

Características termogravimétricas de carbonizados obtenidos a altas velocidades de calentamiento

Thermogravimetric characteristics of char obtained at high heat rate

Andrés Felipe Rojas González¹ y Juan Manuel Barraza Burgos²

RESUMEN

La reactividad de un carbón en los procesos de combustión la determinan las características termogravimétricas de sus carbonizados. En este trabajo se estudiaron las características termogravimétricas de carbonizados obtenidos en un reactor tubular de caída. Los carbonizados proceden de la desvolatilización de tres carbones bituminosos, se prepararon a tres tiempos (100, 150 y 300 ms), tres temperaturas (900, 1.000 y 1.100 °C) de desvolatilización y a altas velocidades de calentamiento (10^4 K/s). Estos carbonizados se quemaron para obtener los perfiles de combustión por termogravimetría no isotérmica (calentando hasta 900 °C) y por termogravimetría isotérmica a temperaturas de quemado 700, 800 y 900 °C. Por termogravimetría no isotérmica se determinaron las temperaturas características (temperaturas de ignición, pico y final). Se encontró que los carbonizados del carbón La Yolanda presentan los mayores valores de las temperaturas características. Por termogravimetría isotérmica se encontró que la velocidad de quemado de los carbonizados de los tres carbones disminuye con el aumento del tiempo de desvolatilización y de la temperatura de quemado.

Palabras clave: termogravimetría, carbonizado, altas velocidades de calentamiento.

ABSTRACT

Coal reactivity during combustion is determined by the thermogravimetric characteristics of char. The thermogravimetric characteristics of chars obtained in a drop-tube furnace were studied in this work. Chars from the devolatilisation of three bituminous coals were obtained at three times (100, 150 and 300 ms), three temperatures (900, 1,000 and 1,100°C) and at high heat rate (10^4 K/s). The chars were burned using non-isothermal thermogravimetry (heated to 900°C) and isothermal thermogravimetry at 700°C, 800°C and 900°C to obtain their combustion profiles. Characteristic temperatures (ignition, peak and final temperatures) were determined by non-isothermal thermogravimetry; it was found that chars from La Yolanda coal gave the highest figures for the characteristic temperatures. Isothermal thermogravimetry revealed that the combustion rate for the three coals decreased with increased devolatilisation time and combustion temperature.

Keywords: thermogravimetry, char, high heat rate.

Recibido: julio 25 de 2008

Aceptado: junio 1 de 2009

Introducción

La mayoría de los procesos industriales a nivel mundial requieren generar vapor, que se utiliza para el calentamiento de materias primas o para la generación de electricidad. Este vapor se puede generar a través de la quema de combustibles sólidos, líquidos o gaseosos. En algunas plantas de manufactura y en termoeléctricas se utiliza principalmente el carbón como combustible. Esto se hace debido a la facilidad de obtener el carbón y a los bajos precios del mismo. El criterio más importante de compra de carbón es su calidad, que se mide a través del contenido de humedad, ceniza, volatilidad y poder calorífico, aunque en algunos casos es necesario conocer el perfil de quemado de cada carbón para determinar: a. la temperatura de inicio, b. el momento en que entrega su máxima energía, y c. el tiempo necesario de permanencia en el sistema de materia combustión para evitar las pérdidas de energía por calentamiento de la ceniza. Los perfiles de combustión o perfiles de quemado son obtenidos a través de termogravimetría, la cual es una técnica de análisis térmico donde el cambio de masa

de una muestra (pérdida o ganancia de masa) se determina como función de la temperatura y/o tiempo (Prieto, 1998). El análisis térmico se define como un grupo de técnicas en las cuales una propiedad física de una sustancia o sus productos de reacción se mide como una función de la temperatura, al tiempo que la sustancia se somete a un controlado programa de incremento de temperatura (Wesley, 1986). Las técnicas termogravimétricas (TGA) más comúnmente usadas pertenecientes al análisis térmico son: la termogravimetría isotérmica, en la cual la masa de la muestra se registra como una función del tiempo a temperatura constante (Wagoner, 1967, 1973; Fadzilah, 2003); la termogravimetría cuasi isotérmica, en la cual la muestra se calienta hasta masa constante en cada uno de una serie de incrementos de temperatura; y la termogravimetría no isotérmica, en la cual la muestra se calienta en un ambiente cuya temperatura cambia de una manera pre-determinada, preferiblemente a una velocidad lineal, y registra la masa de la muestra (o el porcentaje en peso de materia remanente) en función del tiempo o la temperatura a una velocidad de calentamiento constante (termogravimetría dinámica TG). La derivada del cambio de la masa (o la velocidad de pérdida de peso)

¹ Ingeniero químico. M.Sc., en Ingeniería química. Ph.D., en Ingeniería. Profesor asociado, Departamento de Ingeniería, Facultad de Ingeniería y Administración, Universidad Nacional de Colombia, Palmira. afrojasgo@unal.edu.co.

² Ingeniero químico. M.Sc. Ph.D. Profesor titular, Escuela de Ingeniería Química, Universidad del Valle, Colombia. jubarraz@univalle.edu.co.

respecto al tiempo como una función del tiempo o de la temperatura representa el perfil de quemado de combustión (termogravimetría derivativa, DTG). Esta técnica se desarrolló con el fin de obtener la representación digital de la combustión (oxidación) de muestras de carbón a condiciones estándar e ideales de laboratorio (Wagoner, 1967 y 1973).

Los perfiles de combustión proporcionan información concerniente a la estabilidad térmica y composición de la muestra inicial, composición de algún compuesto intermedio que se puede formar, y la composición del residuo. A través de la termogravimetría no isotérmica se determinan las temperaturas características utilizadas como parámetros indicadores de la reactividad de un carbón en la combustión. Estas temperaturas características son: la temperatura de ignición (TI), que se determina cuando la velocidad de pérdida de peso de la muestra es mayor a 0,1%/min durante la etapa de quemado del material combustible; la temperatura pico (TP), es tomada cuando la velocidad de pérdida de peso es máxima debido al quemado del carbono fijo; y la temperatura final (TF), se determina cuando la velocidad de pérdida de peso es menor a 0,1%/min y es donde el material combustible se ha consumido casi en su totalidad (Wagoner, 1967, 1973; Cumming, 1982, 1984, 1989; Kneller, 1986; Morgan, 1986; Artos, 1993; Urhán, 2000). El análisis termogravimétrico se ha empleado para determinar la reactividad en la combustión de carbones y carbonizados a través de las temperaturas características y de la determinación de la energía de activación y el coeficiente pre-exponencial, al igual que las velocidades de combustión (Cumming, 1982; Patel, 1988; Artos, 1993; Shaw, 1997; Urhán, 2000; He, 2002; Naredi, 2008).

El objetivo de este trabajo fue el de determinar las características termogravimétricas, tanto isotérmicas (perfiles de combustión a 900 °C) como no isotérmicas (perfiles de combustión y temperaturas características, a 700, 800 y 900 °C), de carbonizados provenientes de tres carbones bituminosos pulverizados, obtenidos a temperaturas de desvolatilización de 900, 1.000 y 1.100 °C, tiempos de desvolatilización de 100, 150 y 300 ms, y a velocidades de calentamiento del orden de 10^4 K/s. Se presenta el estado del arte de las técnicas termogravimétricas y de los parámetros usados para determinar la reactividad de carbones. Se muestran los carbones y equipos utilizados, la forma de obtención de los carbonizados y los termogramas. Se presentan los resultados y las discusiones de los termogramas de los carbones y carbonizados, y se exhiben las conclusiones del estudio.

Metodología

Análisis próximo y elemental de los carbones

Para este trabajo se seleccionaron tres carbones bituminosos, dos de los cuales son colombianos (minas La Yolanda y El Cerrejón) y un carbón del Reino Unido (mina Thoresby). Estos carbones se caracterizaron respecto de su contenido de cenizas, carbono fijo, materia volátil y humedad; al igual que se determinó su composición elemental. El análisis próximo se realizó en un analizador termogravimétrico LECO TGA 601, el análisis elemental en un equipo LECO modelo CHN2000; y el contenido de azufre total en un sulfurómetro LECO SC 32. Los análisis se efectuaron de acuerdo con las normas ASTM D5142, para el análisis próximo; ASTM D5373 para el análisis elemental; y ASTM D4239, para la determinación del azufre total.

