

Trabajo Fin de Grado

CAPTURA, REDUCCIÓN Y UTILIZACIÓN DE
EMISIONES DE CO₂ EN LA INDUSTRIA DEL
CEMENTO

CAPTURE, REDUCTION AND USE OF CO₂
EMISSIONS IN THE CEMENT INDUSTRY

Autor:

Miguel Ángel Muñoz Villuendas

Director:

Luis Miguel Romeo Giménez

Ingeniería Mecánica

EINA

CURSO 2022/2023

CAPTURA, REDUCCIÓN Y UTILIZACIÓN DE EMISIONES DE CO₂ EN LA INDUSTRIA DEL CEMENTO

RESUMEN

El objetivo principal del presente trabajo es el estudio de la funcionalidad de un sistema de captura de gas CO₂ basado en el calcium-looping o ciclo de calcio (CaL). Este mismo estando acoplado a una cementera, de manera que ambos formen una simbiosis industrial con la meta de reducir el CO₂ vertido a la atmósfera y así aminorar los efectos adversos del calentamiento global.

Se comienza el trabajo con un capítulo introductorio al móvil del desarrollo de esta tecnología: El inminente riesgo ambiental que supone el calentamiento global.

Posteriormente se pasa al tronco de este TFG: las simulaciones. La primera simulación corresponde a una cementera, ya que es el sector donde se centra el presente proyecto. La segunda trata el sistema de captura basado en el bucle de calcio, compuesto por dos tanques en los que se desarrollan continuamente las reacciones de calcinación y carbonatación.

Y, por último, se cohesionan ambas simulaciones para dar el fruto de este trabajo. Analizando posteriormente los resultados, debatiendo su viabilidad y buscando nichos de aplicación del CO₂ capturado.

0. ÍNDICE:

1. INTRODUCCIÓN:	pág. 1
1.1. OBJETIVOS:	pág. 2
1.2. CONCIENCIACIÓN SOBRE EL PROBLEMA AMBIENTAL	pág. 3
2. CEMENTERA:	pág. 5
2.1. ESQUEMA	pág. 6
2.2. HIPÓTESIS Y DATOS	pág. 7
2.3. CÁLCULOS	pág. 9
2.4. RESULTADOS	pág. 20
3. SISTEMA DE CAPTURA:	pág. 22
3.1. ESQUEMA	pág. 23
3.2. HIPÓTESIS Y DATOS	pág. 25
3.3. CÁLCULOS	pág. 26
3.4. RESULTADOS	pág. 31
4. SISTEMA COMPLETO (CEMENTERA CON CAPTURA DE CO₂):	pág. 34
4.1. ESQUEMAS	pág. 34
4.2. CÁLCULOS	pág. 37
4.3. RESULTADOS	pág. 39
4.4. ANÁLISIS DE SENSIBILIDAD	pág. 40
4.5. REUTILIZACIÓN DEL CO₂ CAPTURADO	pág. 43
5. CONCLUSIÓN:	pág. 44
6. BIBLIOGRAFÍA:	pág. 45
7. ANEXO 1: SIMULACIÓN DE LA CEMENTERA	pág. 50
8. ANEXO 2: SIMULACIÓN DEL SISTEMA DE CAPTURA DE CO₂ POR CaL	pág. 62
9. ANEXO 3: SIMULACIÓN DEL SISTEMA COMPLETO	pág. 71



1. INTRODUCCIÓN

El calentamiento global supone el aumento de la temperatura media de la Tierra causado por la acumulación de gases de efecto invernadero (CO₂ principalmente) en la atmósfera. Esto provoca un cambio en el clima, con un aumento de sequías, inundaciones, olas de calor, huracanes y otros eventos extremos. Viéndose afectados los ecosistemas, la biodiversidad y la salud humana. Para combatir este fenómeno es necesario reducir las emisiones y aumentar la eficiencia energética, por lo que es pertinente desarrollar nuevas tecnologías y políticas. Por este motivo, en el presente trabajo se trata una técnica enfocada en reducir el CO₂ que libera a la atmósfera la industria cementera.

Lejos de ser una elección arbitraria, este sector ha sido escogido debido a que el cemento es uno de los productos artificiales más utilizado en el mundo (en 2021 se generaron 4400 millones de toneladas métricas (Servicio Geológico de Estados Unidos [USGS], 2022)). Pero al fabricarlo también se produce dióxido de carbono, lo que provoca que esta industria sea la responsable actualmente de alrededor del 8% de las emisiones globales de CO₂ (Chatham House, 2018).

Los problemas con el cemento comienzan con la química: $CaCO_3 + calor \rightarrow CaO + CO_2$; Se cocina carbonato de calcio usando combustible fósil y se obtiene gran cantidad de dióxido de carbono junto con el deseado óxido de calcio, principal componente del clínker con el que se hace el cemento Portland, que es el más común (Cemex, 2020).

Por cada tonelada de cemento que se produce, la calcinación de la piedra caliza libera alrededor de 0,47 toneladas de CO₂ a la atmósfera. Dado que la huella de carbono promedio del cemento es de alrededor de 0,913 tCO₂e/tonelada, más del 50% de la huella de carbono de este material se debe tan solo a la reacción química (Ennomotive, s.f.). Pero el problema de emisiones de este sector no se limita sólo a esa fuente, sino que también encontramos un importante foco de gas CO₂ en la quema del combustible, necesario para aportar el flujo calórico que desencadena la mencionada reacción. A parte de dicho gas, esta industria entraña otros agentes contaminantes (que no trataremos en este escrito) como la liberación de partículas sólidas (debido al procesado de materiales en forma pulverulenta) y la degradación del entorno natural (mediante la explotación de canteras, por ejemplo). “Si la industria del cemento fuera un país, sería el tercer emisor más grande del mundo” (Sader, 2019).

Cambiar a energías limpias y renovables requiere más cemento y hormigón, y no menos (p. ej. crear centrales hidroeléctricas requiere cientos de millones de metros cúbicos de hormigón). Por lo que la solución sería disminuir el CO₂ en su origen, en la propia fabricación de este material constructivo. Debido a este motivo, en el presente TFG se propone una simbiosis formada por la cementera y un sistema de captura de CO₂ basado en el ciclo de calcio (CaL) con la finalidad de reducir dichas emisiones.

1.1. OBJETIVOS:

El objetivo principal de este trabajo es el estudio de la viabilidad, mediante simulaciones y cálculos (desarrollados en el programa EES), de un sistema de captura de gas CO₂ basado en el calcium-looping o ciclo de calcio (CaL). Este mismo estando acoplado a una cementera, de manera que ambos formen una simbiosis industrial con la meta de reducir los gases de efecto invernadero vertidos a la atmósfera y así disminuir los efectos adversos del calentamiento global.

Otros objetivos secundarios son la sensibilización del lector acerca del problema ambiental actual y la búsqueda de nichos industriales donde reintegrar el CO₂ capturado.



1.2. CONCIENCIACIÓN SOBRE EL PROBLEMA AMBIENTAL

El cambio climático se ha convertido durante las últimas décadas en la mayor amenaza a nivel global, lo cual ha derivado en que dicho término alcance un gran impacto mediático, aunque en muchas ocasiones se emplea junto con “calentamiento global” y “efecto invernadero” indistintamente, con poca claridad o con poca precisión. Por eso es conveniente profundizar en cada uno de ellos, con un enfoque temporal más amplio al que acostumbramos a usar, que llega a la escala de los millones de años.

El término efecto invernadero se refiere a un mecanismo por el cual la atmósfera de la Tierra se calienta, este ha existido desde que la Tierra tiene atmósfera (hace unos 4000 millones de años) y es de suma importancia para lograr que nuestro planeta sea un lugar habitable. La segunda expresión, calentamiento global, alude a la tendencia hacia el incremento que la temperatura global media del planeta ha mostrado durante los últimos 150 años, anomalía que se atribuye al efecto de la contaminación humana (en particular a la quema de combustibles fósiles y la deforestación). Este fenómeno tiene consecuencias que nos preocupan seriamente ya que pone en peligro nuestra propia salud. Para tener información sobre qué se pueden esperar en un futuro es de gran utilidad estudiar los cambios climáticos que han ocurrido precedentemente en la historia de nuestro planeta. Esto se ha hecho en varias ocasiones (Petit et al., 1999), obteniendo resultados que revelan la variación temporal de los gases que componen la atmósfera y su estrecha relación con las etapas frías (glaciares) y cálidas (interglaciares) entre las que la Tierra ha oscilado periódicamente (íntimamente ligados los periodos de mayor temperatura con los picos en la concentración atmosférica de CO₂ y otros gases de efecto invernadero), denominando su transición “cambio climático”. Por lo que se puede suponer que el patrón de glaciaciones continuará, pero si el cambio en la constitución de la atmósfera es muy intenso, se forzaría al planeta hacia un nuevo estado de equilibrio, con inconcebibles consecuencias (Caballero et al., 2006).

En la historia de la Tierra se tiene registro de momentos que pudieran ser un símil de la situación actual, con cambios repentinos en los que el planeta ha pasado de un estado de equilibrio a otro, por ejemplo hace unos 250 millones de años, hacia finales del Paleozoico, donde se produjo un incremento brusco del CO₂ atmosférico de niveles similares a los modernos (Bergman, 2004). Esta transición de la concentración de CO₂ y, en consecuencia, tipo de clima (el mencionado gas tiene gran facilidad para retener la radiación infrarroja, aumentando su temperatura (Instituto Nacional de Estándares y Tecnología de Estados Unidos [NIST], 2021)), coincide con el evento de extinción masiva más grande constatado. Concluyendo que un momento de cambio ambiental brusco es sinónimo de aniquilación, y, aunque después del cambio nuevas especies evolucionan paulatinamente bajo las nuevas condiciones de equilibrio, los organismos dominantes son erradicados (y en este caso actual podrían ser los humanos).

Una vez explicados los anteriores conceptos a modo de énfasis y resumen del problema ambiental al que se enfrenta la humanidad, se determina que es necesario tomar cartas en el asunto y reducir en la medida de lo posible el impacto del Calentamiento Global atacando el problema de raíz: la elevada tasa de CO₂ en la atmósfera.



Con este pretexto se han congregado en numerosas ocasiones naciones de todo el mundo para desarrollar acuerdos sobre el Cambio Climático, donde se estudia la situación y se toman medidas para paliar las consecuencias de dicho fenómeno, proponiéndose como objetivo limitar las emisiones de CO₂. Los acuerdos internacionales de mayor relevancia histórica son el Protocolo de Kioto (1997) y el Acuerdo de París (2015) (Jori, 2009). Pero no solo es imperiosa la puesta en práctica de medidas diplomáticas (esenciales para que el cambio a un modelo de producción menos contaminante se dé a gran escala), sino también las técnicas y tecnológicas. En cuyo marco se desarrolla este trabajo:

Captura, Reducción y Utilización de emisiones de CO₂ en la Industria Cementera

2. CEMENTERA

El objetivo de este capítulo es estudiar el funcionamiento de una cementera genérica, desarrollando ecuaciones que definan su comportamiento ante una carga productiva de clínker predefinida más adelante. Estas funciones servirán para resolver numéricamente las incógnitas, que representarán los parámetros principales del caso de estudio: el flujo de combustible consumido, que en este caso será gas natural (GN) (Mejores Técnicas Disponibles, 2004), y la cantidad de CO₂ por unidad de tiempo (junto con otros gases de menor importancia a efectos de calentamiento global) que es vertido a la atmósfera.

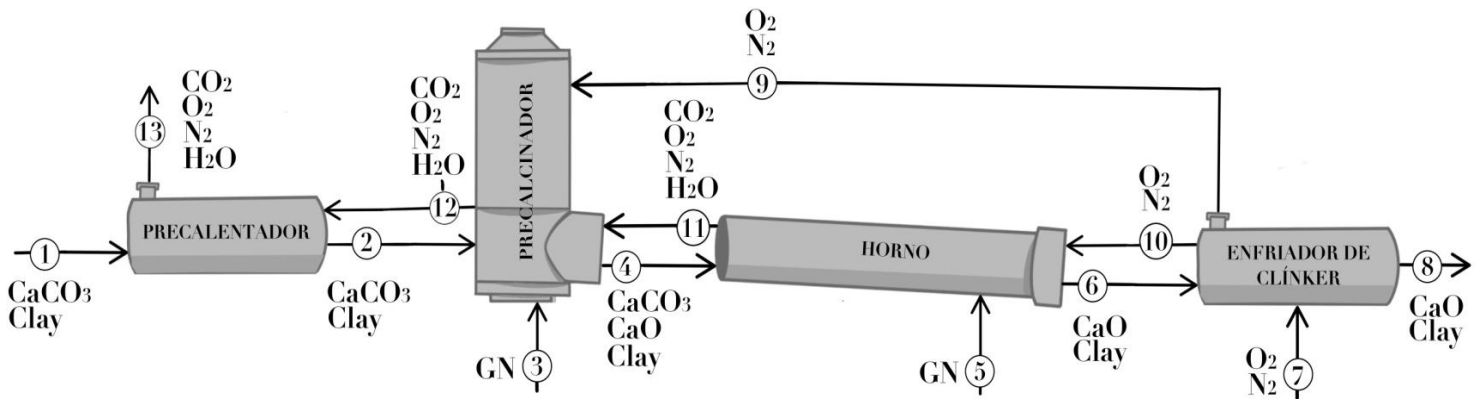
La simulación de dicha fábrica ha sido ejecutada enteramente en EES, programa de gran utilidad para la rápida resolución iterativa de sus múltiples ecuaciones, tomando como referencia la cementera más grande de España, El Alto – Morata de Tajuña. La cual cuenta con una producción anual de clínker gris de 2250000 toneladas ($m_{\text{clínker}}$) (Oficemen, 2017), valor tomado como input de la simulación, que ha sido posteriormente transformado a unidades de [kg/s] para hacerlo procesable. Así se podrá comprobar el impacto de la aplicación de este método de reducción de emisiones de gas CO₂ de la manera más evidente posible, y fácilmente extrapolable a nivel nacional e internacional.

Para ello, en primer lugar se debe estudiar la composición del clínker (producto previo al cemento Portland):

Este material constructivo se compone principalmente de óxido de calcio (CaO), producto resultado de la calcinación de piedra caliza, y arcilla (material de composición variable, pudiendo contener silicatos, alúmina y óxido de hierro) (del Strother, 2019). En el caso de estudio se ha hipotizado una proporción final en el clínker fabricado de 70% CaO ($x_{\text{CaO}}=0,7$) y el resto (30%) arcilla ($x_{\text{clay}}=0,3$) (Cadix&James, 2022).

