

Ana Iris Escudero Oriol

Caracterización experimental de la hidroxicombustión de combustibles sólidos pulverizados

Director/es

Diez Pinilla, Luis Ignacio
Mayoral Gastón, Maria Carmen

<http://zaguan.unizar.es/collection/Tesis>



Universidad
Zaragoza

Tesis Doctoral

**CARACTERIZACIÓN EXPERIMENTAL DE LA
HIDROXICOMBUSTIÓN DE COMBUSTIBLES
SÓLIDOS PULVERIZADOS**

Autor

Ana Iris Escudero Oriol

Director/es

Diez Pinilla, Luis Ignacio
Mayoral Gastón, María Carmen

UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA
Escuela de Doctorado

2021



Universidad Zaragoza



CARACTERIZACIÓN EXPERIMENTAL DE LA HIDROXICOMBUSTIÓN DE COMBUSTIBLES SÓLIDOS PULVERIZADOS

Ana Iris Escudero Oriol

TESIS DOCTORAL

PROGRAMA DE DOCTORADO EN ENERGÍAS RENOVABLES Y EFICIENCIA ENERGÉTICA

Febrero de 2021

Directores:

Luis Ignacio Díez Pinilla

María del Carmen Mayoral Gastón

AGRADECIMIENTOS

Siempre había pensado que hacer una tesis era una tarea solitaria. Pero, en mi caso, no ha resultado ser así en absoluto. Ahora que estoy a punto de terminar este intenso camino, no me olvido de todos aquellos que han estado a mi lado y han influido o participado de alguna manera en que haya llegado hasta aquí, porque siento que esta tesis no es solamente mía.

En primer lugar, y como no podría ser de otra forma, quiero agradecerles a mis directores de tesis, Luis Ignacio Díez y María del Carmen Mayoral. Me siento muy afortunada, porque creo que han sido un gran apoyo, no solo a nivel profesional, sino también personal. Les agradezco profundamente toda su ayuda y todos los conocimientos que han compartido conmigo.

Hablando de mentores, no me puedo olvidar de María Aznar, que ha estado ahí siempre que he necesitado una explicación y ha sido para mí un gran soporte en todo momento. Tampoco puedo omitir a Cristina Dueso a quien le agradezco las lecciones de termogravimetría durante mi estancia en el Instituto de Carboquímica, ni a Eva Llera y Paula Canalís sin las que no hubieran podido salir adelante los experimentos con biomasa. Así mismo, agradezco a Mário Costa que me diera la oportunidad, aunque lamentablemente nunca pude llegar a aprovecharla, de trabajar con su equipo de investigación en el IST.

También me gustaría echar un poco la vista atrás. Quiero agradecerle a Luis Miguel Romeo que, hace ya unos cuantos años, me ofreciera la posibilidad de formar parte de su grupo de investigación, a ello le debo estar ahora aquí escribiendo estas líneas. Al mismo tiempo, no me olvido de Sergio Espatolero quien resultó ser un guía fantástico durante mis primeros años de trabajo y con él que me habría gustado terminar esa primera tesis que ahora me parece tan lejana.

Importantísimos para mí, han sido también mis compañeros de despacho en la universidad. Por suerte o por desgracia, han sido muchos, pero todos ellos han hecho que, durante estos cuatro años el trabajo fuera siempre más entretenido. De entre todos ellos, me gustaría destacar especialmente a Manuel Bailera, porque ha sido mi compañero de despacho durante mucho tiempo y siempre me ha demostrado que podía contar con su ayuda; y a Pilar Lisbona, porque la admiro y valoro infinitamente sus ánimos y consejos.

Por último, aunque seguro que me dejo a muchísima gente en el tintero, en el ámbito más personal, tengo muy presente a mi familia. Mis padres y mi hermana han sido un gran apoyo y me han dado las fuerzas que necesitaba para llegar hasta el final. Y, por último, pero no menos importante, a mis amigos Javi y Ana, porque su interés por mi trabajo nunca me ha dejado olvidar que realmente merecía la pena el esfuerzo.

A mis abuelos.

ÍNDICES

ÍNDICE GENERAL

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

1.	Estado del arte y motivación	29
1.1	Contexto actual del carbón como fuente de energía.....	30
1.2	Contexto actual de la cocombustión de carbón y biomasa	33
1.3	Contexto actual de las emisiones de CO ₂	34
2.	Combustibles sólidos. El carbón y la biomasa	37
2.1	Carbón.....	37
2.1.1	Composición y estructura del carbón.....	37
2.1.2	Tipos de carbón.....	39
2.2	Biomasa.....	42
3.	Combustión de sólidos.....	45
3.1	Combustión de una partícula sólida.....	45
3.1.1	Desvolatilización	45
3.1.2	Combustión de volátiles.....	46
3.1.3	Combustión del char	46
3.2	Plantas de combustibles sólidos para generación eléctrica	49
3.3	Procesos específicos en centrales de combustión con biomasa	51
4.	Captura de CO ₂ . Oxicombustión	53
4.1	Métodos de captura de CO ₂	53
4.2	Oxicombustión.....	54
4.3	Oxicombustión de tercera generación - Hidroxicombustión.....	58
4.3.1	Propiedades del H ₂ O	60
5.	Objetivo y contenidos	64
5.1	Contexto y objetivos	64
5.2	Selección de carbones y biomasa.....	65
5.3	Contenido	67
5.4	Contribuciones y publicaciones científicas originales.....	69

CAPÍTULO 2. CARACTERIZACIÓN TERMOGRAVIMÉTRICA DE LA CONVERSIÓN DE PARTÍCULAS DE CARBÓN EN HIDROXICOMBUSTIÓN

1.	Introducción.....	73
1.1	Análisis termogravimétrico	73
1.2	Objetivo.....	74

2.	<i>Descripción del equipo y material utilizado</i>	75
2.1	<i>Equipos</i>	75
2.2	<i>Carbones seleccionados</i>	78
3.	<i>Descripción de la metodología</i>	80
3.1	<i>Fase experimental</i>	80
3.2	<i>Análisis matemático</i>	83
3.1.1	<i>Cálculo de las temperaturas características</i>	83
3.1.2	<i>Cálculo de los parámetros cinéticos</i>	84
4.	<i>Análisis de resultados</i>	89
4.1	<i>Desvolatilización en atmósferas de N₂ y CO₂ sin y con contenido de H₂O</i>	89
4.1.1	<i>Pruebas de desvolatilización en atmósfera seca de N₂ y CO₂</i>	89
4.1.2	<i>Pruebas de desvolatilización en atmósfera de N₂/H₂O</i>	91
4.1.3	<i>Pruebas de desvolatilización en atmósfera de CO₂/H₂O</i>	93
4.2	<i>Oxidación directa en atmósferas de N₂ y CO₂, sin y con contenido de H₂O</i>	95
4.2.1	<i>Pruebas de oxidación directa en atmósferas O₂/ N₂ y O₂/ CO₂</i>	95
4.2.2	<i>Pruebas de oxidación directa en atmósferas de O₂/ N₂/ H₂O</i>	100
4.2.3	<i>Pruebas de oxidación directa en atmósfera de O₂/ CO₂/ H₂O</i>	102
5.	<i>Análisis cinéticos</i>	109
6.	<i>Conclusiones</i>	117

CAPÍTULO 3. DISEÑO Y PUESTA EN MARCHA DE UN REACTOR DE FLUJO ARRASTRADO

1.	<i>Introducción</i>	123
2.	<i>Descripción de la instalación</i>	125
2.1	<i>Reactor</i>	125
2.1.1	<i>Inyector</i>	126
2.1.2	<i>Cuerpo del reactor</i>	127
2.1.3	<i>Sonda de gases</i>	128
2.1.4	<i>Hornos</i>	128
2.2	<i>Sistema de alimentación</i>	129
2.2.1	<i>Sistema de alimentación de gases</i>	129
2.2.2	<i>Sistema de alimentación del combustible</i>	131
2.3	<i>Sistema de extracción de gases y recolección de partículas</i>	135
2.3.1	<i>Ciclón y filtro de partículas</i>	135
2.3.2	<i>Condensador</i>	136
2.3.3	<i>Bomba, presostatos y válvulas de regulación de caudal</i>	136
2.4	<i>Analizador de gases</i>	138

2.5	<i>Sistema de adquisición de datos y control</i>	138
2.6	<i>Otra instrumentación</i>	139
2.6.1	<i>Medidas de temperatura</i>	139
2.6.2	<i>Medidas de caudal de gases</i>	140
3.	<i>Cálculos previos y pruebas de puesta a punto de la instalación</i>	142
3.1	<i>Determinación de la altura de la zona de reacción: tiempos de residencia</i>	142
3.2	<i>Calibración de caudal de alimentación del combustible</i>	145
3.3	<i>Selección del caudal de quench</i>	147
3.4	<i>Caracterización del perfil de temperatura en el interior del reactor</i>	149

CAPÍTULO 4. CARACTERIZACIÓN DE LA HIDROXICOMBUSTIÓN DE CARBÓN EN UN REACTOR DE FLUJO ARRASTRADO

1.	<i>Introducción</i>	155
1.1	<i>Ignición</i>	156
1.2	<i>Grado de conversión del combustible o burnout</i>	160
1.3	<i>Emisiones de NO_x</i>	164
1.3.1	<i>Emisiones de NO_x en combustión</i>	164
1.3.2	<i>Mecanismos de NO en oxicomustión e hidroxicomustión</i>	167
1.4	<i>Objetivo</i>	172
2.	<i>Metodología de pruebas experimentales</i>	173
2.1	<i>Carbones seleccionados</i>	173
2.2	<i>Pruebas de ignición</i>	174
2.3	<i>Pruebas de combustión</i>	176
2.4	<i>Análisis de quemados</i>	181
3.	<i>Tratamiento de datos y cálculo de índices de interés</i>	183
3.1	<i>Pruebas de ignición</i>	183
3.2	<i>Pruebas de combustión</i>	184
3.2.1	<i>Definición de una prueba</i>	184
3.2.2	<i>Cálculo de indicadores y balance de carbono</i>	185
4.	<i>Análisis de resultados</i>	189
4.1	<i>Fiabilidad de los resultados</i>	189
4.2	<i>Ignición</i>	191
4.3	<i>Conversión del combustible</i>	193
4.3.1	<i>Conversión media de sólido a gas. Burnout</i>	193
4.3.2	<i>Emisiones de CO</i>	198
4.3.3	<i>Conversión de los elementos</i>	199

4.4	<i>Emisiones de NO</i>	200
5.	<i>Conclusiones</i>	208

CAPÍTULO 5. CARACTERIZACIÓN DE LA HIDROXICOMBUSTIÓN DE MEZCLAS DE CARBÓN Y BIOMASA EN UN REACTOR DE FLUJO ARRASTRADO

1.	<i>Introducción</i>	213
1.1	<i>Ignición y conversión de la biomasa</i>	214
1.2	<i>Emisiones de NOx</i>	216
1.3	<i>Objetivo</i>	217
2.	<i>Metodología de las pruebas experimentales</i>	218
2.1	<i>Combustibles y mezclas seleccionadas</i>	218
2.2	<i>Tamaño de partícula de la biomasa</i>	219
2.3	<i>Rectas de calibración para alimentación</i>	221
2.4	<i>Pruebas de combustión</i>	222
3.	<i>Análisis de resultados</i>	224
3.1	<i>Conversión del combustible</i>	224
3.1.1	<i>Conversión media de sólido a gas. Burnout</i>	224
3.1.2	<i>Emisiones de CO y CO₂</i>	227
3.1.3	<i>Conversión de los elementos</i>	229
3.2	<i>Emisiones de NO</i>	230
4.	<i>Conclusiones</i>	238

CAPÍTULO 6. SÍNTESIS, APORTACIONES Y PERSPECTIVAS

1.	<i>Síntesis</i>	243
2.	<i>Aportaciones</i>	246
3.	<i>Perspectivas futuras</i>	252

REFERENCIAS

ANEXO: ARTÍCULOS PUBLICADOS

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Generación eléctrica mundial según fuente energética [8].....	30
Figura 2. Participación del carbón (%) en la generación energética de algunos países europeos y su posición respecto a las políticas de freno de su utilización en generación energética [8].....	31
Figura 3. Evolución del consumo mundial de carbón [8].....	32
Figura 4. Capacidad global de energía de carbón [9].	32
Figura 5. Distribución de la producción de energía eléctrica procedente de cocombustión en Europa en el año 2015 [15].	34
Figura 6. Evolución de las emisiones de CO ₂ asociadas a la energía en la atmósfera [4].	35
Figura 7. Evolución anual de las emisiones de CO ₂ según su fuente de energía fósil [21].....	35
Figura 8. Evolución de la concentración de emisiones de CO ₂ en la atmósfera [22].	36
Figura 9. Elementos contenidos en el carbón [28].	38
Figura 10. Modelo de la estructura de un carbón bituminoso [30].....	39
Figura 11. Tipos de biomasa.	43
Figura 12. Tres zonas teóricas de los regímenes de combustión.....	48
Figura 13. Esquema simple de una planta de generación de carbón pulverizado [31].	50
Figura 14. Reducción de emisiones de CO ₂ de las centrales térmicas en función de su eficiencia energética [45].	51
Figura 15. Tecnologías de captura de CO ₂ [46].	53
Figura 16. Principio de la oxicomcombustión.....	55
Figura 17. Proyectos de oxicomcombustión realizados y previsión histórica de desarrollo [46].....	57
Figura 18. Esquema de una planta de hidroxicomcombustión [92].....	59
Figura 19. Variación del calor específico, la difusividad térmica y el coeficiente de difusión másico.....	62
Figura 20. Esquema de estudio de cuestiones relacionadas con la oxicomcombustión y abordadas en esta tesis.	68
Figura 21. Laboratorio de Procesos químicos avanzados y equipos principales utilizados.	75
Figura 22. Esquema de la termobalanza. Fte.: Manual de uso de la termobalanza Netzsch STA-449-F3 Jupiter.....	76
Figura 23. Elemento portador de la muestra con plato de alúmina.....	77
Figura 24. Izda.: panel de controladores másicos; dcha.: generador de vapor.	77
Figura 25. Perfil de temperatura e intervalos de la muestra en una de las pruebas.....	82
Figura 26. Método de cálculo de las T ^s características (Carbón CB, 30/20/50 % vol. O ₂ /H ₂ O/CO ₂).	84
Figura 27. Comparación de la velocidad de reacción como función inversa de la temperatura [40].....	87
Figura 28. TGAs de desvolatilización para N ₂ y CO ₂	89
Figura 29. DTGs de desvolatilización para N ₂ y CO ₂	90
Figura 30. Velocidad de pérdida de peso máxima (%/min) en desvolatilización con N ₂ y CO ₂	91
Figura 31. TGAs de desvolatilización en atmósfera de N ₂ y N ₂ /H ₂ O.	92
Figura 32. DTGs de desvolatilización en atmósfera N ₂ y N ₂ /H ₂ O.....	92
Figura 33. TGAs de desvolatilización en atmósfera de CO ₂ y CO ₂ /H ₂ O.....	94
Figura 34. DTGs de desvolatilización en atmósfera de CO ₂ y CO ₂ /H ₂ O.....	94

Figura 35. TGAs de oxidación directa en atmósferas O_2/N_2 y O_2/CO_2 .	96
Figura 36. DTGs de oxidación directa en atmósferas O_2/N_2 y O_2/CO_2 .	96
Figura 37. Velocidad de pérdida de peso máxima (%/min) en oxidación directa con atmósferas de N_2 y CO_2 .	97
Figura 38. Temperaturas características para combustión y oxicomustión con 20 y 30 % de O_2 .	99
Figura 39. Ratio de distintas propiedades físicas en O_2/CO_2 respecto de las del aire a 800 °C y 1 bar [142].	100
Figura 40. TGAs de pruebas de oxidación directa para combustión (20 % de O_2) con H_2O del carbón CB.	101
Figura 41. DTGs de pruebas de oxidación directa para combustión (20 % de O_2) con H_2O del carbón CB.	101
Figura 42. Temperaturas características del carbón CB en combustión (20 % de O_2) con H_2O .	102
Figura 43. TGAs de oxicomustión (O_2/CO_2) con el 20 % de O_2 y H_2O .	103
Figura 44. TGAs de oxicomustión (O_2/CO_2) con el 30 % de O_2 y H_2O .	103
Figura 45. DTGs de oxicomustión (O_2/CO_2) con el 20 % de O_2 y H_2O .	104
Figura 46. DTGs de oxicomustión (O_2/CO_2) con el 30 % de O_2 y H_2O .	104
Figura 47. Temperaturas características en oxicomustión (O_2/CO_2) con H_2O .	105
Figura 48. Velocidad máxima y media de pérdida de peso (%/min) en atmósferas de $O_2/CO_2/H_2O$.	107
Figura 49. Índice de combustibilidad (S) para atmósferas de $O_2/CO_2/H_2O$.	108
Figura 50. Zonas para el cálculo de los parámetros cinéticos (Carbón CB, 30/20/50 % vol. $O_2/H_2O/CO_2$).	110
Figura 51. E_a de las pruebas de oxidación directa (desvolatilización y oxidación) para las tecnologías analizadas.	114
Figura 52. Gráficas de Arrhenius para diferentes condiciones de oxicomustión.	116
Figura 53. Instalación del reactor de flujo arrastrado de la Universidad de Zaragoza.	124
Figura 54. Esquema de la instalación.	125
Figura 55. Esquema del reactor.	126
Figura 56. Inyector.	127
Figura 57. Sonda de gases.	128
Figura 58. Hornos, reactor y conductos del caudal secundario.	129
Figura 59. Panel de controladores y CEM.	131
Figura 60. Sistema de alimentación (arriba), sistema anti bóvedas de la tolva (abajo).	132
Figura 61. Tornillo de alimentación (izda.), T de unión del primario con el tornillo de alimentación (dcha.) y motorreductor del tornillo.	133
Figura 62. Dimensiones del tornillo sinfín del sistema de alimentación.	133
Figura 63. Recta de descarga del tornillo sinfín.	135
Figura 64. Izda.: Ciclón, depósito del ciclón y filtro; dcha.: plano del ciclón.	136
Figura 65. Condensador.	137
Figura 66. Bomba (izda.) y válvulas de regulación de caudal (dcha.).	137
Figura 67. Panel de mandos de la planta, enfriador (abajo) y analizador de gases (derecha).	138
Figura 68. Sistema de adquisición de datos y control.	139
Figura 69. Posición de termopar multipunto para realización de perfil de temperatura.	140
Figura 70. Rotámetro.	141
Figura 71. Líneas de calibración del caudal de alimentación para tres carbones.	146

Figura 72. Relación entre el caudal de N ₂ utilizado para el quench, la temperatura de los gases a la salida de la sonda y la temperatura de condensación para una atmósfera de 35/40 % O ₂ /H ₂ O.....	148
Figura 73. Posición del termopar multipunto en el reactor y respecto a los hornos de la instalación.	150
Figura 74. Perfil de temperatura en el interior del reactor.....	151
Figura 75. Relación entre las temperaturas adquiridas por los termopares del horno y por el termopar multipunto.	151
Figura 76. Esquema general de los mecanismos de formación de NO _x y N ₂ durante la combustión de un combustible sólido.....	165
Figura 77. Perfil de temperatura de los hornos del reactor de flujo arrastrado durante las pruebas de ignición.....	175
Figura 78. Registro de gases de una prueba de ignición (21/10 % O ₂ /H ₂ O para el carbón SA).....	176
Figura 79. Perfil de temperatura de los hornos del reactor de flujo arrastrado durante las pruebas de combustión.	177
Figura 80. Mufra (centro), balanza (izda.) y desecador (dcha.).....	182
Figura 81. Evolución normalizada de la concentración molar del O ₂ y el CO ₂ en una de las pruebas desarrolladas.	183
Figura 82. Esquema de flujo de la instalación.....	186
Figura 83. Datos utilizados para los cálculos de índices y el balance de carbono.....	187
Figura 84. Temperaturas de ignición para O ₂ /N ₂ , O ₂ /CO ₂ y O ₂ /CO ₂ /H ₂ O.	191
Figura 85. Grado de conversión para atmósferas con distintos % de H ₂ O.	194
Figura 86. Índice de masa de la conversión de N del combustible a NO para atmósferas con distintos % de H ₂ O.	201
Figura 87. Comparación de la variación acumulativa (%) de la conversión de masa de combustible N a NO para diferentes porcentajes de H ₂ O.....	204
Figura 88. Comparación de la variación acumulativa (%) de la conversión de masa de combustible N a NO para diferentes excesos de oxígeno.	204
Figura 89. Conversión de N del combustible a NO vs. grados de burnout, para los tres carbones.	205
Figura 90. Índice de masa de la conversión de N del combustible a NO para atmósferas con 10 y 40 % de H ₂ O corregidas en relación al burnout.	206
Figura 91. Líneas de calibración del caudal de alimentación para las dos mezclas de combustible.....	221
Figura 92. Comparación del grado de conversión del carbón SA y de las mezclas con P y V para atmósferas con distintos % de H ₂ O y 21 % y 35 % de O ₂	224
Figura 93. Grado de conversión de SA + P y SA + V para atmósferas con distintos % de H ₂ O.....	226
Figura 94. Grado de conversión del C elemental a CO ₂ de SA + P y SA + V para atmósferas con distintos % de H ₂ O.....	228
Figura 95. Comparación del índice energético de emisión de NO del carbón SA y de SA + P y SA + V para atmósferas con distintos % de H ₂ O y 21 y 35 % de O ₂	231
Figura 96. Comparación del índice de conversión de N del combustible a N en NO del carbón SA y de SA + P y SA + V para atmósferas con distintos % de H ₂ O y 21 y 35 % de O ₂	233
Figura 97. Grado de conversión del N a NO por N de SA + P y SA + V para atmósferas con distintos % de H ₂ O.	234
Figura 98. Comparación de la variación acumulativa (%) en la conversión de masa de combustible N a NO de SA, SA + P y SA + V para diferentes porcentajes de H ₂ O.	235

Figura 99. Conversión de N del combustible a NO vs. grados de burnout, para SA + P y SA + V. 236

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Tipos de carbones y sus características [31].	40
Tabla 2. Tabla ASTM D388 para clasificación de carbones [32].	41
Tabla 3. Principales características de algunas biomásas secas. Fuente: [35].	44
Tabla 4. Composición típica de las corrientes de gases que forman parte de las distintas tecnologías asociadas a la oxidación.	60
Tabla 5. Análisis inmediato de los carbones utilizados en la tesis.	66
Tabla 6. Análisis inmediato de las biomásas utilizadas en la tesis.	67
Tabla 7. Análisis inmediato de los carbones utilizados en los experimentos.	79
Tabla 8. Matriz de experimentos para la termobalanza.	81
Tabla 9. Intervalos de temperaturas programadas en los experimentos.	82
Tabla 10. Funciones de conversión para modelos cinéticos de descomposiciones no-isotermas de sólidos [129].	86
Tabla 11. Parámetros cinéticos del carbón A para desvolatilización en O ₂ y combustión.	111
Tabla 12. Parámetros cinéticos del carbón CB para desvolatilización en O ₂ y combustión.	112
Tabla 13. Parámetros cinéticos del carbón IN para desvolatilización en O ₂ y combustión.	113
Tabla 14. Expresiones cinéticas obtenidas para las reacciones de oxidación en oxidación directa.	113
Tabla 15. Controladores de gases.	130
Tabla 16. Datos para el cálculo de la altura del reactor.	143
Tabla 17. Resultados del análisis del tiempo de residencia para tamaño de partícula de 75 μm.	144
Tabla 18. Resultados del análisis del tiempo de residencia para tamaño de partícula de 112.5 μm.	144
Tabla 19. Resultados del análisis del tiempo de residencia para tamaño de partícula de 150 μm.	145
Tabla 20. Datos para la estimación del caudal de quench.	147
Tabla 21. Experimentos de ignición en oxidación con vapor de agua.	159
Tabla 22. Experimentos para la obtención del burnout en oxidación con vapor de agua.	163
Tabla 23. Experimentos de NO _x en oxidación con vapor de agua.	171
Tabla 24. Análisis inmediato y elemental de los carbones utilizados en los experimentos desarrollados en el EFR.	173
Tabla 25. Reparto porcentual del N entre los volátiles y el char.	174
Tabla 26. Matriz de experimentos de ignición en el reactor de flujo arrastrado.	175
Tabla 27. Matriz de experimentos de combustión en el reactor de flujo arrastrado.	176
Tabla 28. Potencias consumidas por los hornos en una prueba para el carbón SA (35/40 % O ₂ /H ₂ O).	177
Tabla 29. Caudales máxicos durante las pruebas con exceso de aire de 1.25 para el carbón A.	178
Tabla 30. Caudales máxicos durante las pruebas con exceso de aire de 1.25 para el carbón SA.	178
Tabla 31. Caudales máxicos durante las pruebas con exceso de aire de 1.25 para el carbón CB.	179
Tabla 32. Caudales máxicos durante las pruebas con distintos excesos de O ₂ para el carbón A.	180
Tabla 33. Caudales máxicos durante las pruebas con distintos excesos de O ₂ para el carbón SA.	180
Tabla 34. Caudales máxicos durante las pruebas con distintos excesos de O ₂ para el carbón CB.	180
Tabla 35. Cierre de los balances de masa de C en las pruebas efectuadas para los tres carbones con α=1.25.	189

Tabla 36. Área superficial del char de dos muestras de residuo del carbón SA.....	197
Tabla 37. Área superficial del char de dos muestras de residuo del carbón A.....	197
Tabla 38. Emisiones específicas de CO (mg/g _{carbón}) para las pruebas realizadas de aire, O ₂ /CO ₂ y O ₂ /CO ₂ /H ₂ O.....	198
Tabla 39. Rango del índice I _{c/β} para las pruebas realizadas de aire, O ₂ /CO ₂ y O ₂ /CO ₂ /H ₂ O.....	199
Tabla 40. Análisis elemental de residuos de pruebas de 21/79 % O ₂ /CO ₂ para A y SA.....	199
Tabla 41. Conversión de los elementos en pruebas de 21/79 % O ₂ /CO ₂ para A y SA.....	200
Tabla 42. Análisis inmediato y elemental de las mezclas seleccionadas en los experimentos desarrollados en el EFR.....	219
Tabla 43. Resultados mínimos y máximos del análisis de tamaño de partícula con P.....	220
Tabla 44. Resultados mínimos y máximos del análisis de tamaño de partícula con V.....	220
Tabla 45. Matriz de experimentos de cocombustión en el reactor de flujo arrastrado.....	222
Tabla 46. Caudales máxicos durante las pruebas con exceso de aire de 1.25 para la mezcla SA+P.....	222
Tabla 47. Caudales máxicos durante las pruebas con exceso de aire de 1.25 para la mezcla SA+V.....	223
Tabla 48. Emisiones específicas de CO (mg/g carbón) de SA, SA + P y SA + V para atmósferas con distinto % de H ₂ O.....	227
Tabla 49. Rango del índice I _{c/β} para las pruebas realizadas de aire, O ₂ /CO ₂ y O ₂ /CO ₂ /H ₂ O.....	229
Tabla 50. Análisis elemental de residuos de pruebas de 21/79 % O ₂ /CO ₂ para SA + P y SA + V.....	229
Tabla 51. Conversión de los elementos en pruebas de 21/79 O ₂ /CO ₂ SA + P y SA + V.....	230

NOMENCLATURA

Símbolo	Concepto	Capítulos
α	Grado de conversión o fracción reaccionada (%)	2
α_f	Fracción en peso de las cenizas (en base seca) en los residuos sólidos del ciclo después de la combustión	4
α_i	Fracción en peso de las cenizas (en base seca) del combustible	4
$\alpha/2$	Área fuera del nivel de confianza para la distribución estadística T-student	4
a_f	Peso final de la muestra en termobalanza (mg)	2
a_0	Peso inicial de la muestra en termobalanza (mg)	2
a_t	Peso en tiempo real de la muestra en termobalanza (mg)	2
A	Factor pre-exponencial (min^{-1})	2
β	Velocidad de calentamiento ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)	2
β	Grado de conversión del combustible (%)	4
C/B	Cociente de relación de la conversión de los elementos con la conversión media del combustible o burnout	4
$c_{p,agua}$	Calor específico a presión constante del agua en la camisa de refrigeración de la sonda (kJ/kg K)	3
$c_{p,gases}$	Calor específico a presión constante de los gases de combustión (kJ/kg K)	3
δT_{agua}	Variación de temperatura del agua de red ($^{\circ}\text{C}$)	3
da	Diámetro del árbol o interior del tornillo sin fin (mm)	3
d_p	Diámetro de la partícula de carbón (μm)	3, 5
$d_{p,b}$	Diámetro de la partícula de biomasa (μm)	5
D	Diámetro exterior del tornillo sin fin (mm)	3
E_a	Energía de activación (kJ/mol)	2
h	Altura del reactor (m)	3
$h_{botella}$	Entalpía específica del N_2 a la temperatura de la botella (kJ/kg)	3
h_{quench}	Entalpía específica del N_2 a la temperatura de los gases a la salida de la sonda (kJ/kg)	3
i	Coefficiente de disminución de flujo asociado a la inclinación	3
I_{masa,NO_x}	Índice de conversión del N del combustible a N en NO_x (%)	4
$I_{C/\beta}$	Índice de conversión de carbono a gas frente a la conversión promedio del combustible (tpu)	4
I_{CO}	Índice de concentraciones específicas de CO (mg CO/ g combustible)	4
$I_{C_{combustible,CO_2}}$	Índice de conversión de carbono a CO_2 (%)	4
$I_{C_{combustible,CO}}$	Índice de conversión de carbono a CO (%)	4
k	Constante de velocidad	2
λ	Exceso de oxígeno	4
m_{agua}	Caudal de agua en la camisa de refrigeración de la sonda (g/s)	3
$\dot{m}_{combustible}$	Caudal de combustible en el reactor (g/min)	
$\dot{m}_{CO,reactor}$	Caudal de CO en los gases del reactor (g/min)	4
$\dot{m}_{CO_2,cal}$	Caudal de CO_2 durante el periodo de calentamiento de las pruebas de combustión (g/min)	4
m_C	Masa de carbono en el combustible (g/g combustible)	4
$m_{C_{CO}}$	Masa de C en CO (g/g combustible)	4
$m_{C_{CO_2}}$	Masa de C en CO_2 (g/g combustible)	4
$m_{CO_2,reactor}$	Caudal de CO_2 en el reactor (g/g combustible)	4

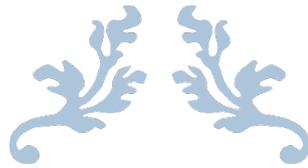
$m_{CO_2,comburente}$	Caudal de CO ₂ alimentado con el comburente (g/g combustible)	4
$m_{C_{inquemados}}$	Masa de C en los inquemados (g/g combustible)	4
m_{gases}	Caudal de gases (g/s)	3
m_H	Masa de hidrógeno en el combustible (g/g combustible)	4
$m_{H_2O_{reactor}}$	Caudal de H ₂ O en el reactor (g/g combustible)	4
m_{inq}	Masa relativa a los inquemados en el residuo (g)	4
m_M	Masa de humedad en el combustible (g/g combustible)	4
m_N	Masa de nitrógeno en el combustible (g/g combustible)	4
m_{N_2}	Caudal de N ₂ para quench (kg/s)	3
$\dot{m}_{N,NO_{reactor}}$	Caudal de N en las emisiones de NO registradas por el reactor (g/min)	4
$m_{N,combustible}$	Caudal de N en el combustible (g/min)	4
$m_{N_{NO}}$	Masa de N en NO (g/g combustible)	4
$m_{N_{N_2}}$	Masa de N en N ₂ (g/g combustible)	4
$m_{N_2,reactor}$	Caudal de N ₂ en el reactor (g/g combustible)	4
$m_{N_2,comburente}$	Caudal de N ₂ alimentado con el comburente (g/g combustible)	4
m_O	Masa de oxígeno en el combustible (g/g combustible)	4
$m_{O_2,reactor}$	Caudal de O ₂ en el reactor (g/g combustible)	4
$\dot{m}_{Quench,cal}$	Caudal de N ₂ durante el periodo de calentamiento de las pruebas de combustión (g/min)	4
m_S	Masa de azufre en el combustible (g/g combustible)	4
$m_{SO_2,reactor}$	Caudal de SO ₂ en el reactor (g/g combustible)	4
M	Fracción másica de humedad en la partícula de combustible (tpu)	3
μ_g	Viscosidad de los gases de combustión (kg/m s)	3
n	Velocidad de giro del tornillo (rpm)	3
$n_{O_2,analizador}$	Fracción molar registrada en el analizador (%)	4
$n_{O_2,estequiométrico}$	Moles de O ₂ estequiométrico en el reactor (mol/g combustible)	4
n_{motor}	Velocidad de giro del motor del sistema de alimentación (rpm)	3
N-char	Nitrógeno contenido en el char (%)	4
N-volátiles	Nitrógeno contenido en los volátiles (%)	4
p	Paso del tornillo	3
Pi	Número Pi	3
$P_{l,H_2O,secundario}$	Presión parcial del agua en los gases a la entrada del reactor (bar)	4
$P_{l,H_2O,salida reactor}$	Presión parcial del agua en los gases a la salida del reactor (bar)	4
Q	Caudal de combustible transportado por el tornillo (g/min)	3
Q _{agua}	Calor disipado por intercambio con camisa de agua en la sonda (W)	3
Q _{quench}	Calor disipado por intercambio con caudal de quench (W)	3
ρ_g	Densidad de los gases de combustión (kg/m ³)	3, 5
ρ_s	Densidad del carbón (kg/m ³)	3, 5
$\rho_{s,b}$	Densidades de la biomasa (kg/m ³)	5
$\rho_{s,i}$	Densidad de la partícula sólida a la entrada del reactor (kg/m ³)	3
$\rho_{s,o}$	Densidad de la partícula sólida a la salida del reactor (kg/m ³)	3
R	Constante universal de los gases (kJ/kmol K)	2
Re _p	Número de Reynolds de la partícula	3, 5
R _{int}	Radio interior del reactor (mm)	3
S	Índice de combustibilidad	2

S_i	Área de llenado del tornillo sin fin (m ²)	3
S_p	Desviación estándar ponderada (%)	4
t	Tiempo de residencia (s)	3, 5
t_{n-1}	Valor crítico de la distribución t con n-1 grados de libertad	4
$tpu_{inquemados}$	Tanto por uno de inquemados (tpu)	4
$tpu_{inquemados,s}$	Tanto por uno de inquemados sin humedad (tpu)	4
T_f	Temperatura a la cual la combustión se da por finalizada (°C)	2
$T_{f,sonda}$	Temperatura de los gases de combustión a la salida de la sonda (°C)	3
$T_{i,sonda}$	Temperatura de los gases de combustión a la entrada en la sonda (°C)	3
T_o	Temperatura de ignición o de onset (°C)	2
T_p	Temperatura de máxima velocidad de pérdida de peso (°C)	2
T_{red}	Temperatura del agua de red (°C)	3
v	Velocidad del tornillo (m/s)	3
v_g	Velocidad del gas en el reactor (m/s)	3, 5
Vol_r	Volumen del reactor (l/min)	3
v_s	Velocidad máxima de la partícula sólida (m/s)	3, 5
v_t	Velocidad terminal de la partícula (m/s)	3, 5
$w_{residuo}$	Fracción másica de humedad en el residuo del ciclón (tpu)	4
\bar{x}	Media muestral	4
X	Fracción másica de los elementos en el combustible inicial	4
X_i	Fracción másica de los distintos elementos en los inquemados (tpu)	4
$X(T_{bo})$	Concentración molar del O ₂ o del CO ₂ cuando se ha alcanzado el grado de combustión constante (%)	4
$X(T_{ig})$	Concentración molar del O ₂ o del CO ₂ a la temperatura de ignición (%)	4
$X(T_p)$	Concentración molar del O ₂ o del CO ₂ en el periodo de pre-ignición (%)	4
Z	Fracción másica de humedad en la partícula de combustible(tpu)	3
$Z_{residuo}$	Fracción másica de cenizas en el residuo del ciclón (tpu)	4

ACRÓNIMOS Y ABREVIATURAS

<i>Abreviatura</i>	<i>Concepto</i>	<i>Capítulos</i>
<i>A</i>	Carbón. Antracita nacional	4
<i>a.r.</i>	As received basis	2
<i>ASTM</i>	American society of testing materials	1
<i>ASU</i>	Air separation unit	1
<i>BET</i>	Teoría de Brunauer-Emmett-Teller	4
<i>CB</i>	Carbón. Mezcla subbituminosa	4
<i>CCS</i>	Carbon capture and storage	5
<i>CCUS</i>	Carbon capture use and storage	1
<i>CEM</i>	Controlled evaporation and mixing system	2
<i>C_F</i>	Carbono fijo	4
<i>COP21</i>	XXI Conferencia sobre el clima (París)	1
<i>CPU</i>	Compression and purification unit	1
<i>CSIC</i>	Consejo superior de investigaciones científicas	2
<i>d.b.</i>	Dry basis	2
<i>DDE</i>	Intercambio dinámico de datos	2
<i>DTF</i>	Drop tube furnace	1, 3, 4
<i>DTG</i>	Análisis de termogravimetría diferencial	2
<i>EES</i>	Engineering equation solver	4
<i>EFR</i>	Entrained flow reactors	1, 3, 4, 5
<i>EIPPCB</i>	European integrated pollution prevention and control bureau	1
<i>EPA</i>	Environmental protection agency	3
<i>ICTA</i>	International confederation for thermal analysis	2
<i>IEA</i>	International energy agency	1
<i>IGCC</i>	Integrated gasification combined cycle	1
<i>IN</i>	Carbón. Indonesio subbituminoso	2
<i>KCE</i>	Kinetic compensation effect	2
<i>M</i>	Humedad	1
<i>MILD</i>	Moderate or intense low-oxygen dilution	4
<i>NDIR</i>	Non dispersive infrared detector	3
<i>NET</i>	Negative emission technology	1
<i>P</i>	Biomasa. Forestal, pino	5
<i>PCC</i>	Pulverised coal combustion	3
<i>PCS</i>	Poder calorífico superior	1
<i>PID</i>	Controlador proporcional integral derivativo	3
<i>PSA</i>	Absorción por oscilación de presión	1
<i>S</i>	Azufre	1
<i>SA</i>	Carbón. Hulla sudafricana bituminosa	4 y 5
<i>SKIPPY</i>	Surface kinetics in porous particles model	4
<i>SMOC</i>	Steam-moderate oxy-fuel combustión	1
<i>TGA</i>	Análisis termogravimétrico	2, 4

V	Biomasa. Residuo de poda de Vid	5
V	Volátiles	1
WMR	Wire mesh reactor	4
Z	Cenizas	1,4



CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN, OBJETIVOS Y CONTENIDO
DE LA TESIS



1. ESTADO DEL ARTE Y MOTIVACIÓN

En las próximas décadas, el sistema energético global va a tener que hacer frente a un doble desafío. Por un lado, el aumento de la población va a conducir a un aumento de la demanda energética. Si bien es cierto que la demanda energética se ha visto frenada debido a la pandemia mundial ocasionada por el covid-19 durante el año 2020, las previsiones todavía apuntan a aumentos de entre el 4 y el 9 % para el periodo 2019 – 2030 [1]. Por otro lado, urge la reducción de las emisiones de CO₂, que son causantes del calentamiento global del planeta y la acidificación de los océanos. Por ello, en la Conferencia de París sobre el Clima (COP21), celebrada en diciembre de 2015, 195 países firmaron el primer acuerdo vinculante mundial sobre clima. En dicho acuerdo se establece un marco global con el objetivo de limitar este calentamiento por debajo de 2 °C para finales del siglo XXI y en consecuencia las emisiones de CO₂ [2].

Con el fin de reducir las emisiones contaminantes asociadas a la generación energética, las energías renovables se han hecho hueco a lo largo de los últimos años, y se están asentando con fuerza en el mix energético. Sin embargo, todavía no pueden garantizar la cobertura completa de la demanda energética mundial. Entre otros aspectos, aún se debe de avanzar en temas como el almacenamiento energético. Por ello, aunque a largo plazo hay muchas esperanzas depositadas en este tipo de energías, a corto y medio plazo, no va a resultar posible suplir la creciente demanda energética mencionada sin el apoyo de las energías convencionales, especialmente en ciertos ámbitos geográficos del planeta. Las energías convencionales (contando la hidroeléctrica y la nuclear) suponen todavía más del 90 % en la generación energética a nivel mundial, encabezadas por el carbón que representó el 37 % en 2019 [1], [3]. Desafortunadamente, estas fuentes de energía todavía imprescindibles, son las causantes del 99 % de las emisiones de CO₂ a la atmósfera y en concreto tan solo el carbón supone más del 40 % de las mismas [4]. Es por ello que, según la IEA, la generación de energía a partir de carbón sin tecnologías de captura y almacenamiento de CO₂ (Carbon capture use and storage, CCUS) deberá reducirse en un 5.3 % por año hasta el año 2030 [5] para poder mantenernos dentro de un escenario sostenible.

Cualquier estrategia energética debería de tener en cuenta tres vertientes: (1) la protección climática y medioambiental; (2) la seguridad del suministro; (3) y el coste energético. Nos enfrentamos a un desafío que involucra directamente, al menos, dos de estas tres vertientes, y radica en asegurar la garantía del suministro energético a la par que la seguridad medioambiental. En este sentido, el carbón representa un combustible barato y que se encuentra disponible en la mayor parte del mundo, por lo que puede resultar interesante desde el punto de vista de la seguridad energética. Sin embargo, a su vez, resulta de vital importancia atender a la problemática medioambiental asociada a su utilización. Es por ello que, la combinación de la generación energética a partir de este combustible con la mejora de la eficiencia energética de las plantas o con tecnologías como las CCUS o la cocombustión, va a jugar un papel importante en este escenario futuro.

1.1 Contexto actual del carbón como fuente de energía

El carbón es uno de los combustibles más asequibles del planeta. Existen 1070.000 millones de toneladas de reservas probadas, que se encuentran en más de 70 países [6]. Si bien las reservas de carbón están muy dispersas, seis regiones acumulan casi el 90 % de todos los depósitos: Estados Unidos (25 %), Rusia (15 %), Australia (14 %), China (13 %), Europa (13 %) y la India (9.6 %). En cuanto a la producción mundial, la encabeza China con el 47 % del total, seguida muy de lejos por Estados Unidos que representa el 9.3 %. Durante 2018 la producción de carbón aumentó en un 4.3 %, un valor significativamente superior a la media del 1.3 % de aumento anual de los últimos 10 años. Por su parte, el consumo del carbón aumentó un 1.4 % en 2018, el mayor aumento anual desde el año 2013 [7].

Las principales aplicaciones del carbón hoy en día son: la generación eléctrica en centrales de carbón pulverizado; la siderurgia, en la que se mezcla con hierro, para formar “hierro dulce”, “acero” o “fundición” o se emplea como coque (producto de la pirolisis del carbón) en los altos hornos; la industria cementera; el uso doméstico, sobre todo en los países en vías de desarrollo; como fuente de tierras raras utilizadas en la mayoría de los televisores, teléfonos móviles y en multitud de tecnologías actuales; la producción de “gas de síntesis” (H + CO) que puede transformarse en amoníaco, metanol o gasolina y gasóleo; y la obtención de petróleo sintético mediante licuefacción directa. Las dos últimas aplicaciones son energéticamente muy poco eficientes y contaminantes, sin embargo, a partir de la Crisis del Petróleo se volvieron a practicar estas técnicas, especialmente en China.

La generación eléctrica a partir de combustibles fósiles suponía en 2018, según datos recabados por la International Energy Agency (IEA) [8], un 64.5 % del total de la generación, del cual, el carbón representaba el 38.3 %, seguido por el gas natural con un 23.0 % (ver Figura 1). No obstante, el consumo para generación eléctrica se redujo en un 3 % en el año 2019 y análisis preliminares de la Agencia Internacional de la energía apuntan hacia una fuerte caída en la demanda de carbón del sector eléctrico en el año 2020 como resultado de la crisis del Covid-19 [5].

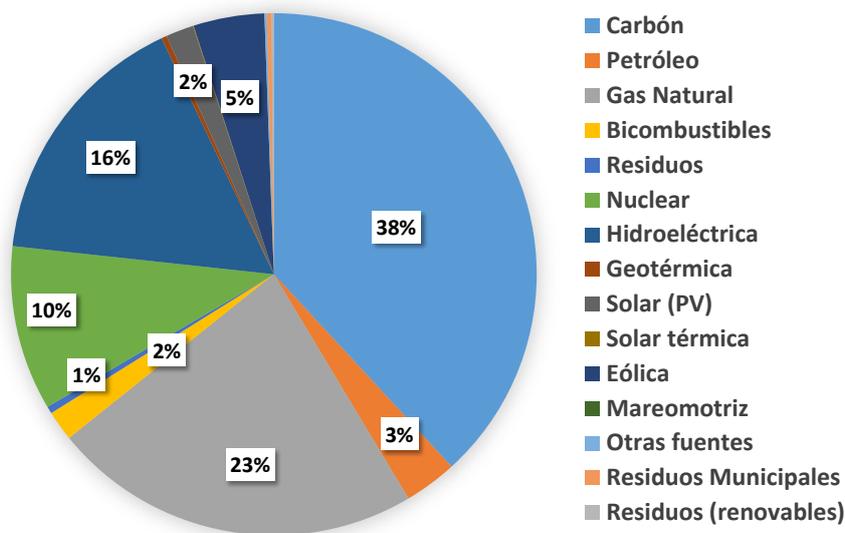


Figura 1. Generación eléctrica mundial según fuente energética [8].

La cada vez mayor concienciación acerca de la contaminación del aire y los efectos sobre el cambio climático ha dado lugar a que, regiones como Europa Occidental estén acelerando su retirada del uso del carbón, combinándolo con la expansión de las energías renovables (ver Figura 2). Sin embargo, la mayoría de los países de Europa del Este no han anunciado todavía políticas de eliminación y, por el contrario, se están construyendo nuevas centrales eléctricas de carbón en países como Polonia, Grecia y los Balcanes. Algunos países de Europa del Este se encuentran entre los pocos lugares del mundo donde el lignito sigue siendo la piedra angular del sistema eléctrico [8].

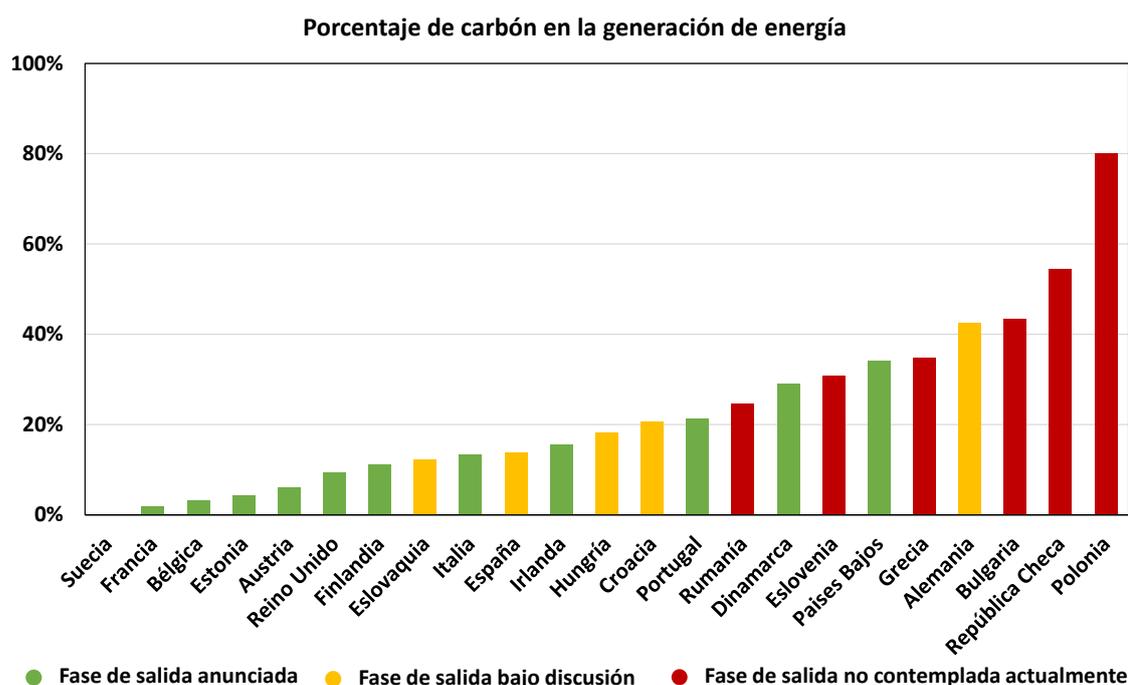


Figura 2. Participación del carbón (%) en la generación energética de algunos países europeos y su posición respecto a las políticas de freno de su utilización en generación energética [8].

Mientras que la producción de carbón en la mayor parte del mundo se ha mantenido constante o incluso apuntando ligeras tendencias decrecientes, en China (que representa el mayor consumidor de carbón del mundo) ha aumentado desde el año 2000 considerablemente (ver Figura 3). El sector eléctrico de China es el mayor usuario de carbón en el mundo con diferencia, y como tal, cualquier fluctuación en el sistema de energía doméstico chino tiene el potencial de aumentar o disminuir significativamente la demanda mundial. Además, también se prevé que el período de crecimiento de la generación energética procedente del carbón continúe al alza en la India, donde ya ha estado creciendo sin tregua desde 1974.

En definitiva, la imagen actual del sector del carbón muestra una división de tendencias. Por un lado, algunos países se han comprometido a terminar con la generación energética procedente del carbón para el año 2030 [8], lo que está llevando a la retirada de centrales de carbón; ya en el año 2019 se habían retirado 268 GW [9] (ver Figura 4). Y por otro, para otros países, el final de la generación a partir de carbón es poco probable, dado el papel que juega para asegurar el acceso a una energía asequible. Actualmente existen en el mundo 297 GW de centrales de carbón planeados

CAPÍTULO 1

para su construcción y 200 GW se encuentran actualmente en construcción [9]. Es por ello que, la captura, utilización y almacenamiento de carbono (CCUS) representa una tecnología crucial en este momento del sector carbonífero.

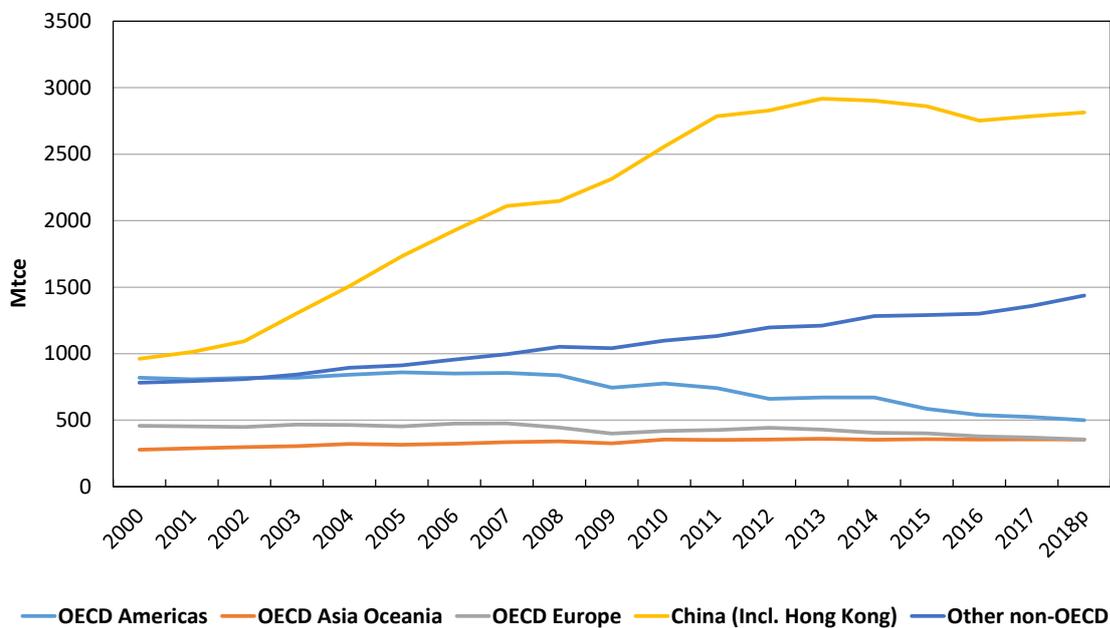


Figura 3. Evolución del consumo mundial de carbón [8].

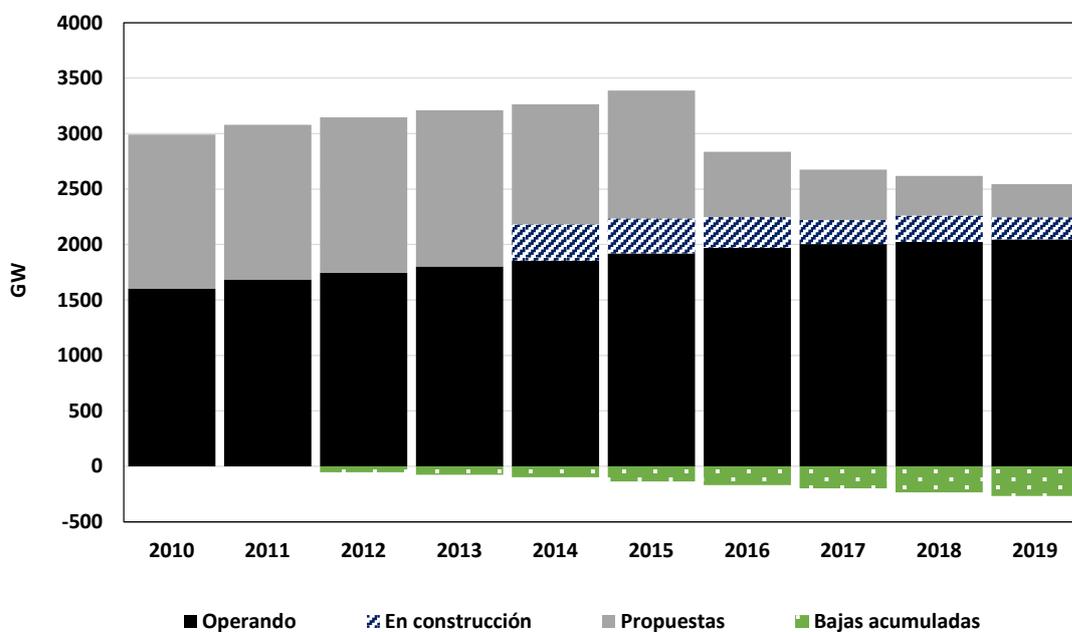


Figura 4. Capacidad global de energía de carbón [9].