Obtención de los carbonizados

La desvolatilización de los tres carbones se llevó a cabo en un reactor tubular de caída, el cual hace parte de un sistema de desvolatilización que trabaja en continuo, donde se alimentan nitrógeno y carbón en una misma corriente, buscando que los tiempos de desvolatilización del carbón en la zona isotérmica del horno sean del orden de milisegundos. Un esquema del sistema de desvolatilización y las especificaciones de los equipos es presentado por Rojas (Rojas, 2005, 2008). Los carbonizados de los tres carbones se obtuvieron a tres tiempos (100, 150 y 300 ms) y a tres temperaturas (900, 1.000 y 1.100 °C), con velocidades de calentamiento del orden de 10^4 K/s.

Termogravimetría de los carbones y carbonizados

Las curvas de combustión isotérmica y no isotérmica de los carbonizados de carbón pulverizado se obtuvieron en un analizador termogravimétrico Pyris 1 TGA Perkin Elmer. Este análisis termogravimétrico se obtiene información de la pérdida de peso y de la velocidad de pérdida de peso en función de la temperatura. Los análisis termogravimétricos isotérmicos y no isotérmicos se llevaron a cabo con las siguientes condiciones de operación: peso de la muestra: $10 \pm 0,5$ mg, diámetro de partícula: menor a 75 μ m, velocidades de calentamiento: 10 y 50 °C/min, flujo de nitrógeno: 30 cm³/min, flujo de aire: 30 cm³/min, temperaturas isotérmicas de combustión: 700, 800 y 900 °C y temperatura no isotérmica de combustión máxima: 900 °C. El proceso de combustión del carbonizado por el método isotérmico (Wagoner, 1967 y 1973; Fadzilah, 2003) se hizo de la siguiente manera: inicialmente se dispone de una atmósfera de nitrógeno con un flujo de 30 ml/min, calentando la muestra de carbonizado a una velocidad de 50 °C/min desde 30 °C hasta alcanzar la temperatura de combustión deseada (700, 800 y 900 °C). La estabilización de la temperatura de combustión se alcanza en 5 min. Posteriormente, el flujo de nitrógeno se cambia por un flujo de aire, para que se inicie la combustión. El analizador termogravimétrico registra el peso remanente de la muestra como una función del tiempo, tanto durante el calentamiento en atmósfera inerte como durante la combustión a temperatura constante. Al cabo de 15 min la muestra se enfría a una velocidad de 50 °C/min hasta alcanzar la temperatura ambiente.

El procedimiento para la combustión del carbonizado por el método no isotérmico consiste en que la muestra se calienta en aire con un flujo de 30 ml/min desde la temperatura ambiente hasta la temperatura de combustión deseada. Por este método el analizador termogravimétrico registra tanto el peso remanente de la muestra como la velocidad de pérdida de peso en función del tiempo o de la temperatura (Lazaro, 1998). Para estos experimentos se partió desde una temperatura de 25 °C hasta una temperatura máxima de 900 °C con dos velocidades de calentamiento (10 y 50 °C/min). La velocidad de calentamiento de 50 °C/min se utiliza para la primera etapa de combustión entre 25 y 300 °C, donde se produce la liberación de humedad e inicia la liberación e ignición de la materia volátil; mientras que la velocidad de calentamiento de 10 °C/min se emplea entre 300 y 900 °C, rango de temperatura donde ocurre la combustión de la materia volátil y del carbono fijo. Una velocidad de calentamiento baja en la última etapa de combustión asegura que toda la materia orgánica se quemé, obteniéndose bajo contenido de inquemados. A través de la termogravimetría no isotérmica se obtuvieron las siguientes temperaturas: temperatura de ignición (TI), temperatura pico (TP) y temperatura final (TF).

Resultados y discusión

Análisis próximo y elemental de los carbones

La Tabla 1 muestra los resultados del análisis próximo en base seca (bs) y en base libre de ceniza (bslc) de los carbones originales sin tratar. En esta tabla se observa que el análisis próximo en base seca, del carbón proveniente de la mina La Yolanda, presenta el mayor contenido de carbono fijo (CF), y contenidos intermedios de materia volátil (MV) y ceniza (Cz); mientras que el carbón de la mina El Cerrejón muestra el menor contenido de ceniza y el mayor contenido de materia volátil. El carbón Thoresby sobresale por presentar el mayor contenido de ceniza de los tres carbones. En el análisis próximo en base seca libre de ceniza se observa que el contenido de materia volátil y carbono fijo de los carbones de las minas La Yolanda y Thoresby son similares.

Tabla 1. Análisis próximo de los carbones originales sin tratar

Carbón	Humedad %	% bs ^a			% bslc ^b	
		MV	CF	Cz	MV	CF
La Yolanda	0.98	28.8	55.6	15.6	34.1	65.9
Thoresby	3.15	26.7	50.6	22.7	34.5	65.5
El Cerrejón	8.77	35.6	52.8	11.6	40.3	59.7

^a Porcentaje en base seca; ^b Porcentaje en base seca libre de cenizas.

La Tabla 2 muestra los resultados del análisis elemental de los tres carbones. En esta tabla se observa que el carbón de La Yolanda reporta el mayor contenido de carbono, junto con el más bajo porcentaje de oxígeno. Esto indica que el carbón de La Yolanda es de mayor rango entre los tres. El carbón de la mina Thoresby registra el menor contenido de carbono, con el mayor contenido de azufre y de oxígeno. El carbón del Cerrejón se caracteriza porque presenta el más bajo contenido de azufre, el mayor contenido de hidrógeno, con un contenido intermedio de oxígeno, lo cual sugiere que es el carbón con mayor contenido de materia volátil, corroborando los resultados del análisis próximo.

Tabla 2. Análisis último de los carbones

Carbón	%C	%H	%N	%S	%O ^a
La Yolanda	85.4	5.6	1.3	1.4	6.3
Thoresby	79.5	5.7	1.4	2.2	11.2
El Cerrejón	82.4	5.9	1.3	0.9	9.5

^a El oxígeno se determina por diferencia

Adicionalmente a los anteriores análisis, a los carbones se les determinó su rango por medio del porcentaje de reflectancia media aleatoria de la vitrinita, VRo. Se encontró que el carbón de la mina La Yolanda tiene un porcentaje de reflectancia media aleatoria de la vitrinita de 0,98; el carbón de la mina Thoresby, de 0,70, y el carbón de la mina El Cerrejón, de 0,55. Lo anterior indica que los tres carbones son de rango medio, clasificados como carbones bituminosos de alto contenido en volátiles, con la diferencia de que el carbón de la mina La Yolanda es de clase A, el carbón de la mina Thoresby es de clase B y el carbón de la mina El Cerrejón es de clase C (según la ASTM D388). Por lo tanto, al comparar estos carbones entre sí, el carbón de la mina La Yolanda es el de mayor rango, Thoresby el de rango intermedio, y El Cerrejón el de menor rango.

Análisis termogravimétrico de los carbones

En la Figura 1 se muestran las curvas de pérdida de peso para los tres carbones. En ella se observa que las curvas de pérdida de peso para los carbones El Cerrejón y Thoresby son similares, lo cual indica que tienen comportamiento similar en el proceso de combustión, a pesar de que el carbón Thoresby tiene mayor contenido de ceniza que El Cerrejón. En cuanto al carbón La Yolanda, se en-

contró que a cualquier valor de pérdida de peso (entre 300 a 600 °C) las temperaturas de combustión obtenidas son mayores en comparación con las de los otros dos carbones. Este comportamiento podría estar relacionado con el mayor contenido de carbono y el bajo contenido de materia volátil, lo cual está representado por el alto rango del carbón La Yolanda.