2.1. ESQUEMA

A continuación se tratará el proceso de fabricación del clinker, que consiste básicamente en la transformación del CaCO₃ con el que se alimenta la cementera en CaO, a través de los distintos estadios por los que pasa el material, que se muestran en el Esquema 2.1.:



Esquema 2.1. Cementera compuesta por 4 compartimentos principales y 13 conexiones

TEMPERATURAS	
① 25°C	⑨ 890°C
② 875°C	⑩ 890°C
③ 25°C	⑪ 1100°C
④ 900°C	⑫ 900°C
⑤ 25°C	⑬ ?
⑥ 1450°C	
⑦ 25°C	
⑧ ?	

Tabla 2.1. Temperaturas de los flujos que trascurren los 13 conductos de la cementera

Los 4 compartimentos de los que se compone la cementera son los siguientes:

1. Pre calentador: Esta sección de la cementera consiste en un intercambiador de calor cuya función es la de enfriar los gases de salida de 900° (T12) hasta unos 300°C (T13), y a su vez calentar (como su nombre indica) los componentes sólidos precedentes al clinker (CaCO₃ y arcilla) desde temperatura ambiente (T1) a aproximadamente 875°C (T2).

2. Precalcinador: Una vez han sido precalentados estos componentes (con la meta de reducir el consumo de combustible para elevar su temperatura posteriormente) se introducen en la primera parte del horno, donde se desarrolla la mayor parte de la reacción de calcinación ($x_{\text{precal}}=70\%$) (Oficemen, 2017), posible mediante el mantenimiento de una temperatura de alrededor de 900°C (Zapata, 2009) gracias a la combustión de gas natural ($m_{\text{GN},3}$), para lo que es necesario introducir el comburente por 9 ($m_{9\text{O}_2}$). Esto produce, entre otros gases, CO₂ ($m_{12\text{CO}_2}$).



3. Horno: Es la parte posterior al precalcinador, este suele ser de tipo horno rotativo (Mejores Técnicas Disponibles, 2004), aquí se consume el último 30% del CaCO₃ para formar el CaO que se busca y a su vez se genera el subproducto que deseamos interceptar, el CO₂, elemento que al ser ligero fuga hacia la parte más elevada, es decir, hacia el precalcinador. Aquí es necesario introducir O₂ también para producir la combustión y así mantener la temperatura por encima de los 1000°C (1450°C concretamente) y que la reacción se pueda desarrollar.

4. Enfriador de clinker: Este dispositivo es similar al primero comentado, teniendo la función de calentar el aire atmosférico introducido por 7 y compuesto principalmente por oxígeno y nitrógeno ($m_{7_{O_2}}$ y $m_{7_{N_2}}$), que se divide en dos conductos dirigidos a cada una de las dos partes del horno (9 y 10), al mismo tiempo que enfría el clinker fabricado para hacerlo procesable ($m_{8_{CaO}}$ y $m_{8_{Clay}}$, basados en la producción real de la cementera de Morata de Tajuña).

2.2. HIPÓTESIS Y DATOS

Una vez expuesto el anterior esquema se pasa a comentar las ecuaciones que simulan la operatividad de las entrañas de la cementera, pero no sin antes enumerar los datos e hipótesis asumidos para hacer posible su solución:

- Producción de clinker gris: 2,25 Mt/año; para la estimación del flujo de salida en unidades fácilmente procesables (kg/s) se ha dividido por un factor 0,9, ya que no está siempre funcionando (así que tiene que fabricar más kg al segundo para compensar los periodos de inactividad).
- Composición del clinker resultante: 70% de CaO y 30% de arcilla (Clay).
- Conocemos las masas molares de todos los elementos que entran en juego.
- Las entalpías de formación se suponen sabidas para estimar el calor requerido en la reacción endotérmica de calcinación.
- Son conocidas todas las temperaturas, a excepción de T8 y T13, que corresponden a las salidas de los productos sólidos y gaseosos de la cementera respectivamente.
- Se supone presión atmosférica, por lo que la relación molar N₂:O₂ es de 3,76 (la composición de la atmósfera se fija en un 79% N₂ y 21% O₂ a efectos de cálculo).
- La arcilla cuenta con un calor específico ($C_{p_{Clay}}$) prácticamente invariable con la temperatura (comprobado en EES), por lo que este ha sido calculado fijándolo a temperatura ambiente (Tr, temperatura referencia); a su vez se supone que esta no reacciona, sólo varía su temperatura y no su composición molecular a lo largo de la clinkerización.



- El calor específico del CaCO₃ ($C_{p_{CaCO_3}}$) ha sido deducido usando la fórmula empírica (Jacobs et al., 1981):

$$C_{p_{CaCO_3}} = \frac{a + b * T + c * T^{-2}}{M_{CaCO_3}} * 10^{-3} \left[\frac{kJ}{kg * K} \right]$$

; Con T la temperatura en Kelvin, M_{CaCO_3} la masa molar de la molécula en kg/mol y los índices $a = 82,34 \left[\frac{kJ * mol}{kg * K} \right]$; $b = 4,975 * 10^{-2} \left[\frac{kJ * mol}{kg * K^2} \right]$; $c = -12,87 * 10^5 \left[\frac{kJ * mol * K}{kg} \right]$.

- El calor específico del CaO ($C_{p_{CaO}}$) ha sido calculado usando la siguiente fórmula (Chase, 1998):

$$C_{p_{CaO}} = \frac{A + B * T + C * T^2 + D * T^3 + E * T^{-2}}{M_{CaO}} * 10^{-3} \left[\frac{kJ}{kg * K} \right]$$

; Con T la temperatura en mK [$K * 10^{-3}$], M_{CaO} la masa molar de la molécula en kg/mol, $A = 49,95 \left[\frac{kJ * mol}{kg * K} \right]$; $B = 4,89 \left[\frac{kJ * mol}{kg * K^2} \right]$; $C = -0,35 \left[\frac{kJ * mol}{kg * K^3} \right]$; $D = 0,046 \left[\frac{kJ * mol}{kg * K^4} \right]$; $E = -0,83 \left[\frac{kJ * mol * K}{kg} \right]$.

- El resto de calores específicos (C_p) son calculados en EES y se suponen conocidos.
- Todos los gases se comportarán como gases ideales, incluido el agua (H₂O).
- Se introduce un exceso de oxígeno del 10% superior al estequiométrico ($\delta = 1,1$) para asegurar la ignición total del combustible (Melo, 2014).
- Se fija de manera constructiva que el 70% de la reacción de calcinación se completa en el precalcinador ($x_{precal} = 0,7$) y el 30% sobrante en el horno ($x_{horno} = 0,3$).
- El combustible empleado es gas natural (GN), que se compone por completo de metano (CH₄).

Para alcanzar el correcto funcionamiento de la simulación, es decir, para conseguir que el número de ecuaciones y de incógnitas coincidan, compilándose el programa, se tuvo que definir el problema parte por parte, dividiendo toda la cementera en los diversos compartimentos que la componen. Para ello fue necesario programar cada sección por separado, escribiendo su balance de energía correspondiente, y tomando flujos másicos individuales para cada componente químico, relacionando los de entrada con los de salida mediante el intrincado balance de masas, y asumiendo valores para los flujos desconocidos hasta que finalmente se relacionarán unos con otros en el sistema de ecuaciones global y todo quedará definido por los datos mencionados anteriormente.

2.3. CÁLCULOS

Tras haber nombrado las bases sobre las que se asentarán los cálculos se pasa a exponer las pertinentes ecuaciones:

1. PRECALENTADOR:

BALANCE DE MASA:

En esta primera etapa el balance de masas es de lo más sencillo, ya que no se desarrolla ninguna reacción, así que se limita a fijar que todos los flujos de las sustancias que entran son iguales a los de salida, es decir, se respeta la ley de conservación de la masa (Lavoisier, 1785). Evidentemente esto no se puede computar de manera que se igualen los flujos completos (con la forma $m_1=m_2$), ya que se debe hacer un desglose de ecuaciones, obteniendo una para cada sustancia de las siguientes:

$$(m1) \equiv (m2) \begin{cases} \text{CaCO}_3 \\ \text{Arcilla} \end{cases}$$

$$(m12) \equiv (m13) \begin{cases} \text{H}_2\text{O} \\ \text{CO}_2 \\ \text{O}_2 \\ \text{N}_2 \end{cases}$$

$$(m1) + (m12) \equiv (m2) + (m13)^*$$

**definiendo "m" como el flujo másico en kg/s que recorre el conducto n-ésimo (1, 2, 12 y 13 en este caso).*

BALANCE DE ENERGIA:

$$(e1) \equiv (e2) \begin{cases} \text{CaCO}_3 \\ \text{Arcilla} \end{cases}$$

$$(e12) \equiv (e13) \begin{cases} \text{H}_2\text{O} \\ \text{CO}_2 \\ \text{O}_2 \\ \text{N}_2 \end{cases}$$

$$(e1) + (e12) \equiv (e2) + (e13)^*$$

**definiendo "e" como el flujo calórico en kW asociado a la masa que recorre el conducto n-ésimo (1, 2, 12 y 13 en este caso).*



Obteniendo el siguiente balance de energía en su forma explícita:

$$(m1_{CaCO_3} * Cp_{CaCO_3, 1}^{(1)} + m1_{Clay} * Cp_{Clay, 1}^{(2)}) * (T1 - Tr) + (m12_{N_2} * Cp_{N_2, 12}^{(3)} + m12_{CO_2} * Cp_{CO_2, 12}^{(4)} + m12_{H_2O} * Cp_{H_2O, 12}^{(5)} + m12_{O_2} * Cp_{O_2, 12}^{(6)}) * (T12 - Tr) = (m2_{CaCO_3} * Cp_{CaCO_3, 2}^{(7)} + m2_{Clay} * Cp_{Clay, 2}^{(8)}) * (T2 - Tr) + (m13_{N_2} * Cp_{N_2, 13}^{(9)} + m13_{CO_2} * Cp_{CO_2, 13}^{(10)} + m13_{H_2O} * Cp_{H_2O, 13}^{(11)} + m13_{O_2} * Cp_{O_2, 13}^{(12)}) * (T13 - Tr) *$$

**especificando los términos enumerados:*

- (1) flujo calórico asociado a la caliza (CaCO₃) que entra (e1)*
- (2) flujo calórico asociado a la arcilla (Clay, en inglés) que entra (e1)*
- (3) flujo calórico asociado al gas nitrógeno (N₂) que entra (e12)*
- (4) flujo calórico asociado al gas dióxido de carbono (CO₂) que entra (e12)*
- (5) flujo calórico asociado al vapor de agua (H₂O) que entra (e12)*
- (6) flujo calórico asociado al gas oxígeno (O₂) que entra (e12)*
- (7) flujo calórico asociado a la caliza (CaCO₃) que sale (e2)*
- (8) flujo calórico asociado a la arcilla (Clay) que sale (e2)*
- (9) flujo calórico asociado al gas nitrógeno (N₂) que sale (e13)*
- (10) flujo calórico asociado al gas dióxido de carbono (CO₂) que sale (e13)*
- (11) flujo calórico asociado al vapor de agua (H₂O) que sale (e13)*
- (12) flujo calórico asociado al gas oxígeno (O₂) que sale (e13)*

En este dispositivo lo que se pretende es calentar el flujo de CaCO₃ (m_{1CaCO3}) y arcilla (m_{1Clay}) con el que se alimenta la fábrica (caudales de entrada), a la vez que se enfría el gas que entra por 12 compuesto de N₂, O₂, CO₂ y H₂O, así logrando T₁₂>T₁₃ y T₁<T₂.

Todos los términos considerados en el balance de energía, que está basado en la ley de conservación de energía (Carnot, 1824), son los calores asociados a los caudales del balance de masa al no haber reacción alguna.

A efectos de cálculo, la simulación de esta primera parte consistía en un sistema de 52 ecuaciones y 52 incógnitas, cuyos datos que se habrían asumido conocidos serían las temperaturas (a excepción de la T₁₃, que es la incógnita de estudio), las masas molares y calores específicos de todas las sustancias, y los flujos másicos, tanto de entrada como de salida, que posteriormente se interrelacionarían con el resto de compartimentos. Para profundizar en las ecuaciones usadas se recomienda acceder al *Anexo 1*, en cuya cabecera se expone una breve leyenda de nomenclatura con el fin de facilitar su comprensión.



2. PRECALCINADOR

BALANCE DE MASA:

En este caso el balance tiene mayor complejidad, ya que existen dos reacciones químicas: la combustión y la calcinación, por lo que hay que tratar los flujos que entran en juego en su forma molar, realizando posteriormente la conversión a flujo másico para facilitar su análisis.

Los elementos que ocupan este compartimento de la cementera son los siguientes:

El nitrógeno (que entra desde dos conductos: $m_{12_{N_2}} = m_{11_{N_2}} + m_{9_{N_2}}$) y la arcilla ($m_{12_{Clay}} = m_{11_{Clay}}$) resultan inalterados, no les afecta ninguna reacción química, por lo que entra la misma cantidad neta de estos elementos que la que sale.

En esta parte de la cementera se genera CO₂ en dos focos: la combustión de gas natural ($m_{GN,3}$) y la calcinación del CaCO₃, además se debe tener en cuenta el dióxido de carbono arrastrado por los gases provenientes del horno, que entran por el conducto 11 ($m_{12_{CO_2}} = m_{12_{CO_2,comb}} + m_{12_{CO_2,calc}} + m_{11_{CO_2,comb}}$). En el primer foco se genera un flujo molar de CO₂ equivalente al que se consume de gas natural ($L_{12_{CO_2,comb}} = L_{GN,3}$), al igual que en la segunda fuente mencionada, donde se producen de nuevo los mismos moles de CO₂ que los correspondientes al CaCO₃ total que alimenta la fábrica ($L_{12_{CO_2,calc}} = L_{CaCO_3}$), ya que aquí se considera que reacciona todo el CaCO₃ a lo largo de su paso por el horno rotativo (así que sería redundante añadir adicionalmente el CO₂ de la parte de la calcinación que tiene lugar en la etapa posterior); sumado esto al caudal del mencionado gas que resulta de la combustión del carburante inyectado a través del conducto 5 (situado más adelante), ya que esta sección recoge la parte del gas que se produce posteriormente en el horno.

