



Universidad
Zaragoza

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 2021/2022

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

RESUMEN

En este trabajo se encuentra un análisis de los beneficios, en cuanto a ahorro de emisiones de CO₂ se refiere, aportado a la industria cementera por una tecnología conocida como CaL (Calcium Looping), que consiste en un sistema de captura de CO₂ de recirculación de calcio, estando este acoplado a la salida de la fábrica, con la cual forma una simbiosis industrial con un atractivo potencial de cara al combate contra el calentamiento global.



ÍNDICE:

1. INTRODUCCIÓN:	pag 2
1.1. OBJETIVOS:	pag 3
2. CEMENTERA:	pag 4
2.1. ESQUEMA	pag 5
2.2. HIPÓTESIS Y DATOS	pag 6
2.3. CÁLCULOS	pag 7
2.4. RESULTADOS	pag 13
3. SISTEMA DE CAPTURA:	pag 14
2.1. ESQUEMA	pag 14
2.2. HIPÓTESIS Y DATOS	pag 16
2.3. CÁLCULOS	pag 20
2.4. RESULTADOS	pag 22
4. SISTEMA COMPLETO:	pag 23
2.1. ESQUEMA	pag 23
2.3. CÁLCULOS	pag 24
2.4. RESULTADOS	pag 25
5. CONCLUSIONES:	pag 26
6. BIBLIOGRAFÍA:	pag 27



1. INTRODUCCIÓN

El cambio climático se ha convertido en las últimas décadas en la mayor amenaza a nivel global, incumbiendo a todos los países del mundo, lo que hace que dicho término haya cobrado gran impacto mediático, aunque en muchas ocasiones se emplea junto con “calentamiento global” y “efecto invernadero” indistintamente, con poca precisión o con poca claridad. Es por ello que es conveniente aclarar y profundizar en cada uno de ellos, con un enfoque temporal que excede al que normalmente manejamos en nuestras vidas diarias (estos conceptos llegan a abarcar la escala de los miles y 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. El segundo término, Calentamiento Global, se refiere 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 a la tala de bosques. Este fenómeno tiene consecuencias que nos preocupan seriamente ya que pone en peligro nuestra propia salud. Para tener información sobre qué consecuencias se pueden esperar es de gran utilidad estudiar los cambios climáticos que han ocurrido precedentemente en la historia de nuestro planeta. Cosa que se ha hecho en varias ocasiones (Petit et al., 1999; Caballero et al., 2006... etc), obteniendo resultados que revelan la variación temporal de los gases que componen nuestra 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). Por lo que podemos suponer que el patrón de glaciaciones continuará, pero si el cambio en la constitución de la atmósfera es muy intenso, podríamos forzar al planeta hacia un nuevo estado de equilibrio, con inconcebibles consecuencias. Este hecho se denomina Cambio Climático.

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. Momento en el que se ha documentado un incremento brusco del CO₂ atmosférico de niveles similares a los modernos, hasta valores tan altos como 0,2% (superiores a los 0,038% actuales) (Bergman et al., 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), 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 podríamos 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, mediante todos los medios disponibles, y para ello se debe atacar 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 son el Protocolo de Kioto (1997) y el Acuerdo de París (2015).



Nos enfrentamos a una amenaza universal, lo que quiere decir que afecta a todo aquello que conocemos, por lo que es necesaria la puesta en práctica de todas las medidas que estén en nuestras manos, no solo las 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

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 4.300 millones de toneladas (dato del Servicio Geológico de EE. UU)). 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, según la Agencia Internacional de Energía (IEA).

Los problemas con el cemento comienzan con la química: $\text{CaCO}_3 + \text{calor} \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$; se cocina carbonato de calcio a 1450 °C 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.

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 toneladas de CO₂e/tonelada, más del 50% de la huella de carbono de este material se debe a la reacción química (según ennomotive). 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). Si la industria del cemento fuera un país, sería el tercer emisor más grande del mundo, detrás de China y EE.UU (fuente: PBL Agencia de Evaluación Ambiental de los Países Bajos).

Cambiar a energías limpias y renovables requiere más cemento y hormigón, y no menos. Crear centrales hidroeléctricas requiere cientos de millones de metros cúbicos de hormigón. Y lo mismo pasa con turbinas eólicas y otras tecnologías similares. Por lo que la solución sería reducir el CO₂ en su origen, en la propia fabricación de este material constructivo.

Por 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.



2. CEMENTERA

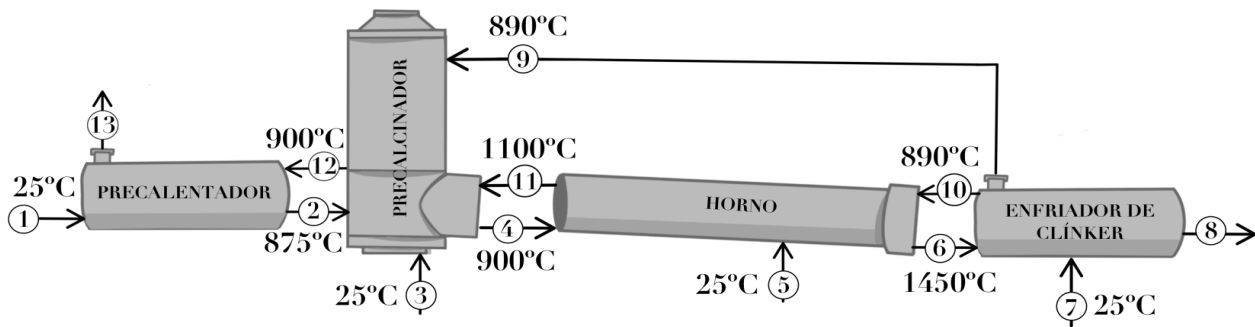
En este primer capítulo se estudiará el funcionamiento de una cementera genérica, desarrollando ecuaciones que definan su comportamiento ante una carga productiva de clínker predefinida. Estas funciones servirán para resolver numéricamente las incógnitas, que representarán los parámetros principales del caso de estudio: el flujo de combustible consumido, que en este caso será gas natural (GN), 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 desarrollada enteramente en EES, programa de gran utilidad para la rápida resolución iterativa de sus múltiples ecuaciones, donde se ha tomado 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_{clinker}). 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):

Este material constructivo se compone de óxido de calcio (CaO), producto resultado de la calcinación de piedra caliza, y arcilla, cuyos componentes principales suelen ser silicato tricalcico y dicalcico. En el caso de estudio se ha hipotizado una proporción final en el clínker fabricado de 70% CaO (x_{CaO}) y 30% arcilla (x_{Clay}).

2.1. ESQUEMA



A continuación se tratará el proceso de fabricación del clíinker, planteando el siguiente esquema, que se compondría de los siguientes compartimentos:

1. Precalentador: Esta sección de la cementera consiste en un intercambiador de calor cuya función es la de enfriar los gases de salida de 900° hasta unos 300°C (T13), y a su vez calentar (como su nombre indica) los componentes sólidos precedentes al clíinker (CaCO₃ y arcilla) desde temperatura ambiente 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 ($x_{\text{precal}}=70\%$), posible mediante el mantenimiento de una temperatura de alrededor de 900°C con la quema de un combustible (concretamente gas natural (mGN₃)), para lo que es necesario introducir comburente (oxígeno por 9, m9_{O2}).

