

## ANÁLISE DE REDUÇÃO DE EMISSÃO DE NO<sub>x</sub> NA PRODUÇÃO DE ÓXIDO DE MAGNÉSIO SINTERIZADO VIA SIMULAÇÃO NUMÉRICA DE FORNO VERTICAL TIPO “SHAFT”<sup>1</sup>

Joana Bretz de Souza<sup>2</sup>

Thiago Silveira Formiga<sup>3</sup>

Jéssica de Oliveira Notório Ribeiro<sup>4</sup>

Manuel Gustavo Lütkenhaus<sup>5</sup>

### Resumo

O trabalho apresenta a modelagem computacional de um forno vertical tipo “shaft” utilizado na produção de óxido de magnésio sinterizado, com o intuito de reduzir as emissões de NO<sub>x</sub>. Utilizou-se a ferramenta de fluidodinâmica computacional com interação mineral (MI-CFD) desenvolvida pela Cinar, possibilitando a avaliação da combustão, através da obtenção dos perfis internos de temperatura, concentração de oxigênio e mecanismos de geração de NO<sub>x</sub>. Foram considerados na simulação numérica os efeitos das reações químicas, da dinâmica das partículas e a interação dos gases com o leito de material sólido. A simulação do forno em suas condições operacionais típicas gerou resultados com boa correspondência (diferença de 9% para NO<sub>x</sub>) com as medições realizadas na unidade industrial e indicou o mecanismo térmico como principal gerador de NO<sub>x</sub>. Em seguida, foram realizadas simulações visando reduzir a região de altas temperaturas, testando diferentes vazões e locais de injeção de água no forno. Reduções de até 70% na emissão de NO<sub>x</sub> foram obtidas com a injeção de água abaixo do nível dos queimadores, indicando uma solução prática e de baixo custo.

**Palavras-chave:** Magnesita; Emissões; Forno vertical; *Shaft kiln*; Simulação numérica.

### ANALYSIS OF NO<sub>x</sub> EMISSIONS REDUCTION ON SINTERED MAGNESIUM OXIDE PRODUCTION BY NUMERICAL SIMULATION OF VERTICAL SHAFT KILN Abstract

The paper presents the computational modeling of shaft kiln used in the production of sintered magnesium oxide, with the aim of reducing NO<sub>x</sub> emissions. The MICFD (a tool of CFD with mineral interaction) developed by Cinar was applied, enabling the evaluation of combustion through the analysis of internal profiles of temperature, oxygen concentration and NO<sub>x</sub> generation mechanisms. This numerical simulation included the chemical reactions, effects of particle dynamics and interaction of gases with the bed of solid material. The simulation of the shaft kiln on its typical operating conditions yielded results with good match (difference of 9% for NO<sub>x</sub>) with the measurements carried out in the industrial unit and indicated the thermal NO<sub>x</sub> as the main mechanism for NO<sub>x</sub> generation. Then simulations were carried out to reduce the regions of high temperatures by testing different flow rates and locations of water injection. Reductions of up to 70% in NO<sub>x</sub> emissions were achieved with the injection of water below the burners' level leading to a practical and low-cost solution.

**Key words:** Deadburned magnesia; NO<sub>x</sub> emissions; Shaft kiln; Numerical simulation.

<sup>1</sup> Contribuição técnica ao 68<sup>o</sup> Congresso Anual da ABM - Internacional, 30 de julho a 2 de agosto de 2013, Belo Horizonte, MG, Brasil

<sup>2</sup> Eng. Química MSc., Gerência de Projetos, Cinar Brasil Ltda, Belo Horizonte, MG, Brasil.

<sup>3</sup> Eng. Químico, Estagiário de Graduação, Cinar Brasil Ltda, Belo Horizonte, MG, Brasil.

<sup>4</sup> Eng. Química, Estagiária de Graduação, Optimus Ltda, Belo Horizonte, MG, Brasil.

<sup>5</sup> Eng. Químico MSc., Especialista em Processos, Engenharia Térmica, Magnesita Refratários S.A.