Aquí también se encuentra vapor de agua (H₂O), que resulta del uso de gas natural (GN) ($m_{12_{H_2O}} = m_{12_{H_2O,comb}} + m_{11_{H_2O}}$), en una proporción molar definida por su estequiometría ($L_{12_{H_2O,comb}} = 2 * L_{GN,3}$, es decir 2:1), y el vapor que fuga del siguiente compartimento ($m_{11_{H_2O}}$)

Para que se produzca la combustión deseada de forma completa (es decir, que no haya inquemados, que representan un peligro para la salud), se introduce en la etapa un exceso de O₂ respecto al estequiométrico (que es de 2 moles por cada mol introducido de GN: $L_{12'_{O_2,estq}} = 2 * L_{GN,3}$), teniendo en cuenta que este oxígeno proviene de dos entradas diferenciadas ($m_{12'_{O_2}} = m_{9_{O_2}} + m_{11_{O_2}}$). Este exceso se fija en un $\delta = "10\%$ superior al estrictamente necesario" ($m_{12'_{O_2}} = \delta * m_{12'_{O_2,estq}}$, con $\delta = 1,1$), así que el flujo de salida de O₂ será ese sobrante que no ha reaccionado ($m_{12_{O_2}} = m_{12_{O_2,exc}}$; con $m_{12_{O_2,exc}} = (\delta - 1) * m_{12'_{O_2,estq}}$)

En este segundo compartimento se desarrolla el 70% de la calcinación, por lo que se considera que este porcentaje del caudal de entrada de CaCO₃ (m_{CaCO_3}) es el que se transforma, mediante una reacción estequiométrica de relación molar 1:1, en el flujo de salida de CaO (m_{CaO}):

$L_{CaO} = L_{CaCO_3} * x_{precal}$ (con $x_{precal} = 0,7$; este es el porcentaje de la calcinación que tiene lugar en el precalcinador)



Quedando a la salida el CaCO₃ correspondiente a la parte de este que aún no ha reaccionado (30%):

$$L4_{CaCO_3} = L2_{CaCO_3} * x_{horno}; \text{ con } x_{horno} = (1 - x_{precal})$$

La cantidad de gas natural que es necesario introducir ($m_{GN,3}$) viene dictaminada por el balance de energía, donde se calcula el calor liberado en su combustión ($Q_{GN,3}$)

Por lo que, esquemáticamente, se obtendría lo siguiente:

$$(m2_{Clay}) \equiv (m4_{Clay})$$

$$(m11_{N_2}) + (m9_{N_2}) \equiv (m12_{N_2})$$

$$(m12_{CO_2,calc}) + (m12_{CO_2,comb}) + (m11_{CO_2,comb}) \equiv (m12_{CO_2})$$

$$(m12_{H_2O,comb}) + (m11_{H_2O}) \equiv (m12_{H_2O})$$

$$\begin{cases} (m11_{O_2}) + (m9_{O_2}) \equiv (m12'_{O_2}) \text{ entra} \\ (\delta - 1) * (m12'_{O_2}) \equiv (m12_{O_2}) \text{ sale} \end{cases}$$

$$; \text{ con } \delta = 1,1$$

$$(L2_{CaCO_3}) \equiv (L6_{CaO})$$

$$(m2) + (m3) + (m9) + (m11) \equiv (m4) + (m12)^*$$

**definiendo "m" como el flujo másico en kg/s que recorre el conducto n-ésimo (2, 3, 4, 9, 11, 12 en este caso).*

BALANCE DE ENERGÍA:

$$(e2) + (e3) + (e9) + (e11) \equiv (e4) + (e12)^*$$

**definiendo "e" como el flujo calórico en kW asociado a la masa que recorre el conducto n-ésimo (2, 3, 4, 9, 11, 12 en este caso).*

$$\text{entradas} = \text{salidas}$$



Obteniendo:

$$\begin{array}{l}
 \text{* entradas} \left\{ \begin{array}{l}
 (2.1) m_{2CaCO_3} * Cp_{CaCO_3, 2} * (T_2 - Tr) \\
 (2.2) m_{2Clay} * Cp_{Clay, 2} * (T_2 - Tr) \\
 (2.3) m_{GN, 3} * Cp_{CH_4} * (T_3 - Tr) \\
 (2.4) m_{9N_2} * Cp_{N_2, 9} * (T_9 - Tr) \\
 (2.5) m_{9O_2} * Cp_{O_2, 9} * (T_9 - Tr) \\
 (2.6) m_{11N_2} * Cp_{N_2, 11} * (T_{11} - Tr) \\
 (2.7) m_{11CO_2} * Cp_{CO_2, 11} * (T_{11} - Tr) \\
 (2.8) m_{11H_2O} * Cp_{H_2O, 11} * (T_{11} - Tr) \\
 (2.9) m_{11O_2} * Cp_{O_2, 11} * (T_{11} - Tr) \\
 (2.10) Q_{GN, 3}
 \end{array} \right. \\
 \\
 \text{* salidas} \left\{ \begin{array}{l}
 (2.11) m_{4CaO} * Cp_{CaO, 4} * (T_4 - Tr) \\
 (2.12) m_{4CaCO_3} * Cp_{CaCO_3, 4} * (T_4 - Tr) \\
 (2.13) m_{4Clay} * Cp_{Clay, 4} * (T_4 - Tr) \\
 (2.14) m_{12N_2} * Cp_{N_2, 12} * (T_{12} - Tr) \\
 (2.15) m_{12CO_2} * Cp_{CO_2, 12} * (T_{12} - Tr) \\
 (2.16) m_{12H_2O} * Cp_{H_2O, 12} * (T_{12} - Tr) \\
 (2.17) m_{12O_2} * Cp_{O_2, 12} * (T_{12} - Tr) \\
 (2.18) Q_{precal}
 \end{array} \right.
 \end{array}$$

*especificando los términos enumerados:

(2.1) flujo calórico asociado a la caliza (CaCO₃) que entra por el conducto 2

(2.2) flujo calórico asociado a la arcilla (Clay, en inglés) que entra por el conducto 2

(2.3) flujo calórico asociado al gas natural (GN) que entra por el conducto 3

(2.4) flujo calórico asociado al gas nitrógeno (N₂) que entra por el conducto 9

(2.5) flujo calórico asociado al gas oxígeno (O₂) que entra por el conducto 9

(2.6) flujo calórico asociado al gas nitrógeno (N₂) que entra por el conducto 11

(2.7) flujo calórico asociado al gas dióxido de carbono (CO₂) que entra por el conducto 11

(2.8) flujo calórico asociado al vapor de agua (H₂O) que entra por el conducto 11

(2.9) flujo calórico asociado al gas oxígeno (O₂) que entra por el conducto 11

(2.10) flujo calórico generado en la combustión del gas natural introducido en el conducto 3

(2.11) flujo calórico asociado a la caliza (CaO) que sale por 4

(2.12) flujo calórico asociado a la caliza (CaCO₃) que sale por 4

(2.13) flujo calórico asociado a la arcilla (Clay, en inglés) que sale por 4

(2.14) flujo calórico asociado al gas nitrógeno (N₂) que sale por 12



(2.15) flujo calórico asociado al gas dióxido de carbono (CO₂) que sale por 12

(2.16) flujo calórico asociado al vapor de agua (H₂O) que sale por 12

(2.17) flujo calórico asociado al gas oxígeno (O₂) que sale por 12

(2.18) flujo calórico invertido en la calcinación del CaCO₃ y en mantener la elevada temperatura del precalcinador

En el balance de energía entran en juego los siguientes flujos calóricos:

Q_{precal}: calor requerido para que se desenvuelva la reacción endotérmica de calcinación, definido por las entalpías de formación de los productos (CO₂ y CaO) y el reactivo (CaCO₃), en función de la cantidad de moles que reaccionan al segundo (L_{CaO}) de forma que se obtiene: $Q_{\text{horno}} = (L_{6\text{CaO}} - L_{4\text{CaO}}) * ((ent_{\text{CaO}} + ent_{\text{CO}_2}) - ent_{\text{CaCO}_3})$, este valor es dato.

Q_{GN,3}: calor real aportado por la combustión del gas natural, que depende del flujo másico introducido de dicho elemento (m_{GN,3}) y su poder calorífico (PCI_{GN}), resultando: $Q_{\text{GN},3} = m_{\text{GN},3} * PCI_{\text{GN}}$, dicho valor representa una incógnita.

Los demás términos representan el calor asociado a los flujos que aparecen en el balance de masas.

En esta segunda parte existirían un total de 74 ecuaciones y 74 incógnitas, cuyos datos que se habrían asumido conocidos serían todas las temperaturas, las masas molares y calores específicos de todas las sustancias, y los flujos másicos, tanto de entrada como de salida, que posteriormente se interrelacionarían con el resto de compartimentos. La incógnita principal sería el flujo de gas natural consumido (m_{GN,3})



3. HORNO

BALANCE DE MASA:

Aquí también se desarrollan las dos reacciones químicas nombradas en el precalcinador, por lo que hay que tratar de nuevo los flujos de forma molar, posteriormente transcribiéndolos a su forma másica para facilitar el análisis de las sustancias implicadas.

El nitrógeno y la arcilla resultan inalterados, no entra en juego en ninguna reacción química, por lo que entra la misma cantidad de estos elementos que la que sale, existe conservación de la masa.

En cambio en esta sección de la fábrica se genera CO₂ de dos fuentes: la combustión de GN (gas natural) y la calcinación de CaCO₃ ($m11_{CO_2} = m11_{CO_2_{comb}} + m11_{CO_2_{calc}}$). En el primer caso se genera un flujo molar equivalente al que se consume de gas natural ($L11_{CO_2_{comb}} = L_{GN,5}$). Análogamente en el segundo caso se producen los mismos moles de CO₂ que del CaCO₃ entrante, que era lo que quedaba por reaccionar para obtener todo el CaO final ($L11_{CO_2_{calc}} = L4_{CaCO_3}$)

Otro flujo de salida es el H₂O, que resulta del uso de GN ($m11_{H_2O} = m11_{H_2O_{comb}}$) con una relación estequiométrica de 2 moles por cada uno del combustible inyectado ($L11_{H_2O_{comb}} = 2 * L_{GN,5}$)

En este caso introducimos un exceso de O₂ respecto a la cantidad estequiométrica (que es de 2 moles por cada mol de GN: $L10_{O_2_{estq}} = 2 * L_{GN,5}$) para asegurar la combustión del GN ($m10_{O_2} = \delta * m10_{O_2_{estq}}$, con $\delta = 1,1$), el flujo de salida de O₂ es ese exceso del 10% que no ha reaccionado ($m11_{O_2_{exc}} = (\delta - 1) * m10_{O_2_{estq}}$)

El flujo de CaO que sale por el conducto 6 es igual a los moles de CaCO₃ que entran por el 2, es decir, la calcinación es completa ($L6_{CaO} = L2_{CaCO_3}$)

La cantidad de gas natural que es necesario introducir ($m_{GN,5}$) es una incógnita que viene determinada por el balance de energía, donde se calcula el calor de su combustión ($Q_{GN,5}$)

En resumidas cuentas, se puede exponer el siguiente balance:

$$(m4) + (m5) + (m10) \equiv (m6) + (m11)^*$$

*definiendo "m" como el flujo másico en kg/s que recorre el conducto n-ésimo (4, 5, 6, 10, 11 en este caso).



BALANCE DE ENERGIA:

$$(e4) + (e5) + (e10) \equiv (e6) + (e11)^*$$

*definiendo "e" como el flujo calórico en kW asociado a la masa que recorre el conducto n-ésimo (4, 5, 6, 10, 11 en este caso).

entradas = salidas

$$\begin{aligned}
 * \text{entradas} & \left\{ \begin{array}{l}
 (3.1) m_{CaO}^4 * Cp_{CaO,4} * (T4 - Tr) \\
 (3.2) m_{CaCO_3}^4 * Cp_{CaCO_3,4} * (T4 - Tr) \\
 (3.3) m_{Clay}^4 * Cp_{Clay,4} * (T4 - Tr) \\
 (3.4) m_{N_2}^{10} * Cp_{N_2,10} * (T10 - Tr) \\
 (3.5) m_{O_2}^{10} * Cp_{O_2,10} * (T10 - Tr) \\
 (3.6) m_{GN,5} * Cp_{CH_4} * (T5 - Tr) \\
 (3.7) Q_{GN,5}
 \end{array} \right. \\
 * \text{salidas} & \left\{ \begin{array}{l}
 (3.8) m_{CaO}^6 * Cp_{CaO,6} * (T6 - Tr) \\
 (3.9) m_{Clay}^6 * Cp_{Clay,6} * (T6 - Tr) \\
 (3.10) m_{N_2}^{11} * Cp_{N_2,11} * (T11 - Tr) \\
 (3.11) m_{CO_2}^{11} * Cp_{CO_2,11} * (T11 - Tr) \\
 (3.12) m_{H_2O}^{11} * Cp_{H_2O,11} * (T11 - Tr) \\
 (3.13) m_{O_2}^{11} * Cp_{O_2,11} * (T11 - Tr) \\
 (3.14) Q_{horno}
 \end{array} \right.
 \end{aligned}$$

*especificando los términos enumerados:

(3.1) flujo calórico asociado al óxido de calcio (CaO) que entra

(3.2) flujo calórico asociado a la caliza (CaCO₃) que entra

(3.3) flujo calórico asociado a la arcilla (Clay, en inglés) que entra

(3.4) flujo calórico asociado al gas nitrógeno (N₂) que entra

(3.5) flujo calórico asociado al gas oxígeno (O₂) que entra

(3.6) flujo calórico asociado al gas natural (GN) que entra

(3.7) flujo calórico generado en la combustión del gas natural

(3.8) flujo calórico asociado al óxido de calcio (CaO) que sale

(3.9) flujo calórico asociado a la arcilla (Clay) que sale

(3.10) flujo calórico asociado al gas nitrógeno (N₂) que sale

(3.11) flujo calórico asociado al gas dióxido de carbono (CO₂) que sale



(3.12) flujo calórico asociado al vapor de agua (H₂O) que sale

(3.13) flujo calórico asociado al gas oxígeno (O₂) que sale

(3.14) flujo calórico invertido en mantener la elevada temperatura del horno y desarrollar la calcinación

En el balance de energía entran en juego los siguientes flujos calóricos:

Q_{horno}: calor requerido para que se desenvuelva la reacción endotérmica de calcinación, definido por las entalpías de formación de los productos (CO₂ y CaO) y el reactivo (CaCO₃), en función de la cantidad de moles que reaccionan al segundo (L_{6CaO}-L_{4CaO}) de forma que se obtiene: $Q_{horno} = (L_{6CaO} - L_{4CaO}) * ((ent_{CaO} + ent_{CO_2}) - ent_{CaCO_3})$, este valor es dato.