3. Horno: Es la parte posterior al precalcinator, este suele ser de tipo rotativo (según el manual de mejores técnicas disponibles), aquí se consume el último 30% del CaCO₃ para producir el CaO que buscamos y a su vez se genera el subproducto que deseamos interceptar, el CO₂, que al ser volátil fuga hacia la parte más elevada, es decir, hacia el precalcinator. Aquí es necesario introducir O₂ también para mantener la temperatura por encima de los 1000°C y que la reacción se pueda desarrollar.

4. Enfriador de clíinker: Este dispositivo es similar al primero comentado, teniendo la función de calentar el aire atmosférico introducido por 7 (m7_{O2} y m7_{N2}) y que se divide en dos conductos destinados a cada parte del horno (9 y 10), al mismo tiempo que enfría el clíinker fabricado para hacerlo manejable.

2.2. HIPÓTESIS Y DATOS

Una vez expuesto el anterior esquema toca comentar las ecuaciones que simulan la operatividad de las entrañas de la cementera, pero no sin antes enumerar los datos e hipótesis tomados para su solución:

- La producción de clinker gris de la fábrica analizada es de 2,25 Mt/año (basándose en la más grande a escala nacional), y 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 producir más kg a la hora para compensar los periodos de inactividad). El clinker resultante se compondría de 70% CaO y 30% arcilla (Clay).
- 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
- Las entalpías de formación se suponen sabidas para estimar el calor requerido en la reacción endotérmica de calcinación.
- Se estipulan conocidas todas las temperaturas de los flujos másicos, a excepción de la T8 y T13, que son las correspondientes a las salidas de materiales de la cementera (correspondientes a los productos sólidos y gaseosos respectivamente)
- Se supone presión atmosférica, donde 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 (Cp) prácticamente invariable con la temperatura, por lo que este ha sido calculado fijándolo a temperatura ambiente (T₁), también se supone que esta no reacciona, solo varía su temperatura y no su composición molecular a lo largo de la clinkerización.
- El calor específico del CaCO₃ ha sido deducido usando la fórmula empírica $Cp_{CaCO_3} = (a + b \cdot T[K] + c \cdot (T[K]^{-2})) \cdot 10^{-3} / M_{CaCO_3}$, con T la temperatura en Kelvin, M_{CaCO₃} la masa molar de la molécula en kg/mol, a=82,34, b=4,975e-2 y c=-12,87e+5
- El calor específico del CaO ha sido calculado usando una fórmula empírica de la forma $Cp(T) = A + B \cdot T + C \cdot T^2 + D \cdot T^3 + E/T^2$, con Cp en J/mol*K, T la temperatura en Kelvin, A= 49.95, B= 4.89, C= -0.35, D= 0.046, E= -0.83
- Todos los gases se comportarán como gases ideales, incluido el agua (H₂O).
- Se introduce un exceso de oxígeno del 10% (Delta=1,1) para asegurar la ignición total del combustible (en nuestro caso gas natural, GN), que tras la reacción estequiométrica pura representará un sobrante de O₂ sin consumir (saldrá por 13)
- Se fija de manera constructiva que el 70% de la reacción de calcinación se realizará en el precalcinador (x_{precal}=0,7) y el 30% sobrante en el horno (x_{horno}=0,3).

Para alcanzar el correcto funcionamiento de la simulación, es decir, para conseguir que el número de ecuaciones y de incógnitas coincidieran, compilándose el programa, se tuvo que definir el problema parte por parte, dividiendo toda la cementera en los diversos compartimentos que la componen. Fue necesario programar cada sección por separado, escribiendo el balance de energía



correspondiente, y tomando flujos másicos individuales para cada componente químico, relacionando los de entrada con los de salida mediante el intrincado sistema que resultaba del balance de masas, y asumiendo valores para los flujos desconocidos hasta que finalmente se relacionaran unos con otros en el sistema de ecuaciones global y todo quedara definido por los datos mencionados en el párrafo anterior.

2.3. CÁLCULOS

Tras haber nombrado las bases sobre las que se asentarán los cálculos pasamos a su exposición:

1. PRECALENTADOR:

BALANCE DE MASA:

En este caso el balance de masas es de lo más sencillo ya que no ocurre ninguna reacción en este compartimento de la cementera, así que nos limitamos a estipular que todos los flujos que entran son iguales a los de salida, es decir, que se respete la ley de conservación de la masa. Evidentemente esto no se puede hacer de manera que se igualen los flujos completos (con la forma $m_1=m_2$), hay que hacer un desglose de igualdades en función de cada sustancia que se trata (por ejemplo $m_{1_CaCO_3}=m_{2_CaCO_3}$)

BALANCE DE ENERGIA:

$$(m_{1_CaCO_3} \cdot Cp_{CaCO_3_1} + m_{1_Clay} \cdot Cp_{Clay_1}) \cdot (T_1 - Tr) + (m_{12_N_2} \cdot Cp_{N_2_12} + m_{12_CO_2} \cdot Cp_{CO_2_12} + m_{12_H_2O} \cdot Cp_{H_2O_12} + m_{12_O_2} \cdot Cp_{O_2_12}) \cdot (T_{12} - Tr) = (m_{2_CaCO_3} \cdot Cp_{CaCO_3_2} + m_{2_Clay} \cdot Cp_{Clay_2}) \cdot (T_2 - Tr) + (m_{13_N_2} \cdot Cp_{N_2_13} + m_{13_CO_2} \cdot Cp_{CO_2_13} + m_{13_H_2O} \cdot Cp_{H_2O_13} + m_{13_O_2} \cdot Cp_{O_2_13}) \cdot (T_{13} - Tr)$$

En este dispositivo lo que se pretende es calentar el flujo de CaCO₃ ($m_{1_CaCO_3}$) y arcilla (m_{1_Clay}) 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 que $T_{13} < T_{12}$.

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 explicados en el balance de masas, escritos en el siguiente orden: entradas del sistema a la izquierda de la igualdad y salidas a la derecha.

En resumidas cuentas, en esta primera parte existirían un total 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.



2. PRECALCINADOR

BALANCE DE MASA:

En este caso el balance se complica un poco, ya que existen dos reacciones químicas: la combustión y calcinación, por lo que hay que tratar muchos flujos de forma molar, realizando posteriormente su conversión a masa para facilitar su análisis.

El nitrógeno (que entra desde dos conductos: $m_{12_N2}=m_{11_N2}+m_{9_N2}$) 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 parte de la cementera se genera CO₂ de dos fuentes: la combustión de GN y la calcinación de CaCO₃, además del dióxido arrastrado por los gases que provienen del horno ($m_{12_CO2}=m_{12_CO2_comb}+m_{12_CO2_calc}+m_{11_CO2}$). En el primer caso se genera un flujo molar equivalente al que se consume de gas natural ($L_{12_CO2_comb}=L_{GN3}$), en el segundo caso también se producen los mismos moles de CO₂ que del CaCO₃ que alimenta esta parte ($L_{12_CO2_calc}=L_{CaCO3}$), sumado todo al flujo másico de CO₂ en 11, ya que esta sección recoge también la parte de dicho gas que se produce posteriormente en el horno.

