The Combustion Institute, Pittsburgh, 1971.
- FENIMORE, C. P. Reactions of fuel-nitrogen in rich flame gases. **Combustion and Flame**, v. 26, p. 249–256, fev. 1976.
- FENIMORE, C. P. Studies of fuel-nitrogen species in rich flame gases. **Symposium (International) on Combustion**, v. 17, n. 1, p. 661–670, jan. 1979.
- FRENCH AGENCY FOR ENVIRONMENT AND ENERGY MANAGEMENT **The French Cement Industry Guide to NOx Emissions Reduction Measures**. P.33, Dez. 2002.
- GIRAL, I.; ALZUETA, M. U. An augmented reduced mechanism for the reburning process. **Fuel**, v. 81, n. 17, p. 2263–2275, 2002.
- GLARBORG, P.; MILLER, J. A.; KEE, R. J. Kinetic modeling and sensitivity analysis of nitrogen oxide formation in well-stirred reactors. **Combustion and Flame**, v. 65, n. 2, p. 177–202, ago. 1986.
- 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, ago. 2000.
- HOLCIM. Process Technology III. In: **Cement Manufacturing Course**. v. 5p. p. 2–90, 2001.
- KANDAMBY N.; LAZOUPOULUS G.; LOCKWOOD F. C.; PERERA A.; VIGEVANO L.. Mathematical Modeling of NOx Emission Reduction by the Use of Reburn Technology in Utility Boilers". In **ASME Int. Joint Power Generation Conference and Exhibition**, Houston, Texas. 1996.
- LARSEN, M. B. **Alternative Fuels in Cement Production**. Tese de Doutorado - Technical University of Denmark, 2007.
- LEVY, J. M. et al. NO/char reactions at pulverized coal flame conditions. **Symposium (International) on Combustion**, v. 18, n. 1, p. 111–120, jan. 1981.
- LOCKWOOD, F. C. The Modelling of Turbulent Premixed and Diffusion Combustion in the Computation of Engineering Flows. **Combustion and Flame**, v. 29, p. 111–122, 1977.
- LOCKWOOD, F. C. et al. Coal combustion model validation using cylindrical furnace data. **Symposium (International) on Combustion**, v. 20, n. 1, p. 513–522, jan. 1984.
- LOCKWOOD, F. C.; MAHMUD, T. The prediction of swirl burner pulverised coal flames. **Symposium (International) on Combustion**, v. 22, n. 1, p. 165–173, jan. 1989.
- LOCKWOOD, F. C.; SALOOJA, A. P.; SYED, S. A. A prediction method for coal-fired furnaces. **Combustion and Flame**, v. 38, p. 1–15, jan. 1980.

LOCKWOOD, F.C.; ABBAS, T.; KANDAMBY, N.H., SAKTHITHARAN, V. CFD Experience on Industrial Combustors. IJCAT on: **Computational Reactive Fluid Dynamics: Modelling, Software Tools and Applications**, 2000.

MAGNUSSEN, B. F.; HJERTAGER, B. H. On mathematical modeling of turbulent combustion with special emphasis on soot formation and combustion. **Symposium (International) on Combustion**, v. 16, n. 1, p. 719–729, jan. 1977.

MANIAS, C. G. Kiln Burning Systems. In: BHATTY, JAVED I.; MILLER, F.MACGREGOR; KOSMATKA, S. H. (Ed.). . **Innovations in Portland Cement Manufacturing**. Skokie, Illinois, U.S.A: Portland Cement Association, 2004. p. 239–268.

MIKULČIĆ, H. et al. Numerical analysis of cement calciner fuel efficiency and pollutant emissions. **Clean Technologies and Environmental Policy**, v. 15, n. 3, p. 489–499, 2013.

MILLER, J. A. et al. The conversion of HCN to NO and N₂ in H₂–O₂–HCN–Ar flames at low pressure. **Symposium (International) on Combustion**, v. 20, n. 1, p. 673–684, jan. 1985.

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, jan. 1989.

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.

NEUFFER, B.; LANEY, M. Alternative Control Techniques Document Update – NO_x Emissions from New Cement Kilns. **Update**, n. x, p. 1–129, 2007.

REPUBLIC OF SOUTH AFRICA. Government Gazette, No. 33064, de 31 de março de 2010.

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**. [s.l.] Universidade Federal de Itajubá, 2008.

SU, Y.; REN, L.; DENG, W. Experiment Study on NO Reduction by Reburning of Waste Tire. **Procedia Environmental Sciences**, v. 18, p. 359–365, 2013.

TOKHEIN, L.-A. **The impact of staged combustion on the operation of a precalciner cement kiln**. [s.l.] Telemark College, 1999.

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.