



# RESOLUCIÓN DE UN BALANCE DE ENERGÍA APLICADO A UN HORNO QUEMADOR DE CAL

<b>Apellidos, nombre</b>	<b>Fombuena Borràs, Vicent (vifombor@upv.es) Cardona Navarrete, Salvador C. (scardona@iqn.upv.es) Domínguez Candela, Iván (ivdocan@doctor.upv.es)</b>
<b>Departamento</b>	<b>Departamento de Ingeniería Química y Nuclear (DIQN)</b>
<b>Centro</b>	<b>Escuela Politécnica Superior de Alcoy (EPSA) Universitat Politècnica de València (UPV)</b>

## 1 Resumen de las ideas clave

En el ámbito de la ingeniería química, se encuentran procesos industriales donde se producen cambios de masa, energía y reacciones químicas con el objetivo de obtener un determinado producto. Es por tanto, necesario plantear ecuaciones que permitan conocer cuáles serán las composiciones que se obtengan en los productos, cuáles son los caudales necesarios o incluso la energía necesaria para que se genere un determinado producto.

Es tarea del docente, facilitar una metodología en la que ayude al alumno a la resolución de dichos problemas. Haciendo uso de una metodología clara en la resolución, facilita al alumno a la resolución de dichos problemas. Además, es conveniente que se planteen problemas donde se tenga en cuenta tanto los balances de materia, energía y reacciones químicas de forma simultánea. De tal forma que siendo capaz el alumno de plantear este sencillo problema, tendrá suficiente conocimiento como para poder plantear otros más complejos.

En este artículo se comienza realizando una breve introducción de la importancia de un horno de cal en la industria. Después se plantea la resolución de dicho proceso y se resuelve mediante una metodología muy detallada. Durante la resolución, se expone de forma clara y concisa la forma de trabajar en este tipo de problemas, resolviendo las dudas más habituales de los alumnos. Por último, se realiza una interpretación de resultados para razonar si los datos obtenidos son coherentes.

## 2 Introducción

En cualquier sistema de la industria química es necesario conocer de forma cuantitativa la cantidad de materia prima y energía necesaria para llevar a cabo un determinado proceso. De esta forma, tanto el balance de masa como el de energía son conocimientos fundamentales en la profesión formativa que tendrá el ingeniero químico. La aplicación de dichos balances permite dar los primeros pasos para el diseño de una determinada planta industrial, además de ser una herramienta de diagnóstico durante la operación de procesos industriales. Sin embargo, se debe tener en cuenta que los balances comentados anteriormente, también presentan limitaciones. Entre ellas, se podría destacar que no es posible diseñar y, por tanto, determinar el tamaño de los equipos involucrados en el proceso. Para llevar a cabo dicha tarea, el futuro ingeniero químico además los balances de energía y materia, deber conocer las ecuaciones de transferencia y tener disponibles condiciones especiales que permiten relacionar las variables de operación con las dimensiones del equipo del proceso [1].

Entre los posibles equipos donde se utiliza los balances de materia y energía, los hornos de cal han sido y son muy utilizados en la actualidad. Por ello, es necesario que cualquier alumno de ingeniería química conozca la importancia de un horno de cal en la industria, además de ser capaz de plantear los balances correspondientes a dicho proceso.

En los hornos de cal se produce la calcinación de la piedra caliza, la cual contiene carbonato cálcico ( $\text{CaCO}_3$ ). A través de dicho proceso, se obtiene el óxido de calcio, o comúnmente conocido como "cal". También es posible hacer uso de otras materias primas ricas en carbonato cálcico, como es la tiza o las conchas marinas. La

importancia de este proceso se debe a la gran aplicación de la cal en diferentes campos. Entre las diferentes aplicaciones se destaca [2]:

- Producción de vidrios: es una materia prima esencial en la producción de vidrios, donde la cal se mezcla con el carbonato de sodio y otros aditivos.
- En construcción: el óxido de calcio mezclado con arena y agua, permite obtener el mortero, el cual es una mezcla utilizada para la fijación de ladrillos, bloques, piedras, etc.

**¿Existen diferentes tipos de hornos de cal?** Sí que existen varios tipos de hornos, pero se suelen emplear únicamente dos tipos [2]:

El primer tipo es el llamado "horno rotatorio", el cual es utilizado para calcinar caliza cuando son pequeños tamaños de partículas 6-60 mm.