Q_{GN,5}: calor real aportado por la combustión del gas natural, que depende del flujo másico introducido de dicho elemento (m_{GN,5}) y su poder calorífico (PCI_{GN}), resultando: $Q_{GN,5} = m_{GN,5} * PCI_{GN}$, dicho valor representa una incógnita.

Los demás términos representan el calor asociado a los flujos explicados en el balance de masas.

Los cálculos de esta tercera parte cuentan con un total de 71 ecuaciones, cuyos datos que se habrían asumido conocidos serían todas las temperaturas, las masas molares y calores específicos de todas las sustancias, y los flujos másicos, tanto de entrada como de salida, que posteriormente se interrelacionarían con el resto de compartimentos. La incógnita principal sería el flujo de gas natural consumido (m_{GN,5})

4. ENFRIADOR

BALANCE DE MASA:

En este caso al no haber reacción química el balance en el dispositivo se limita a la ley de conservación de la masa, al igual que en la primera instancia, estipulando que cada componente que entra tiene el mismo flujo másico a la salida. Con el detalle de que el O₂ y N₂ atmosférico que entran por 7 se dividen entre dos conductos (9 y 10), en función de la cantidad de oxígeno necesaria para la combustión en cada parte del horno (la fracción que se dirige al horno viene definida por la ecuación: $m_{10_{O_2}} = \delta * m_{10_{O_2_{estq}}}$ y la que va al precalcinador por: $m_{12'_{O_2}} = m_{9_{O_2}} + m_{11_{O_2}}$; y $m_{12'_{O_2}} = \delta * m_{12'_{O_2_{estq}}}$).



entradas = salidas

$$(m6) \equiv (m8) \begin{cases} \text{CaO} \\ \text{Arcilla} \end{cases}$$

$$(m7) \equiv (m9) + (m10) \begin{cases} \text{O}_2 \\ \text{N}_2 \end{cases}$$

$$(m6) + (m7) \equiv (m8) + (m9) + (m10)^*$$

*definiendo "m" como el flujo másico en kg/s que recorre el conducto n-ésimo (6, 7, 8, 9 y 10 en este caso).

BALANCE DE ENERGIA:

entradas = salidas

$$(e6) \equiv (e8) \begin{cases} \text{CaO} \\ \text{Arcilla} \end{cases}$$

$$(e7) \equiv (e9) + (e10) \begin{cases} \text{O}_2 \\ \text{N}_2 \end{cases}$$

$$(e6) + (e7) \equiv (e8) + (e9) + (e10)^*$$

*definiendo "e" como el flujo calórico en kW asociado a la masa que recorre el conducto n-ésimo (6, 7, 8, 9 y 10 en este caso).

Obteniendo el siguiente balance de energía en su forma explícita:

$$(m6_{\text{CaO}} * Cp_{\text{CaO}, 6} + 6 * Cp_{\text{Clay}, 6}) * (T6 - Tr) + (m7_{\text{N}_2} * Cp_{\text{N}_2, 7} + m7_{\text{O}_2} * Cp_{\text{O}_2, 7}) * (T7 - Tr) = (m9_{\text{N}_2} * Cp_{\text{N}_2, 9} + m9_{\text{O}_2} * Cp_{\text{O}_2, 9}) * (T9 - Tr) + (m10_{\text{N}_2} * Cp_{\text{N}_2, 10} + m10_{\text{O}_2} * Cp_{\text{O}_2, 10}) * (T10 - Tr) + (m8_{\text{CaCO}_3} * Cp_{\text{CaCO}_3, 8} + 8 * Cp_{\text{Clay}, 8}) * (T8 - Tr)$$

En esta estación de la cementera no se produce ninguna reacción química, por lo que todos los términos considerados en el balance de energías son los calores requeridos para aumentar la temperatura de los flujos mencionados en el balance de masas, siguiendo el mismo patrón de escritura (entradas a la izquierda de la igualdad y salidas a la derecha).

Esta última parte de la simulación contiene 50 ecuaciones, cuyos datos que se habrían asumido conocidos serían todas las temperaturas a excepción de T8, que representaría la incógnita a conocer, las masas molares y calores específicos de todas las sustancias, y los flujos másicos, tanto de entrada como de salida, que posteriormente se interrelacionarían con el resto de compartimentos.

Tras integrar todas las partes que componen la simulación de cementera de manera que se unifique la nomenclatura (conectando los términos con el mismo índice de flujo y sustancia) y se relacione una variable con otra de la que depende se obtiene un complejo sistema de 151 ecuaciones en 26 bloques, que se puede encontrar anexo al final de este trabajo (en el *Anexo 1: Cementera*), con sus correspondientes comentarios y una pequeña leyenda para hacer posible la comprensión de la nomenclatura empleada.

2.4. RESULTADOS

Una vez se compila y resuelve este problema se obtendrían los resultados mostrados en la siguiente tabla:

VARIABLES DE ENTRADA	Valor	Unidades	VARIABLES DE ENTRADA	Valor	Unidades
m_clinker	2,25E+09	[kg/s]	T5	25	[°C]
m8_CaO	55,49	[kg/s]	T6	1450	[°C]
m8_Clay	23,78	[kg/s]	T7	25	[°C]
T1	25	[°C]	T9	890	[°C]
T2	875	[°C]	T10	890	[°C]
T3	25	[°C]	T11	1100	[°C]
T4	900	[°C]	T12	900	[°C]

VARIABLES	Valor	Unidades	VARIABLES	Valor	Unidades
T8	301,1	[°C]	m13_N2	69,24	[kg/s]
T13	200,1	[°C]	m1_CaCO3	99,09	[kg/s]
mGN_3	2,241	[kg/s]	m1_Clay	23,78	[kg/s]
mGN_5	2,793	[kg/s]	QGN,3	99065	[kW]
m13_CO2	57,45	[kg/s]	QGN,5	123469	[kW]
m13_H2O	11,33	[kg/s]	Qprecal	123678	[kW]
m13_O2	0,8964	[kg/s]	Qhorno	53005	[kW]

Para aclarar qué representan cada uno de los calores resaltados en color salmón:

$Q_{GN,3}$ y $Q_{GN,5}$ son los flujos calóricos aportados por la quema del gas natural introducido en los conductos 3 y 5, respectivamente (ver Esquema 2.1).

Q_{precal} y Q_{horno} son los flujos calóricos necesarios para que sea posible la reacción endotérmica de calcinación en el interior del precalcinador y el horno, respectivamente (ver Esquema 2.1).



El objeto de estudio se centra en el consumo de gas natural y la liberación de CO₂ a la atmósfera, por lo que los parámetros más relevantes son:

$$m_{GN} = m_{GN,3} + m_{GN,5} = 2,241 + 2,793 = 5,034 \text{ kg/s (gas natural total usado en el horno rotativo)}$$

$$m_{13CO_2} = 57,45 \text{ kg/s (CO}_2 \text{ liberado a la atmósfera)}$$

Se puede observar que el nivel de CO₂ generado es altísimo, ya que no sólo se libera en la reacción de calcinación sino también en la combustión.

3. SISTEMA DE CAPTURA

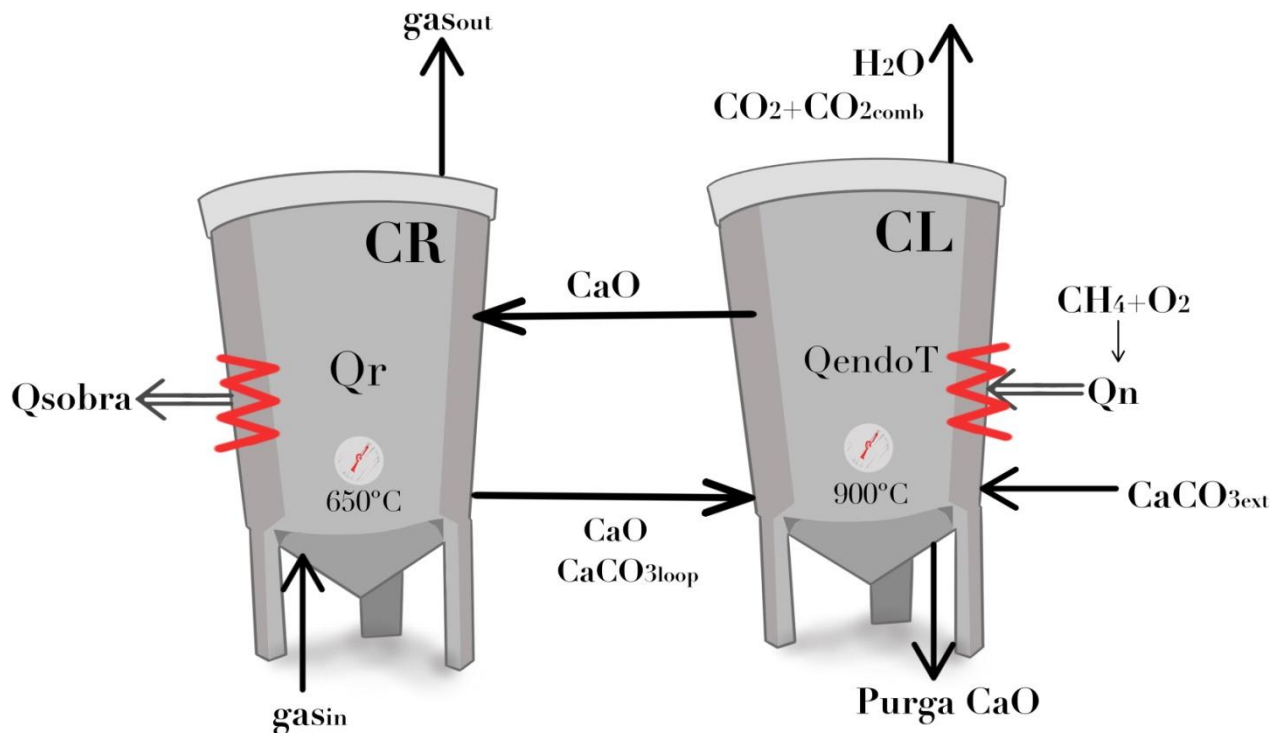
El sistema de captura se basa en el calcium looping (CaL) (Romeo et al., 2011), una tecnología de captura de carbono que representa la forma más desarrollada de bucle de carbonato, donde un metal (M) reacciona reversiblemente entre su forma de carbonato (MCO₃) y su forma de óxido (MO) para separar el dióxido de carbono de otros gases provenientes de la generación de energía o de una planta industrial. En el proceso de bucle de calcio, caso de estudio, las dos especies son carbonato de calcio (CaCO₃) y óxido de calcio (CaO). El dióxido de carbono capturado puede luego transportarse a un sitio de almacenamiento y ser reutilizado, como se verá en el último capítulo de este proyecto. Esta es una alternativa de tecnología de reducción y captura de CO₂, como la carbonatación/calcinación con oxifuel (Romeo et al., 2008), en la que no profundizaremos.

El circuito de calcio se está desarrollando ya que es una alternativa más eficiente y menos tóxica a los actuales procesos de captura posteriores a la combustión, como el lavado de aminas. También tiene un potencial interesante para la integración con la industria del cemento como se demostrará más adelante.

En este capítulo se explican los procedimientos matemáticos y las hipótesis realizadas con la meta de obtener ciertos resultados que se analizarán para estudiar la fiabilidad y eficiencia de esta propuesta tecnológica enfocada a la reducción y captura del CO₂ generado.

3.1. ESQUEMA

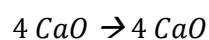
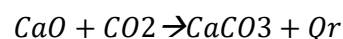
En primer lugar, se expone el esquema de los dos tanques en torno a los cuales giran los cálculos, estos consisten en dos reactores de lecho fluidizado interconectados entre sí (Steenveeldt et al., 2006), cada uno destinado a que se desarrolle en él una de las dos reacciones químicas en las que se basa el ciclo de calcio regenerativo (CaL) como se demuestra en el Esquema 3.1.:



Esquema 3.1. Tanques usados en el bucle de calcio

Las reacciones químicas que se desenvuelven dentro de cada tanque son las siguientes:

1. Tanque Carbonatador (CR). En este primer reactor se introducen los gases de escape de la cementera (gas_{in}), de donde se captura gran parte del CO₂ ($x_{captura}=0,9$) (Dieter et al., 2014), y el CaO que se obtiene como producto en el tanque contiguo, para obtener como salida carbonato de calcio ($CaCO_{3loop}$) junto con lo que sobra del excedente de CaO introducido (que no reacciona). Por la parte superior escapan los gases sin el CO₂ secuestrado (gas_{out}). Resumiendo, en su interior se produce la siguiente reacción (Dean et al., 2011):



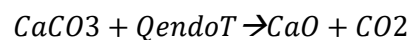
; El CaO introducido es 5 veces el estequiométrico (Doñate, 2014), así que sobran 4 moles por cada 1 que reacciona.



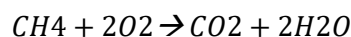
Esta reacción es exotérmica, lo que significa que se obtiene energía en forma de calor (Q_r).

Q_{sobra} es el calor sobrante de la reacción exotérmica después de que parte de este se invierte en mantener una temperatura constante de aproximadamente $T_{CR}=650^{\circ}\text{C}$ en el interior del reactor (Charitos et al., 2010) [1]. Este flujo energético que brota hacia el exterior mediante un intercambiador de calor tendría elevada calidad, por lo que podría ser usado para generar electricidad (pero eso ya se escapa a los cálculos que abarca este TFG).