## 1 INTRODUÇÃO

Durante o processo de produção de materiais refratários, no tratamento térmico em fornos Herreshoff, o carbonato de magnésio ( $MgCO_3$ ) é calcinado, convertendo-se em óxido de magnésio ( $MgO$ ). O material obtido é compactado em unidades denominadas “briquetes verdes”, que posteriormente serão alimentados em um forno vertical tipo “shaft” para a formação do sinter, matéria prima para tijolos refratários, que possui um altíssimo ponto de fusão ( $2.800^\circ C$ ).<sup>(1)</sup>

O forno é alimentado com os briquetes verdes em sua extremidade superior. O material então desce por ação da gravidade em contracorrente com gases quentes gerados na combustão de óleo. Os queimadores se situam na parte central do forno e estão dispostos em um anel ao seu redor. Logo abaixo do nível dos queimadores, o material é resfriado por uma corrente de ar secundário, alimentado na parte inferior do equipamento, próxima à saída do sinter. O leito sofre um aumento de densidade de cerca de 90% durante um tempo de residência de 5 a 8 horas.<sup>(2)</sup> As altas temperaturas fazem com que o ambiente do forno seja muito hostil e de difícil monitoramento. Sendo assim, a unidade estudada assume que a zona de sinterização se situa próxima aos queimadores, sem ter-se conhecimento exato sobre sua localização e comprimento.

São um problema comum nesse tipo de forno as elevadas emissões de óxidos de nitrogênio ( $NO_x$ ). Esses óxidos, gases altamente poluentes, são responsáveis pelo fenômeno do “smog” fotoquímico, contribuem para a formação da chuva ácida, atuam na degradação da camada de ozônio, causam danos à vegetação e podem provocar nos seres humanos irritações nos olhos e garganta, edemas pulmonares e cianose, podendo levar à morte.<sup>(3)</sup>

Para controlar as emissões de  $NO_x$  é preciso, primeiramente, entender como ele é gerado. Dentro de um forno, é possível a formação de  $NO_x$  através de quatro mecanismos principais. O primeiro deles é o mecanismo térmico, caracterizado pela reação do nitrogênio atmosférico com oxigênio ou com radicais provenientes da decomposição da água ( $O$  ou  $OH$ ), que ocorre a altas temperaturas. Esse mecanismo também é conhecido como de Zeldovich.<sup>(4)</sup> Há também os mecanismos de  $NO_x$  imediato, também conhecido como  $NO_x$  químico, onde o nitrogênio atmosférico reage com radicais de hidrocarbonetos gerados na combustão; o de  $NO_x$  produzido através de óxido nitroso, em que a formação do  $NO_x$  é precedida pelo  $N_2O$ ; e o de produção de  $NO_x$  a partir do nitrogênio presente no combustível. Esse mecanismo é conhecido como mecanismo de Fenimore. As reações que caracterizam cada mecanismo estão resumidas no esquema da Figura 1. Como se pode notar nessa figura, os mecanismos de formação do  $NO_x$  são altamente complexos e envolvem um grande número de reações.

