

EFFECTO DE ALGUNAS PROPIEDADES DEL CARBÓN EN LA AUTOCOMBUSTIÓN

LUIS ALFONSO ACEVEDO O., I.Q.
OLGA LUCÍA ORTEGA O., I.Q.
JUAN DAVID PÉREZ S.; I.M.M, M. SC.*

RESUMEN

En este estudio se utilizó la termogravimetría para determinar la susceptibilidad** de un carbón al calentamiento espontáneo*** y se ilustraron las relaciones que existen entre algunas propiedades del combustible y el fenómeno. La experimentación se realizó con muestras de manto de minas pertenecientes a la Cuenca Carbonífera de La Sinifaná en el Departamento de Antioquia. Se determinó que los contenidos de humedad, carbono fijo, carbono elemental y oxígeno influyen en la tendencia del carbón a la autoinflamación; mientras que no se encontró relación entre los contenidos de cenizas y la materia volátil y la combustión espontánea.

PALABRAS CLAVES:

Combustión Espontánea, Autocombustión, Calentamiento Espontáneo, Autocalentamiento, Inflamación Espontánea, Autoinflamación, Ignición Espontánea, Autoignición

ABSTRACT

In this study, the thermogravimetry was used in orden to measure the susceptibility of coal to the spontaneous heating and the existent relations between some proprieties of fuel and the phenomenon are illustred. The experimental part was realised with sample of seam from mines of Carboniferous Zone of La Sinifaná in the

*Profesor Facultad de Minas, Universidad Nacional de Colombia, Sede Medellín

**En la literatura especializada es común el uso de vocablos sinónimos de susceptibilidad, tales como: tendencia, propensión, aptitud, etc.

*** Los términos combustión espontánea, autocombustión, calentamiento espontáneo, autocalentamiento, ignición espontánea, autoignición, inflamación espontánea y autoinflamación se usan para describir el mismo fenómeno, son técnicamente equivalentes y se emplean indistintamente.

Department of Antioquia. It was determined that the coal tendency to self-inflammation is influenced by your moisture, fixed carbon, elemental carbon and oxygen content; whereas, there was not relation between the ash and volatile matter content and the spontaneous combustion.

KEYWORDS:

Spontaneous Combustion, self-Combustion, Spontaneous Heating, Self-Heating, Spontaneous Ignition, Self-Ignition, Spontaneous inflammation, Self-Inflammation.

1. INTRODUCCIÓN

En la industria del carbón es común la ocurrencia de problemas asociados a la combustión espontánea; cuyas consecuencias van desde perjuicios económicos, representados en mineral consumido y daños a instalaciones, hasta pérdidas humanas. En Colombia se tienen registros de incidentes relacionados con el fenómeno en minería subterránea, explotaciones a cielo abierto, centros de acopio y en los diferentes medios utilizados para el transporte del carbón.

La parte experimental de este estudio tiene por objeto normalizar un método termogravimétrico para determinar la susceptibilidad de un carbón a la autoignición e ilustrar la influencia de las propiedades del mineral en el proceso. Dicha fase se centra en las minas La Gualí, La Nechí, Excarbón e Industrial Hullera de la Cuenca Carbonífera de La Sinifaná.

La caracterización de las muestras se realizó mediante análisis próximos, elementales y termogravimétricos; los dos primeros se hicieron según las normas ASTM

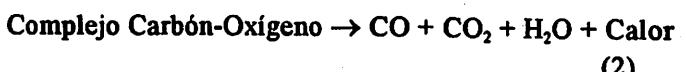
y los últimos con una modificación al procedimiento propuesto por García-Torrent² y que describe Acevedo¹. Cabe anotar que algunas de las conclusiones del estudio son restringidas a la formación geológica estudiada.

TEORÍA

El carbón, en contacto con el aire, tiende a oxidarse espontáneamente. Se trata de un proceso exotérmico que depende fundamentalmente de las propiedades del carbón, condiciones ambientales y de ventilación, impurezas, factores geológicos, prácticas mineras y técnicas de almacenamiento y transporte. La combustión espontánea ocurre cuando el calor de oxidación no se disipa eficientemente. Dicha acumulación de energía se manifiesta como un incremento en la temperatura del carbón, que acelera la reacción y el calentamiento; y puede, en ocasiones, dar lugar a la inflamación.

