

EFFECTO DEL CO₂ EN LA VELOCIDAD DE COMBUSTIÓN DE SEMICOQUES DE CARBÓN EN APLICACIONES DE OXI-COMBUSTIÓN

Alejandro Molina¹ & C.R.Shaddix²

1. Facultad de Minas, Universidad Nacional de Colombia, Medellín, Colombia

2. Combustion Research Facility, Sandia National Labs, Livermore, California

amolinao@unal.edu.co

Recibido para evaluación: 11 de Septiembre de 2007

Aceptación: 6 de Noviembre de 2007

Entrega de versión final: 14 de Noviembre de 2007

Resumen

Un reactor de flujo de arrastre equipado con un equipo que permite la medición del tamaño y temperatura de las partículas de carbón se utilizó para determinar la cinética de combustión de semicoques de carbón pulverizado oxidados en mezclas con distintas concentraciones de oxígeno en ambiente de N₂ o CO₂. Esta información es importante para entender y simular la combustión de carbón en ambiente enriquecido de oxígeno y con recirculado de gases de combustión, tecnología promisoría para capturar dióxido de carbono y mitigar el efecto invernadero y el cambio climático. En los experimentos se analizaron dos carbones (bituminoso y subbituminoso) de los Estados Unidos. La concentración de oxígeno fue 12, 24 y 36% molar y la temperatura del gas varió entre 1600 y 1750 K. Para los dos carbones, las velocidades de combustión, representada como temperatura de partícula, es menor en un ambiente de CO₂. Análisis de los datos experimentales sugiere que la cinética de reacción no se ve afectada considerablemente en la presencia de CO₂ con respecto a N₂. Esto sugiere que diferencias en las propiedades físicas de los gases (de transporte y termodinámicas) son responsables por la menor velocidad de combustión en CO₂. Se encontraron conclusiones contradictorias sobre la causa para la menor velocidad de reacción en CO₂ dependiendo del uso de un modelo de película individual o con reacción en capa límite.

Palabras Clave: Carbón, Oxi-combustión, Reactividad, Captura CO₂

Abstract

An entrained-flow reactor equipped with an optical particle-sizing pyrometer was used to determine the kinetics of combustion for pulverized coal char particles burned in mixtures of oxygen with N₂ or CO₂. This information is important to understand and model coal combustion in oxygen-enriched environments with CO₂ recycling, a promising technology for CO₂ capture and climate change mitigation. The experiments were conducted with bituminous and subbituminous North American coals. Oxygen concentration was changed from 12 to 36% at 12% intervals and gas temperatures between 1600 and 1750 K. All experiments showed a lower particle temperature when CO₂. Analysis of the experimental data suggests that char has a similar reactivity in CO₂ and N₂. Preliminary modeling with a single-film model or a model that considers boundary-layer reactions of the experimental data shows contradictory explanations for the lower reaction temperature in the presence of CO₂.

Keywords: Oxy-fuel Combustion, Coal, CO₂ Sequestration, Reactivity.

1. INTRODUCCIÓN

La incidencia de combustibles fósiles en la producción de CO_2 y la contribución de éste en el cambio climático sugieren que la captura de CO_2 puede ser la única alternativa viable que garantice un uso continuo uso del carbón como combustible. Para lograr la captura de CO_2 de sistemas de combustión convencionales sería necesario separar CO_2 del nitrógeno presente en el aire utilizado en la combustión. La separación de CO_2 de N_2 es un proceso complejo, el cual se podría simplificar si se realizara la combustión de carbón directamente con oxígeno en vez del aire; caso en el cual los gases de combustión estarían compuestos en su mayoría por CO_2 y agua. Un simple proceso de condensación produciría una corriente rica en CO_2 y facilitaría su captura.

Recientemente distintos trabajos han ilustrado la importancia de la combustión de carbón en ambientes ricos en oxígeno. Para poder realizar un control adecuado de la temperatura de combustión de acuerdo con la resistencia de los materiales de la caldera durante la combustión con oxígeno, es necesario recircular gas de combustión, principalmente dióxido de carbono, a la cámara de combustión. Distintos autores han encontrado que la combustión de carbón en ambientes de oxígeno enriquecido y con recirculación de CO_2 ocasiona diferentes variaciones en la operación de las calderas de combustión, especialmente en la estabilidad de llama, quemado total del carbón, transferencia de calor y perfiles de temperatura. Muchos de estos efectos se deben al mayor poder calorífico molar del CO_2 comparado con el del nitrógeno. Esta diferencia de poder calorífico causa que mayores concentraciones

de oxígeno sean necesarias para obtener la misma temperatura de llama cuando se recircula CO_2 .

