

# **Efecto de la relación atómica oxígeno/ carbono del carbón sobre la reactividad en la combustión de carbonizados<sup>1</sup>**

## **Effects of the Oxygen/Carbon Atomic Relation in Carbon on the Reactivity in Char Combustion<sup>2</sup>**

## **Efeito da relação atômica oxigênio/carbono do carvão sobre a reatividade na combustão de carbonizados<sup>3</sup>**

*Andrés Felipe Rojas-González<sup>4</sup>  
Juan Manuel Barraza-Burgos<sup>5</sup>*

SICI: SICI: 0123-2126(201301)17:1<41:EROCCR>2.0.TX;2-F

<sup>1</sup> Fecha de recepción: 3 de febrero de 2012. Fecha de aceptación: 23 de agosto de 2012. Este artículo se deriva de los resultados de la tesis de doctorado en ingeniería titulada *Estudio cinético de la combustión del Char de carbón pulverizado*, desarrollada dentro de los grupos de investigación de Ciencia y Tecnología del Carbón de la Universidad del Valle, Cali, Colombia, y Fuel and Energy Center de la Universidad de Nottingham, Inglaterra.

<sup>2</sup> Reception date: February 3<sup>rd</sup> 2012. Admission date: August 23<sup>rd</sup> 2012. This paper originates from the results of a PhD dissertation in Engineering titled *Estudio cinético de la combustión del Char de carbón pulverizado*, carried out within the Carbon Science and Technology research groups of the Universidad del Valle in Cali, Colombia, and the Fuel and Energy Center of the University of Nottingham in England.

<sup>3</sup> Data de recepção: 3 de fevereiro de 2012. Data de aprovação: 23 de agosto de 2012. Este artigo origina-se dos resultados da tese de doutorado em engenharia intitulada *Estudio cinético de la combustión del Char de carbón pulverizado* [Estudio cinético da combustão do Char de carvão pulverizado], desenvolvida nos grupos de pesquisa *Ciencia y Tecnología del Carbón* (Ciência e Tecnologia do Carvão), da Universidad del Valle, Cali, Colômbia, e *Fuel and Energy Center* da Universidade de Nottingham, Inglaterra.

<sup>4</sup> Ingeniero químico, Universidad Nacional de Colombia, sede Manizales. Magíster en Ingeniería Química, Universidad del Valle, Cali, Colombia. Doctor en Ingeniería Área de Énfasis en Ingeniería Química, Universidad del Valle. Profesor asociado, Universidad Nacional de Colombia, sede Manizales. Correo electrónico: anfrojasgo@unal.edu.co.

<sup>5</sup> Ingeniero químico, Universidad del Atlántico. Magíster en Ingeniería Química, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia. PhD en Ingeniería Química, Universidad de Nottingham, Inglaterra. Profesor titular, Universidad del Valle. Cali, Colombia. Correo electrónico: juan.barraza@correounivalle.edu.co.

**Resumen**

Este trabajo muestra el efecto de la relación atómica oxígeno/carbono (O/C) de carbones sobre la reactividad a la combustión usando carbonizados de tres carbones bituminosos. Los carbonizados se obtuvieron a velocidades de calentamiento de  $10^4$  K/s a las temperaturas de 900, 1000 y 1100 °C, y a tres tiempos de residencia (100, 150 y 300 ms). La reactividad máxima a la combustión se determinó por termogravimetría isotérmica. Los resultados mostraron que la reactividad máxima de los carbonizados aumenta con la reducción del tiempo de residencia y de la temperatura de desvolatilización. Existe una relación lineal entre la reactividad máxima del carbonizado y la relación atómica O/C del carbón precursor, lo cual indica que el incremento en el contenido de oxígeno en el carbón precursor de los carbonizados genera un significativo incremento en la reactividad de los carbonizados.

**Palabras clave**

Relación atómica O/C, reactividad máxima, carbonizados, carbón pulverizado, combustión.

**Abstract**

This paper shows the effect of the Oxygen/Carbon atomic relation (O/C) in carbon on combustion reactivity using the char of three bituminous carbons. Chars were obtained at heating speeds of  $10^4$  K/s, temperatures of 900, 1000 and 1100 °C, and at three residence times (100, 150 and 300 ms). Maximum combustion reactivity was determined through isothermal thermogravimetric analysis. Results show that the maximum reactivity of chars increases with the reduction of residence time and devolatilization temperature. There is a linear relation between the char's maximum reactivity and the O/C atomic relation of the precursor carbon, which indicates that the increase in the amount of oxygen contained in the precursor carbon of the chars generates a significant increase in the reactivity of the chars.

**Keywords**

O/C atomic relation, maximum reactivity, char, pulverized carbon, combustion.

**Resumo**

Este trabalho demonstra o efeito da relação atômica oxigênio/carbono (O/C) de carvões sobre a reatividade à combustão usando carbonizados de três carvões betuminosos. Os carbonizados foram obtidos a velocidades de aquecimento de  $10^4$  K/s, a temperaturas de 900, 1000 e 1100 °C, e a três tempos de residência (100, 150 e 300 ms). A reatividade máxima na combustão determinou-se pela termogravimetria isotérmica. Os resultados demonstraram que a reatividade máxima dos carbonizados aumenta com a redução do tempo de residência e da temperatura de desvolatilização. Existe uma relação linear entre a reatividade máxima do carbonizado e a relação atômica (O/C) do carvão precursor, o que indica que o incremento no conteúdo de oxigênio no carvão precursor dos carbonizados gera um incremento significativo na reatividade dos carbonizados.