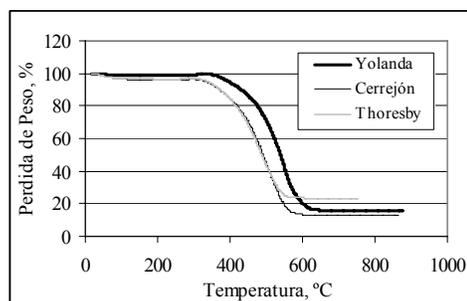


Figura 1. Curva de pérdida de peso de los carbones originales

En la Figura 2 se muestran los perfiles de quemado no isotérmico para los tres carbones. En esta figura se observa que la liberación de humedad ocurre entre 0 y 150 °C. También se puede observar que los carbones El Cerrejón y Thoresby tienen aproximadamente la misma curva de liberación de humedad, mientras que el carbón La Yolanda muestra una curva de liberación de humedad más baja que los otros dos carbones, indicando que tiene un menor contenido de humedad. Esos resultados están de acuerdo con el análisis próximo que presentaron estas muestras (Tabla 1). De igual manera, se observa que los carbones La Yolanda y El Cerrejón tienen aproximadamente la misma velocidad máxima de quemado (5,90 y 5,84%/min, respectivamente), mientras que Thoresby reporta la más baja velocidad de quemado (5,09%/min). Esto puede estar relacionado con los contenidos de ceniza de los carbones. Las minas Yolanda y El Cerrejón tienen similares contenidos de ceniza, mientras que Thoresby presenta la mayor proporción de ceniza de los tres carbones. De igual manera, para todos los carbones, se aprecia que hay valores negativos de la derivada de la pérdida de peso, indicando que hubo ganancia del mismo. Esto se observó entre 200 y 300 °C para los carbones El Cerrejón y Thoresby, y entre 250 y 350 °C para el carbón La Yolanda, lo cual se debe a la quimiadsorción de oxígeno sobre la superficie de las partículas de carbón. Usualmente este fenómeno ocurre para que se inicie la oxidación de la materia volátil, el carbono fijo y la materia mineral.

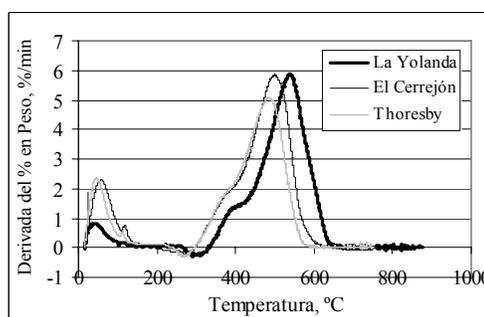


Figura 2. Perfil de quemado no isotérmico de los carbones

En la Figura 2 también se aprecia que el proceso de desvolatilización se inicia a temperaturas muy cercanas para los carbones Thoresby (305 °C) y El Cerrejón (300 °C), mientras que para La Yolanda ocurre a una temperatura mayor (338 °C). Ello confirma que el carbón La Yolanda es de mayor rango comparativamente

con los otros dos carbones, mientras que los carbones Thoresby y El Cerrejón son de medio y bajo rango, respectivamente. También se observa una zona de inflexión para los tres carbones entre 300 y 450 °C. En esta zona ocurre la liberación y quemado de la materia volátil, lo cual está relacionado con el contenido de materia volátil tanto de bajo como de alto peso molecular. Esta inflexión es más evidente en el carbón La Yolanda y se presenta a una mayor temperatura comparada con los otros dos carbones, indicando que la materia volátil del carbón La Yolanda se libera y se quema más rápidamente, probablemente debido a que tiene mayor proporción de materia volátil de bajo peso molecular. A partir de la Figura 2 se obtienen algunos parámetros de reactividad (temperaturas características), como son la temperatura de ignición de volátiles (TI), temperatura pico (TP) y la temperatura final de quemado (TF). La Tabla 3 señala las temperaturas características y la velocidad máxima de pérdida de peso, $(dm/dt)_{máx}$, de los carbones originales. Según los valores de TP en la Tabla 3, y teniendo en cuenta la teoría de la relatividad de Cumming (Cumming, 1984 y 1989), que establece que los carbones más reactivos son los que usualmente presentan menor temperatura pico, se concluye que el carbón más reactivo es El Cerrejón (TP: 497 °C), mientras que el menos reactivo es el de La Yolanda (537 °C). Lo anterior también lo confirman los valores de las temperaturas de ignición, la cual es menor para el carbón El Cerrejón, indicando que es el más reactivo. Esto no se cumple para la temperatura final de combustión, posiblemente debido a que estos carbones difieren en su contenido y tipo de materia mineral, al igual que en su contenido y tipo del maceral inertinita, ya que son los componentes del carbón que se oxidan a altas temperaturas. Esta temperatura final se utiliza como parámetro para determinar los tiempos de residencia del combustible en las calderas (Urhán, 2000).

Tabla 3. Temperaturas características y velocidad máxima de pérdida de peso de los carbones

Carbón	Temperatura de ignición, TI, °C	Temperatura pico, TP, °C	Temperatura final, TF, °C	TF - TI, °C	$(dm/dt)_{máx}$ %/min
La Yolanda	338	537	642	304	5.90
Thoresby	305	500	578	273	5.09
El Cerrejón	300	497	614	313	5.84

La diferencia entre la temperatura final y la temperatura de ignición (TF-TI) se ha definido como el intervalo de reacción con el cual se busca estimar el tiempo necesario para lograr la combustión completa de la muestra (Urhán, 2000). De acuerdo con este parámetro, en la Tabla 3 se observa que la menor diferencia entre la TF y la TI se presentó en el carbón Thoresby y la mayor la presentó El Cerrejón. Este resultado del carbón El Cerrejón muestra que, a pesar de tener la temperatura de ignición más baja, es el carbón que posee el intervalo de reacción mayor, indicando que requiere mayor tiempo de reacción para reducir las pérdidas por inquemados cuando se somete a similares condiciones de oxidación.

Análisis termogravimétrico de los carbonizados – Termogravimetría isotérmica

Los termogramas obtenidos por el método isotérmico de los carbonizados de los carbones La Yolanda, Thoresby y El Cerrejón a diferentes temperaturas de quemado se presentan en las Figuras 3, 4 y 5 respectivamente. En ellas se observa que para cualquier temperatura de quemado y para cualquier tipo de carbonizado, la curva de la derivada del porcentaje de pérdida de peso (perfil de quemado) muestra tres picos. Los dos primeros encontrados entre 0 y 20 minutos aproximadamente, representan la liberación de

humedad (entre 0 y 5 min) y la liberación de materia volátil, respectivamente, lo cual ocurre en atmósfera de nitrógeno. El tercer pico o pico principal (pico de mayor altura, alrededor de los 25 min) representa la máxima velocidad de quemado del material carbonoso que ocurre en atmósfera oxidante y a temperatura constante (700, 800 o 900 °C).

En la figura 3 se observa que el área de liberación de volátiles para los carbonizados de los tres carbones aumenta con la temperatura de quemado (700, 800 y 900 °C). Esto se debe a que para alcanzar temperaturas mayores (900 °C) en el TGA, con la misma velocidad de calentamiento (50 °C/min) es necesario que la muestra experimente mayor transferencia de calor con mayores tiempos de exposición en atmósfera inerte, lo cual aumenta la liberación de volátiles pero sin alcanzar su total extracción.

Lo anterior indica que las muestras quemadas a 700 y 800 °C, y probablemente las quemadas a 900 °C, no están totalmente desvolatilizadas, por lo que es posible que este material volátil remanente pueda afectar la reactividad del material carbonoso como tal. También se observa que la altura y el área de la zona de liberación de volátiles para cualquier temperatura de quemado y tipo de carbón disminuye con el aumento del tiempo de obtención del carbonizado. Esto se debe a que durante la desvolatilización de los carbones se observó mayor liberación de volátiles a 300 ms que a 100 ms, por lo tanto las muestras de carbonizados obtenidas a 300ms tienen menor contenido de volátiles residuales en su estructura.