2. Tanque Calcinador (CL). En este tanque las entradas son múltiples: en primer lugar las sustancias de salida sólidas mencionadas en el reactor anterior, siendo estas las dos formas entre las que conmuta el calcio ($CaCO_{3_{loop}} + CaO$), junto con un aporte exterior de carbonato de calcio ($CaCO_{3_{ext}}$) para asegurar la reacción y, por último, combustible (CH_4 , gas natural) con su comburente (O_2); dando como producto cal (CaO), de cuyo flujo se deriva una purga (10% CaO) (Romeo et al., 2009), vapor de agua (H_2O) y dióxido de carbono (CO_2). Los dos últimos al ser gases ligeros escapan por la parte superior, condensándose el agua para ser separada del CO_2 , que es almacenado en recipientes para su reutilización. En sus entrañas se desarrollan las siguientes reacciones:



La reacción expuesta es endotérmica, por lo que es necesario introducir un calor (Q_{endoT}), que se obtiene mediante el uso de un combustible (el mencionado gas natural), resultando la reacción:



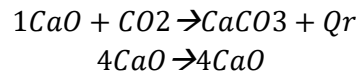
Q_n es el calor que es necesario invertir para que se produzca la reacción endotérmica y que se mantenga una temperatura constante elevada de alrededor de $T_{CL}=900^{\circ}\text{C}$ dentro del tanque (Charitos et al., 2010). Este calor se introduce desde el exterior mediante la ignición del combustible introducido (en nuestro caso GN).

3.2. HIPÓTESIS Y DATOS

Una vez se ha expuesto el anterior esquema se procede a enumerar las entradas de datos conocidos e hipótesis que son necesarias para resolver las ecuaciones redactadas en el programa iterativo EES (para ahondar en dichas ecuaciones ver *Anexo 2*).

- Se estima a priori que los gases exhaustos de la cementera (gas_{in}) tienen una composición de 70% N₂, 2% O₂, 13% H₂O y 15% CO₂ (Conesa, 2017). Estos gases forman un flujo másico ($m_{entrada}$) de 100 kg/s en total, propios de una cementera de tamaño medio.
- El ratio CaO/CO₂ será igual a 5 (para que se produzca la reacción de carbonatación íntegramente), reaccionando solamente 1 mol de óxido de calcio por cada mol de dióxido de carbono (según la ecuación estequiométrica nos lo indica).

Puntualizando que la reacción en el tanque CR será:



(Por lo que el flujo de óxido sobrante ($L_{outCR_{CaO}}$) será 4 veces mayor que el que reaccione)

- El calor específico del CaCO₃ (Cp_{CaCO_3}) ha sido deducido usando la fórmula empírica (Jacobs et al., 1981):

$$Cp_{CaCO_3} = \frac{a + b * T + c * T^{-2}}{M_{CaCO_3}} * 10^{-3} \left[\frac{kJ}{kg * K} \right]$$

; Con T la temperatura en Kelvin, M_{CaCO_3} la masa molar de la molécula en kg/mol y los índices

$$a = 82,34 \left[\frac{kJ * mol}{kg * K} \right]; b = 4,975 * 10^{-2} \left[\frac{kJ * mol}{kg * K^2} \right]; c = -12,87 * 10^5 \left[\frac{kJ * mol * K}{kg} \right].$$

- El calor específico del CaO (Cp_{CaO}) ha sido calculado usando la siguiente fórmula (Chase, 1998):

$$Cp_{CaO} = \frac{A + B * T + C * T^2 + D * T^3 + E * T^{-2}}{M_{CaO}} * 10^{-3} \left[\frac{kJ}{kg * K} \right]$$

; Con T la temperatura en mK [$K * 10^{-3}$], M_{CaO} la masa molar de la molécula en kg/mol, A= 49,95 $\left[\frac{kJ * mol}{kg * K} \right]$; B= 4,89 $\left[\frac{kJ * mol}{kg * K^2} \right]$; C= -0,35 $\left[\frac{kJ * mol}{kg * K^3} \right]$; D= 0,046 $\left[\frac{kJ * mol}{kg * K^4} \right]$; E= -0,83 $\left[\frac{kJ * mol * K}{kg} \right]$.

- El resto de calores específicos (Cp) son calculados en EES y se suponen conocidos.
- Todos los elementos ligeros se comportarán como gases ideales, incluido el agua (H₂O).
- El porcentaje de dióxido de carbono (CO₂) capturado (es decir, que reacciona con el CaO en el tanque CR) se estipula que es el 90% del entrante total ($mpunto_{inCR_{CO_2}}$), procedente de la cementera (gas_{in}).



- La cantidad de CaO extraído fuera del bucle de calcio (CaL) que forman los dos reactores ($mpunto_{outCLCaO_{purga}}$) es del 10% ($x_{purga} = 0,1$) proveniente del tanque CL. Esta purga de cal será empleada a modo de materia prima en la cementera en el capítulo siguiente.
- Las masas molares de todos los elementos que entran en juego en las reacciones son de vital importancia para la correcta simulación del desarrollo de las ecuaciones estequiométricas, por lo que son conocidas.
- Las entalpías de formación se suponen sabidas para estimar el calor implicado en las reacciones.
- Se consideran conocidas las temperaturas de ambos tanques, fijadas en TCR=650°C y TCL=900°C.
- Se hipotiza presión atmosférica ($P_{atm} \sim 1atm$) en todas y cada una de las secciones.
- El combustible empleado es gas natural (GN), que se compone enteramente de metano (CH₄) (Mejores Técnicas Disponibles, 2018).

3.3. CÁLCULOS

Habiéndose expuesto los anteriores valores e hipótesis y conociendo el esquema de flujos propio del CaL (ver Esquema 3.1) entre los dos tanques es posible plantear los balances de masa en ambos dispositivos interconectados.

En un primer lugar se plantean entradas de datos genéricas para la composición de los gases expulsados de la cementera y su temperatura, pero posteriormente se sustituyen por los obtenidos en la simulación de la primera parte del trabajo (fábrica de clínker) para analizar mejor el acople entre ambas infraestructuras (sistema de captura + cementera).

Se comienza con el balance en el tanque CR (carbonatador), dispositivo que se encuentra situado inmediatamente después de la salida de gases de la cementera:

La masa de gas (100 kg/s) proveniente de dicha factoría entra a una temperatura de entrada de 200°C

Se conoce su composición, y por ende cuántos kg/s de CO₂ entran al sistema de captura. Con los que se calcula la cantidad de dicho gas que reacciona por unidad de tiempo con el óxido de calcio introducido, sabiendo que el CO₂ capturado será el 90% del entrante, para así producir carbonato de calcio.

Los cálculos se aplican al caudal molar (y no al másico) ya que las ecuaciones estequiométricas relacionan estas magnitudes (en este caso 1 mol de CO₂ reacciona con 1 solo mol de CaO al segundo, los otros 4 moles de esta sustancia prosiguen el ciclo inalterados, de donde se obtiene 1 mol/s de CaCO₃).



El exceso de CaO que no reacciona pasa de un tanque a otro por la parte inferior izquierda junto con el carbonato generado ($\dot{m}_{outCR_{CaO}} + \dot{m}_{outCR_{CaCO_3}}$).

Los gases exhaustos sin parte (90%) del CO₂ salen por la parte superior del reactor a la atmósfera ($\dot{m}_{gas_{out}}$).

A continuación se obtiene el calor generado en la reacción de carbonatación en función de las entalpías de formación de los elementos en juego y de los moles que participan en esta:

$$ent_{reacCR} = ent_{CaCO_3} - (ent_{CaO} + ent_{CO_2}) \left\{ \frac{kJ}{mol} \right\}$$

$$Q_r = ent_{reacCR}$$

$$\dot{Q}_r = -Q_r * \dot{L}_{outCR_{CaCO_3}} \left\{ \frac{kJ}{s} = kW \right\}$$

Este calor es negativo ya que sale del sistema (reacción exotérmica), por lo que se corrige cambiándole el signo

Acto seguido se pasa a exponer el balance de masa en el tanque calcinador (CL):

El caudal másico de entrada está compuesto, en parte, por los productos que salen por la parte inferior derecha de su tanque vecino (CR): $\dot{m}_{inCL_{CaO}}$ y $\dot{m}_{inCL_{CaCO_3_{loop}}}$

(el subíndice *loop* representa el aporte de CaCO₃ desde el interior, en contraposición al subíndice *ext*, que señala que dicha sustancia se inserta desde fuera del ciclo)

Para asegurar la reacción inversa (de calcinación $CaCO_3 + Q_n \rightarrow CaO + CO_2$) es necesario introducir un exceso de CaCO₃ desde el exterior (parte inferior derecha). Por lo que es de vital importancia conocer la ecuación estequiométrica (sabiendo cuánto CaO se debe producir) para determinar qué cantidad introducir desde fuera del bucle.

El CaCO₃ exterior añadido depende del CaO que debe salir, teniendo en cuenta que se purga una fracción de este:

$$\dot{m}_{outCL_{CaO_{purga}}} = x_{purga} * \dot{m}_{outCL_{CaO}}$$

La cantidad purgada sería $x_{purga} = 0,1$ (10% *purga*)

$$\dot{m}_{outCL_{CaO}} = \frac{\dot{m}_{inCR_{CaO}}}{x_{purga} - 1}$$

El flujo que alcanza el tanque CR equivale al 90% del que sale de CL, esto es debido al escape mencionado.



$$\dot{L}_{inCLCaCO_3_{total}} = \dot{L}_{outCLCaO} - \dot{L}_{inCLCaO}$$

El flujo molar de CaCO₃ total reacciona con un ratio estequiométrico de 1:1 (es decir que con 1 mol se genera 1 mol) para obtener todo el CaO que sale del tanque por la parte superior izquierda, menos los moles de excedente que ya no es necesario obtener por reacción (inCL).

Finalmente se calcula cuánto CaCO₃ se requiere introducir desde el exterior del tanque:

$$\dot{m}_{inCLCaCO_3_{ext}} = \dot{m}_{inCLCaCO_3_{total}} - \dot{m}_{inCLCaCO_3_{loop}}$$

Los productos que salen de este reactor son los siguientes:

El CO₂, que está listo para ser almacenado, sale por la parte superior del tanque, obteniendo un caudal molar de este equivalente al de CaCO₃ que reacciona (total) más el CO₂ producido por la combustión (explicada más adelante en los balances energéticos).

$$\dot{m}_{outCLCO_2} = \dot{L}_{outCLCO_2} * M_{CO_2} + \dot{m}_{outCLCO_2_{comb}}$$

A continuación se calcula el flujo calórico necesario en la reacción de calcinación en función de las entalpías de formación de los elementos y la cantidad de moles que se ven envueltos, que resulta ser la misma entalpía que la carbonatación, de signo contrario, al ser la anterior reacción en el sentido opuesto.

$$ent_{reacCL} = -ent_{reacCR}$$

Obteniendo el flujo energético siguiente:

$$\dot{Q}_{endoT} = Q_{endoT} * \dot{L}_{inCLCaCO_3_{total}} \{kW\}$$

En base a los anteriores cálculos y el esquema inicial se conforman los balances de energía:

En primer lugar el del tanque CR:

$$\begin{aligned} & \text{inCR)} \\ & [m_{N_2} + m_{O_2} + m_{H_2O} + m_{CO_2}] \cdot Cp_{gas} \cdot [T_{gas_{inCR}} - Tamb] + m_{CaO} \cdot Cp_{CaO} \cdot \\ & [TCaO_{inCR} - Tamb] + Q_r \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \text{outCR)} \\ & [m_{N_2} + m_{O_2} + m_{H_2O} + m_{CO_2}] \cdot Cp_{gas} \cdot [TCR - Tamb] + [m_{CaO} \cdot Cp_{CaO} + m_{CaCO_3} \cdot \\ & Cp_{CaCO_3}] \cdot [TCR - Tamb] + Q_{sobra} \end{aligned}$$

$$inCR = outCR$$

; Con:

-Q_r – calor de la reacción: flujo calórico generado en la reacción exotérmica de carbonatación.

-Q_{sobra} – calor sobrante: flujo calórico excedente que se extrae del tanque



Esta igualdad se basa en el primer principio de la termodinámica, cuyo axioma es que la energía entrante (inCR) en un sistema (el tanque carbonatador en el caso de estudio) es similar a la que sale del mismo (outCR).

Con estos cálculos se halla el valor del flujo de calor sobrante (\dot{Q}_{sobra}), que será extraído mediante un intercambiador de calor para posteriormente ser transformado en energía eléctrica útil (esto se escapa al área de estudio que abarca este TFG).

En segundo lugar el del reactor CL:

$$\begin{aligned} & \text{inCL)} \\ & m_{CaO} \cdot Cp_{CaO} \cdot [T_{CaO} - T_{amb}] + m_{CaCO3_{loop}} \cdot Cp_{CaCO3} \cdot [T_{CaCO3_{loop}} - T_{amb}] + \\ & m_{CaCO3_{ext}} \cdot Cp_{CaCO3} \cdot [T_{CaCO3_{ext}} - T_{amb}] + m_{O2} \cdot Cp_{O2} \cdot [T_{amb} - T_{amb}] + m_{GN} \cdot \\ & Cp_{CH4} \cdot [T_{amb} - T_{amb}] + Q_n \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \text{outCL)} \\ & m_{CaO} \cdot Cp_{CaO} \cdot [T_{CL} - T_{amb}] + [m_{CO2} + m_{CO2_{comb}}] \cdot Cp_{CO2} \cdot [T_{CL} - T_{amb}] + m_{H2O_{comb}} \cdot \\ & Cp_{H2O} \cdot [T_{CL} - T_{amb}] + Q_{endoT} \end{aligned}$$

$$\text{inCL} = \text{outCL}$$

; Con:

-Q_n – calor necesario: flujo calórico requerido para que se produzca la calcinación y se calienten los reactivos hasta la temperatura TCL

-Q_{endoT} – calor endotérmico: flujo calórico invertido únicamente en que la reacción endotérmica de calcinación se desarrolle

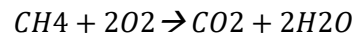
Esta ecuación se basa de nuevo en la ley de la conservación de la energía (primer principio de la termodinámica), por lo que se expone que la energía entrante en el sistema (inCL) que representa el tanque calcinador (CL) es igual a la que sale del mismo (outCL).

A partir de este balance se obtiene \dot{Q}_n , el flujo de calor necesario para la reacción de calcinación, y que determinará la cantidad de combustible necesario, ya que se conseguirá obtener dicha energía mediante la ignición del gas natural (GN, de fórmula CH₄).



Por último se pasa al cálculo del combustible consumido, en función de su poder calorífico, para conseguir desencadenar la reacción de calcinación que requiere un flujo de calor \dot{Q}_n .