**Palavras chave**

Relação atômica (O/C), reatividade máxima, carbonizados, carvão pulverizado, combustão.

## Introducción

La cuantificación a priori de la reactividad de un combustible, como el carbón, es de suma importancia en la industria de quemadores, ya que permite optimizar adecuadamente el diseño de hornos y calderas. Un sobredimensionamiento en el diseño es antieconómico, mientras que un subdimensionamiento lleva al enfriamiento de las partículas del carbonizado, lo que genera pérdidas económicas por carbono inquemado (Cumming, 1989). La reactividad de un carbón o de su carbonizado se determina por métodos térmicos, como el análisis termogravimétrico (TGA) isotérmico, a través del cual se establece la reactividad máxima, o por termogravimetría no isotérmica, para determinar las temperaturas características: temperatura de ignición, pico y final (Artos y Scaroni, 1993; Urhán, 2000). Las temperaturas características utilizadas como parámetros de reactividad de un carbón en la combustión indican que a mayores valores de ellas, el carbón es menos reactivo.

El análisis térmico se caracteriza por que elimina la influencia de la difusión molecular en las medidas de reactividad, tomando precauciones como baja temperatura, pequeño peso de muestra, pequeño tamaño de partícula ( $< 250 \mu\text{m}$ ) y exceso de oxígeno. Los parámetros de velocidad de reacción medidos de esta manera se consideran que reflejan la influencia global de las propiedades físico-químicas del carbonizado. Las ventajas de realizar los experimentos en un analizador termogravimétrico son la medida exacta de la temperatura de la muestra y el seguimiento del cambio del peso con el tiempo, al igual que la posibilidad de analizar los gases de combustión (Seebauer *et al.*, 1997).

En un proceso de oxidación de carbón, el quemado del carbonizado, producido por la desvolatilización o pirólisis rápida del carbón, representa la etapa dominante. La reactividad del carbonizado en el proceso de combustión está influenciada por la velocidad de calentamiento, tiempo de residencia durante la desvolatilización, temperatura de combustión, ambiente gaseoso (nivel de oxígeno), morfología del carbonizado, contenido de carbono, composición maceral y mineral, rango del carbón, presión, área superficial activa, textura óptica, porosidad del

carbonizado, contenido de hidrógeno en el carbonizado y contenido de carbono y oxígeno (relación atómica O/C) del carbón que produce el carbonizado (Gale *et al.*, 1996; Cai *et al.*, 1998; Arenillas *et al.*, 1999 y 2001).

La relación atómica O/C se emplea como un parámetro de rendimiento en diferentes procesos de transformación del carbón. En la hidropirólisis de carbones, esta relación se usa para predecir el rendimiento total de los productos gaseosos (Strugnell y Patrick, 1995). También se ha reportado (Wang *et al.*, 2010a) que los carbones con mayor relación O/C presentan baja reactividad en la pirólisis a baja temperatura. En licuefacción, la relación atómica O/C predice el rendimiento de producción de un combustible líquido a partir del carbón, de manera que un carbón con una alta relación O/C produce menor cantidad de combustible líquido (Hayamizu y Ohshima, 1985; Saxby, 1980).

En análisis de estabilidad térmica se ha encontrado que el aumento de inertinita en los carbones, aumenta la relación atómica O/C; además, se ha observado que el carbón presenta mayor estabilidad térmica a bajas temperaturas (Wang *et al.*, 2010a). Se encontró que existe una relación directa entre las relaciones atómicas H/C y O/C con el contenido del maceral barquinita. Esta relación permite utilizarse para establecer, de acuerdo con el mayor contenido de barquinita, la aplicación comercial potencial de un carbón en algunas tecnologías como la extracción de solventes y la licuefacción directa (Wang *et al.*, 2010b).

En estudios de adsorción de sustancias líquidas en carbones, las relaciones H/C y O/C son factores clave que controlan las propiedades de adsorción. Se encuentra que al aumentar esas relaciones atómicas, la capacidad de adsorción máxima del carbón disminuye (Yan *et al.*, 2011). También se ha encontrado (Wang *et al.*, 2010c; Suárez-Ruiz *et al.*, 2012) que a medida que la relación atómica O/C disminuye, el rango o reflectancia aleatoria de la vitrinita aumenta.

En estudios de morfología de carbonizados, la relación atómica O/C de los carbones se emplea para conocer a priori el tipo de carbonizado que se obtendría después de un proceso de desvolatilización, de manera que un carbón con baja relación O/C produce mayor proporción de carbonizados esféricos de pared gruesa (*Crassisphere*), mientras que un valor alto sugiere que se obtendrá mayor proporción de carbonizados tipo esférico (*Tenuisphere*) y tipo red de poros (*Tenuinetwork*) de pared delgada (Bend, Edwards y Marsh, 1992). Igualmente, se reporta que carbones con mayor contenido de vitrinita, mayor rango del carbón y decrecimiento en la relación O/C favorecen la formación de carbonizados tipo cenosferas (*cenospheres*) con textura óptica anisotrópica (Pohlmann *et al.*, 2010).