En términos generales, en la figura 4 se observa que hay mayor liberación de volátiles (pico intermedio) en las muestras de carbonizado que fueron obtenidas a 900 °C, seguido por las muestras obtenidas a 1.000 y 1.100 °C. Esto posiblemente se debe a que la cantidad de volátiles residuales que quedaron en los carbonizados después del proceso de desvolatilización a 1.000 y 1.100 °C es menor a la que se presenta en los carbonizados obtenidos a 900 °C. Por lo tanto, las muestras de carbonizado obtenidas a 900 °C tienen mayor contenido de volátiles residuales en su estructura. Al analizar este mismo comportamiento en los carbonizados de Thoresby (Figura 4), se ve que no hay mucha diferencia en la liberación de volátiles entre las muestras obtenidas a 900, 1.000 y 1.100 °C. En los termogramas del carbón El Cerrejón (Figura 5) se aprecia que la región de liberación de volátiles se caracteriza por presentar dos picos, un pico alrededor de los 10 min, indicando que gran parte, los volátiles presentes en estas muestras son de bajo peso molecular, y un pico alrededor de los 15 min representando los volátiles de alto peso molecular. Así mismo, se nota que el área de esta región es mayor en las muestras del carbón El Cerrejón, mientras que la región de menor área se presenta en las muestras del carbón Thoresby, por consiguiente hay menor liberación de volátiles durante el proceso de desvolatilización en las muestras del carbón El Cerrejón. Respecto a la máxima velocidad de quemado del carbonizado de los tres carbones, se aprecia que esta disminuye con el aumento en el tiempo de obtención del carbonizado y con la temperatura de quemado de las muestras; de igual manera, que el ancho de esta zona es menor al aumentar la temperatura de quemado. Lo anterior confirma que los volátiles remanentes en los carbonizados afectan la velocidad de quemado del material carbonoso, y por ende su reactividad química. Esto indica que la reactividad intrínseca de cada carbonizado se puede afectar por el tipo y cantidad de volátiles remanentes.

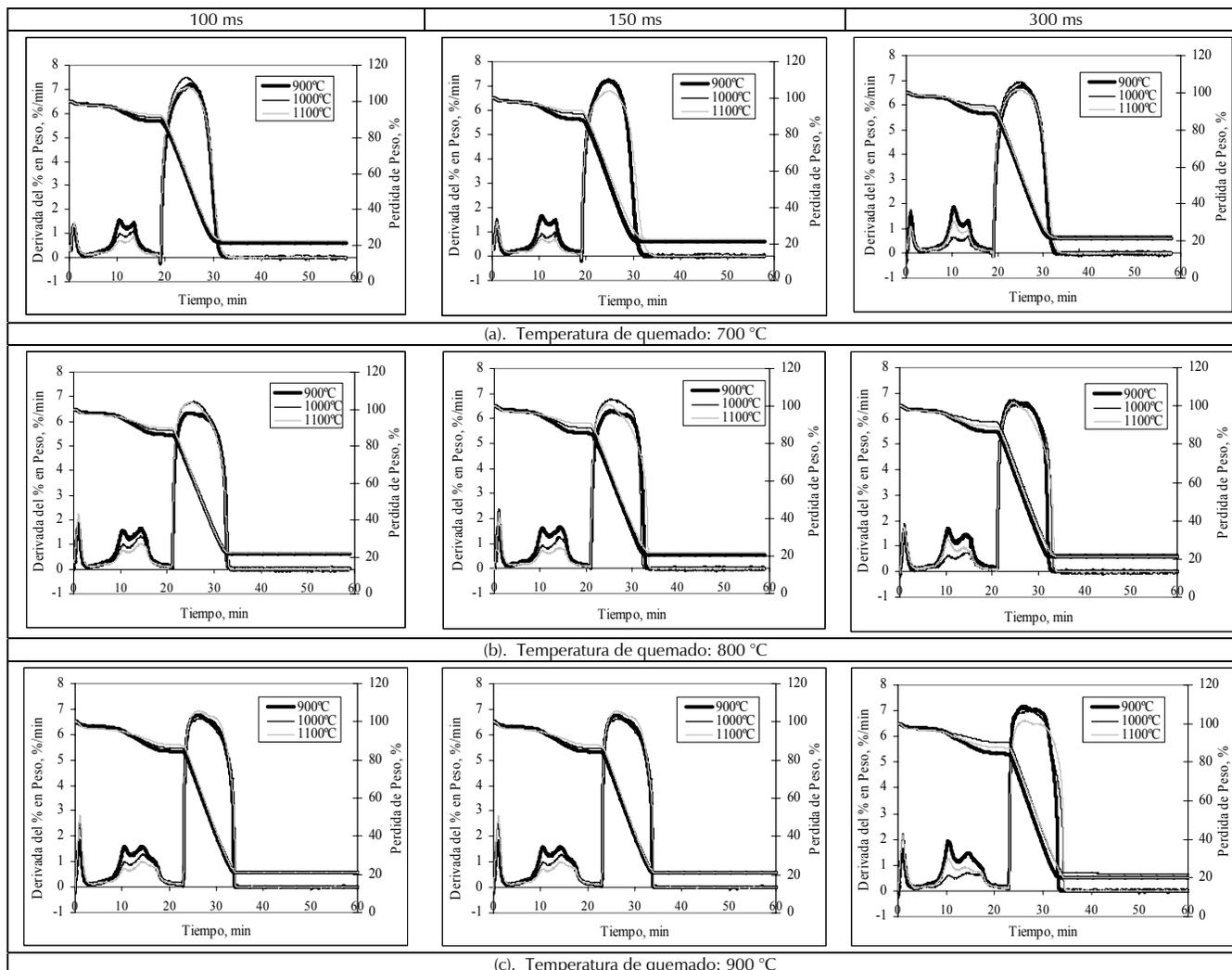
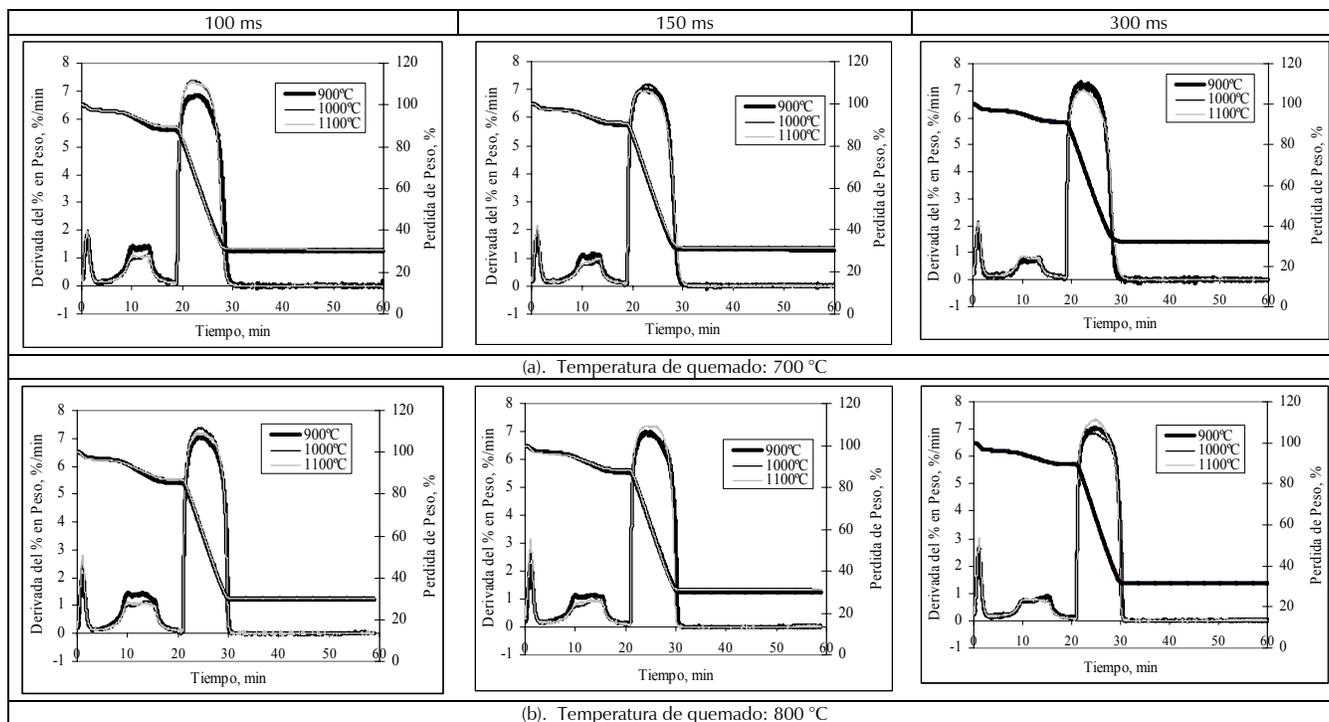
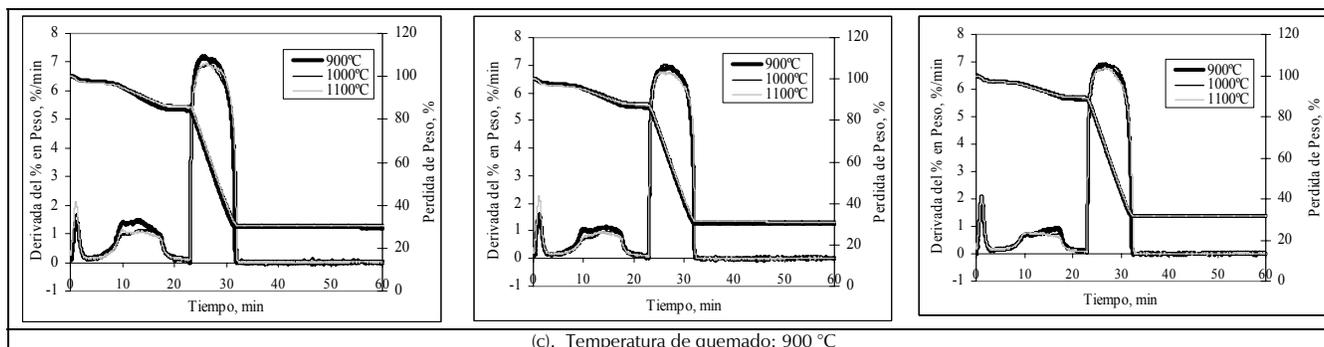