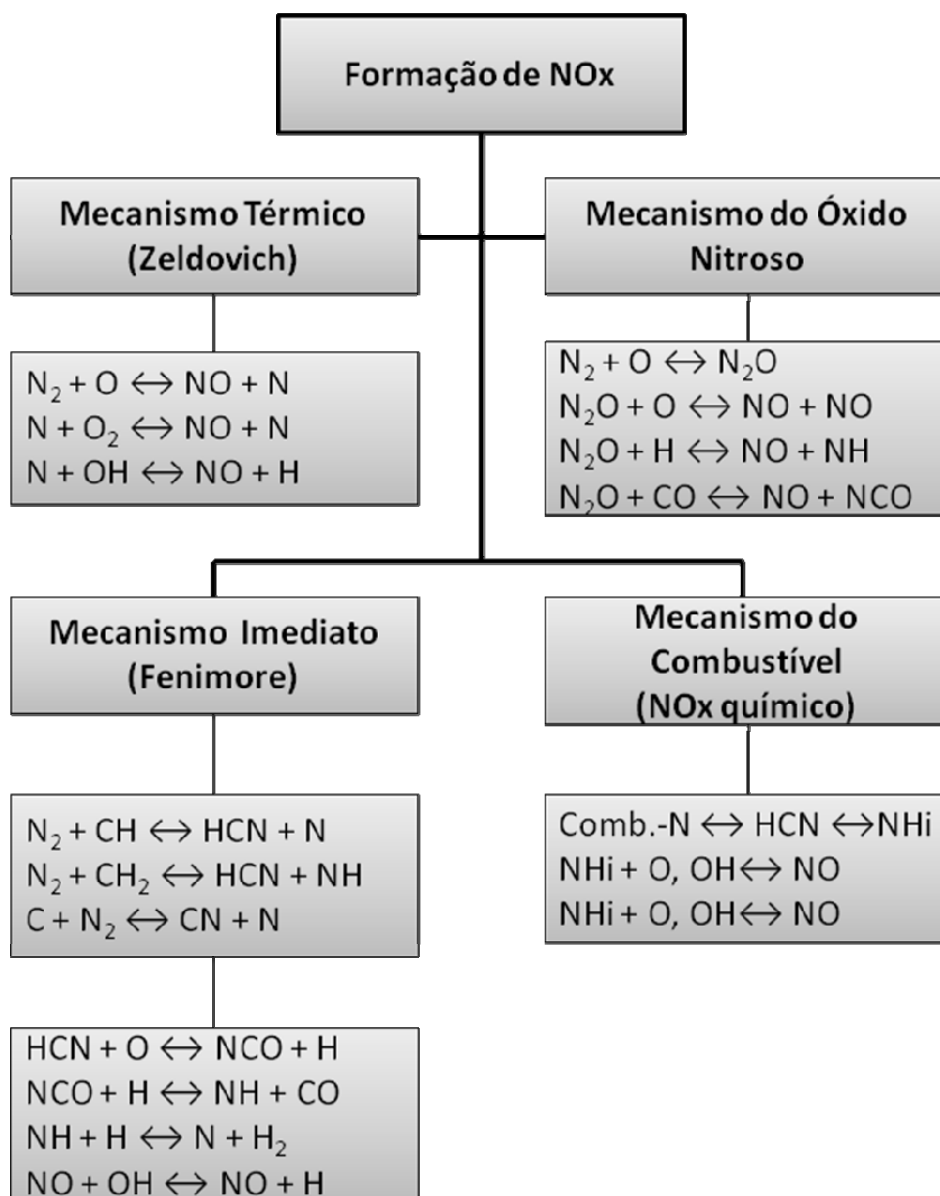


Figura 1. Mecanismos e reações de formação do NOx.<sup>(3)</sup>

Diversas estratégias para controle e redução das emissões de NOx são possíveis, de acordo com o mecanismo de formação predominante em determinado processo. Por exemplo, se o principal mecanismo gerador de NOx for o térmico, é eficaz buscar a redução de regiões de alta temperatura e diminuir a concentração de oxigênio disponível. Para isso, é possível diluir o ar ou o combustível com a recirculação dos gases de combustão, injetar água ou promover a combustão com níveis de oxigênio próximos ao estequiométrico. Em contrapartida, se a redução de temperatura ou de oxigênio for muito grande, haverá um aumento na produção de CO, o que também é indesejado. Deve-se então encontrar um ponto ótimo a partir da análise conjunta de diversos fatores. A Figura 2 resume e esquematiza algumas das diversas estratégias possíveis para efetuar a redução nas emissões de NOx.



Figura 2. Estratégias possíveis para a redução de NOx.<sup>(3)</sup>

Uma planta industrial produtora de magnesita sinterizada, devido à alta complexidade dos mecanismos de geração do NOx, como exposto acima, e do processo em si, optou pelo uso da ferramenta de fluidodinâmica computacional com interação mineral (MI-CFD) desenvolvida pela Cinar para identificar a melhor estratégia de redução do NOx em seu forno “shaft”.

O software MI-CFD é capaz de simular os efeitos das reações químicas (incluindo a calcinação e a combustão), das transferências de massa e de calor, da dinâmica das partículas, da interação dos gases gerados na combustão do ar com o óleo com o leito de material sólido em movimento, e os mecanismos de geração e redução de NOx.

## 2 METODOLOGIA

A metodologia adotada para a simulação computacional do forno estudado está resumida na Figura 3.



Figura 3. Etapas da Metodologia Adotada.

### 2.1 Malha 3D do Equipamento

A primeira etapa na modelagem de qualquer equipamento é definir o volume de controle e a geometria do mesmo. Foram analisados os desenhos do forno a ser simulado, assim como suas fotografias, para determinar o domínio de cálculo da simulação.

O próximo passo é a construção da malha computacional. Construiu-se no software um modelo em três dimensões do forno a ser simulado, representado na Figura 4a. O equipamento é dividido em pequenos volumes, os quais o software utiliza como volumes de controle em uma abordagem diferencial com o método dos volumes finitos, obtendo dados dos perfis internos de escoamento e troca de calor, por exemplo. Quanto menores as subdivisões da malha, maior o número de células e mais acurada a solução correspondente. Em teoria, o conceito de cálculo diferencial requer que o número de células seja infinito para que seu tamanho seja infinitesimal. Na prática, em problemas de engenharia, a solução é obtida para centenas de milhares ou milhões de células por meio um computador de alto desempenho.