En el desarrollo del autocalentamiento del carbón hay involucrado un mecanismo de oxidación superficial, que se lleva a cabo en cuatro etapas consecutivas: incubación y calentamiento, pirólisis, inflamación y combustión y apagamiento.

Durante la incubación, el carbón en contacto con aire comienza a adsorber oxígeno como complejos inestables en la superficie. Debido a la oxidación y a la baja conductividad térmica del mineral se da el calentamiento: los compuestos formados se descomponen haciendo que la producción de calor sea mayor que la eliminación. En esta etapa, las reacciones involucradas se pueden esquematizar con el siguiente modelo.



En la segunda reacción se desprende de un 60 al 70% del calor total generado en la etapa. Entre 150 y 250 °C, dependiendo de la naturaleza del carbón, se

presenta una segunda oxidación; cuya principal característica es la formación de complejos estables de oxígeno, y como en la primera, se da sobre los compuestos no aromáticos de la superficie del carbón.

Debido a la acumulación de energía, la reacción se acelera y la temperatura aumenta, se presenta una pirólisis con la consiguiente liberación de materia volátil. La ignición de tales compuestos se convierte en una fuente adicional de calor para continuar el incremento de la temperatura hasta alcanzar la inflamación y combustión del carbón.



La comprensión de la autocombustión se facilita definiendo susceptibilidad y riesgo. La capacidad que tiene un carbón para calentarse espontáneamente se denomina susceptibilidad, y constituye una propiedad cuantificable. Se habla de riesgo cuando actúan simultáneamente susceptibilidad y factores externos, tales como condiciones ambientales y de ventilación, prácticas mineras, factores geológicos y técnicas de almacenamiento y transporte.

La tendencia a la inflamación espontánea puede ser cualitativa o cuantitativa, dependiendo de la característica, parámetro o indicador para medirla. El riesgo es una variable no cuantificable en la mayoría de los casos; pero, los antecedentes históricos de un carbón constituyen una medición cualitativa y confiable del mismo.

La termogravimetría es una técnica analítica que permite medir la susceptibilidad^{1,2,7}; la Figura 1 es un termograma obtenido para estimar la tendencia al autocalentamiento de un carbón subbituminoso colombiano¹. En ella no se muestra el desarrollo de una combustión espontánea, pero si se identifican etapas y eventos que caracterizan su mecanismo.

Entre 50°C y la temperatura del punto A se observa una caída en el peso de la muestra, que se debe a la pérdida de humedad por el calentamiento. Entre A y B se registra una leve ganancia de peso, como consecuencia de la adsorción de oxígeno como compuestos estables. A temperaturas superiores a la

del punto B ocurre la desvolatilización y combustión del carbón, esta última etapa se caracteriza por la pérdida acelerada de peso; que alcanza un valor máximo en el punto C, desde donde empieza a disminuir hasta el apagamiento ocasionado por la terminación de la materia combustible del carbón.

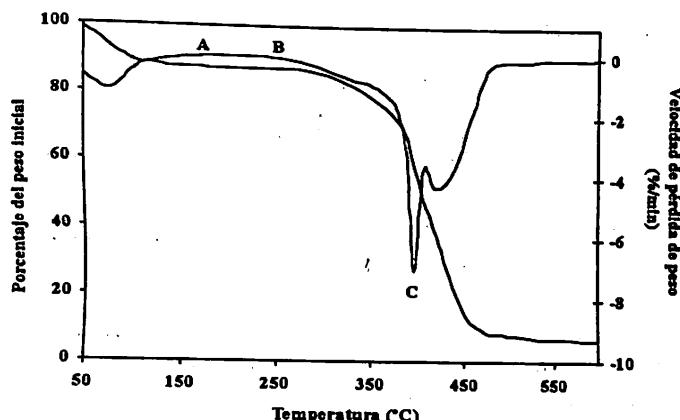


Figura 1. Termograma para un carbón subbituminoso colombiano

La ubicación del punto A comúnmente se toma como indicador de susceptibilidad^{1,2}, el corrimiento de éste a temperaturas menores indican que el carbón es más reactivo o propenso. La cantidad de oxígeno adsorbido como compuestos estables (ganancia de peso entre A y B) y la reactividad del carbón durante la combustión (velocidad máxima de pérdida de peso, registrada en el punto C) también se pueden usar como indicadores alternativos¹.