1.2 Contexto actual de la cocombustión de carbón y biomasa

La biomasa captura CO₂ durante su crecimiento y lo almacena en forma de material orgánico. Posteriormente, al ser quemada en las plantas de potencia produciendo electricidad (u otro tipo de energía intermedia), este CO₂ capturado es liberado, pudiendo ser de nuevo reabsorbido a medida que la vegetación crece. Debido a esto y a que las emisiones asociadas a la cadena de valor de la biomasa se consideran, por lo general, prácticamente neutras, la combustión de biomasa se define como una tecnología de “cero emisiones”. Asimismo, combinando esta tecnología con la captura y almacenamiento de CO₂, se pueden llegar a obtener emisiones negativas (“Negative Emission Technology” o NET) [10].

La cocombustión de carbón y biomasa combinada con CCUS representa una de las opciones de las tecnologías NET. En la cocombustión se utiliza biomasa como combustible para reemplazar parte de la generación de energía a partir de carbón y principalmente se divide en [11]: (1) cocombustión directa, donde la biomasa se procesa en un estado en el que se puede mezclar con carbón pulverizado antes de ser enviada a la caldera para su combustión; (2) cocombustión indirecta, en la que la biomasa se gasifica previamente en un gasificador y el gas producido por la biomasa se inyecta en una caldera de carbón pulverizado para su combustión; (3) cocombustión paralela, donde la biomasa genera vapor mediante la combustión en una caldera de biomasa que se alimenta a la red de tuberías de vapor de la caldera de carbón pulverizado.

Respecto a los combustibles utilizados, se han empleado diferentes tipos de carbones (lignito, carbón bituminoso, carbón subbituminoso) y también con coque del petróleo, mezclados en diferentes proporciones con biomasa (derivados de madera, combustibles herbáceos y leñosos generados como residuos, cultivos energéticos, y en algunos casos también residuos sólidos, ya sean urbanos o industriales, lodos de depuradora, etc.) [12]. El combustible predominante en Europa, Japón o Corea del sur son los residuos madereros, mientras que en países como China, la India, Sudáfrica, Brasil y Colombia hay un mayor interés por el consumo de residuos agrícolas [13], [14].

La cocombustión de biomasa se ha implementado en un considerable número de proyectos alrededor del mundo, tanto a nivel de demostración como de comercialización, especialmente en la primera década de este siglo. Según la base de datos de la Agencia Internacional de la Energía [15], en el año 2016 había alrededor de 232 instalaciones de cocombustión de biomasa en el mundo (en las que se utilizó el carbón como combustible principal) estando situadas el 72 % del total en Europa y el resto, principalmente, en Norteamérica. Según la base de datos desarrollada por la European Integrated Pollution Prevention and Control Bureau (EIPPCB), de la Comisión Europea, en el año 2015 el número de plantas de cocombustión de biomasa y carbón en Europa ascendía a 159. Los principales países productores de energía eléctrica a partir de cocombustión de biomasa con carbón son: Polonia, Finlandia, Dinamarca y República Checa [15], [16]. En la Figura 5 se puede ver la distribución de la producción de energía eléctrica en Europa a partir de cocombustión de biomasa en el año 2015.

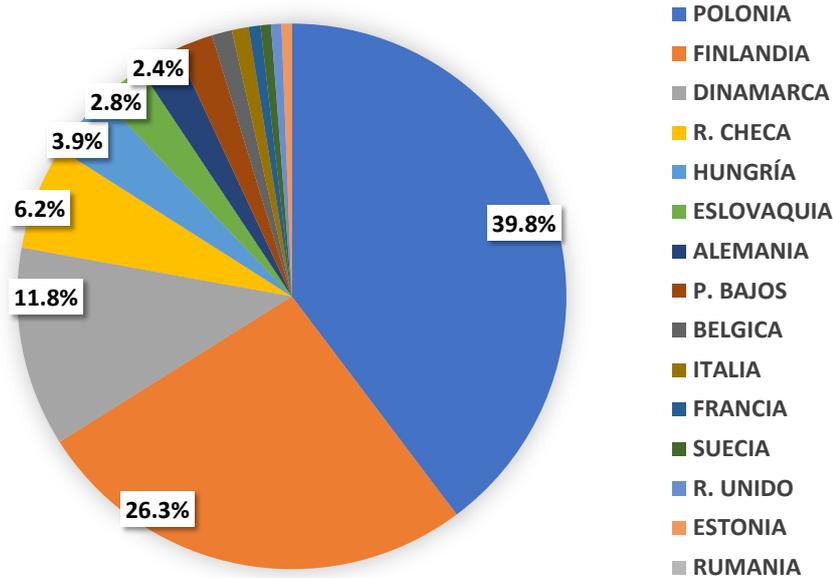


Figura 5. Distribución de la producción de energía eléctrica procedente de cocombustión en Europa en el año 2015 [15].

Sin embargo, durante los últimos años, el escenario de la cocombustión en el mundo está cambiando rápidamente, observándose un desplazamiento de las tendencias de crecimiento desde occidente hacia oriente. Por un lado, en algunos países europeos que, en su momento fueron pioneros en su implantación, como es el caso de Suecia o Reino Unido, se ha dado un decrecimiento en favor de instalaciones que hacen uso del 100 % de biomasa. También, en Canadá se han clausurado varios proyectos para transformar las instalaciones a estaciones de gas o de combustión 100 % biomasa. En zonas como en EEUU, el crecimiento de la cocombustión ha sido poco significativo debido a la falta de incentivos y políticas favorables [17]. Y, en zonas como Centroamérica y Sudamérica, la cocombustión se encuentra todavía en una fase inicial, a pesar del amplio potencial en recursos de biomasa que presentan muchos países. Sin embargo, en otras partes del mundo como Asia (China, India, Japón, Corea del Sur) se está dando, actualmente, un rápido crecimiento de la cocombustión de biomasa, que se espera se mantenga en los próximos años [13]. Por su parte, en Europa, todavía se cuenta con instalaciones de este tipo en algunos países como, en Los Países Bajos, Polonia, Bulgaria o Bosnia [18].

1.3 Contexto actual de las emisiones de CO₂

El último dato de las emisiones anuales de CO₂ relacionadas con la generación energética, se sitúa en un valor de 33 Gt en el año 2019 [19], aunque debido a la crisis del covid-19 se espera que las emisiones relativas al año 2020 disminuyan en 2.6 Gt, lo que supone la mayor reducción anual experimentada hasta la fecha [20]. Al margen de los efectos que los acontecimientos inusuales del año 2020 han ocasionado, se puede comprobar en la Figura 6 que el valor de las emisiones permaneció relativamente constante durante los últimos años previos a 2019. Lo que es debido a la contribución que han llevado a cabo los países denominados como “economías avanzadas” (Australia, Canadá, Chile, la Unión Europea, Islandia, Israel, Japón, Corea, Méjico, Noruega, Nueva Zelanda, Turquía, y los Estados Unidos). La disminución de las emisiones en estas economías ha venido principalmente potenciada por la reducción en la generación

eléctrica a partir de plantas de combustión de carbón, su sustitución por las crecientes energías renovables, un incremento en la energía nuclear y una ligera disminución en la demanda. Cabe destacar que, el consumo de carbón es el responsable del 40 % de las emisiones en el mundo y la energía de origen fósil que más emisiones genera (ver Figura 7).

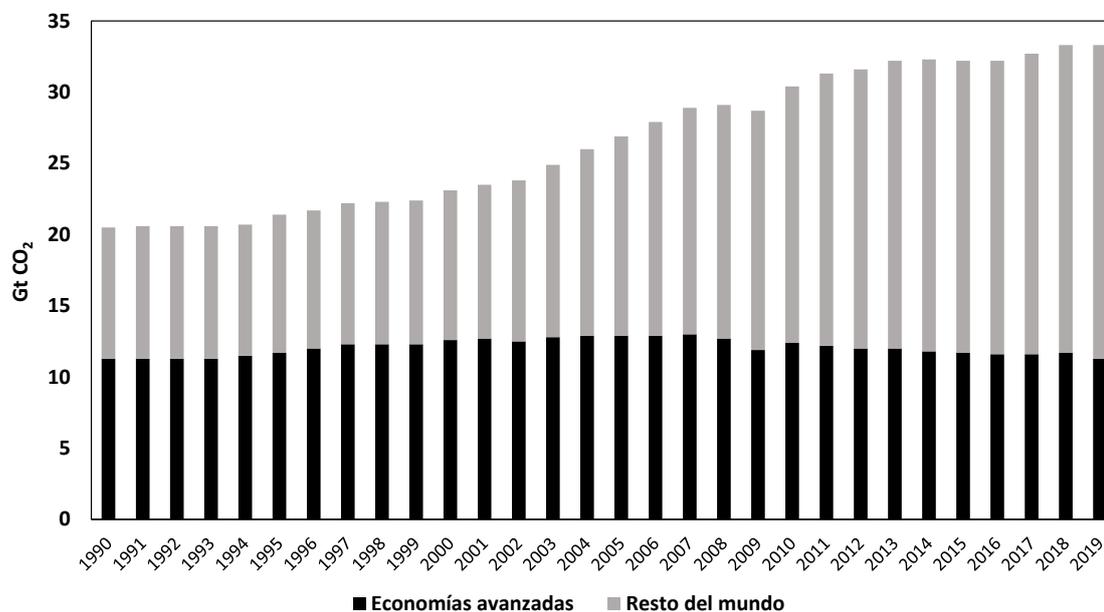


Figura 6. Evolución de las emisiones de CO₂ asociadas a la energía en la atmósfera [4].

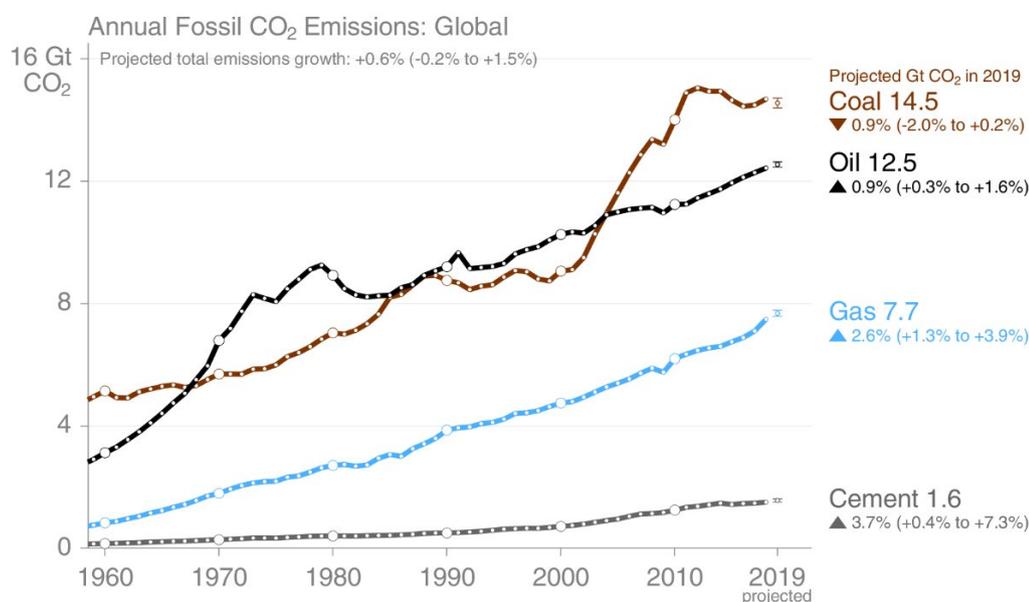


Figura 7. Evolución anual de las emisiones de CO₂ según su fuente de energía fósil [21]

Sin embargo, pese a los logros obtenidos por los países más desarrollados a la hora de frenar e incluso reducir las emisiones de CO₂, las emisiones liberadas por los países en vías de desarrollo todavía crecen cada año, así como la concentración de CO₂ en la atmósfera. Durante el año 2019 se registraron las máximas lecturas históricas de concentraciones de CO₂ en la atmósfera con valores por encima de 410 ppm [22]. La gráfica de la Figura 8 muestra la

CAPÍTULO 1

evolución del dióxido de carbono medio mensual, medido en el Observatorio Mauna Loa, Hawái. Los datos de dióxido de carbono medidos como la fracción molar en aire seco, aparecen indicados mediante la curva roja, mientras que la negra representa los mismos valores después de la corrección para el ciclo estacional promedio.

Es preciso que, además de las medidas que se están adoptando actualmente en los países desarrollados, se pongan en juego todos los esfuerzos posibles para limitar el incremento de las emisiones globales, entre los que, la captura de CO₂ pueden suponer una opción más.

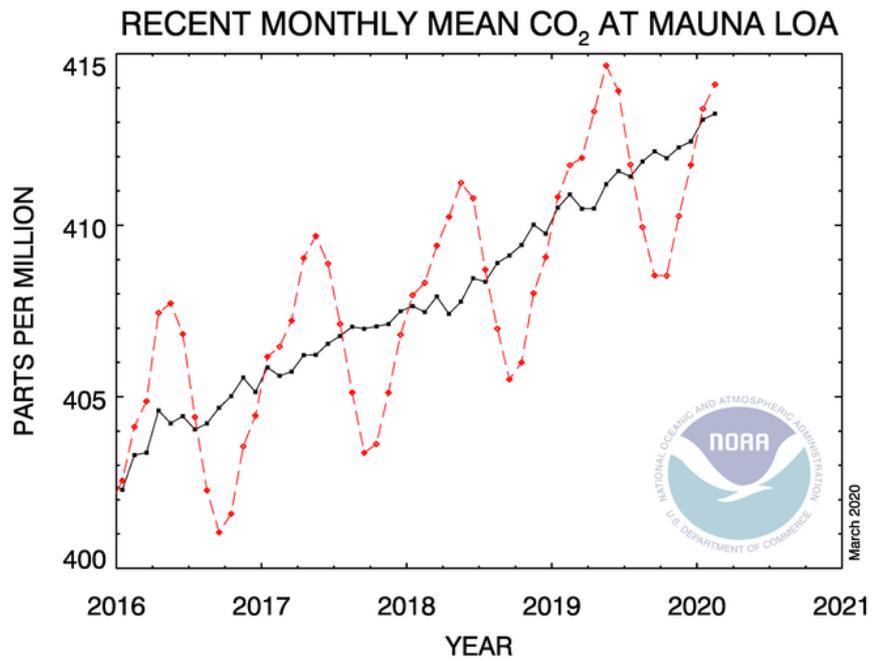


Figura 8. Evolución de la concentración de emisiones de CO₂ en la atmósfera [22].

2. COMBUSTIBLES SÓLIDOS. EL CARBÓN Y LA BIOMASA

2.1 Carbón

De acuerdo con la Comisión Económica para el grupo de expertos Europeos en clasificación de carbón (UN-ECE, 1998), el carbón es una roca sedimentaria que contiene, en peso, más materia orgánica (carbono) que inorgánica [23]. Esta roca se forma por la alteración y compactación de restos vegetales en pantanos y deltas de ríos. Dicha formación, está marcada por dos procesos [24]: un proceso bioquímico y uno geoquímico.

En el proceso bioquímico se produce la descomposición de las plantas mediante bacterias y hongos, normalmente dando lugar a la formación de turba. La capa superficial de la mayoría de las turbas está dominada por la descomposición bacteriana aeróbica (con oxígeno) y los organismos que comen restos vegetales descompuestos (o detritos). En el agua estancada, o en el poro dentro de la turba misma, el oxígeno puede agotarse. Esto ocurre en aguas ricas en materia orgánica en las que el proceso de descomposición aeróbica consume oxígeno. En condiciones anaeróbicas (sin oxígeno), la tasa de descomposición bacteriana se reduce considerablemente y la turba comienza a acumularse.

Tras la formación de las turberas, se produce un hundimiento intermitente de la turba, seguido de sedimentación y a menudo ciclos de crecimiento de plantas y más formación de turba. En las capas enterradas de turba, la actividad biológica cesa y se producen cambios químicos mucho más lentos (denominados "carbonificación"), que transforman la turba en carbón (proceso geoquímico). Cuando se entierran las turbas, el peso de los sedimentos suprayacentes exprime gran parte del agua de la turba y reduce su volumen, dando lugar a una compactación. El enterramiento continuo, a mayores profundidades en la tierra, también expone el material a temperaturas más altas. El calentamiento y, en menor medida, el tiempo y la presión, actúan sobre la turba enterrada para convertirla en carbón.

2.1.1 Composición y estructura del carbón

El carbón, tal cual se obtiene de las minas está formado por tres componentes [24]: humedad, la parte orgánica y materia mineral.

Parte de la humedad con la que se extrae el carbón puede ser fácilmente eliminada, secándose directamente al aire. Sin embargo, siempre permanece una cantidad de humedad inherente. Los valores de humedad se encuentran normalmente entre el 2 y el 20 %, pero se han llegado a observar valores de hasta el 70 % en masa [25].

La materia mineral en el carbón es de dos tipos. Por un lado, la materia mineral presente como partículas discretas (por ejemplo, de estratos adyacentes o 'bandas de suciedad' intermedias), que puede eliminarse en gran medida durante la preparación del carbón, mediante técnicas de lavado. Por otro lado, el carbón también contiene materia mineral 'inherente', que se encuentra muy fraccionada (las partículas se encuentran normalmente por debajo de los 0.1 mm) y distribuida por toda la estructura del carbón, haciendo posible su eliminación por lavado solo hasta un cierto grado. El

CAPÍTULO 1

tipo y las propiedades de la materia mineral varían según la ubicación y los métodos de extracción utilizados. Normalmente la materia mineral representa entre el 5 y el 15 %, pero se han llegado a observar valores de hasta el 50 % en masa [25]. Esta está compuesta por los elementos denotados como “menores” en la tabla periódica de la Figura 9. Los elementos menores más comunes (en amarillo en la tabla) son: sodio, magnesio, aluminio, silicio, fósforo, potasio, calcio, titanio, manganeso y hierro. No todos estos elementos aparecen en todas las vetas de carbón, y aquellos que sí se encuentran en todas, lo hacen en diferentes concentraciones dependiendo de la veta. De hecho, las concentraciones pueden cambiar, vertical y lateralmente, dentro de un único lecho de carbón [26]–[28].

El resto son las sustancias orgánicas puras del carbón. El carbón seco, libre de minerales, se compone principalmente de carbono (65-95 % en masa), hidrógeno (2-7 % en masa), oxígeno (hasta el 25 % en masa), nitrógeno (1-2 % en masa) y azufre (hasta el 10 % en masa) [25]. Estos elementos aparecen representados en la tabla de la Figura 9 (en negro) como los elementos principales del carbón [28].

El resto de los elementos señalados en la tabla periódica (Figura 9) son los elementos traza, denominados oligoelementos (azul claro). No todos los carbones contienen estos elementos, y sus concentraciones varían mucho entre los distintos lechos de carbón y dentro de ellos.

Legend:

- Major element in coal (Black)
- Minor element in coal (Yellow)
- Trace element in coal (Light Blue)

* HAPs

1 H Hydrogen																	2 He Helium																																	
3 Li Lithium	4 Be Beryllium																	5 B Boron	6 C Carbon	7 N Nitrogen	8 O Oxygen	9 F Fluorine	10 Ne Neon																											
11 Na Sodium	12 Mg Magnesium																	13 Al Aluminum	14 Si Silicon	15 P Phosphorus	16 S Sulfur	17 Cl Chlorine	18 Ar Argon																											
19 K Potassium	20 Ca Calcium	21 Sc Scandium	22 Ti Titanium	23 V Vanadium	24 Cr Chromium	25 Mn Manganese	26 Fe Iron	27 Co Cobalt	28 Ni Nickel	29 Cu Copper	30 Zn Zinc	31 Ga Gallium	32 Ge Germanium	33 As Arsenic	34 Se Selenium	35 Br Bromine	36 Kr Krypton																																	
37 Rb Rubidium	38 Sr Strontium	39 Y Yttrium	40 Zr Zirconium	41 Nb Niobium	42 Mo Molybdenum	43 Tc Technetium	44 Ru Ruthenium	45 Rh Rhodium	46 Pd Palladium	47 Ag Silver	48 Cd Cadmium	49 In Indium	50 Sn Tin	51 Sb Antimony	52 Te Tellurium	53 I Iodine	54 Xe Xenon																																	
55 Cs Cesium	56 Ba Barium	57-71 Lanthanides	72 Hf Hafnium	73 Ta Tantalum	74 W Tungsten	75 Re Rhenium	76 Os Osmium	77 Ir Iridium	78 Pt Platinum	79 Au Gold	80 Hg Mercury	81 Tl Thallium	82 Pb Lead	83 Bi Bismuth	84 Po Polonium	85 At Astatine	86 Rn Radon																																	
87 Fr Francium	88 Ra Radium	89-92 Natural Actinides																																																
Rare-earth elements		<table border="1"> <tr> <td>Lanthanides:</td> <td>57 La Lanthanum</td> <td>58 Ce Cerium</td> <td>59 Pr Praseodymium</td> <td>60 Nd Neodymium</td> <td>61 Pm Promethium</td> <td>62 Sm Samarium</td> <td>63 Eu Europium</td> <td>64 Gd Gadolinium</td> <td>65 Tb Terbium</td> <td>66 Dy Dysprosium</td> <td>67 Ho Holmium</td> <td>68 Er Erbium</td> <td>69 Tm Thulium</td> <td>70 Yb Ytterbium</td> <td>71 Lu Lutetium</td> </tr> <tr> <td>Actinides:</td> <td>89 Ac Actinium</td> <td>90 Th Thorium</td> <td>91 Pa Protactinium</td> <td>92 U Uranium</td> <td colspan="12"></td> </tr> </table>																Lanthanides:	57 La Lanthanum	58 Ce Cerium	59 Pr Praseodymium	60 Nd Neodymium	61 Pm Promethium	62 Sm Samarium	63 Eu Europium	64 Gd Gadolinium	65 Tb Terbium	66 Dy Dysprosium	67 Ho Holmium	68 Er Erbium	69 Tm Thulium	70 Yb Ytterbium	71 Lu Lutetium	Actinides:	89 Ac Actinium	90 Th Thorium	91 Pa Protactinium	92 U Uranium												
Lanthanides:	57 La Lanthanum	58 Ce Cerium	59 Pr Praseodymium	60 Nd Neodymium	61 Pm Promethium	62 Sm Samarium	63 Eu Europium	64 Gd Gadolinium	65 Tb Terbium	66 Dy Dysprosium	67 Ho Holmium	68 Er Erbium	69 Tm Thulium	70 Yb Ytterbium	71 Lu Lutetium																																			
Actinides:	89 Ac Actinium	90 Th Thorium	91 Pa Protactinium	92 U Uranium																																														

Figura 9. Elementos contenidos en el carbón [28].

Por su parte, la estructura molecular del carbón ha sido objeto de intensos estudios usando variedad de técnicas. La imagen resultante, muestra que el carbón debe de entenderse como una estructura compleja de uniones de moléculas pesadas. Aunque no es concluyente, la opinión generalizada es que, el carbón consiste en una red de unidades de bajo peso molecular, anillos aromáticos principalmente, hechos de carbono, con una pequeña proporción de oxígeno, azufre y átomos de nitrógeno, conectados entre todos por medio de enlaces covalentes (alifáticos y átomos de oxígeno

y azufre) y enlaces no covalentes (van der Waals y enlaces de hidrógeno) [29]. El estado sólido del carbón puede atribuirse directamente al alto peso molecular de la estructura. En la Figura 10 se muestra una representación de la estructura molecular del carbón.

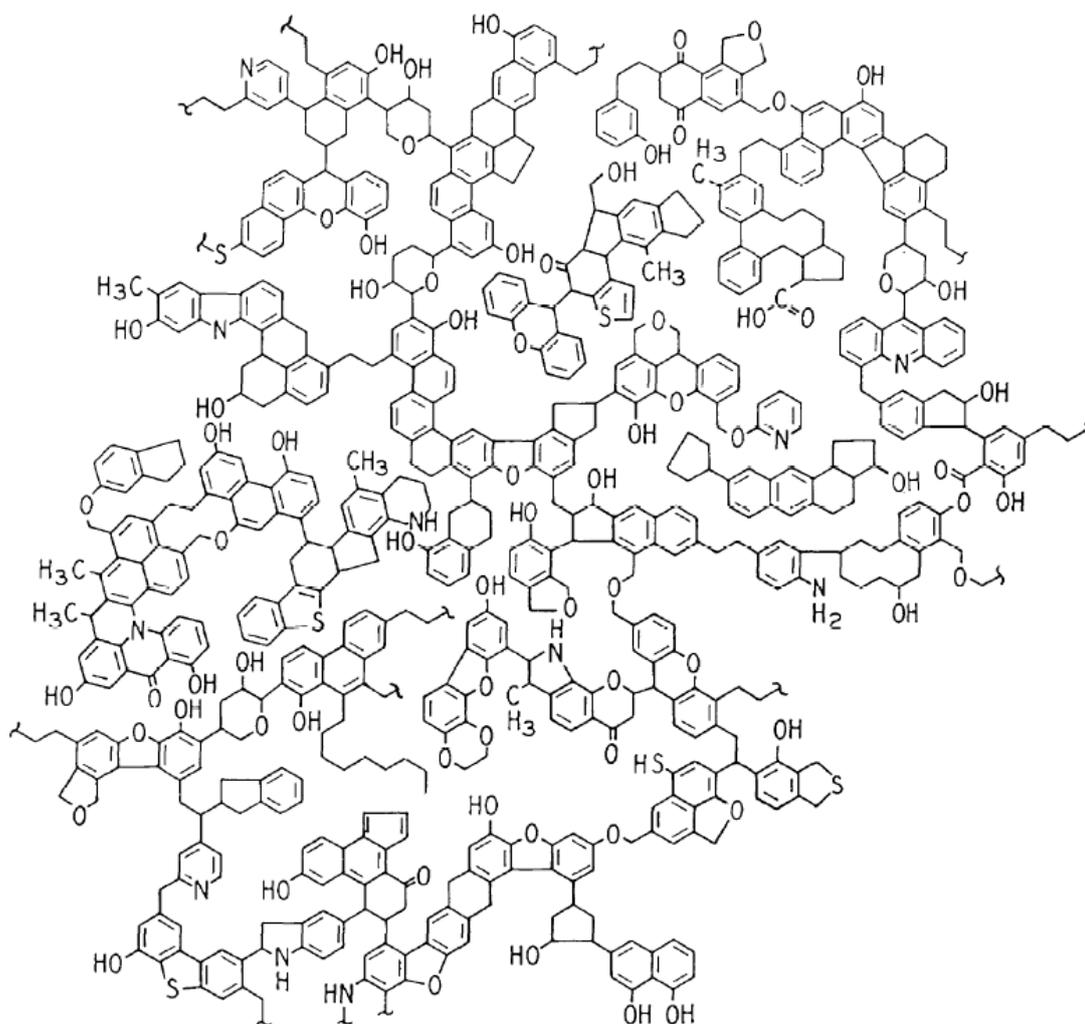


Figura 10. Modelo de la estructura de un carbón bituminoso [30].

2.1.2 Tipos de carbón

Se estima que la formación del carbón se inició hace 400 millones de años. Hoy en día, se conoce una amplia variedad de carbones que se corresponden con distintas etapas de carbonificación. Los ciclos de hundimiento y sedimentación generalmente dan como resultado que los carbones más jóvenes estén más cerca de la superficie y los carbones más antiguos sean más profundos. Dado que la temperatura de los estratos rocosos aumenta con la profundidad, los carbones más antiguos generalmente han sido sometidos a temperaturas más altas y, por lo tanto, a mayores cambios químicos. Las etapas de la carbonificación avanzan en profundidad a través de diferentes mantos de carbón en los que se distinguen los siguientes tipos: lignito, carbón subbituminoso, carbón bituminoso, antracita. Los

CAPÍTULO 1

carbones más jóvenes (lignitos) tienen mayores contenidos en oxígeno e hidrógeno y menores contenidos en carbono. A medida que avanza la carbonización, el hidrógeno y el oxígeno se eliminan, principalmente en forma de metano y agua. Así, los mantos más antiguos, en los que se encuentran las antracitas, contienen la mayor cantidad de carbono. Además de la denominación oficial indicada por las normativas de clasificación (lignito, subbituminoso, bituminoso y antracita), existe también una denominación más coloquial en jerga carbonera, en la que los lignitos también se conocen como carbones marrones (“brown coal”); y los carbones subbituminosos, los bituminosos y las antracitas se conocen colectivamente como carbones duros o carbones negros (“hard coal”) [24].

El análisis inmediato, elemental y el poder calorífico, se utilizan normalmente para caracterizar los combustibles sólidos. El análisis elemental proporciona información acerca del contenido en carbono, hidrógeno, nitrógeno, azufre y oxígeno (este último normalmente obtenido por diferencia) de un carbón. Por su parte, el análisis inmediato es una manera sencilla de determinar el comportamiento de un combustible sólido cuando se calienta. Este análisis, proporciona el porcentaje del material que se quema en estado gaseoso (materia volátil), en estado sólido (carbono fijo) y el porcentaje de material de desecho inorgánico (cenizas). Por último, el poder calorífico de un combustible es una medida directa de la energía química almacenada en el combustible.

La antracita contiene el mayor porcentaje de carbono y relativamente poca materia volátil y/o humedad [31] (ver Tabla 1). Cuando se quema produce poca ceniza y niveles relativamente bajos de contaminación (sin tener en cuenta el dióxido de carbono). Su densidad energética es generalmente más alta que la de otros carbones. La antracita es normalmente de combustión lenta y, a menudo, difícil de quemar en una caldera de una central eléctrica a menos que se mezcle con otro combustible. Se ha utilizado tradicionalmente para calefacción, en lugar de a nivel industrial. Sin embargo, se ha vuelto más común como combustible para plantas de energía en países con grandes reservas, como Rusia y Ucrania [31], que han utilizado la antracita en la generación de energía, para poder exportar otros combustibles como el gas natural.

Tabla 1. Tipos de carbones y sus características [31].

Carbón	Carbono (base seca) %	Humedad %	Volátiles (base seca) %	Poder calorífico (MJ/kg)
Antracita	86-92	7-10	3-14	32-33
Carbón bituminoso	76-86	8-18	14-46	23-33
Carbón subbituminoso	70-76	18-38	42-53	18-23
Lignito	65-70	35-55	53-63	17-18
Turba	<60	75	63-69	15

Si bien las reservas de antracita son importantes, las más abundantes son las de carbones bituminosos. Estos carbones contienen cantidades significativas de materia volátil (ver Tabla 1). Se queman fácilmente, especialmente cuando se muelen o pulverizan. Esto los convierte en combustibles ideales para utilizarse en centrales eléctricas. Algunos

carbones bituminosos contienen altos niveles de azufre, lo que puede ser una desventaja para su utilización en la generación de energía, ya que puede dar lugar a la aparición de ácidos.

La tercera categoría, la componen los carbones subbituminosos que suelen presentar un color negro o marrón oscuro. Estos carbones se queman bien, lo que los hace adecuados como combustibles para centrales eléctricas y el contenido de azufre es bajo.

El último grupo de carbones que se usa con frecuencia en las centrales eléctricas es el lignito. Estos presentan un color marrón en lugar de negro [31]. Los lignitos contienen una cantidad significativa de material volátil. La cantidad de agua que contiene el lignito cuando es extraído hace que sea necesario secarlo antes de quemarlo en la caldera de la planta. Un tipo de lignito, que generalmente se encuentra cerca de la superficie de la tierra, es la turba. Este tipo de carbón rara vez se quema en las centrales eléctricas.

El contenido de carbono del carbón seco, libre de materia mineral, puede usarse como un medio para clasificar el tipo de carbón y se hace referencia a él como el 'rango' del carbón. El porcentaje relativo de carbono aumenta con el rango del carbón, mientras que los porcentajes de oxígeno e hidrógeno disminuyen. La mayoría de los países productores de carbón tienen su propia clasificación de tipos de carbón, sin embargo, para el comercio internacional, la clasificación americana (ASTM) es la más utilizada (ver Tabla 2).

Tabla 2. Tabla ASTM D388 para clasificación de carbones [32].

Clasificación ASTM D388-97 de los carbones según su rango ^(A)

Clase y grupo	CF _{daf} , ASTM (%)		V _{daf} , ASTM (%)		PCS _{af} , ASTM ^(B) MJ/kg		Carácter aglomerante
	≥	<	>	≤	≥	<	
Antracita:							
Metaantracita	98		-	2	-	-	No aglomerante
Antracita:	92	98	2	8	-	-	
Semiantracita ^(C)	86	92	8	14	-	-	
Bituminoso:							
Carbón bituminoso bajo en volátiles	78	86	14	22	-	-	Comúnmente aglomerante ^(E)
Carbón bituminoso medio en volátiles	69	78	22	31	-	-	
Carbón bituminoso alto en volátiles A	-	69	31	-	32.6 ^(D)	-	
Carbón bituminoso alto en volátiles B	-	-	-	-	30.2 ^(D)	32.6	
Carbón bituminoso alto en volátiles C	-	-	-	-	26.7 24.4 ^(D)	30.2 26.7	
Subbituminoso:							
Subbituminoso A	-	-	-	-	24.4	26.7	No aglomerante
Subbituminoso B	-	-	-	-	22.1	24.4	
Subbituminoso C	-	-	-	-	19.3	22.1	
Lignito:							
Lignito A	-	-	-	-	14.7	19.3	No aglomerante
Lignito B	-	-	-	-	-	14.7	

- (A) Esta clasificación no incluye determinados tipos de carbón, como se discute en la misma norma. (B) Con la humedad natural e inherente del carbón, es decir, sin agua visible en la superficie del carbón. (C) Si presenta carácter aglomerante se clasificará como bituminoso de bajo contenido en volátiles. (D) Los carbones con el 69 % o más de carbono fijo en base seca y sin cenizas se clasificarán según su contenido en carbono fijo, independientemente de su potencia calorífica. (E) Se reconoce que pueden existir variedades no aglomerantes en estos grupos del tipo bituminoso, especialmente entre los bituminosos con alto contenido en volátiles del tipo C.

CAPÍTULO 1

La norma ASTM D 388-97 clasifica los carbones según su contenido en carbono fijo o volátiles en base seca y sin materia mineral. Las correlaciones empíricas Parr, se utilizan para establecer la clasificación:

$$C_{Fdaf,ASTM} = \frac{C_F - 0.15S}{1 - (M + 1.08Z + 0.55S)} \quad \text{ec.1}$$

$$V_{daf,ASTM} = 1 - C_{Fdaf,ASTM} \quad \text{ec.2}$$

$$PCS_{af,ASTM} = \frac{PCS - 5000S}{1 - (1.08Z + 0.55S)} \quad \text{ec.3}$$

Donde CF (carbono fijo), V (volátiles), S (azufre), M (humedad) y Z (cenizas) se encuentran expresados en tanto por uno (base "as received") y el poder calorífico superior (PCS) en Btu/lb.

2.2 Biomasa

La biomasa se puede considerar materia orgánica que procede de plantas y animales. En este sentido, la biomasa se ha utilizado desde hace miles de años y, aún a día de hoy, continúa siendo un importante combustible en muchos países en desarrollo en los que se utiliza para cocinar o para calefacción. Por otro lado, el uso de biomasa en el sector del transporte y para generación eléctrica se encuentra en aumento en muchos países desarrollados, con el fin de evitar las emisiones de CO₂ de los combustibles fósiles.

Existen varias definiciones para el concepto de biomasa. Según la Real Academia de la Lengua Española, se entiende por biomasa la "materia orgánica originada en un proceso biológico, espontáneo o provocado, utilizable como fuente de energía". No obstante, Sebastián et al. 2010 [33], añade a la definición un matiz más: "biomasa es la materia orgánica originada en un proceso biológico, espontáneo o provocado, utilizable como fuente de energía renovable, entendiendo como tal que, al menos, se consume a un ritmo inferior o igual al que se produce".

La biomasa puede clasificarse en base a distintitos criterios. La biomasa primaria, aquella que se utiliza tal y como se encuentra en la naturaleza, puede dividirse según su método de producción en: biomasa residual, que se produce espontáneamente o; en biomasa procedente de cultivos energéticos. La biomasa residual puede tratarse, a su vez, de biomasa residual húmeda en forma de vertidos biodegradables (como purines, aguas residuales o aceites usados) o de biomasa residual seca o lignocelulósica (denominada así porque está compuesta en su mayor parte por celulosa, hemicelulosa y lignina). A su vez, la biomasa residual seca, puede ser clasificada en: residuos forestales, procedentes de tratamientos silvícolas; residuos de industrias forestales como astillas, serrín o cortezas; residuos agrícolas que pueden ser leñosos (como podas frutales) o herbáceos (como paja de cereal); residuos de industrias agrícolas como orujillo de uva, residuos de la industria olivera o cáscaras de almendras. Frente a la biomasa primaria, se encuentran los cultivos energéticos, que son cultivos específicamente dedicados a la producción de energía. Algunos ejemplos son el cardo, el miscanto o la brassica como cultivos herbáceos, y el sauce, el chopo o el eucalipto como cultivos leñosos. En la Figura 11 se presenta un esquema de la clasificación de los tipos de biomasa.

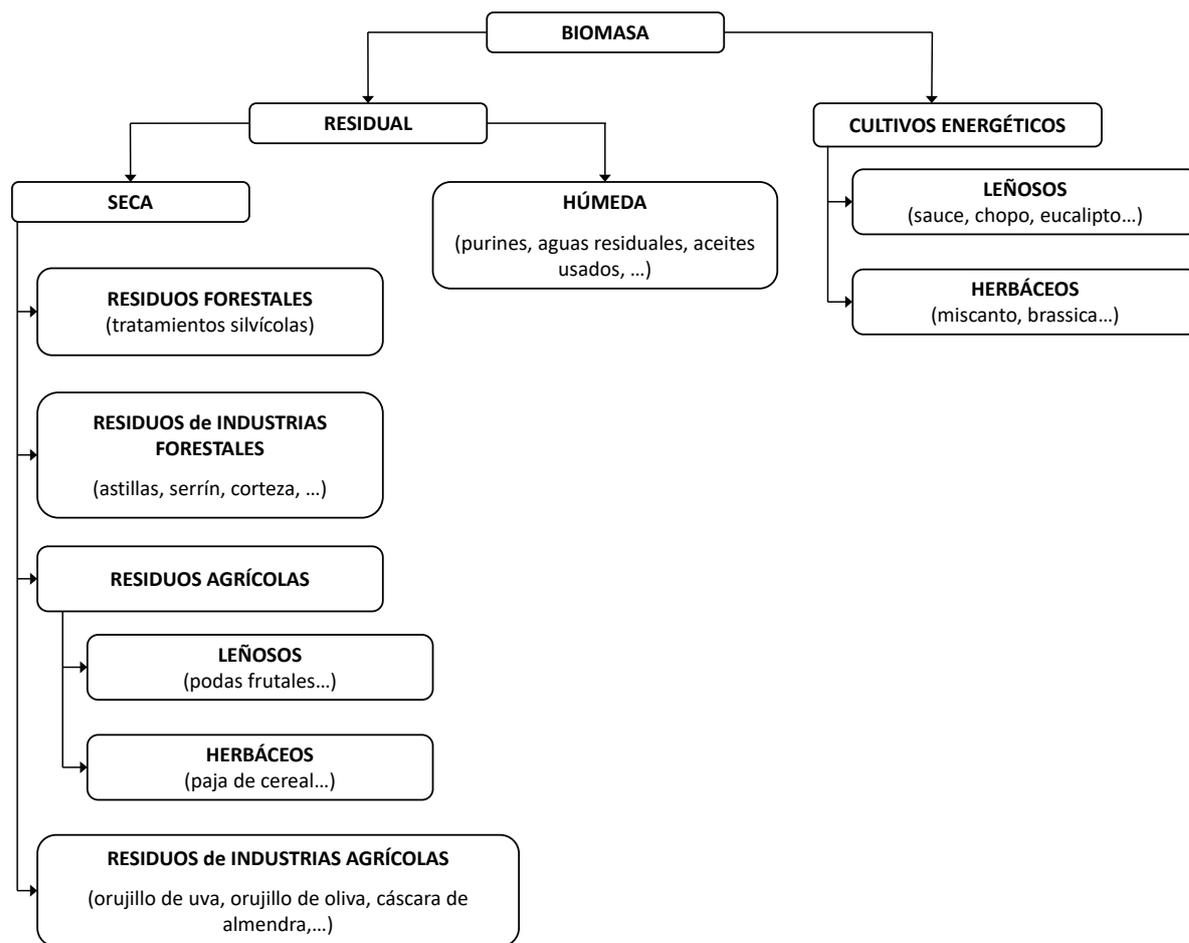


Figura 11. Tipos de biomasa.

Por lo general, la biomasa es un combustible con gran contenido en humedad y en volátiles (entre el 70-80 % b.s. [34]) y bajas relaciones C/O lo que, a su vez, da lugar a contenidos energéticos relativamente bajos (comparándolos con los de combustibles sólidos como el carbón). El contenido en cenizas por su parte, puede ser muy variable. Estos factores hacen que la combustión de biomasa difiera de la de combustibles sólidos como el carbón, lo cual se debe de tener en cuenta a la hora del diseño de los equipos. Por otro lado, el alto contenido en humedad no debe de perderse de vista ya que puede ocasionar problemas en el almacenaje. Además, el hecho de que la mayoría de las biomásas tengan unas densidades aparentes relativamente bajas, hace que también resulte importante prestar atención a este aspecto de cara al almacenamiento, transporte y manejo. Respecto al contenido en componentes elementales como nitrógeno o azufre, suelen ser menores que en la mayor parte de los carbones permitiendo obtener menores emisiones de NO_x y SO_2 . Sin embargo, el cloro es un componente que se puede encontrar en algunos tipos de biomásas en mayor porcentaje que en los carbones, lo que resulta relevante ya que esto puede generar problemas de corrosión. El cloro vaporiza casi por completo durante la combustión formando HCl , cloruros alcalinos y Cl_2 . El HCl , en concreto, puede formar dioxinas y furanos en la corriente de gases, pero, además, tiene un elevado potencial corrosivo. En la Tabla 3 se presentan algunos ejemplos de biomásas secas (residuales o cultivos energéticos) con sus principales características.

Tabla 3. Principales características de algunas biomásas secas. Fuente: [35].

Materia prima	Forma de comercialización más común	Calor específico (MJ/kg)	Cenizas (% base seca)	Humedad (%)
Madera de coníferas, sin corteza	astillas	18.5–19.8	0.3–0.6	30–55
Residuos de la tala de coníferas	astillas	18.5–20.5	1–10	35–55
Paja de trigo	pacas	16.6–20.1	-	-
Madera usada	troceada	18.6–18.9	0.5–2	15–30
Corteza de coníferas (residuos de descortezado)	pacas	17.5–20.5	1–5	50–65
Paja de cereales	triturada	14.8–20.5	1.3–13.5	8–25
Poda de olivos	astillas	16.0–18.5	4.5–5.5	10–50
Eucalipto	astillas	17.0–21.6	0.2–6.1	5–50
Paulowina	pacas	18–20	0.5–3.5	5–30
Sauce	troceado	19–21	1–3	35–50
Bamboo	astillas	16.9	7.7	5–30
Bagazo de caña de azúcar	astillas	15–19.4	4.5–25	48–53
Mazorcas de maíz	astillas	14	1–40	8–20
Cáscara de arroz	pacas, troceada	12–16	17–24	10
Paja de arroz	pacas	14.5–15.3	14–16	10–20

3. COMBUSTIÓN DE SÓLIDOS

3.1 Combustión de una partícula sólida

En general el proceso de combustión de sólidos tiene lugar en tres etapas: desvolatilización, combustión homogénea de los productos volátiles y oxidación heterogénea del char. A continuación, se van a describir estas etapas en mayor profundidad.

3.1.1 Desvolatilización

Durante la primera fase del proceso de combustión, entre los 150-200 °C, la partícula se calienta progresivamente por convección y radiación, liberando la humedad. Posteriormente, al aumentar más la temperatura se comienza a liberar la materia volátil. A este proceso se le conoce como desvolatilización.

La desvolatilización tiene lugar cuando la partícula se calienta, ya sea en una atmósfera inerte u oxidante. Durante el proceso, la partícula soporta una transformación interna en la que los alquitranes y una mezcla de gases reactivos y no reactivos son liberados de la partícula, dejando un núcleo residual bajo en materia volátil y rico en carbono. Esta fase, suele tener lugar en unos pocos milisegundos (10 – 200ms), aunque el tiempo concreto depende del tipo de combustible, del tamaño de la partícula y de las condiciones de temperatura. La liberación de los volátiles puede la reducción del más del 50 % del peso total de la partícula, llegando a suponer en algunos casos valores de entre el 70 y el 80 % [25].

A su vez, el proceso de la desvolatilización se divide en diferentes etapas marcadas por distintos rangos de temperatura [36]. A medida que la temperatura aumenta entre 200 – 400 °C, algunos enlaces de hidrógeno comienzan a romperse. Al mismo tiempo en el rango entre 300 – 400 °C, se forman nuevos puentes como consecuencia de la unión de algunos grupos de anillos aromáticos. Este fenómeno se conoce como recombinación [36]. Una vez que esta etapa inicial a bajas temperaturas se ha completado, una primera desvolatilización comienza a temperaturas de en torno a los 600°C y se caracteriza por la rotura de los puentes de los enlaces covalentes más débiles en la molécula, produciendo fragmentos moleculares aislados, llamados “metaplast”. Estos fragmentos que cuentan con tres radicales en su estructura, capturan átomos de hidrógeno con el objetivo de ganar estabilidad. Si la molécula es lo suficientemente ligera como para vaporizarse fuera de la partícula, es liberada en forma de alquitrán. Por el contrario, si es demasiado pesada para vaporizar, permanece en la partícula y participa en otros procesos de recombinación. Además del alquitrán, a temperaturas más elevadas se da la liberación de otras materias volátiles debido a la descomposición de grupos funcionales, en forma de dióxido de carbono (CO₂), metano (CH₄), etano (C₂H₆), propano (C₃H₈) y vapor de agua (H₂O). El grado de conversión de la materia en forma de alquitrán o de gases depende del tipo de combustible. Por ejemplo, los carbones de bajo rango (lignitos y subbituminosos) liberan una mayor cantidad de gas que de alquitrán, principalmente en forma de dióxido de carbono y monóxido de carbono. Mientras que los carbones de alto rango (bituminosos) liberan una mayor cantidad de alquitrán que de gases ligeros, principalmente en forma de metano. La primera desvolatilización finaliza una vez que los átomos de hidrógeno disponibles se han agotado [29]. Finalmente, se

CAPÍTULO 1

produce una desvolatilización secundaria en la que el “metaplast” que no se ha vaporizado puede participar en procesos de recombinación, repolimerizarse en el char o dar lugar a reacciones secundarias que producen compuestos menos abundantes como CH₄ de grupos metilo, HCN de compuestos de nitrógeno del anillo, CO de enlaces de éter y H₂ de condensación de anillo [29].

La desvolatilización, tiene una gran influencia en la ignición de la partícula y en el proceso global de combustión. Tras el proceso de la desvolatilización, la masa residual es rica en carbono, normalmente en torno a un 98 % [24]; prácticamente no contiene oxígeno ni hidrógeno; pero todavía contiene algo de nitrógeno, azufre y la mayoría de materia mineral. Esta masa residual es conocida como “char” [25]. La partícula del char es a menudo esférica (especialmente para partículas pequeñas), tiene muchas grietas y huecos generados por los gases al liberarse y tiene una alta porosidad. La naturaleza del char depende del tipo de combustible, del tamaño de partícula y de las condiciones de pirólisis. La desvolatilización, determina la fracción másica del char, su reactividad y su estructura porosa final y esto a su vez afecta al grado de combustión que se obtendrá. Es decir, la desvolatilización determina indirectamente el tiempo de residencia adecuado de la partícula para minimizar las pérdidas del inquemado [37]. Por ello, tener en cuenta el contenido de volátiles es importante a la hora de establecer el diseño de la caldera y del quemador de una instalación de combustión.

3.1.2 Combustión de volátiles

La combustión homogénea de los productos volátiles es la etapa en la que las especies liberadas durante la desvolatilización, incluidos los alquitranes, hidrocarburos, CO₂, CO, H₂, H₂O y HCN reaccionan con el oxígeno en las proximidades de la partícula de char, aumentando la temperatura de la misma y agotando parte del oxidante. Este proceso reactivo tiene una gran relevancia en la formación de los óxidos de nitrógeno y la formación de hollín, en la estabilidad de llama y en la ignición del char.

El proceso transcurre de la siguiente manera. Primeramente, tiene lugar la mezcla entre los volátiles y el oxidante. Posteriormente, los alquitranes se seccionan en fragmentos más pequeños de hidrocarburos con producción local de hollín, H₂ y CO. Luego, los gases de hidrocarburos se oxidan a CO, H₂ y H₂O. Después, el H₂ y el CO se queman por completo para producir CO₂ y H₂O, y se forman NO_x y SO_x. Por último, se produce la transferencia de calor desde los fluidos reactantes hacia la superficie del char.

3.1.3 Combustión del char

Después del proceso de desvolatilización, el oxígeno reacciona con el char residual en las proximidades de la partícula a elevadas temperaturas. Las reacciones gas-sólido tienen lugar cuando el oxígeno se difunde hacia el interior de la partícula y reacciona en su superficie. Las reacciones más relevantes de este proceso son las siguientes:





Las reacciones con dióxido de carbono (R.1) y agua (R.2) son solo relevantes en los procesos de gasificación, y son mucho más lentas que las reacciones con oxígeno (R.4 y R.5), las cuales se ven favorecidas termodinámicamente a las temperaturas de combustión. La reacción con hidrógeno (R.3) también es muy lenta para ser importante en la mayoría de las aplicaciones. Walker et al. [38], estimó que las velocidades relativas de las reacciones a 800 °C y 1 bar de presión eran de $3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ para el H_2 , 1 s^{-1} para el CO_2 , 3 s^{-1} para el H_2O y del orden de 10^5 s^{-1} para las reacciones con O_2 [39]. A temperaturas más elevadas, la diferencia en las velocidades es menor, sin embargo, las velocidades de las reacciones del carbono con el H_2 , el CO_2 , y el H_2O continúan siendo mucho menores que las de la reacción con el O_2 .

El proceso de combustión del char es mucho más lento que la desvolatilización, requiriendo escalas temporales del orden de segundos para ser completado [36], [40]. No obstante, la velocidad de reacción depende de la composición del material y de las características estructurales del char, así como de condiciones de combustión como la presión, la temperatura, las concentraciones del oxidante y su historial térmico. Algunos estudios ponen de manifiesto que los carbones de bajo rango son más reactivos que los de mayor rango. Por otro lado, mayores áreas internas, dan lugar a reactividades más elevadas [41].

La etapa de velocidad limitante en una reacción heterogénea, puede ser química o estar relacionada con la difusión gaseosa. Varios investigadores han resaltado la importancia de la temperatura como factor determinante sobre las etapas controlantes de la velocidad de las reacciones C- O_2 de combustión del char. Idealmente, la variación de la velocidad de reacción con la temperatura para las reacciones gas-carbono se puede dividir en tres zonas principales (Figura 12) [36], [38], [42]:

- Zona I (< 600 °C): sucede en un rango bajo de temperaturas o para tamaños de partículas muy grandes. El oxígeno se transporta por difusión hacia la superficie de la partícula y en el interior de esta a una velocidad mayor de la que se consume. La concentración de oxígeno en el interior de los poros de la partícula es la misma que en el gas (C_g). El diámetro de la partícula permanece constante, pero decrece en densidad. La combustión es controlada por la velocidad de reacción: control químico. Como se puede ver en la Figura 12, la energía de activación medida o aparente, E_a , es igual a la energía de activación de la reacción gas-sólido. Además, η , que se define como la relación entre la velocidad de reacción experimental y la velocidad de reacción que se encontraría si la concentración de gas fuera igual a C_g en todo el interior de la muestra, es igual a 1 [38].
- Zona II (600 – 1400 °C): el oxígeno se traslada por difusión hacia la superficie de la partícula, donde parte penetra en los poros. Al aumentar la temperatura, la velocidad de reacción también se incrementa, de manera que la concentración de oxígeno disminuye en el interior de los poros ya que se consume antes de alcanzar el

CAPÍTULO 1

final del poro. La partícula decrece tanto en diámetro como en densidad. La combustión es controlada tanto por la difusión como por la reacción química: control químico y difusivo. Se establece que la energía de activación aparente en esta zona es la mitad de la energía de activación de la reacción gas-sólido. Además, η , es menor a $\frac{1}{2}$ [38].

- Zona III (>1400 °C): se caracteriza por las limitaciones en la transferencia de masa (difusión). A temperaturas elevadas, el oxígeno se traslada por difusión hacia la superficie de la partícula e inmediatamente reacciona con el carbono debido a la gran reactividad del char. La concentración de oxígeno en la superficie de la partícula es cercana a cero y la partícula decrece en diámetro. La combustión es controlada por la difusión del oxígeno: control difusivo. Dado que los procesos de transporte de masa tienen bajas energías de activación, las energías de activación aparentes para las reacciones gas-carbono en la zona III también son bajas, tendiendo a 0 y η es $\ll 1$ [38].