En adición se estima el aire (oxígeno) introducido, ya que para que la reacción sea posible tiene que haber, al menos, la cantidad estequiométrica del elemento oxidante (O₂).



$$m_{GN} = \frac{Q_{comb}}{PCI_{GN}} \left\{ \frac{kg}{s} \right\} (\text{combustible empleado})$$

Los balances másicos anteriores se verán modificados por el combustible (GN) y comburente (O₂) introducidos.

$$\dot{L}_{inCL_{O_2}} = 2 * \dot{L}_{CH_4} \quad (\text{relación molar } O_2: GN \text{ es } 2: 1)$$

$$\dot{L}_{outCL_{CO_2_{comb}}} = \dot{L}_{CH_4} \quad (\text{relación molar } CO_2: GN \text{ es } 1: 1)$$

$$\dot{L}_{outCL_{H_2O_{comb}}} = 2 * \dot{L}_{CH_4} \quad (\text{relación } 1: 2 \text{ en el caso } GN: H_2O)$$

La lógica anterior, aplicada en la resolución analítica de la simulación del ciclo de calcio CaL, se compone de un sistema de 97 ecuaciones distribuidas en 2 bloques en el programa EES. El problema ha sido resuelto para los parámetros de entrada genéricos, mencionados en el apartado 3.2 de este capítulo, en primera instancia; y para los valores resultantes de la simulación de la cementera de El Alto, posteriormente.

3.4. RESULTADOS

Finalmente se exponen los resultados obtenidos con los primeros datos (entradas):

VARIABLES DE ENTRADA*	Valor	Unidades	VARIABLES	Valor	Unidades
m_inCR_N2	70	[kg/s]	m_inCR_CaO	85,91	[kg/s]
m_inCR_O2	2	[kg/s]	m_outCR_CaO	68,73	[kg/s]
m_inCR_H2O	13	[kg/s]	m_outCR_CaCO3	30,68	[kg/s]
m_inCR_CO2	15	[kg/s]	m_outCR_N2	70	[kg/s]
ratio CaO/CO2	5	-	m_outCR_O2	2	[kg/s]
CO2 capturado	90	%	m_outCR_H2O	13	[kg/s]
CaO purgado	10	%	m_outCR_CO2	1,5	[kg/s]

VARIABLES	Valor	Unidades	VARIABLES	Valor	Unidades
m_inCL_CaCO3_ext	17,05	[kg/s]	m_GN	3,747	[kg/s]
m_inCL_CaO	68,73	[kg/s]	m_outCL_CO2_comb	10,31	[kg/s]
m_inCL_CaCO3_loop	30,68	[kg/s]	m_outCL_H2O_comb	8,432	[kg/s]
m_inCL_O2	15	[kg/s]	Qr	54706	[kW]
m_outCL_CaO	95,45	[kg/s]	QendoT	85098	[kW]
m_outCL_CaO_purga	9,54	[kg/s]	Qsobra	24775	[kW]
m_outCL_CO2	31,31	[kg/s]	Qn	165653	[kW]

*Como se puede comprobar en el Anexo 2, en los cálculos del EES se usa la denominación de las variables incluyendo el subíndice “punto” para definir un flujo (p. ej.: $\dot{m}=dm/dt$ [kg/s]), es decir, una magnitud que depende del tiempo (s⁻¹), en cambio en la tabla se ha obviado esta nomenclatura para abreviar los términos y hacerlos más inteligibles.

Se procesan ahora los resultados obtenidos tomando como valores de entrada los gases de salida de la cementera simulada:

Variables de entrada	Valor	Unidades	Variables	Valor	Unidades
m_inCR_N2	69,24	[kg/s]	m_inCR_CaO	329	[kg/s]
m_inCR_O2	0,8964	[kg/s]	m_outCR_CaO	263,2	[kg/s]
m_inCR_H2O	11,33	[kg/s]	m_outCR_CaCO3	117,5	[kg/s]
m_inCR_CO2	57,45	[kg/s]	m_outCR_N2	57,45	[kg/s]
ratio CaO/CO2	5	-	m_outCR_O2	0,8964	[kg/s]
CO2 capturado	90	%	m_outCR_H2O	11,33	[kg/s]
CaO purgado	10	%	m_outCR_CO2	5,745	[kg/s]

Variables	Valor	Unidades	Variables	Valor	Unidades
m_inCL_CaCO3_ext	65,28	[kg/s]	m_GN	14,35	[kg/s]
m_inCL_CaO	263,2	[kg/s]	m_outCL_CO2_comb	39,47	[kg/s]
m_inCL_CaCO3_loop	117,5	[kg/s]	m_outCL_H2O_comb	32,29	[kg/s]
m_inCL_O2	57,41	[kg/s]	Qr	209523	[kW]
m_outCL_CaO	365,6	[kg/s]	QendoT	325924	[kW]
m_outCL_CaO_purga	36,56	[kg/s]	Qsobra	214308	[kW]
m_outCL_CO2	119,9	[kg/s]	Qn	634449	[kW]

$$m_{GN} = 14,35 \frac{kg}{s} \text{ (gas natural consumido)}$$

$$m_{outCR_{CO_2}} = 5,745 \frac{kg}{s} \text{ (CO2 liberado a la atmósfera)}$$

$$m_{outCL_{CO_2}} = 119,9 \frac{kg}{s} \text{ (CO2 retenido a la salida del tanque calcinador)}$$



Los caudales de gases introducidos son similares a los que salen por el conducto 13 (chimenea) de la cementera, sin tener ninguna interacción con esta infraestructura más allá de esta.

Estos datos destacados son los más relevantes en el estudio de la viabilidad de este sistema de captura en función del CO₂ evitado, en el siguiente apartado se compararán con los obtenidos en el sistema integrado. Redirigiendo la parte del CaO purgado a la cementera para analizar su impacto en el ahorro de combustible usado en la calcinación, y su correspondiente CO₂ liberado e interceptado, que es el foco de este estudio.

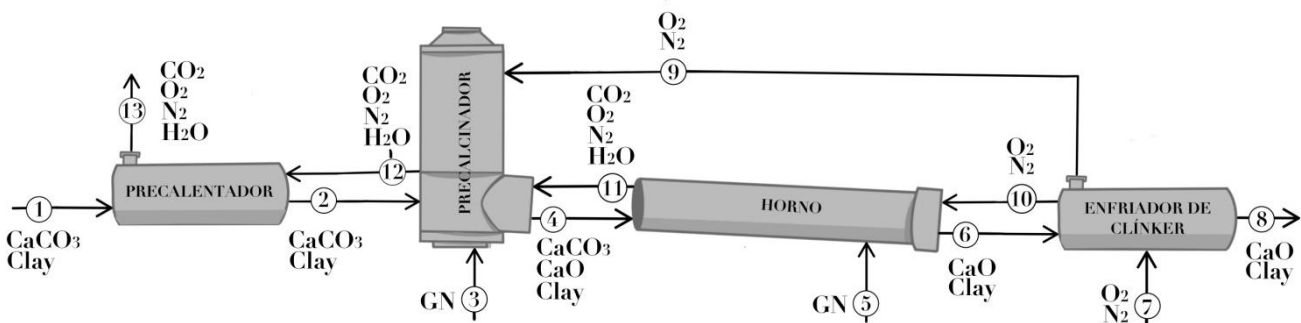
4. SISTEMA COMPLETO (CEMENTERA CON CAPTURA DE CO₂)

El objetivo final de este capítulo es estudiar los beneficios de la simbiosis creada entre la cementera y el sistema de captura que han sido simulados anteriormente. Esta ventajosa unión se basa en que la fábrica estará alimentada con la purga del CaL y los gases que salen por 13 serán limpiados de CO₂ por ambos tanques, reduciendo la cantidad expulsada a la atmósfera de este gas de efecto invernadero y capturándolo para su reutilización (Romeo et al., 2011).

4.1. ESQUEMAS

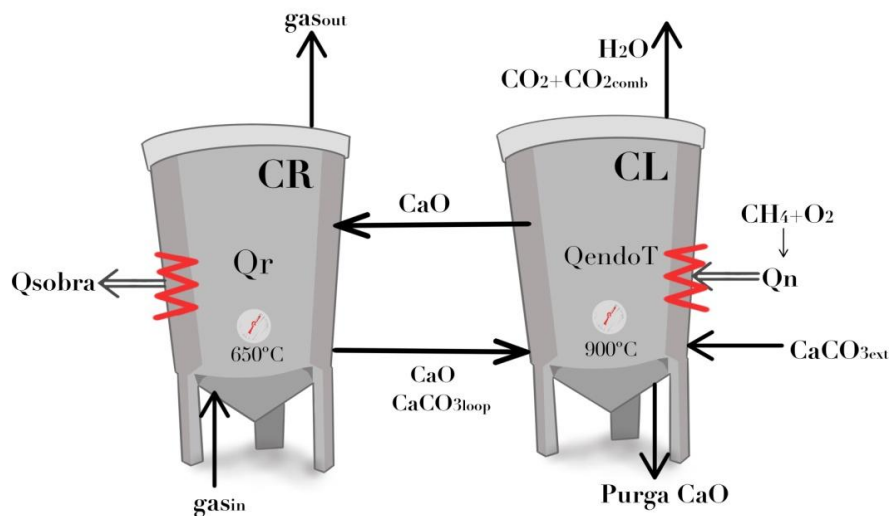
Para optimizar la conexión entre los mencionados dispositivos es conveniente revisar sus respectivos esquemas por separado primero:

En primer lugar el que representa la cementera:



Esquema 2.1. Etapas y conductos de la cementera

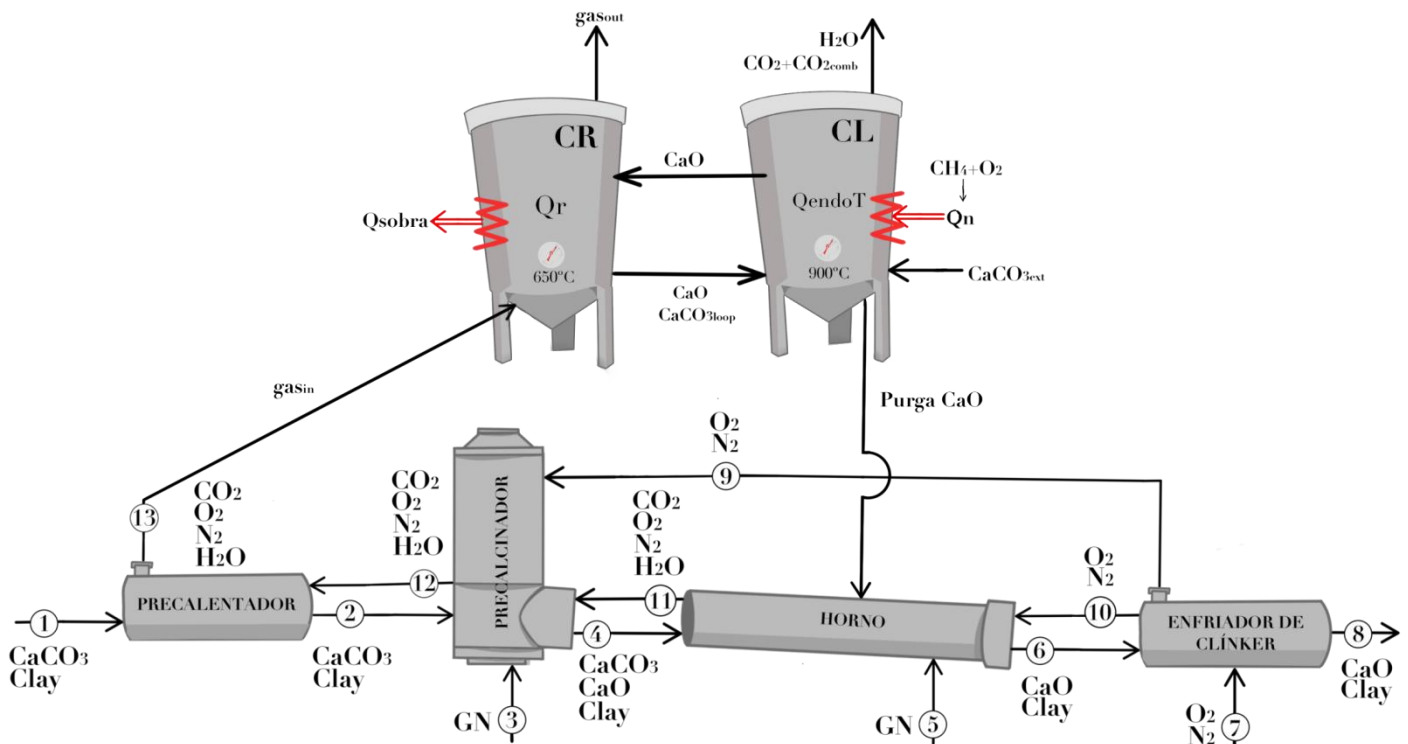
En segundo lugar el que corresponde al sistema de captura:



Esquema 3.1. Etapas y conductos del ciclo de calcio CaL

Como se puede observar el conducto de salida (13) de la cementera transporta gran cantidad de gases, CO₂ entre ellos, gas con el que se puede alimentar el sistema de captura; y, a su vez, parte del CaO que se produce en el tanque CL es purgado, derivándose un flujo másico de dicho elemento que podría redirigirse a la cementera, infraestructura cuyo propósito es la fabricación de clínker, compuesto en su mayoría de este óxido de calcio.

Por lo que la interconexión se llevará a cabo como muestra el siguiente esquema:



Esquema 4.1. Sistema completo formado por el ensamblaje entre cementera y tanques CaL

El sistema completo está constituido por la simbiosis entre la cementera y el ciclo de calcio (CaL) simulados en los apartados anteriores de este TFG, sacando el máximo rendimiento un dispositivo del otro.

Esto se logra a través del flujo redirigido de la purga del tanque CL hacia el horno, que nutre al mismo de CaO, por lo que la carga de CaCO₃ que tiene que reaccionar para obtener la producción de clínker predefinido es mucho menor, lo cual es beneficioso en dos aspectos: se produce un ahorro de CO₂ proveniente de la calcinación de caliza y de la combustión de gas natural necesaria para la primera.

A su vez los gases exhaustos de la cementera aportan el CO₂ necesario en el tanque carbonatador (CR) para producir ese CaO, del cual se purga una parte.



Esta retroalimentación hace que el sistema formado represente un ciclo abierto en el que, a parte de hacer fácilmente capturables los gases de efecto invernadero que se generan, reduce en gran medida estos sin un encarecimiento en la producción final de cemento.



4.2. CÁLCULOS

Las hipótesis para hacer posible el cálculo de esta simulación son la suma de las hipótesis y datos anteriores.