Así mismo, cuando el termograma se obtiene de una muestra previamente secada, es posible medir la adsorción de oxígeno como compuestos inestables (ganancia de peso a temperaturas menores a 70°C), este valor es otro indicador opcional¹.

EXPERIMENTACIÓN

La normalización de la termogravimetría para determinar la tendencia de un carbón a la autoignición y el establecimiento de la influencia de las propiedades del combustible en el fenómeno se realizó con muestras de manto de las cuatro principales minas de la Cuenca Carbonífera de La Sinifaná (ver Tabla 1).

Tabla 1. Mantos muestreados

Mina	Manto	Observaciones
Excarbón	La Gualí 2	Incendiado
	3	
	La Nechí 1	
	2	
	3	
	La Solapuda La Grande La Regular	En explotación incendiado parcialmente
Industrial Hullera	2	
	3	
	4	No está en explotación

La normalización de la termogravimetría* como técnica de susceptibilidad consiste en determinar la velocidad de calentamiento, la granulometría y el tamaño de muestra que hacen despreciables las resistencias a las transferencias de calor y de masa en las pruebas; de tal forma que en el termograma sólo se refleja el proceso de reacción del carbón.

La velocidad de calentamiento se determinó mediante tres pruebas termogravimétricas, realizadas bajo las condiciones descritas en la Tabla 2, con carbón de La Gualí Manto 3 (ver Tabla 1). Los termogramas resultantes se muestran en la Figura 2, se observa que velocidades de calentamiento menores a 5°C/min tienen poca influencia en el ensayo; por tal razón, se decidió tomar esta velocidad para las demás pruebas.

Tabla 2. Condiciones de ensayo en la determinación de la velocidad de calentamiento

Ensayo	Velocidad de calentamiento (°C/min)	Tamaño de partícula (μm)	Tamaño de muestra (mg)
1	2	< 250	20
2	5	< 250	20
3	10	< 250	20

Temperatura inicial: 40 °C Temperatura final: 600°C Atmósfera: aire

* Las pruebas termogravimétricas se realizaron en una Termobalananza PERKIN-ELMER Serie 7.

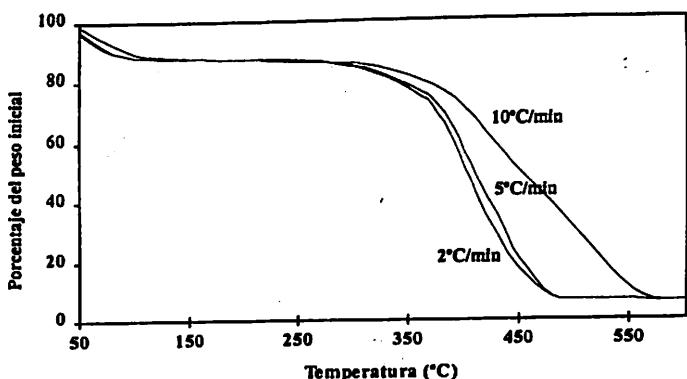


Figura 2. Influencia de la velocidad de calentamiento en las pruebas termogravimétricas

El efecto del tamaño de partícula se diluyó con las condiciones referenciadas en la Tabla 3, los resultados obtenidos se presentan en la Figura 3. En ésta, se aprecia que la granulometría no afecta la prueba cuando es menor a malla 200 (74 (μm)); se optó trabajar con un tamaño de partícula menor a 45 (μm) (malla 325), pues permite tener muestras más representativas.

Tabla 3. Condiciones de ensayo en la determinación del tamaño de partícula

Ensayo	Velocidad de calentamiento (°C/min)	Tamaño de partícula (μm)	Tamaño de muestra (mg)
1	5	< 250	20
2	5	< 74	20
3	5	< 45	20