Estudios anteriores de este grupo de investigación mostraron que las propiedades termodinámicas y de transporte del CO_2 comparadas con las del N_2 tenían un impacto importante en la combustión del carbón durante la desvolatilización. El presente trabajo se centra en el efecto de la presencia de CO_2 en la velocidad de combustión del semicoque de carbón, luego de la desvolatilización. Con este fin se realizaron mediciones experimentales de la temperatura de la partícula durante la combustión en mezclas N_2 ó CO_2 con distintas concentraciones oxígeno. Se simuló también el proceso de combustión de carbón para buscar posibles explicaciones de los resultados experimentales.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Las mediciones de temperatura de partícula se realizaron en el reactor de Sandia National Laboratories de arrastre en flujo laminar que se muestra en la Figura 1. Una descripción detallada del equipo experimental se encuentra en . El reactor se opera a presión atmosférica y utiliza un quemador tipo Hencken el cual consta de múltiples llamas de difusión. Las partículas de combustible se inyectan en el centro del reactor a través de un tubo de 0.75 mm de diámetro. Para los experimentos descritos en este artículo el flujo de carbón fue lo suficientemente bajo ($> 1 \text{ g h}^{-1}$) para garantizar que las mediciones de temperatura corresponden a partículas individuales. Una chimenea cuadrada de cuarzo con un lado de 5 cm aísla los gases del ambiente y permite realizar mediciones ópticas del sistema.

Figura 1. Representación del reactor de arrastre en flujo laminar de Sandia National Laboratories para el estudio de la combustión de carbón pulverizado. La figura muestra el equipo para medición de tamaño y temperatura de partículas. La recolección de información comienza al dispararse el sensor del láser HeNe cuando la partícula está en el campo focal en el centro del reactor.

El efecto de la presencia de CO₂ en el sistema se evaluó utilizando seis diferentes mezclas de gases a tres concentraciones de oxígeno (12%, 24% y 36%) mientras se mantenía una concentración de vapor de agua constante e igual a 14% como se muestra en la Tabla 1. El flujo volumétrico para todas las mezclas fue constante e igual a 80.0 slpm (298 K, 101325 Pa). El gas utilizado para arrastrar las partículas fue N₂ ó CO₂ dependiendo del caso y su flujo fue de 0.03 slpm.

Con el fin de obtener un perfil de temperatura similar en el gas, fue necesario utilizar temperaturas de llama adiabática un poco más altas en las mezclas con CO₂ dada la mayor pérdida de calor en la superficie del quemador. La Figura 2 presenta las mediciones de temperatura de gas corregidas por radiación para los diferentes casos descritos en la Tabla 1. Si bien existe cierta dispersión en las mediciones, todas tienden a coincidir en un mismo rango de temperaturas, con máximos típicos entre 1700 K y 1730 K. De igual forma no existe una diferencia sistemática en la temperatura entre los casos de CO₂ y N₂. Los perfiles de temperatura en la Figura 2 aparecen representados contra el tiempo de residencia en el reactor calculado con base en la distancia en el reactor y la velocidad de ascenso de las partículas, determinada mediante el sistema de análisis óptico. Para las altas concentraciones de oxígeno solo se tienen datos de temperatura de gas a bajos tiempos dada la alta reactividad de los carbones a estas condiciones, esto explica lo corto del perfil de temperatura del gas en estos casos.

Tabla 1. Descripción de las mezclas gaseosas utilizadas en el estudio experimental

Caso	Composición molar (%)				Flujo total slpm	Temp. de llama ^a (K)
	CO ₂	H ₂ O	O ₂	N ₂		
N2_12	4.0	14.0	12.0	70.0	79.9	1744
N2_24	4.0	14.0	24.0	58.0	80.0	1739
N2_36	4.1	14.0	36.0	45.9	80.0	1738
CO2_12	74.0	14.0	12.0	0.0	80.0	1777
CO2_24	62.0	14.0	24.0	0.0	80.0	1778
CO2_36	50.0	14.0	36.0	0.0	80.0	1776

^aTemperatura de llama adiabática calculada de acuerdo con el código CAE de la NASA.