En combustión de carbonizados, la relación O/C se emplea como parámetro indicador del grado de oxidación del carbón precursor del carbonizado y predice qué tan reactivo es un carbonizado, de tal manera que un valor alto de O/C del carbón indica que el carbonizado presenta mayor reactividad durante el proceso de combustión que aquellos que tienen baja relación O/C (De la Puente, Fuente y Pis, 2000). Dicha relación proporciona información del grado de carbonificación o rango del carbón y su reactividad en la combustión, así que al comparar la relación O/C de varios carbones, el carbón con la mayor relación O/C es un carbón de bajo rango y de mayor reactividad en procesos de combustión (Urhán, 2000).

El objetivo de este trabajo fue estudiar el efecto de la relación atómica O/C de tres carbones bituminosos en la reactividad máxima a la combustión, determinada por análisis termogravimétrico isotérmico, de sus carbonizados obtenidos a tres tiempos y tres temperaturas de desvolatilización.

## 1. Materiales y métodos

### 1.1. Selección, preparación y caracterización de los carbones

Para este estudio se utilizaron tres carbones bituminosos, dos colombianos de las minas La Yolanda (Valle del Cauca) y El Cerrejón (La Guajira), y uno del Reino Unido de la mina Thoresby. Este último carbón fue suministrado por el Fuel and Energy Center de la Universidad de Nottingham (Inglaterra). Los carbones se redujeron de tamaño en un molino de bolas a tamaños menores de  $75 \mu\text{m}$ . Se caracterizaron respecto a su análisis próximo en un analizador termogravimétrico LECO TGA601, reflectancia aleatoria de la vitrinita en un microscopio Leitz Ortholux II POL-BK de luz reflejada, área superficial en un analizador BET ASAP 2010 con nitrógeno, análisis elemental en un analizador termogravimétrico LECO CHN2000 y un sulfurómetro LECO SC32 y el poder calorífico en una bomba calorimétrica LECO AC350. Con el análisis próximo se determinó la relación carbono fijo/materia volátil (CF/MV), y con el análisis elemental y los pesos atómicos de los elementos se establecieron las relaciones atómicas H/C y O/C.

### 1.2. Obtención del carbonizado

Los carbonizados se obtuvieron en un reactor tubular continuo tipo *drop tubel*, constituido por un tubo cerámico en un horno tubular con control de temperatura. Como equipos auxiliares al reactor se tiene un tanque para alimentar el carbón, un cilindro de nitrógeno y un tanque de recolección del carbonizado. El nitrógeno y el carbón se alimentan en una misma corriente, buscando que el

tiempo de desvolatilización del carbón, en la zona isotérmica del horno, sea del orden de milisegundos (ms). Para determinar del tiempo de desvolatilización en la zona isotérmica del horno, se asume que la velocidad de las partículas de carbón, al cruzar dicha zona, es la misma velocidad de nitrógeno. Un esquema del sistema de desvolatilización se presenta en Rojas y Barraza (2008). Los carbones se desvolatilizaron a tiempos de 100, 150 y 300 ms, y a temperaturas de 900, 1000 y 1100 °C, con velocidades de calentamiento del orden de  $10^4$  K/s.

### 1.3. Termogravimetría no isotérmica

La TGA no isotérmica se realizó en un analizador termogravimétrico Pyris 1 TGA Perkin Elmer. De los termogramas se obtienen las temperaturas de ignición TI, pico TP y final TF, de cada carbón. La TI se determina cuando la velocidad de pérdida de peso es mayor a 0,1 % en peso/min en la etapa de quemado; la TP se lee cuando la velocidad de pérdida de peso es máxima por el quemado del carbono fijo; y la TF se obtiene cuando la velocidad de pérdida de peso es menor a 0,1 %, y es el momento en que el material combustible se ha consumido casi en su totalidad (Wagoner y Winergartner, 1973; Cumming, 1984; Urhán, 2000). Los TGA no isotérmicos se realizaron a velocidades de calentamiento de 10 y 50 °C/min, flujo de nitrógeno y de aire 30 de  $\text{cm}^3/\text{min}$ , temperatura de combustión máxima de 900 °C, peso de muestra  $10 \pm 0,5$  mg y diámetro de partícula menor a 75  $\mu\text{m}$ .

### 1.4. Termogravimetría isotérmica

Las curvas de combustión isotérmica de los carbonizados de los tres carbones se obtuvieron empleando un analizador termogravimétrico Pyris 1 TGA Perkin Elmer. Los análisis termogravimétricos isotérmicos se llevaron a cabo en las mismas condiciones de operación de la termogravimetría no isotérmica respecto al peso de la muestra, diámetro de partícula, velocidades de calentamiento y flujos de nitrógeno y de aire. Las temperaturas isotérmicas de combustión usadas fueron 700, 800 y 900 °C. La descripción del análisis termogravimétrico isotérmico, al igual que los termogramas de los carbonizados, se reporta en Rojas y Barraza (2009).

