

Cálculos detallados del modelo termodinámico.

Para el análisis termodinámico del horno, se analizará inicialmente el escenario ideal, el cual es aquel en el que la energía que aporta el coque va a ser utilizada en su totalidad en la calcinación de la piedra caliza (es decir, se presenta bajo los parámetros de combustión completa) y no se presentan ineficiencias de ningún tipo.

Balance de Masa

El balance de masa en el proceso de calcinación debe considerar dos reacciones químicas, la calcinación de la piedra caliza y la combustión del coque. El balance de masa correspondiente a la calcinación de la piedra caliza debe considerar:

$$m_{\text{piedra caliza}} = m_{\text{cal producida}} + m_{\text{CO}_2}$$

Por otro lado, el balance de masa de la reacción de combustión se realizó en primer lugar en las condiciones de aire teórico. Para ello se utilizaron los resultados del análisis último de la composición del combustible. Estos resultados se muestran en la Tabla 4.

Debido a que el análisis de la composición del combustible está dado en porcentajes en masa, para plantear la ecuación balanceada es necesario hacer la conversión a moles mediante la relación de masa molecular (kmol/kg). De esta forma y, conociendo la masa molecular de cada uno de los elementos, es posible determinar el número de moles de cada uno (Tabla 4), mediante la ecuación:

$$N_i = \frac{m_i}{MM_i}$$

Donde:

N_i es el número de moles de cada elemento [kmol].

m_i es la masa de cada elemento [kg].

MM_i es la masa molecular [Kmol/Kg].

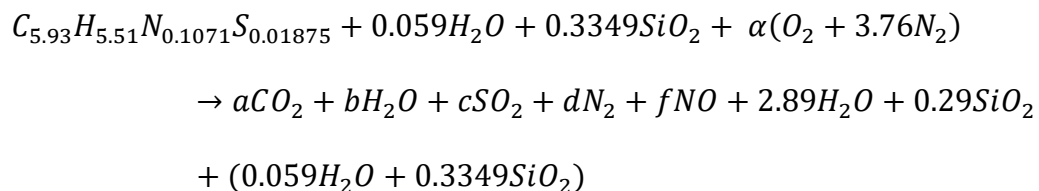
Tabla A 1.

Conversión Porcentaje a Masa

Elemento	Porcentaje En Masa %	Composición Molar [Mol]
Carbono	71.2	5.93
Hidrógeno	5.51	5.51
Azufre	0.6	0.01875
Oxígeno	0	0
Nitrógeno	1.5	0.1071
Humedad	1.07	0.05944
Cenizas	20.12	0.3349
Total	100%	1 mol coque

Nota. Elaboración propia.

Llegados a este punto, es posible escribir la Ecuación Estequiométrica que describe el proceso de combustión completa del combustible estudiado, lo cual permite determinar el sistema de ecuaciones que da valor a los coeficientes estequiométricos de los productos de la reacción:



Balance de masa (combustión completa):

Carbono:

$$5.933 = a$$

Hidrógeno:

$$5.51 = 2 \times b$$

Oxígeno:

$$2 \times \alpha = (2 \times a) + b + (2 \times c) + e$$

Nitrógeno N₂ (proveniente del aire atmosférico):

$$\alpha \times 3.76 = d$$

Azufre:

$$0.01875 = c$$

Nitrógeno (proveniente del combustible):

$$0.1071 = e$$

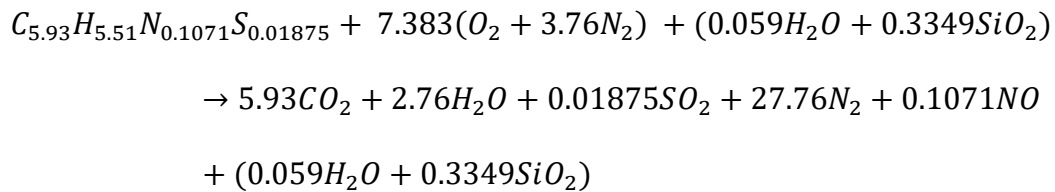
De esto se obtiene que los coeficientes estequiométricos de cada elemento presente en la reacción son:

Tabla A 2.*Coefficientes Estequiométricos*

a	5.933
b	2.755
c	0.01875
d	27.76
e	0.1071
α	7.383

Nota. Elaboración propia.

De modo que, al reescribir la ecuación de la reacción, reemplazando los valores encontrados, se tiene que:



Esta es la reacción estequiométrica, en la que todo el carbón presente en el combustible se convierte en CO₂ en los productos.

Ahora bien, mediante un análisis de la composición de los gases de combustión tomado de Alcántara (2018), se puede medir concentración de los elementos en los productos lo cual permite completar la ecuación estequiométrica que va a modelar la combustión. En la Tabla 3, se muestran los resultados de dicho análisis en PPM.

Tabla A 3.

Análisis de Gases

Elemento	Concentración [Ppm]
Monóxido de carbono CO	3986.79
Oxígeno O ₂	2.43
Dióxido de azufre SO ₂	346.13
Monóxido de nitrógeno NO	41.21

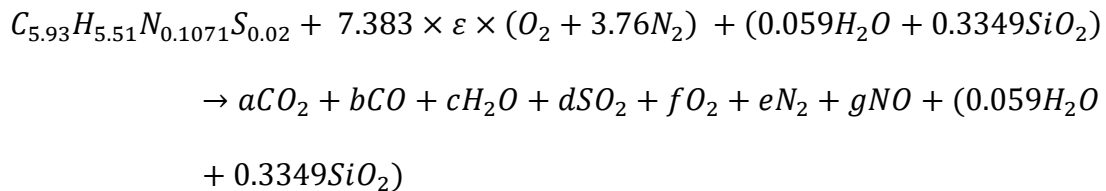
Nota. Elaboración propia. Tomado de *Alcántara (2018)*.

Estos datos del análisis muestran las concentraciones de estos gases y permite desarrollar un balance de masa para la reacción que ya no es de combustión completa y que ya cuenta con un valor de exceso de aire que hay que encontrar.

Para trabajar con estos datos, es necesario hacer la conversión de PPM a fracción molar, multiplicando cada valor $\times 10^{-6}$, obteniendo así la fracción molar de cada uno de los productos. De esta forma:

$$y_i = PPM \times 10^{-6}$$

Por lo que, se plantea el sistema de ecuaciones actualizado:



Balance de masa (combustión completa):

Carbono:

$$5.933 = a + b$$

Hidrógeno:

$$5.51 = 2 \times c$$

Oxígeno:

$$2 \times \alpha \times \varepsilon = (2 \times a) + b + c + (2 \times d) + (2 \times f) + g$$

Nitrógeno N2 (aire atmosférico):

$$\alpha \times 3.76 \times \varepsilon = e$$

Azufre:

$$0.01875 = d$$

Nitrógeno (combustible):

$$0.074 = g$$

Análisis de gases:

$$y_{NO} = \frac{1.3}{a + b + c + d + f}$$

De esto se obtiene que los coeficientes estequiométricos de cada elemento presente en la reacción son:

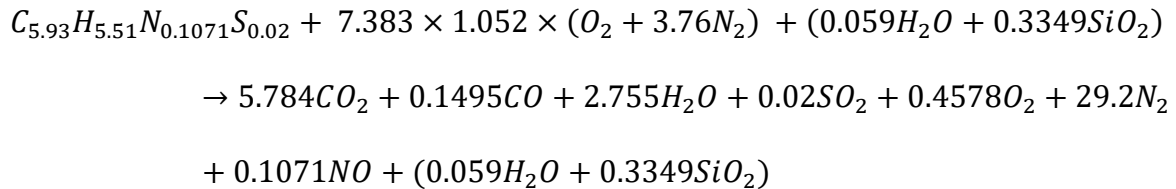
Tabla A 4.

Coefficientes Estequiométricos Elementos presentes en la Reacción

a	CO_2	5.78
b	CO	0.15
c	H_2O	2.76
d	SO_2	0.02
e	N_2	29.2
f	O_2	0.46
g	NO	0.11
ε	Exceso de aire	1.052

Nota. Elaboración propia.

Finalmente, luego de solucionar el sistema de ecuaciones, es posible describir la ecuación estequiométrica balanceada y encontrar el exceso de aire ε en la reacción:



Balance de Energía

$$Q_{in} + Q_{gen} = Q_{out} + Q_{consumed}$$

$$E_{fuel} = E_{pc} + E_{prod} + E_{rxn} + E_{conv} + E_{rad} + E_{gases} + E_{vap} + E_{unb}$$

Donde:

E_{pc} : energía sensible suministrada a la piedra caliza desde la temperatura ambiente hasta la temperatura de disociación.

E_{fuel} : energía disponible en el combustible.

E_{prod} : energía de los productos (cal) a la salida del horno.

E_{gases} : calor sensible de los gases de combustión.

E_{rxn} : energía utilizada en la calcinación.

E_{vap} : energía sensible del vapor de agua que sale del horno.

E_{conv} : pérdidas por convección.

E_{rad} : pérdidas por radiación.

$E_{cenizas}$: energía sensible en las cenizas.

E_{unb} : asociado a pérdidas menores no cuantificadas explícitamente.