Figura 1. Horno rotatorio y horno vertical

Por otro lado, los más utilizados son los hornos verticales, ya que su construcción es más simple y el rendimiento del combustible es mayor comparado con el horno rotatorio. Además, este tipo de horno es generalmente utilizado cuando no se requiere una gran pureza de óxido de calcio.



Figura 1. Horno vertical

### 3 Objetivos

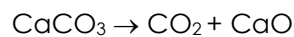
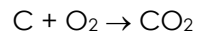
Una vez realizada la lectura del artículo, el alumno será capaz de:

- Describir la importancia de un horno de cal en la industria
- Aplicar una detallada metodología para la resolución de un proceso industrial donde interviene los balances de materia y energía con reacción química
- Interpretar los resultados tras la realización de los balances de materia y energía

### 4 Desarrollo

En el problema a resolver, se realizará un estudio de grados de libertad donde se aplicarán balances de materia y energía para conocer los valores de las variables desconocidas.

Un horno vertical es cargado con caliza y coque. La caliza es considerada como 100% de  $\text{CaCO}_3$  y el coque 100% carbono (C). Por el fondo del horno, se introduce una cantidad de aire seco necesario para que se produzca la combustión del coque y producir la calcinación de la caliza. La carga del horno y el aire se introducen a  $25^\circ\text{C}$ . Por otro lado, los gases que salen del horno están a una temperatura de  $400^\circ\text{C}$ . La cal,  $\text{CaO}$ , sale del horno a  $520^\circ\text{C}$  (sin contener carbón ni carbonato sin descomponer). Durante el proceso se desprecia las pérdidas por radiación y el diagrama de flujo del proceso se muestra en la Figura 1. Se desea conocer la relación del  $\text{CaCO}_3$ /coque requerido en la carga del horno. Las reacciones que ocurren en el horno son las siguientes:



Además, se proporcionan los datos tanto del calor de formación como de las capacidades caloríficas en condiciones estándar (1 atm y  $25^\circ\text{C}$ ).

Componentes	Calores de formación (Kcal/mol)	Capacidades caloríficas
$\text{CaCO}_3$	-288.45	0.196 cal/(g·°C)
$\text{CaO}$	-151.7	0.215 cal/(g·°C)
$\text{CO}_2$	-94.052	10.776 cal/(mol·°C)
$\text{N}_2$	-	7.159 cal/(mol·°C)
$\text{O}_2$	-	7.792 cal/(mol·°C)
C	-	0.1696 cal/(g·°C)

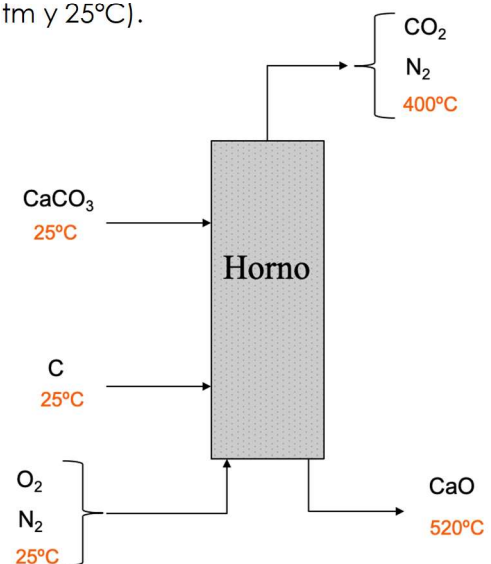


Tabla 1. Calor de formación y capacidad calorífica de cada componente.

Una vez leído el enunciado, **¿Cuáles serían los primeros pasos para la resolución?** Antes de comenzar a resolver, es necesario releer el enunciado y realizar un esquema donde se muestre cuales son las corrientes y etiquetar las variables del proceso. Por tanto, se debe realizar los siguientes pasos:

- Identificar las corrientes del proceso, es decir, las entradas y salidas. Esto nos permite identificar el volumen de control (VC), el cual se define como aquel elemento donde converjan o diverjan las corrientes corriente. Por tanto, se identifican **5 corrientes y 1 VC**.
- Etiquetar las variables del proceso, donde los flujos molares se definen como  $F_x$ , donde  $x$  es el número de corriente. Respecto a los componentes involucrados, se definirá  $x_y$  como la fracción molar del componente, donde  $y$  hace referencia a cada componente de cada corriente. Se debe destacar que las corrientes con un único componente no es necesario introducir  $X_y$  ya que se considera 1.

Por tanto, el diagrama de flujo obtenido es el que se muestra en la Figura 1.