### 1.5. Determinación de la reactividad máxima a la combustión de los carbonizados

La reactividad máxima ( $R_{max}$ ) en la combustión del carbonizado de los tres carbones se determinó a partir de los resultados del análisis termogravimétrico isotérmico. Este parámetro es función de la velocidad máxima de pérdida de peso para una temperatura determinada, como se muestra en la siguiente ecuación:

$$R_{\text{máx}} = \frac{1}{m_0} \left( \frac{dm}{dt} \right)_{\text{máx}} \quad (1)$$

Donde  $m_0$  es la masa inicial de carbono o materia carbonosa combustible en base seca, libre de ceniza y libre de volátiles; y  $(dm/dt)_{\text{máx}}$  es la velocidad máxima de pérdida de peso durante el quemado del combustible (Jenkins, Nandi y Walker, 1973).

## 2. Resultados y discusiones

### 2.1. Caracterización fisicoquímica de los carbones

En las tablas 1 y 2 se presentan los resultados del análisis próximo y elemental, en base seca, de los tres carbones bituminosos. En la tabla 1 se observa que el carbón La Yolanda tiene el mayor contenido de carbono fijo, mayor relación combustible CF/MV, mayor rango (mayor reflectancia aleatoria de la vitrinita), menor área superficial y mayor poder calorífico. El carbón El Cerrejón presenta la menor relación CF/MV, mayor contenido de materia volátil, menor reflectancia aleatoria a la vitrinita y mayor área superficial. El carbón Thoresby se caracteriza por tener el mayor contenido de ceniza y el menor poder calorífico, pero presenta valores intermedios entre los otros dos carbones de la relación CF/MV, la reflectancia aleatoria a la vitrinita y el área superficial.

Tabla 1. Análisis próximo de los carbones

Carbón	% en base seca			Relación CF/MV	Poder cal. (BTU/Lb)	Reflectancia aleatoria de la vitrinita (Vro)	Área superficial específica (m <sup>2</sup> /g)
	MV	CF	Cz				
La Yolanda	28,82	55,57	15,61	1,93	12809	0,98	2,65
Thoresby	26,70	50,60	22,70	1,89	10476	0,70	7,53
El Cerrejón	35,55	52,77	11,68	1,48	11519	0,55	12,76

MV: materia volátil; CF: carbono fijo; Cz: cenizas.

Fuente: presentación propia de los autores.

Tabla 2. Análisis elemental de los carbones

Carbón	%C	%H	%N	%S	%O*	H/C	O/C
La Yolanda	85,41	5,58	1,32	1,38	6,31	0,78	0,06
Thoresby	79,50	5,70	1,40	2,20	11,20	0,85	0,11
El Cerrejón	82,35	5,92	1,32	0,88	9,53	0,86	0,09

\* El oxígeno se determina por diferencia.

Fuente: presentación propia de los autores.

En la tabla 2 se corroboran los resultados del análisis próximo, al mostrar que el carbón La Yolanda tiene el mayor contenido de carbono elemental, menor relación atómica H/C y menor contenido de oxígeno. El carbón El Cerrejón se caracteriza por tener mayor contenido de hidrógeno, menor contenido de azufre total y mayor relación atómica H/C. El carbón Thoresby presenta el mayor contenido de oxígeno y azufre, mayor relación atómica O/C y un valor intermedio de la relación atómica H/C; además, reporta el menor contenido de carbono elemental. Estas diferencias en la relación atómica O/C de los tres carbones son importantes para evaluar su efecto sobre la reactividad máxima a la combustión. Al comparar la relación O/C con el poder calorífico se encontró que al aumentar dicha relación atómica disminuye el poder calorífico del carbón, lo cual está de acuerdo con los resultados reportados por Ogala *et al.* (2012) y Kalaitzidis *et al.* (2010).

## 2.2. Relación atómica O/C versus temperaturas características

En la tabla 3 se presentan las temperaturas características de los tres carbones, las cuales son la temperatura de ignición (TI), la temperatura pico (TP) y la temperatura final (TF). Estas temperaturas se obtienen de las diferenciales de pérdida de peso de las curvas termogravimétricas (Artos y Scaroni, 1993; Urhán, 2000). Analizando los valores de esta tabla y teniendo en cuenta la teoría de Cumming (1984 y 1989), que establece que los carbones más reactivos son los que usualmente presentan menor TP, se observa que el carbón más reactivo es El Cerrejón; mientras que el menos reactivo es el carbón La Yolanda. Lo anterior también lo confirman los valores de las TI, menores para el carbón El Cerrejón, lo cual indica que es el más reactivo. Esto no se cumple para la TF de combustión, posiblemente debido a que estos carbones presentan diferentes contenidos y tipos de materia mineral, al igual que sus contenidos y tipo del maceral inertinita, ya que son los componentes del carbón que se oxidan a altas temperaturas (Rojas y Barraza, 2008).

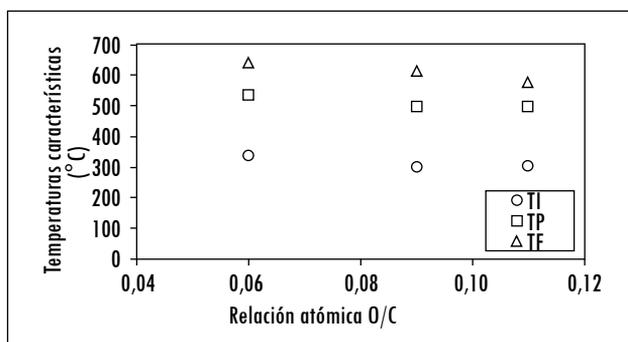
Tabla 3. Temperaturas características de los carbones (°C)

Carbón	TI	TP	TF
La Yolanda	338	537	642
Thoresby	305	500	578
El Cerrejón	300	497	614

Fuente: presentación propia de los autores.