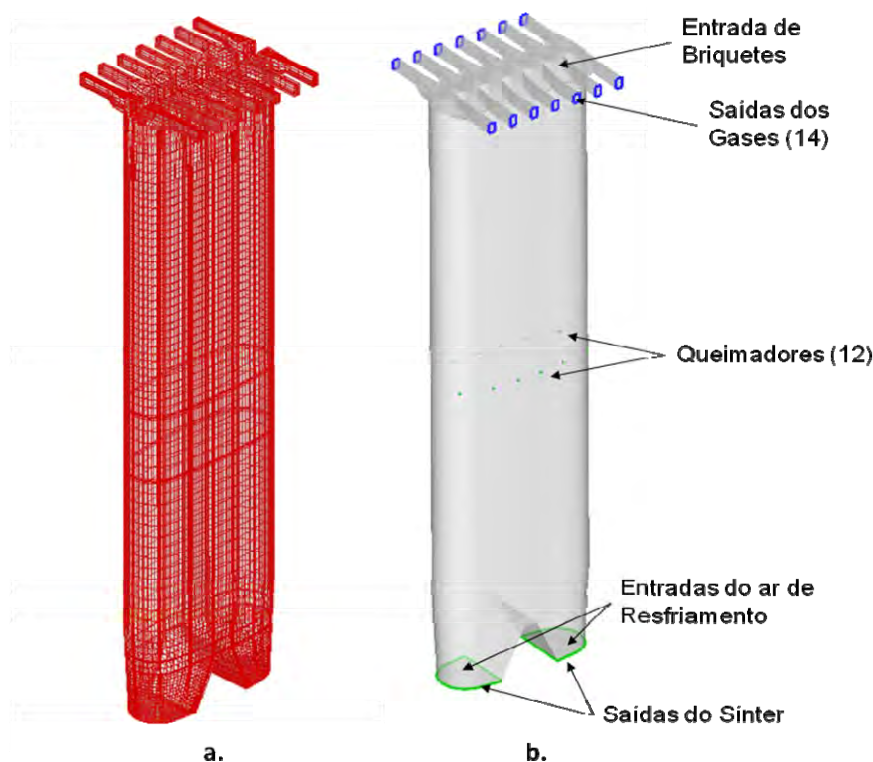


Figura 4. (a) Domínio computacional do forno simulado; (b) Entradas e saídas do forno.

## 2.2 Condições de Contorno

Em seguida, definiram-se as condições de contorno de acordo com os parâmetros do processo, obtidos através de medições na planta. Foram determinadas as entradas (“inputs”) para o software, como vazões e temperaturas para os ares de transporte e secundário, combustível e briquetes, da Tabela 1. Na Figura 4b são mostradas as entradas e saídas do forno, onde o material é alimentado pelo topo e é retirado no inferior, enquanto os gases fazem o caminho inverso.

Na modelagem, os briquetes foram aproximados para partículas esféricas de 20 mm de diâmetro, que equivalem ao tamanho médio das partículas reais, elipsoides de 25x20x15 mm<sup>3</sup>. O material possui um tempo de residência de 5 horas e apresenta uma fração de vazios de 48%.

Tabela 1. Dados de entrada utilizados na simulação do caso base

Óleo e Ar Injetados		Composição do óleo	
Ar de Resfriamento (150°C)	3240 Nm <sup>3</sup> /h	C %	88.10
		H %	11.05
Ar de Transporte (30°C)	1089 Nm <sup>3</sup> /h	S %	0.65
Óleo	380 kg/h	N %	0.15
<b>Material Injetado</b>		O %	0.05
		Umidade %	0.00
Alimentação de Briquetes verdes	8.17 t/h	Cinzas %	0.00
Densidade dos Briquetes verdes	1900 kg/m <sup>3</sup>	Total	100
Densidade do produto (Sínter)	3300 kg/m <sup>3</sup>		

## 2.3 Solução Numérica

Após a definição da geometria, a construção da malha para a discretização do domínio de cálculo, a realização dos balanços de massa e energia para determinar os dados de entrada da simulação e da definição da modelagem mais adequada para os fenômenos físicos e químicos presentes no forno (“inputs” da simulação ou fase de pré-processamento),<sup>(5)</sup> vem a fase de solução numérica.