Otro flujo de salida es el H₂O, que resulta de la quema del combustible ($m_{12_H2O}=m_{12_H2O_comb}+m_{11_H2O}$), con una relación estequiométrica de 2 moles por cada uno de gas natural ($L_{12_H2O_comb}=2*L_{GN3}$), y el vapor que viene del siguiente compartimento (m_{11_H2O})

En este caso introducimos un exceso de O₂ respecto a la cantidad estequiométrica (que es de 2 moles por cada mol de GN: $L_{12_prima_O2_estq}=2*L_{GN3}$) para asegurar la combustión del GN, teniendo en cuenta que este oxígeno proviene de dos entradas diferenciadas ($m_{12_prima_O2}=m_{9_O2}+m_{11_O2}$), fijando que el exceso es del 10% superior respecto a la cantidad estequiométrica ($m_{12_prima_O2}=\Delta*m_{12_prima_O2_estq}$, con $\Delta=1,1$), así que el flujo de salida de O₂ es ese exceso que no ha reaccionado ($m_{12_O2}=m_{12_O2_exc}$, con $m_{12_O2_exc}=(\Delta-1)*m_{12_prima_O2_estq}$)

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_{2_CaCO3}) es el que se transforma, mediante una reacción estequiométrica de relación molar 1:1, en el flujo de salida de CaO (m_{4_CaO}): $L_{4_CaO}=L_{2_CaCO3}*x_{precal}$ (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 al porcentaje de este que aún no ha reaccionado (30%): $L_{4_CaCO3}=L_{2_CaCO3}*x_{horno}$, 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 durante su combustión (Q_{punto_GN3})



BALANCE DE ENERGÍA:

$$\begin{aligned} & (m2_CaCO3 * Cp_CaCO3_2 + m2_Clay * Cp_Clay_2) * (T2 - Tr) + mGN_3 * Cp_CH4 * (T3 - \\ & Tr) + (m9_N2 * Cp_N2_9 + m9_O2 * Cp_O2_9) * (T9 - \\ & Tr) + (m11_N2 * Cp_N2_11 + m11_CO2 * Cp_CO2_11 + m11_H2O * Cp_H2O_11 + m11_O2 * Cp_O2_ \\ & 11) * (T11 - Tr) \\ & + Qpunto_GN3 = (m4_CaO * Cp_CaO_4 + m4_CaCO3 * Cp_CaCO3_4 + m4_Clay * Cp_Clay_4) * (T4 - \\ & Tr) + (m12_N2 * Cp_N2_12 + \\ & m12_CO2 * Cp_CO2_12 + m12_H2O * Cp_H2O_12 + m12_O2 * Cp_O2_12) * (T12 - \\ & Tr) + Qpunto_precal_endoT \end{aligned}$$

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

Qpunto_precal_endoT, que es el 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 (L4_CaO) de forma que se obtiene: $Qpunto_precal_endoT = L4_CaO * ((ent_CaO + ent_CO2) - ent_CaCO3)$

Qpunto_GN3, que es el calor real aportado por la combustión de gas natural, que depende del flujo másico introducido de dicho elemento (mGN_3) y su poder calorífico (PCI_GN), resultando: $Qpunto_GN3 = mGN_3 * PCI_GN$

Los demás términos representan el calor invertido en aumentar la temperatura de los flujos explicados en el balance de masas (siendo los entrantes al sistema definidos delante (izquierda) de la igualdad y los salientes detrás (derecha))

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 (mGN_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 y la calcinación de CaCO₃ ($m_{11_CO2}=m_{11_CO2_comb}+m_{11_CO2_calc}$). En el primer caso se genera un flujo molar equivalente al que se consume de gas natural ($L_{11_CO2_comb}=L_{GN5}$). 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 ($L_{11_CO2_calc}=L_{4_CaCO3}$)

Otro flujo de salida es el H₂O, que resulta de la quema del combustible

($m_{11_H2O}=m_{11_H2O_comb}$) con una relación estequiométrica de 2 moles por cada uno de gas natural ($L_{11_H2O_comb}=2*L_{GN5}$)

En este caso introducimos un exceso de O₂ respecto a la cantidad estequiométrica (que es de 2 moles por cada mol de GN: $L_{10_O2_estq}=2*L_{GN5}$) para asegurar la combustión del GN

($m_{10_O2}=\Delta*m_{10_O2_estq}$, con $\Delta=1,1$), el flujo de salida de O₂ es ese exceso del 10% que no ha reaccionado ($m_{11_O2_exc}=(\Delta-1)*m_{10_O2_estq}$)

El flujo de CaO que sale por 6 es igual a los moles de CaCO₃ que entran por 2, es decir, la calcinación es completa ($L_{6_CaO}=L_{2_CaCO3}$)

La cantidad de gas natural que es necesario introducir (m_{GN_5}) viene dictaminada por el balance de energía, donde se calcula el calor de su combustión (Q_{punto_GN5})



BALANCE DE ENERGIA:

$$(m4_CaO * Cp_CaO_4 + m4_CaCO3 * Cp_CaCO3_4 + m4_Clay * Cp_Clay_4) * (T4 - Tr) + (m10_N2 * Cp_N2_10 + m10_O2 * Cp_O2_10) * (T10 - Tr) + mGN_5 * Cp_CH4 * (T5 - Tr) + Qpunto_GN5 = (m6_CaO * Cp_CaO_6 + m6_Clay * Cp_Clay_6) * (T6 - Tr) + (m11_N2 * Cp_N2_11 + m11_CO2 * Cp_CO2_11 + m11_H2O * Cp_H2O_11 + m11_O2 * Cp_O2_11) * (T11 - Tr) + Q_punto_horno_endoT$$

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

$Q_{punto_horno_endoT}$, que es el 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 ($L6_CaO - L4_CaO$) de forma que se obtiene: $Q_{punto_horno_endoT} = (L6_CaO - L4_CaO) * ((ent_CaO + ent_CO2) - ent_CaCO3)$

Q_{punto_GN5} , que es el calor real aportado por la combustión de gas natural, que depende del flujo másico introducido de dicho elemento (mGN_5) y su poder calorífico (PCI_GN), resultando:

$$Q_{punto_GN5} = mGN_5 * PCI_GN$$

Los demás términos representan el calor para aumentar la temperatura de los flujos explicados en el balance de masas (siendo los entrantes al sistema definidos delante (izquierda) de la igualdad y los salientes detrás (derecha))

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 (mGN_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, 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 $m10_O2 = \Delta * m10_O2_estq$ y la que va al precalcinador por $m12_prima_O2 = m9_O2 + m11_O2$ y $m12_prima_O2 = \Delta * m12_prima_O2_estq$).