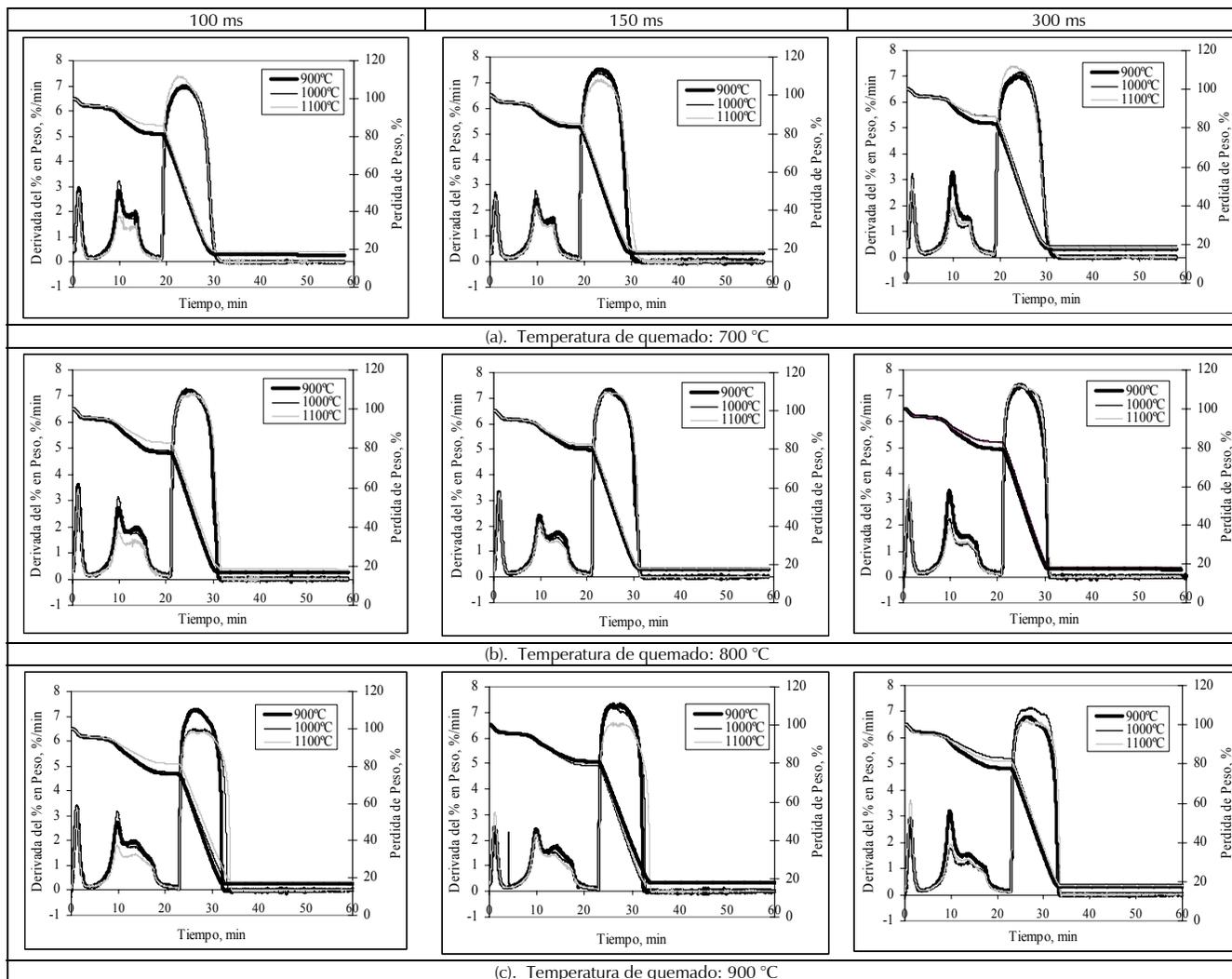
Figura 3. Termogramas isotérmicos a diferentes temperaturas de quemado de los carbonizados del carbón La Yolanda





(c). Temperatura de quemado: 900 °C

Figura 4. Termogramas isotérmicos a diferentes temperaturas de quemado de los carbonizados del carbón Thoresby



(a). Temperatura de quemado: 700 °C

(b). Temperatura de quemado: 800 °C

(c). Temperatura de quemado: 900 °C

Figura 5. Termogramas isotérmicos a diferentes temperaturas de quemado de los carbonizados del carbón El Cerrejón

Análisis termogravimétrico de los carbonizados – Termogravimetría no isotérmica

Los perfiles de combustión y de pérdida de peso de los carbonizados, obtenidos por termogravimetría no isotérmica, de los 3 carbonos se presentan en la Figura 6. En ella figura se puede apreciar el comportamiento en la combustión de los carbonizados con la variación de la temperatura y del tiempo de desvolatilización durante su quemado no isotérmico. Al comparar los perfiles de quemado de los carbonizados de los tres carbonos se encuentra que los carbonizados procedentes del carbón Thoresby muestran los me-

nores valores de velocidad máxima de pérdida de peso (menores a 5%/min), mientras que para los otros dos carbonos este parámetro es aproximadamente igual (entre 5 y 6%/min). Esto probablemente se debe a que el carbón Thoresby exhibe el mayor contenido de ceniza (22,75% bs) y el menor contenido de carbono fijo (50,56% bs) de los tres carbonos, tal como se observa en la Tabla 1.

En estos perfiles de quemado también se ve que los carbonizados del carbón La Yolanda presentan mayor quimiadsorción de oxígeno (entre 250 y 350 °C) que los carbonizados de los carbonos de El Cerrejón y Thoresby, lo cual esta representado por las regiones

de áreas negativas (localizadas por debajo del eje x), que indican ganancia de peso por adsorción de oxígeno debido a la disponibilidad de sitios activos (Urhán, 2000). Esto sugiere que los carbonizados del carbón La Yolanda muestran mayor proporción de sitios activos comparativamente con los carbonizados de los otros dos carbones. De igual manera, se puede observar que los carboniza-

dos del carbón La Yolanda presentan mayor quimiadsorción de oxígeno a 900 °C, lo cual indica que se produce una mayor concentración de sitios activos a bajas temperaturas de desvolatilización. Esta concentración de sitios activos aparece debido al rompimiento de enlaces de hidrógeno en la matriz carbonosa (Urhán, 2000).