### ¿Por qué se nombran todas las variables si no aparecen todavía en el esquema?

A pesar de que en dicho diagrama no aparezcan todas las variables etiquetadas, se les debe dar una referencia ya que posteriormente serán necesarias en otros puntos, como sería en el momento de tener en cuenta las reacciones químicas. Por tanto, es crucial comenzar el ejercicio con todas las variables bien etiquetadas y tenerlas en cuenta durante toda la resolución

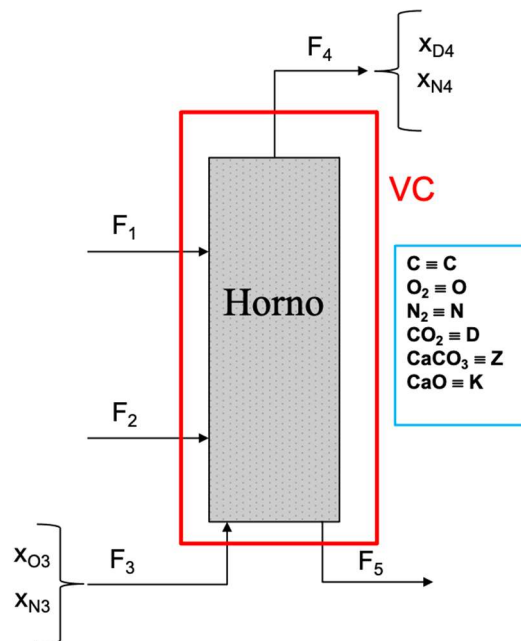


Figura 1. Numeración e identificación de variables

Una vez obtenido el diagrama con sus variables etiquetadas, se procede a realizar el análisis de grado de libertad para nuestro único volumen de control. Primero se comenzará con **los balances de materia (BM) independientes para cada componente**.

La ecuación general balance de materia se define como:

$$[\text{Salida}] + [\text{Acumulación}] = [\text{Entrada}] + [\text{Generación}]$$



En la ecuación general aparece el término de acumulación, pero... **¿En este caso, como identifico si existe o no acumulación?** Si no se dice lo contrario, es debido a que el proceso trabaja en estado estacionario, lo que implica que no existe acumulación. Por otro lado, si que hay generación química debida a la reacción. Por tanto:

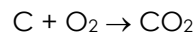
$$[\text{Salida}] = [\text{Entrada}] + [\text{Generación}] \rightarrow [\text{Entrada}] - [\text{Salida}] + [\text{Generación}] = 0$$

Ahora se plantean las ecuaciones para cada componente del proceso, donde en generación se sumará la velocidad de reacción dicho componente ( $R_x$ ) en la que intervenga. Se debe recalcar que el  $N_2$  no interviene en ninguna reacción debido a que es gas inerte. Por tanto, se puede obtener **6 ecuaciones BM independientes**:

$$\begin{aligned} Z &\rightarrow F_1 + R_{Z2} = 0 \\ C &\rightarrow F_2 + R_{C1} = 0 \\ O &\rightarrow F_3 \cdot X_{O3} + R_{O1} = 0 \\ N &\rightarrow F_3 \cdot X_{N3} - F_4 \cdot X_{N4} = 0 \\ D &\rightarrow -F_4 \cdot X_{N4} + R_{D1} + R_{D2} = 0 \\ K &\rightarrow -F_5 + R_{K2} = 0 \end{aligned}$$

A continuación, se debe relacionar la velocidad de reacción global ( $R$ ) con la correspondiente de cada componente ( $R_x$ ). Esto nos permite conocer la cantidad de mol/s que se pueden generar o consumir en una reacción determinada. Para ello se debe tener en cuenta tanto la estequiometria de la reacción como la generación (+) o desaparición (-) en dicha reacción. La forma de relacionarlo es la siguiente:

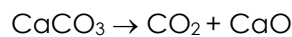
#### Reacción 1



$$R_1 = \frac{R_{C1}}{-1} = \frac{R_{O1}}{-1} = \frac{R_{D1}}{+1}$$

Lo mismo ocurre con la segunda reacción:

#### Reacción 2



$$R_2 = \frac{R_{Z2}}{-1} = \frac{R_{D2}}{+1} = \frac{R_{K2}}{+1}$$

Por tanto, en el caso del balance de materia de  $Z$ , se obtendría lo siguiente:

$$Z \rightarrow F_1 + R_{Z2} = 0 \qquad R_2 = \frac{R_{Z2}}{-1} \rightarrow R_{Z2} = -1 \cdot R_2 \qquad Z \rightarrow F_1 - R_2 = 0$$