BALANCE DE ENERGIA:

$$(m6_CaO * Cp_CaO_6 + m6_Clay * Cp_Clay_6) * (T6 - Tr) + (m7_N2 * Cp_N2_7 + m7_O2 * Cp_O2_7) * (T7 - Tr) = (m9_N2 * Cp_N2_9 + m9_O2 * Cp_O2_9) * (T9 - Tr) + (m10_N2 * Cp_N2_10 + m10_O2 * Cp_O2_10) * (T10 - Tr) + (m8_CaO * Cp_CaO_8 + m8_Clay * Cp_Clay_8) * (T8 - Tr)$$

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 explicados 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 las temperaturas menos 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 ANEXO 1: CEMENTERA), con sus correspondientes comentarios y una pequeña leyenda para hacer posible la comprensión de la nomenclatura usada.



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	199,9	[°C]	m13_N2	74,5	[kg/s]
T13	300,3	[°C]	m1_CaCO3	99,09	[kg/s]
mGN_3	2,605	[kg/s]	m1_Clay	23,78	[kg/s]
mGN_5	2,793	[kg/s]	Qpunto_GN3	115149	[kW]
m13_CO2	71,53	[kg/s]	Qpunto_GN5	123469	[kW]
m13_H2O	12,15	[kg/s]	Qpunto_precal_endoT	123678	[kW]
m13_O2	1,042	[kg/s]	Qpunto_horno_endoT	53005	[kW]

Fijándonos en el consumo de gas natural y la liberación de CO₂ a la atmósfera:

$mGN = mGN3 + mGN5 = 2,605 + 2,793 = 5,398$ kg/s (gas natural total usado en el horno rotativo)

$m13_CO2 = 71,53$ kg/s (CO₂ liberado a la atmósfera)

$m_CO2_capturado = 0$ kg/s (CO₂ secuestrado a la salida del tanque calcinador)

No se captura nada ya que la cementera no dispone de los tanques usados en el CaL

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



3. SISTEMA DE CAPTURA

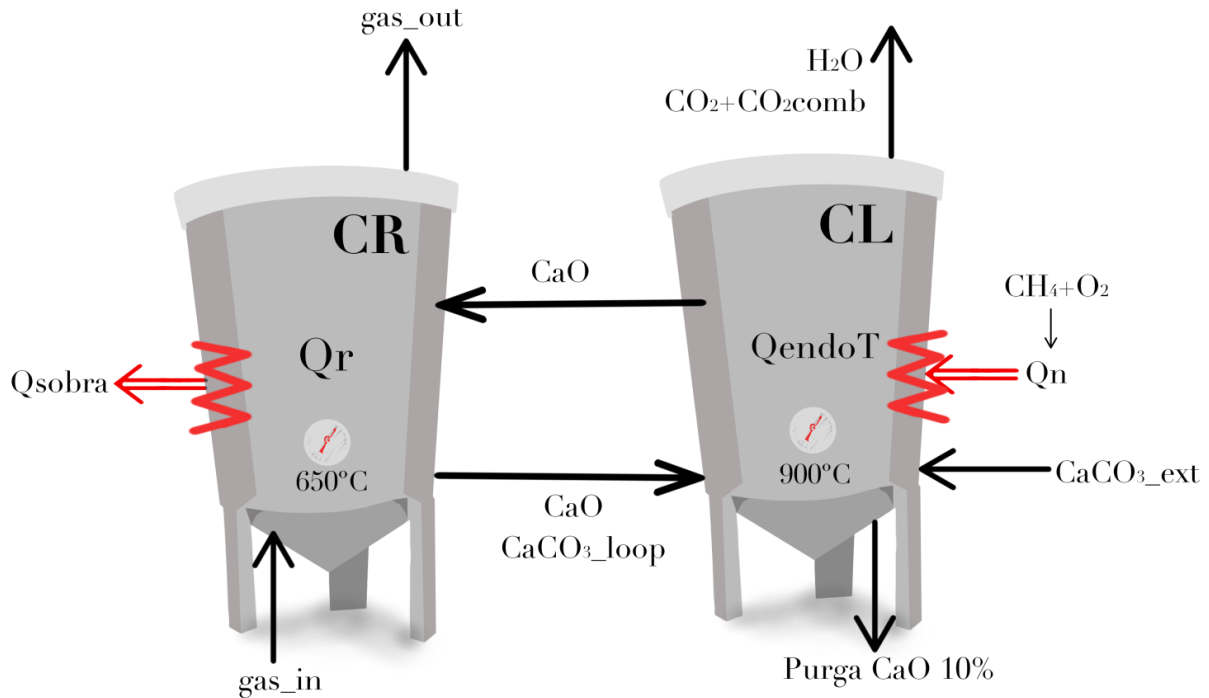
El sistema de captura se basará en el Calcium Looping (CaL), una tecnología de captura de carbono de segunda generación. Es la forma más desarrollada de bucle de carbonato, donde un metal (M) reacciona reversiblemente entre su forma de carbonato (MCO₃) y su forma de óxido (MO) para separar el dióxido de carbono de otros gases provenientes de la generación de energía o de una planta industrial. En el proceso de bucle de calcio, las dos especies son carbonato de calcio (CaCO₃) y óxido de calcio (CaO), denominado adsorbente. El dióxido de carbono capturado puede luego transportarse a un sitio de almacenamiento y ser reutilizado.

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 trabajo.

A continuación se explicarán los procedimientos matemáticos y las hipótesis realizadas con la meta de obtener ciertos resultados que analizaremos para estudiar la fiabilidad y eficiencia de esta propuesta tecnológica enfocada a la reducción y captura del CO₂ generado.

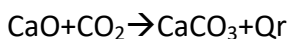
3.1. ESQUEMA

En primer lugar, se expone el esquema de los dos tanques en torno a los cuales girarán los cálculos y que constituye la columna vertebral de este trabajo, estos tanques consisten en dos reactores de lecho fluidizado interconectados entre sí, 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):



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 ($x_captura=0,9$), y el CaO que se obtiene como producto en el tanque contiguo, para obtener como salida carbonato de calcio ($CaCO_3_loop$) 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:

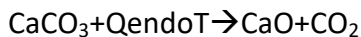


$4 CaO \rightarrow 4 CaO$ (el CaO introducido es 5 veces el estequiométrico, así que sobran 4 moles por cada 1 que reacciona)

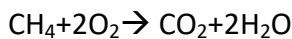
Esta reacción es exotérmica, lo que significa que se obtiene energía en forma de calor (Q_r).

Q_{sobra} es el calor sobrante de la reacción exotérmica después de que parte de este se invierta en mantener una temperatura constante de aproximadamente $T_{CR}=650^\circ C$ en el interior del reactor. 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 salidas sólidas mencionadas en el reactor anterior, siendo estas las dos formas entre las que conmuta el calcio (CaCO₃_loop + CaO), junto con un aporte exterior de carbonato de calcio (CaCO₃_ext) para asegurar la reacción y, por último, combustible (CH₄, gas natural) con su comburente (O₂); dando como producto cal (CaO), de cuyo flujo se deriva una purga (10% CaO), vapor de agua (H₂O) y dióxido de carbono (CO₂). Los dos últimos al ser gases ligeros escapan por la parte superior, condensándose el agua para ser separada del CO₂, 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:



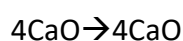
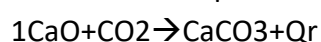
Q_n es el calor que es necesario invertir para que se produzca la reacción endotérmica y que se mantenga una temperatura constante elevada de alrededor de T_{CL}=900°C dentro del tanqu. Este calor se introduce desde el exterior mediante la ignición del combustible introducido (en nuestro caso GN). El gas natural es un hidrocarburo mezcla de gases ligeros (refinados del petróleo) cuyo componente principal es el metano (CH₄), único elemento que se tomara a efectos de cálculo de combustiones, para simplificar las cuentas.

2.2. HIPÓTESIS Y DATOS

Una vez se ha expuesto el anterior esquema pasaremos a enumerar las entradas de datos conocidos, valores, simplificaciones e hipótesis que fueron tomadas para resolver las sucesivas ecuaciones en el programa iterativo EES.

- Los gases exhaustos de la cementera (gas_{in}), cuya composición ha sido estimada, siendo esta de un 70% de N₂, 2% de O₂, 13% de H₂O y 15% de CO₂. Estos gases formarían un flujo másico (mpunto_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 (Lpunto_outCR_CaO) será 4 veces mayor que el que reaccione)



- 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 ($m_{punto_inCR_CO_2}$), procedente de la cementera (gas_in).
- La cantidad de CaO extraído del bucle de calcio (CaL) entre los dos reactores ($m_{punto_outCL_CaO_purga}$) es del 10% ($x_{purga}=0,1$) proveniente del tanque CL. Esta purga de cal es empleada a modo de materia prima en la cementera.
- 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 estipulan conocidas las temperaturas de ambos tanques, fijadas en $T_{CR}=650^{\circ}C$ y $T_{CL}=900^{\circ}C$
- Se supone presión atmosférica en todas y cada una de las secciones.

2.3. CÁLCULOS

Basándonos en los anteriores valores y conociendo el esquema de flujos propio del CaL entre los dos tanques podemos plantear los balances de masas en ambos dispositivos interconectados, haciendo uso de datos relevantes como las masas molares de los elementos y sus entalpías de formación

En un primer lugar se plantearon entradas de datos genéricas para la composición de los gases exhaustos de la cementera y su temperatura, pero posteriormente se sustituyeron por los obtenidos en la primera parte (fábrica de clínker) para analizar mejor el acople entre ambos dispositivos (sistema de captura + cementera).

Empezamos con el balance en el tanque CR (carbonatador):

La masa de gas (100 kg/s) proveniente de la cementera entra a una temperatura $T_{entrada}=200^{\circ}C$

Y somos conocedores de su composición, por lo que sabemos cuántos kg/s entran de CO₂ al sistema de captura.

Y por tanto cuántos kg reaccionan al segundo con el óxido de calcio introducido (CO₂ capturado, que será el 90% del entrante) para dar 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).

Reacciona tan solo una quinta parte del flujo de CaO introducido para dar el mismo flujo molar de CaCO₃ (relación molar CaO/CaCO₃ de 1/1):

$L_{punto_inCR_CaO_reac}=L_{punto_inCR_CaO}/5$

$L_{punto_outCR_CaCO_3}=L_{punto_inCR_CaO_reac}$



El exceso que no reacciona pasa de un tanque a otro por la parte inferior izquierda de forma inalterada junto con el carbonato generado ($m_{\text{punto_outCR_CaO}} + m_{\text{punto_outCR_CaCO}_3}$).

Los gases exhaustos sin parte (90%) del CO₂ salen por la parte superior del reactor a la atmósfera ($m_{\text{gas_out}}$).

A continuación calculamos el calor generado en la reacción de carbonatación en función de las entalpías de formación de los reactivos y los productos:

$$\text{ent_reacCR} = \text{ent_CaCO}_3 - (\text{ent_CaO} + \text{ent_CO}_2) \text{ {kJ/mol}}$$

$$Q_r = \text{ent_reacCR}$$

Este calor es negativo porque sale del sistema (reacción exotérmica), posteriormente se corrige poniéndole un menos delante

Obteniendo un flujo calórico en función de los moles que participan en esta reacción:

$$Q_{\text{punto_r}} = -Q_r * L_{\text{punto_outCR_CaCO}_3} \text{ {kJ/s=kW}}$$

Acto seguido pasamos al balance de masas 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): $m_{\text{punto_inCL_CaO}}$ y $m_{\text{punto_inCL_CaCO}_3_loop}$ (el subíndice loop existe ya que hay otro aporte de CaCO₃ desde el exterior)

Pero para asegurar la reacción inversa (de calcinación $\text{CaCO}_3 + Q_n \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$) es necesario introducir un exceso CaCO₃ desde el exterior (parte inferior derecha). Basándonos en la ecuación estequiométrica (sabiendo cuánto CaO tenemos que producir) para determinar qué cantidad es necesaria introducir desde fuera del bucle.

Para saber cuánto CaCO₃ tenemos que introducir nos fijamos en el CaO que debe salir, teniendo en cuenta que se purga una fracción:

$$m_{\text{punto_outCL_CaO_purga}} = x_{\text{purga}} * m_{\text{punto_outCL_CaO}}$$

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

$$m_{\text{punto_outCL_CaO}} = m_{\text{punto_inCR_CaO}} / (x_{\text{purga}} - 1)$$

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

$$L_{\text{punto_inCL_CaCO}_3_total} = L_{\text{punto_outCL_CaO}} - L_{\text{punto_inCL_CaO}}$$

El flujo molar de CaCO₃ total que reacciona para obtener todo el óxido que sale del tanque por la parte superior izquierda (y que posteriormente se purga en parte) equivale a este (relación molar 1:1 de nuevo) menos los moles de excedente que ya no es necesario obtener por reacción.

Calculando cuánto tenemos que introducir desde la sección inferior derecha (ext) del tanque:

$$m_{\text{punto_inCL_CaCO}_3_ext} = m_{\text{punto_inCL_CaCO}_3_total} - m_{\text{punto_inCL_CaCO}_3_loop}$$

Los productos que salen de este reactor son los siguientes:

CO₂, listo para el almacenamiento, por la parte superior del tanque, obteniendo un caudal molar equivalente al de CaCO₃ que reacciona (total) (reacción de proporción 1:1 mol)



$$L_{\text{punto_outCL_CO2}} = L_{\text{punto_inCL_CaCO3_total}}$$

Sumándole el CO₂ producido por la combustión de metano (gas natural) explicada más adelante en los balances energéticos.

$$m_{\text{punto_outCL_CO2}} = L_{\text{punto_outCL_CO2}} \cdot M_{\text{CO2}} + m_{\text{punto_outCL_CO2_comb}}$$

A continuación calculamos el calor necesario en la reacción de calcinación en función de las entalpías de formación de los reactivos y los productos, que resulta ser la misma entalpía cambiada de signo al ser la misma reacción en el otro sentido.

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

$$Q_{\text{endoT}} = ent_{\text{reacCL}} \text{ {calor positivo porque entra al sistema}}$$

Obteniendo el flujo calórico siguiente:

$$Q_{\text{punto_endoT}} = Q_{\text{endoT}} \cdot L_{\text{punto_inCL_CaCO3_total}} \text{ {kW}}$$

En base a los anteriores cálculos y el esquema inicial planteamos los balances de energía para averiguar la eficiencia de esta propuesta tecnológica:

Para resolver las ecuaciones necesitaremos conocer las Cp de los elementos que entran en juego, para ello plantearemos varias hipótesis (con el objetivo de simplificar las cuentas):

- Cp calculados a la temperatura de entrada del reactor. Debido a que el Cp no cambia en gran medida y se producen reacciones químicas que varían el caudal másico de los elementos en el CaL.
- N₂, H₂O, O₂ y CO₂ son gases ideales
- El calor específico del CaCO₃ ha sido deducido usando la fórmula empírica $Cp_{\text{CaCO3}}(T) = (a + b \cdot T[K] + c \cdot (T[K]^{-2})) \cdot 10^{-3} / M_{\text{CaCO3}}$, con T la temperatura en Kelvin, M_{CaCO3} la masa molar de la molécula en kg/mol, a=82,34, b=4,975e-2 y c=-12,87e+5
- El calor específico del CaO ha sido calculado usando una fórmula empírica, de la forma $Cp_{\text{CaO}}(T) = A + B \cdot T + C \cdot T^2 + D \cdot T^3 + E/T^2$, con Cp en J/mol*K, T la temperatura en Kelvin, A= 49.95, B= 4.89, C= -0.35, D= 0.046, E= -0.83

Los demás calores específicos (Cp) han sido calculados automáticamente por el programa de termodinámica (EES).

Obteniendo los siguientes balances de energía:

En primer lugar el del tanque CR:

$$[m_{\text{puntoinCR};\text{N2}} + m_{\text{puntoinCR};\text{O2}} + m_{\text{puntoinCR};\text{H2O}} + m_{\text{puntoinCR};\text{CO2}}] \cdot Cp_{\text{gas};\text{in}} \cdot [T_{\text{gasinCR}} - T_{\text{amb}}] + m_{\text{puntoinCR};\text{CaO}} \cdot Cp_{\text{CaO};1173\text{K}} \cdot [T_{\text{CaOinCR}} - T_{\text{amb}}] + Q_{\text{puntoR}} = [m_{\text{puntooutCR};\text{N2}} + m_{\text{puntooutCR};\text{O2}} + m_{\text{puntooutCR};\text{H2O}} + m_{\text{puntooutCR};\text{CO2}}] \cdot Cp_{\text{gas};\text{out}} \cdot [T_{\text{CR}} - T_{\text{amb}}] + [m_{\text{puntooutCR};\text{CaO}} \cdot Cp_{\text{CaO};923\text{K}} + m_{\text{puntooutCR};\text{CaCO3}} \cdot Cp_{\text{CaCO3};923\text{K}}] \cdot [T_{\text{CR}} - T_{\text{amb}}] + Q_{\text{puntosobra}}$$

Con estos cálculos obtenemos el valor del flujo de calor sobrante (Q_{punto_sobra}), de alta calidad energética, que será extraído mediante un intercambiador de calor, con el interior de las tuberías lleno de agua, que se transformará en vapor y a través de turbinas, acopladas coaxialmente a alternadores, esta energía cinética será transformada en energía eléctrica útil (esta es la parte de la simbiosis referente a la central eléctrica)

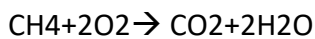


En segundo lugar el del reactor CL:

$$\begin{aligned} & \dot{m}_{\text{CaO}} \cdot C_{p,\text{CaO}} \cdot (T_{\text{CaO}} - T_{\text{amb}}) + \dot{m}_{\text{CaCO}_3} \cdot C_{p,\text{CaCO}_3} \cdot (T_{\text{CaCO}_3} - T_{\text{amb}}) + \\ & \dot{m}_{\text{O}_2} \cdot C_{p,\text{O}_2} \cdot (T_{\text{O}_2} - T_{\text{amb}}) + \dot{m}_{\text{CH}_4} \cdot C_{p,\text{CH}_4} \cdot (T_{\text{CH}_4} - T_{\text{amb}}) + Q_{\text{reacción}} = \\ & \dot{m}_{\text{CaO}} \cdot C_{p,\text{CaO}} \cdot T_{\text{CaO}} + \dot{m}_{\text{CO}_2} \cdot C_{p,\text{CO}_2} \cdot T_{\text{CO}_2} + \dot{m}_{\text{H}_2\text{O}} \cdot C_{p,\text{H}_2\text{O}} \cdot T_{\text{H}_2\text{O}} + Q_{\text{pérdidas}} \end{aligned}$$

A partir de este balance se obtiene $Q_{\text{reacción}}$, 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 oxidación de metano (CH₄).

Por último pasaríamos al cálculo del combustible consumido, calculado en función de su poder calorífico para conseguir desencadenar la reacción de calcinación, que requiere de un calor $Q_{\text{reacción}}$ Y el aire introducido, ya que para dar la reacción tiene que encontrarse la cantidad estequiométrica de este gas (O₂).



$$\dot{m}_{\text{CH}_4} = \frac{Q_{\text{reacción}}}{\text{PCI}_{\text{CH}_4}} \quad \{\text{kg/s}\}$$

Los balances másicos anteriores se verán modificados por el combustible (CH₄) y comburente (O₂) introducidos.

$$\dot{m}_{\text{aire}} = 2 \cdot \dot{m}_{\text{CH}_4} \quad (\text{relación molar O}_2:\text{CH}_4 \text{ es } 2:1)$$

$$\dot{m}_{\text{O}_2} = \dot{m}_{\text{aire}}$$

$$\dot{m}_{\text{CO}_2} = \dot{m}_{\text{CH}_4}$$

$$\dot{m}_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \cdot \dot{m}_{\text{CH}_4} \quad (\text{relación } 2:2 \text{ en el caso O}_2:\text{H}_2\text{O})$$

2.4. RESULTADOS

Finalmente, después de haberse descrito los balances de masa y energía y las hipótesis tomadas para su resolución, a continuación se exponen los resultados obtenidos con los datos mencionados (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	3,751	[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	8,439	[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	12436	[kW]
m_outCL_CO2	31,31	[kg/s]	Qn	165645	[kW]

*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.

VOLVIENDO A CALCULAR PERO CON LOS DATOS DE ENTRADA DEL FLUJO QUE FUGA DE LA CEMENTERA PLANTEADA:

Variables de entrada	Valor	Unidades	Variables	Valor	Unidades
m_inCR_N2	74,5	[kg/s]	m_inCR_CaO	409,7	[kg/s]
m_inCR_O2	1,042	[kg/s]	m_outCR_CaO	327,7	[kg/s]
m_inCR_H2O	12,15	[kg/s]	m_outCR_CaCO3	146,3	[kg/s]
m_inCR_CO2	71,53	[kg/s]	m_outCR_N2	74,5	[kg/s]
ratio CaO/CO2	5	-	m_outCR_O2	1,042	[kg/s]
CO2 capturado	90	%	m_outCR_H2O	12,15	[kg/s]
CaO purgado	10	%	m_outCR_CO2	7,153	[kg/s]



Variabes	Valor	Unidades	Variabes	Valor	Unidades
m_inCL_CaCO3_ext	81,28	[kg/s]	m_GN	17,87	[kg/s]
m_inCL_CaO	327,7	[kg/s]	m_outCL_CO2_comb	49,14	[kg/s]
m_inCL_CaCO3_loop	146,3	[kg/s]	m_outCL_H2O_comb	40,21	[kg/s]
m_inCL_O2	71,48	[kg/s]	Qr	260873	[kW]
m_outCL_CaO	455,2	[kg/s]	QendoT	405803	[kW]
m_outCL_CaO_purga	45,52	[kg/s]	Qsobra	307327	[kW]
m_outCL_CO2	149,3	[kg/s]	Qn	789942	[kW]

mGN=17,87 kg/s (gas natural consumido)

m_outCR_CO2=7,153 kg/s (CO2 liberado a la atmósfera)

m_outCL_CO2=149,3 kg/s (CO2 secuestrado a la salida del tanque calcinador)

Los caudales de gases introducidos son similares a los que salen por el conducto 13 de la cementera, pero en este caso la purga se considera nula. X_purga=0.

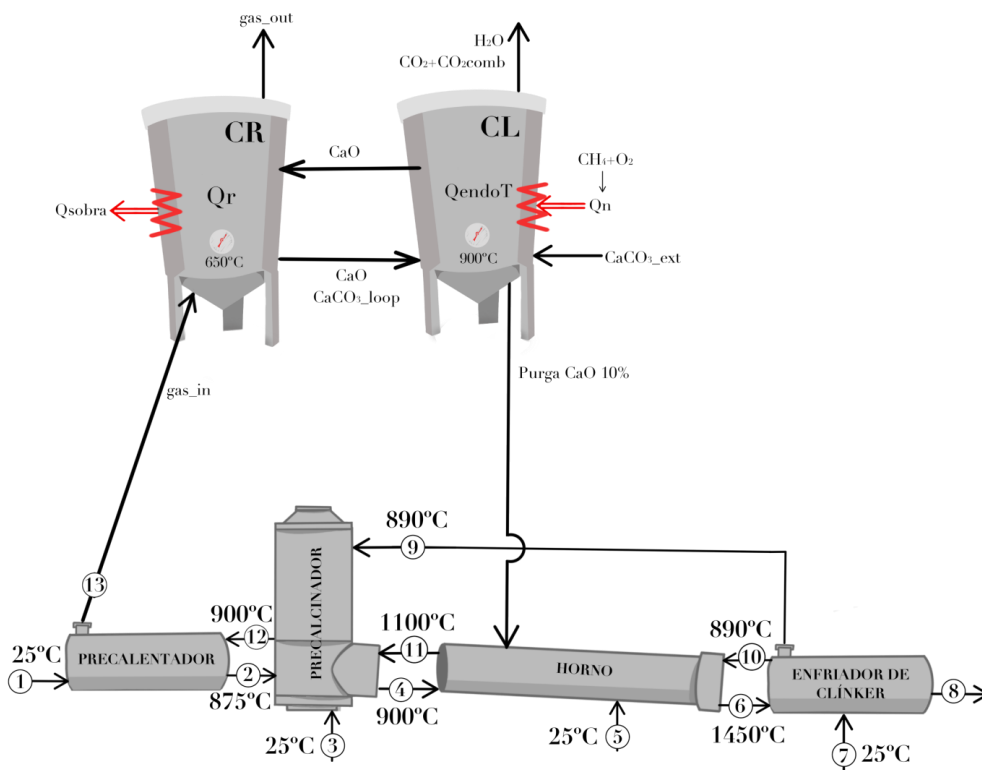
Estos datos destacados son los más relevantes en el estudio de la viabilidad de este sistema de captura en función del CO2 ahorrado, en el siguiente apartado los compararemos con el sistema integrado. Redirigiendo parte de la purga a la cementera para analizar el impacto que esto tiene en el ahorro de combustible usado en la calcinación, y su correspondiente CO2 liberado.

4. SISTEMA COMPLETO (CEMENTERA CON CAPTURA DE CO₂)

En esta sección estudiaremos los beneficios de la simbiosis creada entre la cementera y el sistema de captura. La primera estará alimentada con la purga del CaL y los gases salientes por 13 serán limpiados de CO₂ por ambos tanques, de forma que estos estén conectados.

4.1. ESQUEMA

El esquema es el siguiente:



Como se puede observar en el esquema, 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 cuál 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.

Estas dos retroalimentaciones hacen 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 en la fábrica, 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 ensamblado de ambas simulaciones con la meta de analizar cómo se comportaría el sistema del esquema lo que se ha hecho ha sido crear un nuevo programa de EES en el que se han interconectado las variables de la siguiente forma:

mpunto_inCR_N2=m13_N2
mpunto_inCR_O2=m13_O2
mpunto_inCR_H2O=m13_H2O
mpunto_inCR_CO2=m13_CO2

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 (Tgas_inCR=T13)

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 parte, en los cálculos de la cementera:

m6_prima_CaO=m8_CaO
m6_prima_CaO=m6_CaO+mpunto_outCL_CaO_purga

Se ha modificado el balance de masa para restarle a la producción final de CaO (m8_CaO) la parte cedida del sistema de captura, fracción de la producción final que no tiene porqué ser obtenida mediante calcinación

Esto también afecta a los balances de energía, por lo que las temperaturas incógnita se verán afectadas, como observaremos en la tabla de resultados:

{BALANCE ENERGIA HORNO}

$$(m4_CaO * Cp_CaO_4 + m4_CaCO3 * Cp_CaCO3_4 + m4_Clay * Cp_Clay_4) * (T4 - Tr) + (m10_N2 * Cp_N2_10 + m10_O2 * Cp_O2_10) * (T10 - Tr) + mpunto_outCL_CaO_purga * Cp_CaO_1173K * (T_CL - Tr) + mGN_5 * Cp_CH4 * (T5 - Tr) + Qpunto_GN5 = (m6_prima_CaO * Cp_CaO_6 + m6_Clay * Cp_Clay_6) * (T6 - Tr) + (m11_N2 * Cp_N2_11 + m11_CO2 * Cp_CO2_11 + m11_H2O * Cp_H2O_11 + m11_O2 * Cp_O2_11) * (T11 - Tr) + Qpunto_horno_endoT$$

{BALANCE ENERGIA ENFRIADOR}

$$(m6_prima_CaO * Cp_CaO_6 + m6_Clay * Cp_Clay_6) * (T6 - Tr) + (m7_N2 * Cp_N2_7 + m7_O2 * Cp_O2_7) * (T7 - Tr) = (m9_N2 * Cp_N2_9 + m9_O2 * Cp_O2_9) * (T9 - Tr) + (m10_N2 * Cp_N2_10 + m10_O2 * Cp_O2_10) * (T10 - Tr) + (m8_CaO * Cp_CaO_8 + m8_Clay * Cp_Clay_8) * (T8 - Tr)$$