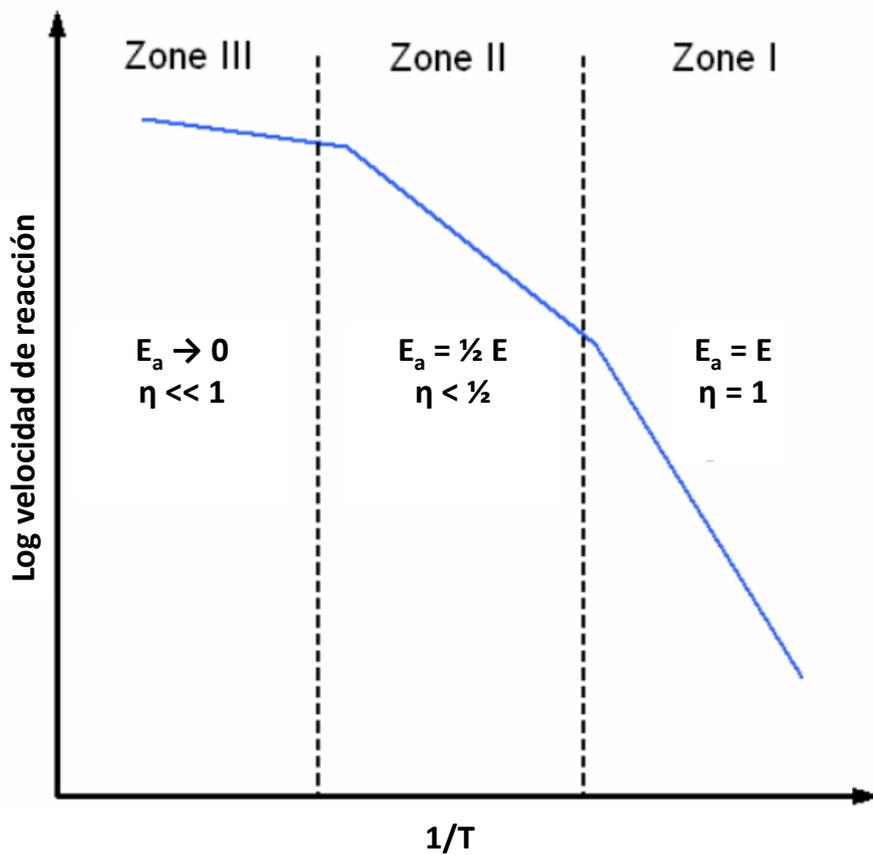


Figura 12. Tres zonas teóricas de los regímenes de combustión.

3.2 Plantas de combustibles sólidos para generación eléctrica

El método tradicional para generar electricidad a partir de un combustible sólido, consiste en quemar dicho combustible en una caldera y usar el calor generado para convertir agua en vapor que luego se utiliza para impulsar una turbina. Las centrales térmicas convencionales están divididas en los siguientes sistemas principales: (1) la zona de recepción y acondicionamiento del combustible, donde se almacena y prepara para la combustión; (2) una caldera o generador de vapor; (3) unos circuitos de combustible, aire y gases; (4) un ciclo de potencia con una turbina de vapor, donde se transforma el vapor de la caldera en energía mecánica; (5) un generador que convierte la energía mecánica en eléctrica; (6) y un ciclo de refrigeración.

La caldera de una central suele ser un equipo acuotubular (el agua que se transforma en vapor circula por el interior de los tubos) donde se lleva a cabo la combustión. Los gases de combustión generados, circulan a lo largo del hogar pasando por diversos intercambiadores (paredes radiantes e intercambiadores convectivos), en los que se cede calor al agua, que comienza el cambio de fase. En las calderas más recientes, la caldera se construye a partir de una pared en la que los tubos verticales están unidos por aletas en láminas para crear el recinto del hogar. Detrás de esta pared hay una capa de aislamiento, que luego se cubre con un revestimiento de acero. Las cenizas pueden ser arrastradas fuera con los gases de escape o pueden ser recogidas debajo de la caldera donde son extraídas y tratadas para ser desechadas. Según el sistema de combustión, las calderas pueden ser: calderas de parrilla, calderas de combustible pulverizado o calderas de lecho fluido. Las más comunes en centrales térmicas son las calderas de combustible pulverizado. Alrededor de un 90 % de las centrales térmicas de carbón actuales cuentan con este tipo de diseño [31].

Las calderas de combustible pulverizado, que son mayoritariamente empleadas en generación termoeléctrica, pueden llegar a generar hasta 4 000 000 kg/h de vapor y hasta 1300 MW_e [31]. En ellas se suelen alcanzar temperaturas de llama de entre 1 300 – 1 800 °C dependiendo del combustible utilizado. El tiempo de residencia en las calderas suele encontrarse entre los 2 y los 5 segundos [31], asegurándose de que durante este tiempo alrededor del 99.9 % del combustible debe de haberse convertido. Para ello, el combustible sólido se alimenta con tamaños de partícula muy pequeños, entre 50 - 300 μm [43]. La llama que se obtiene es similar a la de los combustibles gaseosos, pero aún más intensa debido a la radiación de las partículas sólidas. En la Figura 13 se puede ver un esquema sencillo de una planta de generación eléctrica con caldera de combustible pulverizado.

El transporte del combustible hasta la caldera se realiza mediante transporte neumático, impulsado por aire (aire primario). El resto del aire se aporta directamente (aire secundario). Según la configuración de la posición de los quemadores, las calderas pueden ser de: quemadores frontales o enfrentados (para combustibles de rango medio con alto contenido en volátiles); de quemadores tangenciales; de quemadores en U o de arco (para combustibles con muy poca cantidad de volátiles).

A la salida del hogar, los gases han perdido una gran parte de su energía, pero todavía tienen temperatura suficiente, de manera que se aprovecha cediendo calor a la corriente de aire de combustión en unos intercambiadores. De este modo se obtiene un incremento del rendimiento. En las centrales térmicas normalmente se encuentran cuatro

CAPÍTULO 1

de estos intercambiadores, dos para el aire primario y dos para el aire secundario. Posteriormente, los gases de combustión pasan por la etapa de limpieza, en la que se eliminan las partículas sólidas mediante separadores de cenizas o precipitadores electrostáticos. Además de las partículas sólidas, también se suele llevar a cabo la limpieza de contaminantes gaseosos como el SO_2 y los NO_x . El CO_2 sin embargo no es eliminado de las plantas de potencia comerciales. Finalmente, los gases son impulsados hacia la chimenea mediante un ventilador de tiro inducido.

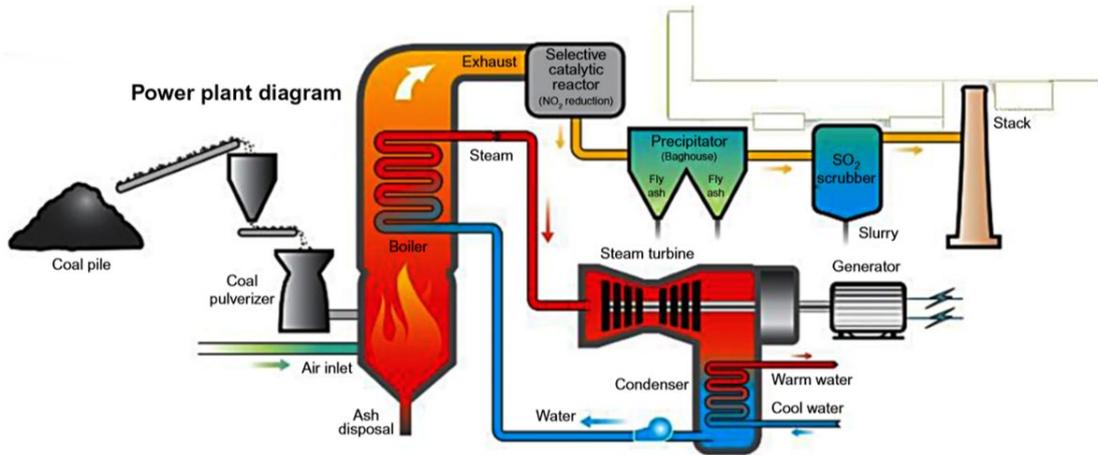


Figura 13. Esquema simple de una planta de generación de carbón pulverizado [31].

La caldera o generador de vapor entrega el vapor en unas condiciones determinadas de presión y temperatura y, en el ciclo de potencia, se genera la energía eléctrica primero mediante la transformación de la energía del vapor en energía mecánica en las turbinas, y después en el alternador en energía eléctrica. Como ciclo de vapor, en la mayoría de las instalaciones se utiliza un ciclo Rankine regenerativo (el agua se precalienta antes de entrar en la caldera utilizando el propio vapor que se extrae de las distintas etapas de la turbina, lo que supone un aumento del rendimiento) con sobrecalentamiento (el vapor entra a la turbina a temperaturas por encima de la del vapor saturado) y una etapa de recalentamiento (el vapor que sale de la turbina se expande en dos etapas, entre las cuales se recalienta en la caldera).

El rendimiento neto (teniendo en cuenta la energía de los equipos auxiliares) de la central de potencia es una combinación del rendimiento de la caldera, del ciclo de potencia (en torno al 40 %) y del alternador. Las mejores plantas modernas son capaces de lograr una eficiencia global de conversión de energía de hasta el 47 % [31]. Sin embargo, muchas plantas más viejas presentan eficiencias menores (30-35 %).

La tecnología de las centrales térmicas convencionales continúa evolucionando en busca de un uso más eficiente y limpio del combustible, y lo hace marcado por dos tecnologías principalmente: el desarrollo de plantas supercríticas y el desarrollo de sistemas de captura de CO_2 . Por su parte, las tecnologías de captura de CO_2 se comentarán de manera más detallada en el siguiente apartado. En lo que se refiere al término supercrítico, este hace referencia a las centrales en las que el cambio de fase del agua se realiza fuera del domo de saturación (250 bar y 615 °C), no existiendo una mezcla de vapor-agua líquida. Este tipo de plantas tiene unos mayores rendimientos que las plantas subcríticas, principalmente por las elevadas temperaturas que se alcanzan en la caldera. Las plantas subcríticas (en las que el cambio de fase del agua se lleva a cabo alrededor de 170 – 220 bar y 540 °C) construidas durante los últimos 50 años y a lo largo

del siglo XX suelen tener unos rendimientos de entre el 35 y el 38 % [44]. Sin embargo, muchas plantas modernas de carbón pulverizado ahora operan con la tecnología supercrítica. La operación en condiciones supercríticas garantiza la evaporación completa y simplifica la configuración general del sistema de vapor, convirtiendo el calderín de vapor (depósito donde se encuentra la mezcla bifásica en la mayoría de las plantas subcríticas) en un elemento innecesario. No obstante, las unidades supercríticas requieren de materiales especiales para soportar las altas temperaturas y presiones a las que están expuestas. Con estas plantas se pueden alcanzar rendimientos de hasta el 42 % [44]. En la Figura 14 se muestran como la mejora de la eficiencia de las centrales térmicas va ligada a una reducción en sus emisiones de CO₂.

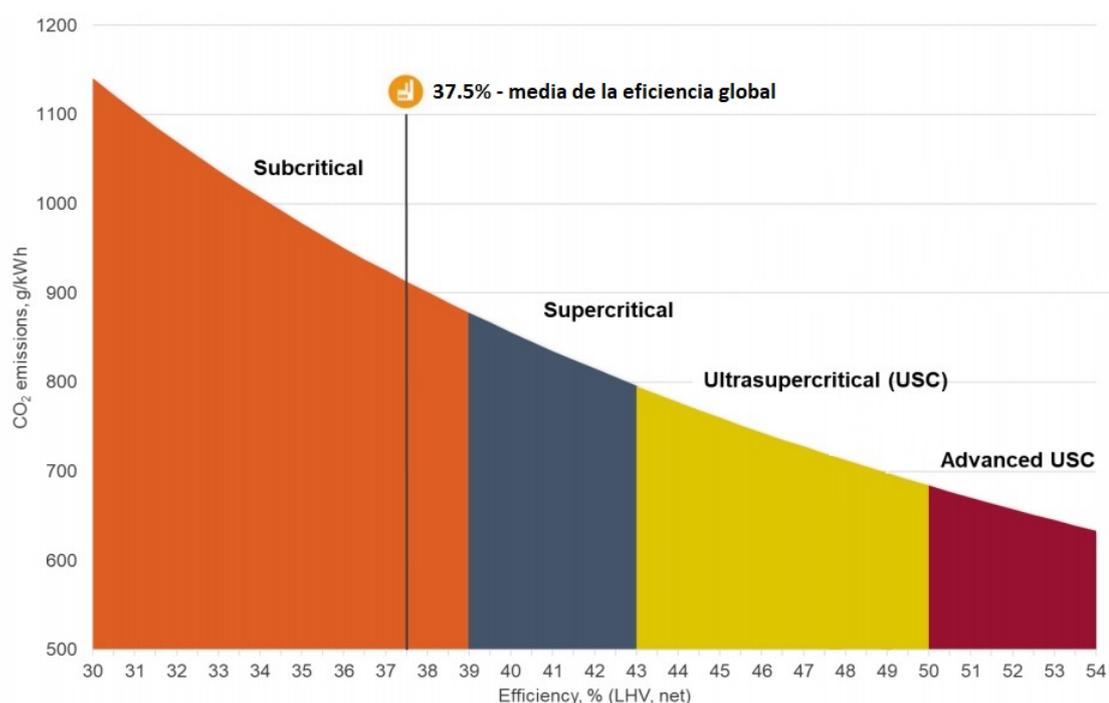


Figura 14. Reducción de emisiones de CO₂ de las centrales térmicas en función de su eficiencia energética [45].

Además de los ciclos supercríticos, existen los ciclos ultrasupercríticos que trabajan con presiones por encima de 300 bar y temperaturas superiores a 620 °C. Con los ciclos ultrasupercríticos se pueden alcanzar eficiencias de entre el 42 y el 46 % [44]. Las altas temperaturas y presiones en las calderas supercríticas requieren de materiales especiales (aleaciones a base de níquel) que resultan bastante más caros que los aceros utilizados convencionalmente. Con un mayor desarrollo de materiales, se espera que las futuras plantas (centrales ultrasupercríticas avanzadas) puedan operar a temperaturas de vapor de entre 700 y 760 °C. Esto debería permitir una eficiencia de conversión de la energía a electricidad de hasta un 55 % [31], [44].

3.3 Procesos específicos en centrales de combustión con biomasa

Durante los últimos años, algunas de las centrales de generación eléctrica en las que se venía usando carbón como combustible, han sido modificadas y adaptadas para la sustitución parcial o completa del carbón por biomasa. Algunas de estas adaptaciones pueden consistir en la construcción de nuevas instalaciones para manipulación

CAPÍTULO 1

(pretratamientos) y almacenamiento de combustible, nuevas instalaciones o modificaciones de filtros para eliminación de partículas o nuevas instalaciones o modificaciones para el manejo de cenizas [35].

En concreto, los pretratamientos de biomasa que tienen lugar previamente a su combustión son, en muchas ocasiones, indispensables. Algunos de los tratamientos más importantes a los que se puede someter la biomasa son: la reducción de tamaño de partícula preliminar (astillado, molienda...); procesos de limpieza; secado total o parcial hasta la humedad óptima; procesos de densificación que permiten aumentar la densidad de la biomasa para incrementar su contenido energético (empacado, briquetado, peletizado, torrefacción). Normalmente, estos pretratamientos se combinan, como ocurre por ejemplo en la peletización de material torrefactado.

Los materiales de biomasa exhiben una amplia gama de contenido de humedad, que van desde menos del 10 hasta el 70 por ciento en algunos residuos forestales. Los combustibles muy húmedos pueden ser difíciles de quemar adecuadamente y, por lo tanto, es necesario secarlos. Sin embargo, este proceso resulta muy costoso, ya que se necesita energía adicional para el proceso de secado (que generalmente se hace con vapor auxiliar o gas de combustión), por lo que se suelen buscar compromisos entre el coste energético y la humedad objetivo. Los procesos de secado se dividen en secado natural y secado térmico. El primero es aplicable solamente en ciertos climas y consiste en almacenar la biomasa en pilas hasta conseguir la humedad requerida. Un tipo de secado que se podría considerar intermedio es el secado pasivo. Éste consiste en aislar el material del suelo y cubrirlo con lonas formando invernaderos. De esta forma se consigue acelerar el secado mediante el sol, o, por la acción de ventiladores que mueven el aire en el interior. Por último, el secado forzado o secado térmico consiste en aplicar una fuente de calor externa para conseguir reducir la humedad del material. Los equipos que se usan en este tipo de procesos se dividen principalmente en rotativos, lechos móviles y lechos fluidizados, así como secadores por vapor y de anillo cuando se trata material pulverizado.

Otra de las características de la biomasa es su baja densidad, lo que dificulta muchas veces el transporte y almacenamiento de la misma. Para ello, existen procesos como el astillado mediante el cual se trocea la biomasa obteniendo astillas de tamaño variable. La molienda constituye una segunda etapa de reducción de tamaño que también se aplica cuando se quiere densificar el material. Además de estas técnicas de troceado mencionadas, existen técnicas que permiten aumentar la densidad para incrementar a su vez su densidad energética. Estos procesos, son por ejemplo el empaquetado o empacado, el briquetado y peletizado y la torrefacción. El empaquetado o empacado es un proceso de densificación que es habitual en cultivos herbáceos como la paja o los cereales. Estos suelen empaquetarse en pacas o balas para incrementar su densidad energética y además facilitar su manejo. Por su parte, la formación de pellets y briquetas consiste en una compactación de la biomasa ya molida formando partículas de mayor tamaño y aumentando de esta forma la densidad del material. Por último, la torrefacción es un proceso térmico en el que se calienta la biomasa (entre 250-300 °C en ausencia de oxígeno) para modificar sus características iniciales y reducir así los problemas derivados tanto del transporte como del almacenamiento y de la molienda. La principal ventaja de este proceso radica en su aumento de densidad energética y en la facilidad de tratamiento del producto resultante. No obstante, es imprescindible tener en cuenta que, una mayor reducción granulométrica trae consigo un mayor coste energético, por lo que se suele buscar un punto óptimo entre el incremento de eficiencia en la conversión energética y el coste adicional que conlleva cualquiera de estos pretratamientos.

4. CAPTURA DE CO₂. OXICOMBUSTIÓN

4.1 Métodos de captura de CO₂

Existen tres grupos de tecnologías de captura de CO₂, atendiendo al orden dentro del proceso de combustión en el que se efectúa dicha captura (ver Figura 15). Estas son: la precombustión, en la que el CO₂ es capturado antes del proceso de combustión; la postcombustión en la que el CO₂ es capturado después del proceso de combustión; y la oxicombustión, en la cual el combustible es oxidado utilizando oxígeno en lugar de aire, de esta manera se facilita la posterior captura del CO₂. A continuación, se hace una breve descripción de los tres tipos.

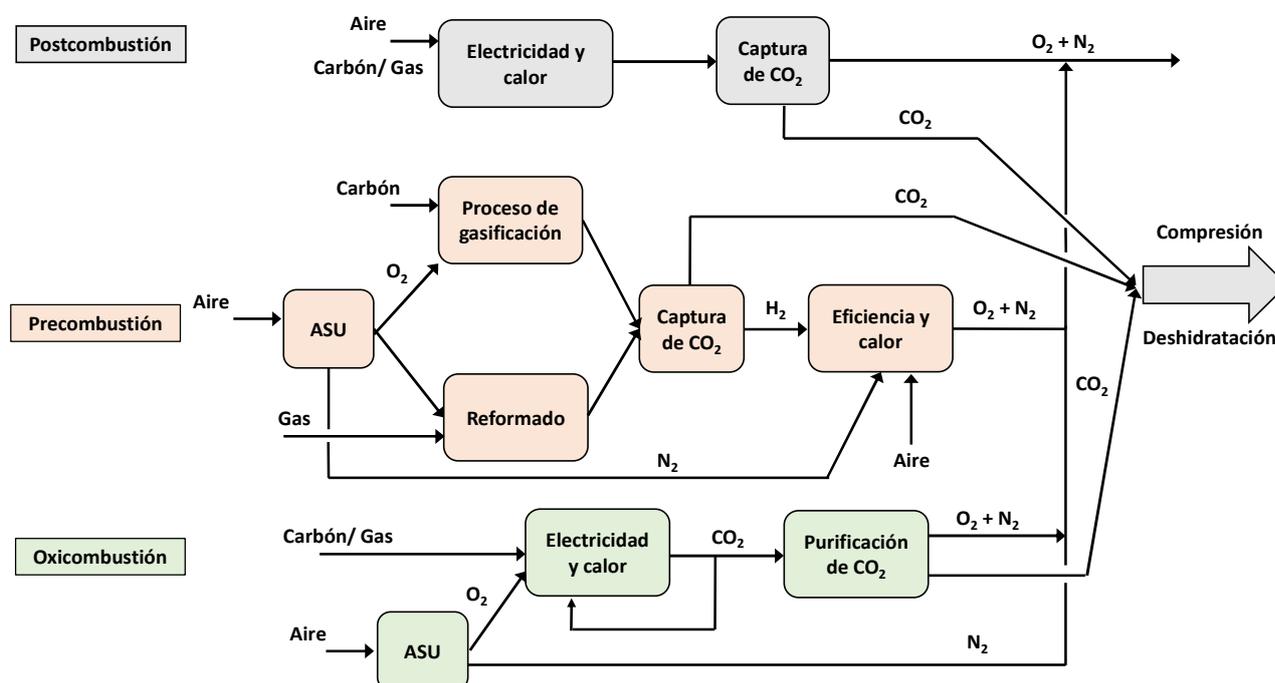


Figura 15. Tecnologías de captura de CO₂ [46].

En la precombustión el O₂ es separado del aire y utilizado para gasificar el combustible fósil. Todos los combustibles fósiles pueden ser gasificados con una cantidad subestequiométrica de oxígeno para producir un gas de síntesis alto en CO y H₂. Posteriormente, se agrega vapor al gas de síntesis y se pasa a través de un lecho lleno de catalizadores sobre los cuales tiene lugar la reacción "water-gas shift" que convierte el CO en CO₂. De esta manera el CO₂ puede ser capturado gracias a la elevada concentración que se obtiene en el último proceso y el H₂ se utiliza para la generación de potencia. Hay distintos mecanismos para llevar a cabo la separación del CO₂ del gas de mezcla [46]: absorción, adsorción, separación criogénica y separación por membranas. La energía requerida en la precombustión para la separación y la compresión del CO₂ puede ser de en torno a la mitad de la requerida en el proceso de postcombustión [47]. No obstante, en precombustión se requiere de una planta química además de la generadora de potencia (turbina), y los complicados procesos químicos normalmente causan paradas adicionales en la planta, lo que puede dar como resultado la obtención de una menor potencia. Otras desventajas son los requerimientos de limpieza de la corriente de gas y el posiblemente elevado coste de lavado para el control de emisiones de NO_x.

CAPÍTULO 1

En el proceso de postcombustión el combustible es quemado con aire como comburente y el dióxido de carbono es separado de los gases de escape después del proceso de la combustión. La principal ventaja de esta tecnología es que no requiere de la modificación del sistema de combustión. Sin embargo, la concentración de CO₂ de los gases de escape en las plantas de potencia es normalmente menor (12 – 16 % [47], [48]) que las concentraciones de CO₂ obtenidas en precombustión. Este porcentaje, no obstante, depende del tipo de planta y del ratio combustible-aire que se utilice [49]. Los procesos de separación en postcombustión más utilizados incluyen [46]: absorción, adsorción, procesos criogénicos y membranas. El proceso de absorción (tecnología madura y previamente utilizada en otros campos) parece resultar el más apropiado para esta tecnología, mientras que los procesos de adsorción, criogénicos y de membranas, resultan serlo menos, debido principalmente a la menor presión parcial del CO₂ en los gases de escape y a la alta presencia de polvos, impurezas (SO_x y NO_x) y gases no condensables (como el O₂). La generación eléctrica con postcombustión tiene una eficiencia térmica de conversión en electricidad mayor que la precombustión asociada a un ciclo combinado con gasificador integrado (IGCC). No obstante, la postcombustión representa un reto por distintas razones [47]: la relativamente elevada temperatura de los gases de escape supone un desafío para el diseño; se deben de utilizar solventes químicos potentes para las bajas concentraciones de CO₂; la regeneración de los solventes para liberar el CO₂ requiere grandes cantidades de energía; y además las bajas concentraciones de CO₂ en los gases de escape hace necesario trabajar con grandes volúmenes de gases, lo que resulta en tamaños de equipos muy grandes y en consecuencia elevados costes de capital.

La última alternativa es la oxicomcombustión, en la que se utiliza oxígeno puro en lugar de aire para llevar a cabo la combustión. Los gases de escape de este proceso consisten principalmente en CO₂ y H₂O. La alta concentración de CO₂ en los gases de escape facilita su captura después de la condensación del agua. Debido a la ausencia de nitrógeno en la atmósfera de combustión la generación de óxidos de nitrógeno se reduce. Esta ausencia de nitrógeno también conduce a una reducción del volumen de la caldera y da lugar a diferentes características de combustión frente a las de la combustión convencional. Aunque la obtención del oxígeno para llevar a cabo la oxicomcombustión es un tema crucial (debido a su alto consumo energético), la oxicomcombustión se presenta como una de las tecnologías de captura de CO₂ más prometedoras, por ser una tecnología relativamente sencilla y fácil de implementar en las centrales ya existentes, así como por la reducción de las emisiones de NO_x que se obtiene en los gases de escape [50]–[52]. En el siguiente apartado se describe esta tecnología en mayor profundidad.

4.2 Oxicomcombustión

La oxicomcombustión consiste en llevar a cabo la combustión en ausencia de nitrógeno, solamente con O₂ como comburente. Sin embargo, esto da lugar a temperaturas demasiado elevadas en la caldera. Normalmente para evitar esto, se propone la combinación del O₂ con parte de los gases de escape recirculados, que actúa como gas moderador de la temperatura (ver Figura 16). Gracias a la ausencia de N₂ en la combustión, los gases de escape obtenidos están formados en su mayor parte por CO₂ y H₂O, lo que, tras la condensación del agua, hace que sea mucho más fácil llevar a cabo la captura del CO₂. La recirculación de los gases de escape puede ser seca (CO₂) o húmeda (CO₂+H₂O). En el esquema de oxicomcombustión con reciclo húmedo, los gases de escape recirculados son extraídos antes de ser enfriados

por debajo del punto de rocío del agua. Este esquema es más simple que el de oxidación con reciclo seco y conlleva menos consumo de potencia porque los gases de escape no necesitan pasar por el condensador o los depuradores de humedad. Por lo que, la aproximación con recirculación húmeda ofrece unas eficiencias energéticas ligeramente superiores a las de la oxidación con reciclo seco [53].

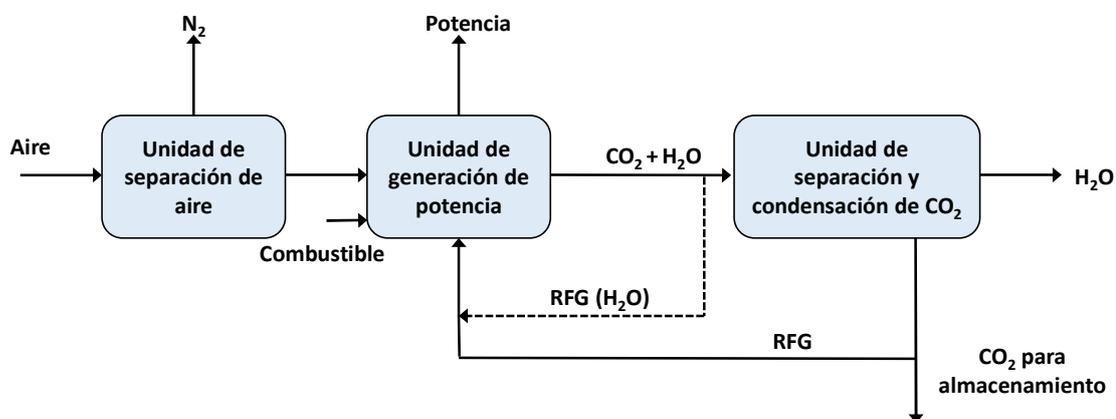


Figura 16. Principio de la oxidación.

Al aplicar la oxidación en las plantas de generación térmica, generalmente se hace uso de los siguientes equipos [54]: (1) una unidad de separación de aire o ASU por sus siglas en inglés (Air Separation Unit); (2) una caldera o una turbina de gas; (3) una unidad de procesamiento de los gases de escape, donde se limpian y controla su calidad; (4) y una unidad de procesamiento y purificación final del CO₂ o CPU (Compression and Purification Unit) previa al transporte y almacenamiento.

La pureza del oxígeno requerido para la oxidación se encuentra entre el 85-98 %, un valor que a pesar de encontrarse por debajo del requerido en las aplicaciones industriales (99.5 – 99.6 %) es bastante elevado. Hay dos aproximaciones fundamentales para la separación de aire [55]: la destilación criogénica o la no criogénica. La criogénica se ha destinado normalmente a aplicaciones que requieren de grandes cantidades de oxígeno a bajas temperaturas. Por su parte las no criogénicas implican la separación del aire a temperaturas ambiente usando o bien un tamiz adsorbente, mediante adsorción por oscilación de presión (PSA) o un proceso de separación por membranas usando las membranas poliméricas. Otra técnica que ha surgido recientemente está basada en membranas de materiales cerámicos especializados que separan el oxígeno del aire a elevadas temperaturas (800-900°C), en contraste con las bajas temperaturas requeridas en el proceso criogénico.

Las unidades de separación de aire que resultarían adecuadas para calderas de combustión de carbón a gran escala y alta pureza del O₂, están basadas en la tecnología de la destilación criogénica. En estas unidades el aire se separa en dos corrientes una rica en nitrógeno y otra en oxígeno. Antes de que el aire se introduzca en la columna de destilación, este es limpiado, comprimido y enfriado. La separación criogénica del aire tiene unos consumos de alrededor de 240 kWh/t de O₂ lo que suele implicar una reducción de la eficiencia de la planta de potencia de entre un 8 y un 10 % [56]. Con el objetivo de disminuir este consumo energético y alcanzar un proceso más eficiente, se ha optimizado el sistema de las ASUs criogénicas. Tranier et al. [57] reportan un valor de 160 kWh/tO₂, obtenido gracias a las mejoras de

CAPÍTULO 1

recuperación de calor y optimización del proceso de separación. Otros autores como Perrin et al. [58], mencionan reducciones más ambiciosas de la penalización energética que alcanzan valores de 140 kWh/tO₂ y estiman reducciones hasta valores de 120 kWh/tO₂.

Por su parte, las unidades de limpieza de gases se utilizan para separar el agua y otras impurezas de los gases de escape antes de llevar a cabo la captura del CO₂. Los procesos de oxidación deben incluir los típicos medios para la eliminación de los materiales particulados, los NO_x y los SO_x de los gases de escape. Estos métodos incluyen la precipitación electrostática, la reducción catalítica selectiva y la desulfuración. Para eliminar los gases ácidos como los SO_x o los NO_x, los elementos no condensables como el N₂ o el O₂ y el aire, deben de ser purgados previamente. Una unidad de compresión multietapa con refrigeración intermedia, se utiliza para separar los gases inertes. La CPU puede llegar a representar hasta el 7.7 % de la potencia total de la planta [57]. Los valores de consumo de la CPU se han conseguido reducir hasta valores de entre 110-170 kWh/t CO₂ [57], [59].

Se ha descubierto que se requiere una mayor fracción de O₂ en la oxidación para lograr unas características de la combustión equivalentes a las de la combustión con aire. Varios autores han proporcionado valores de en torno al 30 % vol. O₂ en CO₂ [60]–[62]. Pero este valor también puede variar dependiendo del rango de carbón: 30–35 % vol. de O₂ para carbones bituminosos y alrededor del 25 % vol. de O₂ para lignitos [63], [64]. Para conseguir estas proporciones, se calcula que en una planta de oxidación, se debe recircular entre un 65-75 % de los gases de escape hacia la caldera con el objetivo de mantener el perfil de transferencia de calor de la combustión convencional con aire [54]. Los gases de escape de la oxidación cuentan con un alto porcentaje de CO₂, normalmente de entre el 65 y el 85 % en volumen y base seca (valor que se encuentra principalmente influenciado por las infiltraciones de aire y por la pureza del O₂ [54]). El hecho de que la fracción de CO₂ en los gases de escape sea elevada, facilita la captura del gas después de haber condensado el vapor. El reciclo de los gases de escape suele dividirse normalmente en la corriente de primario (entre el 30-35 % del total de los gases recirculados) y de secundario (entre un 65-75 % de los gases recirculados). El gas primario es usado normalmente para el transporte del combustible tras ser lavado y enfriado [54].

Al ser las propiedades del CO₂ distintas de las del N₂, la ruta de la reacción y las características de la combustión también son distintas de las de la combustión convencional. Estas diferencias respecto a la combustión convencional han sido y continúan siendo profundamente estudiadas con el fin de entender y poder utilizar esta metodología. La mayoría de estos estudios se han llevado a cabo a escala de laboratorio en termobalanzas [65]–[72] o pequeños reactores [73]–[79]: Drop tube furnaces (DTF) o Entrained Flow Reactors (EFR). Los parámetros analizados suelen ser las temperaturas características, las velocidades de combustión, el rendimiento de la combustión, la composición de las cenizas o las emisiones contaminantes como los NO_x o el SO₂.

Sin embargo, además de los experimentos a escala de laboratorio, la oxidación es una tecnología que ya se encuentra en fase de demostración con varios proyectos que estuvieron o están operando a gran escala. La Figura 17 muestra la progresión histórica de los proyectos de oxidación.

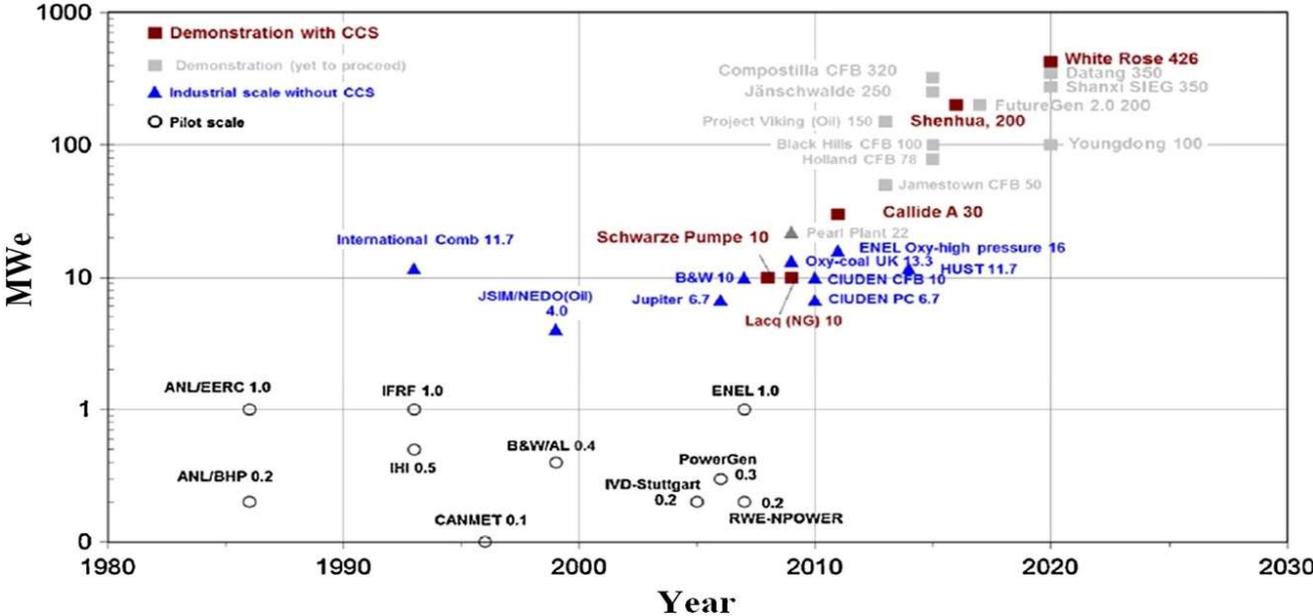


Figura 17. Proyectos de oxidación realizados y previsión histórica de desarrollo [46].

El sistema TRL, desarrollado por la NASA, se ha usado para evaluar la disponibilidad de las tecnologías de oxidación para las centrales eléctricas de carbón [46]. Los niveles de TRL abarcan desde el nivel 1 que se asocia al estudio de principios básicos a escala de laboratorio hasta el 9 para el nivel de implementación comercial. La mayoría de los sistemas de oxidación desarrollados antes de 2005 fueron TRL-5 o inferiores (con tamaños menores a 5 MWe). A partir de este año, aparecieron algunas plantas piloto de gran escala como Schwarze Pumpe de Vattenfall (10 MWe), el Proyecto Piloto Lacq de Total (10MWe), la plataforma de desarrollo tecnológico de oxidación en CFB de CIUDEN (10 y 6.7 MWe equivalentes) y la instalación de la planta piloto de HUST (11.7 MWe); estas se pueden clasificar como TRL-6. La planta de Callide (30 MWe) está clasificada como una planta piloto a gran escala de TRL-7, demostrando la aplicación de la oxidación para la generación de potencia eléctrica. Y finalmente, el proyecto White Rose (426 MWe) que había planificado la puesta en marcha de la operación para el año 2020, es el más ambicioso hasta el momento y se clasifica como TRL-8. No obstante, debido a la cancelación de subsidios y la retirada de grandes inversiones comerciales, el proyecto de captura y almacenamiento de carbono de White Rose se encuentra en este momento estancado, sin nuevas actualizaciones desde el año 2016. Por lo que, de momento, las tecnologías clasificadas como TRL-8 y 9 no se han podido desarrollar y no son todavía económicamente viables.

A pesar de ello, la oxidación ha sido considerada como una de las tecnologías más prometedoras para su aplicación hasta la fecha, por distintos autores. Esto es debido a que es una tecnología que se puede aplicar en centrales existentes sin grandes modificaciones, se ha demostrado que puede tener efectos positivos en las emisiones de NO_x y además algunos autores defienden que la aplicación de la oxidación a las plantas de potencia supone menos pérdida de eficiencia que la que implican otras tecnologías como la postcombustión [74]. Aun así, la principal desventaja que todavía supone la aplicación de la oxidación es el elevado consumo energético que implica la purificación y compresión del CO₂, pero, sobre todo la separación del oxígeno.

CAPÍTULO 1

La evolución del estudio de la oxidcombustión se puede encuadrar en tres grandes generaciones. La que se conoce como primera generación de la oxidcombustión se centró en probar la capacidad de operación de la tecnología. Sin embargo, como ya se ha mencionado la elevada penalización energética que supone en las plantas de potencia el acoplamiento de las unidades de captura de CO₂ daba lugar a estimaciones de penalizaciones energéticas de entre el 9 y el 13 % [80], [81]. La segunda generación de oxidcombustión está centrada en la reducción de dicha penalización energética. Por ejemplo, el diseño de la caldera puede ser mejorado para obtener equipos más compactos. Reduciendo el tamaño de la caldera se reducen también los costes de generación energética [48]. Además, se reduce también la cantidad de gases de escape y en consecuencia las pérdidas de calor asociadas a los mismos. Otros mecanismos estudiados atañen a mejoras en la Unidad de Separación de Aire (ASU) y en la Unidad de Procesamiento de Carbono (CPU), como ya se han mencionado previamente. La integración energética de los procesos y unidades que forman parte de los sistemas de captura también se ha presentado como una herramienta útil de cara a la reducción de la penalización energética de esta tecnología [50], [82]–[84]. Y, por último, la reducción de la recirculación de los gases de escape o la utilización de recirculación húmeda o seca también han sido analizadas como medidas para el incremento de la eficiencia [85]–[88]. La implementación de todas estas medidas ha dado lugar a diferentes estudios que sitúan las reducciones de la penalización energética en rangos de entre el 7 y el 9 % [89]. En el siguiente apartado se describe la tercera generación de esta tecnología.

4.3 Oxidcombustión de tercera generación - Hidroxidcombustión

La tercera generación de la tecnología de oxidcombustión va un paso más allá y pretende eliminar por completo la recirculación de los gases de escape a la caldera, volviendo al objetivo inicial de la oxidcombustión: llevar a cabo una combustión con O₂ como único gas comburente. Este tipo de proceso implica una serie de ventajas como [90]: la simplificación de la operación del sistema, la reducción en el tamaño de los equipos, un mayor calor radiativo y velocidades de convección mayores. Sin embargo, a pesar de que la tecnología de los materiales ha evolucionado mucho durante los últimos años, todavía a día de hoy esto supone un verdadero reto, ya que no existen materiales capaces de hacer frente a las altas temperaturas que derivarían de llevar a cabo este proceso.

Una aproximación a la eliminación de la recirculación de gases es la hidroxidcombustión (haciendo referencia al término en inglés: hydroxycombustion o oxy-steam combustion). Este término, surgió probablemente apoyado por los ya existentes estudios de reciclado húmedo y fue acuñado por primera vez por Salvador en 2009 [90]. Poco tiempo después, Seepana y Jayanti en 2010 [91] patentaron la oxidcombustión moderada con vapor o steam-moderate oxy-fuel combustion (SMOC). Por lo tanto, la hidroxidcombustión, se ha planteado en la literatura como un puente hacia el objetivo final que persigue la tercera generación y una continuación de los estudios de oxidcombustión con reciclado húmedo, ya planteados en la segunda generación.

Esta propuesta, en definitiva, se centra en eliminar la recirculación de los gases de escape, recirculando, en su lugar, el agua condensada procedente de los mismos y que previamente a actuar como gas moderador de la temperatura en la caldera, es evaporada (utilizando calor residual de la planta). Un esquema de esta propuesta se puede ver en la Figura 18.

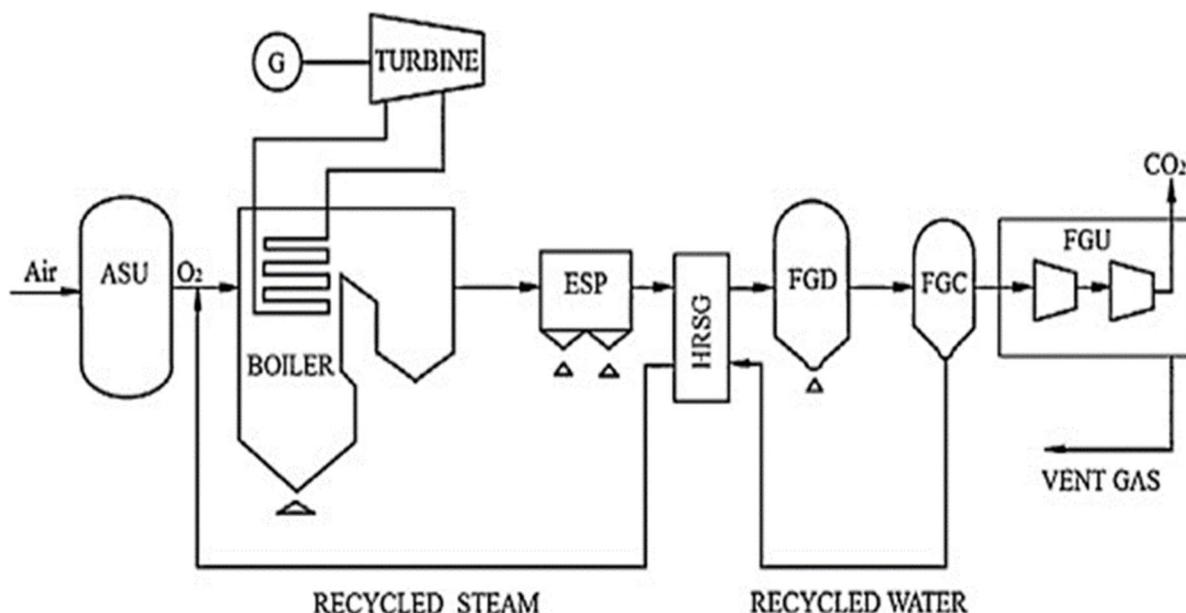


Figura 18. Esquema de una planta de hidroxicomcombustión [92].

Las ventajas que este esquema conlleva son [90], [91], [93], [94]: (1) un esquema de la planta más simplificado, solucionando el efecto del acople existente en oxicomcombustión entre la operación en la caldera y el sistema de recirculación, haciendo de esta manera el encendido y el apagado de la planta más fáciles; (2) el caudal volumétrico a través de la caldera y de los equipos auxiliares se pueden reducir hasta en un 40 % [90]; (3) se obtienen transferencias de calor radiativas y convectivas mayores; (4) el hecho de que el agua cambie de fase en dos procesos distintos beneficia la eliminación de los gases no condensables en el agua reciclada, como el N_2 . Esto último, unido a la reducción de infiltraciones de aire, favorece la inhibición de la formación de impurezas y en definitiva aumenta la concentración de CO_2 (ver Tabla 4).

A pesar de que la hidroxicomcombustión puede presentar algunos retos, sobre todo respecto a la energía necesaria para reevaporar el agua que se inyecta en la caldera, existen estudios al respecto que mantienen la viabilidad energética de este esquema [91], [92], [95].

Por otra parte, del mismo modo que existe diferencia en la reacción y las características de combustión al sustituir el N_2 (combustión convencional) por CO_2 (oxicomcombustión), también existen diferencias cuando se añade agua a la atmósfera oxidante ($CO_2 + H_2O$). Las características físicas y químicas del agua son las responsables de dichas modificaciones. Ya se han desarrollado investigaciones con el objetivo de conocer cómo afectan estas modificaciones sobre algunas variables determinantes como la temperatura de ignición, la eficiencia de combustión, las cenizas o las emisiones (ver Tabla 4). Para ello, varios autores han desarrollado simulaciones de estos procesos [96]–[99]. Además, también se han llevado a cabo trabajos experimentales. Por ejemplo, existen numerosos estudios sobre los efectos del agua en experimentos de termobalanza, en los que se analizan las temperaturas características, la cinética de la reacción o el rendimiento de la combustión [61], [67], [97], [100]–[102]. Así mismo, también existen experimentos desarrollados en reactores de flujo arrastrado o reactores de lecho fluido [53], [76], [111], [112], [103]–[110]. A lo largo de los capítulos

CAPÍTULO 1

posteriores se revisa el alcance de estos trabajos y se demuestra el valor añadido de la presente tesis en relación a los mismos.

Tabla 4. Composición típica de las corrientes de gases que forman parte de las distintas tecnologías asociadas a la oxicomcombustión.

Constituyentes del gas, % (base húmeda)		Combustión con aire	Oxicombustión Seca	Oxicombustión húmeda	Hidroxicombustión
Windbox	O₂	21	21 – 30	21 - 30	30 - 40
	N₂	79	0 - 10	0 - 10	0 - 1
	CO₂	-	60 - 80	40 - 60	-
	H₂O	-	-	10 - 40	60-70
	Otros	-	NO _x , SO ₂	NO _x , SO ₂	-
Gases de escape	O₂	2 - 6	2 - 6	2 - 4	2 - 5
	N₂	65 - 75	0 - 10	0 - 10	0 - 1
	CO₂	7 - 18	60 - 85	50 - 70	35-45
	H₂O	4 - 18	8 - 16	30 - 48	50-60
	Otros	NO _x , SO ₂			

A pesar de las ventajas que parece poder aportar la sustitución del CO₂ por H₂O, la utilización del agua en hidroxicombustión plantea todavía muchas incógnitas. Temas como la implicación del agua en el proceso de combustión, las temperaturas características, la cinética del proceso, la emisión de gases o la afección sobre los propios materiales de las calderas, entre otros, requieren todavía de estudio a nivel de investigación fundamental.

4.3.1 Propiedades del H₂O

Las diferencias entre las propiedades del agua y las del N₂ o las del CO₂ dan lugar a que el proceso de combustión en presencia de vapor transcurra de manera distinta. Estas propiedades se dividen normalmente para su análisis en dos grupos: las propiedades físicas y las químicas. Entre las propiedades físicas algunas de las más mencionadas en bibliografía son el calor específico, la difusividad y la emisividad térmicas o la difusividad másica del O₂.

El calor específico en base molar del agua es mayor que el calor específico del N₂ para un rango de temperaturas de entre 400 y 1300 K (ver Figura 19), pero a su vez menor que el del CO₂ para ese mismo rango. El mayor calor específico del CO₂ frente al del N₂ puede ser una de las causas de que la reacción de oxicomcombustión se retrase respecto a la de combustión. Sin embargo, el valor intermedio del calor específico del agua podría tener a su vez un efecto positivo en la

oxicombustión con vapor de agua, mientras que podría suponer cierto retraso en la reacción de una combustión húmeda respecto de la combustión convencional.

Por su parte, la difusividad térmica del agua, es mayor que la del CO₂ o la del N₂ para el mismo rango de temperaturas (ver de nuevo Figura 19). Un valor elevado de difusividad, podría de la misma forma, dar lugar a un retraso en el inicio de la reacción. Al inicio de la reacción, en la combustión de los volátiles se libera calor. El agua, al contar con una difusividad más elevada podría hacer que este calor se disipara más rápidamente de lo que lo haría en atmósferas con CO₂ o N₂, dando lugar a que la partícula se calentara de manera más lenta y por consiguiente a un retraso de la consecución de la reacción.

Por otro lado, la emisividad del agua es mayor que la de los otros dos gases. Los gases con estructuras moleculares simétricas como el N₂ no son sustancias altamente emisoras, mientras que las emisividades de los gases con estructuras no simétricas como el H₂O o el CO₂ pueden llegar a ser importantes [113]. Respecto a estos dos últimos gases, para temperaturas de en torno a 1000 K, los valores de emisividad del H₂O son mayores que para el CO₂. La alta emisividad del gas en la atmósfera de combustión genera una elevada transferencia de calor por radiación lo que, como en el caso de la difusividad térmica, puede dar lugar a que la temperatura en la partícula se vea reducida y por tanto se ralentice la liberación de la materia volátil pudiendo dar lugar también a un retraso de la combustión.

Por último, la difusividad másica del O₂ en H₂O es mayor que la difusividad del O₂ en CO₂ y en N₂ (ver Figura 19). Al pasar de una combustión convencional a una oxicombustión, la velocidad de combustión de las partículas de carbón se reduce debido a la menor velocidad de difusión del oxígeno a través del CO₂ en la capa límite de partículas. Sin embargo, al añadir H₂O a la atmósfera el efecto es el contrario y, por lo tanto, la disponibilidad de oxígeno en el entorno de partículas es mayor en una atmósfera de combustión con vapor de agua bajo la misma concentración de oxígeno, lo que favorece la oxidación.

Las propiedades físicas del agua, por tanto, podrían suponer efectos contrapuestos en las atmósferas de oxicombustión: el calor específico del agua y la difusividad másica del O₂ favorecen la consecución de la oxicombustión, mientras que la difusión térmica y la emisividad térmicas la obstaculizan.

Por otro lado, existen a su vez propiedades químicas del H₂O que desencadenan, durante la combustión, reacciones distintas a las que se producen en presencia del N₂ o del CO₂. Estas son, la reacción de gasificación (R.6) y la reacción shift (R.7).



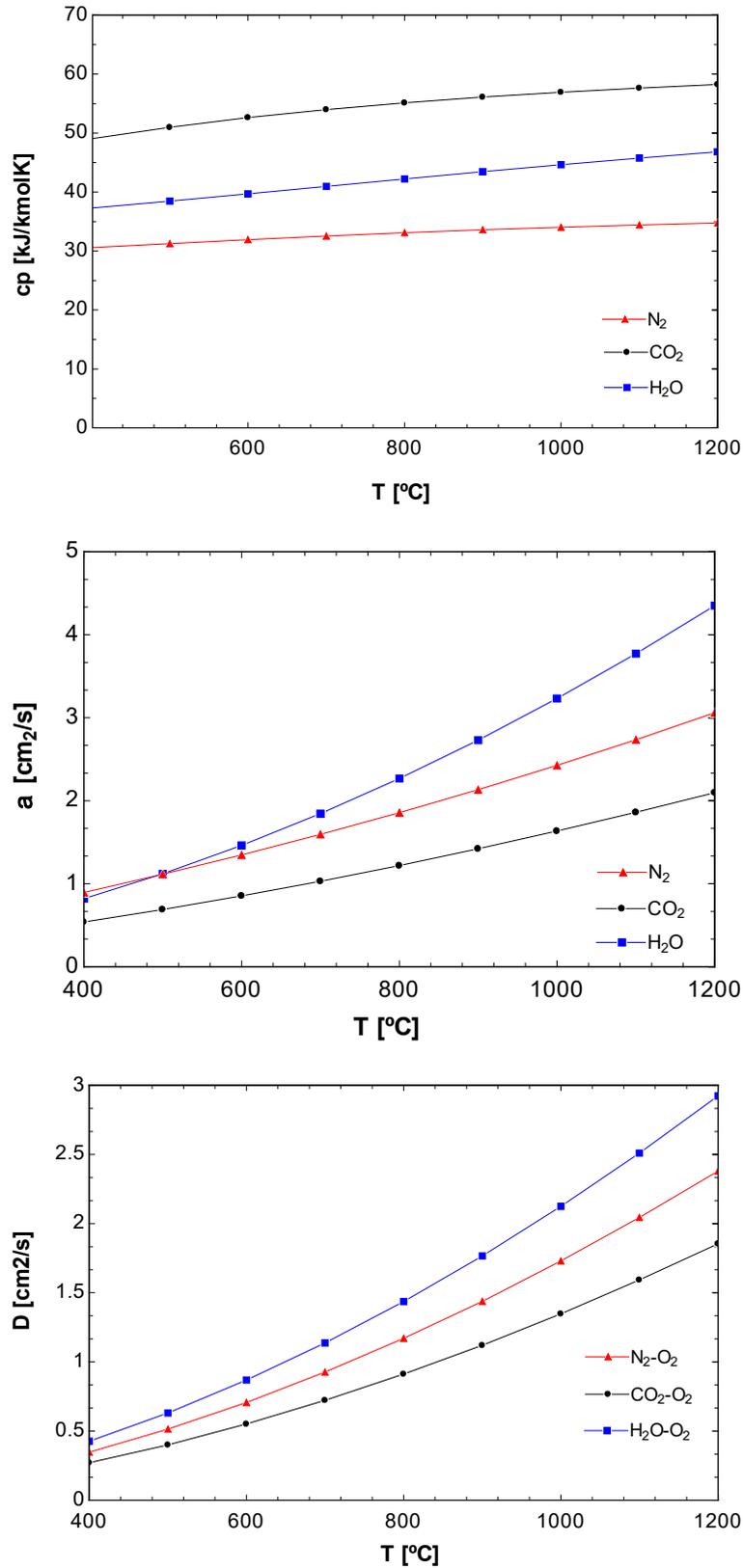


Figura 19. Variación del calor específico, la difusividad térmica y el coeficiente de difusión másico.