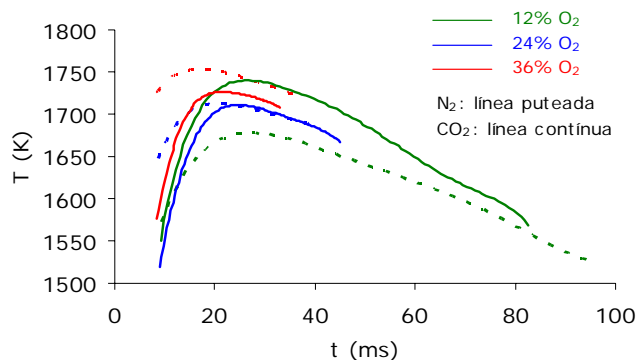


Figura 2. Perfil de temperatura de gas en el reactor para distintos niveles de oxígeno. Líneas punteadas indican N₂ como gas diluyente; líneas continuas representan CO₂.

Los carbones utilizados son característicos del sector este de los estados unidos (Pittsburgh, bituminoso de alto contenido de volátiles) y de la cuenca del Powder River (Black Thunder subbituminoso). La Tabla 2 presenta los análisis próximo y elemental de ambos carbones. Fuera de las diferencias esperadas por rango (mayor cantidad de volátiles y de oxígeno para el carbón Black Thunder), el carbón de Pittsburgh presenta una mayor concentración de azufre, como es característico de los carbones del este de los Estados Unidos. Los carbones fueron recibidos en forma pulverizada y se clasificaron utilizando mallas de tal forma que solo la fracción 75-106 μm se utilizó en los experimentos.

Tabla 2. Análisis próximo y elemental de los carbones utilizados en el estudio

	Pittsburgh		Black Thunder	
	peso % % csr ^a	peso % seco	peso % csr ^a	peso % seco ^b
Próximo				
humedad	1.43	-	10.80	
cenizas	6.91	7.01	5.01	5.62
volátiles	35.38	35.89	40.41	45.30
carbono fijo	56.28	57.10	43.78	49.08
Elemental				
C	77.20	82.93	60.90	64.11
H	5.19	5.58	5.18	5.45
O (por dif.)	7.15	7.68	27.60	29.05
N	1.52	1.63	0.87	0.92
S	2.03	2.18	0.44	0.46

^a csr: como se recibe
^b slc: seco y libre de cenizas

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Figura 3 presenta la diferencia de temperaturas entre la partícula y el gas para semicoques de Pittsburgh (a) y Black Thunder (b) durante su combustión en las distintas mezclas de gas. Para la combustión en N_2 se obtuvo una temperatura máxima de 2300 K para el carbón de Pittsburgh cuando se tenía N_2 como diluyente. La combustión de Black Thunder en idénticas condiciones produce temperaturas de partículas del orden de 2450 K, más altas que las obtenidas con Pittsburgh, como consecuencia de la conocida mayor reactividad de los carbones subbituminosos en comparación con los bituminosos.