Temperatura inicial: 40 °C Temperatura final: 600°C Atmósfera: aire

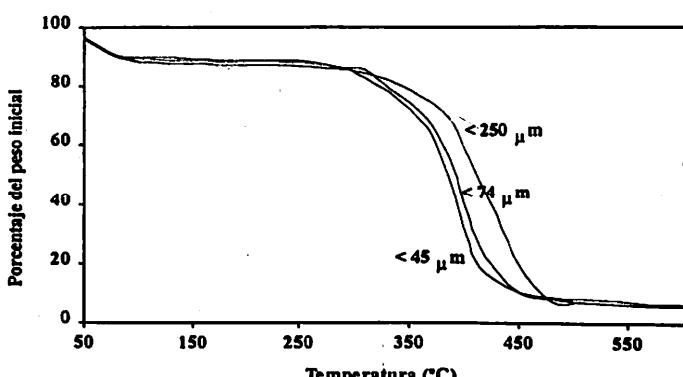


Figura 3. Influencia del tamaño de partícula en las pruebas termogravimétricas

Adicional a los ensayos anteriores, se investigó sobre la posible influencia del tamaño de muestra; por tal motivo, se realizaron dos ensayos bajo las condiciones ya establecidas, pero variando este parámetro (Tabla 4). En la Figura 4 se muestran los resultados, de ésta se concluye que el tamaño de muestra, para el intervalo estudiado, no influye en las pruebas termogravimétricas.

Tabla 4. Condiciones de ensayo para dilucidar la influencia del tamaño de muestra en las pruebas termogravimétricas

Ensayo	Velocidad de calentamiento (°C/min)	Tamaño de partícula (μm)	Tamaño de muestra (mg)
1	5	< 45	10
2	5	< 45	20

Temperatura inicial: 40 °C Temperatura final: 600°C Atmósfera: aire

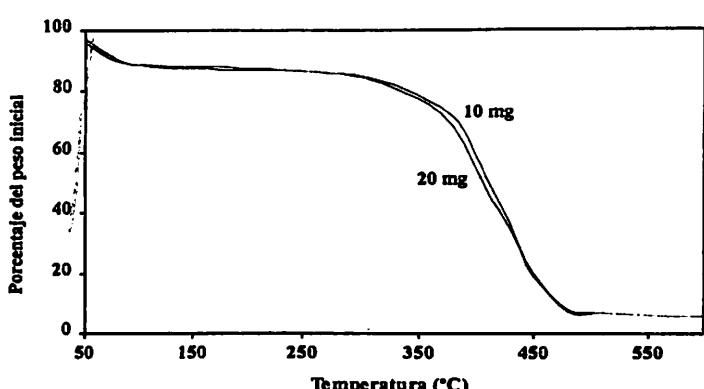


Figura 4. Influencia del tamaño de muestra en las pruebas termogravimétricas

En resumen, las condiciones que permiten minimizar el efecto de las resistencias a la transferencias de calor y masa son: una velocidad de calentamiento de 5 °C/min, granulometría menor a malla 325 y un tamaño de muestra entre 10 y 20 mg. En la Tabla 5 se muestra los parámetros que se tomaron para realizar los ensayos de susceptibilidad definitivos.

La primera parte de la prueba de la Tabla 5 consiste en un calentamiento de la muestra en una atmósfera inerte desde 40 hasta 110°C (Temperatura 1 a la 2), punto en donde permanece durante 20 min para permitir la deshumidificación total del carbón. Pasado este tiempo, la temperatura se reduce hasta

40°C (Temperatura 3); para en este momento cambiar a una atmósfera oxidante y así poder medir la adsorción de oxígeno como compuestos inestables. El resto del ensayo concurda con el proceso descrito en la Figura 1.

Tabla 5. Condiciones de ensayo en los análisis termogravimétricos

Parámetro	Valor
Temperatura 1	40°C
Velocidad de calentamiento 1	5 °C/min
Temperatura 2	110°C
Tiempo 2	20 min
Velocidad de calentamiento 2	-5 °C/min
Atmósfera: nitrógeno	
Temperatura 3	40°C
Velocidad de calentamiento 3	5 °C/min
Temperatura 4	600°C
Atmósfera: aire	
Tamaño de partícula	< 45 µm
Tamaño de muestra	10-20 mg

La influencia de las propiedades del carbón en la autoinflamación se estableció con la realización de análisis próximos, elementales y termogravimétricos, cuyos resultados aparecen en las Tablas 6 y 7. En éstas, se codificaron las muestras con dos caracteres; así, el primero de ellos representa la mina y el segundo el manto, por ejemplo: H-4 es Industrial Hullera Manto 4, E-S Excarbón Manto La Solapuda (ver Tabla 1).