Al graficar las temperaturas características de los tres carbones en función de la relación atómica O/C, tal como se muestra en la figura 1, se observa que las temperaturas características tienden a disminuir con el incremento en la relación O/C. Esto sugiere que los carbones que tienen bajas relaciones atómicas O/C (como es el caso del carbón El Cerrejón) son de baja reflectancia aleatoria de la vitrinita (rango), además de presentar altas reactividades a la combustión. Tal comportamiento está de acuerdo con los resultados reportados por Urhán (2000). También se encontró que los valores numéricos de la relación atómica O/C están de acuerdo con los bajos valores experimentales de reflectancia a la vitrinita y temperaturas características TI y TP.

Figura 1. Temperaturas características en función de la relación atómica O/C de los carbones



Fuente: presentación propia de los autores.

Como se observa en la figura 1, existe una dependencia lineal de las temperaturas características de los carbones precursores respecto a la relación O/C. Las expresiones matemáticas, junto con los coeficientes de regresión, que modelan dicha dependencia son:

$$TI = 375,68 - 707,89 \left( \frac{o}{c} \right) \quad R^2 = 0,744 \quad (2)$$

$$TP = 579,53 - 786,84 \left( \frac{o}{c} \right) \quad R^2 = 0,790 \quad (3)$$

$$TF = 719,89 - 1252,60 \left( \frac{o}{c} \right) \quad R^2 = 0,965 \quad (4)$$

La expresión matemática que mejor predice los datos experimentales es la que relaciona la temperatura pico con la relación atómica O/C de los carbones precursores (ecuación 4).

### 2.3. Reactividad máxima de los carbonizados

En las tablas 4, 5 y 6 se presentan los valores de reactividad máxima de los carbonizados correspondientes a los carbones La Yolanda, Thoresby y El Cerrejón, a las temperaturas de combustión de 700, 800 y 900 °C, obtenidos a las temperaturas de desvolatilización de 900, 1000 y 1100 °C y tiempos de residencia durante la desvolatilización de 100, 150 y 300 ms. Se observa que la reactividad máxima tiende a incrementarse en los carbonizados obtenidos a bajos tiempos y bajas temperaturas de desvolatilización. Esto se debe a que a esas condiciones de operación se obtienen partículas con mayor contenido de volátiles residuales. Por lo tanto, carbonizados presenta alta proporción de estructuras de pared delgada, los cuales son muy reactivos en presencia de oxígeno (Rojas y Barraza, 2008).

Arenillas (1998) reportó que los carbonizados de carbones de mayor rango, obtenidos bajo las mismas condiciones de desvolatilización, presentan menor reactividad al oxígeno. Esto concuerda con los resultados obtenidos para los carbonizados de La Yolanda, los cuales tienen mayor rango, y tienen los valores más bajos de reactividad máxima. Caso contrario ocurrió con los carbonizados de Thoresby, que presentan la mayor reactividad de los carbonizados de los tres carbones. Esto se debe a que parte de su materia mineral actúa como catalizador en el proceso de combustión. Se ha encontrado (Rojas, 2002; Rojas *et al.*, 2002) que los minerales dolomita, yeso y calcita actúan como catalizadores en los procesos de combustión; mientras que los minerales caolinita y cuarzo presentan un comportamiento de inhibición. También se observó que los carbonizados de carbones de alto rango muestran reactividades máximas a mayores temperaturas, que posiblemente se debe a que tienen mayor espesor medio de pared (Rojas y Barraza, 2008).

**Tabla 4. Reactividad máxima de los carbonizados del carbón La Yolanda a diferentes temperaturas de combustión en función de la temperatura y tiempo de desvolatilización**

Temperatura de combustión (°C)	Temperatura de desvolatilización (°C)	Reactividad máxima $\times 10^3$ [mg/(mgs)]		
		100 ms	150 ms	300 ms
700	900	1,869	1,949	1,765
	1000	1,898	1,835	1,736
	1100	1,792	1,690	1,634
800	900	1,712	1,716	1,808
	1000	1,789	1,779	1,663
	1100	1,754	1,667	1,708
900	900	1,863	1,894	1,950
	1000	1,797	1,936	1,808
	1100	1,820	1,774	1,714

Fuente: presentación propia de los autores.

**Tabla 5. Reactividad máxima de los carbonizados del carbón Thoresby a diferentes temperaturas de combustión en función de la temperatura y tiempo de desvolatilización**

Temperatura de combustión (°C)	Temperatura de desvolatilización (°C)	Reactividad máxima $\times 10^3$ [mg/(mgs)]		
		100 ms	150 ms	300 ms
700	900	2,086	2,058	2,153
	1000	2,201	2,153	2,116
	1100	2,080	2,077	2,081
800	900	2,221	2,149	2,151
	1000	2,309	2,101	2,079
	1100	2,225	2,246	2,223
900	900	2,295	2,181	2,149
	1000	2,190	2,176	2,127
	1100	2,200	2,152	2,053

Fuente: presentación propia de los autores.