O software da Cinar emprega o método dos volumes finitos para resolução numérica das equações de transporte de massa, energia e quantidade de movimento. As equações de conservação são reformuladas como expressões algébricas no modelo computacional, o qual permite relacionar as condições de cada célula com as células vizinhas. Essas equações algébricas são resolvidas para cada célula do chamado domínio de cálculo, ou seja, para toda a extensão do equipamento. O procedimento de solução é iterativo, partindo de valores iniciais e de contorno, progredindo no sentido de uma “solução convergida” para a qual a diferença no valor das variáveis de uma iteração para outra é insignificante. Dada a complexidade dos problemas reais de engenharia, a convergência nem sempre é garantida podendo os valores das variáveis oscilarem indefinidamente durante o processo iterativo. Para problemas complexos, típicos das aplicações industriais, mais de uma semana de cálculos pode ser necessária para obter convergência.<sup>(6)</sup> No caso do estudo em questão a convergência foi obtida em aproximadamente 15 horas de cálculo computacional.

## 2.4 Resultados do Caso Base

Após ser atingida a convergência do método numérico, os resultados são então convertidos para um formato que pode ser lido por um software (como o Tecplot<sup>®</sup>, utilizado neste trabalho). Nesse software são gerados os chamados “plots”, que mostram a geometria e malha simuladas, perfis de temperatura e de concentração de espécies, níveis de queima do combustível e velocidade do fluxo, entre outros, oferecendo essas informações através de diversos recursos de representação, como planos transversais, vetores, linhas de fluxo e trajetórias de partículas.

Em uma primeira fase do projeto, simulou-se o forno em suas condições operacionais normais, utilizando os dados obtidos na planta. A partir dos resultados obtidos, e tendo sido verificada a correspondência da simulação com o processo, identificou-se o mecanismo de geração de NOx mais influente.

## 2.5 Cenários e Execução

A partir da identificação do mecanismo predominante, foram propostas modificações no processo que pudesse reduzir as emissões. Cada modificação proposta é um cenário, que é simulado da mesma maneira que o caso base. Após a conclusão da simulação de todos os cenários, eles são então comparados e é escolhida a alternativa mais apropriada para instalação na planta.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 Caso Base

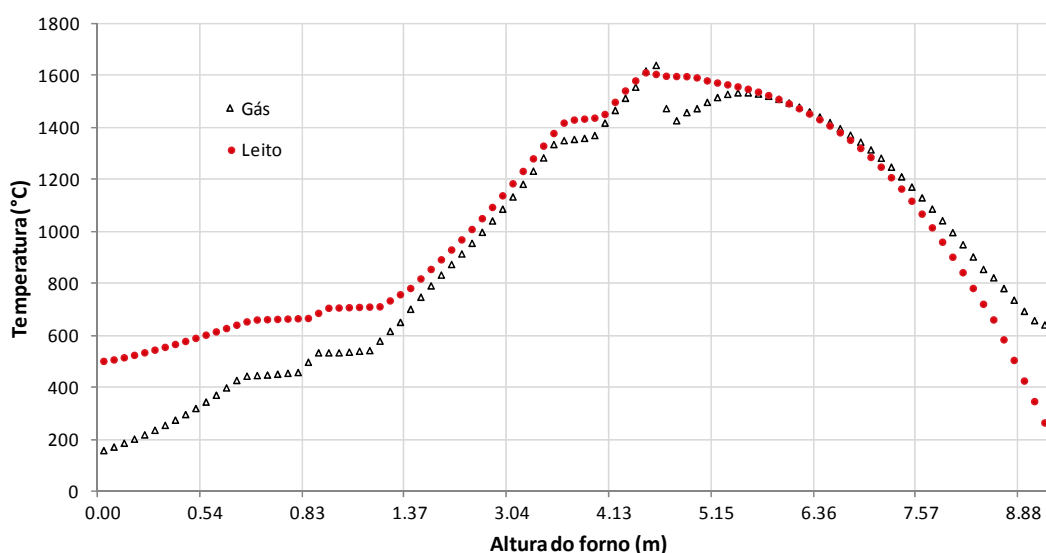
As qualidades essenciais do óxido de magnésio sinterizado que fazem com que seja aplicado na indústria de refratários são o seu alto ponto de fusão (2.800°C) e alta densidade, que indica baixa porosidade e resistência a ataques por agentes penetrantes. Para atingir essas propriedades, os briquetes verdes passam por três zonas no interior do forno vertical: pré-aquecimento, sinterização e resfriamento.