Tabla 6. Análisis próximos y elementales

Muestra	Humedad (%AR)	Cenizas (%MF)	Materia l Volátil (%MAF)	Carbono Fijo (%MAF)
G-2	5,56	6,49	47,69	52,31
G-3	12,03	7,07	45,27	54,73
N-1	10,70	4,14	48,56	51,44
N-2	11,51	3,47	47,74	52,26
N-3	12,00	3,90	48,30	51,70
E-S	4,62	4,38	46,39	53,61
E-G	2,76	3,56	46,44	53,56
E-R	1,67	3,00	37,33	62,67
H-2	11,90	3,18	46,59	53,41
H-3	9,50	5,96	49,85	50,15
H-4	9,40	4,90	48,10	51,90

AR: como se recibió (As Received)

MF: libre de humedad (Moisture Free)

MAF: libre de humedad y cenizas (Moisture-Ash Free)

Tabla 7. Análisis elementales

Muestra	Carbono (%AF)	Hidrógeno (%AF)	Nitrógeno (%AF)	Azufre (%AF)	Oxígeno (%AF)
G-2	66,56	5,72	1,50	0,50	25,73
G-3	64,34	6,05	1,47	0,53	27,61
N-1	66,26	5,97	1,51	0,35	25,91
N-2	65,69	5,89	1,49	0,29	26,65
N-3	64,86	6,26	1,45	0,42	27,00
E-S	72,53	5,64	1,67	0,88	19,29
E-G	75,40	5,78	1,68	0,48	16,67
E-R	80,90	5,56	2,04	0,39	11,11
H-2	65,40	6,02	1,53	0,47	26,57
H-3	65,30	5,90	1,52	0,44	26,84
H-4	66,76	5,89	1,51	0,52	25,31

AF: libre de cenizas (Ash Free)

Tabla 8. Indicadores de susceptibilidad

Muestra	Temperatura A(°C)	Oxígeno adsorbido como compuestos inestables (*)	Oxígeno adsorbido como compuestos estables(*)	Velocidad máxima de combustión (**)
G-2	168	3,20	4,32	0,31
G-3	184	3,17	2,86	0,38
N-1	179	1,72	0,98	0,10
N-2	176	2,01	4,12	0,46
N-3	197	1,85	1,18	0,06
E-S	159	4,51	15,69	0,11
E-G	151	2,08	10,36	0,08
E-R	148	0,65	36,80	0,21
H-2	188	1,95	1,08	0,09
H-3	151	0,25	5,31	0,38
H-4	178	4,45	2,86	0,31

* 10³.mg Oxígeno/mg Carbón MAF

** mg Carbón MAF/mg Carbón MAF·min = min⁻¹

DISCUSIÓN

Las muestras que corresponden a Excarbón, como se muestra en la Tabla 7, son las que presentan menores temperaturas A y las mayores adsorciones de oxígeno; por lo tanto, puede decirse que tales mantos son los más susceptibles; mientras que para La Nechi ocurre lo contrario. Este resultado, en general se ajusta a los registros históricos sobre problemas de autoinflamación en la Cuenca Carbonífera de La Siniñá, pues en esta última mina no han ocurrido

incidentes relacionados con el fenómeno, al tiempo que para las demás son frecuentes.

Al correlacionar los indicadores de susceptibilidad (Tabla 7) con los análisis próximos y elementales (Tablas 6) no se encontró relación entre el calentamiento espontáneo y los contenidos de cenizas y materia volátil del carbón. En cambio, se halló que la susceptibilidad está afectada por los contenidos de humedad, carbono fijo, carbono elemental y oxígeno del carbón.

La contribución de la humedad a la autocombustión se ilustra en las Figuras 5 y 6. En ambas figuras se observa que los carbones con baja humedad presentan las menores temperaturas A y las mayores adsorciones de oxígeno; mientras, que con las muestras más húmedas ocurre lo contrario. Este comportamiento indica que la humedad afecta el proceso de inflamación espontánea disminuyendo la susceptibilidad.