La reacción de gasificación (R.6) es una reacción endotérmica que se produce en la superficie de la partícula, generando CO y H_2 . Esta reacción se desencadena o bien cuando las temperaturas son elevadas, o bien porque el carbón

es muy reactivo [114]. El consumo de calor de esta reacción podría suponer una ralentización de la combustión. Además, según Xu et al. [115] los poros formados por la gasificación del agua son más, y más pequeños que los resultantes de la gasificación de CO_2 , lo que acaba desembocando en el colapso de los mismos y en consecuencia en una superficie interna de la partícula menor. Esto podría dar lugar a una disminución de la reactividad respecto de la que se obtendría en una atmósfera con CO_2 . Sin embargo, por otra parte, la producción de CO y H_2 favorecen la ignición y la combustión homogénea de la fase gas. Es decir, la reacción de gasificación puede ser causa de efectos contrapuestos en la combustión. Según Zou et al. [61] el efecto global de esta reacción debería de estar asociado a la fracción volumétrica del vapor de agua.

Por su parte, la reacción shift (R.7) es una reacción exotérmica en la que se produce H_2 . La reacción shift suele tener lugar a bajas temperaturas y cuando la concentración de volátiles es lo suficientemente elevada [114]. Tanto la generación de calor como el hecho de que el H_2 generado ayuda a reducir el límite de flamabilidad de los volátiles gaseosos, podrían suponer un adelanto de la ignición.

Variables del proceso de combustión como la tecnología utilizada, el rango del carbón, la proporción de los gases en la atmósfera (contenido de O_2 , CO , HO , H_2 o contenido de H_2O), la temperatura, el tamaño de partícula o la velocidad de calentamiento, modifican el efecto y el alcance que tienen las propiedades del vapor de agua en el proceso de combustión u oxicomustión. Por ejemplo, la difusividad másica no tiene relevancia en experimentos de termobalanza, mientras que sí que resulta de importancia en experimentos llevados a cabo en reactores de flujo arrastrado; la reacción shift suele darse en mayor medida en carbones con bajo rango y mayor cantidad de materia volátil; la gasificación no tiene lugar a temperaturas por debajo de $600\text{ }^\circ\text{C}$; entre otros. Algunos autores en bibliografía han estudiado la influencia de las distintas propiedades del agua, por ejemplo, según Patriono y Zhang [114], el alcance de la influencia y el potencial de la reacción shift dependen en gran medida del tipo de carbón. Así, carbones con altos contenidos de hidrocarburos en sus volátiles (CO y CH_4) favorecen el desencadenamiento de la reacción shift. Otros estudios como el desarrollado por Yi et al. [116] ponen de manifiesto distintos comportamientos de las reacciones de gasificación tanto del CO_2 como del H_2O para distintas concentraciones de O_2 . Por lo que, debido precisamente a los efectos de las distintas propiedades del agua y su alcance según las variables de combustión, todavía no se encuentra en bibliografía un consenso claro de cuál es el efecto global del vapor de agua en la oxicomustión. Es por ello, que se requiere de mayor experimentación al respecto y se hace imprescindible un estudio en mayor profundidad.

5. OBJETIVO Y CONTENIDOS

5.1 Contexto y objetivos

El trabajo de investigación realizado en esta tesis, se ha llevado a cabo dentro del marco de dos proyectos de investigación correspondientes al Programa Nacional de I+D+i del Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades de España:

- Oxhidro. Hacia la hidroxicomcombustión de carbón (2016 – 2019). Programa Nacional de I+D+i (Proyecto N° ENE2015-67448);
- Bioxiccs. Transición hacia la oxicomcombustión de biomasa con captura de contaminantes (2019 – 2021). Programa Nacional de I+D+i (Proyecto N° RTI2018-094488);

así como bajo la concesión de una ayuda para formación de doctores del Subprograma Estatal de Formación del Ministerio de Economía, Industria y Competitividad, correspondiente a la convocatoria 2016 (BES-2016-078573).

Esta tesis se centra en el estudio de una de las tecnologías de captura de CO₂ que ha surgido recientemente, la hidroxicomcombustión u oxicomcombustión de tercera generación. Se persigue con ello, determinar el interés que puede suponer llevar a cabo una hidroxicomcombustión desde el punto de vista operacional en la caldera, así como establecer las diferencias que genera esta modificación de la atmósfera respecto de la oxicomcombustión y de la combustión convencional. En definitiva, se pretende extender el limitado conocimiento disponible relacionado con la adición de elevadas cantidades de agua sobre la caracterización de la oxicomcombustión de combustibles sólidos pulverizados. Y para ello, se analizan a lo largo de la tesis distintos parámetros como las emisiones de óxidos de nitrógeno (NO_x), la cinética de la reacción, la ignición, o la eficiencia de combustión.

De manera más precisa, los objetivos concretos de esta tesis se pueden resumir en los siguientes puntos:

- Determinación de los parámetros de desvolatilización y de oxidación de carbones de distinto rango en condiciones de hidroxicomcombustión mediante termogravimetría, su relación con las características del carbón y comparación de las condiciones de oxicomcombustión y de combustión convencional.
- Obtención de parámetros cinéticos para carbones de distinto rango bajo distintas atmósferas de hidroxicomcombustión a partir de los experimentos termogravimétricos.
- Diseño, montaje y puesta en marcha de un reactor de flujo arrastrado para hidroxicomcombustión de combustibles sólidos pulverizados a escala de laboratorio, junto con los siguientes sistemas auxiliares: alimentación de combustible, alimentación de gases, deposición de cenizas, condensación de la humedad de los gases de escape y análisis de gases.

- Caracterización experimental de la combustión de carbones de distinto rango en el reactor de flujo arrastrado para diferentes atmósferas $O_2/H_2O/CO_2$, con diferentes contenidos en O_2 y H_2O . Análisis de la influencia de la atmósfera $O_2/H_2O/CO_2$ en la temperatura de ignición, el grado de conversión del combustible y la generación de NO.
- Caracterización experimental de la cocombustión de carbón y biomasa en el reactor de flujo arrastrado para diferentes atmósferas $O_2/H_2O/CO_2$, con diferentes contenidos en O_2 y H_2O . Análisis de la influencia de la atmósfera en el grado de conversión del combustible y la generación de NO.

5.2 Selección de carbones y biomásas

Para la realización de esta tesis se seleccionaron cuatro carbones. Dichos carbones pretenden ser representativos del abanico de carbones que se ha venido utilizando en las centrales térmicas españolas. Los carbones, además, fueron acondicionados, adecuando el tamaño de partícula al necesario para efectuar las pruebas posteriores. Así, fueron molidos y cribados para trabajar con un rango de partícula de 75-150 μm . Dicho rango coincide con el utilizado en la mayoría de las pruebas termogravimétricas recogidas en bibliografía para experimentos similares a los que se tienen por objeto en esta tesis y se corresponde con los tamaños habituales de combustible pulverizado. El análisis inmediato (en base seca o dry basis, d.b.; con el contenido de humedad en recepción o as received, a.r.) y elemental (en base seca libre de cenizas o dry ash free basis, d.a.f.) de estos carbones se presentan en la Tabla 5. Todos los análisis de los combustibles presentados en este apartado fueron llevados a cabo en el laboratorio del Servicio de Análisis del Instituto de Carboquímica. El análisis inmediato en base seca fue obtenido por medio de estufas de ventilación forzada, atmósfera inerte y hornos mufla (de acuerdo con las normas ISO 5068-2:2007, ISO1171:2010 e ISO562:2010).

El primero de los carbones es una antracita doméstica del norte de España, procedente de León, que se caracteriza por ser un combustible difícil de quemar, con un bajo contenido de volátiles y un contenido muy alto en cenizas.

El segundo, el carbón bituminoso, es una hulla de origen sudafricano, que se encuentra, en cuanto a volátiles y cenizas, en un punto intermedio entre la antracita y el tercer carbón (la mezcla). Pero que, sin embargo, tiene un contenido en carbono fijo bastante elevado, acercándose más en este sentido a la antracita.

El tercero está compuesto por una mezcla de varios lignitos domésticos turolenses de alto contenido de azufre (en más del 80 %) con carbones subbituminosos (hullas indonesias, australianas y sudafricanas) y una pequeña cantidad de coque de petróleo. En el caso de la mezcla, los volátiles aumentan al 34.7 % mientras que el carbono fijo disminuye en la misma proporción. E incluso, cuando el lignito está mezclado con el carbón subbituminoso, la mezcla todavía tiene un alto contenido de azufre.

Por último, el cuarto es un carbón subbituminoso importado, de origen indonesio, y es el carbón más reactivo. Cuenta con el mayor contenido en volátiles y menor contenido en cenizas de los cuatro.

Tabla 5. Análisis inmediato de los carbones utilizados en la tesis.

	Antracita nacional	Bituminoso importado	Mezcla de Subbituminoso importado y lignito nacional	Subbituminoso importado
Análisis inmediato				
Humedad (% a.r.)	1.8	3.6	7.7	11.2
Cenizas (% d.b.)	26.9	13.6	25.4	4.2
Volátiles (% d.b.)	5.5	26.8	34.7	49.4
Carbono fijo (% d.b.)	67.6	59.6	40	46.4
Análisis elemental				
Carbono (% d.a.f.)	92.9	82.2	65.9	75.0
Hidrógeno (% d.a.f.)	2.1	4.2	3.8	4.9
Nitrógeno (% d.a.f.)	1.2	2.0	0.9	1.2
Azufre (% d.a.f.)	1.2	0.5	10.0	0.1
Oxígeno (% d.a.f.)	2.6	11.0	19.4	18.8
PCI (MJ/kg, % a.r.)	23.1	25.9	16.6	22.5

Además de los carbones, dos biomásas fueron seleccionadas para caracterizar la oxicomustión con elevados contenidos de vapor de agua en experimentos de cocomustión mediante el reactor de flujo arrastrado. Se seleccionaron biomásas de características extremas con el objetivo de diferenciar los resultados en cuanto a los efectos del combustible y las condiciones de operación. Estas biomásas, también fueron acondicionadas, adecuando el tamaño de partícula al necesario para efectuar las pruebas. Para ello, fueron molidas y cribadas. Se trabajó con un rango de partícula de entre 100-200 μm (ver capítulo 5). El análisis inmediato y elemental de estas biomásas se presenta en la Tabla 6.

Como biomasa forestal, se seleccionaron pélets de pino. El pino es un combustible que ya ha sido ampliamente estudiado [34], [117]–[123] y se trata de una biomasa de gran calidad. Se caracteriza por tener un contenido en volátiles muy alto, así como un contenido también bastante alto de oxígeno, mientras que el contenido en nitrógeno y cenizas es bastante bajo.

Como biomasa residual agrícola, se seleccionó un residuo de poda de viñedo sin limpiar, que constituye una biomasa de baja calidad. Esta biomasa tiene unos contenidos en volátiles y en oxígeno menores que la anterior, pero cuenta con un mayor contenido de nitrógeno y cenizas, comparables a los de los carbones. Aunque esta es una biomasa mucho menos conocida que el pino, está comenzando a captar atención debido a que la concentración de viñedos en regiones tradicionalmente vitivinícolas puede generar los rendimientos de producción necesarios para dirigirse al

usuario industrial. Los viñedos cubren alrededor de ocho millones de hectáreas en todo el mundo y su poda anual genera una gran cantidad de biomasa [124].

Tabla 6. Análisis inmediato de las biomásas utilizadas en la tesis.

	Pélet de pino	Residuo de viñedo
Análisis inmediato		
Humedad (% a.r.)	7.5	8.8
Cenizas (% d.b.)	0.2	17.7
Volátiles (% d.b.)	82.9	70.4
Carbono fijo (% d.b.)	16.9	12.0
Análisis elemental		
Carbono (% d.a.f.)	52.1	58.7
Hidrógeno (% d.a.f.)	6.7	7.8
Nitrógeno (% d.a.f.)	0.1	0.9
Azufre (% d.a.f.)	0.0	0.0
Oxígeno (% d.a.f.)	41.1	32.6
PCI (MJ/kg, % a.r.)	17.2	14.9

5.3 Contenido

En bibliografía, la gran variedad de cuestiones estudiadas relacionadas con la combustión y la oxicomustión se puede dividir en tres categorías (ver Figura 20): 1) características de la combustión relacionadas con la conversión de las partículas, 2) formación y control de contaminantes y 3) comportamiento de la materia mineral en las cenizas. Dentro de la caracterización de la combustión, los análisis se pueden agrupar en aquellos que se centran en: la ignición, el modo y el retraso de la ignición, la combustión de volátiles y la oxidación del char. Mientras que, el estudio de emisiones puede centrarse en las emisiones gaseosas o en la materia particulada. Por otra parte, es importante tener en cuenta que, estas variables pueden estudiarse mediante dos tipos de experimentos distintos: aquellos en los que se estudia la combustión sobre conjuntos de partículas aisladas y aquellos en los que se estudia la combustión sobre corrientes de partículas dispersas.

En esta tesis, se ha caracterizado la combustión, oxicomustión e hidroxicomustión para conjuntos de partículas aisladas y corrientes de partículas de cuatro carbones y dos mezclas de carbón y biomasa, prestando atención a la modificación de las temperaturas de ignición, a los procesos de desvolatilización y oxidación del char y a las emisiones de NO. Para ello, se ha hecho uso de dos equipos distintos: una termobalanza y un reactor de flujo arrastrado. En

CAPÍTULO 1

capítulos posteriores de la tesis (capítulos 2 y 3) se hace una descripción detallada de los equipos y la instalación. En la Figura 20 se señalan los principales aspectos estudiados en este trabajo.

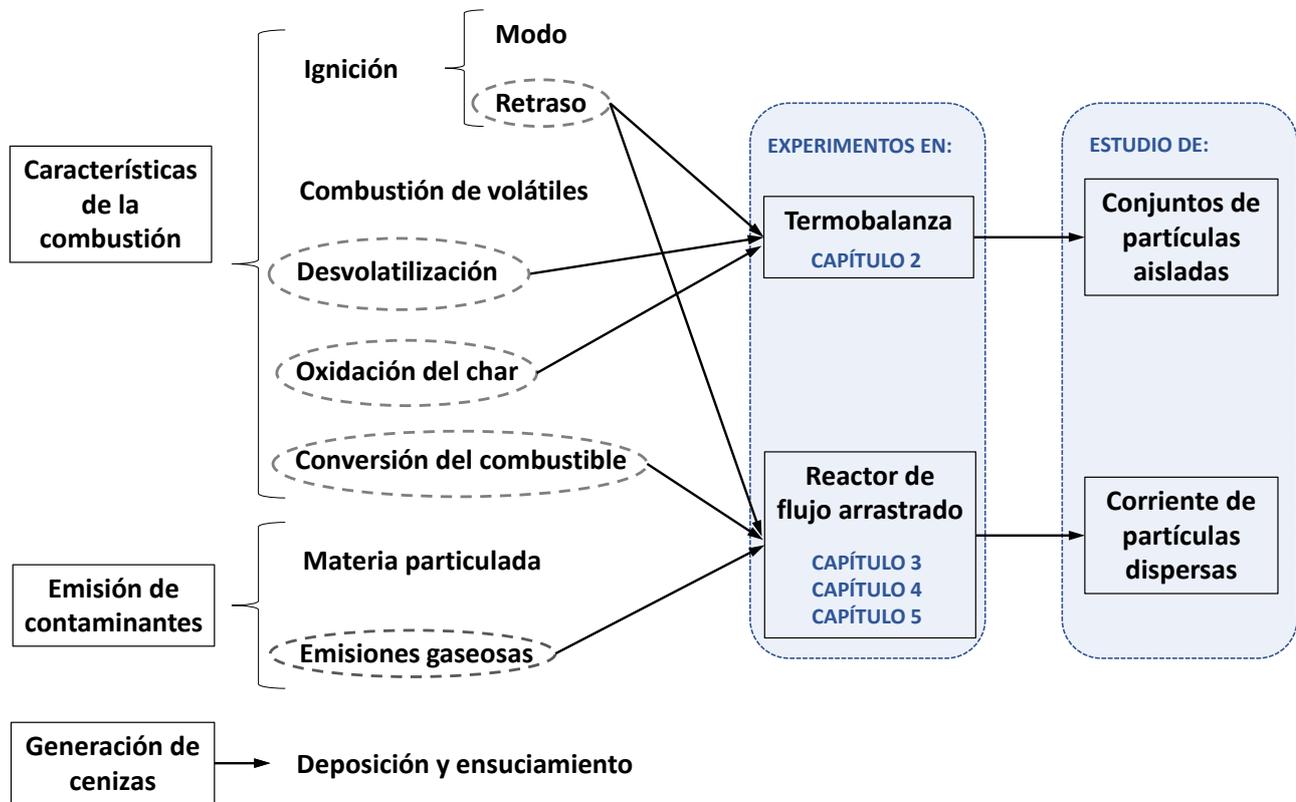


Figura 20. Esquema de estudio de cuestiones relacionadas con la oxicomustión y abordadas en esta tesis.

A continuación, se expone la distribución del trabajo efectuado a lo largo del desarrollo de esta tesis y que ha sido presentado en los correspondientes capítulos:

Capítulo 2. Caracterización termogravimétrica de la conversión de partículas de carbón en hidroxicomustión

El principal objetivo de este capítulo es el de obtener la suficiente información para caracterizar y definir la conversión de partículas de carbón bajo atmósferas con altos contenidos de agua, así como los términos cinéticos necesarios para poder desarrollar un futuro modelo representativo de las etapas de desvolatilización y oxidación del char bajo condiciones de hidroxicomustión. Para ello, se efectuaron una serie de análisis termogravimétricos.

Capítulo 3. Diseño y puesta en marcha de un reactor de flujo arrastrado

Se describe la instalación del reactor de flujo arrastrado ubicada en el departamento de ingeniería mecánica de la Universidad de Zaragoza, así como el diseño, puesta a punto y ajustes previos al desarrollo de las pruebas, necesarios para la ejecución de las mismas.

Capítulo 4. Caracterización de la hidroxicomcombustión de carbón en un reactor de flujo arrastrado (EFR)

Se presentan los resultados obtenidos de, temperatura de ignición, conversión del combustible y emisiones de NO, en las pruebas efectuadas con carbón mediante el reactor de flujo arrastrado descrito en el capítulo 3. Con estos resultados, se pretenden aportar nuevos datos que sirvan de ayuda para esclarecer cuáles son los efectos de las altas concentraciones de agua (40 % vol.) en la oxicomcombustión de corrientes de partículas de carbones de distinto rango.

Capítulo 5. Caracterización de la hidroxicomcombustión de mezclas de carbón y biomasa en un reactor de flujo arrastrado (EFR)

En el capítulo 5 se exponen los resultados de conversión del combustible y emisiones de NO, obtenidos de los experimentos desarrollados en el reactor de flujo arrastrado, bajo atmósferas con contenidos de agua de hasta un 40 % vol. Con estos resultados se pretende analizar el efecto que tiene la sustitución del CO₂ por vapor de agua en la atmósfera de oxicomcombustión con corrientes de partículas de mezclas de carbón y biomasa.

Capítulo 6. Síntesis, aportaciones y perspectivas

En este último capítulo se recogen las principales conclusiones y aportaciones que ha supuesto el desarrollo del trabajo realizado en el contexto de la presente tesis. Así mismo, se exponen cuáles son las principales vías de estudio futuras, que aún se consideran pendientes de desarrollo.

5.4 Contribuciones y publicaciones científicas originales

La creciente demanda energética impide abandonar el uso de fuentes de energía contaminantes como el carbón. Por ello, es preciso y urgente reducir en el máximo posible las emisiones de CO₂ ligadas a estas formas de generación energética. En este sentido, la hidroxicomcombustión se presenta como una alternativa que puede superar algunas de las barreras que se asocian a la oxicomcombustión y que impiden que, todavía a día de hoy, se aplique a nivel comercial. A pesar de ello, la hidroxicomcombustión requiere todavía de un estudio en profundidad del comportamiento de la combustión bajo una atmósfera que difiere de la de oxicomcombustión y de la de la combustión convencional. Aunque existen algunos estudios acerca de los efectos de la adición del agua en atmósferas de oxicomcombustión, todavía son pocos los que hacen uso de porcentajes elevados (por encima del 20 % vol.), especialmente en la oxicomcombustión de corrientes de partículas, y las consecuencias que esta modificación ejerce sobre las características de la combustión todavía no han sido consensuadas.

Con la investigación desarrollada a lo largo del periodo en el que ha tenido lugar esta tesis se han aportado nuevos resultados que permiten conocer el comportamiento de la oxicomcombustión bajo la adición de grandes cantidades de agua (hasta 40 % vol. en el reactor de flujo arrastrado y hasta el 70 % vol. en termobalanza, cantidades superiores a las típicas asociadas a recirculaciones húmedas), para carbones de distinto rango y para la combustión conjunta de carbón y dos biomásas de calidades distintas. La mayor parte de estos resultados fueron los primeros en ser publicados, no existiendo precedentes similares en la bibliografía. Todo esto, tiene el fin de favorecer el establecimiento de una primera base

CAPÍTULO 1

sólida de conocimiento acerca del funcionamiento de la hidroxicomcombustión, sobre la que se pueda apoyar el desarrollo de futuros estudios energéticos y económicos, que permitan terminar de consolidar una tecnología que podría resultar de gran interés en la actualidad y en un corto-medio plazo.

Fruto del trabajo de investigación realizado durante los años en los que se ha desarrollado la tesis, se ha llevado a cabo una labor de divulgación científica que se ha concretado a través de las publicaciones a revistas internacionales indexadas y contribuciones en congresos que se enumeran a continuación (ver también ANEXO de la tesis).

Publicaciones en revistas internacionales:

- I. C. Dueso, M.C. Mayoral, J.M. Andrés, **A.I. Escudero**, L.I. Díez. Towards oxy-steam combustion: the effect of increasing the steam concentration on coal reactivity, *Fuel* 239 (2019) 534–546.
- II. **A.I. Escudero**, M. Aznar, L. I. Díez, M. C. Mayoral, J. M. Andrés, From O_2/CO_2 to O_2/H_2O combustion: The effect of large steam addition on anthracite ignition, burnout and NO_x formation, *Fuel Processing Technology* 206 (2020) 106432
- III. **A.I. Escudero**, M. Aznar, L. I. Díez. Oxy-steam combustion: The effect of coal rank and steam concentration on combustion characteristics, *Fuel* 285 (2021) 119218

Contribuciones en congresos:

- A. **A.I. Escudero**, S. Espatolero, M.C. Mayoral, J.M. Andrés, S. Blanco, J. Fernández, L.I. Díez. “OXY-STEAM COMBUSTION: the effect of increasing the steam concentration in oxy-coal-fired reactors”. Poster. 2nd International Workshop on Oxy-Fuel Combustion, Bochum, Germany, 2018.
- B. M.C. Mayoral, J.M. Andrés, C. Dueso, **A.I. Escudero**, B. Rubio. “New approach to materials behaviour studies in high-speed oxy-steam combustion flue gas”. Poster. 12th ECCRIA Conference, Cardiff, UK, 2018.
- C. C. Dueso, M.C. Mayoral, **A.I. Escudero**, J.M. Andrés, L.I. Díez. “Study of coal devolatilization and combustion under oxy-steam conditions with high H_2O concentrations.” Ponencia oral. 12th ECCRIA Conference, Cardiff, UK, 2018.
- D. **A. I. Escudero**, M. Aznar, L. I. Díez, M. C. Mayoral, J. M. Andrés. “Lab-scale experimental characterization of oxy-coal combustion with steam moderation”. Ponencia oral. Conference on Clean Coal Technologies, Houston, Texas, 2019.
- E. **A. I. Escudero**, María Aznar, Luis I. Díez. “The effect of large steam addition on the NO_x formation during oxy-combustion of bituminous and subbituminous coals”. Ponencia oral. 3rd International Workshop on Oxy-Fuel Combustion, Montabaur, Alemania, 2020.



CAPÍTULO 2

CARACTERIZACIÓN TERMOGRAVIMÉTRICA DE
LA CONVERSIÓN DE PARTÍCULAS DE CARBÓN
EN HIDROXICOMBUSTIÓN



1. INTRODUCCIÓN

1.1 Análisis termogravimétrico

El análisis termogravimétrico es una forma de análisis térmico, que se ha utilizado en numerosas ocasiones para el estudio de las reacciones de descomposición de sólidos. De acuerdo con la International Confederation for Thermal Analysis (ICTA), se define Análisis térmico como un grupo de técnicas mediante las cuales una propiedad física de una sustancia, y/o de sus productos de reacción, es medida en función de la temperatura, mientras es sometida a un programa de control de la misma. En concreto, el análisis termogravimétrico (TGA) es aquel en el que se determina el cambio en una muestra de masa (pudiendo ser de pérdida o de ganancia) como función de la temperatura y/o del tiempo [125]. Los análisis termogravimétricos se suelen acompañar por análisis de termogravimetría diferencial (DTG), en los que la derivada del cambio de masa respecto al tiempo o a la temperatura (dm/dt o dm/dT) se registran en función del tiempo (t) o de la temperatura (T).

Existen dos formas principales de ejecución de los experimentos termogravimétricos desarrollados en termobalanza: experimentos isoterms y experimentos dinámicos o no isoterms. En el primer caso el experimento sucede a una temperatura constante y la variación de la masa o de la derivada de la masa se representa con respecto al tiempo; en el segundo caso, el experimento se lleva a cabo bajo una pendiente o rampa de calentamiento y la variación de la masa de la muestra o de la derivada de la masa se representan con respecto a la temperatura.

Los métodos dinámicos han sido muy utilizados en los últimos años debido a que ofrecían algunas ventajas interesantes frente a los experimentos isoterms. Así, desde que aparecieron los primeros equipos que permitían llevar a cabo ensayos con pendiente de temperatura, los primeros pasaron a un segundo plano [126]. Las principales ventajas consideradas en bibliografía relacionadas con los experimentos dinámicos se centran en los puntos mencionados a continuación [127], [128], [129]:

- los experimentos no-isoterms permiten seleccionar la temperatura inicial de manera que la velocidad de reacción sea relativamente insignificante al comienzo del experimento, de esta manera se evita la inexactitud en el “tiempo cero”, lo cual supone un problema en los experimentos isoterms, en los que la temperatura se eleva rápidamente para luego mantenerse constante en un valor concreto;
- siempre que los datos dinámicos se analicen de manera clara y correcta es posible percibir cualquier cambio en las constantes cinéticas, aunque se trabaje con intervalos de temperatura pequeños. El método isoterms solo proporciona valores promedio sobre puntos discretos de temperatura;
- se puede obtener mucha más información de un experimento no-isoterms o dinámico y determinar las variables cinéticas (factor pre-exponencial y energía de activación) de manera menos tediosa y repetitiva que con los isoterms;

CAPÍTULO 2

- por último, este tipo de experimentos se acercan más a las condiciones reales que existen en la práctica industrial.

Desde hace unas tres décadas, se han venido realizando experimentos termogravimétricos para conocer los efectos de la combustión en las partículas de carbón. Algunos estudios se centraron en analizar la influencia de factores como el rango de los carbones [130], [131], la materia mineral [132], [133] o el área superficial resultante de la pérdida de masa en función de la temperatura [134], [135]. Otros estudios [136]–[138], aplicaron el análisis termogravimétrico para el desarrollo de metodologías experimentales con el fin de optimizar la obtención del análisis inmediato de carbones y biomásas. El análisis termogravimétrico también ha sido uno de los más utilizados para el cálculo de cinéticas de procesos de combustión [66], [67], [139]–[143]. Algunas de las principales razones por las que se utiliza este tipo de análisis son, la rapidez y la sencillez, lo que lo convierten en uno de los métodos más económicos; y la posibilidad de experimentar con varios parámetros como el tamaño de partícula, la velocidad de calentamiento o las distintas atmósferas, dependiendo estos exclusivamente de la pérdida de masa [144].

Además de la termogravimetría, existen distintas técnicas para el cálculo de cinéticas de reacciones heterogéneas sólido-gas. Por ejemplo, Murphy et al. [145] calcularon la cinética de combustión de chares de carbón en un reactor de flujo arrastrado óptico, mediante una reacción global. Ballester et al. [146] presentó una aproximación para obtener los parámetros cinéticos de la oxidación de una antracita en un drop tube. La reacción heterogénea del char estaba modelada por una reacción global basada en el área superficial de la partícula, mientras que la masa de volátiles se asumió que disminuía con el tiempo de acuerdo a una ley de desvolatilización. Irfan et al. [147] realizaron una revisión bibliográfica sobre los equipos más utilizados en cálculo de cinéticas para gasificación de carbón (como los analizadores termogravimétricos, los reactores fijos, drop tubes, lechos fluidos y reactores de malla de alambre), analizando sus méritos y puntos débiles y concluyendo que los más utilizados en los experimentos desde el año 1948 habían sido los analizadores termogravimétricos (TGA).

1.2 Objetivo

El principal objetivo de este capítulo es el de obtener información suficiente para caracterizar y definir la conversión de partículas de carbón bajo atmósferas con altos contenidos de agua, así como los términos cinéticos necesarios para poder desarrollar un futuro modelo representativo de las etapas de desvolatilización y oxidación del char bajo condiciones de hidroxicomcombustión. Para ello, se efectuaron una serie de análisis termogravimétricos.

A lo largo de este capítulo se presentan los equipos y la metodología utilizados, así como los resultados obtenidos en los experimentos de termobalanza desarrollados durante una estancia en el Instituto de Carboquímica, institución perteneciente al Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC).

2. DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO Y MATERIAL UTILIZADO

2.1 Equipos

Los experimentos, que se presentan en este capítulo, se llevaron a cabo en el laboratorio perteneciente al grupo de *Procesos químicos avanzados* del Instituto de Carboquímica (CSIC). En la Figura 21 se muestran los principales equipos utilizados:

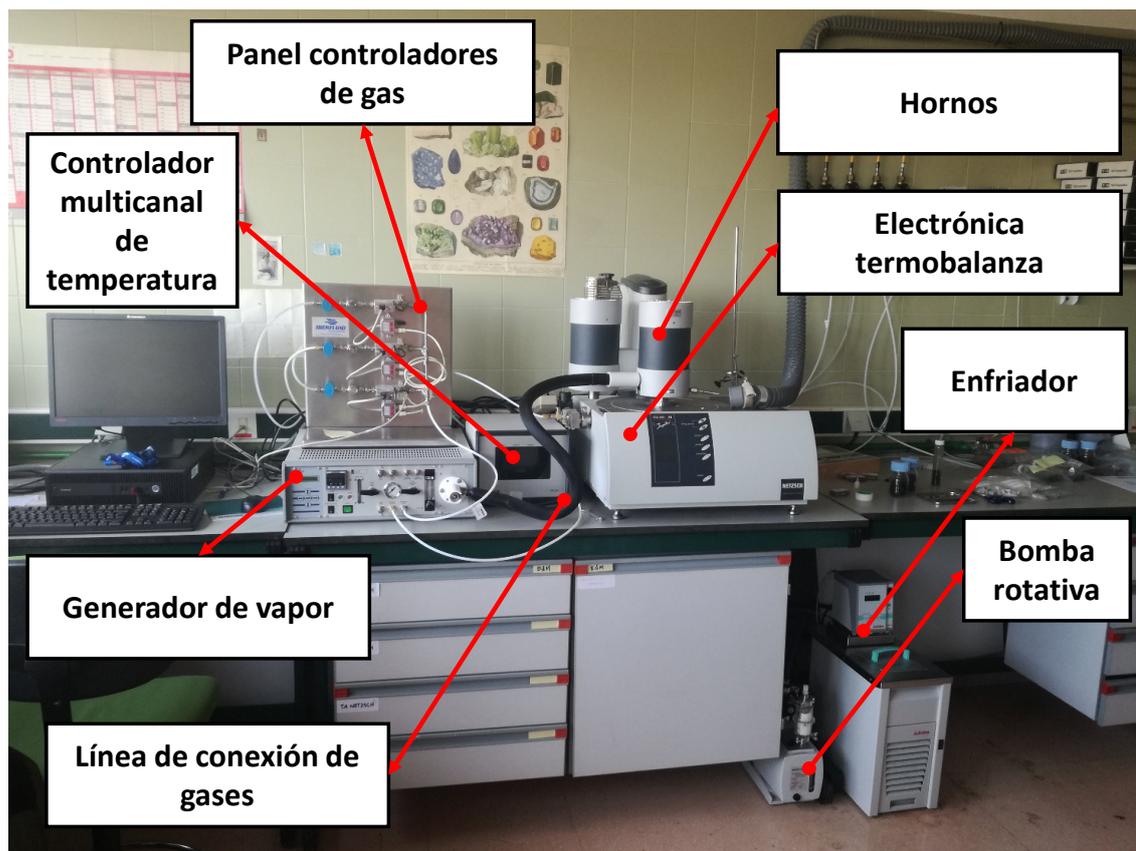


Figura 21. Laboratorio de Procesos químicos avanzados y equipos principales utilizados.

En los experimentos se hizo uso de una termobalanza Netzsch STA-449-F3 Jupiter. Se trata de un equipo de brazo vertical con carga superior, que permite trabajar con muestras de cargas elevadas (de hasta 35 gramos), teniendo una resolución de 0.1 μg . Algunos de sus elementos más relevantes aparecen detallados en la imagen de la Figura 22 y se describen a continuación.

Durante los últimos años se han desarrollado distintos modelos de horno atendiendo al material con el que se construye su elemento calefactor. La elección de un modelo u otro permite que se pueda trabajar en diferentes condiciones y rangos de temperatura. En concreto, la termobalanza empleada cuenta con dos hornos, uno de ellos dispone de un elemento calefactor de carburo de silicio (hasta 1600 $^{\circ}\text{C}$) y otro de kanthal (hasta 1250 $^{\circ}\text{C}$). Este segundo horno es el que se utilizó en los experimentos ya que permite la conexión con un generador de vapor de agua (de

CAPÍTULO 2

precisión 0.02 g/h), para llevar a cabo pruebas con atmósferas de hasta un 100 % de vapor (fracción molar), así como obtener una rampa máxima de calentamiento de 50 °C/min.

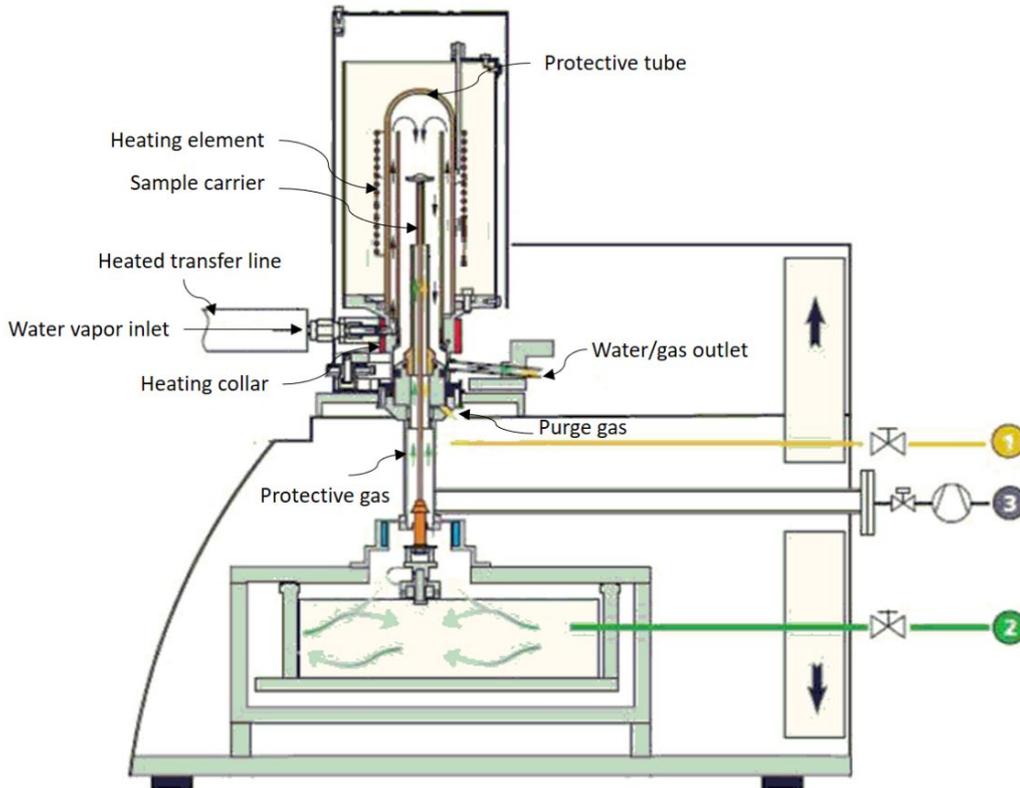


Figura 22. Esquema de la termobalanza. Fte.: Manual de uso de la termobalanza Netzsch STA-449-F3 Jupiter.

La muestra a analizar es depositada en un crisol de alúmina (Al_2O_3) que se coloca a su vez sobre un plato de alúmina de 17 mm de diámetro. Debajo de este plato se encuentra un termopar tipo S que permite conocer la temperatura de la muestra. Tanto el termopar como el plato, se encuentran sustentados por el elemento portador de la muestra, que tiene una longitud de 250 mm (ver Figura 23).

La alimentación de gases constituyente de la atmósfera de cada experimento se efectúa mediante tres controladores máscicos de caudal de gases (N_2 , O_2 , CO_2) de la marca FLOW-BUS que se encuentran ubicados en un panel instalado por Iberfluid (ver Figura 24). Estos, pueden trabajar en un rango de caudales de entre 0-100 ml/min y a una presión de entre 0 bar y 2 bar. Los tres controladores están conectados mediante un conducto en el que se mezclan los caudales y que dirige dicha mezcla al generador de vapor. El generador de vapor es un “cajón” suministrado y montado por la marca Netzsch, pero con equipamiento proporcionado por Iberfluid (ver Figura 24). En su interior contiene: un equipo mezclador evaporador (CEM- Controlled Evaporation and Mixing System), donde se puede añadir a la mezcla de gases vapor de agua; un depósito de agua que se presuriza por medio de Argón; y un rotámetro que controla el caudal de gas, del que no se hace uso debido a la utilización de los controladores máscicos ubicados en el panel.



Figura 23. Elemento portador de la muestra con plato de alúmina.



Figura 24. Izda.: panel de controladores másicos; dcha.: generador de vapor.

La mezcla de gases se conduce hasta el equipo de la termobalanza mediante una línea que conecta el generador de vapor con el horno. Esta línea es calentada mediante una resistencia, que permite elevar la temperatura hasta 300 °C. Esta temperatura se regula desde un controlador multicanal (ver Figura 21), que a su vez permite la regulación de otras dos zonas calefactadas: la pieza que fija la línea de los gases al horno de la termobalanza; y el soporte que mantiene fijo el elemento portador de la prueba. Estas tres zonas se pueden apreciar en la Figura 22.

Además de los gases que se emplean en la atmósfera del experimento, se introducen otras corrientes de gases en el equipo. Por un lado, se utilizan 20 ml/min de nitrógeno como gas protector (Figura 22 número 2, color verde). Este gas recorre y enfría la electrónica de la máquina y asciende por un tubo de alúmina que se encuentra alrededor del elemento portador (ver también Figura 23), sin llegar nunca a alcanzar la muestra debido a que el gas de la atmósfera lo empuja hacia el exterior. Este gas protector fluye siempre que la termobalanza se encuentra encendida. Por otro lado,

CAPÍTULO 2

se utiliza también una corriente de 20 ml/min de nitrógeno como gas de purga (Figura 22, número 1, color amarillo), que efectúa una trayectoria similar

Finalmente, además de los equipos anteriores, cabe destacar el uso de un enfriador (Julabo F25 – MA) que hace recircular agua como fluido refrigerante a una temperatura de 27 °C evitando que la electrónica de la termobalanza se sobrecaliente; y una bomba rotativa de paletas (ver Figura 21) que se utiliza para la extracción de los gases en el caso de la utilización del horno de carburo de silicio (en el horno de vapor no es necesario su uso) permitiendo trabajar en vacío.

Para el control de la termobalanza se hizo uso del software aportado por la misma marca, Netzsch-Proteus-61, y de los softwares para los controladores másicos de caudal de gases, facilitados por Iberfluid: FlowDDE y Flow View. Por un lado, FlowDDE es un servidor de intercambio dinámico de datos (por su abreviatura en inglés, DDE), que establece una conexión entre aplicaciones de Windows e instrumentos digitales. Mediante el uso de comandos DDE, los datos pueden enviarse o solicitarse desde instrumentos digitales conectados a equipos de FLOW-BUS. FlowDDE maneja toda la comunicación con los instrumentos y proporciona los datos a las aplicaciones [148]. Por otro lado, FlowView es un programa cliente DDE que opera con instrumentos digitales Bronkhorst o unidades de lectura [149]. A través de este software se asignaron los caudales de gases que requirió cada prueba. Por último, el software Netzsch-Proteus [150] fue el utilizado para asignar la rampa e intervalos de temperatura, así como para registrar los resultados de los experimentos.

2.2 Carbones seleccionados

Para la realización de los experimentos se han seleccionado tres carbones representativos del espectro de carbones que se han utilizado en las centrales térmicas españolas. Estos tres carbones ya han sido previamente descritos en el apartado 5.2 del capítulo 1 de esta tesis. A partir de ahora se les denominará carbones A, CB y IN, de cara a facilitar la lectura del capítulo.

- CARBÓN A: antracita nacional, clasificado según la norma ASTM D388-97 como una antracita;
- CARBÓN CB: mezcla subbituminosa, resultante de diferentes hullas de importación y lignitos nacionales, clasificado según la norma ASTM D388-97 como un carbón bituminoso medio en volátiles;
- CARBÓN IN: Subbituminoso importado (Indonesia), clasificado según la norma ASTM D388-97 como un carbón subbituminoso tipo A.

En la Tabla 7 se presenta el análisis inmediato en recepción (*as received*, a.r.) y en base seca de dichos carbones (*dry basis*, d.b.).

Tabla 7. Análisis inmediato de los carbones utilizados en los experimentos.

% a.r.	A	CB	IN
Humedad	1.8	5.9	37.6
Cenizas	26.4	26.2	2.6
Volátiles	5.4	24.9	30.8
Carbono fijo	66.4	43.1	29.0
% d.b.			
Cenizas	26.9	25.4	4.2
Volátiles	5.5	34.7	49.4
Carbono fijo	67.6	40	46.5

3. DESCRIPCIÓN DE LA METODOLOGÍA

La ejecución de este trabajo implicó dos ejercicios fundamentales de cara a la obtención final de resultados. Por un lado, el propio experimento en sí, desarrollado en la termobalanza y del que se obtuvieron los valores de pérdida de masa en función del tiempo; y por otro, el análisis matemático efectuado a partir de dichos valores que culminó con la obtención de los parámetros cinéticos. En los siguientes subapartados se describe la metodología empleada en ambos procesos.

3.1 Fase experimental

Los experimentos efectuados para analizar los procesos de combustión de las distintas atmósferas, fueron experimentos no isotermos, en los que un factor importante a definir es la rampa de calentamiento. Para estas pruebas, teniendo en cuenta las propias limitaciones físicas del horno (que cuenta con gran inercia térmica), se seleccionó una rampa de 20 °C/min. Según Biagini et al. [151], la utilización de una rampa intermedia de 20 °C/min (de un rango analizado entre 5-100 °C/min) para la combustión de algunos combustibles como el carbón, evita la superposición de las fases de pérdida de peso y permite obtener unos picos bien definidos para las gráficas en las que se representa la función de la derivada de la masa. Además, se constató que cuando se utilizaba la opción de *control de temperatura en la muestra* en la termobalanza empleada en este trabajo (control de la temperatura mediante el termopar situado debajo del plato del crisol, ver Apartado 2.1), se podía alcanzar sin problemas, a partir de los 400 °C, una velocidad de calentamiento de 20 °C/min.

Para seleccionar la masa de combustible analizada en los experimentos, se realizaron pruebas previas con una cantidad de muestra de 20 mg, lo que dio lugar a problemas de difusión de los gases dentro del pequeño lecho de material formado en el crisol, haciendo que no reaccionara todo el carbón correctamente. Por otra parte, los valores encontrados en bibliografía, normalmente se sitúan en un rango de entre 5 y 10 mg [151], [108], [67]. Por ello, para estas pruebas se decidió utilizar una masa de 5 mg. Por otra parte, los experimentos se realizaron con un caudal de gases máximo de 100 ml/min para las atmósferas binarias o terciarias y un caudal de 90 ml/min para las atmósferas en las que se utilizó un único gas.

Las pruebas que se llevaron a cabo, fueron de dos tipos: desvolatilización y oxidación directa. Los experimentos de desvolatilización se efectuaron con atmósferas de N₂ o CO₂, con o sin vapor. Los experimentos de oxidación, por su parte, se llevaron a cabo de manera directa, sometiendo las partículas de carbón, y no de char, a las atmósferas de oxidación (O₂/N₂ o O₂/CO₂, con o sin vapor). Autores como Biagini et al. [151], Zou et al. [61] o Zhou et al. [143] optaron por el mismo tipo de pruebas (directas) en lugar de pruebas de oxidación del char. En concreto, Biagini et al. [151] demostraron que los resultados alcanzados en una oxidación a partir de char no coincidían con los obtenidos de una oxidación directa con aire, debido a que el oxígeno favorecía la desvolatilización (mayor materia volátil liberada) y la reactividad del char generado. Además, los tratamientos de pirólisis para producción de char implican cambios en la estructura de las partículas, entrecruzamiento de enlaces y cambios en la superficie de las mismas [152]. Por ello, y con

la intención de aproximar el análisis al caso de una combustión en una caldera de una central de potencia real, en la que se alimenta directamente el carbón (y no el char), se decidió efectuar experimentos de oxidación directa.

En la Tabla 8 se expone la matriz de los 18 experimentos llevados a cabo con cada uno de los tres carbones seleccionados (un total de 54 experimentos). Además de estos experimentos, se realizaron pruebas sin masa en el crisol (“blancos”), para cada una de las atmósferas presentadas en la matriz, con el fin de detectar las pequeñas diferencias en las lecturas debidas a las perturbaciones causadas por el flujo de gas (“buoyancy”) [153].

Tabla 8. Matriz de experimentos para la termobalanza.

Desvolatilización con N ₂			Desvolatilización con CO ₂		
H ₂ O % vol.	N ₂ % vol.		H ₂ O % vol.	CO ₂ % vol.	
0	100		0	100	
20	80		20	80	
40	60		40	60	
70	30		70	30	
Oxidación directa con N ₂			Oxidación directa con CO ₂		
O ₂ % vol.	H ₂ O % vol.	N ₂ % vol.	O ₂ % vol.	H ₂ O % vol.	CO ₂ % vol.
20	0	80	20	0	80
			20	20	60
			20	40	40
			20	70	10
30	0	70	30	0	70
			30	20	50
			30	40	30
			30	70	0

Las pruebas llevadas a cabo en la termobalanza, tanto de desvolatilización como de oxidación directa, se dividieron en 4 intervalos de tiempo, marcados por la temperatura de la muestra. En la Figura 25 se presenta el perfil de temperatura de la muestra en una de las pruebas realizadas, con sus correspondientes intervalos. En la Tabla 9 se presentan las temperaturas, tiempos y rampas de velocidades de calentamiento programadas, que definen cada uno de dichos intervalos.

En el primer intervalo de las pruebas se efectuó un calentamiento con una rampa de 10 °C/min, en el que se aumentó la temperatura de la muestra desde 80 °C hasta 150 °C. La consigna de temperatura del conducto que dirige los gases a la termobalanza se estableció, a su vez, en 150 °C, con el fin de evitar posibles condensaciones y de manera que, al llegar los gases precalentados al interior del horno, los 80 °C en la partícula fueron alcanzados sin dificultad. Con el objetivo de garantizar que la muestra perdiera toda la humedad antes de efectuar los experimentos, se mantuvo la temperatura a 150 °C durante 15 min (intervalo 2). Durante estos dos primeros intervalos, la atmósfera estuvo

CAPÍTULO 2

exclusivamente formada por gas diluyente (N_2 o CO_2). En el tercer intervalo se aumentó la temperatura con una rampa de $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ desde 150 hasta $900\text{ }^\circ\text{C}$, asegurando con esta última temperatura que la reacción de la muestra fuese completa (en la mayoría de los experimentos las muestras de carbón reaccionaron por completo antes de alcanzar los $600\text{ }^\circ\text{C}$ para todas las condiciones probadas). En este intervalo se introdujeron los gases en las proporciones definidas en la Tabla 8. Finalmente, el cuarto intervalo se corresponde con el enfriamiento del horno, en el cual la atmósfera de gases se volvió a modificar coincidiendo con la de los intervalos 1 y 2.

Los valores de la evolución de la pérdida de masa y su derivada respecto al tiempo registrados cada 0.1 segundos para el intervalo 3, son de los que parte el análisis matemático, cuya metodología se expone en el siguiente apartado.

Tabla 9. Intervalos de temperaturas programadas en los experimentos.

Intervalo	Tiempo (min)	Rampa ($^\circ\text{C}/\text{min}$)	T ^a inicial ($^\circ\text{C}$)	T ^a final ($^\circ\text{C}$)
I - 1	7	10	80	150
I - 2	15	isoterma	150	150
I - 3	37.5	20	150	900
I - 4	70 (aprox.)	-	900	100

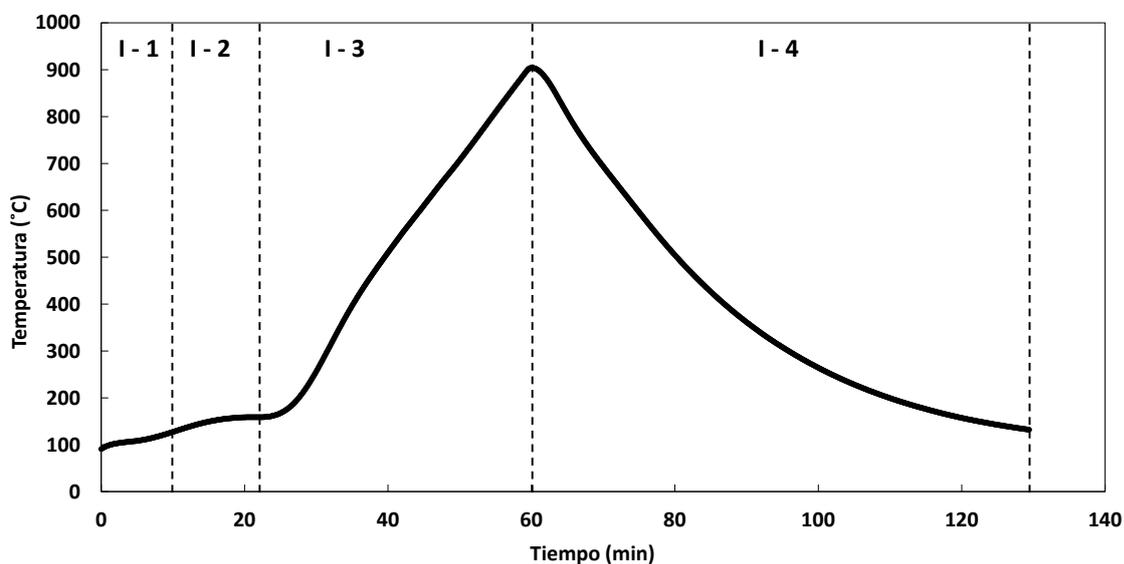


Figura 25. Perfil de temperatura e intervalos de la muestra en una de las pruebas.

3.2 Análisis matemático.

De todos los datos recogidos de cada experimento, solo se consideraron para el análisis matemático aquellos correspondientes al intervalo 3 (entre los 150 – 900 °C), que como se explica en el apartado anterior, se corresponde con el proceso de calentamiento de la muestra una vez se evaporó el agua y antes de iniciarse el enfriamiento del equipo.

En primer lugar, se calculó la pérdida de peso corregida, restando a los resultados del experimento efectuado en una atmósfera determinada, los resultados del “blanco” correspondiente a esa misma atmósfera. A partir de este valor de la pérdida de peso corregido, se calculó el porcentaje de pérdida de peso, con el que se obtuvieron las gráficas TGAs. Así mismo, se calculó la derivada de dicho porcentaje respecto al tiempo permitiendo obtener las gráficas DTGs. Estos últimos valores se trataron mediante el software Origin, con el que se suavizaron las funciones obtenidas para facilitar el tratamiento de los datos.

3.1.1 Cálculo de las temperaturas características

Para cada perfil de combustión se calcularon las temperaturas características más relevantes: las temperaturas de ignición (se suelen denominar también temperaturas de onset, T_o), la de quemado final (la temperatura a la que se considera que la combustión ha finalizado, T_f) y la temperatura pico (la temperatura en la que se da la velocidad máxima de pérdida de masa correspondiente a la oxidación y que suele entenderse normalmente como un indicativo de la reactividad del carbón, T_p).

El método utilizado para el cálculo de las temperaturas iniciales es el expuesto por Li et al. [154] y utilizado también en otros trabajos como Zhou, et al. [143] o Li, et al. [65]. Mientras que, la temperatura de combustión completa o final se fijó para el momento en el que la derivada de la conversión fue de -1 %/min [65], [67], [142]. Un ejemplo del método de cálculo utilizado para obtener estas temperaturas en una de las pruebas, se ilustra en la Figura 26.

Además de las temperaturas características, se calcularon también: la velocidad máxima de pérdida de masa (velocidad correspondiente a la temperatura pico), velocidad de pérdida de masa media (entre T_o y T_f de reacción) y el índice de combustibilidad (S), como se define a continuación (ec.1) [67], [100], [155].

$$S = \frac{\left(\frac{dw}{dt}\right)_{max} \times \left(\frac{dw}{dt}\right)_{av}}{T_o^2 \times T_f} \quad \text{ec.1}$$

Donde $\left(\frac{dw}{dt}\right)_{max}$ es la velocidad máxima de pérdida de masa y $\left(\frac{dw}{dt}\right)_{av}$ es la media de la velocidad de pérdida de masa definida según se ha indicado previamente.