Datos conocidos:

$$T_{ref} = 298 [K]$$

$$T_{out} = 1273 [K] = \text{Temperatura}_{disociación} \text{ Boynton, R. S. (1980).}$$

$$T_{out_{prod}} = 673 [K]$$

$$T_{out_{gases}} = 623 [K]$$

$$T_{prom_{gases}} = \frac{T_{out_{gases}} + T_{ref}}{2} = \frac{623K + 298K}{2} = 460.5 [K]$$

$$T_{prom_{prod}} = \frac{T_{out_{prod}} + T_{ref}}{2} = \frac{673K + 298K}{2} = 485.5 [K]$$

$$T_{prom_{pc}} = \frac{T_{out} + T_{ref}}{2} = \frac{1273K + 298K}{2} = 785.5 [K]$$

$$m_{pc} = 40000 [Kg]$$

$$PCI = 24335,52 \left[\frac{kJ}{kg} \right]$$

$$m_{fuel} = 7500 [Kg]$$

$$m_{cal} = 25000 [Kg]$$

*Energía total aportada por el combustible:

$$E_{fuel} = m_{fuel} \cdot PCI$$

$$E_{fuel} = 7500kg \cdot 24575.1 \frac{kJ}{kg}$$

$$E_{fuel} = 184313250 [kJ] = 184.31 [GJ]$$

*Energía sensible en la piedra caliza Epc

$$E_{pc} = m_{pc} \cdot Cp_{pc} \cdot (T_{out} - T_{ref})$$

Donde:

Para encontrar los calores específicos (Cp) de los elementos que van a ser estudiados, se usa la tabla 2-70 de Perry, Green & Maloney, J. O. (2019)

$$Cp_{CaCO_3} = 19.68 + 0.01189 \cdot T_{prom_{pc}} - \frac{307600}{(T_{prom_{pc}})^2} \left[\frac{cal}{mol \cdot K} \right]$$

$$Cp_{CaCO_3} = 19.68 + 0.01189 \cdot 785.5K - \frac{307600}{(785.5K)^2} \left[\frac{cal}{mol \cdot K} \right]$$

$$\begin{aligned} Cp_{CaCO_3} &= 28.52 \left[\frac{cal}{mol \cdot K} \right] \times \frac{4.19J}{1cal} \times \frac{1mol}{100.08 \frac{g}{mol}} \times \frac{1kJ}{1000J} \times \frac{1000g}{1kg} \\ &= 1.19 \left[\frac{kJ}{kg \cdot K} \right] \end{aligned}$$

Entonces:

$$E_{pc} = 40000kg \times 1.19 \left[\frac{kJ}{Kg \cdot K} \right] \times (1273 - 298)K$$

$$E_{pc} = 46410000 [kJ] = 46.41 [GJ]$$

*Energía en los productos a la salida del horno:

$$E_{prod} = m_{cal} \cdot Cp_{cal} \cdot (T_{out} - T_{ref})$$

Donde:

$$c_{p_{CaO}} = 10 + 0,00484 \cdot T_{prom_{cal}} - \frac{108000}{T_{prom_{cal}}^2} \left[\frac{cal}{mol \cdot K} \right]$$

$$c_{p_{CaO}} = 10 + (0,00484 \times 485.5K) - \frac{108000}{(485.5K)^2} \left[\frac{cal}{mol \cdot K} \right]$$

$$\begin{aligned} C_{p_{CaO}} &= 11.89 \left[\frac{cal}{mol \cdot K} \right] \times \frac{4,19J}{1cal} \times \frac{1mol}{56.07 \frac{g}{mol}} \times \frac{1kJ}{1000J} \times \frac{1000g}{1kg} \\ &= 0.88 \left[\frac{kJ}{kg \cdot K} \right] \end{aligned}$$

Entonces:

$$E_{prod} = 25000kg \times 0.88 \left[\frac{kJ}{Kg \cdot K} \right] \times (673 - 298)K$$

$$E_{prod} = 8250000[kJ] = 8.25[GJ]$$

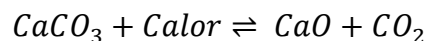
*Energía utilizada en la calcinación:

$$E_{rxn} = m_{pc} \cdot \Delta H_{rxn}$$

Donde ΔH_{rxn} es entalpía de calcinación de la piedra caliza.

$$\Delta H_{reacción} = H_{prod} - H_{react}$$

Para lo cual se describe la ecuación que describe la reacción:



Se puede identificar que el $CaCO_3$ hace parte de los reactivos y el CaO y el CO_2 corresponden a los productos. En esta reacción, la calcinación de 1 mol de $CaCO_3$ produce 1 mol de CaO y 1 mol de CO_2 . Entonces la ecuación se reescribe así:

$$\Delta H_{reacción} = \sum (N * \bar{h}_f^{\circ})_{prod} - \sum (N * \bar{h}_f^{\circ})_{react}$$

Para encontrar los valores de las entalpías de formación estándar se recurre a la literatura y se encuentran los siguientes valores:

Tabla A 5.

Valores de las Entalpías de Formación Estándar

Compuesto	$\bar{h}_f^{\circ} \left[\frac{kJ}{mol} \right]$
CaCO ₃	-1206.9
CaO	-635.6
CO ₂	-393.5

Nota. Elaboración propia. Tomado de Chang, R. (2010)

Ya con estos datos, es posible reescribir la ecuación, así;

$$\Delta H_{reacción} = \left(1mol_{CaO} \times -635.6 \left[\frac{KJ}{mol} \right] \right) + \left(1mol_{CO_2} \times -393.5 \left[\frac{KJ}{mol} \right] \right) - \left(1mol_{CaCO_3} \times -1206.9 \left[\frac{KJ}{mol} \right] \right)$$

$$\Delta H_{reacción} = 177.8 \left[\frac{kJ}{molCaCO_3} \right] \times \left[\frac{1molCaCO_3}{100.08g} \right] \times \left[\frac{1000g}{1kg} \right]$$

$$\Delta H_{reacción} = 1778 \left[\frac{kJ}{kg} \right]$$

Ahora se reemplazan los valores en la ecuación de la energía total de la reacción

$$E_{rxn} = m_{pc} \cdot \Delta H_{rxn}$$

$$E_{rxn} = 40000kg \times 1778 \frac{kJ}{kg}$$

$$E_{rxn} = 71120000[kJ] = 71.12[GJ]$$

*Energía perdida por transferencia de calor por convección natural en la pared del horno:

Modelo de transferencia de calor por convección en una placa plana.

$$T_s = 423 [K]$$

Propiedades de aire (@P=1atm; T_{ref})

$$k = 0.02476 \left[\frac{W}{m \cdot ^\circ C} \right]$$

$$\nu = 0.0000147 \left[\frac{m^2}{s} \right]$$

$$Pr = 0.7323$$

$$g = 9.8 \left[\frac{m}{s^2} \right]$$

Datos de la pared:

$$L_c = 5 [m]$$

$$A_s = 2.5 \times 5 [m^2] = 12.5 [m^2]$$

Primero. se encuentra la temperatura de película T_f :

$$T_f = \frac{T_s + T_{ref}}{2}$$

$$T_f = \frac{423 + 298}{2} = 360.5 [K]$$

Con esta temperatura, se halla el valor del coeficiente de expansión volumétrica β :

$$\beta = \frac{1}{T_f} = \frac{1}{360.5} = 2.77 \times 10^{-3}$$

Luego se encuentra el valor del número de Rayleigh:

$$Ra = \frac{g \cdot \beta \cdot (T_s - T_{ref}) \cdot Lc^3}{\nu^2} \cdot Pr$$

$$Ra = \frac{9.8 \left[\frac{m}{s^2} \right] \times (2.77 \times 10^{-3}) \times (423 - 298)K \times (5[m])^3}{\left(0.0000147 \left[\frac{m^2}{s} \right] \right)^2} \times 0.7323$$

$$Ra = 1.44 \times 10^{12}$$

Ya que el número de Rayleigh está en el intervalo de $10^{10} - 10^{13}$, el número de Nusselt está determinado por la ecuación:

$$Nu = 0.1 \cdot Ra^{(1/3)}$$

$$Nu = 0.1 \times (1.44 \times 10^{12})^{\frac{1}{3}} = 1129.24$$

Ahora es posible encontrar el valor del coeficiente de transferencia de calor por convección $h_{conv} h_{conv} = k \cdot \frac{Nu}{Lc}$

$$h_{conv} = 0.02476 \left[\frac{W}{m \cdot ^\circ C} \right] \times \frac{1129.24}{5[m]}$$

$$h_{conv} = 5.59 \left[\frac{W}{m^2 \cdot ^\circ C} \right]$$

Finalmente, se reemplazan los valores obtenidos:

$$Q_{conv} = h_{conv} \cdot A_s \cdot (T_s - T_{ref})$$

$$Q_{conv} = 5.59 \left[\frac{W}{m^2 \cdot ^\circ C} \right] \times 12.5[m^2] \times (150^\circ C - 25^\circ C)$$

$$Q_{conv} = 8734.38 [W] = 8734.38 \left[\frac{J}{s} \right] \times \frac{3600[s]}{1hora} \times \frac{24hora}{1 día} \times \frac{1kJ}{1000 J}$$

$$Q_{conv} = 754650.43 \left[\frac{kJ}{día} \right]$$

Sin embargo, para hallar el valor total de las pérdidas por pared, es necesario tener en cuenta el tiempo que dura el proceso. Cada lote tiene un tiempo de calcinación total de siete días. Pasados los siete días es cuando se descarga el horno.

$$E_{conv} = Q_{conv} \left[\frac{kJ}{día} \right] \times 7 días$$

$$E_{conv} = 744650.43 \left[\frac{kJ}{día} \right] \times 7 días$$

$$E_{conv} = 5282553.01[kJ] = 5.28[GJ]$$

*Energía perdida por radiación:

Las pérdidas de energía por radiación se pueden estimar con la Ley de Stefan-Boltzmann:

$$Q_{rad} = \varepsilon \cdot \sigma \cdot A_s \cdot (T_s^4 - T_{ref}^4)$$

Donde según Çengel, Y. A. (2015):

ε : emisividad térmica. Para el material (ladrillo refractario), se usará $\varepsilon = 0.75$.

$\sigma = 5.67 \times 10^{-8} \left[\frac{W}{m^2 K^4} \right]$: Constante de Stefan-Boltzmann.

A_s : Área de la pared del horno [m^2].

T_s : temperatura de la pared del horno [K].

T_{ref} : temperatura ambiente [K].

Entonces:

$$Q_{rad} = \varepsilon \cdot \sigma \cdot A_s \cdot (T_s^4 - T_{ref}^4)$$

$$Q_{rad} = 0.75 \times 5.67 \times 10^{-8} \left[\frac{W}{m^2 K^4} \right] \times 12.5[m]^2 \times ((423K)^4 - 298K^4)$$

$$Q_{rad} = 12826.3[W] = 12826.3 \left[\frac{J}{s} \right] \times \frac{3600[s]}{1hora} \times \frac{24hora}{1 día} \times \frac{1kJ}{1000 J}$$

$$Q_{rad} = 1108192.32 \left[\frac{kJ}{día} \right]$$

Sin embargo, para hallar el valor total de las pérdidas por radiación, es necesario tener en cuenta el tiempo que dura el proceso. Cada lote tiene un tiempo de calcinación total de siete días. Pasados los siete días es cuando se descarga el horno.

$$E_{rad} = Q_{rad} \left[\frac{kJ}{día} \right] \times 7días$$

$$E_{rad} = 1108192.32 \left[\frac{kJ}{día} \right] \times 7días$$

$$E_{rad} = 7757346.24[kJ]$$

*Energía usada en la vaporización del agua:

$$E_{vap} = m_{H_2O} \cdot \Delta h_{vap}$$

Para determinar la masa de humedad que se vaporiza, es necesario hacer la suma de la masa de humedad formada a partir de los moles de hidrógeno quemados del combustible $m_{wH_{fuel}}$ y la masa de humedad que ya estaba presente como humedad en la composición del combustible $m_{w_{fuel}}$

$$m_{H_2O} = m_{wH_{fuel}} + m_{w_{fuel}}$$

Desde que se analizó la reacción de combustión, tenemos los moles producidos de cada producto por la combustión de 1 mol de combustible. Para

encontrar la masa total de estos producida por la combustión de una carga de combustible (5500kg), es necesario hacer una relación combustible/producto.

Primero, se halla el valor de la masa de 1 mol de combustible, así:

$$Mm_{fuel} = (N_C \cdot Mm_C) + (N_H \cdot Mm_H) + (N_N \cdot Mm_N) + (N_S \cdot Mm_S) + (N_{SiO_2} \cdot Mm_{SiO_2}) + (N_{H_2O} \cdot Mm_{H_2O})$$

$$\begin{aligned} Mm_{fuel} &= \left(5.93[mol] \cdot 12 \left[\frac{g}{mol}\right]\right) + \left(5.51[mol] \cdot 1 \left[\frac{g}{mol}\right]\right) \\ &+ \left(0.1071[mol] \cdot 14 \left[\frac{g}{mol}\right]\right) + \left(0.02[mol] \cdot 32 \left[\frac{g}{mol}\right]\right) \\ &+ \left(0.3349[mol] \cdot 60.08 \left[\frac{g}{mol}\right]\right) + \left(0.059[mol] \cdot 18 \left[\frac{g}{mol}\right]\right) \\ Mm_{fuel} &= 100 \left[\frac{gr}{mol}\right] \times \left[\frac{1kg}{1000gr}\right] = 0.1 \left[\frac{kg}{mol}\right] \end{aligned}$$

Teniendo la masa molar del combustible, ahora se puede encontrar el número de moles quemados en cada carga (7500kg).

$$\begin{aligned} N_{fuel_{total}} &= \frac{m_{fuel}}{Mm_{fuel}} \\ N_{fuel_{total}} &= \frac{7500kg}{0.1 \left[\frac{kg}{mol}\right]} = 75000[mol] \end{aligned}$$

En este punto, es posible plantear una regla de tres que relacione la cantidad de moles de combustible con los moles de H_2O generados a partir de las moléculas de hidrógeno en la composición del combustible, así:

1 mol de combustible → 2.76 mol H_2O por la combustión de H.

$$75000 \text{ mol combustible} \rightarrow N_{wH_{fuel}}$$

Resolviendo:

$$N_{wH_{fuel}} = \frac{75000 \text{ mol combustible} \times 2.76 \text{ mol H}_2\text{O por la combustión de H}}{1 \text{ mol combustible}}$$

$$N_{wH_{fuel}} = 207000 \text{ mol}$$

Entonces:

$$m_{wH_{fuel}} = N_{wH_{fuel}} \times Mm_{H_2O}$$

$$m_{wH_{fuel}} = 207000 \text{ mol} \times 18 \left[\frac{g}{\text{mol}} \right]$$

$$m_{wH_{fuel}} = 3726000 [g] \times \frac{1kg}{1000g}$$

$$m_{wH_{fuel}} = 3726 [kg]$$

Ahora bien, es necesario hacer esta misma relación para encontrar la masa de humedad liberada directamente por la humedad presente en el combustible.

$$1 \text{ mol de combustible} \rightarrow 0.06 \text{ mol H}_2\text{O por humedad}$$

$$75000 \text{ mol combustible} \rightarrow N_{wH_{fuel}}$$

Resolviendo:

$$N_{w_{fuel}} = \frac{75000 \text{ mol combustible} \times 0.06 \text{ mol H}_2\text{O por humedad}}{1 \text{ mol combustible}}$$

$$N_{w_{fuel}} = 4500 \text{ mol}$$

Entonces:

$$m_{wH_{fuel}} = N_{w_{fuel}} \times Mm_{H_2O}$$

$$m_{w_{fuel}} = 4500 \text{ mol} \times 18 \left[\frac{g}{\text{mol}} \right]$$

$$m_{w_{fuel}} = 81000 [g] \times \frac{1kg}{1000g}$$

$$m_{w_{fuel}} = 81[kg]$$

Con los datos obtenidos, se calcula la masa total de H_2O que es vaporizada en la combustión:

$$m_{H_2O} = m_{wH_{fuel}} + m_{w_{fuel}}$$

$$m_{H_2O} = 3726[kg] + 81[kg]$$

$$m_{H_2O} = 3807[kg]$$

Lo que resta es encontrar el valor del Δh_{vap} .

$$\Delta h_{vap} = h_{fg_{ref}} - h_{fg_{out}}$$

Para esto, se recurre a la literatura para hacer uso de datos tabulados.

Tabla A 6.

Datos Tabulados

$h_{fg_{ref}}$	$T_{ref} = 298K$	2441.7 [kJ/kg]
$h_{fg_{out}}$	$T_{out} = 623K$	892.7 [kJ/kg]

Nota. Elaboración propia. *Tomado de* Cengel, (2021).

$$\Delta h_{vap} = h_{fg_{ref}} - h_{fg_{out}}$$

$$\Delta h_{vap} = 2441.7 [kJ/kg] - 892.7 [kJ/kg]$$

$$\Delta h_{vap} = 1549 [kJ/kg]$$

Finalmente, es posible determinar el valor total de la energía utilizada en la vaporización del agua.

$$E_{vap} = m_{H_2O} \cdot \Delta h_{vap}$$

$$E_{vap} = 3807[kg] \times 1549 \left[\frac{kJ}{kg} \right]$$

$$E_{vap} = 5897043[kJ]$$

*Energía en forma de calor en los gases de combustión.

$$E_{gases} = \sum M_i \cdot Cp_i \times (T_{out_{gases}} - T_{ref})$$

$$E_{gases} = [m_{CO_2} \cdot Cp_{CO_2} + m_{CO} \cdot Cp_{CO} + m_{SO_2} \cdot Cp_{SO_2} + m_{N_2} \cdot Cp_{N_2} + m_{O_2} \cdot Cp_{O_2} + m_{NO} \cdot Cp_{NO}] \times (T_{out_{gases}} - T_{ref})$$

En este punto, hay que encontrar el calor específico de los gases producidos:

Para encontrar los calores específicos (Cp) de los elementos que van a ser estudiados, se usa la tabla 2-70 de Perry, R. H., Green, D. W., & Maloney, J. O. (Eds.). (2019). Perry's chemical engineers' handbook (9^a ed.). McGraw-Hill Education.

- Para el CO₂:

$$Cp_{CO_2} = 10.34 + 0.00274 \cdot T_{prom_{gases}} - \frac{195500}{(T_{prom_{gases}})^2}$$

$$Cp_{CO_2} = 10.34 + 0.00274 \times 460.5K - \frac{195500}{(460.5K)^2}$$

$$Cp_{CO_2} = 10.68 \left[\frac{cal}{mol \cdot K} \right] \times \frac{4.19J}{1cal} \times \frac{1mol}{44 \frac{g}{mol}} \times \frac{1kJ}{1000J} \times \frac{1000g}{1kg} = 1.017 \left[\frac{kJ}{kg \cdot K} \right]$$

- Para el CO:

$$Cp_{CO} = 6.60 + 0.00120 \cdot T_{prom_{gases}}$$

$$Cp_{CO} = 6.60 + 0.00120 \times 460.5K$$

$$Cp_{CO} = 7.153 \left[\frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right] \times \frac{4.19\text{J}}{1\text{cal}} \times \frac{1\text{mol}}{28.01 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \times \frac{1\text{kJ}}{1000\text{J}} \times \frac{1000\text{g}}{1\text{kg}}$$

$$= 1.07 \left[\frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}} \right]$$

- Para el SO₂:

$$Cp_{SO_2} = 7.7 + 0.0053 \cdot T_{prom_{gases}} - 0.00000083 \cdot (T_{prom_{gases}})^2$$

$$Cp_{SO_2} = 7.7 + 0.0053 \times 460.5\text{K} - 0.00000083 \times (460.5\text{K})^2$$

$$Cp_{SO_2} = 9.96 \left[\frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right] \times \frac{4.19\text{J}}{1\text{cal}} \times \frac{1\text{mol}}{64.06 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \times \frac{1\text{kJ}}{1000\text{J}} \times \frac{1000\text{g}}{1\text{kg}} = 0.65 \left[\frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}} \right]$$

- Para el N₂:

$$Cp_{N_2} = 6.50 + 0.00100 \cdot T_{prom_{gases}}$$

$$Cp_{N_2} = 6.50 + 0.00100 \cdot T_{prom_{gases}}$$

$$Cp_{N_2} = 6.96 \left[\frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right] \times \frac{4.19\text{J}}{1\text{cal}} \times \frac{1\text{mol}}{28.01 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \times \frac{1\text{kJ}}{1000\text{J}} \times \frac{1000\text{g}}{1\text{kg}} = 1.04 \left[\frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}} \right]$$

- Para el O₂:

$$Cp_{O_2} = 8.27 + 0.000258 \cdot T_{prom_{gases}} - \frac{187700}{(T_{prom_{gases}})^2}$$

$$Cp_{O_2} = 8.27 + 0.000258 \cdot 460.5\text{K} - \frac{187700}{(460.5\text{K})^2}$$

$$Cp_{O_2} = 7.5 \left[\frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right] \times \frac{4.19\text{J}}{1\text{cal}} \times \frac{1\text{mol}}{32 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \times \frac{1\text{kJ}}{1000\text{J}} \times \frac{1000\text{g}}{1\text{kg}} = 0.98 \left[\frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}} \right]$$

- Para el NO:

$$Cp_{NO} = 8.05 + 0.000233 * T_{promgases} - \frac{156300}{(T_{promgases})^2}$$

$$Cp_{NO} = 8.05 + 0.000233 * 460.5K - \frac{156300}{(460.5K)^2}$$

$$Cp_{NO} = 7.42 \left[\frac{cal}{mol * K} \right] \times \frac{4.19J}{1cal} \times \frac{1mol}{30.01 \frac{g}{mol}} \times \frac{1kJ}{1000J} \times \frac{1000g}{1kg}$$

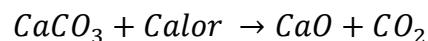
$$= 1.036 \left[\frac{kJ}{kg \cdot K} \right]$$

Ahora, es necesario hallar las masas producidas de cada gas, para lo cual se debe conocer la relación en moles de coque usados VS. moles de gas producidos:

- Para el CO_2 es necesario tener en cuenta la masa de CO_2 liberada en la combustión y la masa de CO_2 liberada por la calcinación de la piedra caliza. Así:

$$m_{CO_2} = m_{CO_2_{pc}} + m_{CO_2_{comb}}$$

Calcinación:

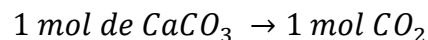


En este punto, se halla el número de moles que hay en la masa de piedra caliza a calcinar:

$$N_{CaCO_3} = \frac{m_{CaCO_3}}{MM_{CaCO_3}} = \frac{40000[kg]}{0.1 \left[\frac{kg}{mol} \right]}$$

$$N_{CaCO_3} = 400000[mol]$$

Entonces:



400000 mol $\text{CaCO}_3 \rightarrow N_{\text{CO}_2\text{pc}}$ producidos

Resolviendo:

$$N_{\text{CO}_2\text{pc}} \text{ prod} = \frac{400000 \text{ mol CaCO}_3 \times 1 \text{ mol CO}_2}{1 \text{ mol CaCO}_3}$$

$$N_{\text{CO}_2\text{pc}} \text{ prod} = 400000 \text{ mol}$$

Entonces:

$$m_{\text{CO}_2\text{pc}} = N_{\text{CO}_2\text{pc}} \times Mm_{\text{CO}_2}$$

$$m_{\text{CO}_2\text{pc}} = 400000 \text{ mol} \times 44 \left[\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right]$$

$$m_{\text{CO}_2\text{pc}} = 17600000 [\text{g}] \times \frac{1 \text{ kg}}{1000 \text{ g}}$$

$$m_{\text{CO}_2\text{pc}} = 17600 [\text{kg}]$$

1 mol de combustible $\rightarrow 5.78$ moles $\text{CO}_{2\text{comb}}$

75000 mol combustible $\rightarrow N_{\text{CO}_{2\text{comb}}}$ producidos

Resolviendo:

$$N_{\text{CO}_{2\text{comb}}} \text{ prod} = \frac{75000 \text{ mol combustible} \times 5.78 \text{ moles CO}_2}{1 \text{ mol combustible}}$$

$$N_{\text{CO}_{2\text{comb}}} \text{ prod} = 433500 \text{ mol}$$

Entonces:

$$m_{\text{CO}_{2\text{comb}}} = N_{\text{CO}_{2\text{comb}}} \text{ prod} \times Mm_{\text{CO}_2}$$

$$m_{\text{CO}_{2\text{comb}}} = 433500 \text{ mol} \times 44 \left[\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right]$$

$$m_{\text{CO}_{2\text{comb}}} = 19074000 [\text{g}] \times \frac{1 \text{ kg}}{1000 \text{ g}}$$

$$m_{\text{CO}_{2\text{comb}}} = 19074 [\text{kg}]$$

Por lo cual:

$$m_{CO_2} = m_{CO_2_{pc}} + m_{CO_2_{comb}}$$

$$m_{CO_2} = 17600[kg] + 19074[kg]$$

$$m_{CO_2} = 36674 [kg]$$

- Para el CO :

$$1 \text{ mol de combustible} \rightarrow 0.15 \text{ moles } CO$$

$$75000 \text{ mol combustible} \rightarrow N_{CO} \text{ producidos}$$

Resolviendo:

$$N_{CO} \text{ prod} = \frac{75000 \text{ mol combustible} \times 0.15 \text{ moles } CO}{1 \text{ mol combustible}}$$

$$N_{CO} \text{ prod} = 11250 \text{ mol}$$

Entonces:

$$m_{CO} = N_{CO_2} \text{ prod} \times Mm_{CO_2}$$

$$m_{CO} = 11250 \text{ mol} \times 28 \left[\frac{g}{\text{mol}} \right]$$

$$m_{CO} = 315000[g] \times \frac{1kg}{1000g}$$

$$m_{CO} = 315[kg]$$

- Para el SO_2 :

$$1 \text{ mol de combustible} \rightarrow 0.02 \text{ moles } SO_2$$

$$75000 \text{ mol combustible} \rightarrow N_{SO_2} \text{ producidos}$$

Resolviendo:

$$N_{SO_2} \text{ prod} = \frac{75000 \text{ mol combustible} \times 0.02 \text{ moles } SO_2}{1 \text{ mol combustible}}$$

$$N_{SO_2} \text{ prod} = 1500 \text{ mol}$$

Entonces:

$$m_{SO_2} = N_{SO_2} \text{ prod} \times Mm_{SO_2}$$

$$m_{SO_2} = 1500 \text{ mol} \times 64 \left[\frac{g}{\text{mol}} \right]$$

$$m_{SO_2} = 96000 [g] \times \frac{1 \text{ kg}}{1000 g}$$

$$m_{SO_2} = 96 [kg]$$

- Para el N_2 :

$$1 \text{ mol de combustible} \rightarrow 29.2 \text{ moles } N_2$$

$$75000 \text{ mol combustible} \rightarrow N_{N_2} \text{ producidos}$$

Resolviendo:

$$N_{N_2} \text{ prod} = \frac{75000 \text{ mol combustible} \times 29.2 \text{ moles } N_2}{1 \text{ mol combustible}}$$

$$N_{N_2} \text{ prod} = 2190000 \text{ mol}$$

Entonces:

$$m_{N_2} = N_{N_2} \text{ prod} \times Mm_{N_2}$$

$$m_{N_2} = 2190000 \text{ mol} \times 28 \left[\frac{g}{\text{mol}} \right]$$

$$m_{N_2} = 61320000 [g] \times \frac{1 \text{ kg}}{1000 g}$$

$$m_{N_2} = 61320 [kg]$$

- Para el O_2 :

$$1 \text{ mol de combustible} \rightarrow 0.46 \text{ moles } O_2$$

75000 mol combustible \rightarrow N_{O_2} producidos

Resolviendo:

$$N_{O_2} \text{ prod} = \frac{75000 \text{ mol combustible} \times 0.46 \text{ moles } O_2}{1 \text{ mol combustible}}$$

$$N_{O_2} \text{ prod} = 34500 \text{ mol}$$

Entonces:

$$m_{O_2} = N_{O_2} \text{ prod} \times Mm_{O_2}$$

$$m_{O_2} = 34500 \text{ mol} \times 32 \left[\frac{g}{\text{mol}} \right]$$

$$m_{O_2} = 1104000 [g] \times \frac{1 \text{ kg}}{1000 g}$$

$$m_{O_2} = 1104 [kg]$$

- Para el NO:

1 mol de combustible \rightarrow 0.11 moles NO

75000 mol combustible \rightarrow N_{NO} producidos

Resolviendo:

$$N_{NO} \text{ prod} = \frac{75000 \text{ mol combustible} \times 0.11 \text{ moles NO}}{1 \text{ mol combustible}}$$

$$N_{NO} \text{ prod} = 8250 \text{ mol}$$

Entonces:

$$m_{NO} = N_{NO} \text{ prod} \times Mm_{NO}$$

$$m_{NO} = 8250 \text{ mol} \times 30 \left[\frac{g}{\text{mol}} \right]$$

$$m_{NO} = 247500 [g] \times \frac{1 \text{ kg}}{1000 g}$$

$$m_{NO} = 247.5 [kg]$$

Ahora, con todos estos datos encontrados, es momento de reemplazar:

$$E_{gases} = [m_{CO_2} \cdot Cp_{CO_2} + m_{CO} \cdot Cp_{CO} + m_{SO_2} \cdot Cp_{SO_2} + m_{N_2} \cdot Cp_{N_2} + m_{O_2} \cdot Cp_{O_2} + m_{NO} \cdot Cp_{NO}] \times (T_{out_{gases}} - T_{ref})$$

$$E_{gases} = \left[36674[kg] \times 1.017 \left[\frac{kJ}{kg} \right] + 315[kg] \times 1.07 \left[\frac{kJ}{kg} \right] + 96[kg] \times 0.65 \left[\frac{kJ}{kg} \right] + 61320[kg] \times 1.04 \left[\frac{kJ}{kg} \right] + 1104[kg] \times 0.98 \left[\frac{kJ}{kg} \right] + 247.5 \times 1.036 \left[\frac{kJ}{kg} \right] \right] \times (623 - 298)[K]$$

$$E_{gases} = [37297.46[kJ] + 337.05[kJ] + 62.4[kJ] + 63772.8[kJ] + 1081.92[kJ] + 256.42[kJ]] \times 325[K]$$

$$E_{gases} = 33412616.25[kJ] = 33.41[GJ]$$

*Energía en las cenizas:

Teniendo en cuenta la consideración de que las cenizas (para efectos prácticos) se trabajó como SiO₂, la energía en forma de calor sensible en las cenizas es:

$$E_{cenizas} = m_{SiO_2} \cdot Cp_{SiO_2} \cdot (T_{prod} - T_{ref})$$

Donde:

$$Cp_{SiO_2} = 12.80 + 0,00447 * T_{prom_{prod}} - \frac{302000}{(T_{prom_{prod}})^2}$$

$$Cp_{SiO_2} = 12.80 + 0,00447 * 485.5 - \frac{302000}{(485.5)^2}$$

$$Cp_{SiO_2} = 13.69 \left[\frac{cal}{mol \cdot K} \right] \times \frac{4.19J}{1cal} \times \frac{1mol}{60.08 \frac{g}{mol}} \times \frac{1kJ}{1000J} \times \frac{1000g}{1kg}$$

$$= 0.95 \left[\frac{kJ}{kg \cdot K} \right]$$

Ahora, es necesario hallar la masa producida de SiO_2 , para lo cual se debe conocer la relación en moles de coque usados VS. moles de gas producidos:

- Para el CO_2 :

$$1 \text{ mol de combustible} \rightarrow 0.34 \text{ moles } SiO_2$$

$$75000 \text{ mol combustible} \rightarrow N_{SiO_2} \text{ producidos}$$

Resolviendo:

$$N_{SiO_2} \text{ prod} = \frac{75000 \text{ mol combustible} \times 0.34 \text{ moles } SiO_2}{1 \text{ mol combustible}}$$

$$N_{SiO_2} \text{ prod} = 25500 \text{ mol}$$

Entonces:

$$m_{SiO_2} = N_{SiO_2} \text{ prod} \times Mm_{SiO_2}$$

$$m_{SiO_2} = 25500 \text{ mol} \times 60.08 \left[\frac{g}{mol} \right]$$

$$m_{SiO_2} = 1532040 [g] \times \frac{1kg}{1000g}$$

$$m_{SiO_2} = 1532.04 [kg]$$

Finalmente, es momento de reemplazar con los datos encontrados:

$$E_{cenizas} = m_{SiO_2} \cdot Cp_{SiO_2} \cdot (T_{prod} - T_{ref})$$

$$E_{cenizas} = 1532.04 [kg] \times 0.95 \left[\frac{kJ}{kg \cdot K} \right] \times (673 - 298)$$

$$E_{cenizas} = 545789.25 [kJ]$$

Finalmente, es posible reemplazar los valores obtenidos en el balance de energía:

$$E_{fuel} = E_{pc} + E_{prod} + E_{rxn} + E_{conv} + E_{rad} + E_{gases} + E_{vap} + E_{cenizas} + E_{unb}$$

$$184313250 [kJ]$$

$$= 46410000[kJ] + 8250000[kJ] + 71120000[kJ]$$

$$+ 5282553.01[kJ] + 7757346.24[kJ] + 33412616.25[kJ]$$

$$+ 5897043[kJ] + 545789.25[kJ] + E_{unb}$$

Despejando:

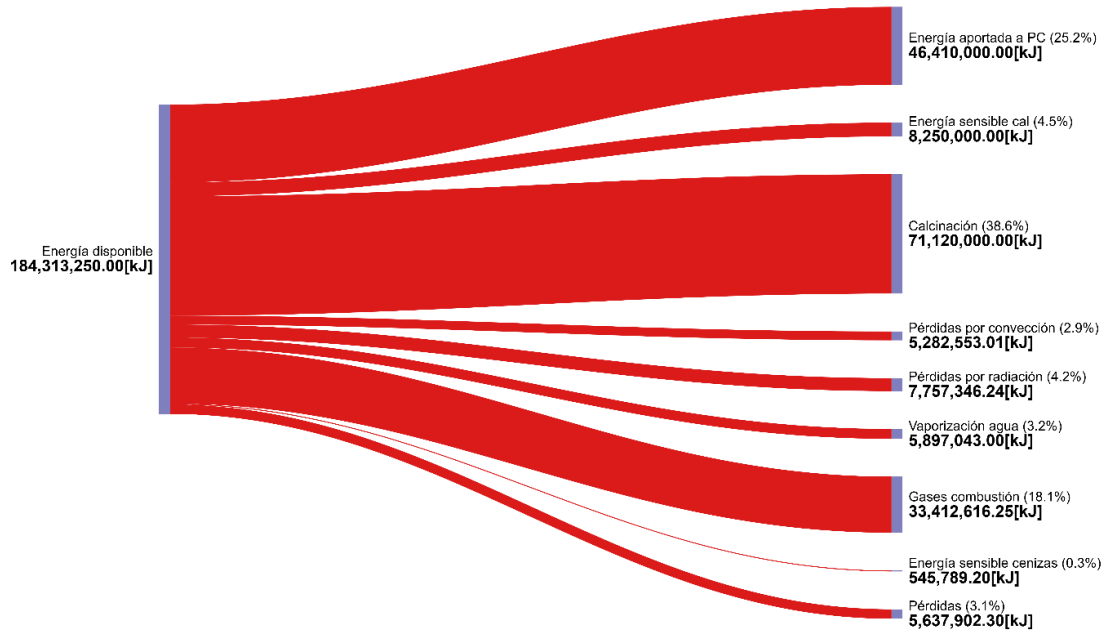
$$E_{unb} = 5637902.30[kJ]$$

Figura A 1.

Energía Disponible

Nota. Elaboración propia.

Análisis Exergético:



Balance de Exergía

$$Ex_{pc} + Ex_{fuel} + Ex_{aire} = Ex_{cal} + Ex_{gases} + Ex_{wall} + Ex_D$$

Donde:

Ex_{pc} : Exergía en la piedra caliza.

Ex_{fuel} : exergía del combustible.

Ex_{aire} : Exergía en el aire para la combustión.

Ex_{cal} : exergía en la cal.

Ex_{gases} : Exergía de los gases de combustión.

Ex_{wall} : Exergía en las pérdidas por pared.

Ex_D : Exergía destruida.

Se tiene que $Ex = Ex_{ch} + Ex_{ph}$

Para la piedra caliza:

$$Ex_{ch} = m_{pc} \times \sum \omega_i \cdot ex_i$$

Donde ω_i es la fracción másica de cada compuesto y ex_i la exergía química estándar de cada compuesto. Lo que da:

Tabla A 7. Exergía Química Estándar

Compuesto	ω_i	$ex \left[\frac{kJ}{kg} \right]$
$CaCO_3$	0.83	9.99
SiO_2	0.12	31.62
Al_2O_3	0.0232	1965.47
Fe_2O_3	0.0156	103.32
$MgCO_3$	0.00432	449.53

Nota. Elaboración propia. Tomado de Morri (1986).

Remplazando se tiene que:

$$Ex_{ch} = m_{pc} \times \sum \omega_i \cdot ex_i$$

$$Ex_{ch} = m_{pc} \times (\omega_{CaCO_3} \cdot ex_{CaCO_3} + \omega_{SiO_2} \cdot ex_{SiO_2} + \omega_{Al_2O_3} \cdot ex_{Al_2O_3} + \omega_{Fe_2O_3} \cdot ex_{Fe_2O_3} + \omega_{MgCO_3} \cdot ex_{MgCO_3})$$

$$Ex_{ch} = 25000[kg]$$

$$\begin{aligned} & \times \left(0.83 \times 9.99 \left[\frac{kJ}{kg} \right] + 0.12 \times 31.62 \left[\frac{kJ}{kg} \right] \right. \\ & + 0.0232 \times 1965.47 \left[\frac{kJ}{kg} \right] + 0.0156 \times 103.32 \left[\frac{kJ}{kg} \right] \\ & \left. + 0.00432 \times 449.53 \left[\frac{kJ}{kg} \right] \right) \end{aligned}$$

$$Ex_{ch} = 25000 \times \left(8.29 \left[\frac{kJ}{kg} \right] + 3.79 \left[\frac{kJ}{kg} \right] + 45.6 \left[\frac{kJ}{kg} \right] + 1.61 \left[\frac{kJ}{kg} \right] + 1.94 \left[\frac{kJ}{kg} \right] \right)$$

$$Ex_{ch} = 1530750 [kJ]$$

Ahora, se calcula la exergía física:

$$Ex_{ph} = (H - H_0) - T_0 \cdot (S - S_0)$$

$$(H - H_0) = Cp_{pc} \cdot (298K - 298K) = 0$$

$$(S - S_0) = Cp_{pc} \cdot \ln\left(\frac{T_p}{T_0}\right) = Cp_{pc} \cdot \ln(1) = 0$$

Reemplazando:

$$Ex_{ph} = (H - H_0) - T_0(S - S_0)$$

$$Ex_{ph} = 0 - T_0(0) = 0$$

Entonces:

$$Ex_{pc} = Ex_{ch} + Ex_{ph}$$

$$Ex_{pc} = 1530750 [kJ] + 0 [kJ] = 1530750 [kJ]$$

- Para el combustible:

$$Ex_{ph_{fuel}} = (H - H_0) - T_0 \cdot (S - S_0)$$

$$(H - H_0) = Cp_{fuel} \cdot (298K - 298K) = 0$$

$$(S - S_0) = Cp_{fuel} \cdot \ln\left(\frac{T_p}{T_0}\right) = Cp_{fuel} \cdot \ln(1) = 0$$

Reemplazando:

$$Ex_{ph_{fuel}} = (H - H_0) - T_0(S - S_0)$$

$$Ex_{ph_{fuel}} = 0 - T_0(0) = 0$$

$$EX_{ch_{fuel}} = \varphi \cdot PCI \cdot m_{fuel}$$

Donde el valor de φ para combustibles sólidos según Gutiérrez, Cogollos & Vandecasteele (2013):

$$\varphi = 1.0437 + 0,1896 \cdot \frac{\omega_H}{\omega_C} + 0.0617 \cdot \frac{\omega_O}{\omega_C} + 0.0428 \cdot \frac{\omega_N}{C}$$

Donde ω_i corresponde a la fracción molar de cada elemento en la composición del combustible. Las cuales son:

$$\omega_H = 0,0551$$

$$\omega_C = 0,712$$

$$\omega_N = 0,015$$

$\omega_O = 0$, esto ya que el combustible usado no presenta oxígeno en su composición.

De modo que

$$\varphi = 1.059$$

$$PCI = 24557 \left[\frac{kJ}{kg} \right]$$

$$m_{fuel} = 7500[kg]$$

$$EX_{ch_{fuel}} = \varphi \cdot PCI \cdot m_{fuel}$$

$$EX_{ch_{fuel}} = 1.059 \cdot 24557 \left[\frac{kJ}{kg} \right] \cdot 7500[kg]$$

$$EX_{ch_{fuel}} = 195043972.5 [kJ]$$

Entonces:

$$Ex_{fuel} = Ex_{ph_{fuel}} + EX_{ch_{fuel}}$$

$$Ex_{fuel} = 0 + 195043972.5 [kJ]$$

$$Ex_{fuel} = 195043972.5 [kJ]$$

- Para la cal:

$$Ex_{ph_{cal}} = (H - H_0) - T_0 \cdot (S - S_0)$$

$$(H - H_0) = m_{cal} \cdot Cp_{cal} \cdot (1273K - 298K)$$

$$(H - H_0) = 25000[kg] \cdot 1.018 \left[\frac{kJ}{kg \cdot K} \right] \cdot (1273K - 298K)$$

$$(H - H_0) = 24813750 [kJ]$$

$$(S - S_0) = m_{cal} \cdot Cp_{cal} \cdot \ln\left(\frac{T_p}{T_0}\right) = 25000[kg] \cdot 1.018 \left[\frac{kJ}{kg \cdot K} \right] \cdot \ln\left(\frac{1273}{298}\right)$$

$$(S - S_0) = 36954.4 \left[\frac{kJ}{K} \right]$$

Reemplazando

$$Ex_{ph_{cal}} = (H - H_0) - T_0 \cdot (S - S_0)$$

$$Ex_{ph_{cal}} = 24813750 [kJ] - \left(298K \times 36954.4 \left[\frac{kJ}{K} \right] \right)$$

$$Ex_{ph_{cal}} = 13831138.8 [kJ]$$

Para determinar la exergía química se tiene que:

$$Ex_{ch} = m_{cal} \times \sum \omega_i \cdot ex_i$$

Donde ω_i es la fracción másica de cada compuesto y ex_i la exergía química estándar de cada compuesto. Lo que da:

Tabla A 8.

Exergía Química Estándar

Compuesto	ω_i	$ex \left[\frac{kJ}{kg} \right]$
CaO	0.94	1965.4
SiO₂	0,032	31.62
Al₂O₃	0.00992	1965.47
Fe₂O₃	0.0077	103.32
MgO	0.00586	1657.57

Nota. Elaboración propia. Tomado de Morris (1986).

$$Ex_{ch_{cal}} = (\omega_{CaO} \cdot ex_{CaO} + \omega_{SiO_2} \cdot ex_{SiO_2} + \omega_{Al_2O_3} \cdot ex_{Al_2O_3} + \omega_{Fe_2O_3} \cdot ex_{Fe_2O_3} + \omega_{MgO} \cdot ex_{MgO}) \times m_{cal}$$

$$Ex_{ch} = 25000[kg]$$

$$\times \left(0.94 \times 1965.4 \left[\frac{kJ}{kg} \right] + 0.032 \times 31.62 \left[\frac{kJ}{kg} \right] \right.$$

$$+ 0.00992 \times 1965.47 \left[\frac{kJ}{kg} \right] + 0.0077 \times 103.32 \left[\frac{kJ}{kg} \right]$$

$$\left. + 0.00586 \times 1657.57 \left[\frac{kJ}{kg} \right] \right)$$

$$Ex_{ch} = 25000[kg]$$

$$\times \left(1965.04 \left[\frac{kJ}{kg} \right] + 1.01 \left[\frac{kJ}{kg} \right] + 19.5 \left[\frac{kJ}{kg} \right] + 0.79 \left[\frac{kJ}{kg} \right] + 9.71 \left[\frac{kJ}{kg} \right] \right)$$

$$Ex_{ch} = 49901250 [kJ]$$

Entonces:

$$Ex_{cal} = Ex_{ph_{cal}} + EX_{ch_{cal}}$$

$$Ex_{cal} = 13831138.8 [kJ] + 49901250 [kJ]$$

$$Ex_{cal} = 63732388.8 [kJ]$$

- Para el aire estequiométrico:

$$Ex_{ph} = (H - H_0) - T_0 \cdot (S - S_0)$$

$$(H - H_0) = Cp_{mezcla} \cdot (298K - 298K) = 0$$

$$(S - S_0) = Cp_{mezcla} \cdot \ln\left(\frac{T_p}{T_0}\right) = Cp_{mezcla} \cdot \ln(1) = 0$$

Ahora, se determina la exergía química:

$$Ex_{ch} = N_{aire} \times \sum_k (x_k \cdot ex_k) + R \cdot T_0 \cdot \sum_k (x_k \cdot \ln|x_k|)$$

Tabla A 9.

Exergía Química

Compuesto	$n_i[mol]$	x_k	$ex_k \left[\frac{kJ}{mol} \right]$	$x_k \cdot ex_k$	$\ln x_k $	$x_k \cdot \ln x_k $
O_2	1	0.21	$3.97 \left[\frac{kJ}{mol} \right]$	$0.83 \left[\frac{kJ}{mol} \right]$	-1.56	-0.33

N_2	3.76	0.79	$0.69 \left[\frac{kJ}{mol} \right]$	$0.55 \left[\frac{kJ}{mol} \right]$	-0.24	-0.19
Total				$1.38 \left[\frac{kJ}{mol} \right]$		-0.52

Nota. Elaboración propia. Tomado de Morris (1986).

En este punto, es posible plantear una regla de tres que relacione la cantidad de moles de combustible con los moles de aire usados para la combustión del combustible, así:

$$1 \text{ mol de combustible} \rightarrow 7.77 \text{ mol aire}$$

$$75000 \text{ mol combustible} \rightarrow N_{\text{aire}}$$

Resolviendo:

$$N_{\text{aire}} = \frac{75000 \text{ mol combustible} \times 7.77 \text{ mol aire}}{1 \text{ mol combustible}}$$

$$N_{\text{aire}} = 582750 \text{ mol}$$

Reemplazando se tiene que:

$$Ex_{ch} = 582750 \text{ mol} \times \left(1.38 + 0.008314 \left[\frac{kJ}{mol \cdot K} \right] \times 298K \times -0.52 \right)$$

$$Ex_{ch} = 53416.36 [kJ]$$

Entonces:

$$Ex_{\text{aire}} = 53416.35 [kJ]$$

- Para los gases de combustión:

$$Ex_{ph} = \sum (H - H_0) - T_0 \cdot (S - S_0)_i$$

$$(H - H_0) = m_i \cdot Cp_i \cdot (T_{\text{gases}} - T_{\text{ref}})$$

$$(S - S_0) = m_i \cdot Cp_i \cdot \ln\left(\frac{T_{gases}}{T_{ref}}\right)$$

Tabla A 10.

Gases de Combustión

Com p.	m_i [kg]	Cp_i [$\frac{kJ}{kg \cdot K}$]	$T - T_0$ [K]	$\ln\left(\frac{T_{gases}}{T_{ref}}\right)$	$H - H_0$ [kJ]	$S - S_0$ [kJ/K]	Ex_{ph} [kJ]
CO₂	19074	1.017	325	0.74	6304433.85	14305.3	5847711.35
CO	315	1.07	325	0.74	109541.25	248.56	28759.25
SO₂	96	0.65	325	0.74	20280	46.02	5323.5
N₂	61320	1.04	325	0.74	20726160	47029.44	5441592
O₂	1104	0.98	325	0.74	351624	797.87	92316.25
NO	247.5	1.036	325	0.74	83333.25	189.1	21875.75
Total							11437578.1

Nota. Elaboración propia.

$$Ex_{ph} = 11437578.1[kJ]$$

Ahora se determina la exergía química:

$$Ex_{ch} = N_{aire} \times \sum_k (x_k \cdot ex_k) + R \cdot T_0 \cdot \sum_k (x_k \cdot \ln|x_k|)$$

Tabla A 11.

Exergía Química

Comp.	n_i [mol]	x_k	ex_k [$\frac{kJ}{mol}$]	$x_k \cdot ex_k$	$\ln x_k $	$x_k \cdot \ln x_k $
CO₂	5.78	0.16	19.87	3.18	-1.83	-0,29
CO	0.15	0.0042	275.10	1.16	-5.47	-0.023
SO₂	0.02	0.00056	313.4	0.18	-7.49	-0.0042
N₂	29.2	0.82	0.72	0.59	-0.2	-0.164

O₂	0.46	0.013	3.97	0.05	-4.34	-0.056
NO	0.11	0.0031	88.9	0.28	-5.78	-0.02
Total				5.44		-0.557

Nota. Elaboración propia. Tomado de Morris (1986).

Anteriormente, se habían determinado el número total de moles de los gases producidos individualmente. Para este cálculo, es necesario sumarlos para encontrar el número total de moles de los gases de combustión.

$$N_{total} = N_{CO_2} + N_{CO} + N_{SO_2} + N_{N_2} + N_{O_2} + N_{NO}$$

$$N_{total} = 433500 + 11250 + 1500 + 2190000 + 34500 + 8250$$

$$N_{total} = 2679000[mol]$$

Reemplazando se tiene que:

$$Ex_{ch} = 2679000[mol] \times (5.44 + 0.008314 \left[\frac{kJ}{mol \cdot K} \right]) \times 298K \times -0.557$$

$$Ex_{ch} = 10876719.63 [kJ]$$

Entonces:

$$Ex_{gases} = Ex_{ph} + Ex_{ch}$$

$$Ex_{gases} = 11437578.1[kJ] + 10876719.63 [kJ]$$

$$Ex_{gases} = 22314297.73[kJ]$$

- Para las pérdidas en pared:

$$Ex_{wall} = \left(1 - \frac{T_0}{T} \right) \cdot Q_p$$

$$Q_p = E_{conv} + E_{rad}$$

$$Q_p = 5282553.01[kJ] + 7757346.24[kJ]$$

$$Q_p = 13039899.25[kJ]$$

$$Ex_{wall} = \left(1 - \frac{298K}{423K}\right) \cdot 13039899.25[kJ]$$

$$Ex_{wall} = 3853398.12[kJ]$$

Finalmente, es posible despejar Ex_D

$$Ex_D = Ex_{fuel} + Ex_{pc} + Ex_{aire} - Ex_{cal} - Ex_{gases} - Ex_{wall}$$

$$Ex_D = 195043972,5 + 1530750 + 53416,35 - 63732388,8 - 22314297,73 \\ - 3853398,12$$

$$Ex_D = 106728054.2 [kJ]$$

Dstrucción de Exergía

Esta exergía destruida Ex_D se presenta debido a la entropía generada. En este estudio, las fuentes de destrucción de exergía serán:

- Reacciones químicas: exergía destruida por la combustión del combustible $Ex_{D_{comb}}$ y exergía destruida por la calcinación de la piedra caliza $Ex_{D_{CaCO_3}}$
- Transferencia de masa: exergía destruida por la difusión del dióxido de carbono $Ex_{D_{difusión}}$
- Transferencia de calor y momento $Ex_{D_{HMT}}$:

$$Ex_{D_{HMT}} = Ex_D - Ex_{D_{comb}} - Ex_{D_{CaCO_3}} - Ex_{D_{difusión}}$$

Entropía generada por la combustión del combustible:

Se asume combustión completa de 1kg de combustible.

$$Ex_{D_{comb}} = T_0 \cdot S_{gen}$$

Donde:

$$S_{gen} = \Delta S_{sys} + \frac{Q_{comb}}{T_{comb}}$$

$$\Delta S_{sys} = S_{prod} - S_{reac}$$

$$Q_{comb} = m_{fuel} \cdot PCI - m_{gases} \cdot Cp_{gases} \cdot T_{comb}$$

Tabla A 12.

Entropía generada por la combustión del combustible

Comp.	Masa[kg]	T[K]	N_i [kmol]	$\bar{S} \left[\frac{kJ}{kmol \cdot K} \right]$	$N_i \cdot S_i \left[\frac{kJ}{kg_{fuel} \cdot K} \right]$
Combustible					
C	0.712	298	0.0593	5.74	0.34
H	0.0551	298	0.0551	114.6	6.31
N	0.015	298	0.001071	191.61	0.21
S	0.006	298	0.0001875	248.2	0.05
Aire atmosférico					
O₂	2.345	298	0.0733	205.03	15.03
N₂	7.7	298	0.275	191.61	52.69
Total	10.84	298			74.63
Productos					
CO₂	2.611	1273	0.0593	282.65	16.76
SO₂	0.012	1273	0.0001875	319.09	0.06
N₂	7.732	1273	0.2761	236.11	65.19
H₂O	0.49	1273	0.02755	242.94	6.69
Total	10.84				88.7

Nota. Elaboración propia. Tomado de Cengel (2006).

$$\Delta S_{sys} = m_{fuel} \times (S_{prod} - S_{reac})$$

$$\Delta S_{sys} = 7500[kg_{fuel}] \times \left(88.7 \left[\frac{kJ}{kg_{fuel} \cdot K} \right] - 74.73 \left[\frac{kJ}{kg_{fuel} \cdot K} \right] \right)$$

$$\Delta S_{sys} = 104775 \left[\frac{kJ}{K} \right]$$

Ahora bien,

$$Q_{comb} = m_{fuel} \cdot PCI - m_{gases} \cdot Cp_{gases} \cdot T_{comb}$$

Para lo cual:

- $PCI = 24575.1 \left[\frac{kJ}{kg} \right]$
- $T_{comb} = 1273[K]$
- $T_{prom} = \frac{1273+298}{2} = 785.5[K]$
- $m_{gases} = 10.84 \left[\frac{kg_{gases}}{kg_{fuel}} \right] \times 7500[kg]$

$$m_{gases} = 81300[kg]$$

- Para el CO₂:

$$Cp_{CO_2} = 10.34 + 0.00274 \cdot T_{prom} - \frac{195500}{(T_{prom})^2}$$

$$Cp_{CO_2} = 10.34 + 0.00274 \times 785.5K - \frac{195500}{(785.5K)^2}$$

$$Cp_{CO_2} = 12.18 \left[\frac{cal}{mol \cdot K} \right] \times \frac{4.19J}{1cal} \times \frac{1mol}{44 \frac{g}{mol}} \times \frac{1kJ}{1000J} \times \frac{1000g}{1kg} = 1.16 \left[\frac{kJ}{kg \cdot K} \right]$$

- Para el SO₂:

$$Cp_{SO_2} = 7.7 + 0.0053 \cdot T_{prom} - 0.00000083 \cdot (T_{prom})^2$$

$$Cp_{SO_2} = 7.7 + 0.0053 \times 785.5K - 0.00000083 \times (785.5K)^2$$

$$Cp_{SO_2} = 11.35 \left[\frac{cal}{mol \cdot K} \right] \times \frac{4.19J}{1cal} \times \frac{1mol}{64 \frac{g}{mol}} \times \frac{1kJ}{1000J} \times \frac{1000g}{1kg} = 0.74 \left[\frac{kJ}{kg \cdot K} \right]$$

- Para el N₂:

$$Cp_{N_2} = 6.50 + 0.00100 \cdot T_{prom}$$

$$Cp_{N_2} = 6.50 + 0.00100 \cdot T_{prom}$$

$$Cp_{N_2} = 7.29 \left[\frac{cal}{mol \cdot K} \right] \times \frac{4.19J}{1cal} \times \frac{1mol}{28 \frac{g}{mol}} \times \frac{1kJ}{1000J} \times \frac{1000g}{1kg} = 1.1 \left[\frac{kJ}{kg \cdot K} \right]$$

- Para el H₂O:

$$Cp_{H_2O} = 8.22 + 0.00015 \cdot T_{prom} + 0.00000134 \cdot T_{prom}^2$$

$$Cp_{H_2O} = 8.22 + 0.00015 \cdot 785.5 + 0.00000134 \cdot 785.5^2$$

$$Cp_{H_2O} = 9.16 \left[\frac{cal}{mol \cdot K} \right] \times \frac{4.19J}{1cal} \times \frac{1mol}{18 \frac{g}{mol}} \times \frac{1kJ}{1000J} \times \frac{1000g}{1kg} = 2.13 \left[\frac{kJ}{kg \cdot K} \right]$$

Se tiene que, según Rong (2017):

$$Cp_{grases} = \frac{1}{n} \sum_n Cp_i$$

$$Cp_{gases} = \frac{1}{4} (1.16 + 0.74 + 1.1 + 2.13)$$

$$Cp_{gases} = 1.28 \left[\frac{kJ}{kg \cdot K} \right]$$

Posteriormente, se encuentra el valor de Q_{comb}

$$Q_{comb} = m_{fuel} \cdot PCI - m_{gases} \cdot Cp_{gases} \cdot T_{comb}$$

$$Q_{comb} = 7500[kg] \cdot 24575.1 \left[\frac{kJ}{kg} \right] - 81300[kg] \cdot 1.28 \left[\frac{kJ}{kg \cdot K} \right] \cdot 1273[K]$$

$$Q_{comb} = (-)51839778[kJ]$$

Entonces,

$$S_{gen} = \Delta S_{sys} + \frac{Q_{comb}}{T_{comb}}$$

$$S_{gen} = 104775 \left[\frac{kJ}{K} \right] - \frac{51839778[kJ]}{1273[K]}$$

$$S_{gen} = 64052.47 \left[\frac{kJ}{K} \right]$$

Por lo cual:

$$Ex_{D_{comb}} = T_0 \cdot S_{gen}$$

$$Ex_{D_{comb}} = 298[K] \cdot 64052.47 \left[\frac{kJ}{K} \right]$$

$$Ex_{D_{comb}} = 19087636.06 [kJ]$$

Entropía generada por la disociación del $CaCO_3$

$$S_{gen} = \Delta S_{sys} + \frac{Q_{rxn}}{T_{disociación}}$$

Para este procedimiento, se asumirá la calcinación de 1[kg] de piedra caliza, cuyos productos únicamente serán la cal viva y dióxido de carbono.

Tabla A 13.

Calcinación de piedra Caliza

Comp.	Masa[kg]	T[K]	N_i [kmol]	$\bar{S} \left[\frac{kJ}{kmol \cdot K} \right]$	$N_i \cdot S_i$
-------	----------	------	--------------	--	-----------------

$\left[\frac{kJ}{kg_{fuel} \cdot K} \right]$					
Reactivos					
$CaCO_3$	1 [kg]	1273	0.01	228.68	2.29
Total					2.29
CaO	0.56	1273	0.01	109.86	1.1
CO₂	0.44	1273	0.01	282.65	2.83
Total	1[kg]				3.93

Nota. Elaboración propia.

$$\Delta S_{sys} = m_{pc} \times (S_{prod} - S_{reac})$$

$$\Delta S_{sys} = 40000 [kg_{fuel}] \times \left(3.93 \left[\frac{kJ}{kg_{fuel} \cdot K} \right] - 2.29 \left[\frac{kJ}{kg_{fuel} \cdot K} \right] \right)$$

$$\Delta S_{sys} = 65600 \left[\frac{kJ}{K} \right]$$

Entonces:

$$S_{gen} = \Delta S_{sys} + \frac{-Q_{rxn}}{T_{disociación}}$$

$$S_{gen} = 65600 \left[\frac{kJ}{K} \right] + \frac{-71120000 [kJ]}{1273K}$$

$$S_{gen} = 9731.98 \left[\frac{kJ}{K} \right]$$

Por lo cual,

$$Ex_{D_{disociación}} = T_0 \cdot S_{gen}$$

$$Ex_{D_{disociación}} = 293[K] \cdot 9731.98 \left[\frac{kJ}{K} \right]$$

$$Ex_{D_{disociación}} = 2851470.14[kJ]$$

Entropía generada por la difusión del CO₂:

Según Gutiérrez, Cogollos y Vandecasteele (2013), se tiene que,

$$S_{gen} = m_{CO_2} \times \left[Cp_{CO_2} \cdot \ln \left(\frac{T_g}{T_d} \right) - R \cdot \ln \left(\frac{P_{CO_2}}{P_f} \right) \right]$$

Donde:

$$T_g - T_d = 150$$

Sabiendo que $T_d = 1273[K]$, entonces para este cálculo $T_g = 1423[K]$.

- $P_{CO_2} = X_{CO_2} \cdot P_{total}$

$$P_{CO_2} = 0.16 \times 101325 [Pa] = 16212[Pa] = 16.212[kPa]$$

$$P_f = 2.5 \cdot 10^{12} \cdot \exp \left(-\frac{168000}{R \cdot T_d} \right)$$

- $P_f = 2.5 \cdot 10^{12} \cdot \exp \left(-\frac{168000}{8.3144 \left[\frac{J}{mol \cdot K} \right] \cdot 1273K} \right)$

$$P_f = 319541.59[Pa] = 319.54[kPa]$$

$$m_{CO_2} = m_{CO_2_{combustión}} + m_{CO_2_{disociación}}$$

- $m_{CO_2} = 2.611 \left[\frac{kg_{CO_2}}{kg_{fuel}} \right] \cdot 7500[kg_{fuel}] + 0.44 \left[\frac{kg_{CO_2}}{kg_{fuel}} \right] \cdot 40000[kg_{pc}]$

$$m_{CO_2} = 37182.5 [kg]$$

- $R_{CO_2} = 0.1889 \left[\frac{kJ}{kg \cdot K} \right]$ Çengel & Boles (2011).

Entonces,

$$S_{gen} = m_{CO_2} \times \left[Cp_{CO_2} \cdot \ln\left(\frac{T_g}{T_d}\right) - R \cdot \ln\left(\frac{P_{CO_2}}{P_f}\right) \right]$$

$$S_{gen} = 37182.5 [kg]$$

$$\times \left[1.16 \left[\frac{kJ}{kg \cdot K} \right] \cdot \ln\left(\frac{1423[K]}{1273[K]}\right) - 0.1889 \left[\frac{kJ}{kg \cdot K} \right] \cdot \ln\left(\frac{16212[Pa]}{319541.59[Pa]}\right) \right]$$

$$S_{gen} = 2679.39 \left[\frac{kJ}{K} \right]$$

Por lo cual,

$$Ex_{D_{difusión}} = S_{gen} \cdot T_0$$

$$Ex_{D_{difusión}} = 2679.39 \left[\frac{kJ}{K} \right] \cdot 298[K]$$

$$Ex_{D_{difusión}} = 798458.22 [kJ]$$

Finalmente,

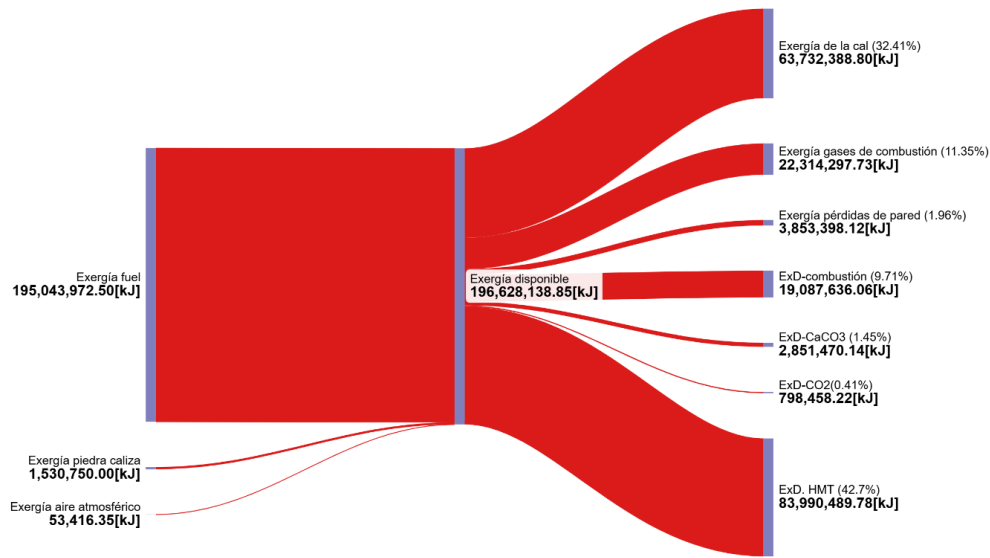
$$Ex_{DHMT} = Ex_D - Ex_{D_{comb}} - Ex_{DCaCO_3} - Ex_{D_{difusión}}$$

$$Ex_{DHMT} = 106728054.2 [kJ] - 19087636.06 [kJ] - 2851470.14[kJ] - 798458.22 [kJ]$$

$$Ex_{DHMT} = 83990489.78[kJ]$$

Figura A 2.

Energía Fuel



Nota. Elaboración propia.

Eficiencia Térmica:

$$\eta_{energética} = \frac{E_{rxn}}{E_{fuel}}$$

E_{rxn} es la energía requerida para la calcinación de la piedra caliza.

E_{fuel} es la energía total aportada por el combustible.

$$\eta_{energética} = \frac{71120000 [kJ]}{184313250 [kJ]} = 0.385 \approx 39\%$$

Eficiencia Exergética:

$$\eta_{exergética} = \frac{Ex_{cal}}{Ex_{fuel}}$$

Donde:

Ex_{cal} es la Exergía total de la Cal.

Ex_{fuel} es la Exergía total del combustible.

Según Gutiérrez, Cogollos y Vandecasteele (2013), en el balance exergético de hornos de cal, la principal entrada corresponde a la exergía química del combustible, mientras que la salida predominante es la exergía química de la cal viva, lo que determina directamente la eficiencia exergética del proceso.

Entonces:

Finalmente, se puede encontrar el valor de la eficiencia exergética global del proceso:

$$\eta_{exergética} = \frac{Ex_{cal}}{Ex_{fuel}}$$

$$\eta_{exergética} = \frac{63732388.8 [kJ]}{195043972.5 [kJ]}$$

$$\eta_{exergética} = 0.3267 \approx 33\%$$