A sinterização é um processo no qual pequenas partículas, em contato umas com as outras, se aglomeram ao serem aquecidas a uma determinada faixa de temperatura. Para o óxido de magnésio isso ocorre entre 1.400°C e 1.870°C. A aglomeração é acompanhada pela diminuição da porosidade e aumento da densidade do material.

Os perfis médios de temperatura dos gases e do leito ao longo do forno estão representados na Figura 5. Os valores representados são os valores médios dos planos horizontais em função da altura do plano no forno, que tem 9,3m de altura.

O ar de resfriamento é alimentado na parte inferior do forno com uma temperatura uniforme de 150°C. Pode-se notar que a zona de resfriamento se situa de 0 a 4,5m de altura, onde o leito está mais aquecido do que o gás. O sínter sai do forno a aproximadamente 500°C.

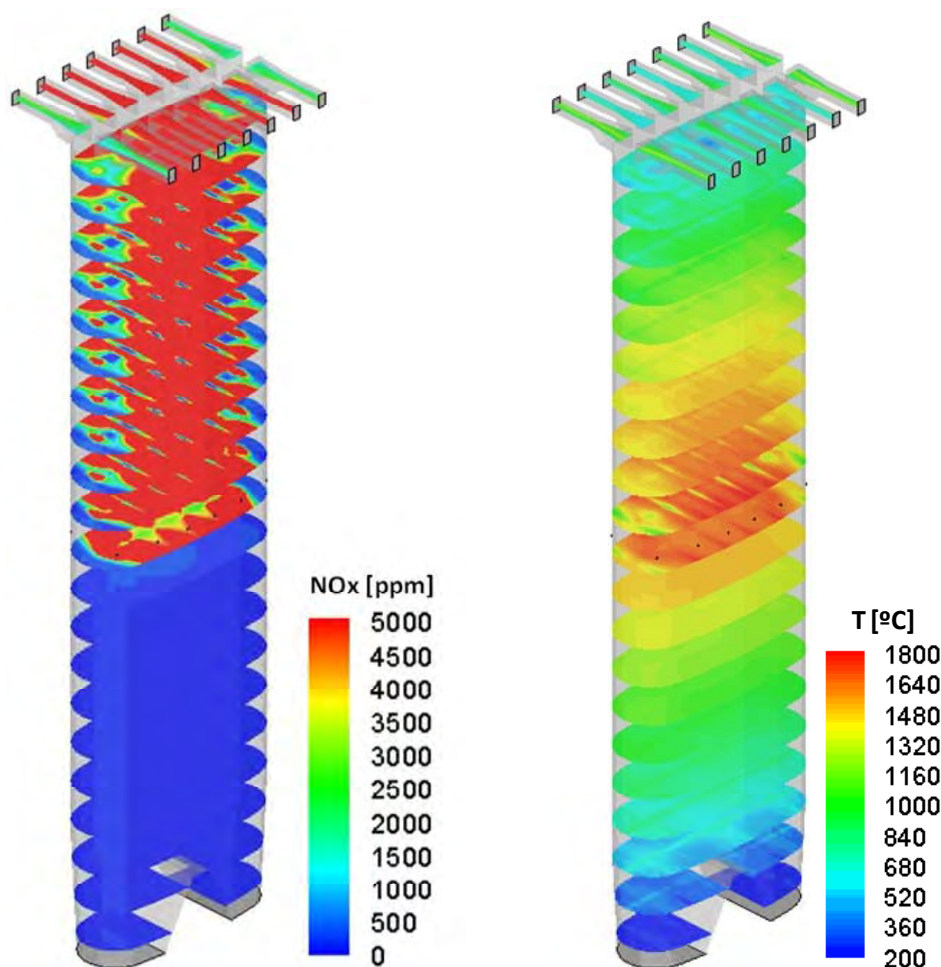
Na altura de 4,8m estão situados os queimadores e é onde o gás atinge sua maior temperatura, cerca de 2.000°C, devido à rápida combustão do óleo. A temperatura do leito varia de 1.400°C a 1.700°C. A sinterização ocorre aproximadamente entre 4,5 m e 7,5m.



**Figura 5.** Temperatura média dos gases e do leito em função da altura do forno.

A zona de pré-aquecimento corresponde à parte superior do forno, a partir de 7,5 m, onde o gás quente gerado na combustão aquece os briquetes alimentados no topo. Os gases saem a uma temperatura média de 650°C, enquanto o material é alimentado a 75°C.