En la tabla 2 se muestra de forma resumida los balances de materia de cada componente con su velocidad de reacción detallada.

$$\begin{aligned} Z &\rightarrow F_1 + R_{Z2} = 0 \\ C &\rightarrow F_2 + R_{C1} = 0 \\ O &\rightarrow F_3 \cdot X_{O3} + R_{O1} = 0 \\ N &\rightarrow F_3 \cdot X_{N3} - F_4 \cdot X_{N4} = 0 \\ D &\rightarrow F_4 \cdot X_{N4} + R_{D1} + R_{D2} = 0 \\ K &\rightarrow -F_5 + R_{K2} = 0 \end{aligned}$$

Componentes	Balances de materia	$R_{\text{componente}}=F(R)$	Identificación
CaCO <sub>3</sub> (Z)	$F_1 + R_{Z2}=0$	$R_{Z2} = -1 \cdot R_2$	$F_1 - R_2=0$
C (C)	$F_2 + R_{C1}=0$	$R_{C1} = -1 \cdot R_1$	$F_2 - R_1=0$
O <sub>2</sub> (O)	$F_3 \cdot X_{O3} + R_{O1}= 0$	$R_{O1} = -1 \cdot R_1$	$F_3 \cdot X_{O3} - R_1= 0$
N <sub>2</sub> (N)	$F_3 \cdot X_{N3} - F_4 \cdot X_{N4}= 0$		$F_3 \cdot X_{N3} - F_4 \cdot X_{N4}= 0$
CO <sub>2</sub> (D)	$-F_4 \cdot X_{N4} + R_{D1} + R_{D2}= 0$	$R_{D1} = +1 \cdot R_1$ $R_{D2} = +1 \cdot R_2$	$-F_4 \cdot X_{N4} + R_1 + R_2= 0$
CaO (K)	$-F_5 + R_{K2}=0$	$R_{K2} = +1 \cdot R_2$	$-F_5 + R_2=0$

Tabla 2. Tabla resumen balances de materia con reacción química

Tras la obtención de los balances de materia, se procede a calcular el número de grados de libertad (GDL). Esto nos da información sobre si es posible resolver el problema con las variables obtenidas. Se debe resalta que en **variables independientes** se debe contabilizar las variables de flujo, las de velocidad de reacción global, y también las composiciones. **Respecto a las composiciones, es necesario conocer solo  $X_{i-1}$**  de cada corriente, pero... **¿por qué motivo se toma dicha consideración en las composiciones?** Mediante un ejemplo, se puede ver de forma clara. Por ejemplo, en el caso de la corriente número 3 del problema, conociendo 1 variable como  $X_{O3}$ , ya es posible conocer el valor de  $X_{N3}$  realizando la diferencia. Por ello, se espera que hay 11 variables independientes cuando, realmente, con 9 es más que suficiente. En la tabla 3 se muestra de forma resumida los GDL obtenidos.

		Número	Identificación
<b>Variables independientes</b>		9	$F_1, F_2, F_3, F_4, F_5, R_1, R_2, X_{O3}, X_{N4}$
<b>Ecuaciones de BM independientes</b>		6	$VC=6$
<b>Variables independientes especificadas</b>	<b>Flujos</b>	0	
	<b>Composiciones</b>	0	
	<b>Vel. reacción</b>	0	
<b>Relaciones adicionales</b>		0	
<b>GDL</b>		$9-6=3$	Problema no especificado correctamente

Tabla 3. Tabla resumen grados de libertad

El objetivo es obtener  $GDL=0$  para poder resolver el problema, de tal forma que se debe seguir pensando. **¿Qué otras variables no se han tenido en cuenta y si que son necesarias para la resolución del problema?**



Existen algunas variables independientes específicas que deben considerarse

- **Variables independientes específicas**

- Flujos: A pesar de que el problema no especifique un flujo, es necesario tener una base de cálculo para resolver el problema. Por tanto, se considera que **F<sub>2</sub>=1 mol/h**. Podría escogerse cualquier otro valor.
- Composiciones: Tampoco nos especifica nada, pero se conoce que la composición molar del oxígeno en aire es **x<sub>O2</sub>=0.21**.