**Tabla 6. Reactividad máxima de los carbonizados del carbón El Cerrejón a diferentes temperaturas de combustión en función de la temperatura y tiempo de desvolatilización**

Temperatura de combustión (°C)	Temperatura de desvolatilización (°C)	Reactividad máxima $\times 10^3$ (mg/(mgs))		
		100 ms	150 ms	300 ms
700	900	1,922	2,014	1,890
	1000	1,886	1,973	1,882
	1100	1,924	1,862	1,926
800	900	2,084	2,044	2,094
	1000	2,064	2,039	1,996
	1100	1,955	1,961	1,998
900	900	2,166	2,093	1,977
	1000	1,909	2,025	1,959
	1100	1,779	1,863	1,831

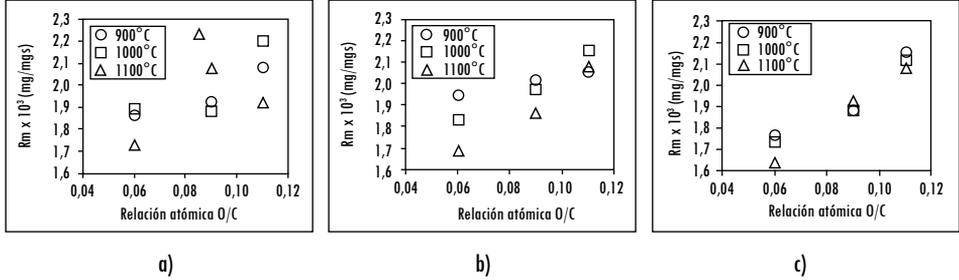
Fuente: presentación propia de los autores.

#### 2.4. Relación atómica O/C versus reactividad máxima

En las figuras 2, 3 y 4 se muestran los valores numéricos de la reactividad máxima de los carbonizados en función de la relación atómica O/C de los carbones precursores de los carbonizados. En general, se observa que a cualquier temperatura de combustión (700, 800 o 900 °C), tiempo y temperatura de desvolatilización, la reactividad máxima de los carbonizados en la combustión aumenta con el incremento en la relación atómica O/C. Estos resultados son consistentes con los reportados por De la Puente, Fuente y Pis (2000). También se observa que al disminuir la temperatura de desvolatilización la reactividad máxima aumenta. Esto posiblemente se debe a que a baja temperatura los carbonizados presentan mayor contenido de materia volátil residual con oxígeno en las moléculas (De la Puente, Fuente y Pis, 2000). Igualmente se observa un leve incremento en la reactividad máxima con la disminución en el tiempo de desvolatilización.

De acuerdo con lo reportado por Urhán (2000) y con los resultados mostrados en las figuras 2, 3 y 4, el carbón Thoresby es el más reactivo (este carbón tiene una relación de O/C de 0,11, y se localiza en el extremo derecho de cada gráfica en las figuras 2, 3 y 4) y, por ende, genera carbonizados más reactivos que los otros dos carbones. Esto puede deberse a que dicho carbón presenta el mayor valor de la relación atómica O/C (mayor contenido de oxígeno y menor contenido de carbono, como se observa en la tabla 2).

Figura 2. Reactividad máxima de los carbonizados a 700 °C en función de la relación atómica O/C de los carbones precursores, a diferentes temperaturas y tiempos de desvolatilización de a) 100 ms, b) 150 ms y c) 300 ms



Fuente: presentación propia de los autores.

Con la información presentada en las tablas 2, 4, 5 y 6 se establece una relación matemática entre la máxima reactividad de los carbonizados y la temperatura ( $T_d$ ) y tiempo ( $t_d$ ) de desvolatilización, y la relación O/C de los carbones precursores, como variables independientes. Para ello se realizó una regresión no lineal, utilizando el paquete PolyMath, para la máxima reactividad de los carbonizados a 700, 800 y 900 °C. Las ecuaciones que modelan la reactividad máxima de los carbonizados son:

Reactividad máxima a 700 °C:

$$R_m = 1,817 - 3,556 \times 10^{-4} T_d - 2,762 \times 10^{-4} t_d + 6,132 \left( \frac{o}{c} \right) \quad R^2 = 0,813 \quad (5)$$

Reactividad máxima a 800 °C:

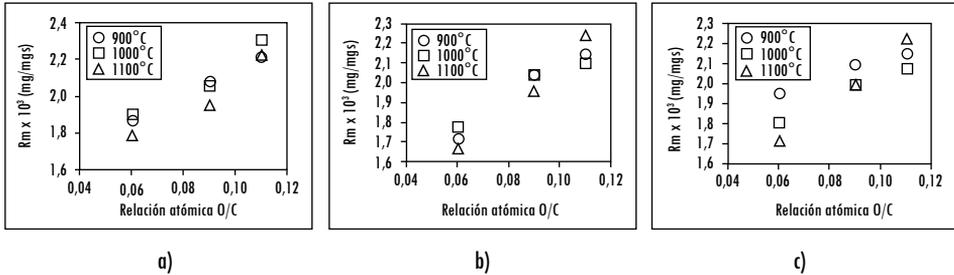
$$R_m = 1,352 - 1,344 \times 10^{-4} T_d - 1,649 \times 10^{-4} t_d + 9,180 \left( \frac{o}{c} \right) \quad R^2 = 0,923 \quad (6)$$