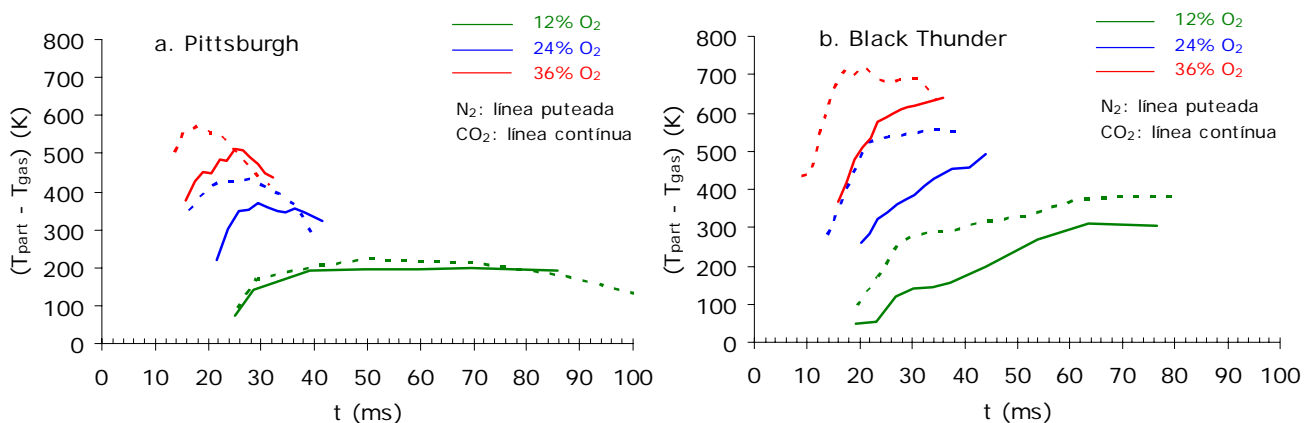


Figura 3. Diferencia entre la temperatura de la partícula y la del gas en el reactor para distintos niveles de oxígeno. a. Carbón de Pittsburgh, b. Carbón Black Thunder. Líneas punteadas indican N_2 como gas diluyente; líneas continuas representan CO_2 .

La menor temperatura de partícula (y por ende velocidad de reacción) en la presencia de CO_2 se puede explicar mediante alguna de las siguientes hipótesis:

- La difusión del oxígeno a la partícula de carbón se ve afectada por la menor difusividad del oxígeno en el CO_2 (aproximadamente 20% menor para las condiciones de interés).
- La contribución de calor por parte de la capa límite que rodea la partícula de semicoque (debido a la oxidación de CO) se vería disminuida en la presencia de CO_2 dada la mayor capacidad calorífica molar del CO_2 comparada a la del N_2 .
- Una adsorción disociativa del CO_2 sobre la superficie del semicoque podría reducir la reactividad del mismo debido a un mayor cubrimiento de la superficie de carbón y a una menor concentración de sitios activos para la reacción con oxígeno.

Es evidente también en la Figura 3 que la combustión de semicoque en mezclas con CO_2 produce una temperatura de partícula del orden de 100 K menor que la oxidación en mezclas con N_2 . Esto es válido para ambos carbones. Así mismo se aprecia que se alcanzan más altas temperaturas más rápido en el reactor en las mezclas con N_2 que con CO_2 , particularmente para los casos con mayor concentración de oxígeno. Esta diferencia se puede explicar por el retardo en ignición de carbón cuando se tienen altas concentraciones de CO_2 ya documentado en estudios anteriores⁸.

Con el fin de evaluar la factibilidad de estas hipótesis, se utilizaron distintos modelos de reacción de semicoques de carbón.

3.1 Modelo de combustión de semicoque de película individual

Para calcular la velocidad de reacción con base en la temperatura de la partícula, un modelo de película individual para el reactor de Sandia ha sido descrita anteriormente (ver por ejemplo Murphy y Shaddix). El proceso consiste en resolver un balance de energía para la partícula. Como la temperatura es conocida, es posible encontrar la velocidad de reacción. Una vez obtenida la velocidad de reacción, es posible encontrar parámetros para una pseudo-cinética global que describa la oxidación del semicoque, como la que se muestra en la ecuación E 1.

$$q = A \exp\left(-E/RT_p\right) P_{O_2,s}^n \quad (E1)$$

donde A es el coeficiente pre-exponencial, E la energía de activación, T_p la temperatura de la partícula, $P_{O_2,s}$ la presión de oxígeno en la superficie y n el orden aparente de reacción con respecto al oxígeno. La Figura 4 superpone las velocidades de reacción calculadas con base en el balance de energía descrito anteriormente, cuando se oxida semicoques de Pittsburgh en las mezclas en N₂ y CO₂ y para 24 y 36% O₂ para los semicoques de Pittsburgh.

El hecho que las presencia de CO₂ o N₂ no afecte la velocidad de reacción cuando esta se calcula de acuerdo a un modelo de película única parece sugerir que la presencia de CO₂ no afecta la reactividad del semicoque mediante la hipótesis C. De igual forma, la hipótesis B quedaría, en principio, descartada, pues un modelo de este tipo no tiene en cuenta reacciones en la fase gaseosa y obvia cualquier efecto de la oxidación del CO en la capa límite. Quedaría entonces la diferencia de difusividad como única alternativa posible para explicar los resultados.