**Figura 6.** Perfil de concentrações de NOx e de temperatura para o caso base.

A Figura 6 ilustra o perfil de concentrações de NOx no forno. As maiores concentrações estão situadas na região de temperaturas mais altas, evidenciando o mecanismo térmico como principal gerador de NOx. A concentração média das saídas obtida na simulação foi de 3.164 ppm a 17%O<sub>2</sub> em base seca, em comparação com 2.913 ppm obtido pela planta.

### 3.2 Cenários

Para reduzir as emissões de NOx, foram simulados diferentes cenários com o intuito de diminuir a região de altas temperaturas sem prejudicar o processo, mantendo as temperaturas necessárias para a sinterização. Foram analisados diferentes locais e vazões para injeção de água no forno.

Foram estudados dois locais para a injeção de água, feita através de lanças resfriadas. No primeiro, a água é injetada na parte inferior do forno, também chamada de resfriador, em oito lanças dispostas 4 a 4 em dois planos diferentes, a 0,8 e 1,0m da saída do sinter. No segundo as oito lanças foram colocadas na região central do forno, 1,0m abaixo dos queimadores, entrando 20 cm no interior do forno. As novas geometrias estão ilustradas na Figura 7.

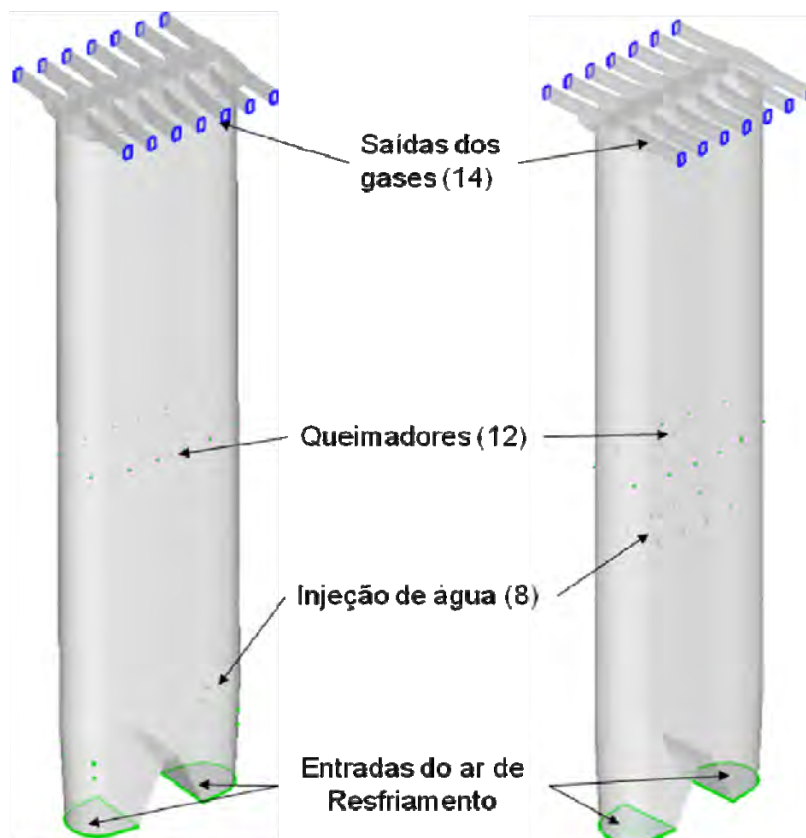


Figura 7. Locais estudados para a injeção de água.

Para a injeção no inferior do forno foram simuladas vazões de água de 300 kg/h e 500 kg/h. Já para a injeção no meio, foram estudadas as vazões 200 kg/h, 300 kg/h, 400 kg/h, 500 kg/h e 600 kg/h. O objetivo era a redução do NO<sub>x</sub> térmico mantendo temperaturas acima de 1.400°C na zona de sinterização. Nos cenários em que a vazão de água não excede 400 kg/h, essa região de altas temperaturas é obtida. As vazões maiores garantem uma redução maior na emissão de NO<sub>x</sub>, porém seriam prejudiciais ao processo. A Figura 8 apresenta os valores obtidos na simulação do caso base e dos cenários para a média de NO<sub>x</sub> na saída dos gases, em função das vazões de injeção de água.