Para el enlace de ambas simulaciones, con la meta de analizar cómo se comportaría el sistema del esquema 4.1, lo que se ha hecho ha sido crear un nuevo programa (archivo) de EES en el que se han interconectado las variables de la siguiente forma:

$$m_{inCR_{N_2}} = m_{13_{N_2}}$$

$$m_{inCR_{O_2}} = m_{13_{O_2}}$$

$$m_{inCR_{H_2O}} = m_{13_{H_2O}}$$

$$m_{inCR_{CO_2}} = m_{13_{CO_2}}$$

Los flujos másicos de cada componente a la entrada del tanque CR se han fijado a la carga producida a la salida de la cementera, en 13 ($T_{gas_{inCR}} = T_{13}$)

Se ha igualado la temperatura de los gases de entrada del tanque CR a la de los de salida de la cementera (T13)

El resto de balances pertenecientes al sistema de ecuaciones del CaL siguen inalterados

A continuación se modifican los cálculos de la cementera:

$$m_{6'_{CaO}} = m_{8_{CaO}}$$

$$m_{6'_{CaO}} = m_{6_{CaO}} + m_{outCL_{CaO}purga}$$

Se ha modificado el balance de masa para restarle a la producción final de CaO ($m_{8_{CaO}}$) la parte cedida del sistema de captura, fracción de la producción final que no tiene por qué ser obtenida mediante calcinación

Esto también afecta a los balances de energía, por lo que las temperaturas incógnitas se ven afectadas, como se observa en la tabla de resultados:



BALANCE DE ENERGIA DEL HORNO

$$\begin{aligned} & (m_{4CaO} * C_{pCaO,4} + m_{4CaCO_3} * C_{pCaCO_3,4} + m_{4Clay} * C_{pClay,4}) * (T_4 - T_r) + (m_{10N_2} * \\ & C_{pN_2,10} + m_{10O_2} * \\ & C_{pO_2,10} * T_{10} - T_r + m_{outCLCaOpurga} * C_{pCaO} * T_{CL} - T_r + m_{GN,5} * C_{pCH_4} * T_5 - T_r + Q_{GN,5} = m_{6'CaO} * C_{pCaO,6} + \\ & 6 * C_{pClay,6} * T_6 - T_r + m_{11N_2} * C_{pN_2,11} + m_{11CO_2} * C_{pCO_2,11} + m_{11H_2O} * C_{pH_2O,11} + m_{11O_2} * C_{pO_2,11} * \\ & (T_{11} - T_r) + Q_{horno} \end{aligned}$$

Siendo $m_{6'CaO} = m_{6CaO} + m_{outCLCaOpurga}$, con m_{6CaO} el óxido de calcio producido por la calcinación del CaCO₃ con el que se nutre la cementera y $m_{outCLCaOpurga}$ el derivado del sistema de captura (purgado), que se obtiene de la parte inferior del tanque CL (ver esquema 3.1).

BALANCE DE ENERGIA DEL ENFRIADOR

$$\begin{aligned} & (m_{6'CaO} * C_{pCaO_6} + m_{6Clay} * C_{pClay_6}) * (T_6 - T_r) + (m_{7N_2} * C_{pN_2_7} + m_{7O_2} * C_{pO_2_7}) * \\ & (T_7 - T_r) = (m_{9N_2} * C_{pN_2_9} + m_{9O_2} * C_{pO_2_9}) * (T_9 - T_r) + (m_{10N_2} * C_{pN_2_{10}} + m_{10O_2} * \\ & C_{pO_2_{10}} * T_{10} - T_r + m_{8CaO} * C_{pCaO_8} + m_{8Clay} * C_{pClay_8} * T_8 - T_r \end{aligned}$$

Para obtener más información sobre los cálculos desarrollados en EES acudir al Anexo 3.

4.3. RESULTADOS

Los resultados revelan una mejora en los parámetros que son el objeto de estudio de este TFG:

Variables de entrada	Valor	Unidades	Variables de entrada	Valor	Unidades
m_clinker	2,25E+09	[kg/s]	T5	25	[°C]
m8_CaO	55,49	[kg/s]	T6	1450	[°C]
m8_Clay	23,78	[kg/s]	T7	25	[°C]
T1	25	[°C]	T9	890	[°C]
T2	875	[°C]	T10	890	[°C]
T3	25	[°C]	T11	1100	[°C]
T4	900	[°C]	T12	900	[°C]

Variables de entrada	Valor	Unidades	Variables	Valor	Unidades
ratio CaO/CO ₂	5	-	m_GN	8,843	[kg/s]
CO ₂ capturado	90	%	mGN_3	1,252	[kg/s]
CaO purgado	10	%	mGN_5	2,201	[kg/s]
m13_N ₂	47,1	[kg/s]	T8	725,9	[kW]
m13_CO ₂	35,4	[kg/s]	T13	208,8	[kW]
m13_H ₂ O	7,768	[kg/s]	m_outCR_CO ₂	3,54	[kg/s]
m13_O ₂	0,5007	[kg/s]	m_outCL_CO ₂	73,87	[kg/s]

$$m_{GN} = m_{GN,3} + m_{GN,5} + m_{GN} = 12,3 \frac{kg}{s} \text{ (gas natural total usado)}$$

$$m_{outCR_{CO_2}} = 3,54 \frac{kg}{s} \text{ (CO}_2 \text{ liberado a la atmósfera)}$$

$$m_{outCL_{CO_2}} = 73,87 \frac{kg}{s} \text{ (CO}_2 \text{ capturado a la salida del tanque calcinador)}$$

4.4. ANÁLISIS DE SENSIBILIDAD

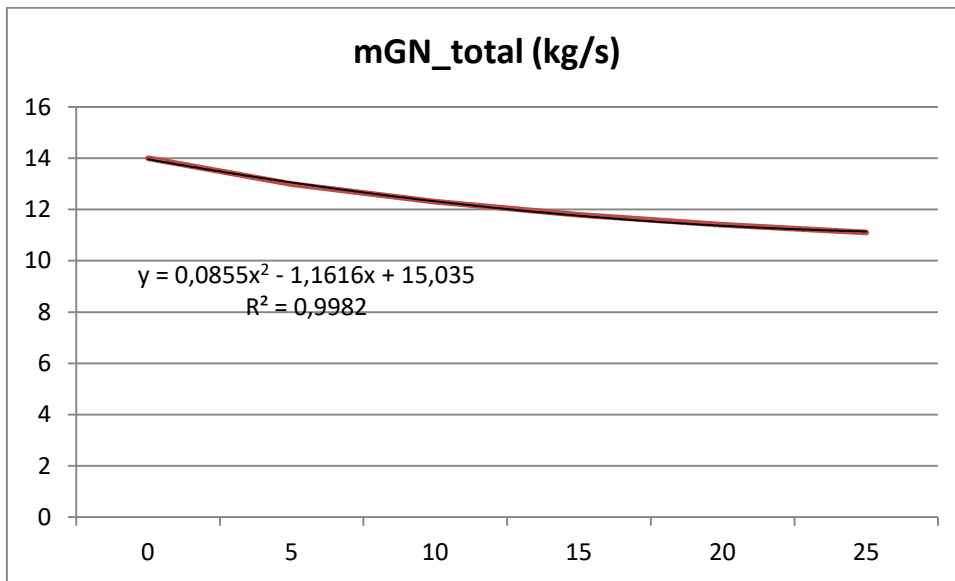
Se estudia la variación de parámetros importantes en función del porcentaje de purga desviado para averiguar cuál es la cantidad de CaO purgado que optimiza el proceso.

% purga	0	5	10	15	20	25
mGN total (kg/s)	14	12,99	12,3	11,79	11,41	11,11
T13 (°C)	200,1	204,4	208,8	213,5	218,3	223,4
T8 (°C)	301,1	553,3	725,9	851,6	947,1	1022
mCO ₂ liberado (kg/s)	5,745	4,436	3,54	2,888	2,392	2,002

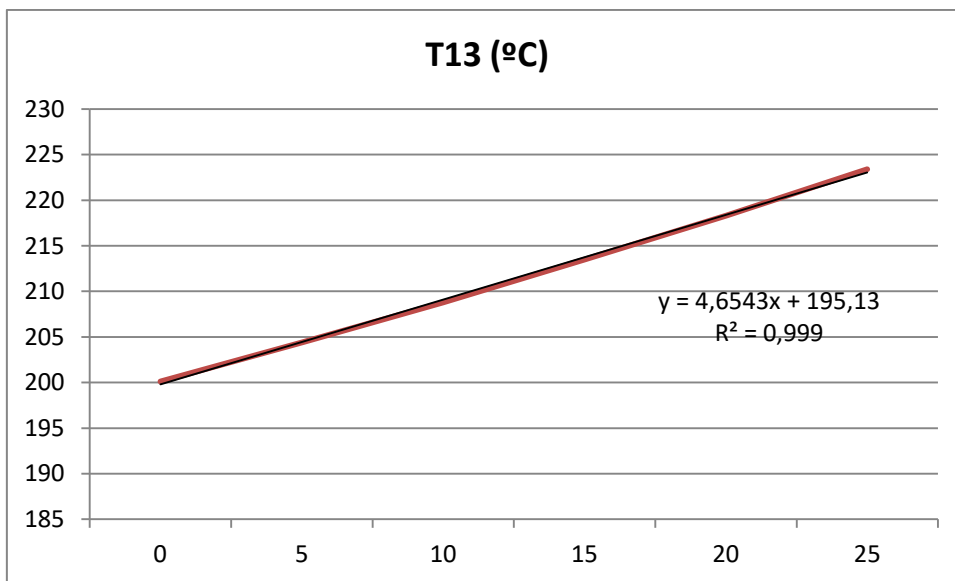
Tabla 4.4.: Análisis de sensibilidad en función del % de CaO purgado

Observando tanto esta tabla como las sucesivas gráficas se puede distinguir que existe una relación entre el aumento de la purga de CaO y la disminución de tanto el GN total empleado en el sistema completo como el CO₂ liberado a la atmósfera (ver Gráficas 4.4.1. y 4.4.4.), lo cual es positivo, pero tiene la desventaja de conllevar el aumento de las temperaturas de salida, T8 y T13 (ver Gráficas 4.4.2. y 4.4.3.), hasta tal punto (con 25% de purga) que los productos químicos a tan alta temperatura podrían degradar los materiales de los que se componen los conductos, por no mencionar que cualquier material a esa temperatura es imposible de manejar.

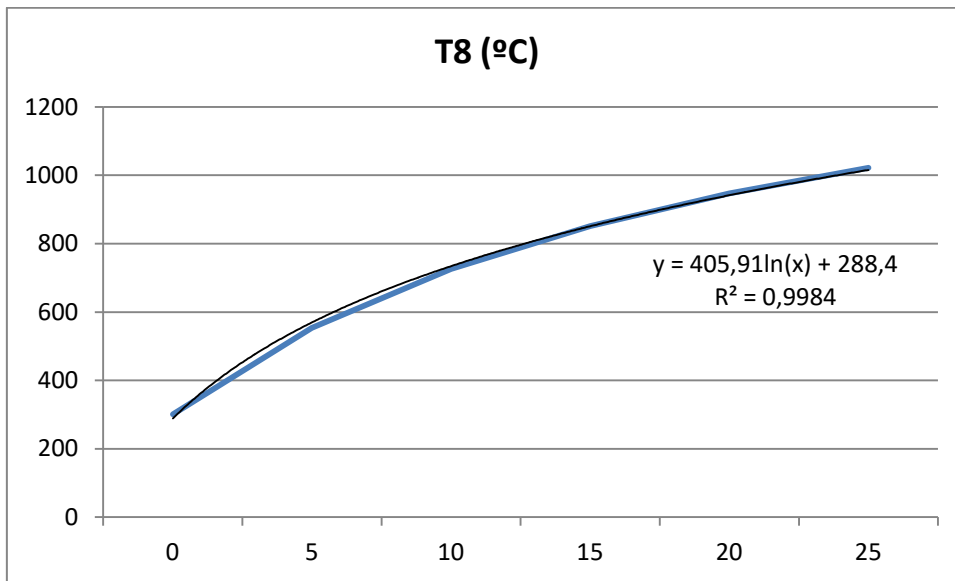
Por lo que se puede concluir que si el objetivo principal es reducir la huella de carbono, sin importar su coste, escogeríamos el mayor porcentaje de CaO purgado posible, pero si no se dispone del capital necesario habría que llegar a un compromiso de % de purga moderado, aunque no se reduzca en gran medida el CO₂ proyectado a la atmósfera.



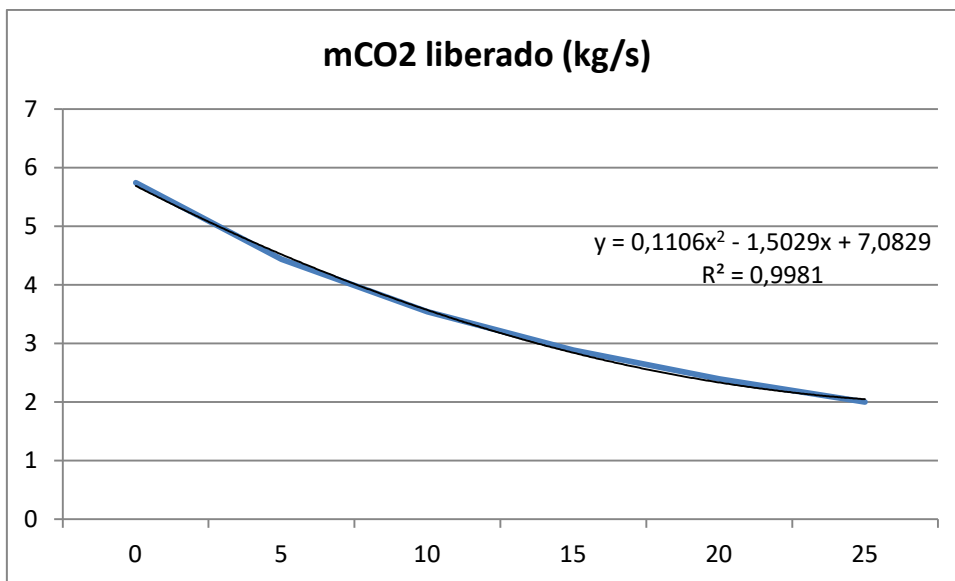
Gráfica 4.4.1.: Gas natural consumido respecto al % de CaO purgado



Gráfica 4.4.2.: Temperatura del flujo 13 respecto al % de CaO purgado



Gráfica 4.4.3.: Temperatura del flujo 8 respecto al % de CaO purgado



Gráfica 4.4.4.: CO₂ liberado a la atmósfera respecto al % de CaO purgado

4.5. REUTILIZACIÓN DEL CO₂ CAPTURADO

Más allá del proceso de capturar y envasar el CO₂, esta simbiosis tecnológica ofrece la posibilidad de ir un paso más allá en la reducción de este contaminante, reutilizándolo. Dicho gas es de gran conveniencia actualmente en varios nichos industriales, entre los que constan los siguientes ejemplos:

Se encuentra en la esencial industria alimentaria, donde es utilizado para generar una atmósfera que retrasa la degradación y aumenta la conservación de alimentos frescos (ya que es un agente criogénico) durante un periodo de tiempo que sería imposible de otro modo (Airliquide, s.f.). Así como se emplea en este mismo sector, para la fabricación de bebidas gaseosas (festamachine, s.f.).