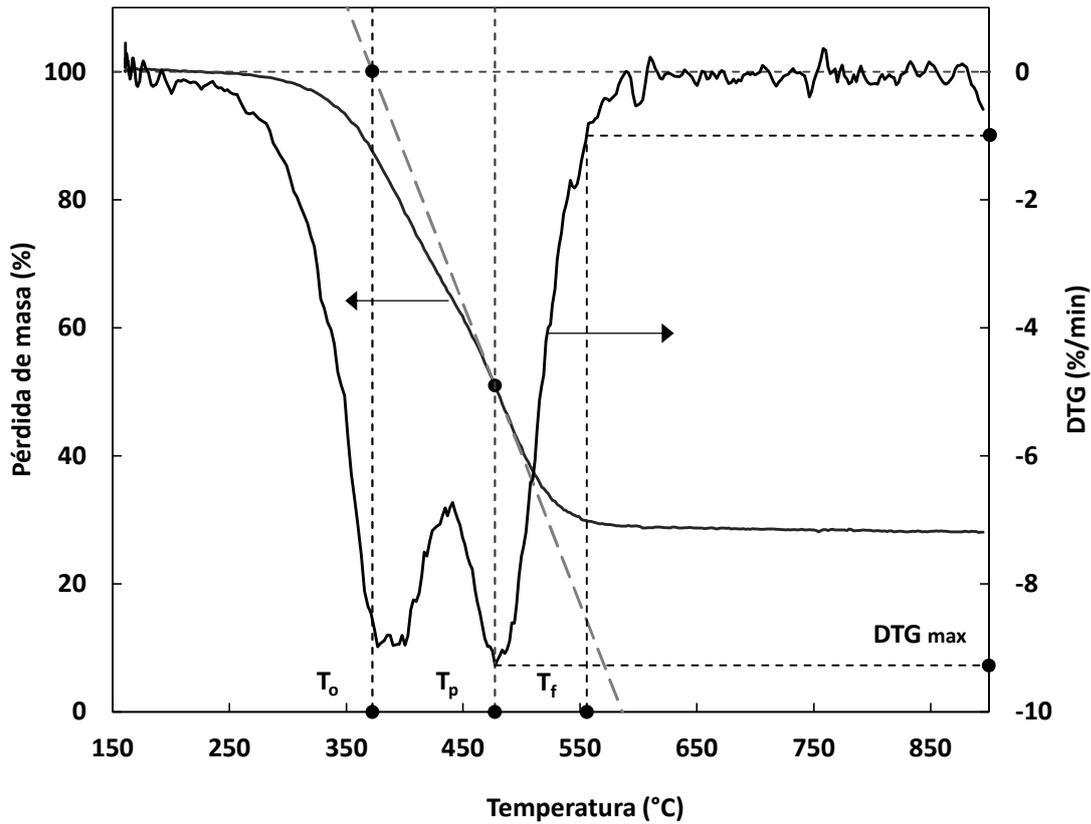


Figura 26. Método de cálculo de las T^a s características (Carbón CB, 30/20/50 % vol. $O_2/H_2O/CO_2$).

3.1.2 Cálculo de los parámetros cinéticos

Además de la caracterización de las temperatura e índices definidos en el apartado anterior, se efectuó también el cálculo de los parámetros cinéticos partiendo de las curvas DTG, mediante el procedimiento que se expone a continuación.

La combustión de carbón es la reacción de descomposición de un sólido, de manera que, para los cálculos cinéticos se utilizó como variable la fracción reaccionada (α o grado de conversión) expresada como se muestra en la ec.2, dónde a_0 es el peso inicial de la muestra, a_t el peso en el tiempo real y a_f el peso final. La velocidad de reacción, por su parte, se expresa generalmente como se muestra en la ec.3, en dónde $\alpha(t)$ es la conversión en un tiempo dado t , K es la constante de velocidad y $f(\alpha)$ una función dependiente del mecanismo de reacción (característica del modo en que la reacción tiene lugar).

$$\alpha = (a_0 - a_t) / (a_0 - a_f) \tag{ec.2}$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \tag{ec.3}$$

La constante K , viene dada por la ecuación de Arrhenius (ec.4), en la que R es la constante universal de los gases, A representa el factor pre-exponencial (min^{-1}) y E_a es la energía de activación (kJ/mol). El factor pre-exponencial es conocido también como factor de frecuencia y representa la frecuencia de las colisiones entre las moléculas reactivas.

Por su parte la energía de activación es la mínima energía requerida que debe ser superada para que una reacción química tenga lugar. En esta ecuación la temperatura viene expresada en grados Kelvin. Combinando las ecuaciones ec.3 y ec.4, se puede obtener la ecuación general de la velocidad de reacción para la descomposición térmica de un sólido, ec.5:

$$k(T) = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad \text{ec.4}$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) f(\alpha) \quad \text{ec.5}$$

En un sistema no isoterma, en el que la temperatura aumenta linealmente para una velocidad de calentamiento constante β , $T = T_0 + \beta t$, por lo que se puede definir β como se presenta en la ec.6. Esta ecuación permite eliminar la dependencia del tiempo en la ec.5, que se puede expresar como se muestra en las ec.7 y ec.8.

$$\beta = \frac{dT}{dt} \quad \text{ec.6}$$

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) f(\alpha) \quad \text{ec.7}$$

$$\frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) dT \quad \text{ec.8}$$

Integrando la ec.8 entre una temperatura inicial T_0 y una final T , y el factor de conversión entre 0 y α , se obtiene:

$$\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = g(\alpha) = \frac{A}{\beta} * \int_{T_0}^T \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) dT \quad \text{ec.9}$$

El lado derecho de la ec.9, se conoce como la integral de temperatura o la integral exponencial y no es analíticamente integrable. Algunos de los métodos más utilizados para la estimación de los parámetros cinéticos son los isoconversionales o de método libre. Los métodos isoconversionales tienen su origen en el principio isoconversional que establece que la velocidad de la reacción para un grado constante de conversión es solamente función de la temperatura [156]. Este tipo de modelos no requiere del conocimiento previo del modelo de reacción para calcular la energía de activación, a diferencia de los modelos de métodos de ajuste [156]. Los modelos isoconversionales, a su vez, pueden ser diferenciales o integrales. El modelo diferencial más común es el de Friedman [156], [157]. Por su parte algunos de los modelos integrales pueden ser: Ozawa-Flynn-Wall [157]; KAS/Vyazovkin Linear [157]; Murray and White; Kissinger-Akahira-Sunose; Starink Methods [157]; Coats-Redfern [108], [158], [100], [159].

La precisión de unos métodos u otros depende de los datos de la reacción analizados, así como de las limitaciones introducidas durante su obtención. Para el análisis de datos de TGA se recomienda el uso de modelos integrales [156]. Los métodos integrales están basados generalmente en soluciones aproximadas de la integral de temperatura. Uno de los métodos integrales más utilizados es el método de Coats-Redfern [160], [161], por lo que, para llevar a cabo los cálculos cinéticos en este trabajo se escogió dicho método. El método de Coats-Redfern aproxima la integral de la parte derecha de la ecuación (ec.9) para valores grandes de $\left(\frac{E_a}{RT}\right)$, mediante la relación que se muestra en la ec.10.

CAPÍTULO 2

Suponiendo que, $1 - \left(\frac{2RT}{E_a}\right) \approx 1$ (lo que sucede cuando, según establece el método de Coats-Redfern, $E_a \gg 2RT$, que es cierto en la mayoría de los casos) y, combinando las ec.9 y 10 se puede obtener la ec.11.

$$\int_0^T \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) dT = \frac{RT^2}{E_a} * \left(1 - \frac{2RT}{E_a}\right) \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad \text{ec.10}$$

$$\ln \frac{g(\alpha)}{T^2} = \ln\left(\frac{AR}{\beta E_a}\right) - \frac{E_a}{RT} \quad \text{ec.11}$$

Por su parte, el lado izquierdo de la ec.9 puede integrarse analíticamente, siempre que la definición matemática de la función de conversión de la reacción esté disponible. La Tabla 10 resume algunas de las funciones de conversión en las formas diferencial ($f(\alpha)$) e integral ($g(\alpha)$), para modelos de descomposición química y física. Además de los que se muestran en la tabla, algunos de los modelos de reacción más utilizados por los autores en bibliografía son: el modelo de reacción volumétrica; el de grano; o el de poro aleatorio propuesto por Bathia y Pelmurter [162], [163], [164], [165].

Tabla 10. Funciones de conversión para modelos cinéticos de descomposiciones no-isotermas de sólidos [129].

Mecanismo de velocidad	$f(\alpha)$	$g(\alpha)$
Nucleación y crecimiento de núcleos		
a) Nucleación aleatoria	$1-\alpha$	$-\ln(1-\alpha)$
b) Crecimiento del núcleo - 2 dimensiones	$2(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1/2}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/2}$
c) Crecimiento del núcleo - 3 dimensiones	$3(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{2/3}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/3}$
Difusión		
a) Transporte - 1 dimensión	α^{-1}	$\alpha^2/2$
b) Transporte - 2 dimensiones (geometría cilíndrica)	$[- \ln(1-\alpha)]^{-1}$	$(1-\alpha)\ln(1-\alpha)+\alpha$
c) Difusión - 3 dimensiones (geometría esférica)	$[(1-\alpha)^{-1/3}-1]$	$3[1-2\alpha/3-(1-\alpha)^{3/2}]/2$
Reacción de límite de fase		
a) 1 dimensión (orden cero)	constante	
b) 2 dimensiones (geometría cilíndrica)	$(1-\alpha)^{1/2}$	$2[1-(1-\alpha)^{1/2}]$
c) 3 dimensiones (geometría esférica)	$(1-\alpha)^{1/3}$	$3[1-(1-\alpha)^{1/3}]$

Según Babinski et al. [40], la resistencia a la combustión que determina la cinética de la reacción en la termobalanza, es el resultado de la suma de las resistencias de cada uno de los fenómenos que controlan el proceso, y se representa como aparece en la ec.12:

$$\frac{1}{r_{obs}} = \frac{1}{r_R} + \frac{1}{r_D} \quad \text{ec.12}$$

Donde r_{obs} es la velocidad global observada de la reacción; r_R es la velocidad de la reacción química y r_D es la velocidad del transporte de O_2 . Resulta importante seleccionar el rango de temperaturas adecuado en el cual se pueden

calcular los parámetros cinéticos para la reacción química empleada. Para temperaturas bajas, el proceso es controlado por la reacción química ($\tau_D \gg \tau_R$). Sin embargo, el rango de temperaturas que se corresponde con el control químico dependerá a su vez del tipo y geometría del equipo utilizado. Los resultados obtenidos por Babinski et al. determinaron que tanto para una termobalanza de presión atmosférica Netzsch STA 409PG Luxx como para una termobalanza de alta presión TG-HP150 con suspensión magnética, el rango de temperaturas adecuado para calcular los parámetros cinéticos se encontraba por debajo de los 600 °C (aprox. 900 K). En la Figura 27, representada por Babinski, se recogen los resultados de algunos estudios encontrados en bibliografía para las tecnologías de lecho fluido y reactor de flujo arrastrado, así como los obtenidos por Babinski et al. para el análisis del modelo de la termobalanza. Dado que la termobalanza utilizada en este trabajo es bastante similar a uno de los modelos mencionados (Netzsch STA 409PG Luxx), se trató de llevar a cabo los experimentos en el rango de temperaturas de 150 °C (0.0023 K⁻¹) a 600 °C (0.0011 K⁻¹) con el objetivo de garantizar el régimen cinético de la reacción (ver también Apartado 3.1 de la Introducción).

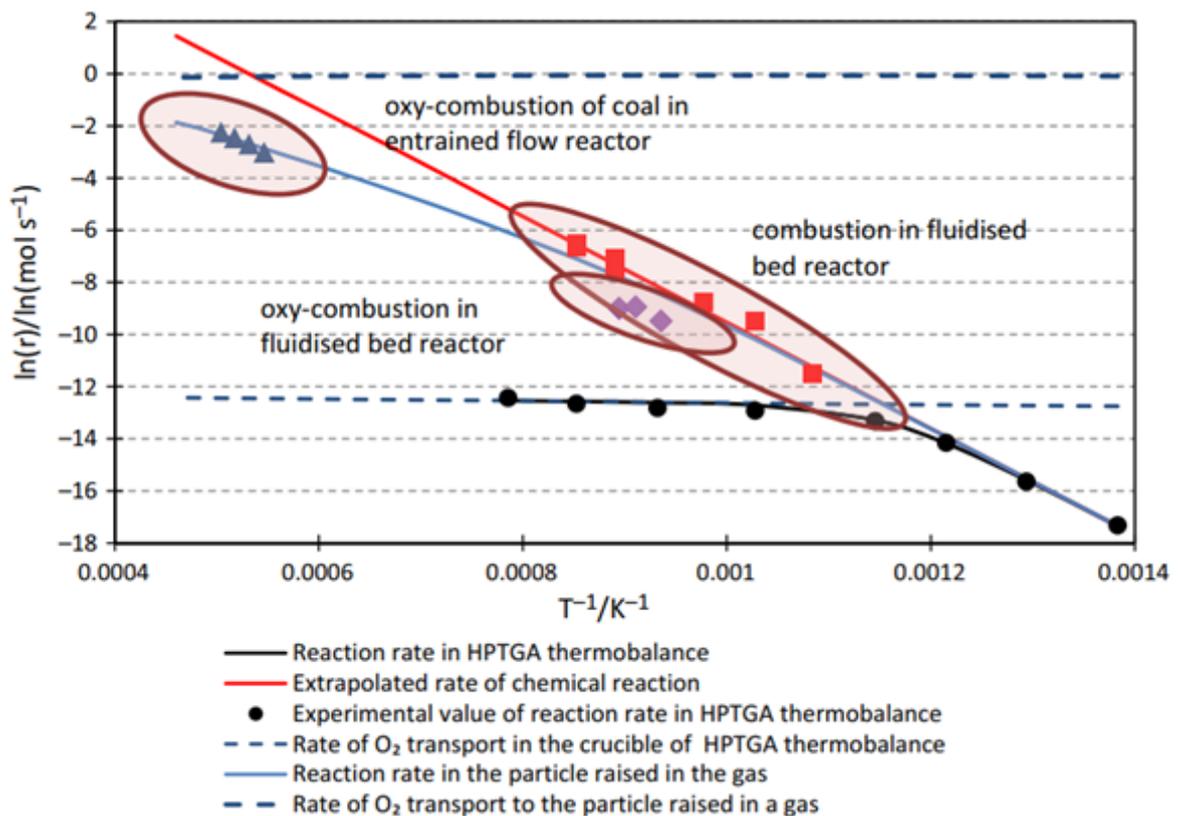


Figura 27. Comparación de la velocidad de reacción como función inversa de la temperatura [40].

Para la función de conversión $f(\alpha)$, por lo tanto, se seleccionó una ecuación de primer orden en la que no influye la difusión, ec.13 y $g(\alpha)$ quedó definida como se presenta en la ec.14. Sustituyendo la ec.14 en la ec.11 se obtiene la ec.15.

$$f(\alpha) = 1 - \alpha$$

ec.13

CAPÍTULO 2

$$g(\alpha) = -\ln(1 - \alpha) \quad \text{ec.14}$$

$$\ln \frac{(-\ln(1 - \alpha))}{T^2} = \ln \left(\frac{AR}{\beta E_a} \right) - \frac{E_a}{RT} \quad \text{ec.15}$$

Esta ecuación se puede linealizar con la ecuación de la recta $y(x) = C + Bx$. Es decir, representando en una gráfica el término $\ln \frac{(-\ln(1 - \alpha))}{T^2}$ frente al término $\left(\frac{1}{T}\right)$ se obtiene una línea recta de pendiente $\left(\frac{-E_a}{R}\right)$. De esta forma se puede obtener la energía de activación (E_a) a partir de los resultados de los experimentos termogravimétricos. Una vez se conoce la energía de activación, se puede calcular el factor pre-exponencial (A) igualando $\ln \left(\frac{AR}{\beta E_a}\right)$ al valor de corte de la recta con el eje de ordenadas.

El mismo modelo cinético se aplicó tanto al proceso de desvolatilización como al proceso de oxidación del char, calculándose los valores de E_a y A para ambos procesos. Se comprobó la adecuación de los valores cinéticos, comparando las gráficas de conversión obtenidas de manera teórica a partir de dichos valores con las de los experimentos y comparando los parámetros cinéticos obtenidos con precedentes bibliográficos. Dichos valores se presentan y discuten posteriormente en el apartado 4.

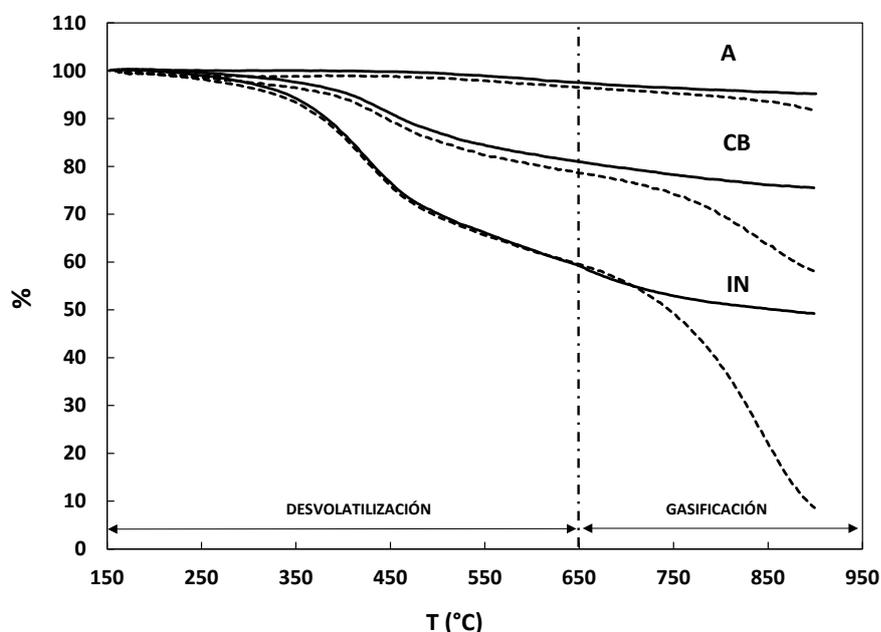
4. ANÁLISIS DE RESULTADOS

En las siguientes líneas se muestran y analizan los resultados obtenidos de los experimentos termogravimétricos llevados a cabo para este trabajo. Los resultados se encuentran expuestos en dos apartados. En el primer apartado se analiza la desvolatilización bajo atmósferas de N_2 , CO_2 , N_2/H_2O y CO_2/H_2O . En el segundo apartado se exponen y analizan los resultados obtenidos de los experimentos de oxidación directa en atmósferas de O_2/N_2 , $O_2/N_2/H_2O$, O_2/CO_2 , $O_2/CO_2/H_2O$ y O_2/H_2O .

4.1 Desvolatilización en atmósferas de N_2 y CO_2 sin y con contenido de H_2O .

4.1.1 Pruebas de desvolatilización en atmósfera seca de N_2 y CO_2

En la Figura 28, se muestran las gráficas TGA de las pruebas de desvolatilización realizadas en atmósferas de N_2 y CO_2 para los tres carbones estudiados. Los experimentos de desvolatilización para oxicomustión se dividen en dos o tres procesos (dependiendo de la atmósfera empleada): el proceso de liberación de la humedad, la desvolatilización y la gasificación del char (en el caso de la atmósfera con CO_2). En los análisis realizados en este trabajo no se tuvo en cuenta el proceso de liberación de la humedad, sino que el intervalo analizado se correspondió con el tercer segmento de los experimentos (ver Tabla 9), así, el peso inicial de la muestra (100 %) en la Figura 28 equivale al de la muestra seca.

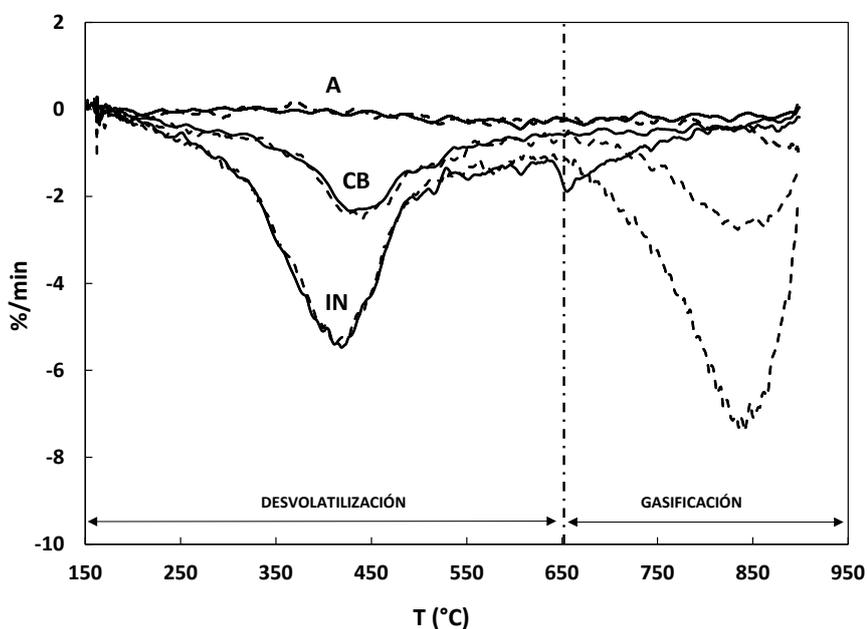


* N_2 : Línea continua; CO_2 : línea discontinua.

Figura 28. TGAs de desvolatilización para N_2 y CO_2 .

CAPÍTULO 2

En esta figura, se puede apreciar un claro cambio de pendiente de las curvas para las atmósferas de CO_2 , entre 750 y 800 °C que se corresponde a su vez con un segundo pico de velocidad en las gráficas DTG (ver Figura 29) de los carbones CB y IN. Tanto el cambio de pendiente como el pico, se corresponden al proceso de gasificación. Se puede apreciar que, mientras la pérdida de masa final en las pruebas de las atmósferas de N_2 (4.08 % para el carbón A, 24.48 % para el CB y 50.76 %) coinciden prácticamente con el porcentaje de volátiles del análisis inmediato (Tabla 7), esta pérdida es mayor en el caso de las pruebas desarrolladas en atmósferas de CO_2 debido a la gasificación, lo que coincide con lo observado por otros autores en bibliografía [142], [166], [167], [168], [169]. Los volátiles comienzan a liberarse a partir de temperaturas de alrededor de los 300 °C [170], mientras que el proceso de gasificación se inicia a temperaturas elevadas. Autores como Wang et al.[142] o Varhegyi et al. [171] estiman que la temperatura de inicio del proceso de gasificación se encuentra en torno a los 800 °C y otros como Rathman et al. [167] la ubican alrededor de los 757 °C.



* N_2 : Línea continua; CO_2 : línea discontinua.

Figura 29. DTGs de desvolatilización para N_2 y CO_2 .

La mayoría de los estudios bibliográficos que analizan los efectos de la sustitución del N_2 por CO_2 en experimentos de desvolatilización mantienen que no existe una gran diferencia entre la reactividad de este proceso, bajo las atmósferas de una y otra composición [142], [167], [172]. Lo mismo se muestra en las gráficas de las Figura 28 y Figura 29, en las que prácticamente no se observa diferencia en las curvas de N_2 y CO_2 para la parte previa a la gasificación. Por otro lado, aunque algunos autores defienden que la velocidad de pérdida de masa en la reacción de desvolatilización disminuye ligeramente en el caso de las atmósferas de CO_2 [65], [173], en este trabajo los resultados obtenidos apuntan a que son muy similares (ver Figura 30).

Sin embargo, si que se aprecia un comportamiento diferente en función del rango de los carbones. El carbón A, menos reactivo que los otros dos, presentó la menor pérdida de masa, apenas mostró ningún pico de velocidad y el efecto de la gasificación se manifestó de manera más débil. Por su parte, el carbón IN, el carbón más reactivo de los tres, alcanzó velocidades de pérdida de masa de 5.4 %/min, duplicando la velocidad máxima alcanzada por el carbón CB de 2.5 %/min (ver Figura 30).

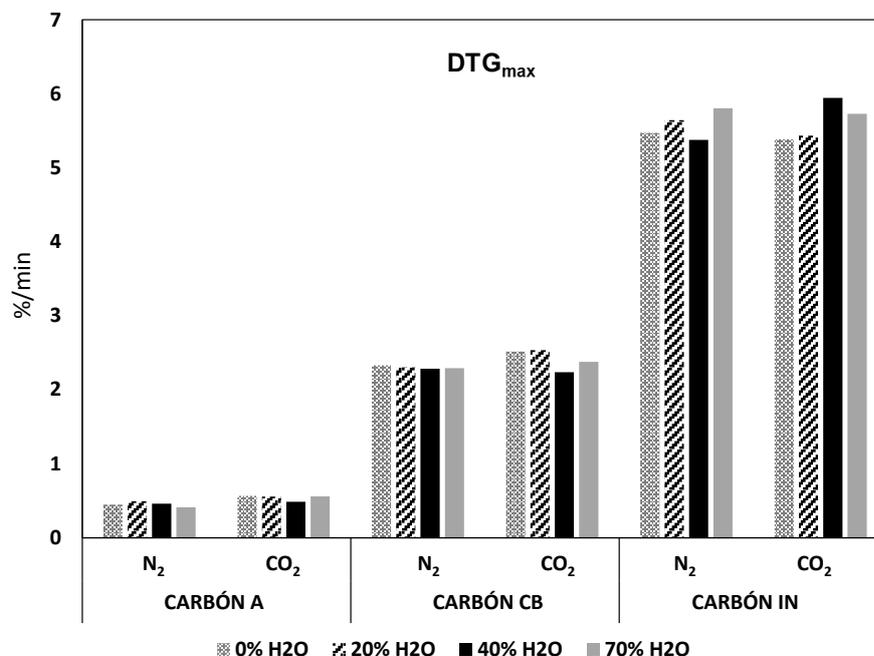


Figura 30. Velocidad de pérdida de peso máxima (%/min) en desvolatilización con N₂ y CO₂.

4.1.2 Pruebas de desvolatilización en atmósfera de N₂/H₂O

Para estudiar el efecto del agua en las atmósferas de desvolatilización, se realizaron pruebas en las que se sustituyó parte de la atmósfera de N₂ por el 20, 40 y 70 % vol. de H₂O (ver Tabla 8). Los resultados de dichas pruebas en comparación con un caso base sin contenido de vapor (línea azul), se muestran en las gráficas de las Figura 31 y Figura 32. De la misma manera que ocurre en presencia de CO₂, en las gráficas TGA de desvolatilización con contenido de vapor de los carbones A y CB se observan dos pendientes distintas, mientras que en las gráficas DTG de los mismos carbones se aprecian dos picos. Esto se corresponde a los procesos de desvolatilización y gasificación.

Al añadir vapor de agua en las pruebas, se observó un ligero aumento en la pérdida de masa en la zona de desvolatilización (por debajo de los 650 °C) respecto del caso sin H₂O (línea azul). Mientras que a temperaturas más elevadas tuvo lugar la gasificación producida por el contenido del vapor de agua. El efecto de la gasificación sobre la pérdida de masa aumenta al incrementar el contenido de agua, sin embargo, se aprecia especialmente entre las atmósferas con un 0 y un 20 % de H₂O, reduciéndose dicho efecto entre los porcentajes mayores del 20 y del 40 % y llegando a ser muy pequeño entre las curvas del 40 y el 70 % de agua.

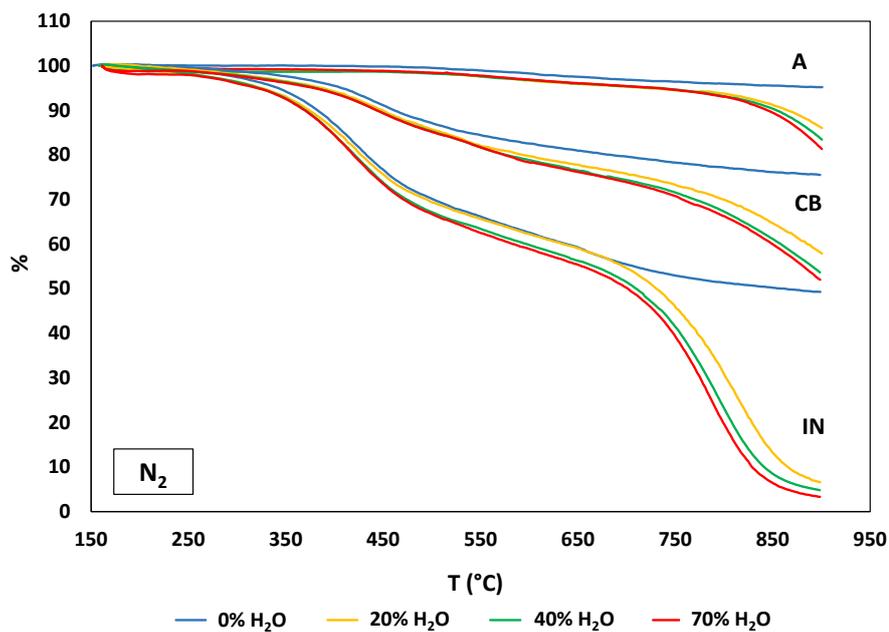


Figura 31. TGAs de desvolatilización en atmósfera de N_2 y N_2/H_2O .

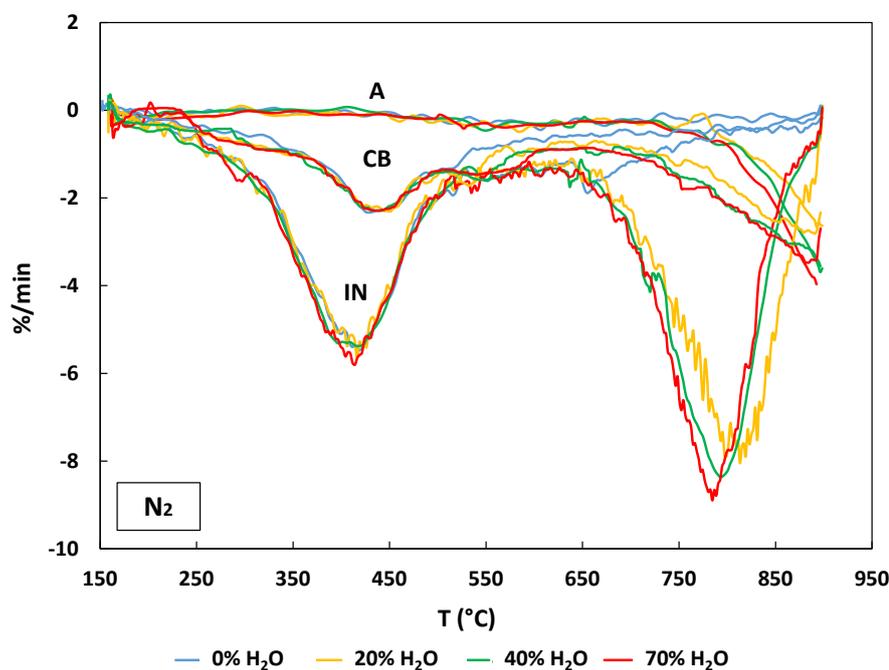


Figura 32. DTGs de desvolatilización en atmósfera N_2 y N_2/H_2O .

En cuanto a la velocidad máxima de pérdida de masa en la etapa de desvolatilización (ver Figura 30), no se aprecia ninguna variación relevante en el valor de la misma al aumentar el contenido de vapor para ninguno de los tres carbones. Sin embargo, sí que se puede observar un aumento claro de la velocidad máxima en la fase de gasificación, a medida que se incrementa el contenido de vapor en la atmósfera (Figura 32). Además, se puede observar que la reacción de

gasificación se desplaza hacia temperaturas más bajas (se adelanta) a medida que aumenta la fracción de agua. Esto se puede apreciar especialmente en la temperatura correspondiente a la velocidad máxima de pérdida de masa de la gasificación del carbón IN (813 °C para el 20 % y 785 °C para el 70 %).

Si se observa la Figura 32 se puede apreciar que la gráfica DTG del carbón A (el menos reactivo) no presenta tan apenas ningún pico de velocidad, mientras que la desvolatilización del carbón IN (el más reactivo) alcanza velocidades de hasta -5.8 %/min (ver también Figura 30) situándose el pico de desvolatilización entre 400 - 420 °C. La desvolatilización del carbón CB por su parte, alcanza velocidades máximas intermedias de entre -2.2 y -2.3 %/min y su pico máximo se sitúa entre 425 - 450 °C. En este carbón, además, se observa un segundo pico a temperaturas de entre 497 - 657 °C, esto se puede deber a que el combustible CB es una mezcla de distintos carbones con diferentes propiedades. Según Mu et al. [174], en este tipo de carbones algunos componentes se pueden descomponer a temperaturas más elevadas debido a la presencia de enlaces más fuertes y como consecuencia a menores velocidades.

4.1.3 Pruebas de desvolatilización en atmósfera de CO₂ /H₂O

Así mismo, se realizaron pruebas de desvolatilización en las que se sustituyó parte de la atmósfera de CO₂ por el 20, 40 y 70 % vol. en H₂O (ver Tabla 8). Igual que ocurre en las atmósferas de N₂ con H₂O, en estas atmósferas se produce una gasificación después del proceso de desvolatilización. Los resultados de estas pruebas quedan representados en las gráficas de la Figura 33 y la Figura 34.

Al añadir vapor de agua en la atmósfera de CO₂, la pérdida de masa en la desvolatilización (por debajo de los 650 °C aproximadamente en la gráfica de la Figura 33,) es pequeña y bastante similar al caso de la atmósfera de CO₂ sin vapor para los carbones A y CB. Sin embargo, se aprecia una mayor pérdida de masa en el carbón C.

Los valores máximos de velocidad de pérdida de masa al añadir H₂O a las atmósferas de CO₂ son muy similares a los obtenidos en las atmósferas con N₂ y H₂O. Igual que ocurre con las atmósferas de N₂, en las TGAs del carbón A no se distingue tan apenas ningún pico de velocidad máxima. Para la desvolatilización del carbón IN, se alcanzan los valores de velocidad más altos entre 5 y 6 %/min para temperaturas más bajas (400 – 415 °C), mientras que para el carbón CB los puntos máximos se sitúan en torno a 2.5 %/min (420 – 440 °C). Observando las gráficas de las Figura 30, Figura 32 y Figura 34 se puede apreciar que, al añadir H₂O a las atmósferas de N₂ y CO₂, no hay una gran diferencia en las velocidades máximas de desvolatilización (encontrándose la mayor variación en torno al 10 %).

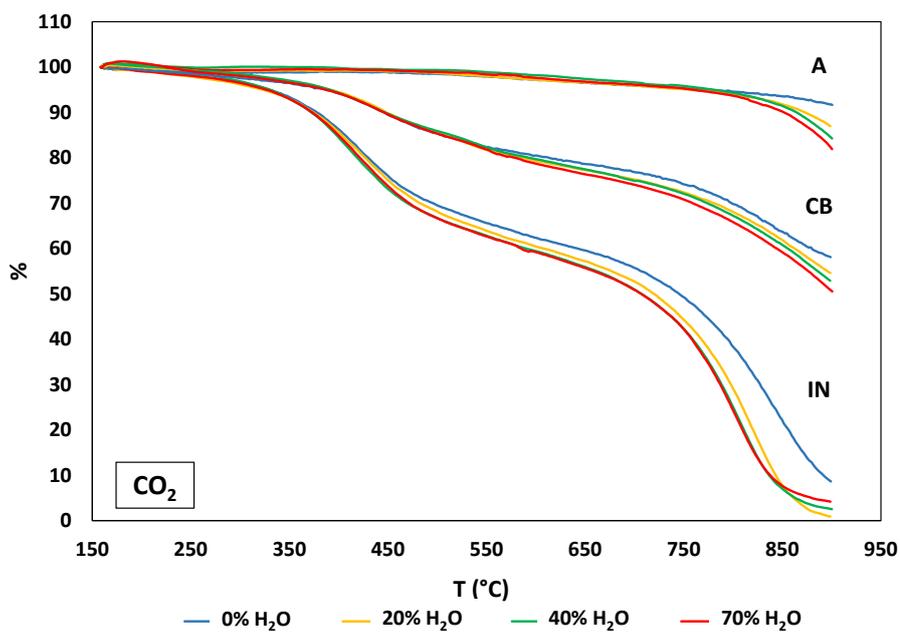


Figura 33. TGAs de desvolatilización en atmósfera de CO₂ y CO₂/H₂O.

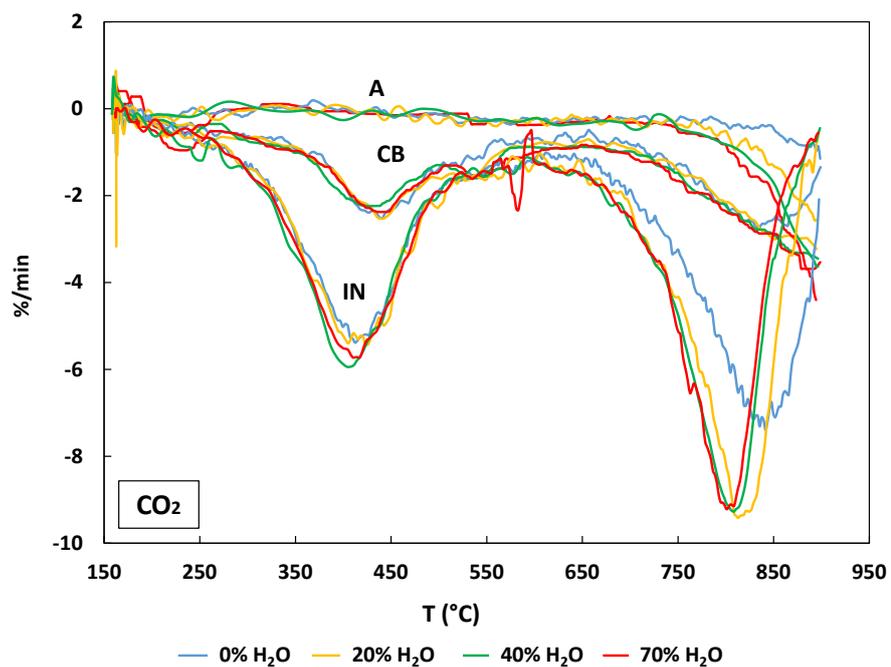


Figura 34. DTGs de desvolatilización en atmósfera de CO₂ y CO₂/H₂O.

Si se comparan las TGAs de las pruebas de N₂ y CO₂ para el mismo porcentaje de agua, se puede observar que se obtienen pérdidas de peso finales muy similares, desviándose en menos de un 2 % unas de otras. Autores como Xu et al. [152], Chen et al. [175], Tai et al. [176] o Roberts et al. [177] mantienen que el CO₂ y el H₂O compiten como agentes gasificantes. Roberts et al. [177] por ejemplo, presenta las velocidades de reacción intrínsecas de tres chares reaccionando con mezclas de CO₂ y H₂O. Los resultados demostraron que la presencia del CO₂ reduce la velocidad de la

reacción C-H₂O. Chen et al. [175] descubrieron que la velocidad de la gasificación del char en mezclas de CO₂ y de agua era menor que la suma de las dos velocidades, pero mayor que la velocidad de cada una de las reacciones de manera independiente. Xu et al. [115] atribuyeron esto a la competición por los puestos activos durante la reacción del char con CO₂ y H₂O, ya que ambas reacciones tenían lugar simultáneamente. Por su parte, otros autores como E. S. Hecht, et al. [178] cuantificaron la influencia de cada una de las dos reacciones para una oxidación de recirculación húmeda con un 25 % de H₂O, obteniendo que la proporción de gasificación del CO₂ era de entre un 15.1 y un 23.1 %, mientras que la producida por el H₂O se encontraba entre un 5.2 y un 8.7 %. Al añadir vapor a la atmósfera de CO₂ en los experimentos desarrollados en esta tesis, se observó que la reacción de gasificación se desplaza hacia temperaturas más bajas. Esto se pudo distinguir especialmente para el carbón IN, en el que la temperatura para la que se dio la máxima velocidad de pérdida de masa en el caso de la atmósfera sin agua se situó en los 841 °C (7.4 %/min) mientras que para el 70 % de agua, esta temperatura fue de 801 °C (9.2 %/min).

4.2 Oxidación directa en atmósferas de N₂ y CO₂, sin y con contenido de H₂O.

En este apartado se exponen los resultados de los experimentos llevados a cabo en atmósferas de combustión (O₂ + N₂) y de oxidación (O₂ + CO₂) sin y con contenido de vapor de agua, variando este último hasta alcanzar valores del 70 %.

Como ya se ha explicado anteriormente (Apartado 3.1), los experimentos de oxidación, se llevaron a cabo de manera directa, es decir, sometiendo las partículas de carbón (y no del char), a atmósferas de oxidación (O₂/N₂ o O₂/CO₂, con o sin vapor), ya que, de esta manera, el proceso se asimila más al que tiene lugar en una central de potencia real. Muchos estudios en bibliografía abordan los efectos que tienen las atmósferas de oxidación sobre partículas de char de carbón, pero pocos lo hacen sobre la partícula de carbón directamente (oxidación directa). Además, de entre estos últimos, todavía menos estudios abordan la adición de grandes fracciones de agua en las atmósferas de oxidación.

4.2.1 Pruebas de oxidación directa en atmósferas O₂/ N₂ y O₂/ CO₂

En la Figura 35 se muestran las curvas de la pérdida de peso (TGAs) de los experimentos de oxidación directa llevados a cabo en atmósferas de N₂ y CO₂ con un 20 % y 30 % de O₂ para los tres carbones. A medida que aumenta la temperatura de la muestra desde los 150 °C hasta los 900 °C, el carbón se desvolatiliza y oxida. En la Figura 36 se presentan las gráficas DTG y en la Figura 37, las velocidades de pérdida de peso máximas alcanzadas en el proceso de oxidación de las pruebas.

Tanto en las gráficas TGA del carbón A como del CB se percibe un cambio de pendiente, así como dos picos definidos en las gráficas DTG. Esto se asocia con la consecución de los procesos de desvolatilización y oxidación. Por otra parte, se puede observar que la gráfica DTG del carbón IN tan solo presenta un pico, lo cual se debe al solapamiento de los procesos de desvolatilización y oxidación causado por la elevada reactividad del carbón.

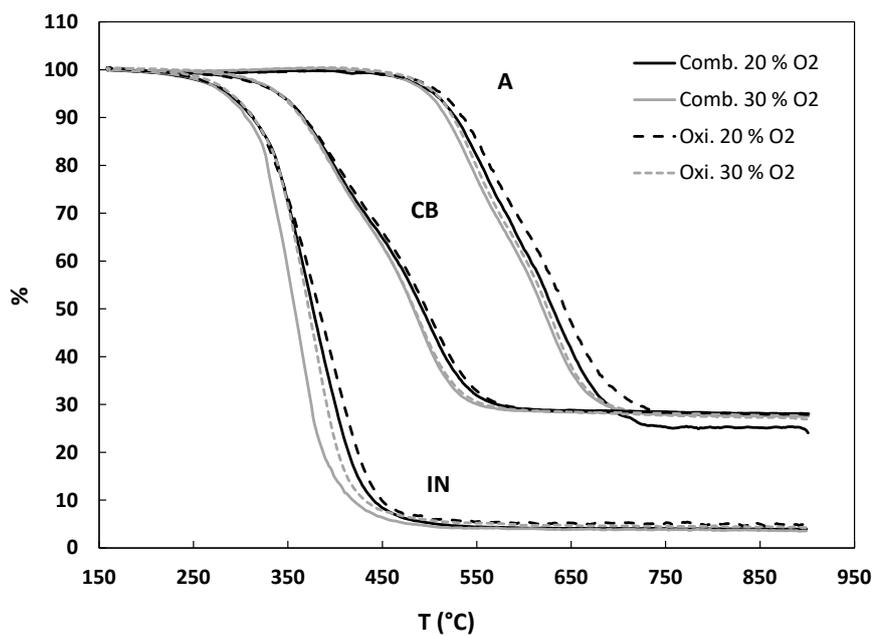


Figura 35. TGAs de oxidación directa en atmósferas O_2/N_2 y O_2/CO_2 .

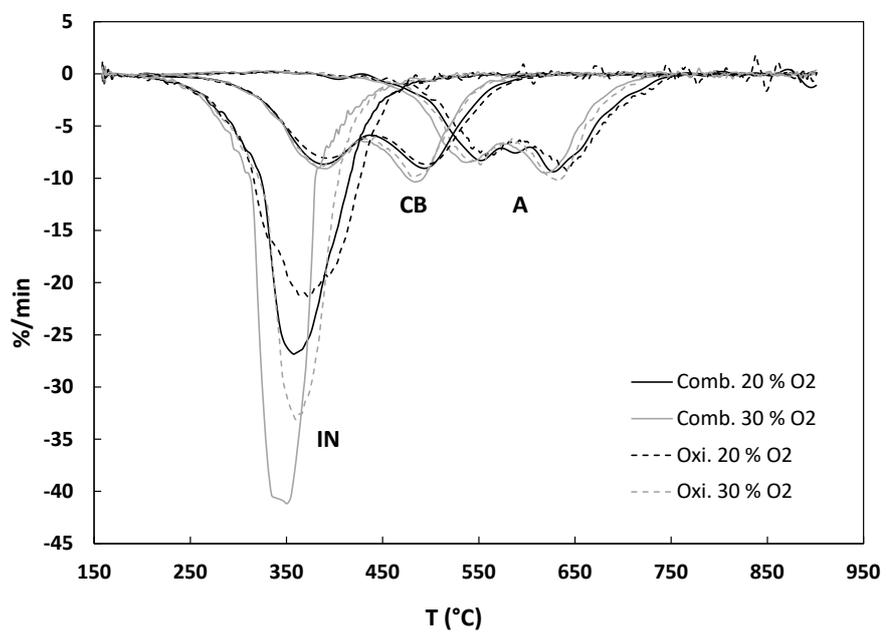


Figura 36. DTGs de oxidación directa en atmósferas O_2/N_2 y O_2/CO_2 .

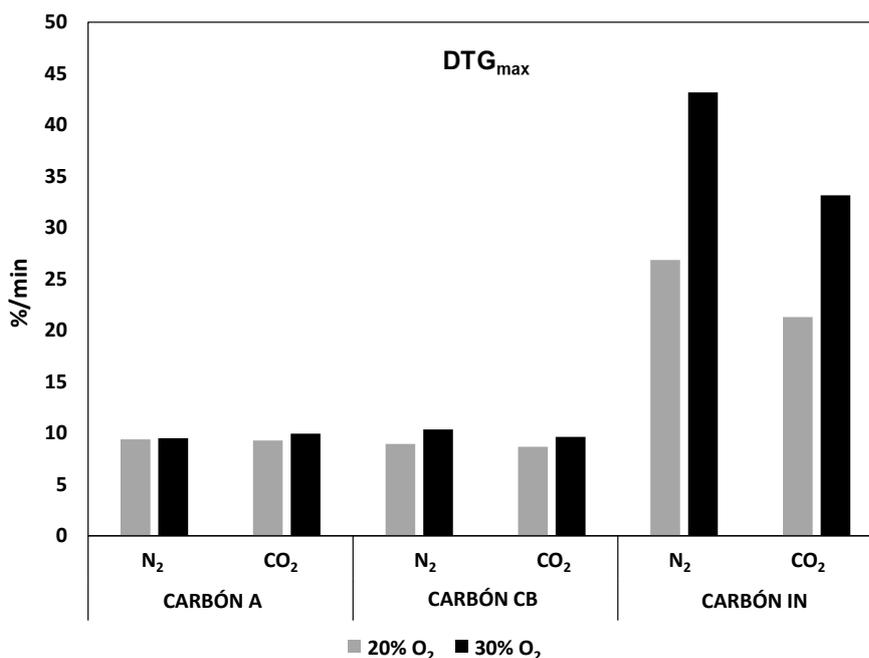


Figura 37. Velocidad de pérdida de peso máxima (%/min) en oxidación directa con atmósferas de N₂ y CO₂.

A partir de los resultados obtenidos de las pruebas de oxidación directa, se calcularon las temperaturas características (T_o , T_f y T_p) como se explica en el Apartado 2.2, algunas de ellas se representan en la Figura 38. Se observa una tendencia creciente en las temperaturas con el aumento del rango de los carbones, esto coincide también con lo señalado por otros autores [179], [180]. Así, el carbón A tiene mayores temperaturas características, que el carbón CB y este a su vez que el IN.

El efecto que supone la sustitución del N₂ por el CO₂ en los resultados obtenidos de esta tesis, indica un retraso general de las curvas TGA y DTG hacia temperaturas más elevadas, lo que coincide con lo observado por otros autores en [65], [142], [143]. En las gráficas de la Figura 38, se aprecia un cierto aumento en la T_o especialmente para la atmósfera del 30 % de O₂. Sin embargo, para la concentración del 20 % de O₂ no se observa una tendencia clara, tan solo se percibe un aumento evidente en la temperatura del carbón CB, siendo las temperaturas de los carbones A y IN prácticamente las mismas. La T_f por su parte, tiende a experimentar un leve aumento en algunos casos, pero permanece prácticamente constante con variaciones menores a 8 °C. Por otro lado, las T_p se ven ligeramente incrementadas o permanecen constantes al sustituir la atmósfera de N₂ por la de CO₂ en todos los casos estudiados.

En cuanto a las ratios de velocidad de pérdida de peso, no se observan grandes variaciones para los carbones A y CB (la mayor del 7 % con el 30 % de O₂ en el carbón B), sin embargo, sí que se aprecia una ralentización para el ratio de pérdida de masa del carbón IN (en la Figura 37, de hasta un 23 % en la atmósfera del 30 % de O₂). A este respecto, Zhou et al. [143] explicaron que, la sustitución de una atmósfera convencional por una de oxidación, tiene un mayor efecto en los carbones con más volátiles. La liberación de los volátiles da lugar a la formación de un mayor número de poros que se rellenen con el gas ambiente durante el proceso de desvolatilización, de esta manera la influencia de la atmósfera es más significativa.

CAPÍTULO 2

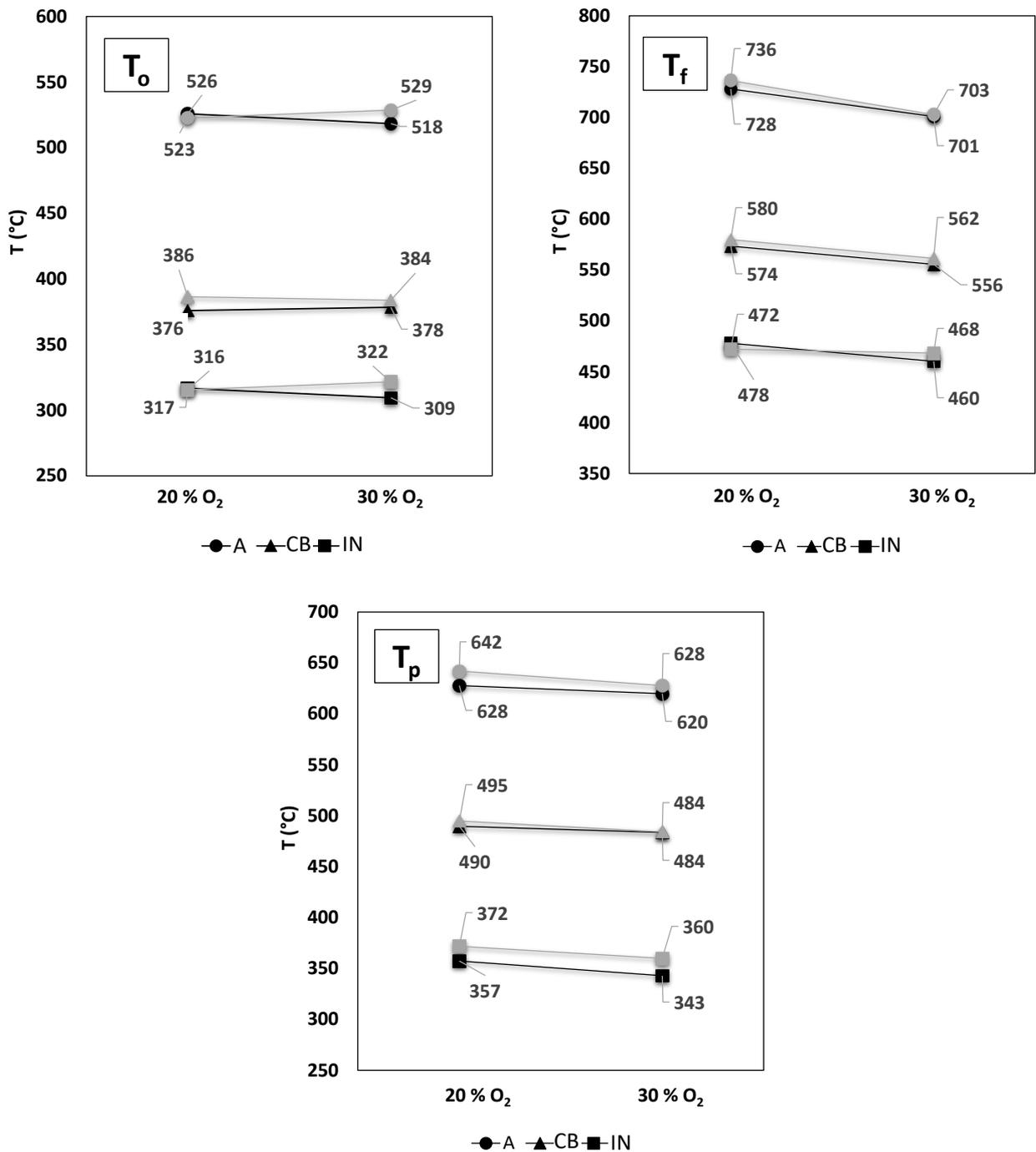
Las distintas propiedades termo-físicas de los gases N_2 y CO_2 como la densidad, la viscosidad, el calor específico, la conductividad térmica o la difusividad térmica, han servido de base a otros autores para explicar los efectos de la sustitución del N_2 por CO_2 en las atmósferas de combustión. Wang et al. [142] calcularon el efecto que tenía en estas propiedades la sustitución de una atmósfera de combustión convencional por una de oxicomcombustión para el 21 % y el 30 % de O_2 . En la Figura 39, se presentan los resultados que obtuvo en forma de ratio entre el valor que adoptan las distintas propiedades en las atmósferas de oxicomcombustión frente a su valor en las atmósferas de combustión. Así pues, el calor específico o la densidad de la atmósfera aumentan en una atmósfera de O_2/CO_2 frente a la de O_2/N_2 , mientras que la viscosidad o la difusión térmica disminuyen.