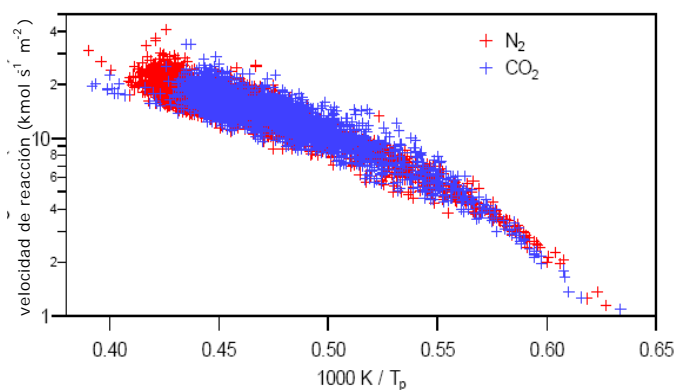


Figura 4. Velocidades de reacción instantáneas para la oxidación del semicoque de Pittsburgh a 24 y 36% O₂ para mezclas en N₂ y CO₂.

3.2 Modelo de combustión de semicoque con reacciones en fase gaseosa

Si bien la discusión anterior pareciera sugerir que efectos difusionales son los responsables por la menor temperatura de partícula en presencia de CO₂, para completar el análisis es necesario tener en cuenta un modelo que incluya las reacciones en fase homogénea. Con este fin se utilizó Skippy, una herramienta de computación desarrollada por la Universidad de Sydney.

Skippy es una versión modificada del programa PREMIX el cual ha sido utilizado en la solución de problema relacionados con la combustión de

semicoques. Como mecanismo para representar las reacciones homogéneas se utilizó GRI Mech 3.0. Una de las dificultades en Skippy es la selección de un mecanismo de reacción que simule adecuadamente la reacción. Para obviar este problema se decidió en la simulación ajustar el mecanismo de reacción de tal manera que la temperatura de la partícula fuera aquella medida en N₂. Se buscaba entonces evaluar el efecto de la presencia de CO₂ en la temperatura de la partícula cuando se tiene un mecanismo heterogéneo tal que garantiza una predicción adecuada de la temperatura de reacción en N₂. Las simulaciones se realizaron exclusivamente para el carbón de Pittsburgh.

La Figura 5 compara una diferencia de temperatura de gas y partícula característica para las diferentes mezclas de gases descritas en la Tabla 1 obtenidas de la Figura 3(a) y que aparecen como símbolos con predicciones obtenidas con Skippy (líneas continuas). Como se observa Skippy logra predecir una disminución en la temperatura de la partícula en la presencia de CO₂ que coincide con los datos experimentales.

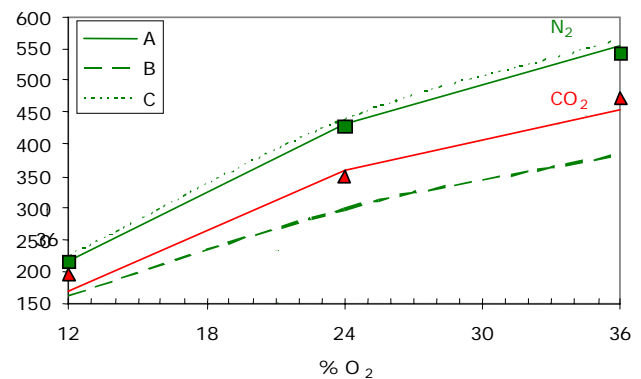


Figura 5. Comparación entre mediciones experimentales (símbolos) con las predicciones de Skippy (líneas) para semicoques de Pittsburgh para diferentes concentraciones de oxígeno en mezclas de N₂ (verde) ó CO₂ (rojo). La figura muestra tres distintas simulaciones para los casos descritos en la Tabla 3.

Para evaluar si el efecto termodinámico o el de transporte era predominante se realizaron nuevos cálculos con Skippy, pero variando las propiedades termodinámicas y de transporte para el N₂ como lo resume la Tabla 3. El caso base, o A, corresponde a la línea continua en la Figura 5 en el cual se utilizaron las propiedades termodinámicas y de transporte del N₂. En el caso B se sustituyeron las propiedades termodinámicas del N₂ por CO₂. En el caso C los parámetros con los cuales se calculan las propiedades de transporte del N₂ se cambiaron por las del CO₂.