En la fabricación del papel, el CO₂ es el gas destinado a controlar los niveles de pH, mejorar el rendimiento de la pulpa y lavarla.

También se halla en la industria del metal, donde el mencionado gas previene la contaminación atmosférica que fragiliza el metal fundido, así protegiendo el cordón de soldadura de la corrosión (Gasex, 2020).

Por último, se puede reintegrar en la propia manufactura del cemento, de forma que se use para inertizar las reservas o silos de combustible sólido, como es el carbón, usualmente empleado.

Concluyendo que esta tecnología basada en el CaL ofrece la ventaja de darle al CO₂ retenido una segunda vida, lo cual hace que su impacto en la reducción del CO₂ vaya más allá de la industria donde se aplica de manera directa.

5. CONCLUSIÓN

Para hacer un estudio de la viabilidad de la solución propuesta en este TFG se analiza el incremento en el consumo de gas natural, la reducción del CO₂ y la relación entre ambos parámetros:

CONSUMO ENERGÉTICO	GN EXTRA	CO2 AHORRADO
0,134705991	7,262	53,91

Como se observa el gas natural aumenta en el caso del sistema completo respecto a la cementera base analizada (El Alto -Morata de Tajuña), pero este sobrecoste de 7,262 kg/s, invertido en hacer funcionar el ciclo de calcio (CaL) no es tan relevante cuando lo enfrentamos al CO₂ ahorrado, de un orden de magnitud mayor, siendo este 53,91 kg/s, y cuya reducción representa el objetivo final de esta propuesta tecnológica, así como una posible solución a largo plazo respecto al inminente problema climático al que nos enfrentamos. Estos parámetros están relacionados mediante el llamado CONSUMO ENERGÉTICO (De Lena et al., 2019), que se calcula con la fórmula:

$$CE = \left(\frac{GN_{sc} - GN_{cementera}}{CO2_{cementera} - CO2_{sc}} \right),$$

Este es mucho menor a la unidad (<<1, concretamente un orden menor), por lo que se puede concluir que un pequeño aumento en el combustible usado equivale a una enorme cantidad de CO₂ ahorrado, que se traduce a gran escala y en un periodo temporal alto en un aumento de la calidad y esperanza de vida. Por lo que este sistema es de gran atractivo a la hora de paliar los perjuicios causados por el elevado índice de CO₂ atmosférico.

6. BIBLIOGRAFÍA

- Academia Gasex. (2020, junio 21). *Ventajas del gas CO₂ para soldar con métodos MIG/MAG*. Gasex; Gasex SPA. <https://gasex.cl/co2/ventajas-del-gas-co2-para-soldar-con-metodos-mig-mag/>
- Bergman, N. M. (2004). COPSE: A new model of biogeochemical cycling over Phanerozoic time. *American journal of science*, 304(5), 397–437. <https://doi.org/10.2475/ajs.304.5.397>
- Caballero, M., Lozano, S., & Ortega, B. (2007). Efecto invernadero calentamiento global y cambio climático: una perspectiva desde las ciencias de la tierra. *Revista digital universitaria*, 8(10). <https://biblat.unam.mx/es/revista/revista-digital-universitaria/articulo/efecto-invernadero-calentamiento-global-y-cambio-climatico-una-perspectiva-desde-las-ciencias-de-la-tierra>
- Cadix, A., & James, S. (2022). Cementing additives. En Q. Wang (Ed.), *Fluid Chemistry, Drilling and Completion* (pp. 187–254). Elsevier.
- Carnot, L. S. (1824). *Ley de conservación de la energía - 1ª Ley Termodinámica*.
- Cemex. (2020). *Ficha de Datos de Seguridad del Clínter de Cemento Portland*. <https://www.cemex.es/documents/46130122/46368417/FDS+clinker+CEMEX+Rev7+Espa%C3%B1ol.pdf/a85bcf18-cd45-3510-5d38-2e7b9ee50621>
- Charitos, A., Hawthorne, C., Bidwe, A. R., Korovesis, L., Schuster, A., & Scheffknecht, G. (2010). Hydrodynamic analysis of a 10kWth Calcium Looping Dual Fluidized Bed for post-combustion CO₂ capture. *Powder Technology*, 200(3), 117–127. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2010.02.012>
- Chase, M.W. Jr. (1998) *NIST-JANAF Thermochemical Tables. 4th edition, J. phys. Chem. Ref. Data, monograph 9, 1-1951. - references - scientific research publishing.* (s/f). Scirp.org. Recuperado el 26 de enero de 2023, de [https://www.scirp.org/\(S\(oyulxb452alnt1aej1nfow45\)\)/reference/referencespapers.aspx?referenceid=1285645](https://www.scirp.org/(S(oyulxb452alnt1aej1nfow45))/reference/referencespapers.aspx?referenceid=1285645)
- Conesa, J. A. (2017). *CONTAMINACIÓN DERIVADA DE LA DESCOMPOSICIÓN DE RESIDUOS. EL PAPEL DE LA INDUSTRIA DEL CEMENTO*. Universidad de Alicante.

De Lena, E., Spinelli, M., Martínez, I., Gatti, M., Scaccabarozzi, R., Cinti, G., & Romano, M. C. (2017).

Process integration study of tail-end Ca-Looping process for CO₂ capture in cement plants. *International journal of greenhouse gas control*, 67, 71–92.

<https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2017.10.005>

De Lena, Edoardo, Spinelli, M., Gatti, M., Scaccabarozzi, R., Campanari, S., Consonni, S., Cinti, G., &

Romano, M. C. (2019). Techno-economic analysis of calcium looping processes for low CO₂ emission cement plants. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 82, 244–260.

<https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2019.01.005>

Dean, C. C., Blamey, J., Florin, N. H., Al-Jeboori, M. J., & Fennell, P. S. (2011). The calcium looping cycle for

CO₂ capture from power generation, cement manufacture and hydrogen production. *Chemical Engineering Research & Design: Transactions of the Institution of Chemical Engineers*, 89(6), 836–

855. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2010.10.013>

del Strother, P. (2019). Manufacture of Portland Cement. En P. C. Hewlett & M. Liska (Eds.), *Lea's*

Chemistry of Cement and Concrete (pp. 31–56). Elsevier.

Dieter, H., Beirrow, M., Schweitzer, D., Hawthorne, C., & Scheffknecht, G. (2014). Efficiency and flexibility potential of calcium looping CO₂ capture. *Energy Procedia*, 63, 2129–2137.

<https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.11.230>

Dióxido de carbono CO₂. (s/f). Airliquide.com. Recuperado el 27 de enero de 2023, de

<https://es.airliquide.com/gases/dioxido-de-carbono-co2>

Doñate, Y. L. (2014). *Optimización del aprovechamiento energético del ciclo de carbonatación-calcinación para captura de co₂ (optimization of energy use from carbonation-calcination cycle for co₂ capture)*. Universidad de Zaragoza.

El clínker, la pieza clave para el cemento, surge de la fundición de arcilla y caliza. (2010, marzo 14). El

Comercio. <https://www.elcomercio.es/v/20100314/economia/clinker-pieza-clave-para-20100314.html>

Ennomotive. (s/f). *Producción de cemento: Cómo reducir las emisiones de CO₂*.

<https://www.ennomotive.com/es/produccion-de-cemento/>

festamachine. (s/f). *Sistema mezclador de CO₂ de refrescos carbonatados de alta velocidad (serie QHS) -*

Línea de embotellado. Recuperado el 27 de enero de 2023, de

<https://www.festamachine.com/es/product/high-speed-carbonated-soft-drink-co2-mixer-system/>

Gu, X., Luo, G., Zhang, R., Zhang, J., Li, M., Shen, Q., Wang, J., & Zhang, L. (2016). Effects of silica aerogel content on microstructural and mechanical properties of poly(methyl methacrylate)/silica aerogel dual-scale cellular foams processed in supercritical carbon dioxide. *Journal of Wuhan University of Technology (Materials Science Edition)*, 31(4), 750–756. <https://doi.org/10.1007/s11595-016-1441-5>

Heat capacity of calcium carbonate - Chemical engineering other topics - Eng-Tips. (s/f). Eng-tips.com.

Recuperado el 27 de enero de 2023, de <https://www.eng-tips.com/viewthread.cfm?qid=61961>

Hodgson, D., & Hugues, P. (s/f). *Cement*. IEA. Recuperado el 26 de enero de 2023, de

<https://www.iea.org/reports/cement>

Jacobs, G. K., Kerrick, D. M., & Krupka, K. M. (1981). The high-temperature heat capacity of natural calcite (CaCO₃). *Physics and Chemistry of Minerals*, 7(2), 55–59. <https://doi.org/10.1007/bf00309451>

Jori García, G. (2009). El cambio climático como problema y el diálogo social como

solución. *Investigaciones geográficas*, 0(48), 125. <https://doi.org/10.14198/ingeo2009.48.05>

Lavoisier, A. (1785). *Ley de conservación de la masa*.

Making concrete change: Innovation in low-carbon cement and concrete. (2018, junio 13). Chatham House – International Affairs Think Tank. <https://www.chathamhouse.org/2018/06/making-concrete-change-innovation-low-carbon-cement-and-concrete>

Melo, S. H. (2014). *ANEXO 3. DISEÑO DEL HORNO ROTATIVO - DESORBEDOR*. Universidad de Sevilla.

<https://biblus.us.es/bibing/proyectos/abreproy/20229/fichero/3.+Anexos+del+Proyecto%252FAne xo3.+Horno+Rotativo-Desorbedor.pdf>

Oficemen-Cementos Portland Valderrivas, S. A. (2017). *El Alto – Morata de Tajuña*.

<https://www.oficemen.com/el-cemento/fabricas-en-espana/el-alto-morata-de-tajuna/>

Petit, J. R., Jouzel, J., Raynaud, D., Barkov, N. I., Barnola, J.-M., Basile, I., Bender, M., Chappellaz, J., Davis, M., Delaygue, G., Delmotte, M., Kotlyakov, V. M., Legrand, M., Lipenkov, V. Y., Lorius, C., Pépin, L., Ritz, C., Saltzman, E., & Stievenard, M. (1999). Climate and atmospheric history of the past 420,000 years from the Vostok ice core, Antarctica. *Nature*, 399(6735), 429–436.

<https://doi.org/10.1038/20859>

Presión atmosférica y variación de oxígeno en altura. (2017, diciembre 1). *AristaSur*.

<https://www.aristasur.com/contenido/presion-atmosferica-y-variacion-de-oxigeno-en-altura>

quimitube.com. (s/f). *Tabla entalpias estandar formacion compuestos organicos e inorganicos*.

<https://www.quimitube.com/wp-content/uploads/2013/04/Tabla-entalpias-estandar-formacion-compuestos-organicos-e-inorganicos.pdf>

Romeo, L. M., Abanades, J. C., Escosa, J. M., Paño, J., Giménez, A., Sánchez-Biezma, A., & Ballesteros, J. C. (2008). Oxyfuel carbonation/calcination cycle for low cost CO₂ capture in existing power plants. *Energy Conversion and Management*, 49(10), 2809–2814.

<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2008.03.022>

Romeo, L. M., Catalina, D., Lisbona, P., Lara, Y., & Martínez, A. (2011). Reduction of greenhouse gas emissions by integration of cement plants, power plants, and CO₂ capture systems. *Greenhouse Gases Science and Technology*, 1(1), 72–82. <https://doi.org/10.1002/ghg3.5>

Romeo, L. M., Lara, Y., Lisbona, P., & Escosa, J. M. (2009). Optimizing make-up flow in a CO₂ capture system using CaO. *Chemical Engineering Journal (Lausanne, Switzerland: 1996)*, 147(2–3), 252–258. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2008.07.010>

Sader, M. (2019, diciembre 5). *Por qué es urgente ABANDONAR el CEMENTO en la arquitectura*.

Architectural Digest Spain. <https://www.revistaad.es/arquitectura/articulos/urgente-abandonar-cemento-arquitectura/24021>

Sistema Español de Inventario de Emisiones - Metodologías de estimación de emisiones. (2018). *Mejores Técnicas Disponibles*. https://www.miteco.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/sistema-espanol-de-inventario-sei-/030311-combust-fabric-cemento_tcm30-430164.pdf

Steenefeldt, R., Berger, B., & Torp, T. A. (2006). CO₂ capture and storage. *Chemical Engineering Research & Design: Transactions of the Institution of Chemical Engineers*, 84(9), 739–763.
<https://doi.org/10.1205/cherd05049>

Tabla gases ideales - princtermo. (s/f). Google.com. Recuperado el 27 de enero de 2023, de <https://sites.google.com/site/princtermo/Home/primera-ley/tablagases>

U. S. Geological Service [USGS]. (2022). CEMENT [Data set]. En *Mineral Commodity Summaries 2022 - Cement*. <https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2022/mcs2022-cement.pdf>

Usos del Dióxido de carbono (CO₂) y Dióxido de carbono en gas y líquido por industrias. (s/f). Linde.ar. Recuperado el 27 de enero de 2023, de <https://www.linde.ar/gases/carbon-dioxide>

Viñas, I. (2017, abril 6). *Proceso de fabricación del cemento (Infográfico)*. Oficemen.
<https://www.oficemen.com/el-cemento/proceso-de-fabricacion/>

Zapata, A. (2009). *PREPARACIÓN A BAJA TEMPERATURA DEL CLÍNKER DEL CEMENTO BELÍTICO*. UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO.