



MITIGAÇÃO DAS EMISSÕES DE SOX NA INDÚSTRIA CIMENTEIRA REDUCTION OF SOX EMISSIONS IN CEMENT INDUSTRY

Anderson Souza Silva^a; Edilson Santos Júnior^a; Bianca Almeida dos Santos^b; Luciane Pimentel Costa Monteiro^b

^a Lafarge Brasil S.A. Divisão Cimento

^b Universidade Federal Fluminense (UFF), Niterói, RJ, Brasil - Departamento de Engenharia Química e Petróleo

Resumo

Na indústria cimenteira, as emissões de óxidos de enxofre, nitrogênio, dióxido de carbono e água são inerentes ao processo de fabricação. Porém, existem limites para emissões de SOx e NOx, uma vez que a inalação destas substâncias impõe riscos à saúde e sua interação com a atmosfera resulta na formação do ácido sulfúrico e nítrico. Esses limites de emissão são ainda mais severos quando há coprocessamento no processo produtivo. As emissões de SOx podem ser provenientes da queima de combustível ou estar presente na matéria-prima empregada. A presença de enxofre na matéria-prima tem grande impacto na indústria do cimento devido à grande quantidade de calcário utilizada no processo, em especial quando as jazidas possuem alto teor de FeS₂. Uma das barreiras do processo de licenciamento ambiental do coprocessamento é o alto teor de emissão de SOx. Visando diminuir estas emissões e viabilizar o coprocessamento em uma indústria cimenteira, foram realizados testes de abatimento de SOx com CaO. Variando as condições do processo de fabricação, foi possível obter uma redução de 90% das emissões de SOx. Com a implementação desta técnica, as emissões de SOx alcançaram valores que atendem os limites legais e possibilitam o início do coprocessamento na indústria.

Palavras-chave: cimento, SOx, absorção.

Abstract

In the cement industry emissions of sulfur oxides, nitrogen, carbon dioxide and water are inherent in the manufacturing process. However, there are limits to the SOx and NOx emissions, the inhalation of such substances entails risks to human health and their interaction with the atmosphere results in the formation of sulfuric acid and nitric acid, causing acid rain. These emission limits are even more severe when there is co-processing in the production process. SOx emissions can be formed from burning fuel or be present in the raw material used. The presence of sulfur compounds in the raw material has a great impact on the cement industry due to the large amount of limestone used in the process, especially when the deposits have high content of pyrite (FeS₂). One of the barriers encountered in the process of environmental licensing of co-processing is the high level of emission of SOx. To decrease these emissions and enable the co-processing in a cement industry tests were performed to decrease SOx emissions using abatement with lime (CaO). Varying conditions of the manufacturing process it was possible to obtain a reduction of up to 90% of emissions of SOx. With the implementation of this technique SOx emissions reached values that meet the legal limits and enable the start of the co-processing in industry.

Keywords: cement, SOx, absorption.

1. INTRODUÇÃO

Com o aumento da população mundial, o consumo de produtos industrializados vem crescendo em grande escala. No Brasil, houve um grande aumento do setor civil, figura 1, em consequência, um dos produtos que teve o consumo aumentado foi o cimento. E, como todo processo industrial, a produção de cimento gera imensas quantidades de

efluentes gasosos, como CO₂, SO_x, NO_x.

O processo de produção do cimento basicamente consiste na moagem da matéria prima, reação de queima e moagem do clínquer com adições.

Em geral, as matérias-primas empregadas na produção de cimento são: calcário, argila, areia e minério de ferro. Uma receita típica possui a proporção indicada na tabela 1, esta mistura geralmente é chamada de farinha.

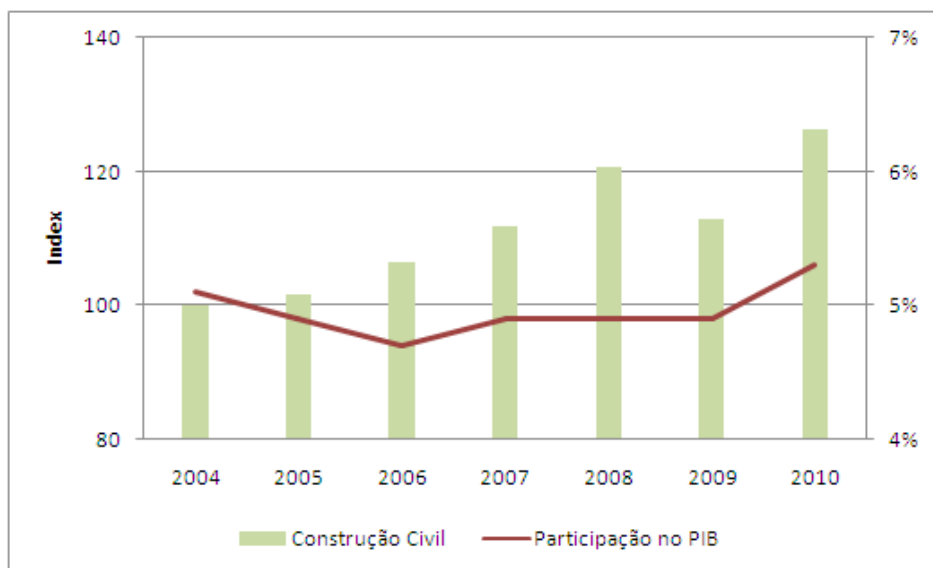


Figura 1. Aumento do setor civil

Fonte: SNIC (2010)

Tabela 1. Composição típica da farinha

Composição da farinha	Percentual
CaCO ₃	80
SiO ₂	15
Al ₂ O ₃	3
Outros	2

Fonte: Formosinho (1999)

A farinha então é aquecida em fornos rotativos à temperatura de 1450°C, dando origem ao clínquer (SNIC). Em temperaturas entre 500-900°C, acontece a descarbonatação do CaCO₃ em CaO e CO₂ (Formosinho, 1999). O processo de descarbonatação gera aproximadamente 44% de CO₂ da massa inicial de carbonato de cálcio. Por esta razão, a indústria do cimento é uma das grandes contribuintes para geração de CO₂. A figura 2 compara a quantidade de CO₂ emitida para a fabricação de cimento no Brasil e no mundo.

Na etapa de queima da farinha, outros efluentes gasosos são gerados além do CO₂, entre eles está o SO_x; destas emissões, a principal é o SO₂. Usualmente, pequenas quantidades de SO₃ são emitidas conjuntamente com o SO₂ pela chaminé, por isso citamos os dois óxidos como SO_x. As emissões de SO_x no sistema de fabricação do cimento correspondem às seguintes etapas:

- Resultado da reação química que se produz no forno na obtenção do clínquer a partir do conteúdo de enxofre nas matérias-primas empregadas;

- A queima do enxofre contido no combustível utilizado no forno.

O SO₂ (dióxido de enxofre) constitui a principal substância que causa acidificação. O SO₂ é um ácido anidro e, ao absorver a umidade da atmosfera (H₂O), reage originando a criação do ácido sulfuroso (H₂SO₃); além disso, quando os íons de hidrogênio (2H⁺) se dissociam, originam outro ácido anidro (SO₃²⁻). Este último também absorve a umidade e muda para ácido sulfúrico (H₂SO₄), com grande poder corrosivo para lixiviar seu cátion SO₄²⁻. A chuva ácida define claramente este fenômeno, ao precipitar-se sobre a superfície terrestre ou aquática, onde se produzem algumas reações como a liberação de íons de hidrogênio e a possível lixiviação dos cátions, provocando a diminuição da quantidade de substâncias que neutralizam o H⁺, alterando então a capacidade do meio para neutralizar os ácidos.

Devido ao grande poder de contaminação do SO₂, muitas técnicas são utilizadas para diminuir sua emissão. A tabela 2 mostra as técnicas mais utilizadas na indústria do cimento.

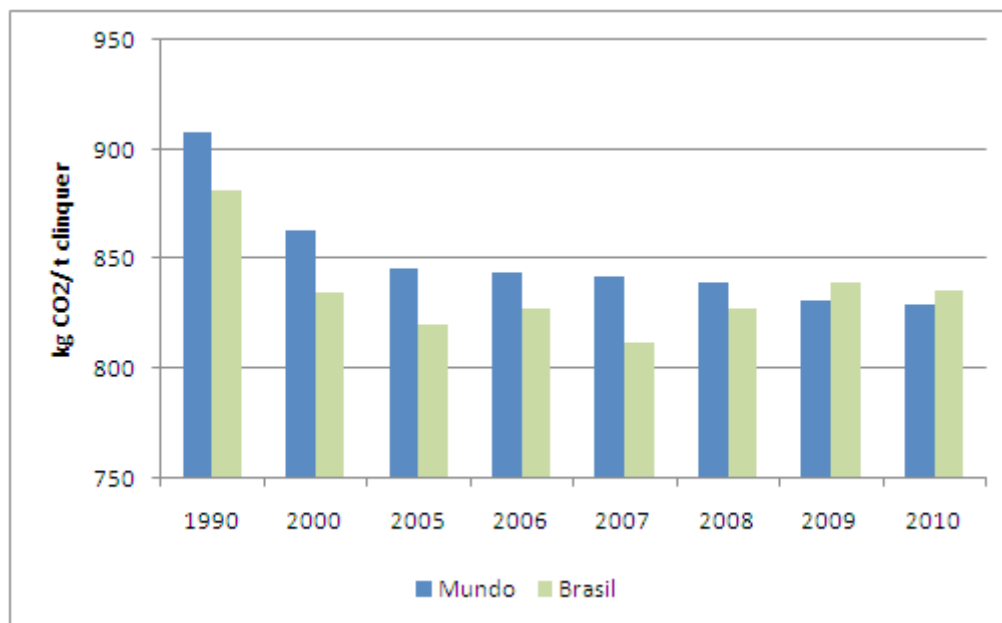


Figura 2. Emissão de CO2 na produção de cimento

Fonte: WBCSD – CSI (2013)

Tabela 2. Técnicas de redução de SO₂

Técnica	Tipos de forno onde a aplicação é possível	Eficiência de Redução	Emissões Kg/t Clínquer
Adição absorvente	Todos	60-80%	0,8
Lavador seco	Via seca	>90%	<0,8
Lavador molhado	Todos	>90%	<0,4
Carbono ativado	Via seca	>95%	<0,1

Fonte: IPCC (2001)

2. OBJETIVO

O objetivo do presente trabalho é avaliar a técnica de redução de SO₂ por adição de absorvente em uma fábrica de cimento e identificar como a eficiência deste processo pode ser aumentada.

3. METODOLOGIA

O método empregado para diminuição da emissão de SOx em uma fábrica de cimento foi a injeção de óxido de cálcio (CaO) na matéria-prima por onde os gases de combustão passam em contra corrente com o material antes de irem para a chaminé, conforme esquematizado na figura 3.

A escolha do ponto de injeção teve como motivo o fato do sistema de alimentação ter sido projetado para realizar troca térmica com os gases provenientes do processo de fabricação do clínquer, sendo assim, favorece também a reação do óxido de cálcio com os gases ricos em SOx.

O aumento da área específica favorece a reação dos

gases, daí a importância de estabelecer o valor utilizado no teste. O óxido de cálcio da fábrica ICAL adquirido para realização do teste possui área específica de 12,499 cm²/g.

Após a escolha do ponto de injeção, foi necessário caracterizar o óxido de cálcio utilizado. A composição química foi determinada por meio do equipamento de fluorescência de raio X da Panalytical. Os resultados encontram-se na tabela 3.

4. RESULTADOS

O teste industrial foi realizado variando a vazão de óxido de cálcio adicionado durante três dias, visando contemplar variações inerentes ao processo. Durante o período do teste, foram realizadas medições da quantidade de emissão de SOx. No primeiro dia, foi realizada medição da quantidade de SOx emitida sem adição de óxido de cálcio; no segundo dia, foi adicionado uma vazão de 1750kg/h de CaO; no terceiro dia, a vazão foi aumentada para 2000kg/h e, no último dia, para 2400kg/h. Os resultados dos testes encontram-se na tabela 4 e figura 4.



Figura 3. Esquema do processo de fabricação do clínquer
 Fonte: Os próprios autores, 2012

Tabela 3. Resultado da análise química

Componente	% base mássica
CO ₂	24,13
Na ₂ O	0,09
MgO	0,80
Al ₂ O ₃	0,39
SiO ₂	1,40
P ₂ O ₅	0,14
SO ₃	0,28
K ₂ O	0,08
CaO	71,67
Fe ₂ O ₃	0,13
Br	0,78
SrO	0,13

Fonte: Os próprios autores, 2012

Tabela 4. Resultados de emissão de SOx

Parâmetro	Dia 1	Dia 2	Dia 3	Dia 4
Vazão de CaO adicionada (kg/h)	0	1750	2000	2400
SOx (mg/Nm ³)	1935	296	249	151

Fonte: Os próprios autores, 2012

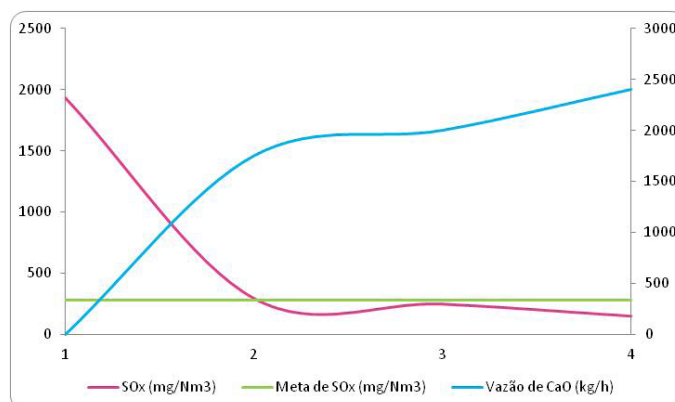


Figura 4. Resultados de emissão de SOx
 Fonte: Os próprios autores, 2012



5. CONCLUSÃO

Os resultados encontrados mostram que a utilização de óxido de cálcio para diminuição das emissões de SOx é muito eficiente. Comparando o primeiro dia de teste, quando não foi utilizado óxido de cálcio, com o quarto dia, vazão máxima utilizada, pode-se observar que o abatimento de SOx alcançou valores de aproximadamente 462 kg/h. Estes valores proporcionam redução de até 90% de emissão de SOx. Após a realização deste estudo, foi possível iniciar o projeto de coprocessamento na fábrica de cimento, pois os valores de emissão de SOx permitidos por lei puderam ser alcançados. Sugere-se como continuação do estudo a realização do teste industrial utilizando o óxido de cálcio com maior área específica para que vazões menores do mesmo proporcionem a mesma redução de emissão de SOx.

6. REFERÊNCIAS

Formosinho, S.J.; Pio A. C.; Barros J. H. (1999), Parecer relativo ao tratamento de resíduos industriais perigosos. Comissão Científica Independente de Controlo e Fiscalização Ambiental da co-incineração, Aveiro-Portugal.

Integrated Pollution Prevention and Control (IPCC) (2001), Documento de referência em Best Available Techniques in the Cement and Lime Manufacturing Industries – Dezembro 2001.

SNIC – Sindicato Nacional da Indústria do Cimento, disponível em : <http://www.snic.org.br>, acessado em 15/01/2013

WBCSD – World Business Council for Sustainable Development, disponível em: <http://www.wbcscement.org>, acessado em 30/01/2013