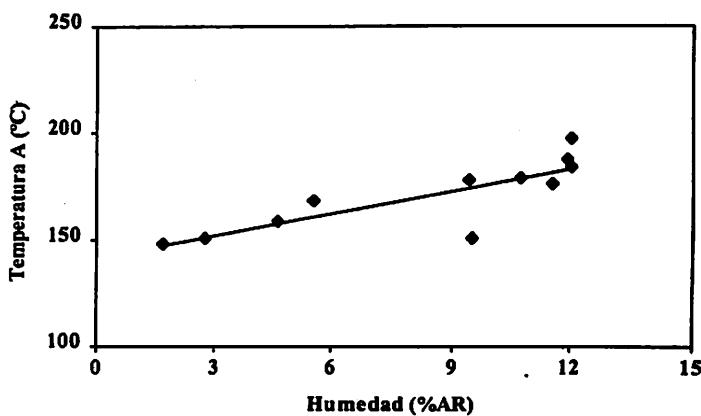


Figura 5. Relación entre la temperatura A y la humedad

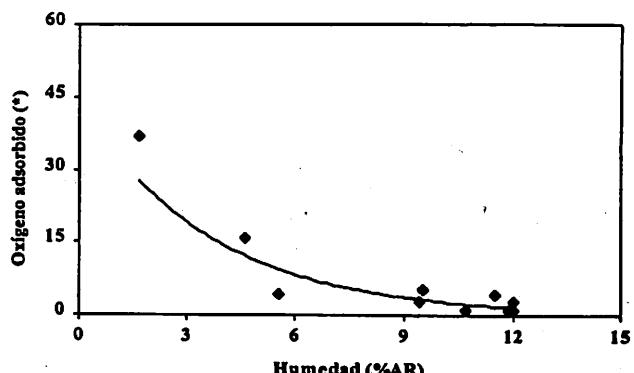


Figura 6. Relación entre la adsorción de oxígeno durante la formación de compuestos estables y la humedad
* $10^3 \cdot \text{mg Oxígeno}/\text{mg Carbón MAF}$

En las Figuras 7 y 8 se muestra la influencia de los contenidos de carbono fijo y carbono elemental en el fenómeno. De éstas se puede observar que entre dichas propiedades y la temperatura A se presenta una relación inversa; por consiguiente el carbono fijo y el carbono elemental, para los carbones estudiados, aumentan la tendencia a la autoignición.

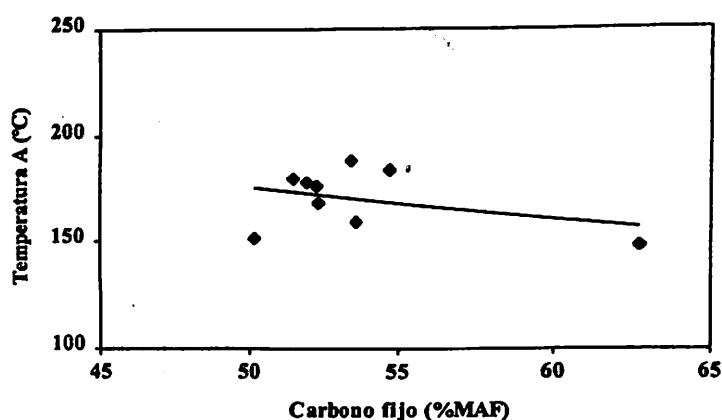


Figura 7. Relación entre el carbono fijo y la temperatura A

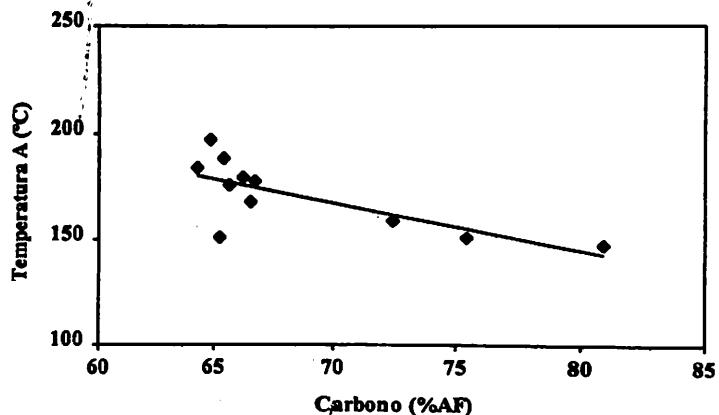


Figura 8. Relación entre la temperatura A y el carbono elemental

El contenido de oxígeno del carbón y la tendencia a la autocombustión presenta la relación mostrada en las Figuras 9 y 10. En la primera figura se observa que la temperatura A varía directamente con el contenido de oxígeno; al tiempo que en la segunda, la adsorción de oxígeno disminuye cuando aumenta esta propiedad. De lo anterior puede concluirse que el contenido de oxígeno, para los carbones analizados, influye en el proceso de calentamiento espontáneo disminuyendo la susceptibilidad.