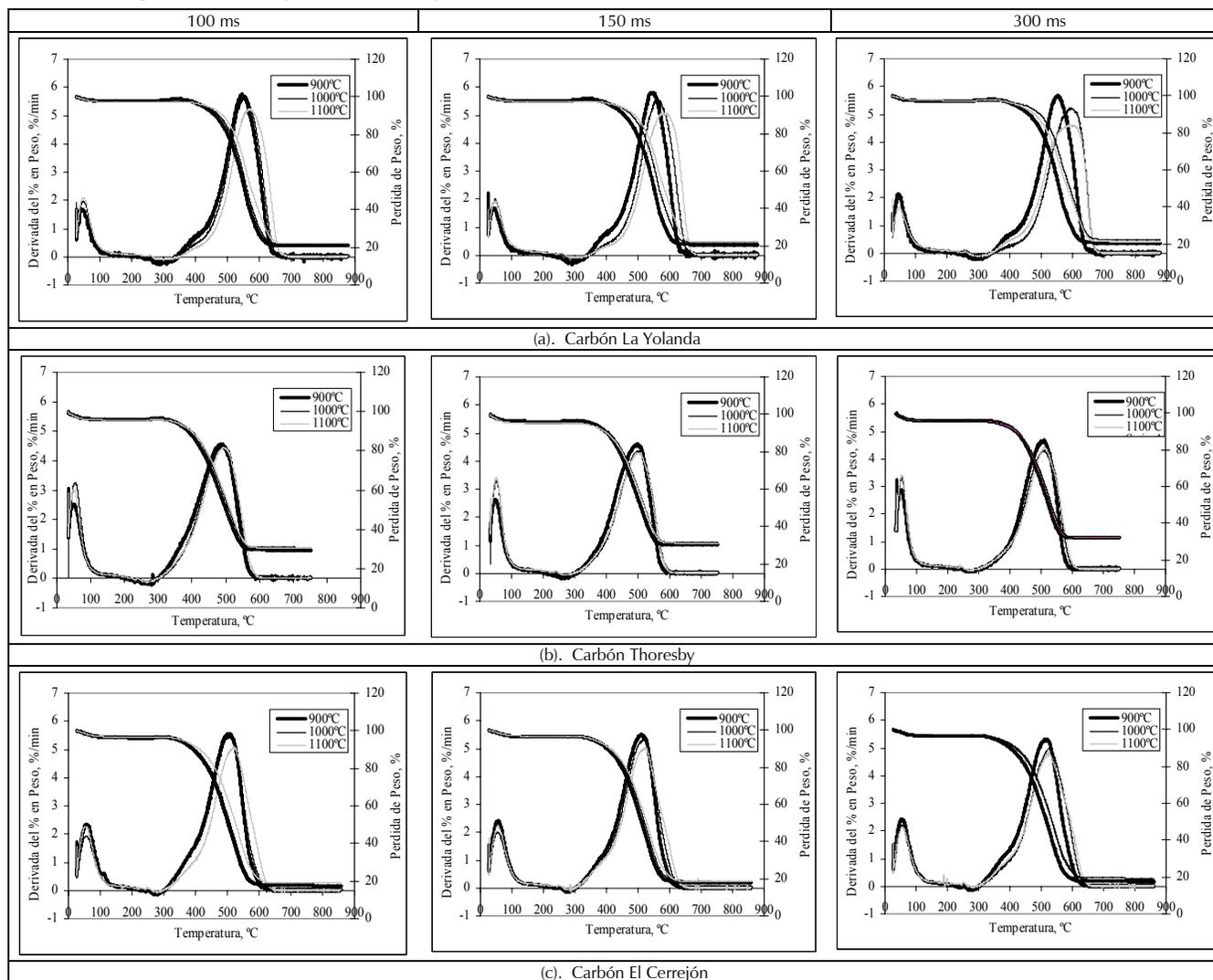


Figura 6. Termogramas no isotérmicos de los carbonizados para los 3 carbones

Se ha establecido (Pisupati, 1993) que la magnitud del área negativa está directamente relacionada con la temperatura de ignición (TI), demostrando que entre mayor sea el área correspondiente a la adsorción de oxígeno mayor será TI, puesto que solo la desorción del oxígeno preadsorbido crea una disponibilidad de sitios activos sobre la superficie de la partícula para que se inicie la reacción. Por lo tanto, entre mayor sea la cantidad de oxígeno adsorbido menor será la cantidad de sitios activos disponibles para que se inicie la reacción y se requerirá mayor temperatura para que se logre la desorción del oxígeno, se inicie la reacción y se alcance la velocidad de pérdida de peso correspondiente a la TI. Esto explica por qué los carbonizados del carbón El Cerrejón muestran TI menores (310 °C) que los carbonizados de los otros carbones (320 y 350 °C para los de Thoresby y La Yolanda, respectivamente), observándose en la figura 6 que la menor área negativa la presentan los carbonizados de El Cerrejón, seguidos por los carbonizados de Thoresby, y la mayor área la muestran los carbonizados de La Yolanda. Variando el tiempo de desvolatilización (Figura 6) se a-

precia que, a medida que se aumenta el tiempo de desvolatilización el pico principal de los perfiles de quemado tiende levemente a desplazarse hacia la derecha y a disminuir su altura, esto muestra que la velocidad máxima de pérdida de peso por quemado del carbono fijo disminuye y aumentan la temperatura pico (TP) y la temperatura final (TF), indicativo de que la reactividad de los carbonizados de los tres carbones disminuye al aumentar el tiempo de desvolatilización. Es de anotar que los perfiles de quemado de los carbonizados procedentes de los 3 carbones no presentan muchas diferencias al variar el tiempo de desvolatilización cuando se obtienen a 900°C. Un termograma representativo del anterior comportamiento se despliega en la Figura 7, donde se señala el comportamiento de quemado de los carbonizados del carbón La Yolanda obtenidos a 900 °C y variando el tiempo de desvolatilización.

Si se comparan los perfiles de quemado de los carbonizados del carbón La Yolanda que se reseñan en la Figura 7, se nota que para

todo tiempo y temperatura de desvolatilización, la temperatura de ignición y la temperatura final son prácticamente iguales. Eso puede deberse a que estos carbonizados han sido obtenidos a partir del mismo carbón original y el contenido en materia volátil residual en las muestras de carbonizado es similar. El mismo comportamiento se observa para las muestras de carbonizados de los otros 2 carbones. Los datos de las temperaturas de ignición, pico y final de los carbonizados en función de la temperatura de desvolatilización, se exhiben en la Figura 8.