En estos experimentos, el mayor calor específico del CO_2 (en comparación con el del N_2), dio lugar a menores temperaturas en el gas alrededor de la partícula [69], [167]. Además, como ya se ha mencionado, la difusividad térmica del CO_2 es menor que la del N_2 [69]. Estas dos propiedades resultaron en una disminución del calor convectivo hacia la partícula lo que explica el retraso de la reacción y el visible desplazamiento de las curvas TGA y DTG hacia mayores temperaturas.

En las Figura 35 y Figura 36 parece que la oxidación con mayor porcentaje de oxígeno se desplaza hacia temperaturas menores y que en todos los casos al aumentar el porcentaje de O_2 , la velocidad de combustión también aumenta (especialmente para el carbón IN para el que se llegan a alcanzar velocidades pico de más del doble con el 30 % de O_2). En la Figura 38 también se observa una disminución clara de T_f y T_p al aumentar el O_2 en la atmósfera oxidante, tanto en combustión como en oxicomcombustión. Sin embargo, no se aprecia el adelanto de la reacción en las T_o . La mayoría de autores como Wang, et al. [142], Fan, et al. [181] o Zhou et al. [143] coinciden en que los valores de la T_o varían muy ligeramente, mientras que el efecto de disminución de la temperatura con el aumento de la concentración de O_2 es más marcado en las T_p y T_f . Wang, et al. [142] expusieron que las diferencias del valor del calor específico y difusividad térmica entre la oxicomcombustión y la combustión convencional disminuían con el aumento de la concentración de oxígeno entre el 21 % y el 50 %, lo que se corresponde con los resultados obtenidos. Bejarano and Levendis [63] sostuvieron que se requerían niveles de O_2 más elevados para alcanzar el mismo grado de combustión que en aire con las condiciones de oxicomcombustión. Aunque el porcentaje de O_2 depende del tipo de carbón, varios autores coinciden en encontrar una similitud en la combustión de partículas en atmósferas de aire con la oxicomcombustión para un 30 % de O_2 [142], [60], [61], [182]. A este respecto, en la Figura 35 se puede comprobar que, para el carbón A, la oxicomcombustión del 30 % de O_2 transcurre de manera más cercana a la combustión del 20 % de O_2 de lo que lo hace la oxicomcombustión para el mismo porcentaje.

Finalmente, autores encontrados en bibliografía como Wall et al. [172], Li et al. [65] o Biagini et al. [151] entre otros, sostuvieron que no solo la oxidación, sino que también la desvolatilización de la materia orgánica se ve favorecida por la presencia de elevadas cantidades de oxígeno. Según Biagini et al. [151] la rotura térmica de los enlaces químicos de la matriz sólida que conduce a compuestos más ligeros se ve fuertemente potenciada por la presencia de oxígeno. Además, la naturaleza exotérmica de las reacciones relacionadas con el oxígeno aumenta la temperatura de la muestra y hace que el proceso sea más rápido en comparación con las condiciones inertes. Según nuestros resultados, el oxígeno, acelera la desvolatilización haciendo que las velocidades alcancen valores de hasta cuatro veces su valor en atmósferas

sin O₂ (entre -0.5 y -2.5 %/min para los carbones A y CB en atmósferas de desvolatilización sin O₂ y entre -7 y -9 %/min en atmósferas con O₂).



*Combustión: negro; oxicoombustión: gris

Figura 38. Temperaturas características para combustión y oxicoombustión con 20 y 30 % de O₂.

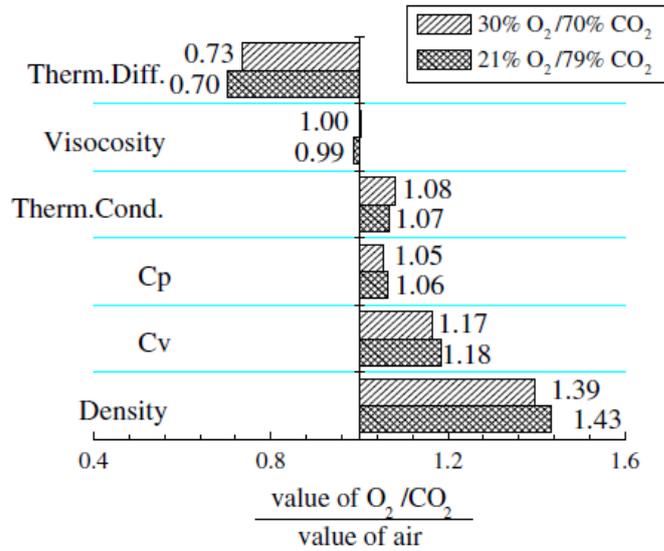


Figura 39. Ratio de distintas propiedades físicas en O₂/CO₂ respecto de las del aire a 800 °C y 1 bar [142].

4.2.2 Pruebas de oxidación directa en atmósferas de O₂/ N₂/ H₂O

Además de las pruebas expuestas en la matriz del apartado 3.1 para cada uno de los tres carbones, se efectuaron también 6 pruebas de oxidación directa con el carbón CB para conocer el efecto del vapor de agua en atmósferas de aire (N₂/O₂). Para ello, se trabajó con contenidos de vapor del 20, 40 y 70 % y dos contenidos de oxígeno (20 y 30 %). Los resultados obtenidos para las pruebas del 20% de O₂ se muestran en las TGAs recogidas en la Figura 40, y en las DTGs de la Figura 41. Además, se muestran las temperaturas características en la Figura 42. Las diferencias entre las propiedades del N₂ y H₂O se utilizan en la mayoría de los estudios encontrados en bibliografía para explicar los efectos observados.

Tanto en las gráficas TGA como DTG se observa que, al añadir vapor de agua a la atmósfera de combustión del carbón CB, existe un ligero desfase del proceso hacia temperaturas mayores. En cuanto a las temperaturas características, T₀ no varía al añadir vapor de agua a la atmósfera, mientras que, tanto la T_p como T_f aumentan en torno a unos 10 °C para la atmósfera con el mayor porcentaje de agua (ver Figura 42). Esto coincide con lo observado por Zou et al. [61], [108], quienes destacan que los resultados relativos al aumento de las T_p y T_f, así como el desplazamiento general de la reacción hacia temperaturas mayores, pueden ser atribuidos al mayor calor específico a volumen constante del H₂O en comparación con el del N₂. Además, el H₂O, en comparación con el N₂, tiene una mayor capacidad de difusividad y emisividad, lo que resulta en una mayor transferencia de calor radiante, disipando más fácilmente el calor de la combustión de los volátiles, disminuyendo la temperatura en la partícula.

Así mismo, se distingue una disminución en la velocidad máxima de pérdida de masa en la oxidación de hasta un 17 %, al añadir las mayores concentraciones de vapor de agua (40 y 70 %) para el caso del 30 % de O₂. Estos resultados que apuntan a una disminución de la reactividad cuando se sustituye el N₂ por H₂O en la atmósfera, también coinciden

con lo expuesto por Zou et al. [61], que observaron una disminución del índice de combustibilidad (indicador de la reactividad) en las atmósferas con vapor de agua respecto de las de combustión convencional.

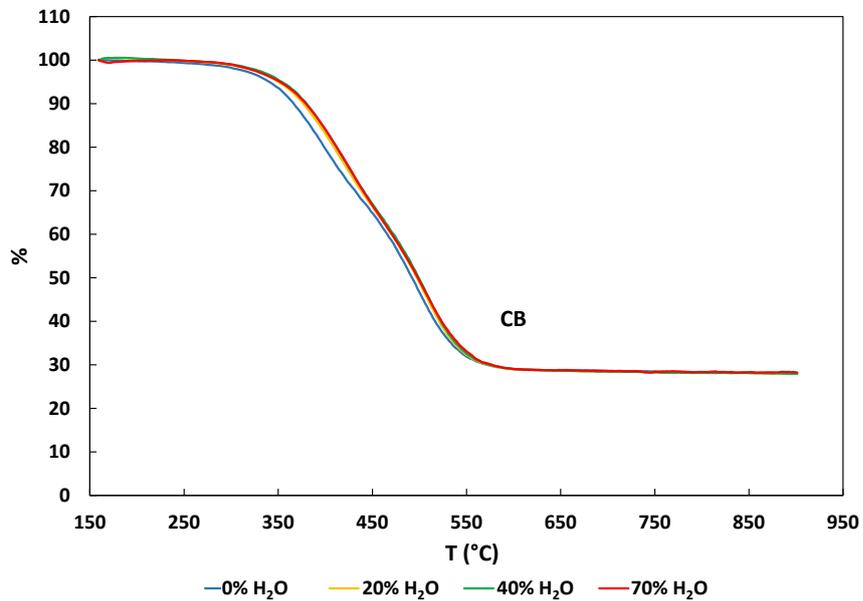


Figura 40. TGA de pruebas de oxidación directa para combustión (20 % de O_2) con H_2O del carbón CB.

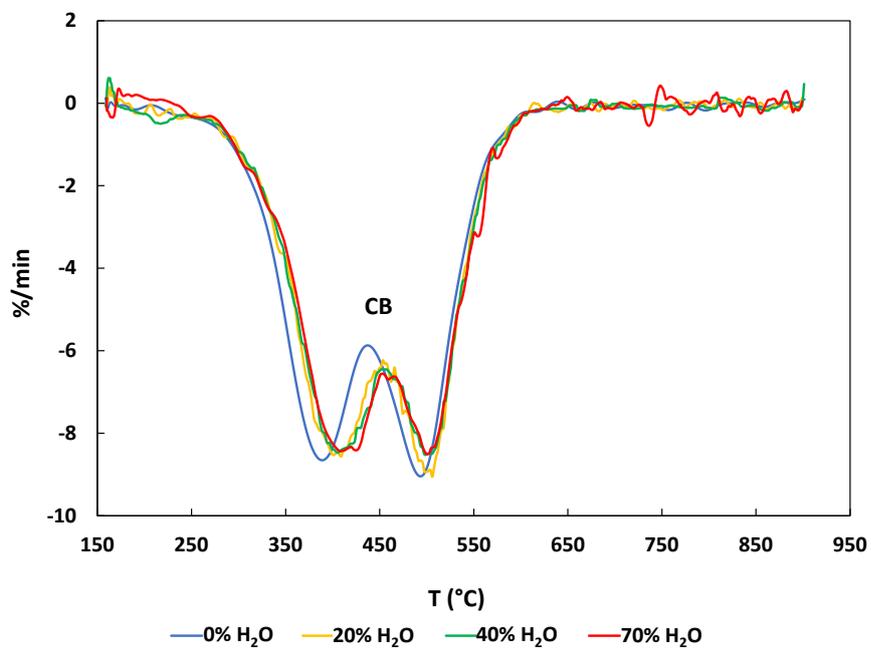


Figura 41. DTGs de pruebas de oxidación directa para combustión (20 % de O_2) con H_2O del carbón CB.

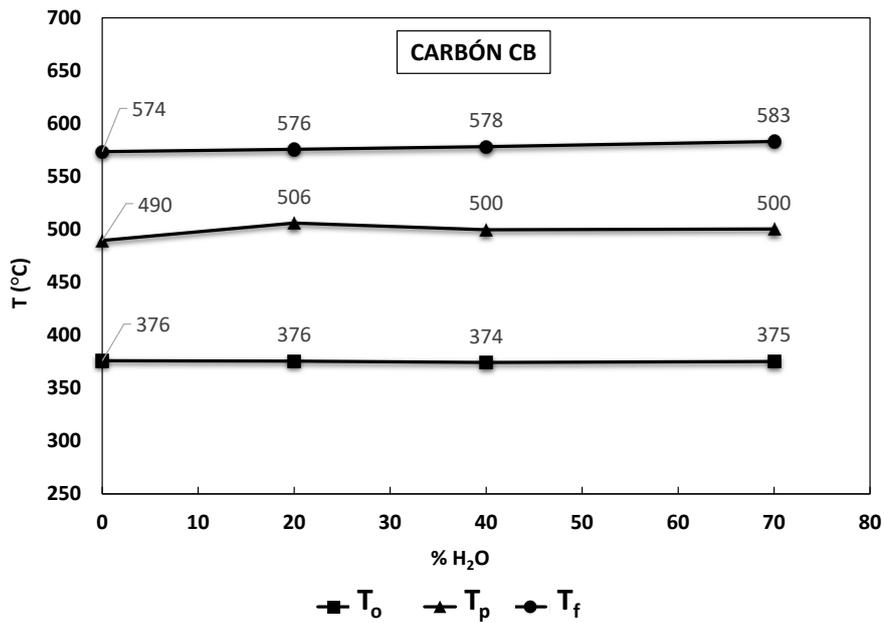


Figura 42. Temperaturas características del carbón CB en combustión (20 % de O₂) con H₂O.

4.2.3 Pruebas de oxidación directa en atmósfera de O₂/ CO₂/ H₂O

Se realizaron pruebas de oxidación directa para distintas atmósferas de oxicomustión y oxicomustión húmeda con contenidos de vapor del 20, 40 y 70 %. En las Figura 43, Figura 44; y Figura 45, Figura 46 se muestran las gráficas TGAs y DTGs para cada una de las atmósferas analizadas. Con la intención de completar la información proporcionada por estas gráficas se calcularon también las temperaturas características que se representan en la Figura 47, así como las velocidades máximas y medias de pérdida de peso (Figura 48) y los índices de combustibilidad (Figura 49).

Observando las gráficas TGA, se puede apreciar que al añadir vapor de agua a la atmósfera se produce en casi todos los casos un ligero desplazamiento de la curva hacia temperaturas más bajas. Esto se observa especialmente en los carbones A y IN. En otros estudios como el llevado a cabo por Gil et. al [67] también se comprobó que al añadir hasta un 20 % de vapor de agua a una atmósfera de oxidación, este se desplazaba hacia temperaturas más bajas.

De manera acorde a lo que se observa en las gráficas TGA, las T₀ disminuyen al añadir el 20 % de vapor de agua (e incluso el 40 %) en la mayoría de los casos. Esto coincide con lo observado por otros autores en bibliografía [53], [61], [105], [111]. Además, también se observa una reducción en las T_p y T_f para las atmósferas del 20 % de vapor de agua. El calor específico a volumen constante del agua es menor que el calor específico del CO₂, por lo que la atmósfera se calienta antes, también la partícula y, como consecuencia, el proceso se adelanta.

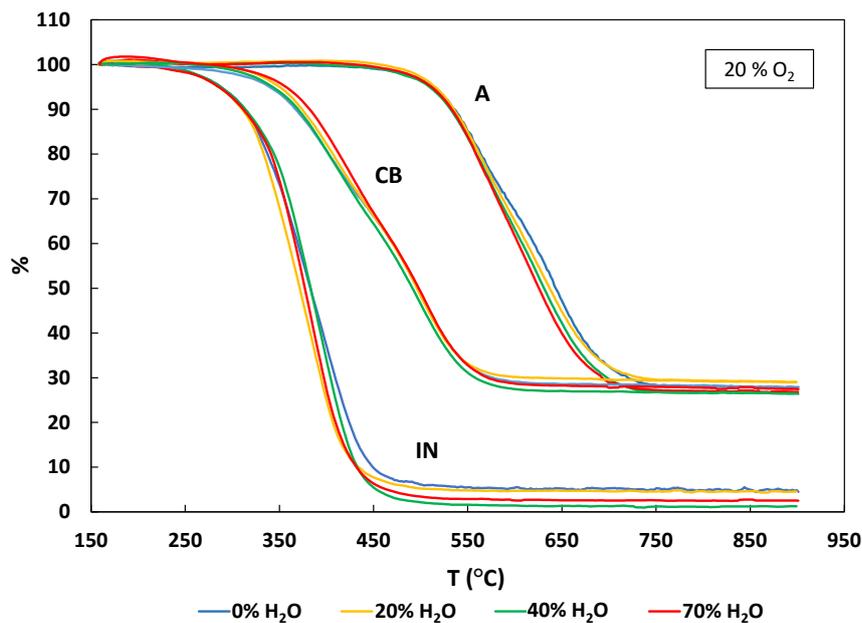


Figura 43. TGAs de oxidación (O_2/CO_2) con el 20 % de O_2 y H_2O .

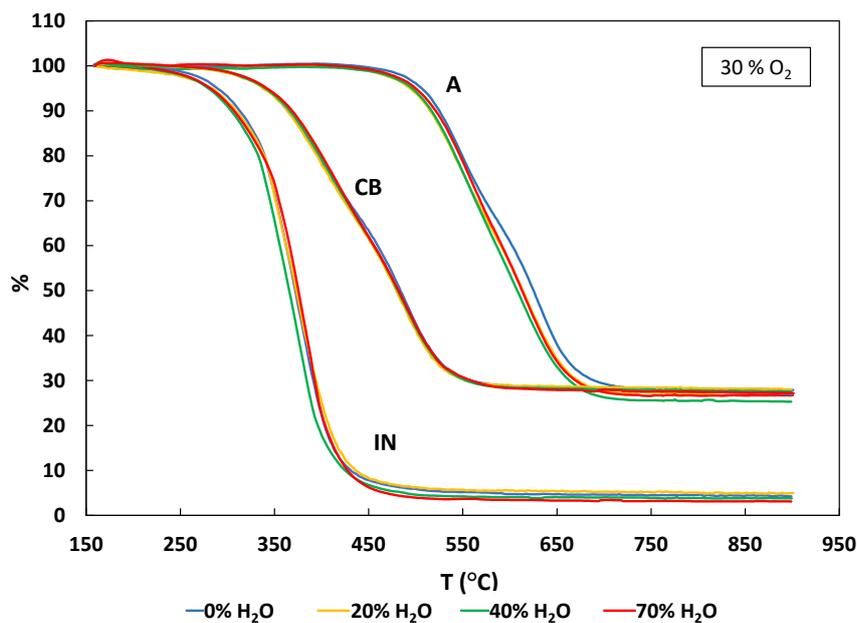


Figura 44. TGAs de oxidación (O_2/CO_2) con el 30 % de O_2 y H_2O .

Sin embargo, la adición de mayores porcentajes de agua (a partir del 20 %) a la atmósfera de oxidación tiene resultados menos claros. Por una parte, se observa un aumento en el carbón IN de la T_0 (con respecto a la atmósfera del 20 %), llegando a superar el valor de temperatura de la atmósfera seca. Mientras, la T_0 en los carbones A y CB tiende a disminuir en las atmósferas del 40 % de H_2O y aumenta finalmente para la atmósfera del 70 % hasta valores cercanos a los del 20 %, aunque en todos los casos se encuentra por debajo del valor de temperatura de la atmósfera seca. El carbón IN es un carbón que tiene mucha materia volátil. Aunque el menor calor específico del agua favorece el aumento de la temperatura de la atmósfera, a medida que aumenta el porcentaje de agua, también cobra importancia la difusividad y

CAPÍTULO 2

radiactividad térmica de la misma, que es mayor que la del CO_2 . Esto puede dar lugar a que el calor generado por la combustión de los volátiles se disipe con mayor facilidad que en las atmósferas con menos agua y como consecuencia la temperatura de ignición del carbón IN se retrase. Cai et al., 2016 [53], desarrollaron un modelo numérico en CFD para analizar la influencia de las distintas propiedades del H_2O en comparación con las del CO_2 y obtuvieron que dentro de las propiedades físicas del vapor, la que más importancia cobraba en el proceso de ignición era la radiación térmica del H_2O .

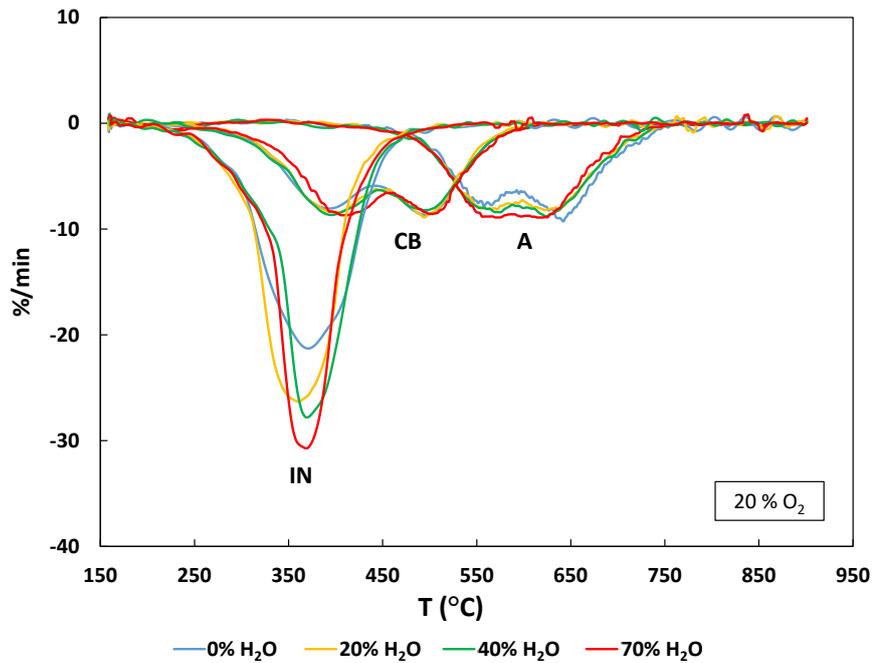


Figura 45. DTGs de oxicomustión (O_2/CO_2) con el 20 % de O_2 y H_2O .

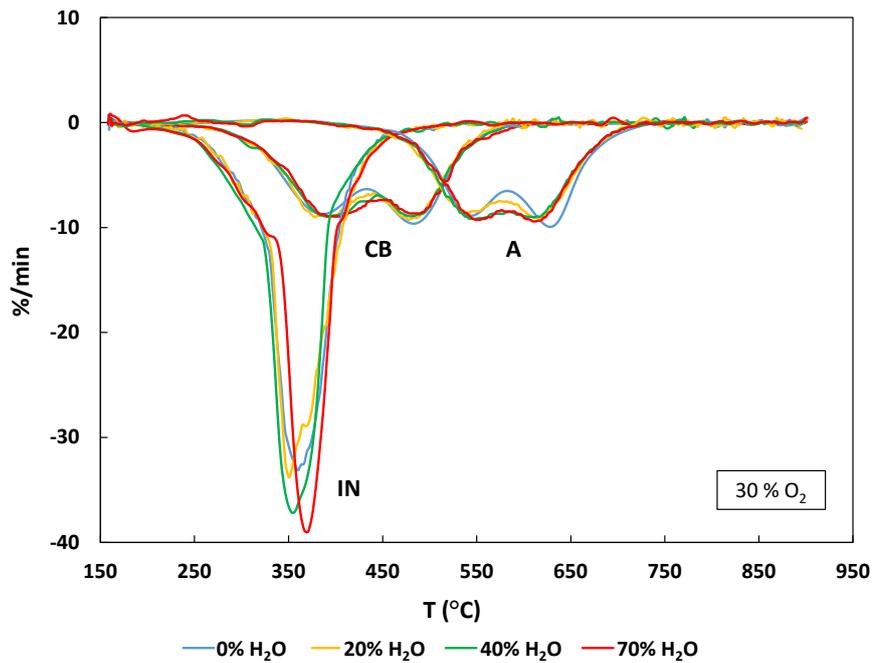
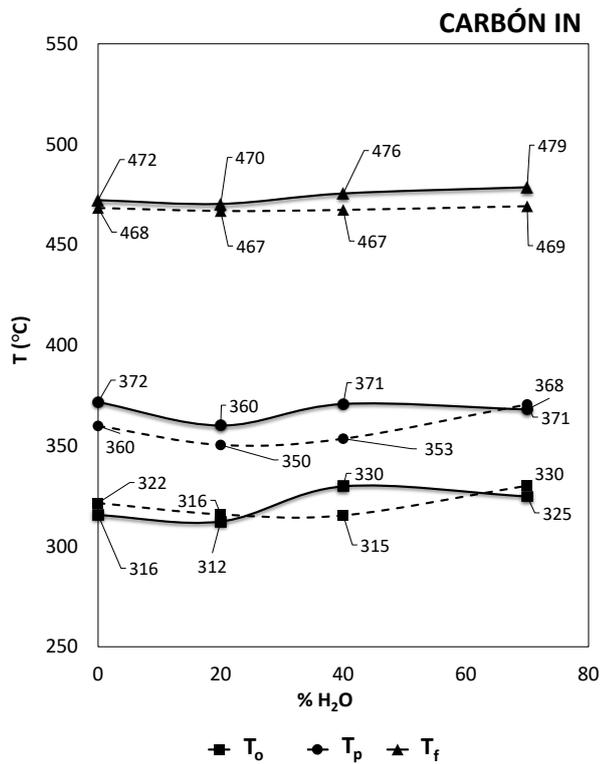
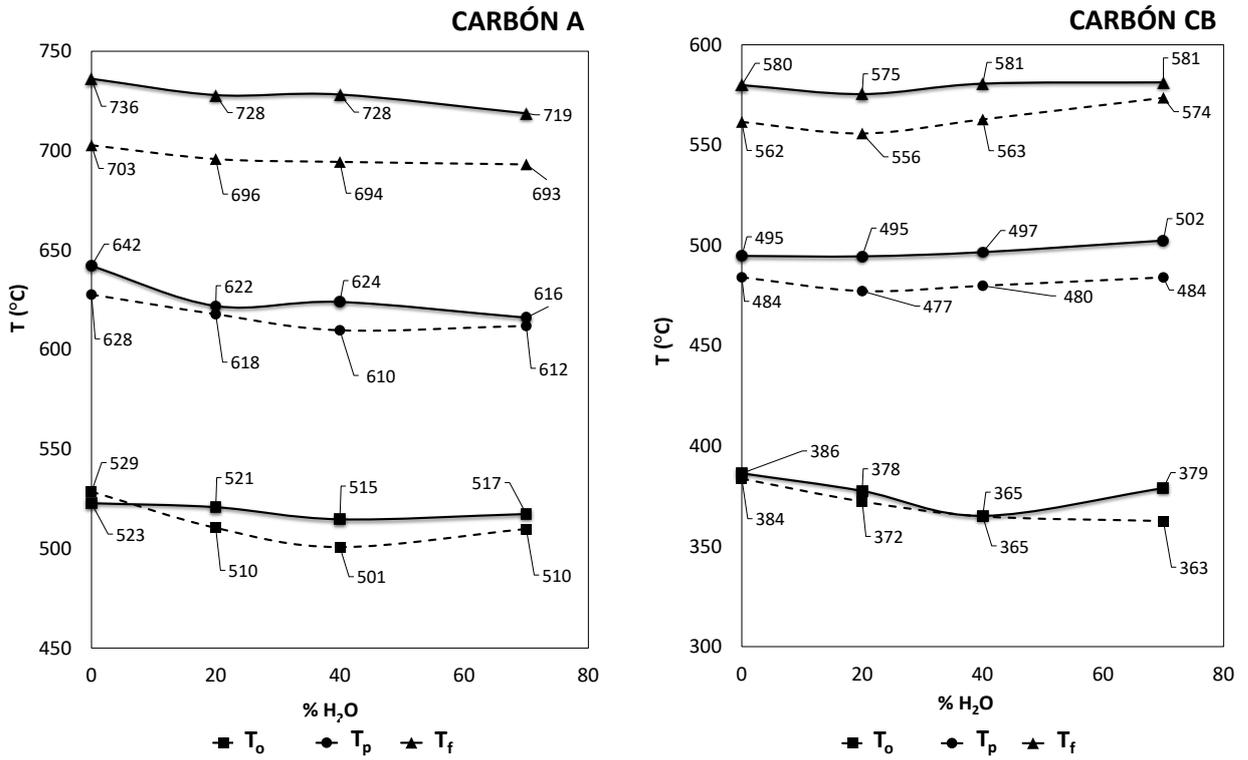


Figura 46. DTGs de oxicomustión (O_2/CO_2) con el 30 % de O_2 y H_2O .



* 20 % O₂: Línea continua; 30 % O₂: línea discontinua.

Figura 47. Temperaturas características en oxícombustión (O₂/CO₂) con H₂O.

CAPÍTULO 2

Por otra parte, las T_f para los carbones CB y IN aumentan (a partir del 20 % de agua) mientras que la del carbón A sigue disminuyendo desde el valor para el 20 % de H_2O (ver Figura 47). El aumento de la T_f en los carbones CB y IN para elevados porcentajes de agua, puede venir justificado también por la elevada difusividad y emisividad térmica del agua en comparación con la del CO_2 . Según Lei et al. [105] cuando las concentraciones de H_2O son mayores, la emisividad representa un rol importante lo que podría explicar el aumento en las temperaturas. Por otro lado, la disminución de la T_f del carbón A coincidiría con lo hallado por otros autores en bibliografía [100], [103], [105] y podría estar relacionado con la consecución de la reacción de gasificación, debido al elevado rango en el que se encuentra esta temperatura para dicho carbón (en torno a 700 °C).

Observando las gráficas DTG y las velocidades de pérdida de peso máximas representadas en la Figura 48, se aprecia que dichas velocidades prácticamente no se ven influenciadas ni por el porcentaje de O_2 ni por el de H_2O en el caso de los carbones A y CB. Mientras que, el aumento en el contenido de O_2 y la adición de H_2O provocan un aumento de la velocidad de oxidación en el carbón IN, el cual alcanza velocidades máximas de entre 2 – 5 veces la de los otros dos carbones (dependiendo del porcentaje de O_2 utilizado). Gil et al. [67] realizaron pruebas termogravimétricas no isothermas sobre 10 carbones de distinto rango para distintas atmósferas de oxicomustión con un 10 y un 20 % de vapor de agua. Obtuvieron que la adición de vapor generalmente causaba un incremento de la velocidad de pérdida de masa. Por otro lado, según Yi et al. [100] la adición del agua afecta a la combustibilidad del carbón, pero el alcance de su influencia depende del rango del carbón, siendo esta mayor para los carbones con alto contenido en volátiles. La velocidad máxima de pérdida de masa en el carbón IN aumenta con el porcentaje de agua (hasta en un 44 % en la atmósfera del 20-70 % O_2/H_2O), sin embargo, esto no le ocurre a la velocidad media (ver también Figura 48), lo que indica que la reacción tiene lugar en periodos de tiempo más cortos a velocidades más elevadas. Por otro lado, las velocidades medias de pérdida de masa de los carbones A y CB también se ven mucho menos afectadas que las del carbón IN, sin embargo, en este caso sí que se percibe una ligera tendencia de aumento.

Para poder obtener valores más objetivos de la influencia del vapor de agua en la reacción de oxidación, se calculó el índice de combustibilidad S (según se detalla en el Apartado 3.2) para las distintas atmósferas de oxicomustión y los tres carbones analizados (Figura 49). Este índice, muestra claramente la gran diferencia en la reactividad del carbón IN frente a los otros dos (más de 10 veces superior). Así mismo, se comprueba que el carbón CB es ligeramente más reactivo que el carbón A. Y finalmente, de la misma manera que ocurre con los valores de velocidad máxima, se observa un aumento de la reactividad al aumentar el contenido de agua para las atmósferas del carbón IN y sin embargo no se aprecia prácticamente ninguna variación de este índice para el mismo supuesto con los carbones A y CB.

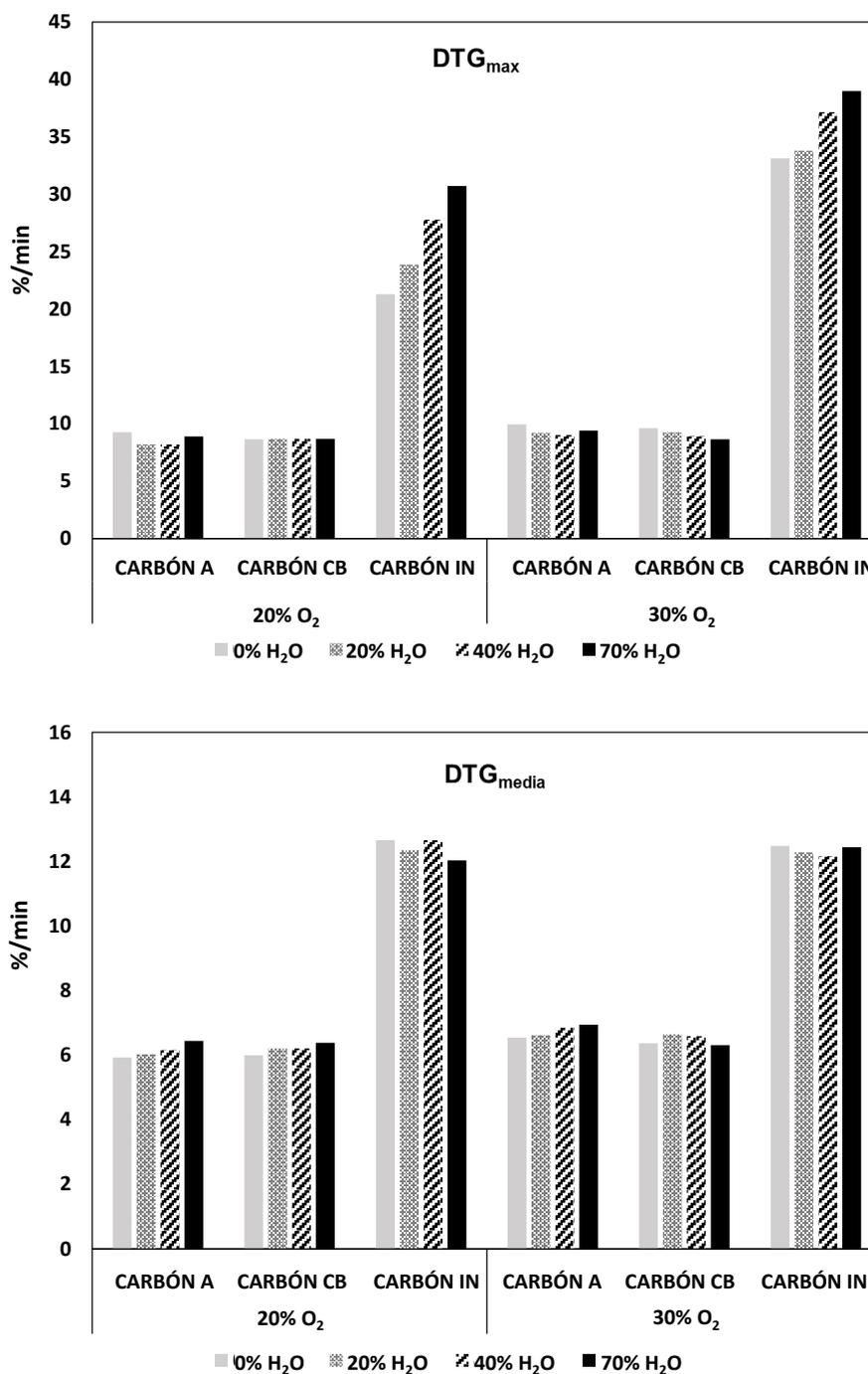


Figura 48. Velocidad máxima y media de pérdida de peso (%/min) en atmósferas de $O_2/CO_2/H_2O$.

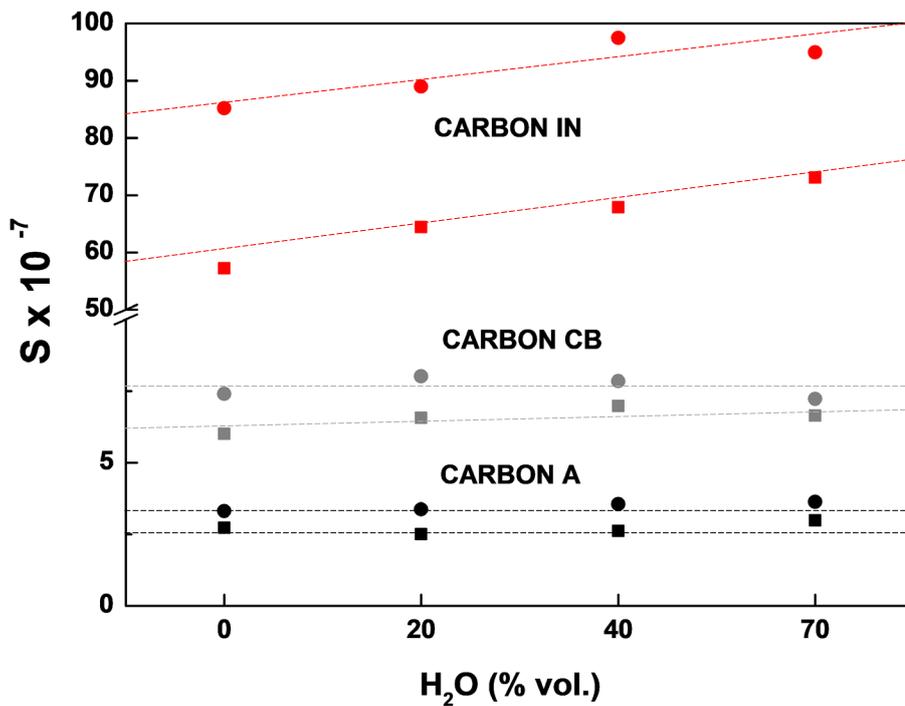
El efecto de la adición del agua a las atmósferas de oxidación, se atenúa al aumentar el porcentaje de O_2 en la atmósfera. Esto se puede apreciar si se comparan las gráficas DTG del carbón IN para el 20 y el 30 % de oxígeno. Una mayor presión parcial de oxígeno resulta en una mayor frecuencia de colisión de las moléculas de O_2 con la superficie de la partícula lo que da lugar a un aumento de la reactividad de la reacción [183]. Además, por otra parte, el aumento del oxígeno, en detrimento de la cantidad de CO_2 , hace que el calor específico sea menor, lo que da lugar a mayores temperaturas que también pueden conducir a un aumento de la reactividad.

CAPÍTULO 2

Por otra parte, en la Figura 47, se puede comprobar como el aumento de oxígeno afecta en mayor medida a la T_f y más concretamente a los carbones con menos volátiles, adelantando la reacción y encontrándose diferencias para los mismos porcentajes de agua de hasta 30 °C en el carbón A y de hasta 18 °C en el carbón CB. Si bien es cierto, que parece que este adelanto en la T_f de reacción tiende a disminuir a medida que aumenta el porcentaje de agua en la atmósfera, obteniendo las menores diferencias para la atmósfera del 70 % de H_2O .

En cuanto a la velocidad (ver Figura 48), como ya se ha indicado, apenas se aprecia variación para las reacciones con el mismo porcentaje de agua y distinto porcentaje de O_2 en los carbones A y CB (no se obtienen variaciones mayores al 11 % en ninguno de los casos). En el caso del carbón IN también existe una tendencia más definida al variar el O_2 en atmósferas con un mismo porcentaje de agua, alcanzándose velocidades hasta un 36 % mayores en el caso del 30 % de O_2 .

Los resultados obtenidos indican que el efecto del vapor de agua depende altamente del tipo de carbón analizado, pero también del porcentaje de oxígeno y de agua utilizados en las atmósferas.



* 20 % O_2 : cuadrados; 30 % O_2 : círculos.

Figura 49. Índice de combustibilidad (S) para atmósferas de $O_2/CO_2/H_2O$.

5. ANÁLISIS CINÉTICOS

Los análisis termogravimétricos constituyen una técnica que ha sido comúnmente utilizada para investigar la cinética de reacciones heterogéneas rápidas como lo es la combustión de sólidos. Para este trabajo, se obtuvieron los parámetros cinéticos de las pruebas desarrolladas mediante la metodología de cálculo expuesta en el Apartado 3.2. La determinación de dichos parámetros se efectuó con el objetivo de caracterizar y definir la reactividad de los carbones analizados.

En la literatura se encuentran diversos estudios que determinan la reactividad y las cinéticas del carbón en oxicomustión con experimentos termogravimétricos isoterms y no isoterms de chares pirolizados previamente [67], [100], [102]. Sin embargo, se sabe que los tratamientos de desvolatilización para la producción del char implican cambios en la estructura, en la superficie de las partículas y entrecruzamiento de enlaces. Además, la liberación de los volátiles se ve favorecida durante la oxidación directa del combustible en comparación con el esquema de desvolatilización/oxidación del char, debido a que el oxígeno favorece la desvolatilización y la reactividad del carbón [184]. Estos efectos deben tenerse en cuenta de cara a llevar a cabo un análisis cinético.

Así pues, algunos autores apostaron por la obtención de cinéticas de oxidación directa en oxicomustión [61], [143] y en hidroxicomustión [108]. En estos trabajos, los gráficos DTG suelen mostrar un perfil con un único pico, a diferencia de lo que sucede para dos de los carbones analizados en este capítulo, en cuyas gráficas DTG aparecen dos picos claramente definidos. En un principio, se realizaron pruebas preliminares, tanto con el carbón A como con el carbón CB, con el fin de comprobar la posibilidad de calcular los parámetros para un solo rango de datos (desde $\alpha=0.05$ hasta $\alpha=0.95$). Si bien los valores de R^2 resultaron bastante elevados (entre 0.980 y 0.995), las funciones obtenidas a partir de estos parámetros no se ajustaron a los datos recogidos experimentalmente. Por ello, los perfiles experimentales seleccionados para la obtención de los parámetros cinéticos se dividieron con el objetivo de obtener modelos fiables.

Para el cálculo de los parámetros de desvolatilización, se consideraron los datos entre un factor de conversión de $\alpha=0.05$ y la temperatura correspondiente al primer pico en la gráfica DTG, asegurando de esta manera que los datos a partir de los que se obtuvieron los parámetros se correspondían tan solo con el proceso de desvolatilización (ver Figura 50). De igual manera, en el caso de la oxidación, los datos considerados abarcaron desde el segundo pico de las gráficas DTG hasta un factor de conversión de $\alpha=0.95$ (Figura 50). Esta separación del análisis por procesos fue posible para el carbón A y el carbón CB, pero no ocurrió así con el carbón IN en el que los procesos quedan superpuestos. Por ello, para el cálculo de los parámetros cinéticos de este carbón, se tuvieron en cuenta los datos desde $\alpha=0.05$ hasta $\alpha=0.95$.

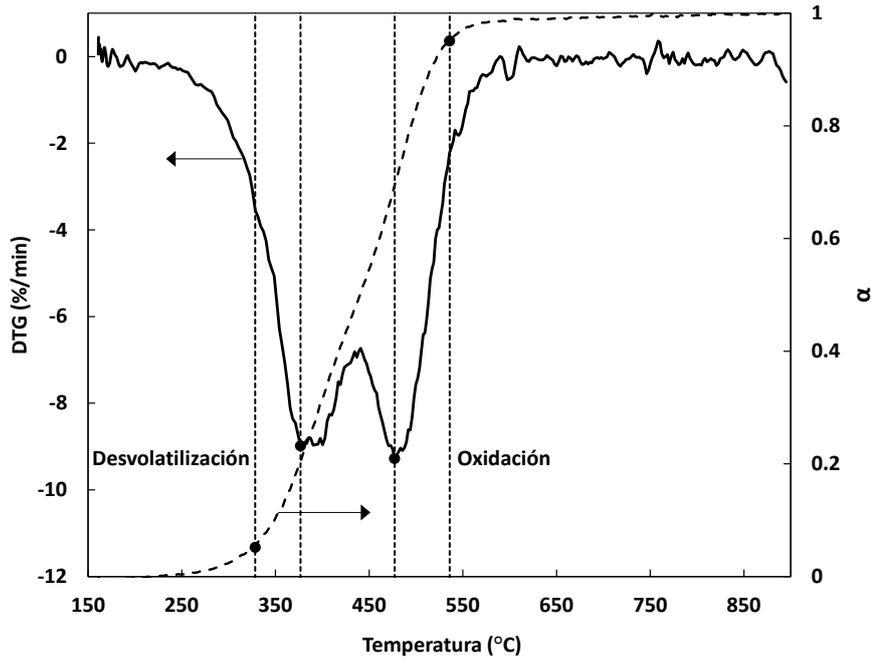


Figura 50. Zonas para el cálculo de los parámetros cinéticos (Carbón CB, 30/20/50 % vol. O₂/H₂O/CO₂).

Los valores obtenidos de la energía de activación (E_a) y el factor pre-exponencial (A) se recogen junto al coeficiente de correlación (R^2) y el rango de temperaturas analizado, en las Tabla 11, Tabla 12 y Tabla 13.

En las gráficas de la Figura 51 se representan las energías de activación de las pruebas de desvolatilización y oxidación directa, para los tres carbones y las siguientes atmósferas, representativas de las tecnologías analizadas: combustión convencional (20/80 % O₂/N₂); combustión convencional enriquecida (30/70 % O₂/N₂); oxicomustión (20/80 % O₂/CO₂); oxicomustión enriquecida (30/70 % O₂/CO₂); oxicomustión con reciclado (20/20/60 % O₂/H₂O/CO₂); oxicomustión enriquecida, con reciclado (30/20/50 % O₂/H₂O/CO₂); e hidroxicomustión (20/70/10 % O₂/H₂O/CO₂ y 30/70 % O₂/H₂O). Se puede observar que, la energía de activación depende principalmente de la propia naturaleza del carbón. Para el carbón con menor rango (A), se obtienen mayores energías de activación (92 - 182 kJ/mol) que para los otros dos carbones (entre 61 - 88 kJ/mol). Liu et al [185] estudió la combustión de tres tipos de lignitos y un carbón bituminoso mediante un análisis termogravimétrico descubriendo que la energía de activación disminuía con el incremento del contenido de materia volátil. Otros resultados similares se obtuvieron también previamente para análisis cinéticos isoconversionales en los que se estudiaba la oxidación [143], [186]. Por otra parte, la energía de activación del proceso de desvolatilización para los carbones A y CB (148 - 183 kJ/mol y 74 - 88 kJ/mol respectivamente) es mayor que la energía de activación de la etapa de oxidación (92 - 116 kJ/mol y 66 - 76 kJ/mol). Resultados similares se encontraron en estudios previos donde se utilizaron análisis cinéticos isoconversionales para investigar la oxidación directa [143], [186]. La energía de activación es mayor en las primeras etapas de la conversión del carbón, cuando la materia volátil se está generando, y disminuye cuando el grado de conversión aumenta.

Tabla 11. Parámetros cinéticos del carbón A para desvolatilización en O₂ y combustión.

	O ₂ (%)	H ₂ O (%)	N ₂ (%)	CO ₂ (%)	E _a (kJ/mol)	A (min ⁻¹)	R ²	T ₁	T ₂
Desvolatilización en O ₂	20	0	80	0	148.67	3.99E+08	0.999	824.3	765.5
	30	0	70	0	169.94	1.59E+10	0.999	810.4	761.4
	20	0	0	80	152.65	6.01E+08	0.999	830.6	774.7
	20	20	0	60	169.21	7.88E+09	0.997	834.4	778.8
	20	40	0	40	148.53	3.45E+08	0.998	844.1	772.3
	20	70	0	10	156.31	1.13E+09	0.999	844.4	774.5
	30	0	0	70	182.16	8.46E+10	0.998	824.6	772.7
	30	20	0	50	155.19	1.67E+09	0.999	814.7	758.3
	30	40	0	30	158.26	2.53E+09	0.999	818.9	761.2
	30	70	0	0	156.04	1.57E+09	0.999	824.8	764.0
Oxidación	20	0	80	0	96.98	1.28E+05	0.999	968.6	900.8
	30	0	70	0	107.39	7.35E+05	0.998	948.4	892.8
	20	0	0	80	94.14	7.54E+04	0.996	980.2	915.1
	20	20	0	60	92.57	6.79E+04	0.999	972.0	894.9
	20	40	0	40	91.71	6.16E+04	0.999	970.4	897.0
	20	70	0	10	92.61	7.73E+04	0.998	964.0	889.1
	30	0	0	70	116.22	2.40E+06	0.996	954.5	904.8
	30	20	0	50	105.91	6.45E+05	0.999	943.3	890.8
	30	40	0	30	98.67	2.41E+05	1.000	941.9	882.7
	30	70	0	0	109.04	1.03E+06	0.999	940.4	884.9

Estos resultados confirman el impacto del rango del carbón en la reactividad de la combustión convencional y oxicomustión, así como para las condiciones de hidroxicomustión. Sin embargo, no se aprecian diferencias relevantes de las energías de activación aparentes de cada carbón cuando se comparan las atmósferas de las distintas tecnologías.

Si se compara la E_a de las atmósferas de un 20 % de O₂ con las de un 30 % de O₂ para los mismos porcentajes de H₂O, se puede comprobar que las energías de activación correspondientes a las segundas son en algunos de los casos mayores que las primeras. Este efecto ha sido previamente observado por otros autores en bibliografía [68], [100], [108], [142]. Sin embargo, este hecho resulta algo contradictorio, ya que se espera que el incremento del contenido de O₂ lleve implícito un aumento de la reactividad. No obstante, al mismo tiempo que existe un aumento de la energía de activación se incrementa el factor pre-exponencial y esto parece atenuar el efecto del primer acontecimiento que disminuiría la velocidad de reacción. Se conoce esto como el efecto de compensación entre los parámetros cinéticos de E_a y A. En relación a esto, Wang, et al. [142] obtuvieron resultados cinéticos similares en atmósferas de oxicomustión, que indicaban que el efecto de compensación entre la energía de activación aparente y el factor pre-exponencial tenía lugar para las reacciones con diferentes concentraciones de O₂. El aumento del factor pre-exponencial con la concentración

CAPÍTULO 2

de oxígeno, parecía atenuar la disminución de la constante de la velocidad de reacción causada por el aumento de la energía de activación aparente.

Tabla 12. Parámetros cinéticos del carbón CB para desvolatilización en O₂ y combustión.

	O ₂ (%)	H ₂ O (%)	N ₂ (%)	CO ₂ (%)	E _a (kJ/mol)	A (min ⁻¹)	R ²	T ₁	T ₂
Desvolatilización en O ₂	20	0	80	0	75.92	1.12E+05	1.000	598.1	660.7
	20	20	60	0	82.30	2.89E+05	1.000	611.5	674.4
	20	40	40	0	79.09	1.54E+05	1.000	609.7	677.3
	20	70	10	0	79.03	1.43E+05	1.000	613.0	680.7
	30	0	70	0	84.76	6.33E+05	0.999	601.4	663.6
	30	20	50	0	85.86	7.77E+05	1.000	602.9	661.9
	30	40	30	0	80.27	2.32E+05	1.000	606.4	673.0
	30	70	0	0	83.11	3.99E+05	1.000	605.0	670.7
	20	0	0	80	74.42	7.61E+04	1.000	601.5	667.0
	20	20	0	60	87.54	8.70E+05	0.998	611.9	Ea673.3
	20	40	0	40	78.65	1.65E+05	1.000	604.7	669.0
	20	70	0	10	87.15	6.39E+05	1.000	619.8	683.6
	30	0	0	70	85.70	7.81E+05	0.999	603.0	660.0
	30	20	0	50	82.30	4.10E+05	0.998	601.3	649.8
	30	40	0	30	80.82	2.83E+05	1.000	602.2	663.9
	30	70	0	0	79.22	1.91E+05	1.000	605.1	676.6
Oxidación	20	0	80	0	68.16	1.50E+04	0.999	762.6	825.5
	20	20	60	0	72.55	2.93E+04	0.997	779.0	828.7
	20	40	40	0	69.49	1.72E+04	0.998	772.7	832.3
	20	70	10	0	69.89	1.83E+04	0.999	773.5	831.0
	30	0	70	0	76.07	6.85E+04	0.998	756.5	810.7
	30	20	50	0	69.95	2.50E+04	0.996	756.1	812.1
	30	40	30	0	68.81	1.95E+04	0.998	756.5	816.4
	30	70	0	0	62.49	6.57E+03	0.990	758.4	821.9
	20	0	0	80	67.28	1.20E+04	0.999	767.7	832.3
	20	20	0	60	69.44	1.80E+04	0.998	767.5	828.0
	20	40	0	40	66.58	1.10E+04	1.000	769.6	829.9
	20	70	0	10	66.48	1.02E+04	0.998	775.4	835.3
	30	0	0	70	63.57	7.76E+03	0.990	757.1	823.2
	30	20	0	50	71.87	3.55E+04	0.999	750.2	808.9
	30	40	0	30	67.02	1.47E+04	0.998	752.9	815.3
	30	70	0	0	61.57	5.66E+03	0.988	757.0	823.0

Tabla 13. Parámetros cinéticos del carbón IN para desvolatilización en O₂ y combustión.

	O ₂ (%)	H ₂ O (%)	N ₂ (%)	CO ₂ (%)	E _a (kJ/mol)	A (min ⁻¹)	R ²	T ₁	T ₂
Desvolatilización en O ₂ + Oxidación	20	0	80	0	77.90	5.66E+05	0.996	558.5	721.7
	30	0	70	0	88.20	6.95E+06	0.981	556.0	700.8
	20	0	0	80	73.46	2.09E+05	0.999	558.4	726.1
	20	20	0	60	81.33	1.30E+06	0.997	558.9	710.8
	20	40	0	40	79.12	6.35E+05	0.996	558.6	719.2
	20	70	0	10	80.16	8.94E+05	0.995	557.0	716.3
	30	0	0	70	86.79	3.75E+06	0.994	561.0	711.1
	30	20	0	50	80.86	1.16E+06	0.995	554.3	710.6
	30	40	0	30	81.69	1.64E+06	0.992	551.0	706.4
	30	70	0	0	80.43	1.05E+06	0.992	555.0	710.3

La relación cinética del que se conoce como “Efecto de compensación cinético” (o por sus siglas en inglés, KCE), viene dada por la ec.16 y se ha utilizado en numerosas investigaciones durante las pasadas décadas para validar la relación entre la energía de activación y el factor pre-exponencial. En la ecuación, a y b son coeficientes constantes para series de procesos de velocidades relacionadas. La relación KCE aporta, en cierta manera, una pista para reconocer si el conjunto de parámetros obtenidos (E_a, A) encaja o no con las mismas pérdidas de masas cinéticas.

$$\ln A = aE_a + b \quad \text{ec 16}$$

Los parámetros cinéticos de la energía de activación y del factor pre-exponencial para las pruebas de oxidación directa (desvolatilización y oxidación) llevadas a cabo durante este trabajo están directamente relacionados por las expresiones lineales que se muestran en la Tabla 14. Estas se muestran acompañadas por su coeficiente de correlación, R².