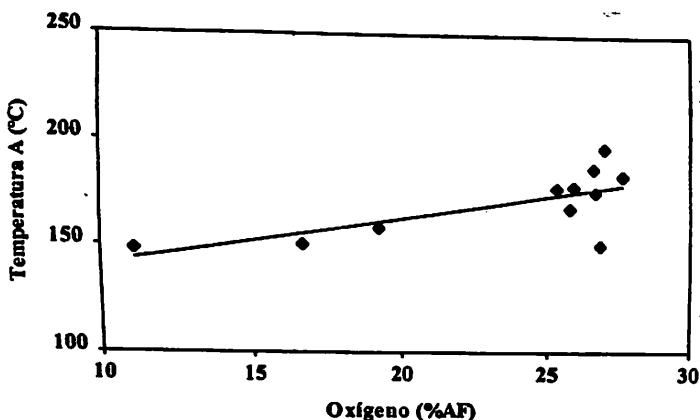


Figura 9. Relación entre la temperatura A y el contenido de oxígeno

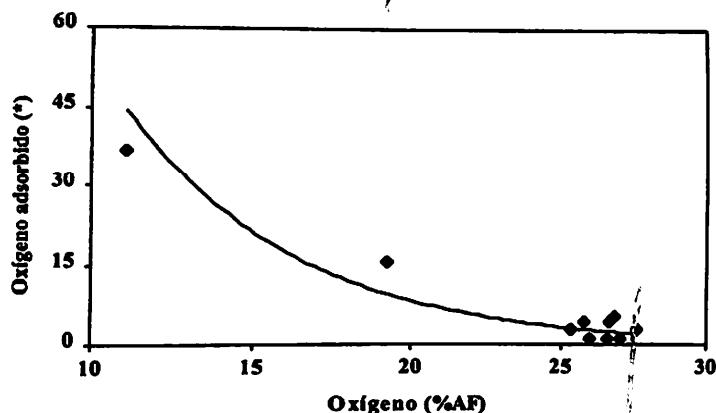


Figura 10. Relación entre la adsorción de oxígeno durante la formación de compuestos estables y el contenido de oxígeno * $10^3 \text{ mg Oxígeno/mg Carbón MAF}$

En síntesis, entre los aportes y conclusiones del estudio merecen destacarse: la normalización del uso de la termogravimetría para determinar la susceptibilidad de un carbón a la autocombustión y la identificación de la contribución de algunos parámetros intrínsecos en el fenómeno; pero, algunas conclusiones son restringidas a la formación geológica estudiada.

REFERENCIAS

- ACEVEDO O., Luis A.; ORTEGA O., Olga L. Influencia de Parámetros Intrínsecos del Carbón en la Combustión Espontánea. Medellín, Universidad Nacional de Colombia, Trabajo Dirigido de Grado de Ingeniería Química. 1997. 96 p.
- GARCÍA-TORRENT, Javier; CÁMARA RASCO, Ángel. Caracterización de la Susceptibilidad del Carbón a la Combustión Espontánea. Industria Minera, No. 322, pp 11-21. Oct., 1992.
- GHOSH, Rekha. Spontaneous Combustion of certain Indian Coals - Some Physico-Chemical Considerations. Fuel, Vol. 65, No. 8, pp 1042-1046. Aug., 1986.
- HERRING, James R.; RICH, Frederick J. Spontaneous Coal Combustion; Mechanism and prediction. International Conference on Coal Science, Pittsburg (Pennsylvania), Aug., 1983. pp 753-756.
- KIM, Ann G. Laboratory Studies on Spontaneous Heating of Coal. A Summary of Information in the Literature. U.S. Bureau of Mines, IC 8756. 1977. 13 p.
- KUCHTA, J.M.; et al. Spontaneous Combustion Susceptibility of U.S. Coals. U.S. Bureau of Mines, RI 8474, 1980. 37 p.
- LEÓN MARCO, Pascual. Fuegos en Minas de Carbón. Madrid, Instituto Tecnológico Geominero de España. 1992. pp 21-76.
- MORGAN, Paul A.; et al. Combustion Studies by Thermogravimetric Analysis. 1. Coal Oxidation. Fuel, Vol. 65, No. 11, pp 1546-1551. Nov., 1986.
- SMITH, Alex C.; LAZZARA, Charles P. Spontaneous Combustion Studies of U.S. Coals. U.S. Bureau of Mines, RI 9079. 1987. 27 p.