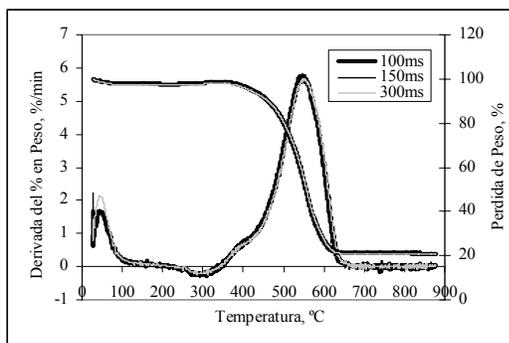


Figura 7. Termogramas de los carbonizados obtenidos a 900 °C del carbón La Yolanda

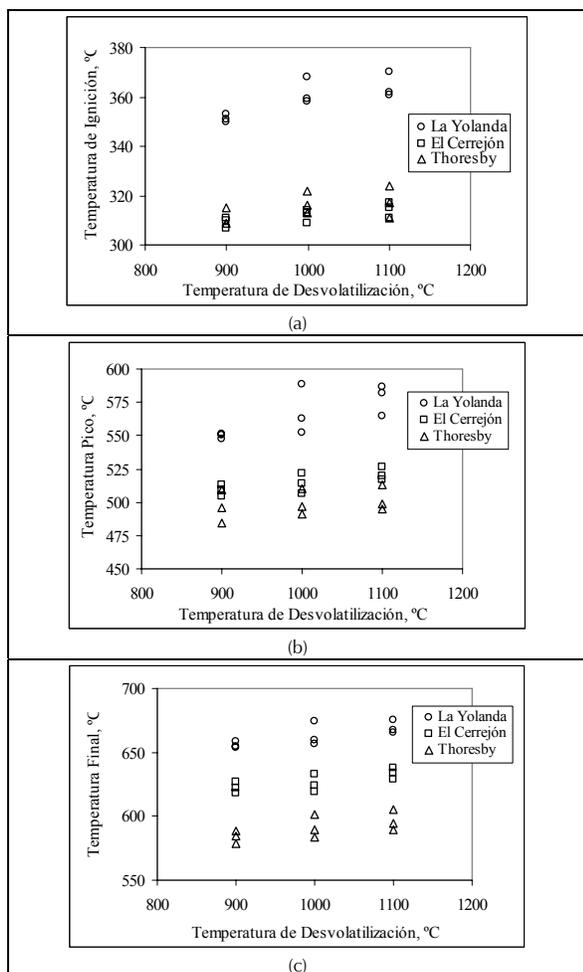


Figura 8. Variación de las temperaturas características con la temperatura de desvolatilización para los carbonizados de los tres carbones

En estas figuras tenemos que las temperaturas características (TI, TP y TF) de los carbonizados se incrementan con la temperatura de desvolatilización. Lo anterior posiblemente se debe a que a altas temperaturas de desvolatilización, el tipo de carbonizado formado arroja un mayor espesor de pared, comparado con los carbonizados obtenidos a bajas temperaturas de desvolatilización (Rojas, 2008). También, que el carbón La Yolanda, de mayor rango, produce carbonizados con TI, TP y TF mayores, comparativamente con los otros carbones, indicando que estos carbonizados son menos reactivos. Dicho resultado corrobora lo encontrado en otros análisis físicos y estructurales (como porosidad, espesores medios de pared, entre otros) de estos carbonizados (Rojas, 2007, 2008).

En la Figura 9 se muestra el cambio de las temperaturas características con la temperatura de obtención del carbonizado a diferentes tiempos de desvolatilización para los carbonizados de los tres carbones. En esta figura se observa que, a medida que aumenta el tiempo y la temperatura de desvolatilización, los carbonizados obtenidos presentan mayores TI, TP y TF, lo cual indica que esas condiciones son menos reactivas. Igualmente, que los mayores valores de TI, TP y TF los corresponden a los carbonizados de La Yolanda. Al comparar los valores de las temperaturas características entre los carbonizados de los carbones Thoresby y El Cerrejón se encuentra que los carbonizados del carbón El Cerrejón presentan los valores más bajos de TI, mientras que los carbonizados de Thoresby tienen los menores valores de TP y TF. Este comportamiento de los carbonizados del carbón El Cerrejón se debe a que ellos contienen mayor cantidad de materia volátil residual.

Conclusiones

En termogravimetría no isotérmica se halló que el proceso de desvolatilización se inicia a temperaturas muy cercanas para los carbones Thoresby (305 °C) y El Cerrejón (300 °C), mientras que para el carbón La Yolanda ocurre a una temperatura mayor (338°C). Esto confirma que el carbón La Yolanda es de mayor rango comparativamente con los otros 2 carbones, mientras que los carbones Thoresby y El Cerrejón son de medio y bajo rango, respectivamente, dentro de la categoría de carbones bituminosos de alto contenido en volátiles.

Se confirmó que de los carbones en estudio, el de La Yolanda presentó los mayores valores de las temperaturas características (TI, TP y TF) comparativamente con los otros dos carbones, lo cual indica que los carbones de las minas Thoresby y El Cerrejón son más reactivos en el proceso de combustión.

Las temperaturas características de los carbonizados son mayores que los carbones que dieron su origen. Eso se debe a que los carbonizados son carbones desvolatilizados, los cuales han perdido parte de la material volátil. De igual manera, se encontró que, a medida que se aumenta el tiempo y la temperatura de desvolatilización, los carbonizados obtenidos exhiben mayores valores de TI, TP y TF, obteniéndose carbonizados más reactivos a bajas temperaturas (900 °C) y cortos tiempos de desvolatilización (100 ms).

Los termogramas obtenidos por el método isotérmico de los carbonizados muestran que para cualquier temperatura de combustión y para cualquier tipo de carbonizado, la curva de la derivada del porcentaje de pérdida de peso despliega tres picos. Los 2 primeros, encontrados entre 0 y 20 min aproximadamente, representan la liberación de humedad (entre 0 y 5 min) y de materia volátil (entre 5 y 20 min) en atmósfera de nitrógeno, respectivamente. El

tercer pico o pico principal (el de mayor altura, alrededor de los 25 min) representa la máxima velocidad de quemado del material carbonoso, el cual ocurre en atmósfera de aire.

La liberación de volátiles de los carbonizados de los tres carbones, en el método isotérmico, aumenta con la temperatura de quemado (700, 800 y 900 °C), debido a que se debe a que para alcanzar mayores temperaturas de combustión la muestra experimenta ma-

yores tiempos en atmósfera inerte, lo cual aumenta la probabilidad de liberación de volátiles.

La velocidad de quemado, obtenida por termogravimetría isotérmica, de los carbonizados de los tres carbones disminuye con el aumento en el tiempo de obtención del carbonizado y con la temperatura de combustión de las muestras.