Como se observa en la Figura 5, para el Caso C se obtienen resultados similares al Caso A, es decir, no se aprecia un cambio significativo en la temperatura de la partícula al cambiar la difusividad del N_2 por la del CO_2 en la predicción de temperatura y por lo tanto la hipótesis C no es válida. Por el contrario, el caso B predice una temperatura de partícula considerablemente menor que la del caso A. La simulación con Skippy parece indicar que la hipótesis B, es decir, el efecto de la capa límite en la reacción es la de mayor importancia

Los modelos de película individual y el cual considera reacciones en la fase homogénea dan resultados contradictorios sobre la causa de la disminución de la temperatura de la partícula cuando la combustión del semicoque se realiza en presencia de CO_2 . Estudios futuros intentarán resolver la causa de la discrepancia entre estos modelos.

Tabla 3. Casos utilizados en la simulación con Skippy y presentados en la Figura 5.

4. CONCLUSIONES

La combustión de dos semicoques en mezclas enriquecidas en oxígeno en presencia de CO_2 ocurre a una menor temperatura de partícula que cuando se tienen mezclas equivalentes O_2/N_2 . El pico de temperatura se obtiene más temprano en las mezclas en N_2 que en las mezclas con CO_2 .

Si bien el efecto retardatorio del CO_2 en alcanzar la máxima temperatura se puede explicar por la mayor capacidad calorífica molar del CO_2 comparada con la del nitrógeno y de acuerdo con estudios anteriores, la razón para la menor temperatura de combustión de los semicoques no es clara. Simulaciones con un modelo de combustión de partícula en película sencilla sugieren que la menor difusividad del oxígeno en CO_2 comparada con N_2 es la razón para la menor temperatura de oxidación. Por el contrario, un modelo que considera reacciones en la capa límite sugiere diferencias en la capacidad calorífica molar como causantes de la diferencia en la temperatura. Un más detallado análisis teórico es necesario para resolver esta contradicción.

REFERENCIAS

- [1] Buhre, B.J.P.; et al. 1995. Prog. Energy Comb. Sci. 31 (4). pp 283-307.
- [2] Tan, Y.; Croiset, E.; Douglas, M.A. y Thambimuthu, K.V. 2006. Fuel 85. pp 507-512.
- [3] Tan, R.; Coragio, G. y Santos, S. 2005. Oxy-Coal combustion with flue gas recycle for the power generation industry. A literature review, Report No. IFRF Doc. No. G 23/y/1, International Flame Research Foundation.
- [4] Payne, R.; Chean, S.L.; Wlsky, A.M. y Richter, W.F. 1989. Comb. Flame 67. pp 1 -16.
- [5] Liu, H.; Zailani, R. y Gibbs, B.M. 2005. Fuel 84 (16). pp 2109-2115.
- [6] Kiga, T. et al. 1997. Energy Conv. Manag. 38. S134
- [7] Liu, H.; Zailani, R. y Gibbs, B. 2005. Fuel 84 (7-8). pp 833-840.
- [8] Shaddix, C.R. y Molina, A. 2006. Coal Particle Ignition and Devolatilization during Oxy-Coal combustion, Proc. Of the 31st International Technical Conference on Coal Utilization and Fuel Systems, Clearwater FL.
- [9] Molina, A. y Shaddix, C.R. 2007. Proc. Comb. Inst. 31. pp 1905-1912
- [10] Tichenor, D. A.; Nksa, S.; Hencken, K.R. y Mitchell, R.E. 1984. Proc. Combust. Inst. 20. pp 1213-1221.
- [11] McBride B.J. y Gordon, S. 1996. Computer program for calculation of complex chemical equilibrium compositions and applications. Lewis Research Center, NASA.
- [12] Field, M.A. 1970. Comb. Flame 14. pp 237-248
- [13] Murhpy, J.J y Shaddix, C.R. 2006. Comb. Flame. 144. pp 710-729.
- [14] Ashman, P.J. y Haynes, B.S. 1999. Improved technique for the prediction of NOx formation from char nitrogen, Project No. C4065, Australian Coal Association, CSIRO Energy Technology: North Ryde NSW, Australia. 166 P.
- [15] Kee, R.J.; Miller, J.A.; Smoke, M.D. y Grcar, J.F. 1985. FORTRAN program for modeling steady laminar one-dimensional premixed flames. SAND-85-8240; DE86004485, Sandia National Laboratories, Livermore CA (E.U.). 114 P.
- [16] Molina, A.; Murphy, J.J.; Shaddix, C.R. y Blevins, L.G. 2004. Proc. Comb. Inst., 30. pp 2187-2195.
- [17] Smith, G.P. et al. 2007. GRI-MECH 3.0. http://www.me.berkeley.edu/gri_mech (consultado en Mayo 2007).