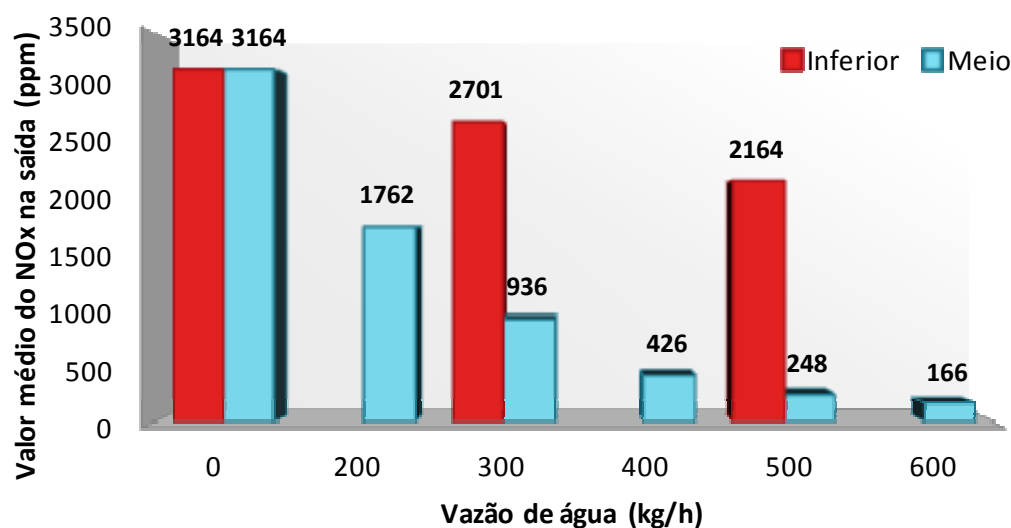


Figura 8. Média do NO<sub>x</sub> nas saídas, a 17% O<sub>2</sub> para as vazões de água injetadas

A redução de emissão mais significativa, entre os cenários que possuem temperatura suficiente na zona de sinterização, ocorre para a vazão de 400 kg/h de água, quantificando uma redução de 70% em comparação com as emissões do caso base. Seria difícil diminuir ainda mais o NOx sem afetar a performance do forno, o que acontece nos cenários de injeções de 500 e 600 kg/h de água, que apresentam temperaturas relativamente baixas (abaixo de 1.400°C) na zona de sinterização.

Ao comparar os dois níveis de injeção de água, o mais indicado é o mais próximo à zona de queima, no meio. Ele tem maior impacto em reduzir as zonas de altas temperaturas que produzem o NOx térmico, especificamente nos picos, mantendo a temperatura mínima de 1.400°C na maior região possível.

Além disso, esse ponto fica mais distante das regiões de baixas temperaturas (zona de resfriamento), onde a condensação do vapor ocasiona sérios danos ao refratário do forno e à qualidade do produto.

#### 4 CONCLUSÕES

Foi possível simular de forma representativa o forno vertical tipo “shaft” utilizando a ferramenta de fluidodinâmica computacional com interação mineral (MI-CFD) desenvolvida pela Cinar. Através da modelagem computacional, chegou-se em uma solução para a redução das emissões de NOx sem interferir no rendimento do processo, que consiste na injeção de água por lanças resfriadas a um metro abaixo dos queimadores, com uma vazão de 400 kg/h, obtendo uma redução de 70% nas emissões.

#### Agradecimentos

Agradecemos aos doutores Tahir Abbas, Naminda Kandamby e Michail Akritopoulos da equipe da Cinar pela autorização do uso do software e pelo valioso apoio técnico, e também a Rodrigo Nazareth Borges e Bruno Augusto Batista Ribeiro da equipe da Magnesita Refratários por todo o apoio oferecido no decorrer do projeto.

#### REFERÊNCIAS

- 1 SHAND, M. A. **The Chemistry and Technology of Magnesia**. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, 2006. 266 p.
- 2 RASUL, M. G.; SAOTAYANAN, D. Modeling and Simulation of Thermodynamic Processes of Vertical Shaft Kiln Used for Producing Deadburned Magnesia. **Int Jour of Energy and Envir**, v. 1, n. 1, p. 37-44, 2007.
- 3 EL- MAHALLAWY, F.; HABIK, S. **Fundamentals and Technology of Combustion**. Oxford: Elsevier Science, 2002. 839 p.
- 4 BAUKAL JUNIOR, C. E. **Industrial Combustion Pollution and Control**. New York: Marcel Dekker, Inc., 2004. 890 p.
- 5 VERSTEEG, H.K., MALALASEKERA, W. **An Introduction to Computational Fluid Dynamics: The Finite Volume Method**. New York: Longman Scientific & Technical, 1995. 257 p.
- 6 PERIC, M., FERZIGER, J.H. **Computational Methods for Fluid Dynamics**. 3rd Edition. London: Springer, 2002. p.423