4.3. RESULTADOS

Los resultados nos 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/CO2	5	-	m_GN	10,01	[kg/s]
CO2 capturado	90	%	mGN_3	1,317	[kg/s]
CaO purgado	10	%	mGN_5	2,122	[kg/s]
m13_N2	47,02	[kg/s]	T8	727,5	[kW]
m13_CO2	40,08	[kg/s]	T13	299,4	[kW]
m13_H2O	7,739	[kg/s]	m_outCR_CO2	4,008	[kg/s]
m13_O2	0,5269	[kg/s]	m_outCL_CO2	83,66	[kg/s]

$m_{GN} = m_{GN3} + m_{GN5} + m_{puntoGN} = 1,317 + 2,122 + 10,01 = 13,45$ kg/s (gas natural total usado)

$m_{outCR_CO2} = 4,008$ (CO2 liberado a la atmósfera)

$m_{outCL_CO2} = 83,66$ (CO2 secuestrado a la salida del tanque calcinador)



5. CONCLUSIONES FINALES

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

CONSUMO ENERGÉTICO	GN EXTRA	CO ₂ AHORRADO
0,119235212	8,051	67,522

Como podemos ver el Gas Natural aumenta en el caso del sistema completo respecto a la cementera base analizada, pero este sobrecoste de 8 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 67,5 kg/s, y cuya reducción representa el objetivo final de esta propuesta tecnológica, así como una solución al tremendo problema climático al que nos enfrentamos. Estos parámetros están relacionados mediante el llamado CONSUMO ENERGÉTICO $((GN_{sc} - GN_{cementera}) / (CO_{2,cementera} - CO_{2,sc}))$, que se aprecia que es mucho menor a la unidad, por lo que podemos 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.

Además de tener la ventaja de una gran reducción de este contaminante en la industria, cuenta con un sistema que filtra el CO₂ de los otros gases, lo que lo hace fácilmente secuestrable y envasable, para su posterior reutilización en otros nichos industriales, como son la conserva de alimentos (gracias al envasado de ciertos alimentos frescos en una atmósfera rica en CO₂ respecto a la terrestre se consigue retrasar su degradación, impidiendo que proliferen bacterias y mohos), la industria de la pulpa y el papel (El Dióxido de carbono es utilizado para controlar los niveles de pH,) y la industria soldadura y metálica (como gas de protección utilizado para prevenir la contaminación atmosférica de metal fundido). Así como también se puede reintegrar en la propia industria cementera a modo de inertizador de silos de combustible sólido, como es el carbón, usualmente empleado.



BIBLIOGRAFÍA

INTRODUCCIÓN: SENSIBILIZACIÓN DEL LECTOR SOBRE EL CALENTAMIENTO GLOBAL

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), 1-12.

CP Y DATOS QUÍMICOS

Tabla gases ideales - princtermo. (s. f.). <https://sites.google.com/site/princtermo/Home/primera-ley/tablagases>

National Institute of Standards and Technology. (s. f.). calcium oxide. <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C1305788>

Heat capacity of calcium carbonate - Chemical engineering other topics - Eng-Tips. (2003, 30 junio). <https://www.eng-tips.com/viewthread.cfm?qid=61961>

Jacobs, G. K. (1981, 1 marzo). The high-temperature heat capacity of natural calcite (CaCO₃). SpringerLink.

*https://link.springer.com/article/10.1007/BF00309451?error=cookies_not_supported&code=806e1e60-e672-4bd2-bc7e-64c3f501f96c O Jacobs, G.K., Kerrick, D.M. & Krupka, K.M. The high-temperature heat capacity of natural calcite (CaCO₃). *Phys Chem Minerals* 7, 55–59 (1981). <https://doi.org/10.1007/BF00309451>*

pci gn

(2021, septiembre). ¿Qué es el poder calorífico? | Primagas. Primagas. <https://blog.primagas.es/que-es-poder-calorifico>

CaL

Just a moment. . . (s. f.). <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1876610214020542>

UTILIZACIÓN CO₂

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

Fundamentos de la Soldadura MAG : Soldadura por arco con CO₂. (s. f.). Kobelco. <https://www.kobelco-welding.jp/espanol/education-center/Fundamentals/Fundamentals01.html>

máquina gasificadora de bebidas: *Alta eficiencia automática / máquina mezcladora de CO₂ de agua de gas / Mezclador de bebidas gaseosas que hace la máquina - GoldAgent. (s. f.). <https://www.gold-agents.com/product.aspx?id=39894860>*



CO2 utilizado en la propia industria cementera:

Inertizado del almacenamiento en automoción. (s. f.). Air Liquide.

<https://es.airliquide.com/soluciones/fabricacion-y-montaje-inertizado-del-almacenamiento-de-automocion> (inertización de silos de coque y carbon)

8% CO2 mundial producido x la industria cementera;

Cement – Analysis. (s. f.). IEA. <https://www.iea.org/reports/cement>

Producción de cemento: Cómo reducir las emisiones de CO2. (s. f.). ENNOMOTIVE.

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

Romero, S. (2022, 4 enero). ¿Puede la industria del hormigón realmente volverse neutra en carbono para 2050? elconfidencial.com. https://www.elconfidencial.com/medioambiente/ciudad/2022-01-04/cemento-hormigon-emisiones-co2-sostenible_3098260/

Producción de cemento

Anuario del Sector Cementero Español 2016. (2016). Oficemen. <https://www.oficemen.com/wp-content/uploads/2017/07/Anuario-2016.pdf>

Viñas, I. (2019, 5 abril). Morata - Morata de Jalón. Oficemen. <https://www.oficemen.com/el-cemento/fabricas-en-espana/morata-morata-de-jalon/>

cementera elegida

Viñas, I. (2019a, abril 5). El Alto - Morata de Tajuña. Oficemen. <https://www.oficemen.com/el-cemento/fabricas-en-espana/el-alto-morata-de-tajuna/>

calcium looping

Wikipedia contributors. (2022, 24 julio). Calcium looping. Wikipedia.

https://en.wikipedia.org/wiki/Calcium_looping

Elevadas ratios CaO/CO2 en el carbonatador mejoran la capacidad de conversión

Doñate, Y. L. (2014). Optimización del aprovechamiento energético del ciclo de carbonatación-calcinación para captura de co2 (optimization of energy use from carbonation-calcinacion cycle for co2 capture). Dialnet. <https://dialnet.unirioja.es/servlet/tesis?codigo=203689>

libro físico sobre las cementeras:

Guía de Mejores Técnicas Disponibles en España de fabricación de cemento. (2004). Ministerio de Medio Ambiente. Dirección General de Calidad y Evaluación Ambiental.

La enorme fuente de emisiones de CO2 que está por todas partes y que quizás no conocías. (2018, 17 diciembre). BBC News Mundo. <https://www.bbc.com/mundo/noticias-46594783>



colaboradores de Wikipedia. (2021, 3 noviembre). Clínker. Wikipedia, la enciclopedia libre.
<https://es.wikipedia.org/wiki/Cl%C3%ADnker>

Dieter, H., Beirow, M., Schweitzer, D., Hawthorne, C. & Scheffknecht, G. (s. f.). Efficiency and flexibility potential of Calcium Looping CO2 Capture.
https://www.researchgate.net/publication/272380379_Efficiency_and_Flexibility_Potential_of_Calcium_Looping_CO2_Capture