Reactividad máxima a 900 °C:

$$R_m = 2,255 - 7,678 \times 10^{-4} T_d - 2,826 \times 10^{-4} t_d + 6,379 \left( \frac{o}{c} \right) \quad R^2 = 0,824 \quad (7)$$

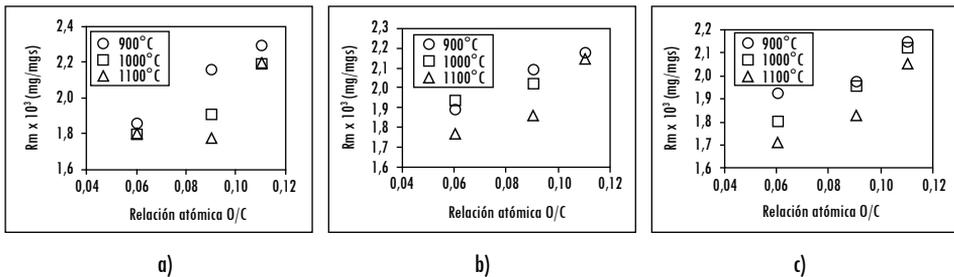
Comparando los coeficientes de regresión, se aprecia que la ecuación matemática que mejor predice los datos experimentales de la reactividad máxima de los carbonizados es la reactividad a 800 °C, seguida por la reactividad máxima a 900 °C y, finalmente, a 700 °C.

**Figura 3. Reactividad máxima de los carbonizados a 800 °C en función de la relación atómica O/C de los carbones precusores a diferentes temperaturas y tiempos de desvolatilización de a) 100 ms, b) 150 ms y c) 300 ms**



Fuente: presentación propia de los autores.

**Figura 4. Reactividad máxima de los carbonizados a 900 °C en función de la relación atómica O/C de los carbones precusores a diferentes temperaturas y tiempos de desvolatilización de a) 100 ms, b) 150 ms y c) 300 ms**



Fuente: presentación propia de los autores.

## Conclusiones

La reactividad máxima de los carbonizados, determinada por medio de termogravimetría isotérmica, aumenta con bajos tiempos y bajas temperaturas de desvolatilización. Esto se debe a que, en esas condiciones de operación, el desarrollo de la etapa plástica no ocurre en su plenitud y se generan en mayor proporción estructuras de pared delgada, las cuales son muy reactivas en presencia del oxígeno.

Existe una relación lineal entre la reactividad máxima del carbonizado y la relación O/C del carbón precursor. Esto indica que el incremento en el contenido de oxígeno en el carbón genera un significativo incremento en la reactividad de los carbonizados.

La reactividad del carbonizado depende de las condiciones de operación bajo las cuales se produce (temperatura y tiempo de desvolatilización) y de las propiedades del carbón que da su origen, como la composición maceral y elemental, el contenido de materia volátil y el rango del carbón.

La liberación y quemado de una parte de la materia volátil durante la desvolatilización redujo la reactividad de los carbonizados respecto a la reactividad de los carbones precursores.

Un aumento de la relación O/C representa una disminución del rango de los carbones y un incremento de la reactividad en la combustión.

La regresión lineal entre la TF de combustión y la relación O/C de los carbones precursores ( $R^2 = 0,965$ ), al igual que la regresión no lineal entre la máxima reactividad de los carbonizados a 800 °C y la temperatura de desvolatilización, el tiempo de desvolatilización y la relación O/C de los carbones precursores ( $R^2 = 0,923$ ) predicen adecuadamente los datos experimentales.

## Referencias

- ARENILLAS A. *Influencia del proceso de desvolatilización sobre la reducción de emisiones de óxidos de nitrógeno en la combustión del carbón*. Tesis doctoral, Universidad de Oviedo, Departamento de Ingeniería Química, Oviedo, España, 1998.
- ARENILLAS, A.; RUBIERA, F.; PEVIDA, C. y PIS, J. J. A comparison of different methods for predicting coal devolatilisation kinetics. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2001, vol. 58-59, pp. 685-701.
- ARENILLAS, A.; RUBIERA, F.; PIS, J. J.; JONES, J. M. y WILLIAMS, A. The effect of the textural properties of bituminous coal chars on NO emissions. *Fuel*. 1999, vol. 78, núm. 14, pp. 1779-1785.
- ARTOS, V. y SCARONI, A. W. TGA and drop-tubo reactor studies of the combustion of coal blends. *Fuel*. 1993, vol. 73, núm. 7, pp. 927-933.
- BEND, S.; EDWARDS, I. y MARSH, H. The influence of rank upon char morphology and combustion. *Fuel*. 1992, vol. 71, pp. 493-501.
- CAI, H.-Y.; MESSENBOCK, R.; DIX, M.; DUGWELL, D. R. y KANDIYOTI, R. Pyrolysis of coal maceral concentrates under pf-combustion conditions (I): changes in volatile release and char combustibility as a function of rank. *Fuel*. 1998, vol. 77, núm. 12, pp. 1273-1282.
- CUMMING, J. W. A DTG combustion study on anthracitic and other coal chars. *Thermochemica Acta*. 1989, vol. 155, pp. 151-161.
- CUMMING, J. W. Reactivity assessment of coal via a weighted mean activation energy. *Fuel*. 1984, vol. 63, pp. 1436-1438.
- De la PUENTE, G.; FUENTE, E. y PIS, J. J. Reactivity of pyrolysis chars related to precursor coal chemistry. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2000, vol. 53, pp. 81-93.