Tabla 14. Expresiones cinéticas obtenidas para las reacciones de oxicomustión en oxidación directa.

	Desvolatilización en O ₂	R ²	Oxidación con CO ₂	R ²
Carbón A	$\ln A = 0.1572 * E_a - 3.5363$	0.9772	$\ln A = 0.1551 * E_a - 3.1577$	0.9884
Carbón CB	$\ln A = 0.2093 * E_a - 4.4890$	0.9587	$\ln A = 0.1699 * E_a - 1.9093$	0.9457
Carbón IN			$\ln A = 0.2233 * E_a - 4.1357$	0.9805

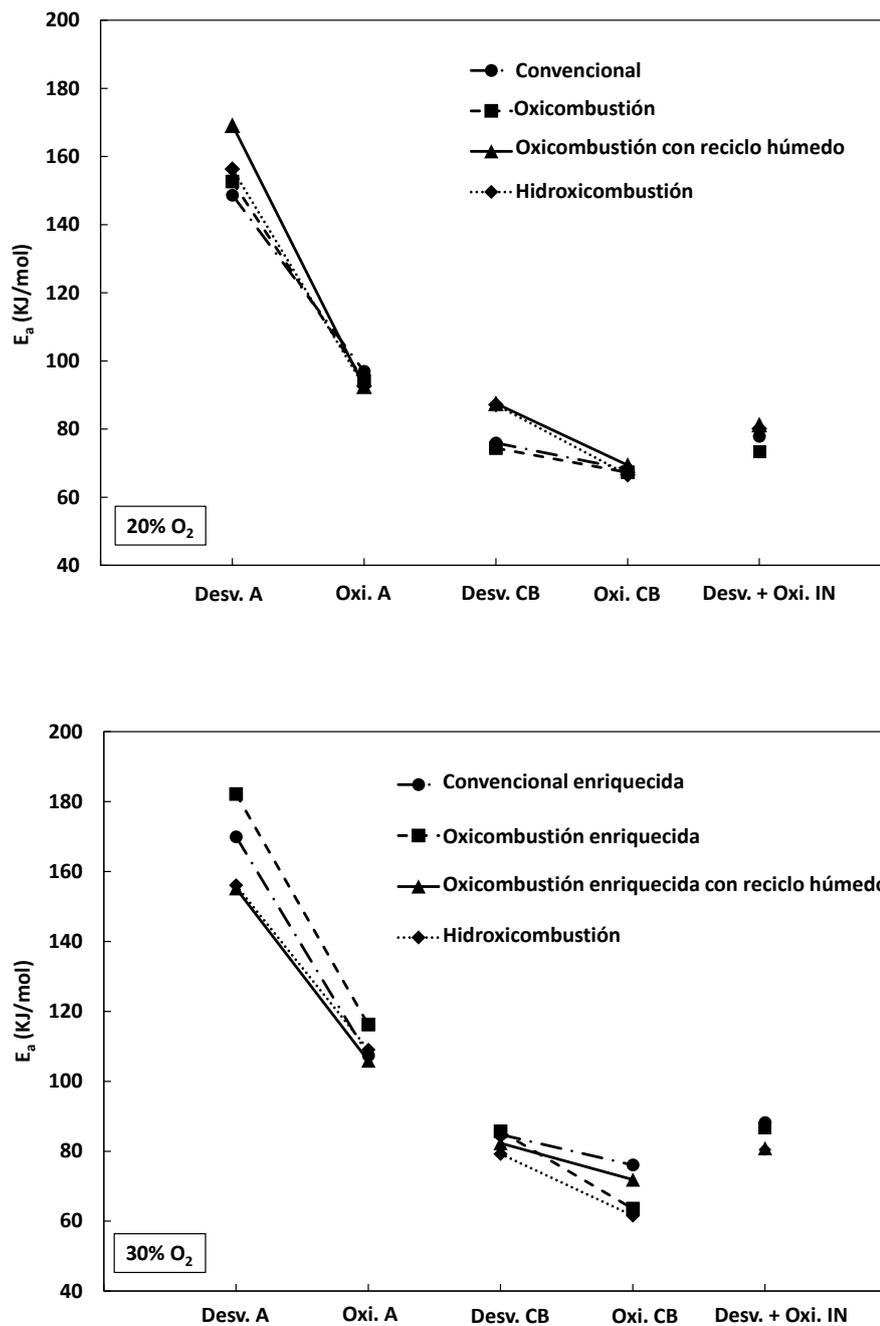


Figura 51. E_a de las pruebas de oxidación directa (desvolatilización y oxidación) para las tecnologías analizadas.

Para poder comparar los resultados cinéticos de las distintas atmósferas analizadas teniendo en cuenta el efecto compensatorio entre ambos parámetros, se han calculado las constantes de velocidad de cada reacción de oxidación. En la Figura 52 se presentan las gráficas de Arrhenius, para las reacciones de oxidación con distintos porcentajes de vapor de agua y de O₂ en un rango de temperaturas de entre 800 – 1400K.

Observando la Figura 52, se puede comprobar que, los valores de la constante de velocidad para las atmósferas con mayor porcentaje de O_2 son mayores. Del mismo modo, las reacciones que tienen lugar para el carbón IN suceden a velocidades mayores, al tratarse, como ya ha quedado demostrado, del carbón más reactivo. En cuanto al efecto del vapor de agua sobre la reacción, la gráfica indica que este depende del rango del carbón y del porcentaje de O_2 en la atmósfera.

Las variaciones de la constante de velocidad al modificar el porcentaje de agua en las atmósferas con un el 20 % de O_2 , tanto en el carbón A como en el CB, son muy pequeñas. Por lo que se puede asumir que la adición de vapor de agua a las atmósferas de oxidación con un 20% de O_2 no afecta a la cinética de las reacciones de oxidación de estos carbones. Por el contrario, la variación de la constante para el carbón con mayor cantidad de volátiles (IN) sí que es apreciable. La mayor velocidad de la reacción de oxidación se encuentra, en este caso, para el porcentaje del 20 % de H_2O , y es menor para porcentajes mayores. Por otro lado, para las atmósferas con un 30 % de O_2 , tampoco se ha encontrado una tendencia clara. Tanto en el caso del carbón A como en el del IN, se aprecia una disminución de la velocidad al añadir vapor de agua. De manera que, las velocidades máximas se obtienen para las atmósferas secas. Aunque en el caso del carbón A, la velocidad de reacción para el 70 % del vapor de agua es muy similar a la de la atmósfera sin agua. No obstante, la variación de la velocidad de oxidación que genera el vapor de agua en las atmósferas para el carbón A (para los dos porcentajes de O_2 analizados) es claramente inferior a la que supone el incremento del porcentaje de oxígeno. Por último, la atmósfera con el 20 % de H_2O es la que cuenta con una constante de velocidad mayor para la atmósfera del 30 % de O_2 del carbón CB. Es decir, puede concluirse que, todas las atmósferas con vapor de agua presentan constantes de velocidades de oxidación muy parecidas o incluso mayores a la de la atmósfera de oxidación convencional (seca).

De cara al desarrollo de modelos predictivos de combustión, cabe destacar que la velocidad de la reacción química calculada mediante termogravimetrías, es independiente del equipo en el que se han llevado a cabo las medidas. Por ello, las velocidades de reacción química para calderas industriales, pueden determinarse extrapolando los datos cinéticos de las ecuaciones de Arrhenius obtenidas [40]. No obstante, la cinética asociada al transporte del O_2 debe ser investigada para el equipo utilizado, de manera que, combinada con los resultados de la cinética química obtenidos de los experimentos de termobalanza, pueda llevar a la obtención de un modelo fiable.

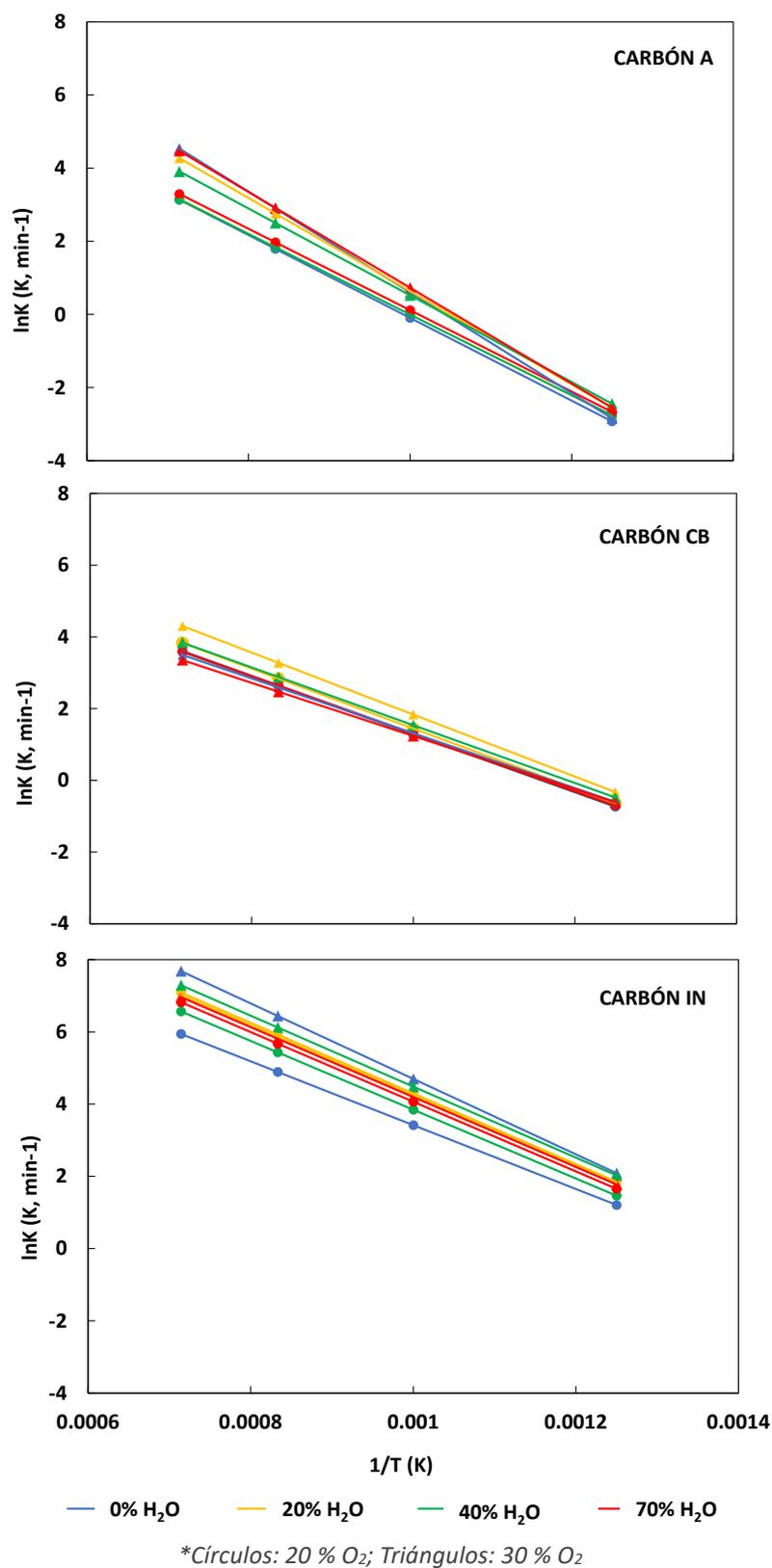


Figura 52. Gráficas de Arrhenius para diferentes condiciones de oxidación.

6. CONCLUSIONES

A continuación, se enumeran las principales conclusiones obtenidas de los análisis termogravimétricos en atmósferas de combustión y oxicomustión con vapor de agua para la antracita (A), el carbón de mezcla subbituminoso (CB) y el carbón importado subbituminoso (IN):

- Las distintas propiedades del vapor juegan papeles contrapuestos en las atmósferas de oxicomustión y varían en importancia según la cantidad de agua. Además, los resultados obtenidos en estos experimentos termogravimétricos indican que, el efecto del vapor de agua depende altamente del tipo de carbón analizado, pero también del porcentaje de oxígeno y de agua utilizados en las atmósferas de combustión. Por ello, la consecución de los experimentos termogravimétricos, resulta de gran ayuda de cara a definir o predecir el comportamiento de un carbón en instalaciones de mayor tamaño y complejidad.
- Las temperaturas de trabajo seleccionadas en el tramo de los experimentos analizados, permiten garantizar, por una parte, que la muestra ha perdido toda la humedad y por otra, que se puede trabajar en un régimen de control químico para el cálculo de las cinéticas.
- Por lo general, en todas las pruebas desarrolladas, el carbón de menor rango alcanza velocidades de desvolatilización y oxidación más altas y a menores temperaturas, mientras que las reacciones con el carbón de mayor rango se desarrollan a velocidades bastante menores, llegando a resultar complicada la identificación de algún pico de velocidad en algunas pruebas de desvolatilización.
- No existen diferencias significativas en la velocidad de pérdida de masa entre los procesos de desvolatilización llevados a cabo bajo atmósferas de CO_2 y N_2 . No obstante, en las pruebas con atmósferas de CO_2 tiene lugar un segundo proceso que se identifica como una gasificación.
- Al añadir H_2O a las pruebas de desvolatilización con atmósfera de N_2 , se observa un ligero aumento en la pérdida de masa. Al añadir vapor de agua a la atmósfera de desvolatilización de CO_2 , solamente se produce un aumento en la pérdida de masa para el carbón más reactivo (subbituminoso importado). No se observan variaciones relevantes en la velocidad máxima de la desvolatilización ni para la atmósfera de N_2 ni para las de CO_2 al añadir vapor de agua (modificaciones inferiores a 10.4 %).
- Se comprueba que la presencia del oxígeno acelera la desvolatilización haciendo que las velocidades alcancen valores de hasta más de cuatro veces su valor en atmósferas sin O_2 .
- Al sustituir en las pruebas de oxidación directa el N_2 por CO_2 , las gráficas TGA y DTG se desplazan hacia temperaturas más elevadas y el proceso tiende a ralentizarse para el carbón subbituminoso importado (disminución de la velocidad máxima de pérdida de masa de hasta un 23 %), mientras permanece prácticamente constante para los dos restantes.

CAPÍTULO 2

- Por su parte, la oxidación con mayor porcentaje de oxígeno (tanto en atmósferas de O_2/N_2 como en atmósferas de O_2/CO_2) se desplaza hacia temperaturas menores y la velocidad de combustión aumenta, acentuándose dicho efecto para el carbón subbituminoso importado, para el que se llegan a alcanzar velocidades pico de más del doble al aumentar el contenido de O_2 desde el 20 al 30 % de O_2 .
- Al añadir H_2O a una atmósfera de combustión (O_2/N_2) para el carbón de mezcla, se observa un desplazamiento de la reacción hacia temperaturas más elevadas, lo que se puede explicar debido al mayor calor específico y a la mayor transferencia de calor radiante del H_2O en comparación con la del N_2 . Además, la velocidad de pérdida de masa máxima en la oxidación disminuye hasta en un 17 % en el caso de la atmósfera con el 30 % de O_2 .
- Al añadir H_2O a la atmósfera de oxicomcombustión (O_2/CO_2) se produce un ligero desplazamiento de las gráficas TGA hacia temperaturas más bajas. Las T_0 disminuyen al añadir el 20 % de vapor de agua en la mayoría de los casos. Además, también se observa una reducción en las T_p y T_f de la reacción. Esto se atribuye al menor calor específico a volumen constante del agua en comparación con el del CO_2 .
- La adición de mayores porcentajes de H_2O (por encima del 20 %) a la atmósfera de O_2/CO_2 tiene resultados menos claros, que dependen del tipo de carbón. Por una parte, se observa un aumento de la T_0 en el carbón IN, llegando a superar el valor de la temperatura de la atmósfera seca. Además, la T_f en los carbones subbituminosos de mezcla e importado aumenta cuando se añade más de un 20 % de H_2O a la reacción de oxicomcombustión. Ambas situaciones pueden explicarse debido a los efectos de la elevada difusividad y emisividad térmica del agua en comparación con la del CO_2 . Por otro lado, la T_f de la antracita sigue disminuyendo desde el valor del 20 % de H_2O , lo que podría estar relacionado con la consecución de la reacción de gasificación, debido al elevado rango en el que se encuentra esta temperatura para dicho carbón (en torno a 700 °C).
- El índice de combustibilidad (S) del carbón subbituminoso importado es hasta 10 veces superior al de los otros dos carbones. Así mismo, se comprueba que la mezcla subbituminosa es ligeramente más reactiva que la antracita.
- Al añadir H_2O a la atmósfera de oxicomcombustión del carbón subbituminoso importado, la reacción de oxidación tiene lugar en periodos de tiempo más cortos y a velocidades más elevadas (hasta en un 44 % en la atmósfera del 20/70 % O_2/H_2O). Además, se observa un aumento del índice S al aumentar el contenido de H_2O para las atmósferas con ambos porcentajes de O_2 .
- No se aprecia una variación significativa en la velocidad máxima de pérdida de peso o en el índice de combustibilidad de la antracita y la mezcla subbituminosa al añadir H_2O a las atmósferas de oxicomcombustión.
- El efecto de la adición del agua en la atmósfera de oxicomcombustión del carbón IN, se atenúa al aumentar el porcentaje de O_2 .
- No se obtienen variaciones mayores al 11 % en la velocidad máxima de pérdida de masa para las reacciones con el mismo porcentaje de agua y distinto porcentaje de O_2 en la antracita y la mezcla subbituminosa. Por otro lado, para

el carbón subbituminoso importado se alcanzan velocidades hasta un 36 % mayores en el caso del 30 % de O_2 que en las atmósferas con menos O_2 .

- En este trabajo no se aprecian diferencias significativas entre las E_a obtenidas cuando se comparan las atmósferas de O_2/N_2 y O_2/CO_2 , con y sin vapor de agua, en las pruebas de oxidación directa. Sí que se aprecia en general un aumento en la E_a cuando las atmósferas pasan de tener un 20 a un 30 % de O_2 . No obstante, al mismo tiempo que existe un aumento de la energía de activación se incrementa el factor pre-exponencial y esto parece atenuar el efecto del primer acontecimiento.
- El análisis de la energía de activación, por sí solo, no es suficiente para analizar las cinéticas de los carbones, por lo que resulta necesario efectuar el cálculo de la constante cinética.
- De acuerdo con los resultados, la presencia del vapor de agua aumenta la constante de velocidad de la reacción de oxidación en las atmósferas con un 20 % de O_2 para el carbón subbituminoso importado (menor rango), mientras que no se aprecian variaciones en la constante de los otros dos carbones.
- Las constantes de velocidad para la reacción de oxidación obtenidas bajo cualquiera de las atmósferas con contenidos de agua, presentan valores bastante próximos o incluso superiores a aquellos de la oxidación sin vapor de agua y un 20% de O_2 .



CAPÍTULO 3

DISEÑO Y PUESTA EN MARCHA DE UN
REACTOR DE FLUJO ARRASTRADO



1. INTRODUCCIÓN

Actualmente existen operando en el mundo 6697 unidades energéticas de combustión de carbón, lo que equivale a 2045 GW y 661 unidades se encuentran anunciadas o a la espera de permisos [187]. Así mismo, durante los últimos años ha existido también un gran desarrollo de las experiencias de cocombustión. Actualmente existen en torno a 230 iniciativas a lo largo de todo el mundo [13], [15], [188], [189]. Las centrales térmicas de potencia de gran tamaño que queman combustibles sólidos, se dividen normalmente entre las que utilizan calderas de carbón pulverizado, o las que hacen uso de calderas de lecho fluido. En concreto, la tecnología de carbón pulverizado, se encuentra bien desarrollada, existiendo miles de unidades de carbón pulverizado por todo el mundo y contabilizando alrededor del 90% de la capacidad de combustión de carbón [190].

Una caldera de carbón pulverizado es un sistema que genera energía térmica al quemar combustible en polvo que se introduce en un hogar. El objetivo de utilizar un combustible sólido pulverizado es el de obtener la mayor eficiencia posible de conversión. Por ello, los combustibles, ya sean carbón o biomasa, se muelen a tamaño de grano fino (por debajo de 300 μm , con una gran cantidad de material alrededor de 75 μm [190], [191]) y se mezclan con el oxidante.

A lo largo de los años, se han llevado a cabo muchos tipos de pruebas e instalaciones para evaluar a escala de laboratorio la transformación de los combustibles sólidos. El desarrollo de un experimento que sea capaz de predecir el rendimiento de un combustible sólido reproduciendo todas las condiciones industriales es muy difícil de obtener, no obstante, resulta apropiado tratar de aproximarse a dichas condiciones. Por ejemplo, las características esenciales de las calderas de combustible pulverizado son [153]: altas velocidades de calentamiento ($10^4 - 10^5$ $^{\circ}\text{C}/\text{s}$) y altas temperaturas de operación (1000 – 1800 $^{\circ}\text{C}$). Por ello, algunos de los reactores más utilizados a escala de laboratorio para el estudio del comportamiento de las partículas sólidas en las centrales de carbón pulverizado (por considerarse capaces de reproducir las características mencionadas) son, o los quemadores tipo swirl en los que se introduce una componente de rotación en el flujo de partículas, o los sistemas de flujo unidimensional en hornos verticales.

Otros reactores utilizados a escala de laboratorio, son los reactores de flujo unidimensional, que se clasifican normalmente en “Drop Tube Furnaces” (DTF) o “Entrained Flow Reactors” (EFR), dependiendo de si la velocidad terminal de las partículas es mayor que la velocidad del gas o no (por lo que, respectivamente, las partículas caen o son arrastradas por el flujo de gases). En este tipo de reactores, normalmente, se han llevado a cabo estudios de: mecanismos de gasificación, pirólisis y desvolatilización, de ignición, burnout y mecanismos de combustión del char, producción de óxidos de nitrógeno y mecanismos de deposición de cenizas. Existen, en bibliografía, numerosos ejemplos de utilización de estos equipos para experimentos de oxicomustión [70], [192]–[196], y algunos ejemplos aplicados a estudios de hidroxicomustión [53], [97], [112], [175], [197]–[199], [101], [103], [104], [106]–[109], [111].

Con el fin de estudiar los efectos que generan elevadas cantidades de agua en las atmósferas de oxicomustión, se llevó a cabo el diseño y puesta en marcha de un reactor de flujo arrastrado, que se ubicó en el departamento de

CAPÍTULO 3

Ingeniería Mecánica de la Universidad de Zaragoza. En este capítulo de la tesis, se describe dicha instalación, así como los ajustes realizados de puesta a punto, previos al desarrollo de las pruebas y necesarios para la ejecución de las mismas.



Figura 53. Instalación del reactor de flujo arrastrado de la Universidad de Zaragoza.

2. DESCRIPCIÓN DE LA INSTALACIÓN

La instalación consiste principalmente en un reactor de flujo arrastrado (EFR), un sistema para la alimentación del combustible, un sistema de alimentación y mezcla de gases – agua, y un sistema de extracción de gases de combustión y recolección de sólidos. En la Figura 54 se presenta un esquema de la instalación indicando los principales elementos que la componen. Estos elementos se describen más detalladamente a continuación.

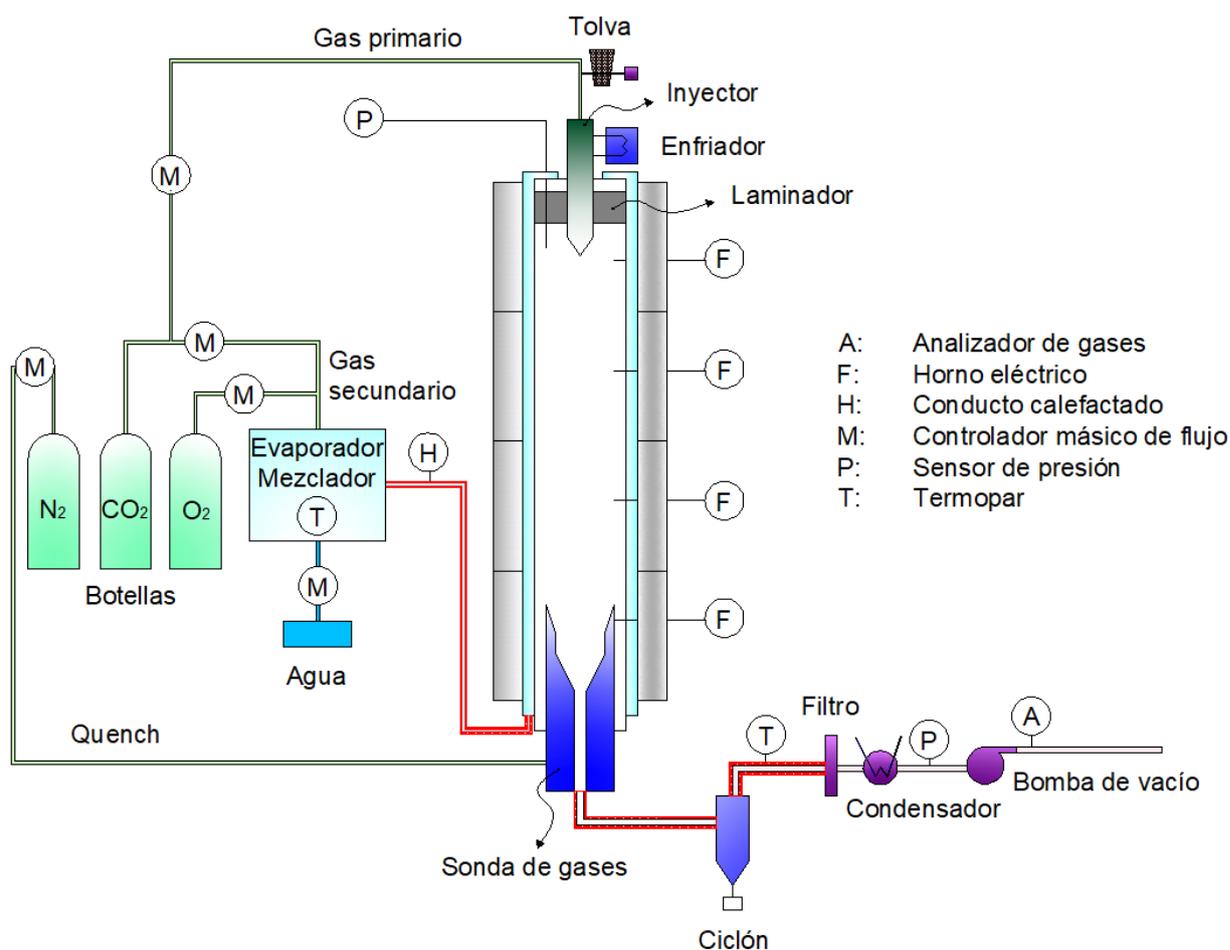


Figura 54. Esquema de la instalación.

2.1 Reactor

El reactor consta básicamente de tres piezas: (1) el cuerpo del reactor donde se produce la combustión; (2) un inyector por el que se introducen los gases y el combustible al reactor; (3) y una sonda que recoge los gases de escape y las partículas sólidas a la salida del reactor. En la Figura 55 se presenta un esquema del reactor y de la posición de las tres piezas mencionadas. Además, el reactor se calienta mediante cuatro hornos verticales cuyas características también se describen a continuación.

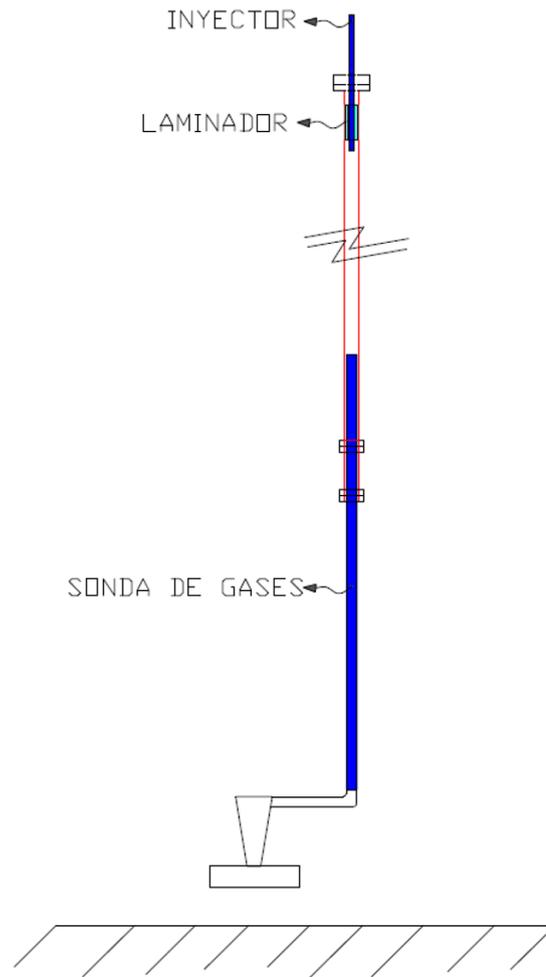


Figura 55. Esquema del reactor.

2.1.1 Inyector

El caudal primario de gases y el combustible se introducen en el reactor mediante un inyector. El inyector se encuentra alojado en el interior de la parte superior del reactor, anclado mediante una brida (Figura 56) y consiste en un conducto de tres tubos concéntricos de acero inoxidable refractario. Es a través del tubo interior por dónde la mezcla de caudal primario y combustible se introduce en el reactor, mientras que, las dos cavidades restantes conforman una cámara refrigerada por agua. El objetivo de la refrigeración radica en evitar que la conversión del combustible comience antes de entrar en la zona del reactor.

El caudal de agua utilizada para refrigerar el inyector procede de un enfriador que se encuentra en la base de la instalación. Este enfriador (Julabo Corio CD-300F) tiene la capacidad de calentar (hasta 150 °C) o enfriar el agua (hasta -25 °C) para mantenerla a una temperatura establecida. El hecho de poder regular la temperatura del agua (no solo enfriándola) resulta conveniente, especialmente en las pruebas en las que se añade vapor de agua en la atmósfera de combustión. Dependiendo de la concentración de agua, la temperatura de condensación de la misma varía. Al poder

controlar la temperatura del agua de refrigeración, se evitan condensaciones que podrían generar obstrucciones en la punta del inyector, con la consiguiente compactación del combustible en el conducto.

Por su parte, la mezcla de gases que conforman el caudal secundario, asciende por cuatro conductos (Figura 58) que desembocan en una pequeña cámara formada entre la brida soldada al inyector y el reactor. Esta pequeña cámara está directamente conectada con un laminador de flujo de acero inoxidable refractario, soldado también al inyector (Figura 56). Este laminador asegura un flujo no turbulento, uniforme y unidireccional del caudal secundario al introducirse en el reactor y consta de 8 orificios longitudinales y una altura de 10 cm.

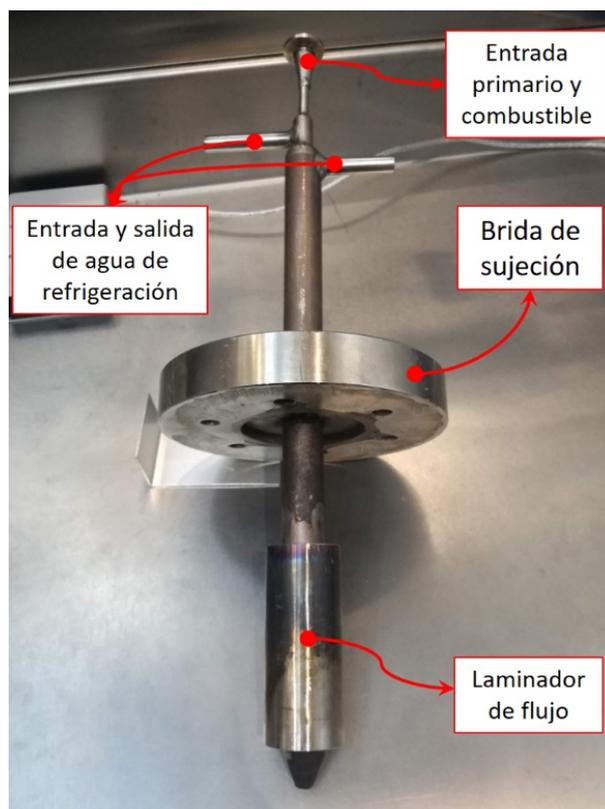


Figura 56. Inyector.

2.1.2 Cuerpo del reactor

El reactor es un tubo de Kanthal APM, una aleación de hierro ferrítico, cromo y aluminio, que permite trabajar con altas temperaturas (ver Figura 58). El diámetro interno es de 38 mm y la altura de 2000 mm. La zona de reacción, está delimitada por el inyector (posición fija) en la parte superior del reactor, y por la sonda de gases, cuya posición es variable, en la parte inferior. Esta variación de la posición de la sonda, permite que la altura de la zona de reacción dentro del reactor se pueda seleccionar previamente a la ejecución de las pruebas en un rango de 800 – 1600 mm.

CAPÍTULO 3

2.1.3 Sonda de gases

La sonda de gases se sitúa en el interior de la parte inferior del reactor, dirige los gases de combustión hacia el exterior de la instalación y tiene como función disminuir la temperatura de los gases, así como garantizar la extinción de la reacción de combustión. La sonda consiste en un conducto principal rodeado por dos cámaras concéntricas. Por la cámara interior circula agua de red (en un circuito abierto) con el objetivo de refrigerar los gases que circulan por el conducto principal, mientras que un caudal de N_2 (procedente de la botella) se introduce por la parte inferior de la sonda en la cámara más exterior. El N_2 asciende por la cámara hasta la parte superior de la sonda dónde penetra a través de unos orificios en el conducto principal. En el conducto principal de la sonda, los gases de combustión se mezclan con el N_2 que los enfría y además asegura que la reacción se extinga al diluir la concentración del oxidante (quench). La sonda tiene una altura total de 1290 mm. y la fracción de la misma que se encuentra dentro del reactor depende de cuál sea la longitud deseada para la zona de reacción.



Figura 57. Sonda de gases.

2.1.4 Hornos

El reactor se calienta mediante 8 hornos semicilíndricos de KANTHAL TM (FIBRTHAL HAS 70/500/115 DF 830260) abisagrados (ver Figura 58) de manera que conforman 4 bloques (dispuestos verticalmente). Estas piezas están formadas por resistencias eléctricas de alta temperatura y fibra cerámica, que aísla el reactor y permite alcanzar la temperatura deseada rápidamente. Cada uno de los cuatro bloques mencionados genera una potencia de 1800 W_e , y se regula de

manera independiente gracias a que cada bloque cuenta con un termopar que actúa como consigna de temperatura de control y se encuentra asociado a un controlador PID (controlador proporcional, integral y derivativo). Los hornos son capaces de operar hasta una temperatura de 1150 °C con una rampa de calentamiento programable.

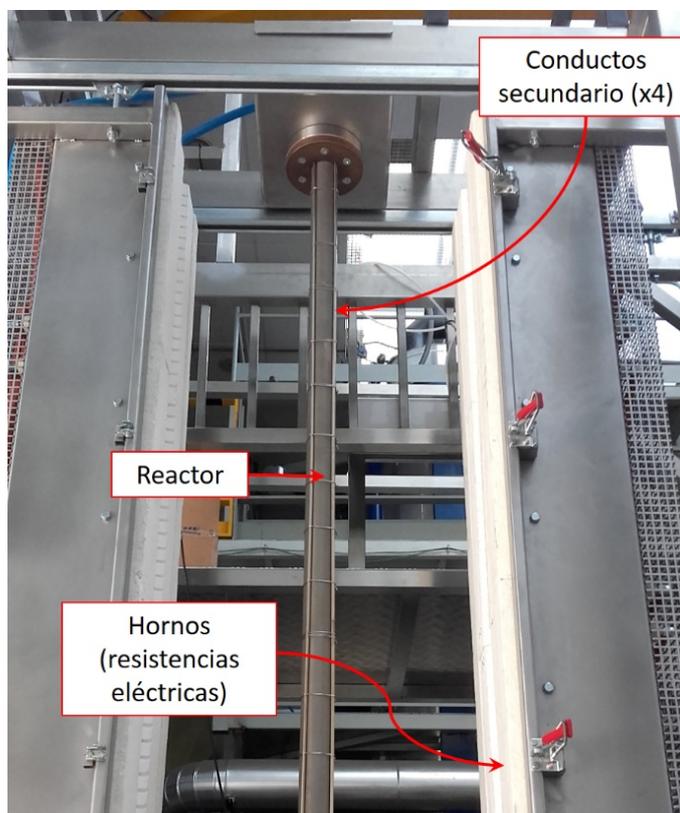


Figura 58. Hornos, reactor y conductos del caudal secundario.

2.2 Sistema de alimentación

Los gases que componen la mezcla del comburente y el combustible sólido se mezclan en el interior del reactor. La regulación y control de la cantidad requerida de caudal de gases y combustible en las distintas pruebas, se realiza mediante los sistemas de alimentación de combustible y gases. En este apartado se describen ambos.

2.2.1 Sistema de alimentación de gases

La instalación está preparada para trabajar con atmósferas de combustión convencional (O_2/N_2), oxicomustión (O_2/CO_2) e hidroxicomustión ($O_2/CO_2/H_2O$). Además de los gases de combustión, se utiliza una corriente de N_2 para apagar la reacción a la salida de los gases de escape del reactor (quench).

Los gases se abastecen desde botellas presurizadas de 50 litros (O_2 , N_2 y CO_2) ubicadas en un bastidor próximo a la planta (ver Figura 53 y Figura 54). El suministro de los correspondientes gases desde las botellas se logra mediante cuatro controladores máscicos térmicos, de la marca Bronkhorst, ubicados en un panel (ver Figura 59): dos controladores

CAPÍTULO 3

para CO₂ o N₂ (dependiendo de la atmósfera objetivo se usa un gas u otro), uno para el caudal primario y otro para el caudal secundario; un controlador de O₂; y un controlador de N₂ para el quench. Por su parte, el vapor de agua procede de un depósito de agua descalcificada ubicado en el mismo panel (ver Figura 59), que se encuentra presurizado a 5 bar mediante una botella de N₂. El suministro en este caso se efectúa mediante un controlador de flujo de masa Coriolis, también de la marca Bronkhorst. En la Tabla 15 se recogen los controladores de la instalación y sus principales características.

Tabla 15. Controladores de gases.

Gas	Caudal	Tipo de controlador	Caudal máximo g/min	Incertidumbre %
CO ₂ / N ₂	Primario	Másico	4/ 2.5	0.5
CO ₂ / N ₂	Secundario	Másico	7.5/ 5	0.5
O ₂	Secundario	Másico	3.5	0.5
H ₂ O	Secundario	Coriolis	200 *	0.2
N ₂	Quench	Másico	140	0.5

*g/h

Tanto el caudal de agua como el de los gases que conforman el flujo secundario, son dirigidos a un evaporador/mezclador externo o CEM (por sus siglas en inglés, “Controlled Evaporator Mixer”) que cuenta con una consigna de temperatura para la evaporación del agua y en donde se mezclan el agua evaporada con los gases del caudal secundario (CO₂ o N₂ y O₂).

Finalmente, tres líneas de gases parten del panel de controladores: (1) una para el caudal primario, (2) una para el caudal secundario, (3) y una para el quench. El caudal primario se lleva a la parte superior del reactor para ser introducido con el combustible (ver apartado 2.2.2). El caudal secundario, por su parte, abandona el CEM por un conducto que se encuentra calefactado mediante una resistencia (cuya temperatura se establece entre 110 – 115 °C) y calorifugado, con el objetivo de evitar posibles condensaciones en el conducto durante las pruebas con vapor de agua. Una vez el conducto del secundario llega a la base del reactor, el caudal se reparte en cuatro conductos que asciende entre los hornos y la pared del reactor hasta la parte superior del mismo y en cuyo recorrido se precalienta el gas (ver Figura 58). Finalmente, el conducto del quench desemboca en la parte inferior de la sonda de gases que se encuentra a su vez en la parte inferior del reactor (ver también el apartado 2.1.3).

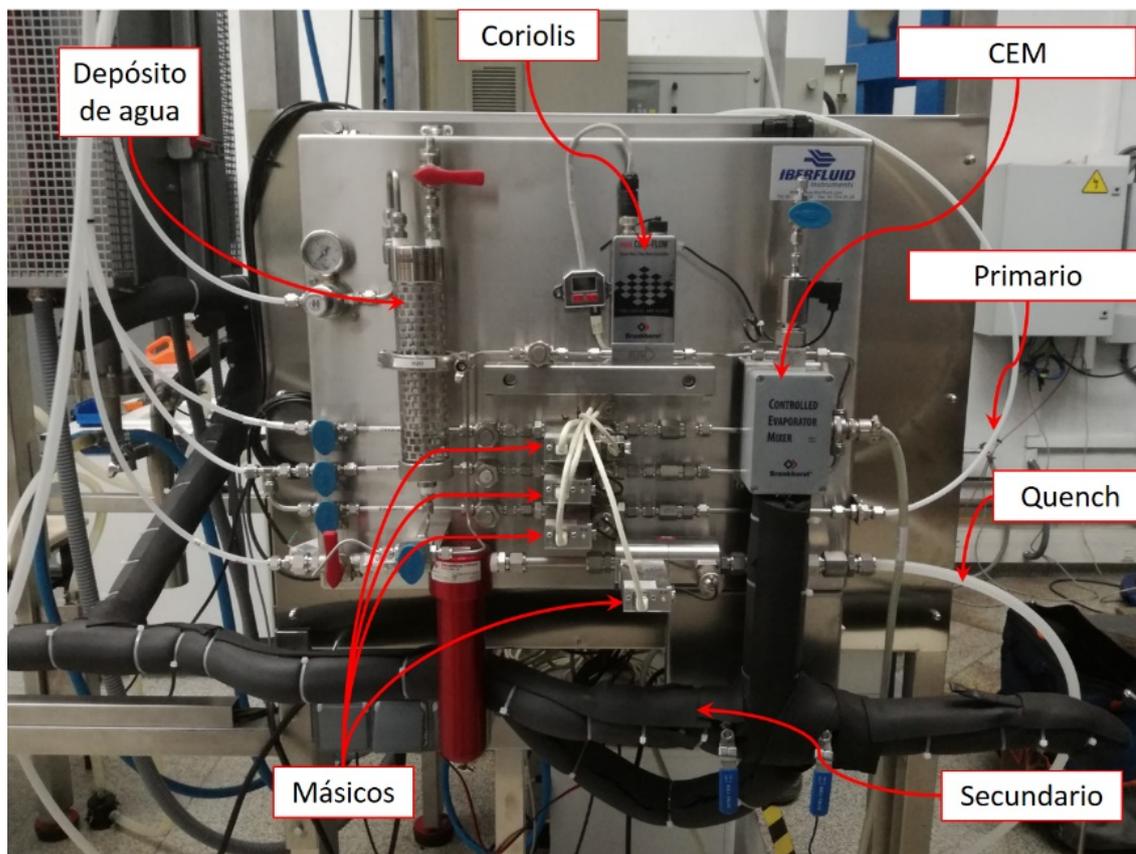


Figura 59. Panel de controladores y CEM.

2.2.2 Sistema de alimentación del combustible

La instalación que ocupa esta descripción cuenta con un sistema de alimentación formado por una tolva y un tornillo sinfín cuya velocidad de giro se controla mediante un variador de frecuencia. En la tolva se almacena el combustible que posteriormente es introducido en el reactor. La tolva se sella durante las pruebas con una tapa de metacrilato en la parte superior, que puede levantarse al finalizar las pruebas para rellenar el contenido de la tolva (Figura 60).

Son muchos los problemas que puede presentar la alimentación de carbón o biomasa en este tipo de instalaciones. La forma generalmente irregular de las partículas de combustible, da lugar a diferencias en la orientación y la compactación de las mismas, lo que conduce a variaciones en la densidad del polvo. Además, las superficies rugosas de las partículas en contacto entre sí producen fricciones variables, por lo que resulta complicado mantener un caudal constante. Por último, los diferentes rangos de tamaño del combustible pulverizado pueden dar lugar a estratificaciones del material. La combinación de estos factores suele causar una serie de problemas comunes en este tipo de alimentación, como bóvedas y desprendimientos [153]. Es por ello que, la tolva de la instalación cuenta con un sistema para evitar bóvedas en el lecho del combustible y que consiste en una hélice cuyo giro se activa manualmente desde una manivela exterior (ver Figura 60).

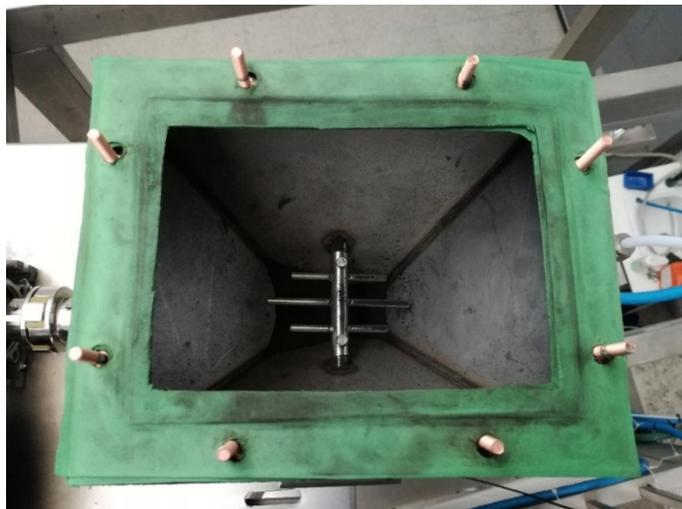
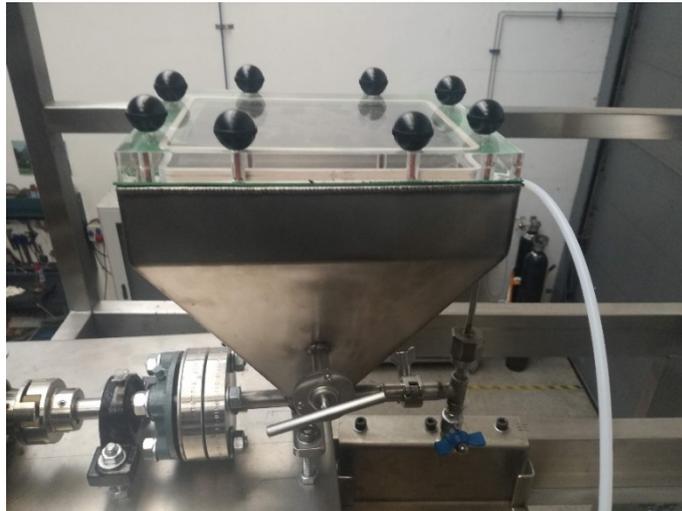


Figura 60. Sistema de alimentación (arriba), sistema anti bóvedas de la tolva (abajo).

El tornillo atraviesa la parte inferior de la tolva, como se muestra en la Figura 61. El caudal de alimentación depende del diámetro, paso y frecuencia de giro del tornillo. En el caso de esta instalación, tanto el diámetro como el paso del tornillo permanecen constantes, de modo que el caudal se ha regulado haciendo uso de la frecuencia de giro del motor (0 – 60 Hz). Las dimensiones del tornillo son las que se presentan en el plano de la Figura 62.

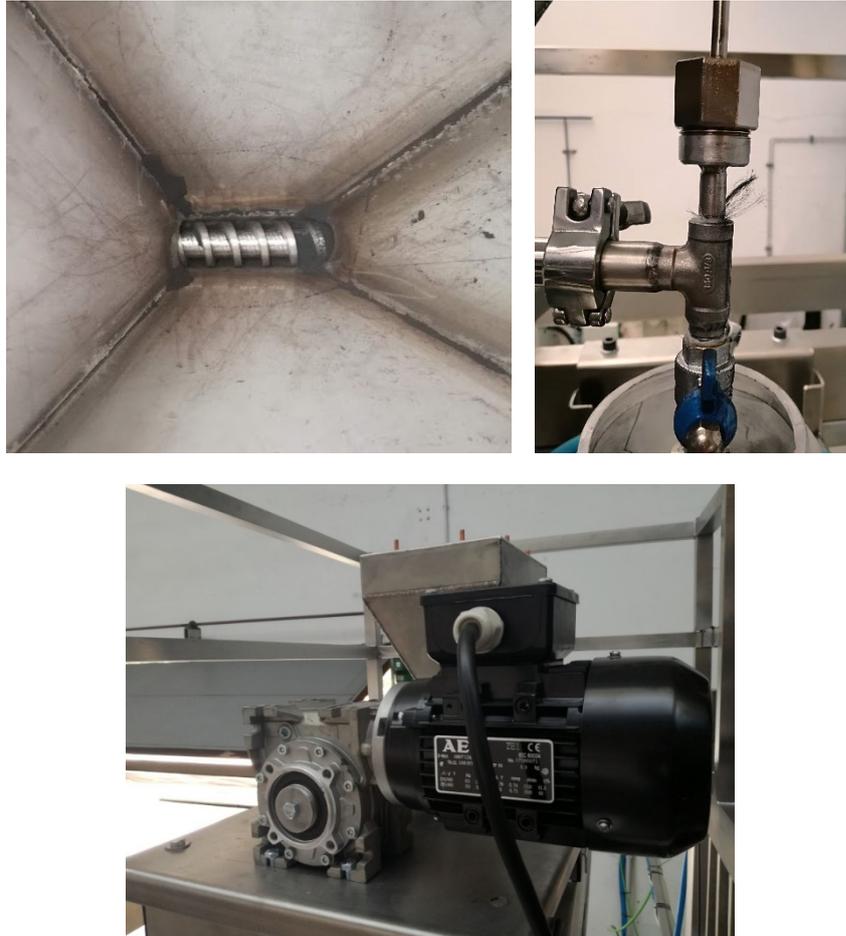


Figura 61. Tornillo de alimentación (izda.), T de unión del primario con el tornillo de alimentación (dcha.) y motorreductor del tornillo.

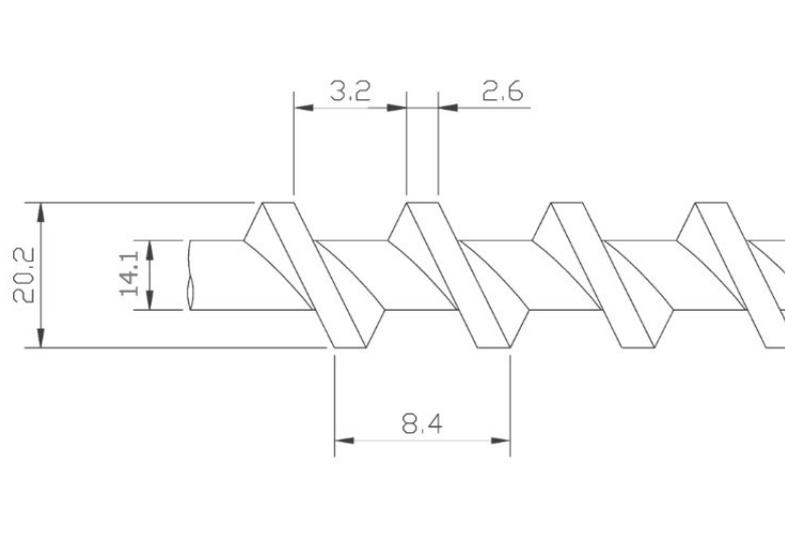


Figura 62. Dimensiones del tornillo sinfín del sistema de alimentación.

CAPÍTULO 3

Según el diámetro del canalón o diámetro exterior del tornillo ($D = 20.2$ mm) y el diámetro del árbol o diámetro interior del tornillo ($da = 14.1$ mm) el área de llenado (S_i) se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$S_i = \frac{\pi i}{4} * ((D^2) - (da^2)) \quad \text{ec.1}$$

El área de llenado real del tornillo S , suponiendo el combustible utilizado como carga ligera y poco abrasiva, se estima multiplicando el área de llenado S_i por un coeficiente de relleno de 0.4 (para carga ligera y no abrasiva) [200]. La relación entre la velocidad de giro del tornillo (n) y la del motor (n_{motor}) representada en la ec.2, se ha obtenido experimentalmente teniendo en cuenta que para una velocidad de giro de 15 Hz del motor el tornillo da aproximadamente 1.2 vueltas, de manera que:

$$n = \frac{n_{motor} * 1.2}{15 * 60} \quad \text{ec.2}$$

La velocidad del tornillo (v) en m/s se calcula según la ec.3, donde p es el paso del tornillo ($p = 3.2$):

$$v = \frac{p * n}{60} \quad \text{ec.3}$$

De esta manera, el caudal de material transportado se calcula en función de la siguiente ecuación, donde ρ_s es la densidad real del carbón para la cual se ha considerado un valor de 1300 (kg/m^3) e i , es el coeficiente de disminución de flujo debido a la inclinación, que en este caso al tratarse de un tornillo horizontal se considera 1:

$$Q = 3600 * S * v * \rho_s * i * \frac{1000000}{60} \quad \text{ec.4}$$

Según estos cálculos y las dimensiones del tornillo, la predicción de la recta de descarga viene representada por la función que se expone en la Figura 63.

A fin de determinar la frecuencia de giro requerida para obtener un caudal concreto de cada carbón, se efectuaron pruebas de descarga en las que se determinó una línea de calibración que relacionaba la frecuencia de giro del motor con el caudal deseado y se comprobó la similitud con la recta estimada (ver apartado 3.2).

Finalmente, al girar, el tornillo arrastra el combustible de la tolva hasta una pieza en forma de T (ver Figura 61) que conecta con el conducto de caudal primario (CO_2 o N_2), de tal forma que este se introduce en el reactor junto con el combustible.

