

CONVERSÃO DE PARTES POLUENTES DOS GASES DE COMBUSTÃO DE TERMELETRICA EM MATÉRIA PRIMA PARA FERTILIZANTE

Dora de C. R. Polli

Profa. Dra. das disciplinas Estatística e Cálculo Diferencial e Integral dos Cursos de Matemática e Engenharia Mecânica e Produção Mecânica da UniABC e Pesquisadora do IPEN-CNEN/SP.

Wanderley de Lima

Físico, Chefe do Departamento de Aplicações na Engenharia e na Indústria do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN-CNEN/SP.

Omar F. Aly

Eng. Mecânico da POLI-USP, mestrando do IPEN-CNEN/SP.

Resumo

A liberação de gases tóxicos na atmosfera, principalmente por causa da "chuva ácida", tem sido objeto de muitas discussões em todo o mundo, resultando em programas internacionais de pesquisa para o desenvolvimento de técnicas eficientes de remoção desses gases, principalmente SO₂ e NOx. Os óxidos de enxofre são formados e emanados ao meio ambiente quando combustíveis fósseis que contêm enxofre (carvão, óleo combustível e gás natural) são queimados. Os óxidos de nitrogênio são formados quando o nitrogênio e o oxigênio são queimados a alta temperatura e são 2-3 vezes mais tóxicos que os óxidos de enxofre. Posteriormente, são formados ácidos na atmosfera que caem na terra na forma de chuva ou neve. Alguns ácidos podem ser transportados para bem longe das zonas industrializadas, atravessando fronteiras internacionais e arruinando áreas não urbanas. Entre os processos de tratamento de gases, o processo com aceleradores tem se tornado promissor. Sob irradiação, estes gases são removidos simultaneamente dos gases de combustão. Na presença de amônia, o subproduto do processo é sulfato e nitrato de amônio que, após filtração, pode ser usado como fertilizante agrícola.

Palavras-chave: Tratamento de gases de combustão, aceleradores de elétrons, gases tóxicos, lavadores de gases

Abstract

The release of toxic gases into the atmosphere, mainly because of acid rain has been object of many discussions in all the world resulting in international programs of research for the development of efficient flue gas removal techniques, mainly SO₂ and NO_x, and in setting more and more limits of emission. Sulfur oxides are created and exhausted into the air when fossil fuels that contain sulfur (coal, oil and natural gas) are burned. Nitrogen oxides are formed when the nitrogen and oxygen are burned with fossil fuels at high temperature. After that, acids are formed in the atmosphere and fall to earth as acid rain or snow. Some acid can be transported far away from industrialized zones and cross international borders to ruin the environment in non-urban areas. Among the flue gas treatment methods, the process of electron beam irradiation has shown to be promising. Under irradiation, those gases are simultaneously removed from the combustion gases. In the presence of ammonia, the byproduct of the process is ammonium sulfate and ammonium nitrate and after filtration it can be used as a fertilizer.

keywords: Flue gas treatment, electron beam accelerator, toxic gases, scrubbers

INTRODUÇÃO

As emissões e as reações de SO₂ e NO_x na atmosfera são causa de poluição ambiental e da "chuva ácida". Desta forma, estão sendo estabelecidos mundialmente limites de emissão cada vez mais rígidos. No Brasil, conforme a Resolução Conama número 008 de 06/12/90, estão sendo estabelecidos limites máximos de emissão de poluentes no ar, sendo especificado o dióxido de enxofre. A resolução afeta novas fontes estacionárias que queimam óleo ou carvão, incineradores, usinas termelétricas etc. Em vista da legislação ambiental existente, é imprescindível o desenvolvimento de processos de dessulfurização de gases de combustão e num futuro próximo também de denitrificação, principalmente em atenção às diretrizes estabelecidas pela "Agenda 21", adotada no Rio de Janeiro em 1992, para a conservação do meio ambiente.

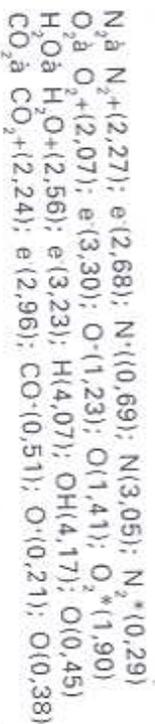
Os métodos convencionais de tratamento de gases não retiram simultaneamente os óxidos de enxofre e nitrogênio e geram subprodutos de baixo ou nenhum valor comercial, além de gerar grandes volumes de rejeito aquoso/pastoso. O processo do feixe de elétrons tem sido testado em vários países e tem a vantagem de retirar simultaneamente os óxidos de enxofre e nitrogênio com alta eficiência, além de ser um processo seco que gera subproduto, constituído de uma mistura de sulfato e nitrato de amônio que é utilizada como fertilizante.

PRINCÍPIO DO PROCESSO DE FEIXE DE ELÉTRONS

Quando este processo é usado para tratamento de gases de combustão provenientes da queima de combustíveis fósseis, inicialmente a cinza é retida por um precipitador eletrostático ou filtro de manga. Posteriormente, o gás, passa através de um trocador de calor onde é reduzida a temperatura do gás, enquanto que é aumentada a sua umidade pela injeção de água. O gás então passa pelo acelerador de elétrons onde é irradiado por feixe de elétrons de alta energia na presença de quantidades quase estequiométricas de gás de amônia, que foi injetada antes do acelerador. Os produtos formados como resultado das reações entre a amônia com o SO_2 e o NO_x (sulfato e nitrato de amônio), são recuperados em forma de um pó seco, usando-se um coletor de partículas convencional. Este pó coletado pode ser utilizado como fertilizante na agricultura.

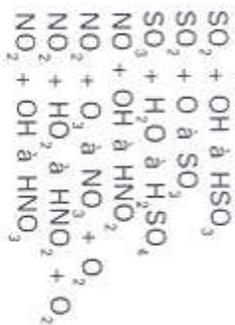
MECANISMO DO PROCESSO

Há um grande número de reações químicas ocorrendo quando os gases são irradiados com feixe de elétrons. Estas reações são o resultado direto da ionização e excitação dos componentes do gás que resulta na formação de radicais e átomos livres. A fração de energia absorvida pelo componente do gás é proporcional à sua pressão parcial. As seguintes reações que acontecem durante a irradiação são as reações primárias que geram as espécies ativas necessárias para a conversão de SO_2 e NO_x em seus respectivos ácidos:

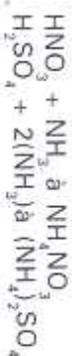


onde o número em parêntesis representa os valores G de cada espécie. O valor "G" é o número de moléculas produzidas por 100eV de energia absorvida no sistema. Este é o primeiro estágio do processo e ocorre em aproximadamente 10^{18} s.

No segundo estágio, que ocorre em aproximadamente 10^{18} s, radicais e átomos contendo oxigênio reagem com SO_2 e NO_x e formam, na presença de água, ácido sulfúrico e ácido nítrico, respectivamente. Há também o mecanismo de reação ion-molécula para o decaimento das espécies primárias. Componentes de baixa concentração têm que competir com o processo primário de decaimento do radical. Mais de 760 reações foram listadas no "Agate Code" para descrever o processo. As principais reações que ocorrem, são:



Mais de 20% dos NO_x são convertidos em N_2 livre. O último estágio é a formação do subproduto, em aproximadamente 10^{18} s, os ácidos sulfúrico e nítrico, na presença de água e quantidades quase estequiométricas de amônia são convertidas em sulfato e nitrato de amônia e são coletados por um sistema de filtros (filtro de manga ou precipitador eletrostático):



A eficiência do processo de feixe de elétrons foi determinada em muitas instalações experimentais para otimizar as condições de processo. Os últimos dados mostram que uma eficiência de 95% para SO_2 pode ser obtida com uma dose de 5kGy com o conteúdo de água e condição de reação térmica otimizados. A reação em multistágio pode melhorar significativamente a remoção de NO_x . A dose de 7kGy para dois estágios e 6kGy para três estágios de irradiação é necessária para 80% de remoção.

VANTAGENS DO PROCESSO

Este processo apresenta vantagens em relação aos outros métodos: remove simultaneamente SO_2 e NO_x , apresenta altos níveis de eficiência, não produz resíduo aquoso / pastoso. O produto final pode ser usado como fertilizante, não apresentando assim problemas de disposição de rejeitos, apresentando custos competitivos, é seguro e não gera radioatividade.

APLICAÇÕES

O método de tratamento de gases tóxicos com feixe de elétrons tem grande aplicabilidade no Brasil, principalmente no setor de geração de energia elétrica, pois atualmente, dada a dificuldade de implantação de novas usinas hidroelétricas, deverá ser aumentada a participação de outros tipos de geração, segundo o Plano Diretor 2015 da Eletrobrás. Entre as alternativas, têm-se as termelétricas a óleo, na região sudeste, e a carvão com o aproveitamento do potencial carbonífero do sul do país.

Convém notar que o Brasil é um país essencialmente agrícola, sendo que parte do fertilizante é importado e o subproduto do processo descrito pode ser utilizado como fertilizante.

Entre as aplicações deste processo, podemos citar: usinas termelétricas, indústrias químicas, siderúrgicas, incineradores (SO_x , NO_x , dióxidos), H_2S , compostos orgânicos voláteis e tratamento de gases de túneis rodoviários.

ESTIMATIVA DE CUSTOS

Os custos do processo incluem custos de investimento de capital, custos de operação e manutenção e crédito do subproduto. Os custos de instalação variam com os preços dos aceleradores. O custo de US\$209,50 por kilowatt foi apresentado pela Ebara Corporation em seu relatório final ao Departamento de Energia dos Estados Unidos, baseado no preço de US\$1,66 por watt para o custo do acelerador.

O presente "status" de desenvolvimento dos aceleradores permite a construção de unidades de 500kw a um custo em de 2 a 5 US\$/W. Em uma planta de 100MW, deve ser usado um acelerador de 1000kW de potência, para se conseguir uma eficiência de remoção de 90% para SO_2 e 80% para NO_x , a uma dose de 7kGy. O custo dos aceleradores representam aproximadamente 25% do custo de capital.

O custo do processo depende principalmente da porcentagem de remoção dos óxidos de nitrogênio, o qual depende fortemente da dose de irradiação, definindo portanto a potência do acelerador. Remoções de 40% ou menores diminuem o custo do processo.

Aproximadamente 60% do custo de implantação do processo envolvem, separadamente, projetos de engenharia e de construção, podendo ser realizados por técnicos nacionais. A aquisição dos equipamentos que não são fabricados no Brasil tais como aceleradores e analisadores poderão ser adquiridos por importação direta ou através de seus representantes no País.

COMPARAÇÃO ENTRE OS PROCESSOS DE FEIXE DE ELÉTRONS E O PROCESSO CONVENCIONAL

As técnicas convencionais de tratamento de gases retiram óxidos de enxofre, mas geram subprodutos de baixo ou nenhum valor comercial. A retirada dos óxidos de nitrogênio é feita em separado por redução catalítica seletiva que usa amônia para converter os óxidos de nitrogênio em N_2 . A grande maioria dos processos clássicos geram resíduo aquoso, gerando grandes problemas de estocagem. Os métodos convencionais de desulfurização podem ser divididos nas seguintes categorias: sistemas a seco e úmido.

Nos sistemas a seco, os lavadores de gases podem ser dos tipos:

- Secador por pulverização a cal;
- Circulação por leito fluidizado;
- Forno de injeção absorvente;
- Injeção poupadora;
- Duto de secagem por aspersão;
- Injeção de poeira úmida;
- Calcário com oxidação forçada.

Nos sistemas úmidos os lavadores de gases podem ser dos tipos:

- Calcário com oxidação forçada;
- Calcário com parede de gesso;
- Calcário com oxidação inibida;
- Calcário com ácidos dibásicos;
- Ar puro / Mitsubishi;
- Magnésio enriquecido com cal.