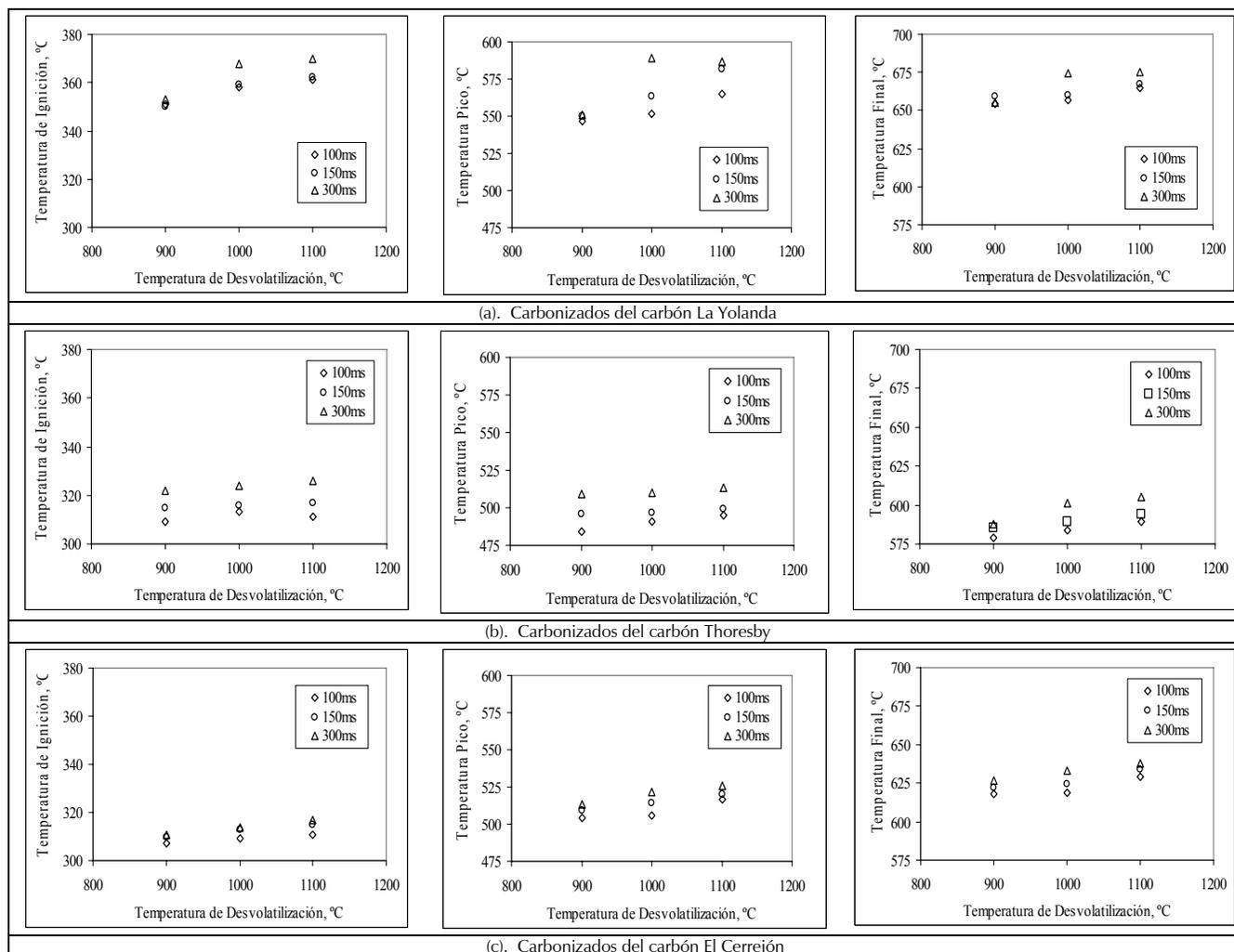


Figura 9. Temperaturas características vs. temperatura de desvolatilización a tres tiempos de desvolatilización para los carbonizados de los tres carbones

En termogravimetría no isotérmica, los carbonizados procedentes del carbón Thoresby reportan los valores más bajos de velocidad máxima de pérdida de peso (menores a 5%/min), mientras que para los otros 2 carbones este parámetro es aproximadamente igual (entre 5 y 6%/min). Esto probablemente se debe a que el carbón Thoresby presenta el mayor contenido de ceniza (22,75% bs) y el menor contenido de carbono fijo (50,56% bs) de los 3 carbones.

Se encontró, en términos generales, que a medida que aumenta la temperatura y el tiempo de obtención del carbonizado, el pico principal de los perfiles de quemado se desplazado hacia la derecha y disminuye su altura. Ello ocasiona que la velocidad máxima de pérdida de peso por quemado del carbono fijo disminuye y la TP y la TF aumentan. Lo anterior indica que los carbonizados en estudio obtenidos a altas temperaturas (1.100 °C) y tiempos (300 ms) de desvolatilización son menos reactivos, debido a que se reduce el contenido de materia volátil residual en el carbonizado final.

Los mayores valores de las temperaturas características se reportaron en los carbonizados procedentes del carbón La Yolanda. Los carbonizados del carbón El Cerrejón reportaron los valores más bajos de TI, mientras que los carbonizados del carbón Thoresby, los valores más bajos de TP y TF. Esto señala que los carbonizados más reactivos son los provenientes del carbón El Cerrejón, seguido de los carbonizados de los carbones Thoresby y La Yolanda, respectivamente.

Agradecimientos

Los autores dan sus sinceros agradecimientos a Colciencias por el soporte financiero; al Fuel and Energy Center, de la Universidad de Nottingham (Inglaterra) y a la Universidad del Valle, por su soporte técnico para los análisis.

Bibliografía

- Artos, V., Scaroni, A. W., TGA and Drop-Tubo Reactor Studies of the Combustion of Coal Blends., *Fuel*, Vol. 73, No. 7, 1993, pp. 927-933.
- Cumming, J., McLaughlin, J., The thermogravimetric behaviour of coal., *Thermochimica Acta*, Vol. 57, 1982, pp. 253-272.
- Cumming, J. W., A DTG combustion study on anthracitic and other coal chars., *Thermochimica Acta*, Vol. 155, 1989, pp. 151-161.
- Cumming, J. W., Reactivity assessment of coal via a weighted mean activation energy., *Fuel*, Vol. 63, Oct., 1984, pp. 1436-1440.
- Fadzilah, O. N., Halim, S. A., Coal combustion studies using thermogravimetric analysis., *Jurnal Mekanikal*, Vol. 15, 2003, pp. 97-107.
- He, R., Sato, J., Chen, Q., Chen, C., Thermogravimetric analysis of char combustion., *Combustion Science and Technology*, Vol. 174, No. 2, 2002, pp. 1-18.
- Kneller, W. A., Physicochemical characterization of coal and coal reactivity: a review., *Thermochimica Acta*, Vol. 108, 1986, pp. 374-380.
- Lázaro, M. J., Moliner, R., Suelves, I., Non-isothermal and isothermal technique to evaluate kinetic parameters of coal pyrolysis., *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol. 47, 1998, pp. 149-163.
- Morgan, P. A., Robertson, S., Unsworth, J., Combustion Studies by Thermogravimetric Analysis. 1. Coal Oxidation., *Fuel*, Vol. 65, Nov., 1986, pp. 1546-1551.
- Naredi, P., Pisupati, S. V., Interpretation of Char Reactivity Profiles Obtained Using a Thermogravimetric Analyzer., *Energy & Fuels*, Vol. 22, 2008, pp. 317-320.
- Patel, M. M., Grow, D. T., Young, B. C., Combustion rates of lignite char by TGA., *Fuel*, Vol. 67, 1988, pp. 165-169.
- Pisupati, S. V., Scaroni A. W., Effects of natural weathering and low-temperature oxidation on some aspects of the combustion behaviour of bituminous coals., *Fuel*, Vol. 72, No. 6, 1993, pp. 779-785.
- Prieto, M. A., Chaves, G. A., Aplicación de métodos termogravimétricos y su correlación C/O y C/H en la combustión de carbón en las calderas de parrilla móvil., Tesis de grado presentada para optar el título de Ingeniero Químico, Universidad Valle, Cali, 1998.
- Rojas, A. F., Reactividad en la combustión de carbones beneficiados., Tesis presentada a la Universidad del Valle, Cali, Valle, para optar al título de Magister en Ingeniería Química, 2002a.
- Rojas, A. F., Barraza, J. M., Urhán M., Chávez, A., Effect of mineral matter on coal combustion reactivity, The Proceeding of the 27th International Technical Conference on Coal Utilization and Fuel Systems, Sheraton Sand Key Clearwater, Florida, USA, 2002b, pp. 325-331.
- Rojas, A. F., Estudio cinético de la combustión del char de carbón pulverizado., Tesis presentada a la Universidad del Valle, Cali, Valle, para optar al título de Doctorado en Ingeniería, 2005. pp. 70-72.
- Rojas, A. F., Barraza, J. M., Caracterización morfológica del carbonizado de carbones pulverizados: determinación experimental., *Revista Facultad de Ingeniería*, Vol. 43, 2008, pp. 44-61.
- Rojas, A. F., Barraza, J. M., Efecto de las condiciones de desvolatilización de carbones pulverizados sobre las características físicas de los carbonizados., *Ingeniería e Investigación*, Vol. 27, No.1, 2007, pp. 32-40.
- Rojas, A. F., Barraza, J. M., Predicción de la desvolatilización de carbones pulverizados., *Revista DYNA, Facultad de Minas*, Año 75, No. 154, 2008, pp. 113-122.
- Shaw, K. J., Beamish, B. B., Rodgers, K. A., Thermogravimetric analytical procedures for determining reactivities of chars from New Zealand coals., *Thermochimica Acta*, Vol. 302, 1997, pp. 181-187.
- Urhán, R. M., Mejora de la eficiencia de la combustión de carbones utilizados en el Valle del Cauca mediante un estudio previo de su reactividad., Informe final presentado a ECOCARBON – COLCIENCIAS, Universidad del Valle, Cali, 2000.
- Wagoner, C.L., Duzy, A. F., Burning profiles for solid fuels., Winter Journal Meeting, ASTM, Pittsburgh, Pennsylvania, 1967.
- Wagoner, C. L., Winergartner, E. C., Further Development of the Burning Profile., *Journal of Engineering for Power*, 1973, pp. 119-123.
- Wesley, W. M., Wendlandt., *Thermal Analysis*, Editorial John Wiley & Sons, Tercera edición, 1986, pp. 8-9.