Volviendo a valorar los GDL, se obtiene:

$$\text{GDL}=9-6-2=1$$

Dado que se trata de un proceso donde hay un intercambio de energía y además, el propio enunciado nos muestra información energética por componente, es necesario obtener una relación adicional para la resolución del problema. En este caso, **es necesario plantear un balance de energía**, siendo la ecuación general la siguiente:

$$\sum_{\text{entrada}} [F_e \cdot h_e] - \sum_{\text{salida}} [F_s \cdot h_s] + \sum q + \sum w = \frac{dU_{v.c}}{dt}$$

Sabiendo que se trata de un sistema en estado estacionario ( $\frac{dU_{v.c}}{dt} = 0$ ), y que no hay un intercambio de calor ( $\sum q = 0$ ) ni de trabajo ( $\sum w = 0$ ), la ecuación es la siguiente:

$$F_1 \cdot h_1 + F_2 \cdot h_2 + F_3 \cdot h_3 - F_4 \cdot h_4 - F_5 \cdot h_5 = 0$$

Teniendo en cuenta que en algunas corrientes hay varios componentes, se obtiene:

$$F_1 \cdot h_1 + F_2 \cdot h_2 + F_3 \cdot (x_{O3} \cdot h_{O3} + x_{N3} \cdot h_{N3}) - F_4 \cdot (x_{D4} \cdot h_{D4} + x_{N4} \cdot h_{N4}) - F_5 \cdot h_5 = 0 \quad \text{Eq (1)}$$

Las entalpías sin cambio de fase se definen como la suma de calor de formación ( $h_z^0$ ) y capacidad calorífica ( $c_{pz}$ ), tal que así:

$$h_1 = h_z^0 + c_{pz} \cdot (T_1 - T^0)$$

Siendo  $T_1$  la temperatura la corriente correspondiente y  $T^0$  la temperatura estándar. Se debe tener en cuenta que los datos aportados en la tabla 1 deben estar todos en las mismas unidades para los cálculos, siendo en este caso cal/mol. Fijándose en los datos proporcionado por el enunciado, **¿por qué el calor de formación de O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> y C no tienen valor?** Esto se debe a que el calor de formación de cada elemento en su estado estándar es cero, entendiéndose como estándar al estado de agregación. Por tanto, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> y C presentan un calor de formación igual a 0, tal y como se ha indicado en la tabla 1. De esta forma, se obtiene la entalpia para cada componente.

$$Z \rightarrow h_1 = h_z^0 + c_{pz} \cdot (T_1 - T^0)$$

$$C \rightarrow h_2 = c_{pC} \cdot (T_2 - T^0)$$

$$O \rightarrow h_{O3} = c_{pO} \cdot (T_3 - T^0)$$

$$N \rightarrow h_{N3} = c_{pN} \cdot (T_3 - T^0)$$

$$h_{N4} = c_{pN} \cdot (T_4 - T^0)$$

$$D \rightarrow h_{D4} = h_D^0 + c_{pD} \cdot (T_4 - T^0)$$

$$K \rightarrow h_5 = h_K^0 + c_{pK} \cdot (T_5 - T^0)$$



Por tanto, **introduciendo la entalpia de cada componente en la Eq (1)**, se obtiene una relación adicional que nos permite obtener  $GDL=0$ .

		Número	Identificación
<b>Variables independientes</b>		9	$F_1, F_2, F_3, F_4, F_5, R_1, R_2, X_{O_3}, X_{N_4}$
<b>Ecuaciones de BM independientes</b>		6	$VC=6$
<b>Variables independientes especificadas</b>	<b>Flujos</b>	1	$F_2=1 \text{ mol/h}$
	<b>Composiciones</b>	1	$x_{O_3}=0.21$
	<b>Vel. reacción</b>	0	
<b>Relaciones adicionales</b>		1	BE
<b>GDL</b>		$9-6-1-1-1=0$	Problema especificado correctamente

Tabla 4. Tabla final resumen grados de libertad

Una vez especificado el problema correctamente, se realizarán los cálculos necesarios para calcular todas las variables del sistema tal y como se muestra en la Figura 2.