Métodos secos e úmidos podem ser aplicados para a redução de poluentes NO_x . Como exemplo de lavadores, podemos citar a Redução Catalítica Seletiva e a Decomposição Catalítica em eletrólitos sólidos e como lavadores úmidos, a absorção em líquidos com redução para NH_3 e a absorção em líquidos com oxidação de NO_x e NO_2 . Entre os métodos de remoção simultânea de NO_x e SO_x , além do método de feixe de elétrons, podemos citar:

- Processo NO_xSO_x ;
- Processo SNRB
- Processo WSA-SNOX

A tabela 1 apresenta uma comparação entre o processo de feixe de elétrons e o processo convencional.

ESTÁGIO DE DESENVOLVIMENTO DO PROCESSO

O estudo deste processo foi iniciado pela Ebara Corporation e tem estado em investigação em várias instituições nestes últimos anos (Estados Unidos, Alemanha, Japão e Polónia). Destes testes em larga escala concluiu-se basicamente que o processo é viável, sendo especialmente útil para usinas termelétricas, principalmente para as usinas já existentes já que não requerem muito espaço para instalação. Uma instalação de laboratório com fluxo de gás de 20L/min, foi implantada no IPEN-CNEN/SP para estudo deste processo. Atualmente, está em funcionamento uma planta em escala comercial na China e sendo construída uma de demonstração na Polónia, ambas em termelétricas a carvão, para 100MW (~270.000Nm³/h).

Tabela 1. Comparação entre o processo de feixe de elétrons e processo convencional

	CONVENCIONAL (*FGD + SCR)	PROCESSO DE FEIXE DE ELETRONS
1. Sistema		
1) Processo	Complicado	Simples
2) Desempenho	DeSOx:95%, DeNOx:80%	DeSOx:95%, DeNOx:80%
3) Resíduo aquoso	Necessid. de tratamento	Não produz
4) Rejeito úmido	Necessário armazenam.	Não produz
2. Subproduto		
1) Conteúdo	Gesso	(NH ₄) ₂ SO ₄ , NH ₄ NO ₃
2) Uso	Mis. Cimento	Fertilizante agrícola
3. Operação	Complicada	Simples
4. Confiabilidade		
1) Fornecimento	Instal. de 250 a 700MW	Inst. de Demonstr.
5. Custo		
1) Construção	100%	75%
2) Operação	100%	75%
3) Espaço neces	100%	80%

*FGD: Flue gas desulfurization process (processo de desulfurização do gás),
SCR: Selective catalytic reduction process (processo de redução catalítica seletiva).

ESPECIFICAÇÃO DOS EQUIPAMENTOS PRINCIPAIS

Queimador: queimador de óleo ou carvão para produzir energia térmica ou elétrica;

ESP: precipitador eletrostático para reduzir o conteúdo de cinza após o queimador;

Trocador de calor: para reduzir a temperatura do gás na entrada ou aumentar a temperatura na saída por fluxo adicional de ar ou de água;

Resfriador: instalado verticalmente após o queimador e ESP e é usado para aumentar o conteúdo de água no gás;

Injetor de amônia: para manter quantidades estequiométricas de amônia no gás;

Vaso de reação: tubulação, montada horizontalmente com irradiação em multistágio;

Accelerador: para iniciar as reações químicas no gás;

Sistema analítico e de controle: para se ter um controle automático do processo;

Coletor: precipitador eletrostático ou filtro de manga para coleta do subproduto (fertilizante);

Sistema de manuseio do subproduto: para preparar o subproduto em forma de pó ou grão.

Ventilador: para manter o fluxo de gases nos dutos e no coletor do subproduto.

BIBLIOGRAFIA

- CHMIELEWSKI, A. G.; ILLER, E. ZIMEK, Z. A.; LICKI, J. *Laboratorium and industrial research installation for electron beam flue gas treatment. Proceedings of an International Symposium on Application of Isotopes and Radiation in Conservation of the Environment*, Karlsruhe, IAGA 9-13 March, 81-92, 1992.
- DOI, T.; OSADA, Y.; MORISHIGE, A.; TOLUNAGA, O.; MIYATA, T.; HIROTA, K.; NAKAJIMA, M.; KOMIYA, M.; MIYAJIMA, K.; BABA, S. *Pilot-plant for NOx, SO2 and HCl removal from flue gas of municipal waste incinerator by electron beam irradiation*. *Radiat. Phys. Chem.*, Elsevier, England, 42, 679-682, 1993.
- EBARA ENVIRONMENTAL CORPORATION. *Final report for testing conducted on the Ebara flue gas treatment system process demonstration unit at Indianapolis, Indiana, Greensburg, PA, Ebara, 1998.*
- INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Electron beam processing of combustion flue gases*. Vienna. IAEA-TECDOC-428, 1987.

PAUR, H.R. MAETZING, H. Electron beam induced purification of dilute off gases from industrial process and automobile tunnels. *Radiat. Phys. Chem.*, 42, 719-722, 1993.

POLL, D.C.R.; LIMA, W.; CALVO, W.A.P.; ALY, O.F.; ANSON, J.M.A.; NETTO, N.F.A.; FRANK, N.W. Pre-feasibility study for an electron beam flue gas treatment demonstration plant to Eletropaulo's Piratininga Power Plant. *International Proceeding of the Symposium on Radiation Technology for Conservation of the Environment*, Zakopane, Poland, IAEA-SM-350/7, 8-12 September, 1997. Vienna, Austria, IAEA-TEC-DOC-1023, 97-103, 1998.

POLL, D.C.R.; OSSO Jr., J.A.; RIVELLI, V.; VIEIRA, J.M. Present state of EB removal of SO₂ and NO_x from combustion flue gases in Brazil. *Radiat. Phys. Chem.*, Elsevier, England, 46: 4-6, 1133-1136, 1995.

POLL, D.C.R.; ZIMEK, Z.A.; VIEIRA, J.M.; RIVELLI, V. Technical and economical feasibility study of the electron beam process for SO₂ and NO_x removal from combustion flue gases in Brazil. *Proceedings of the 13th SMIRT - Post combustion Seminar no. 13 on Applications of Intelligent Software Systems in Power Plant, Process Plant and Structural Engineering.*, São Paulo, 229-244, August 21-23, 1995, Germany, C.C.R. EUR 17669 EN, 1995.

POLL, D.C.R.; ZIMEK, Z.A.; VIEIRA, J.M.; RIVELLI, V. Electron beam removal of SO₂ and NO_x from combustion flue gases in Brazil - National and International Cooperation. *Proceedings of the Symposium on Regional Integration in Nuclear Energy*, Rio de Janeiro, RJ, LAS/ANS 2-6, July, 1995. 12p.

RESOLUÇÃO CONAMA N. 008, Dec. 06. Secretaria do Meio Ambiente da Presidência da República, Brasil, 1993.

O que é um Firewall?

Atualmente, um dos maiores problemas que os usuários da Internet enfrentam é a falta de segurança na transmissão de dados. Os maiores problemas aparecem na transmissão de mensagens (e-mails) e no envio do número dos cartões de crédito utilizados no e-commerce, ou seja, no comércio eletrônico. Porém, à medida que a maioria das empresas se conectam à grande rede mundial, a questão fundamental passa a ser outra: como impedir que usuários não autorizados ganhem acesso livre a dados "secretos"? O principal meio de proteger as redes privadas são os chamados *firewalls*, que, traduzido literalmente, significa portas cortafogo.

A idéia geral que está por trás de um *firewall* é muito simples: após a rede privada da empresa ser conectada à Internet ou a qualquer outra rede privada, um conjunto de sistemas analisa os "pacotes de informações" transmitidos ou recebidos e verifica se há algum "invasor" mal-intencionado (os chamados *crackers*) tentando copiar as infor-

mações secretas ou mesmo invadir a rede para danificá-la. Se este for o caso, o pacote de informação é descartado antes que ele chegue ao seu destino. Os critérios utilizados para decidir se determinado pacote de dados oferece risco ou não fazem parte da política da empresa proprietária do *firewall*. Alguns deles são tão restritos que deixam passar apenas mensagens de correio, enquanto outros são bem mais permissivos. Como seria de se esperar, quanto mais rigoroso for o *firewall*, mais difícil será perpetrar um ataque e mais fácil será investigá-lo posteriormente.

Prof. Marcelo Filadelfo

Prof. Ms. Adjunto das disciplinas Cálculo Diferencial e Integral II e III e Física Geral e Experimental IV do Curso de Engenharia da

UnABC.