- GALE, T.; BARTHOLOMEW, C. y FLETCHER, T. Effects of pyrolysis heating rate on intrinsic reactivities of coal chars. *Energy and Fuels*. 1996, vol. 10, pp. 766-775.
- HAYAMIZU, K. y OHSHIMA, S. Characteristic diagrams of coal-derived liquids: the correlation between aromaticity and atomic H/C ratios. *Fuel*. 1985, vol. 64, núm. 1, pp. 130-133.
- JENKINS, R.; NANDI, S. y WALKER, P. Reactivity of heat-treated coals in air at 500 °C. *Fuel*. 1973, vol. 52, pp. 288-293.
- KALAITZIDIS, S.; SIAVALAS, G.; SKARPELIS, N.; ARAUJO, C.V. y CHRISTANIS, K. Late cretaceous coal overlying karstic bauxite deposits in the Parnassus-Ghiona Unit, Central Greece: Coal characteristics and depositional environment. *International Journal of Coal Geology*. 2010, vol. 81, pp. 211-226.
- OGALA, J.; SIAVALAS, G. y CHRISTANIS, K. Coal petrography, mineralogy and geochemistry of lignite samples from the Ogwashi-Asaba Formation, Nigeria. *Journal of African Earth Sciences*. 2012, vols. 66-67, pp. 35-45.
- POHLMANN, J.; OSORIO, E.; VILELA, A. y BORREGO, A. Reactivity to CO<sub>2</sub> of chars prepared in O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> mixtures for pulverized coal injection (PCI) in blast furnace in relation to char petrographic characteristics. *International Journal of Coal Geology*. 2010, vol. 84, pp. 293-300.
- ROJAS, A. F. *Reactividad en la combustión de carbones beneficiados*. Tesis de maestría, Escuela de Ingeniería Química, Programa de Postgrado en Ingeniería Química, Universidad del Valle, Cali, Colombia, 2002.
- ROJAS, A. F. y BARRAZA, J. M. Características termogravimétricas de carbonizados obtenidos a altas velocidades de calentamiento. *Revista Ingeniería e Investigación*. 2009, vol. 29, núm. 2, pp. 25-34.
- ROJAS, A. F. y BARRAZA, J. M. Caracterización morfológica del carbonizado de carbones pulverizados: determinación experimental. *Revista de la Facultad de Ingeniería de la Universidad de Antioquia*. 2008, vol. 43, pp. 7-17.
- ROJAS, A. F.; BARRAZA, J. M.; URHÁN, M. y CHÁVEZ, A. Effect of mineral matter on coal combustion reactivity. *Proceedings of the 27<sup>th</sup> International Technical Conference on Coal Utilization and Fuel Systems*, Sheraton Sand Key Clearwater, Florida, USA. 2002, pp. 325-331.
- SAXBY, J. D. Atomic H/C ratios and the generation of oil from coals and kerogens. *Fuel*. 1980, vol. 59, núm. 5, pp. 305-307.
- SEEBAUER, V.; PETEK, J. y TAUDINGER, G. Effects of particle size, heating rate and pressure on measurement of pyrolysis kinetics by thermogravimetric analysis. *Fuel*. 1997, vol. 73, núm. 13, pp. 1277-1282.
- STRUGNELL, B. y PATRICK, J. Hydrolysis yields in relation to coal properties. *Fuel*. 1995, vol. 74, núm. 4, pp. 481-486.
- SUÁREZ-RUIZ, I.; FLORES, D.; MENDONÇA, J. G. y HACKLEY, P. C. Review and update of the applications of organic petrology: Part 1, geological applications. *International Journal of Coal Geology*. 2012, vol. 99, pp. 54-112.

- 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. y WINERGARTNER, E.C. Further development of the burning profile. *Journal of Engineering for Power*. 1973, pp. 119-123.
- WANG, J.; DU, J.; CHANG, L. y XIE, K. Study on the structure and pyrolysis characteristics of Chinese western coals. *Fuel Processing Technology*. 2010a, vol. 91, pp. 430-433.
- WANG, S.; TANG, Y.; SCHABERT, H.; MITCHELL, F. y LIU, Z. A thermal behavior study of Chinese coals with high hydrogen content. *International Journal of Coal Geology*. 2010b, vol. 81, pp. 37-44.
- WANG S.; TANG, Y.; SCHOBERT, H. H.; GUO, Q. y WANG, F. Liquefaction reactivity and <sup>13</sup>C-NMR of coals rich in barkinite and semifusinite. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*. 2010c, vol. 38, No. 2, pp. 129-133.
- YAN, C.; YAN, Y.; LIU, M.; NIE, M. y ZHOU, J.L. Phenanthrene sorption to Chinese coal: Importance of coal's geochemical properties. *Journal of Hazardous Materials*. 2011, vol. 192, pp. 86-92.