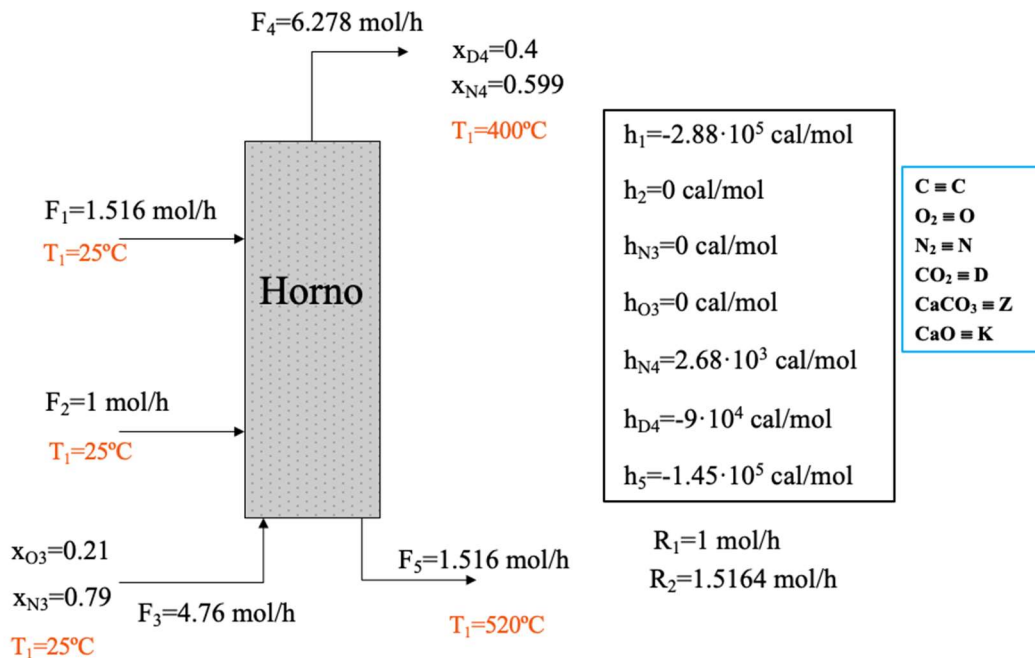


Figura 2. Resolución del horno de cal

Ya resuelto el problema, se procede a contestar a la pregunta que plantea:

**Se desea conocer la relación del CaCO<sub>3</sub>/coque requerido en la carga del horno**

Haciendo uso de los resultados obtenidos, se obtiene que:

$$relaci3n = \frac{F_1}{F_2} = \frac{1.516 \frac{mol}{h}}{1 \text{ mol/h}} = 1.516$$

Por tanto, es necesario dicha relaci3n para poder realizar el proceso de calcinaci3n en la obtenci3n de la cal con dichas condiciones. Tambi3n se puede observar que todo el flujo molar de  $\text{CaCO}_3$  que entra es el mismo que el que sale. En cambio, en el flujo molar del gas se observa una variaci3n, siendo el de salida mayor que el de entrada. **¿Esto tiene sentido? ¿los flujos de entrada no deberían ser iguales que los de salida?**

Si que tiene sentido ya que se trata de un proceso químico donde intervienen reacciones químicas. En estas situaciones, hay una generaci3n de materia tal y como se puede observar en el flujo 4 con el  $\text{CO}_2$ . Esta generaci3n se debe a dos motivos: el primero por la descomposici3n del propio  $\text{CaCO}_3$  y el segundo por la combusti3n del coque con el oxígeno. Adem3s, tal y como se mostraba en las reacciones, todo el oxígeno suministrado se consume en la combusti3n, por lo que en el flujo molar de salida ( $F_4$ ) est3 exento de  $\text{O}_2$ . Por último, se podría recalcar que la fracci3n molar del  $\text{CO}_2$  es casi la mitad, por lo que hace pensar que este proceso necesitaría una posterior purificaci3n de los gases de salida para disminuir el impacto que genera al medioambiente.

## 5 Conclusiones

La resoluci3n másica y energética de un horno de cal, es un proceso importante que debe ser conocido debido a su importancia en la industria. El ejercicio se ha resuelto paso a paso, donde se ha mostrado una metodología detallada cuando interviene el balance másico, energético y hay generaci3n de materia debido a las reacciones químicas. Haciendo uso de dicha metodología, se incita a ir resolviendo el problema a pesar de que existan complicaciones durante la resoluci3n debido a todas las consideraciones a tener en cuenta. Por tanto, mediante pasos muy estructurados, el alumno será capaz de llegar a resolver correctamente este tipo de problemas.

## 6 Bibliografía

[1] Olivares, Armando Patiño. Introducci3n a la ingeniería química: balances de masa y energía. Tomo I. Universidad Iberoamericana, 2000.

[2] Díaz, Yusdel. La producci3n de Cal en hornos de cuba. Experiencia en Antillana de Acero. Congreso de ingeniería metalúrgica, Habana, 2009