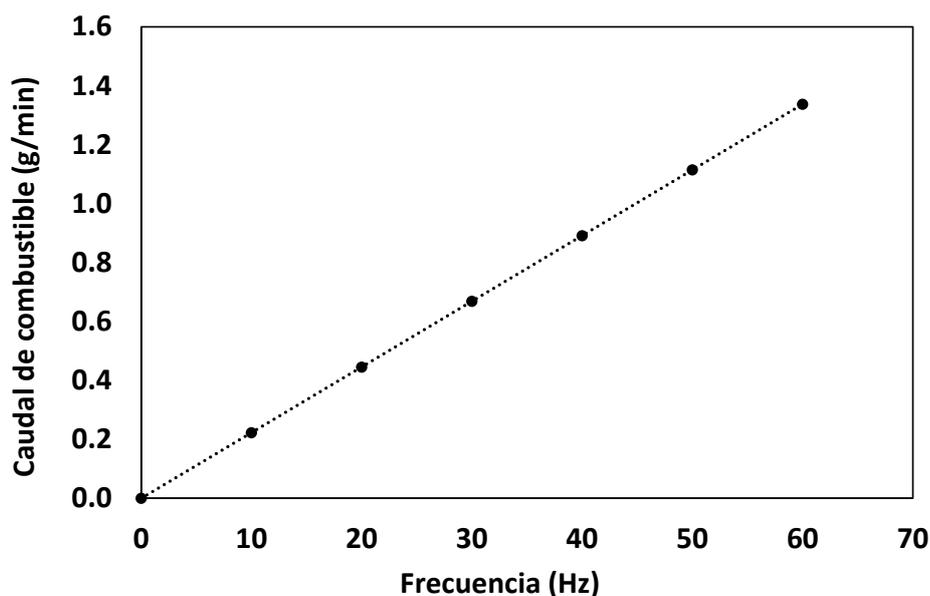


Figura 63. Recta de descarga del tornillo sinfín.

2.3 Sistema de extracción de gases y recolección de partículas

El control del tiro de gases en el reactor y la eliminación de partículas sólidas a la salida de los gases del reactor se realiza mediante los equipos que se describen a continuación.

2.3.1 Ciclón y filtro de partículas

Tras atravesar la sonda, los gases arrastran residuos sólidos que deben ser eliminados antes de alcanzar la bomba. Para ello, los gases se hacen circular primeramente por un ciclón construido en acero inoxidable y posteriormente por un filtro de poliéster con un tamaño de poro de 5 micras (véase Figura 64).

El ciclón se diseñó siguiendo los parámetros de un ciclón de alta eficiencia con un número de 6 vueltas y una altura del conducto de entrada de 2 cm. De esta manera, el diámetro de partícula para el cual se obtiene una eficiencia de 100 % de retención es de 16 micras. La mayor parte de partículas sólidas y las de mayor tamaño quedan pues retenidas en el depósito que se encuentra en la parte inferior del ciclón. La conexión entre el depósito y el ciclón cuenta con una válvula que permite cambiar el depósito mientras está en funcionamiento la instalación, permitiendo así la toma de muestras sólidas para distintas condiciones de operación en un mismo experimento. El resto de partículas más finas que no se han eliminado en el ciclón, son retenidas en el filtro de partículas, que se limpia al finalizar las pruebas.

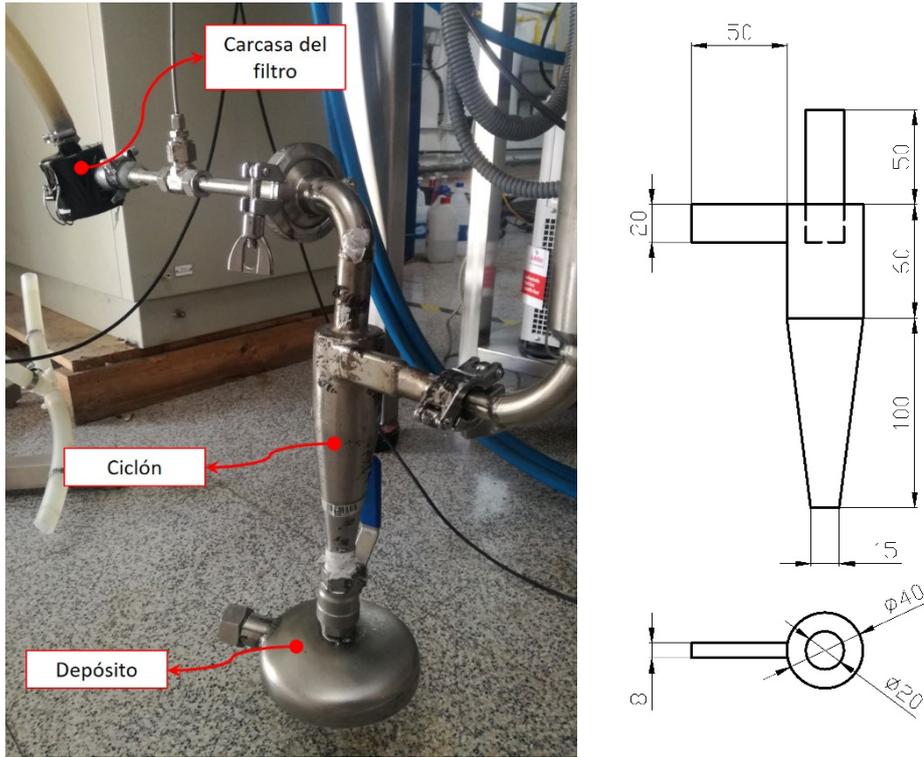


Figura 64. Izda.: Ciclón, depósito del ciclón y filtro; dcha.: plano del ciclón.

2.3.2 Condensador

Quando se suministran grandes concentraciones de vapor, se usa un condensador para eliminar la mayor parte del vapor de agua que se encuentra en los gases de combustión, previamente a que estos alcancen la bomba. El condensador consiste en un depósito que contiene agua fría (normalmente se añade hielo) y que es atravesado por un serpentín, por el cual circulan los gases de escape (ver Figura 65). En la parte inferior del condensador, al finalizar el serpentín, el agua se separa de los gases de escape y cae en otro pequeño depósito en el que se acumula hasta el final de la prueba (cuando es vaciado).

2.3.3 Bomba, presostatos y válvulas de regulación de caudal

Tras eliminar el vapor de agua en el condensador, los gases de escape atraviesan una bomba de vacío rotativa de paletas PB 0008C de la marca Busch, cuya función es extraer los gases de escape del reactor. La bomba tiene un caudal máximo de 8 m³/h (133 l/min) y proporcionar un nivel de vacío de entre 2 mbar y 1 bar. La depresión (o tiro) creada por la bomba en el reactor se controla mediante dos sensores de presión y tres válvulas de regulación de caudal. Los sensores de presión tienen un rango de medida de entre -1 y 2.5 bar y una precisión de +/- 0.5 %. Uno de ellos se encuentra posicionado en la parte superior del reactor y el segundo en el circuito de gases de escape, justo antes de las válvulas y la bomba. Con este sistema de regulación se pretende que la parte superior del reactor se encuentre siempre en una ligera depresión, de en torno a -10 mbar. Mantener este valor impide que se produzcan reflujos del caudal hacia la tolva (sobrepresiones), y a la vez se evita un arrastre indeseado de combustible desde el tornillo y la tolva. Además, en el caso

de que se produzcan obstrucciones a lo largo del circuito, la posición de los medidores de presión permite determinar la ubicación de las mismas, dependiendo de la variación de la presión que recojan los mismos al darse la incidencia.



Figura 65. Condensador.



Figura 66. Bomba (izda.) y válvulas de regulación de caudal (dcha.).

2.4 Analizador de gases

Tras la bomba de vacío y antes de ser venteados, una parte de la corriente de salida de los gases se dirige a un sistema de monitorización continua de emisiones (ver Figura 67), que se encuentra en línea al proceso y que proporciona la composición de los gases de combustión. Este sistema consiste en 3 módulos de análisis de gases:

- Dos sensores de Infrarrojos no dispersivos (NDIR):
 - Siemens Ultramat para SO₂ (0–3000 ppm vol.) y NO (0–1000 ppm vol.),
 - Siemens Ultramat para CO₂ (0–100 % vol.) y CO (0–5000 ppm vol.),
- Un sensor paramagnético Siemens Oxymat para O₂ (0–25 % vol.).

Los rangos máximos de medida de dichos módulos, y que se muestran entre paréntesis, se pueden configurar para ajustar el fondo de escala. De esta manera, tras calibrar la escala configurada con una botella de gases patrón adecuada, la incertidumbre de estas mediciones es del 1 % de la escala utilizada.



Figura 67. Panel de mandos de la planta, enfriador (abajo) y analizador de gases (derecha).

2.5 Sistema de adquisición de datos y control

El sistema de adquisición de datos fue desarrollado por el Servicio de Instrumentación Electrónica de la Universidad de Zaragoza y permite controlar mediante PID la temperatura de los hornos, y registrar, a su vez, la presión,

la temperatura, la potencia consumida por los hornos, la composición de los gases de salida del reactor y los caudales de alimentación de los gases del comburente.

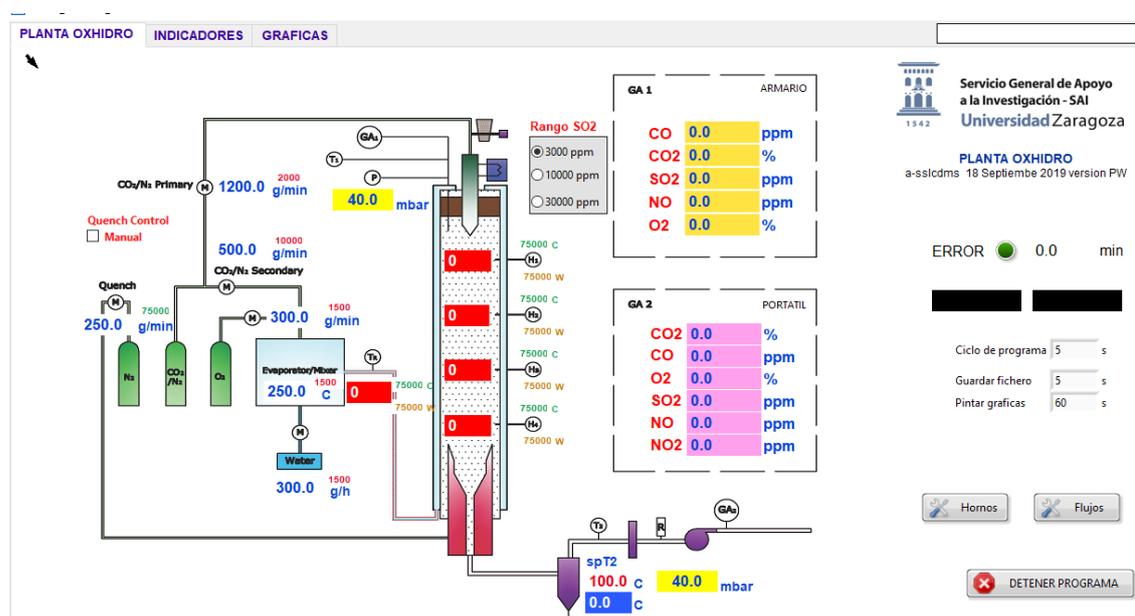


Figura 68. Sistema de adquisición de datos y control.

2.6 Otra instrumentación

2.6.1 Medidas de temperatura

Además de los termopares incluidos en los hornos mediante los que se establece la consigna de temperatura de los mismos, se hizo uso de otros dos termopares en la instalación.

Por un lado, se utilizó un termopar multipunto tipo K, de Inconel (resistencia del material hasta temperaturas de 1150 °C). Este termopar tiene una longitud de 1.8 m. y cuenta con 4 puntos equidistantes de medida (desde la parte superior del termopar: 276, 784, 1292 y 1774.6 mm). El termopar multipunto no se encuentra ubicado de manera fija en la instalación, sino que se introduce por la parte superior del reactor (ver Figura 69) y su posición es modificable, permitiendo localizar los puntos de medida a lo largo del reactor en la posición deseada. Este termopar se utilizó para caracterizar la homogeneidad del perfil de temperatura de los gases en el reactor para las pruebas efectuadas en esta tesis (ver apartado 3.4), así como para relacionar la consigna de temperatura de los hornos con la temperatura de los gases en el interior del reactor, información necesaria para los ensayos de ignición (ver capítulo 4).

Por otra parte, la instalación cuenta con un termopar tipo T de acero inoxidable AISI 321 (T^{a} máxima: 400 °C) ubicado después del ciclón y antes del filtro de partículas, a la salida de los gases de escape. Este termopar permite medir la temperatura de los gases previamente a pasar por el filtro de partículas. Esta temperatura no debe superar los 120 °C para evitar que el filtro se deteriore. Además, en las pruebas en las que se opera con altos porcentajes de agua,

CAPÍTULO 3

caracterizar esta temperatura a la salida de los gases de escape resulta de vital importancia para evitar condensaciones que generen tapones en los conductos o que puedan estropear las muestras recogidas en el depósito del ciclón. Por ejemplo, en las pruebas de ignición para atmósferas húmedas, en las que la temperatura de los gases de escape puede ser inferior a la de condensación del agua, es necesario calorifugar el tramo de conducto de gases a la salida del reactor.



Figura 69. Posición de termopar multipunto para realización de perfil de temperatura.

2.6.2 Medidas de caudal de gases

Se dispone de un rotámetro Aalborg para medición de caudal de gases aguas abajo del reactor (véase Figura 70). Si bien la medida del caudal de los gases de combustión no es una información que se use durante la operación de la instalación, este instrumento resultó de utilidad para comprobar la estanqueidad de la instalación durante las pruebas de arranque en frío.



Figura 70. Rotámetro.

3. CÁLCULOS PREVIOS Y PRUEBAS DE PUESTA A PUNTO DE LA INSTALACIÓN

3.1 Determinación de la altura de la zona de reacción: tiempos de residencia

La altura de la sonda de gases en el interior del reactor permite establecer el tiempo de residencia (t) de la partícula en la zona de reacción. En este apartado se presentan las expresiones de cálculo que relacionan las velocidades con el tiempo de residencia de los sólidos. Mediante estas ecuaciones se pretende determinar la altura de la zona de reacción que resulte en un tiempo de residencia conforme a los habituales presentados en bibliografía.

Para ello, en un primer lugar, se calcularon la velocidad del gas en el reactor (v_g), la velocidad terminal de la partícula (v_t) y la velocidad máxima de la partícula sólida (v_s). La velocidad de los gases (v_g), viene dada por la ec.5, donde R_{int} es el radio interior del reactor.

$$v_g = \frac{Vol_r}{\pi * R_{int}^2} \tag{ec.5}$$

La velocidad terminal (v_t) por su parte, es la máxima velocidad que alcanza un cuerpo sólido que desciende en el seno de un fluido (líquido o gas) en reposo. Esta velocidad se alcanza cuando se equilibran las fuerzas que actúan sobre el sólido y la partícula deja de acelerarse, manteniendo una velocidad constante. Teniendo en cuenta que no existen fuerzas de flotación (resultan despreciables en el caso de gases, salvo para velocidades muy pequeñas), sobre el sólido descendente actúan dos fuerzas opuestas: el peso P , en dirección descendente por efecto de la gravedad, y la fricción F , en dirección ascendente por efecto de la resistencia ofrecida por el fluido. La fricción se calcula en función del régimen dado por el número de Reynolds, definido de la siguiente manera:

$$Re_p = \frac{d_p * v_g * \rho_g}{\mu_g} \tag{ec.6}$$

Dónde d_p es el diámetro de partícula y v_g , ρ_g y μ_g son la velocidad, la densidad y la viscosidad de los gases de combustión respectivamente. Para valores del número de Re bajos y como el tamaño de partícula empleado es muy pequeño [201], se puede aplicar la ley de Stokes para obtener la fuerza de fricción. La ley de Stokes hace referencia a la fuerza de fricción que experimenta un objeto esférico moviéndose en el seno de un fluido viscoso, en un régimen laminar (con bajos números de $Re < 0.5$ [202]). Si las partículas caen verticalmente en este fluido viscoso debido a su propio peso, aplicando la segunda ley de Newton (por la que $P = F$) y la ley de Stokes, la velocidad terminal de la partícula v_t queda definida por [203]:

$$v_t = \frac{(\rho_s - \rho_g) * d_p^2 * g}{18 * \mu_g} \tag{ec.7}$$

Dónde ρ_s es la densidad del sólido; ρ_g es la densidad del gas a la entrada del reactor; y d_p el diámetro de las partículas sólidas. En este cálculo, se considera que la densidad de la partícula (ρ_s) se va reduciendo a medida que la partícula reacciona a lo largo del reactor. Por ello se ha considerado ρ_s como la media aritmética ($\rho_s = \frac{\rho_{s,i} + \rho_{s,o}}{2}$) entre la densidad de la partícula de carbón a la entrada $\rho_{s,i}$ y a la salida $\rho_{s,o}$. Se considera que a la salida del reactor la partícula se ha convertido prácticamente al 100 % por lo que su densidad vendrá dada por: $\rho_{s,o} = \rho_{s,i} * (1 - M) * Z$.

Por su parte, la evolución de la velocidad del sólido en función del tiempo viene dada por la ecuación ec.8 [201]. Se puede comprobar que, para valores de tiempo altos, la velocidad de la partícula se corresponde con la suma de $v_g + v_t$:

$$v_s = v_{s,i} * e^{-b*t} + (v_g + v_t) * (1 - e^{-b*t}) \quad \text{ec.8}$$

dónde $v_{s,i}$ es la velocidad inicial del sólido y $b = \frac{18*\mu}{\rho_s * d_p^2}$. Así mismo, al integrar la ecuación de la velocidad del sólido respecto al tiempo se obtiene la relación entre la altura del reactor (h) y el tiempo de residencia (t), que viene dada por la siguiente ecuación:

$$h = \frac{v_{s,i}}{b} * (1 - e^{-b*t}) + (v_g + v_t) * \left(t - \frac{1 - e^{-b*t}}{b} \right) \quad \text{ec.9}$$

Los datos que se tuvieron en cuenta para efectuar los cálculos descritos son los recogidos en la Tabla 16. Además, el carbón utilizado en los cálculos fue la hulla (bituminoso medio en volátiles) por ser un carbón de características intermedias entre la antracita y el carbón de mezcla (subbituminoso).

Tabla 16. Datos para el cálculo de la altura del reactor.

Vol_r	22.5	l/min
R_{int}	38	mm
d_p	112.5	μm
ρ_s	1300	kg/m^3
M	3.6	%
Z	13.1	%

El procedimiento de cálculo explicado establece una relación entre la altura de la zona de reacción y el tiempo de residencia, de manera que, dando valores a una de las dos variables, se puede obtener un valor para la otra. Para el diseño de las pruebas se tomó un valor constante del volumen de los gases de escape basado en la experiencia de otros autores encontrada en bibliografía ($Vol_r = 22.5$ l/min a 1000 °C o 5.3 IN/min [116], [169], [197]), con el fin de mantener constante la velocidad de los gases (v_g) en el reactor para todas las pruebas. A continuación (Tabla 17, Tabla 18 y

CAPÍTULO 3

Tabla 19), se presentan los resultados del análisis, entre los que se incluye el tiempo de residencia, para tres valores distintos de tamaño de partícula (75, 112.5 y 150 μm) y una altura de la zona de reacción de 1.5 m.

De acuerdo con estos resultados, se puede comprobar que los valores medios del tiempo de residencia se encuentran conforme a los valores habituales utilizados en bibliografía, entre 2-5 s [76], [103], [190], [199], [204]. Se puede observar en la tabla, además, que la velocidad terminal de las partículas de carbón es menor que la velocidad del gas en todos los casos, es decir, el movimiento de las partículas es dominado por el arrastre del gas, de manera que el sistema se puede describir como un reactor de flujo arrastrado (EFR).

Tabla 17. Resultados del análisis del tiempo de residencia para tamaño de partícula de 75 μm .

Atmósfera (% vol.)	Re_p	v_t (m/s)	v_g (m/s)	v_s (m/s)	t (s)
21/79 O ₂ /CO ₂	0.2014	0.04566	0.3307	0.3763	3.969
21/69/10 O ₂ /CO ₂ /H ₂ O	0.1897	0.04571	0.3307	0.3764	3.971
21/54/25 O ₂ /CO ₂ /H ₂ O	0.1721	0.0458	0.3307	0.3765	3.975
21/39/40 O ₂ /CO ₂ /H ₂ O	0.1545	0.04591	0.3307	0.3766	3.977
35/65 O ₂ /CO ₂	0.1957	0.0456	0.3307	0.3763	3.974
35/55/10 O ₂ /CO ₂ /H ₂ O	0.1843	0.04565	0.3307	0.3763	3.976
35/40/25 O ₂ /CO ₂ /H ₂ O	0.1671	0.04573	0.3307	0.3764	3.979
35/25/40 O ₂ /CO ₂ /H ₂ O	0.1500	0.04584	0.3307	0.3765	3.982

Tabla 18. Resultados del análisis del tiempo de residencia para tamaño de partícula de 112.5 μm .

Atmósfera (% vol.)	Re_p	v_t (m/s)	v_g (m/s)	v_s (m/s)	t (s)
21/79 O ₂ /CO ₂	0.3021	0.1027	0.3307	0.4334	3.430
21/69/10 O ₂ /CO ₂ /H ₂ O	0.2845	0.1029	0.3307	0.4335	3.434
21/54/25 O ₂ /CO ₂ /H ₂ O	0.2581	0.1031	0.3307	0.4337	3.440
21/39/40 O ₂ /CO ₂ /H ₂ O	0.2317	0.1033	0.3307	0.434	3.446
35/65 O ₂ /CO ₂	0.2936	0.1026	0.3307	0.4333	3.439
35/55/10 O ₂ /CO ₂ /H ₂ O	0.2764	0.1027	0.3307	0.4334	3.443
35/40/25 O ₂ /CO ₂ /H ₂ O	0.2507	0.1029	0.3307	0.4336	3.450
35/25/40 O ₂ /CO ₂ /H ₂ O	0.2249	0.1031	0.3307	0.4338	3.456

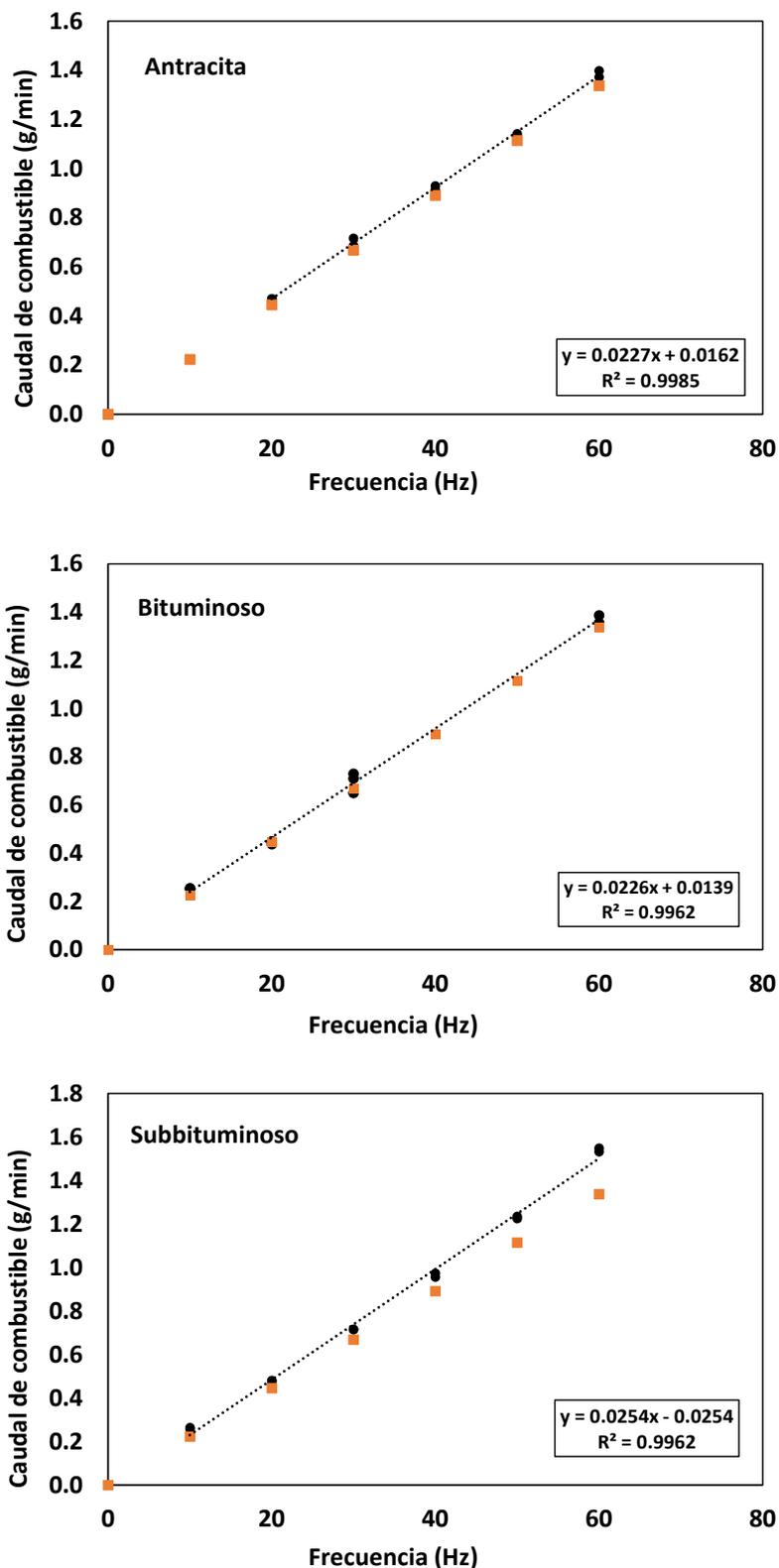
Tabla 19. Resultados del análisis del tiempo de residencia para tamaño de partícula de 150 μm .

Atmósfera (% vol.)	Re_p	v_t (m/s)	v_g (m/s)	v_s (m/s)	t (s)
21/79 O ₂ /CO ₂	0.4028	0.1826	0.3307	0.5133	2.878
21/69/10 O ₂ /CO ₂ /H ₂ O	0.3794	0.1828	0.3307	0.5135	2.885
21/54/25 O ₂ /CO ₂ /H ₂ O	0.3442	0.1832	0.3307	0.5139	2.895
21/39/40 O ₂ /CO ₂ /H ₂ O	0.309	0.1836	0.3307	0.5143	2.904
35/65 O ₂ /CO ₂	0.3915	0.1824	0.3307	0.5131	2.892
35/55/10 O ₂ /CO ₂ /H ₂ O	0.3686	0.1826	0.3307	0.5133	2.899
35/40/25 O ₂ /CO ₂ /H ₂ O	0.3342	0.1829	0.3307	0.5136	2.908
35/25/40 O ₂ /CO ₂ /H ₂ O	0.2999	0.1833	0.3307	0.514	2.918

3.2 Calibración de caudal de alimentación del combustible

El caudal de carbón alimentado durante las pruebas se regula controlando la frecuencia del variador de giro del motor al que se acopla el tornillo de la tolva. Con el fin de obtener una recta de calibración para cada carbón que relacione dicha frecuencia con el caudal de alimentación, se llevaron a cabo pruebas de descarga con el tornillo para distintas velocidades de giro y para los tres carbones caracterizados en este reactor: antracita, bituminoso y subbituminoso (ver capítulo 4). Estos carbones, fueron tamizados previamente en el rango de tamaño de partícula requerido para las pruebas (75 – 150 μm). Las rectas de calibración obtenidas se muestran a continuación en la Figura 71.

Se puede comprobar que: los coeficientes de correlación de función lineal para los puntos obtenidos experimentalmente, son bastante elevados (de casi la unidad); que la relación entre el caudal obtenido experimentalmente (círculos negros en la Figura 71) y el estimado a partir de los cálculos de diseño del tornillo (cuadrados naranjas en la Figura 71) es bastante próxima; y que el sistema de alimentación, es capaz de proporcionar caudales de carbón de entre 0.2-1.6 g/min aproximadamente.



Círculos negros: puntos de calibración experimentales; cuadrados naranjas: puntos de calibración estimados.

Figura 71. Líneas de calibración del caudal de alimentación para tres carbones.

3.3 Selección del caudal de quench

La estimación del caudal apropiado de N_2 introducido en la sonda para el quench (m_{N_2}), se determinó en base a las ecuaciones que se exponen a continuación. Se consideró que el calor de los gases de combustión en la sonda, se disipa debido al intercambio con dos focos fríos: por un lado, el nitrógeno del quench con el que se mezclan los gases, que se encuentra a la temperatura de la botella (Q_{quench}); por otro, la camisa de agua de red que rodea el conducto principal (Q_{agua}). De manera que:

$$Q_{refrigeración} = Q_{quench} + Q_{agua} \quad \text{ec.10}$$

$$Q_{refrigeración} = m_{gases} * c_{p,gases} * (T_{f,sonda} - T_{i,sonda}) \quad \text{ec.11}$$

El calor disipado por los gases de escape se obtiene del balance de energía, por la diferencia de temperatura de los gases a la entrada y a la salida de la sonda, tal como se muestra en la ec.11 donde, $c_{p,gases}$ es el calor específico a presión constante de los gases de combustión. El calor disipado debido a la mezcla de los gases con el N_2 del quench viene dado por la siguiente expresión, donde $h_{botella}$ y h_{quench} son las entalpías específicas del N_2 a la temperatura de la botella y a la temperatura final una vez se mezcla el N_2 con el caudal de gases, respectivamente:

$$Q_{quench} = m_{N_2} * (h_{quench} - h_{botella}) \quad \text{ec.12}$$

Por su parte, la cesión de calor que se produce con la camisa de agua viene dada por la variación de temperatura del agua de red δT_{agua} respecto de la temperatura inicial del agua T_{red} , y se expresa en función de la siguiente ecuación, donde $c_{p,agua}$ es el calor específico del agua a presión constante.

$$Q_{agua} = m_{agua} * c_{p,agua} * ((T_{red} + \delta T_{agua}) - T_{red}) \quad \text{ec.13}$$

Los datos predefinidos al efectuar estos cálculos fueron los que se presentan en la Tabla 20:

Tabla 20. Datos para la estimación del caudal de quench.

$T_{botella}$	25	°C
T_{red}	24	°C
δT_{agua}	0.5	°C
m_{agua}	0.064	kg/s
$T_{reactor}$	1000	°C

Tanto el caudal de agua como el salto de temperatura de la corriente de agua de refrigeración fueron determinados experimentalmente en el laboratorio. Pese a que el salto de temperatura no es constante para todas las

CAPÍTULO 3

pruebas, al ser la variación esperada muy pequeña, a efectos de los cálculos previos, se consideró constante. En la Figura 72 se muestra la variación de la temperatura a la salida de la sonda $T_{f,sonda}$ estimada para una de las atmósferas estudiadas con distintos caudales de quench (m_{N_2}). Se puede observar, que para caudales elevados de N_2 , pese a que la T^a de la mezcla con los gases de escape disminuye, también lo hace la capacidad de refrigeración del agua, ya que el caudal de gases aumenta, haciendo que la $T_{f,sonda}$ tienda a estabilizarse entre valores de 35-40 °C a partir de 60 g/min de caudal de quench aproximadamente.

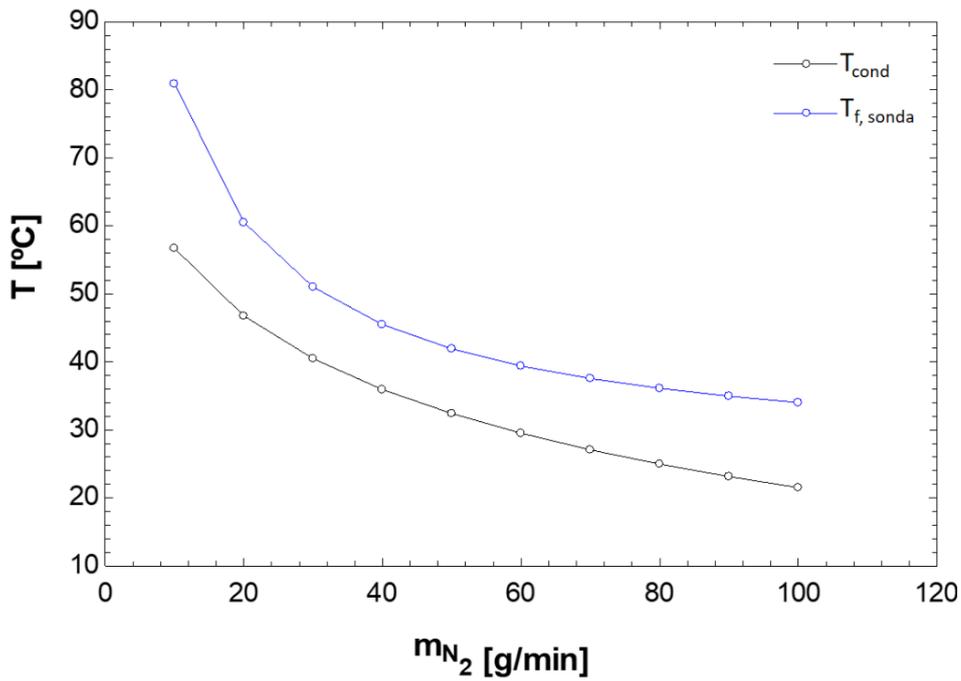


Figura 72. Relación entre el caudal de N_2 utilizado para el quench, la temperatura de los gases a la salida de la sonda y la temperatura de condensación para una atmósfera de 35/40 % O_2/H_2O .

Para seleccionar el caudal de quench apropiado, además, se tuvieron en cuenta las siguientes consideraciones:

- La temperatura a la salida de los gases de escape no debe superar la máxima permitida por el filtro de partículas (80 °C o hasta 120 °C para periodos de tiempo breves). Se puede comprobar en la Figura 72 que, excepto para caudales muy bajos de quench, no se alcanzan temperaturas altas a la salida de los gases de escape ($T_{f,sonda}$).
- La temperatura a la salida de la sonda, a su vez, no debe de ser lo suficientemente baja como para que se formen condensaciones en el ciclón, en el filtro de partículas o en los conductos previos al condensador. Esta limitación se presenta especialmente en las pruebas efectuadas con vapor de agua. Para saber el rango de temperaturas que se maneja, se representa en color negro, también en la Figura 72, la variación de la

temperatura de condensación (T_{cond}) frente a diferentes valores de quench (m_{N_2}) para una de las atmósferas más susceptible de generar condensación (35/40 % O₂/H₂O). Se puede observar que, a medida que aumenta el caudal de N₂ del quench la temperatura de condensación disminuye (al estar el vapor más diluido en la mezcla de gases), mientras que, para un valor bajo de caudal de N₂ como son 10 g/min, la temperatura de condensación resulta muy alta, de más de 55 °C.

- El caudal volumétrico de gases de escape está limitado por la capacidad máxima de la bomba (133 l/min).
- El caudal de N₂ utilizado está limitado por el regulador de caudal del quench (140 g/min).

Finalmente, de acuerdo a las limitaciones expuestas y a la evolución estimada según los cálculos descritos de las temperaturas representadas en la Figura 72, se seleccionaron dos caudales de quench: 45 g/min y 60 g/min. Normalmente, se empleó el caudal de 45 g/min para las pruebas sin vapor de agua, mientras que se introdujeron 60 g/min de N₂ en las pruebas que contenían agua para reducir la temperatura de rocío y evitar las condensaciones.

3.4 Caracterización del perfil de temperatura en el interior del reactor

Con el objetivo de comprobar la uniformidad del perfil de temperaturas en el interior del reactor y relacionarlo con las consignas de temperatura de los hornos, el perfil de temperaturas en el interior del reactor se obtuvo previamente a la realización de las pruebas mediante un termopar multipunto compuesto de cuatro puntos de medida (ver apartado 2.6), y que se introdujo por la parte superior del reactor. En la Figura 73 se muestra un esquema en el que se indica la posición de los termopares de los hornos (mediante puntos rojos, aproximadamente en el centro de cada uno de los hornos) y se representa el termopar multipunto por una línea roja, en la que la posición de los puntos de medida aparece indicada por las cotas señalizadas a la derecha de la imagen.

Durante las pruebas llevadas a cabo para el cálculo del perfil de temperatura, se introdujo en el reactor CO₂ como un aporte de gas primario y secundario, reproduciendo el caudal de diseño del reactor, así como un caudal de quench de 60 g/min. No obstante, se evitaron el combustible y el oxígeno debido a que la temperatura de la llama de combustión (aunque en una longitud relativamente pequeña respecto del total del reactor) superaría la temperatura máxima permitida por el material del termopar (1070 °C). Así mismo, durante las pruebas, la temperatura de todos los hornos se estableció en 1000 °C, a excepción del inferior en el que se asignaron 950 °C. La sonda de gases refrigerada que se introduce en la parte inferior del reactor queda cercana a la posición del termopar del horno, lo que hace que la temperatura que lee dicho sensor nunca llegue a alcanzar los 1000 °C de manera que, el horno no deja de suministrar potencia. Esto puede ocasionar problemas con el límite de potencia del equipo y por ello, la temperatura asignada en el horno inferior fue ligeramente menor que la de los otros tres hornos.

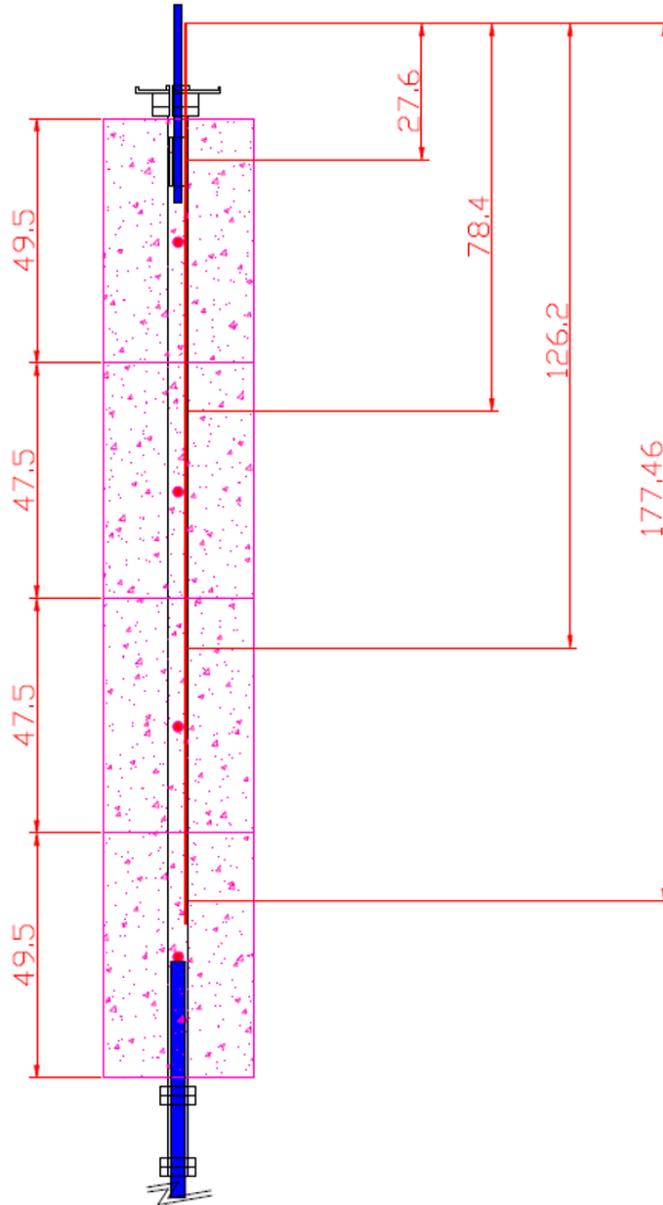


Figura 73. Posición del termopar multipunto en el reactor y respecto a los hornos de la instalación.

A continuación, en la Figura 74, se muestra el perfil de temperaturas obtenido (el cero del eje de abscisas se corresponde con la base del reactor en la zona superior). Se puede ver que, la temperatura se mantiene prácticamente constante en tres de los cuatro puntos de medida. El último punto, sin embargo, se ve afectado por la menor temperatura asignada al horno inferior y por la refrigeración de la sonda de gases.

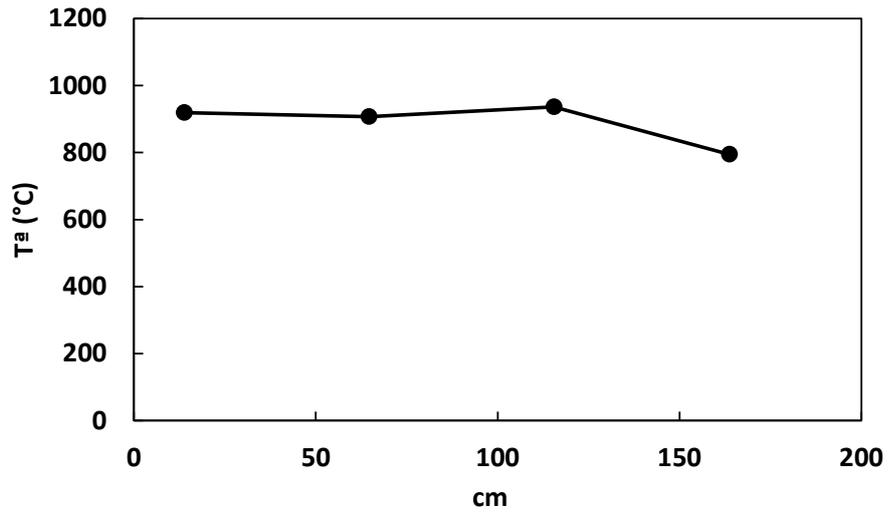


Figura 74. Perfil de temperatura en el interior del reactor.

Como ya se ha mencionado, el termopar multipunto no se utilizó en las pruebas de combustión. De manera que, para conocer una estimación lo más aproximada posible de la temperatura de los gases en el interior del reactor, se obtuvo una relación entre las temperaturas medidas por los termopares del horno y las medidas por el termopar multipunto. Esta relación se muestra en la Figura 75.

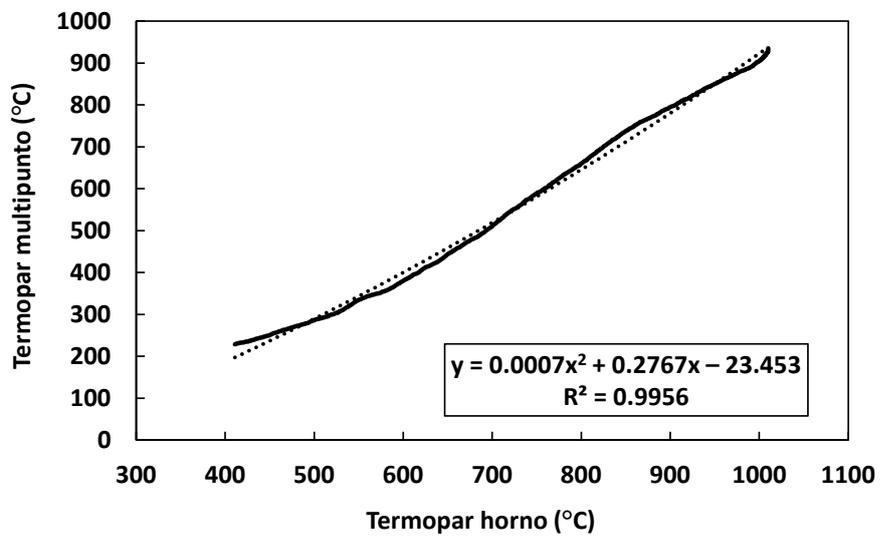


Figura 75. Relación entre las temperaturas adquiridas por los termopares del horno y por el termopar multipunto.



CAPÍTULO 4

CARACTERIZACIÓN DE LA
HIDROXICOMBUSTIÓN DE CARBÓN EN UN
REACTOR DE FLUJO ARRASTRADO



1. INTRODUCCIÓN

Los resultados del estudio de la combustión dependen en gran medida del sistema experimental utilizado para su análisis. Los experimentos en termobalanza resultan útiles como primera aproximación al estudio de hidroxicomcombustión, pero pueden realizarse otros ensayos más próximos a las condiciones reales del proceso de combustión que tiene lugar en una instalación de generación de potencia. Factores importantes como la repercusión de la proporción entre comburente y combustible, la interacción entre las partículas o las altas velocidades de calentamiento no se ven reflejados en los resultados de una TGA.

Ya hay algunos resultados publicados sobre la oxicomcombustión de carbón con diferentes tasas de adición de vapor en reactores a escala de laboratorio. Estos experimentos han abordado distintos análisis en función de las variables estudiadas y de la manera de medirlas. Por ejemplo, en cuanto al comportamiento de ignición, hay estudios que tratan de determinar la fase en la que se produce la ignición (heterogénea u homogénea) y otros que se centran en establecer las variaciones del punto de ignición, ya sea mediante mediciones temporales o mediante la medida de la posición en la trayectoria de caída de la partícula dentro del reactor. Además, los equipos utilizados para llevar a cabo el estudio de ignición también varían, puede tratarse de reactores de flujo horizontales, pequeños “drop tubes” (DTF) con un sistema de cámara de alta velocidad, reactores con pequeños lechos en los que se deposita el combustible, reactores de flujo arrastrado (EFR) o incluso hasta reactores más grandes con quemadores de rotación (tipo swirl). Otras variables analizadas han sido las emisiones de la combustión, cuyo estudio, igual que ocurre con la ignición se ha afrontado desde distintas perspectivas, diferenciándose sobre todo los estudios que abordan el análisis de las emisiones generadas en lechos fluidos en los que las partículas son de mayor tamaño, los tiempos de residencia son mayores y las temperaturas no son demasiado elevadas; de los reactores que utilizan combustible pulverizado, con tamaños de partícula más pequeños, tiempos de residencia más bajos y mayores temperaturas. También cabría distinguir los estudios que se realizan para esclarecer los mecanismos de la combustión exclusivamente de la fase gaseosa o los mecanismos heterogéneos y los que abordan el estudio del proceso de la combustión en su totalidad. En cuanto a los experimentos que analizan la conversión del combustible o burnout cabe destacar también la existencia de distintos criterios adoptados para su cálculo, ya sea por la aplicación de distintas fórmulas de traceado de cenizas, traceado de elementos en las cenizas, o bien mediante diferencia de masa total en el proceso.

A continuación, se realiza una introducción más detallada sobre tres de las variables más analizadas en los estudios de combustión (también oxicomcombustión e hidroxicomcombustión) y que han sido, a su vez, el eje de este trabajo: la ignición, el burnout y las emisiones de NO_x.

1.1 Ignición

El comportamiento de ignición del carbón pulverizado es una característica importante de la combustión, que tiene un efecto crítico sobre la estabilidad de la llama y es crucial para el diseño del quemador y el hogar de una central. El comportamiento de ignición de las partículas de carbón está relacionado con muchos factores, como la temperatura, la composición de la atmósfera, el rango del combustible sólido y el tamaño de las partículas [53], [205]–[210].

Cuando se habla del estudio de ignición, normalmente se diferencian dos conceptos distintos: el modo de ignición y el inicio de la ignición. En cuanto al modo de ignición, en la mayoría de los estudios, se alude al tipo de reacción que se produce cuando la ignición tiene lugar: homogénea (reacción gas-gas), heterogénea (reacción gas-sólido) o mixta (ambos tipos de reacciones). Sin embargo, esta clasificación ha sido discutida por algunos autores como Howard y Essenhigh [211] que consideraron que la llama volátil (reacción homogénea) podía desprenderse o adherirse a la superficie de la partícula, lo que hacía que resultara difícil diferenciar el modo de reacción. Por ello, otros autores como Simões et al. [208] han utilizado los conceptos de “ignición superficial” e “ignición en fase gaseosa”. Estudios realizados, establecen que para un mismo tamaño de partícula, las antracitas, semi antracitas y lignitos experimentan igniciones mayoritariamente heterogéneas, mientras que los carbones bituminosos y subbituminosos experimentan igniciones homogéneas [212], [213]. Por otro lado, el concepto de inicio o retraso de la ignición ha sido un tema ambiguo y depende en gran medida del tipo de método de diagnóstico utilizado.

Las técnicas de diagnóstico de ignición existentes suelen incluir análisis termogravimétricos (TGA), reactores de malla de alambre (o por sus siglas en inglés WMR, “wire mesh reactor”), equipos de ignición con láser inducido y DTFs con alimentación de carbón por pulsos o continua [60], [206], [213], [214]. Las características de ignición medidas por las técnicas experimentales anteriores son muy diferentes, debido a que cuentan con velocidades de calentamiento y mecanismos de reacción bastante distintos [213]. Por ejemplo, los experimentos de TGA, proporcionan datos de ignición obtenidos a baja velocidad de calentamiento, que resultan relevantes para garantizar el manejo seguro de combustibles sólidos durante su procesamiento, almacenamiento y transporte. Sin embargo, los DTF, los EFR o los quemadores de llama plana (que también son considerados un tipo de reactores de flujo arrastrado) permiten alcanzar velocidades de calentamiento muy cercanas a las encontradas en equipos industriales.

Los diagnósticos ópticos como, por ejemplo, los fotomultiplicadores, los fotodetectores y las cámaras de video de alta velocidad, que determinan el modo de encendido de una partícula en función de su luminosidad y tamaño durante los primeros momentos de la combustión, han recibido considerable atención como métodos para determinar el tiempo de retraso de la ignición y el modo de ignición [34], [208], [209], [213], [215], [216]. No obstante, la evolución de los productos gaseosos durante la ignición y quemado del carbón también se ha empleado para determinar la temperatura de ignición del carbón pulverizado en algunos trabajos [217]–[222].

Además de la clasificación de los experimentos de ignición en función del concepto analizado (modo o inicio de la ignición), otra clasificación de estos experimentos atiende a si el análisis se realiza sobre partículas de combustible individuales y aisladas [34], [61], [208], [209], [216] o corrientes y nubes de partículas dispersas [213], [215], [223]. La

obtención de grandes ratios de separación de partículas implica que la ignición de las corrientes de partículas de carbón puede considerarse como una suma estadística de las igniciones de todas las partículas aisladas en condiciones de buena dispersión. Sin embargo, si estas partículas alimentadas se aglomeran debido a las adherencias moleculares [192], [213], [224], [225], los mecanismos de ignición pueden involucrar las contribuciones tanto de partículas aisladas como de aglomerados de partículas interactivas, lo que hace el proceso de ignición más complejo.

Para comprender la dependencia del modo de ignición y el tiempo de retraso de la misma en el combustible sólido y la atmósfera, es importante examinar los fenómenos físicos y químicos que tienen lugar. Un número relativamente grande de estudios se ha centrado en el proceso de ignición del carbón en condiciones de oxidación. Se observó que existían diferencias significativas durante el proceso de ignición entre las atmósferas de combustión y las de oxidación debido a las diferentes propiedades fisicoquímicas del CO_2 en relación con las del N_2 [42], [60], [209], [215], [216]. La conclusión general de estos estudios es que las condiciones de oxidación retrasan el proceso de ignición en comparación con la combustión en el aire. Khatami et al. [209] encontraron que el tiempo de retraso de la ignición en atmósferas de O_2/CO_2 era mayor que en atmósferas de O_2/N_2 . Pensaron que la mayor capacidad calorífica del CO_2 y la menor difusión molecular del oxígeno en el CO_2 eran las responsables de los resultados. Zhang et al. [192] observaron modificaciones en el comportamiento de la pirólisis de carbón en cuanto al grado de ignición y a la temperatura de las partículas volátiles de la llama cuando el N_2 fue reemplazado por CO_2 . También consideraron como causa del retraso en la ignición, el elevado calor específico molar del CO_2 . Otra de las conclusiones que se ha obtenido de los experimentos en oxidación ha sido que el aumento en la fracción molar de oxígeno en la mezcla de gases conduce a un adelanto de la ignición [192], [209], [215], [216]. Además, parece ser que las partículas de carbones subbituminosos, bituminosos y lignitos en condiciones de oxidación con ~30 % de oxígeno en el oxidante (el valor concreto de este porcentaje, dependerá del rango del carbón) presentan un comportamiento de ignición similar al de las condiciones de combustión del aire. Por ejemplo, Bejarano y Levendis [63] investigaron los comportamientos de ignición de una partícula aislada en atmósferas de O_2/CO_2 . Sus resultados experimentales revelaron que los tiempos de combustión del carbón bituminoso y volátiles en las mezclas de CO_2 con una fracción molar de O_2 de 30 a 35 % eran comparables a los del aire. Shaddix y Molina [215], [216] afirmaron que la presencia de CO_2 retrasaba más la ignición y los comportamientos de ignición de las partículas en una mezcla del 30/70 % O_2/CO_2 eran similares a los del aire. Además, también llegaron a la conclusión de que el calor específico molar más alto del CO_2 era el responsable de este fenómeno.

Así mismo, las propiedades físicas y químicas del vapor, como el calor específico, la radiación térmica, la difusividad térmica, la difusividad másica y la reactividad, también son claramente diferentes de las del CO_2 y N_2 (ver apartado 4.3.1 del Capítulo 1). Los estudios de ignición para oxidación con vapor de agua en DTF o EFR se centran en su mayoría en el comportamiento de ignición de partículas únicas o corrientes de pocas partículas, bajo diferentes concentraciones de vapor [53], [61], [103], [111], [114], [183], [226]. Algunos estudios [53], [61], [114], [183] reportaron una disminución en los tiempos de ignición al sustituir CO_2 por H_2O que fue asociado o bien a la reacción shift del agua (R.1, cuyo equilibrio por debajo de 550°C se desplaza hacia CO_2 y H_2 [227]), o bien al menor calor específico del agua en comparación con el del CO_2 y/o a la mayor difusividad del O_2 en agua que en CO_2 . Por otro lado, Kops et al. [111]

CAPÍTULO 4

defendieron que las reacciones en la superficie del char (como la gasificación R.2) ocurren a velocidades mucho más bajas que las reacciones en fase gaseosa y que era más probable que las variaciones en los tiempos de la ignición, debidos a la adición de vapor, estuvieran controlados por las reacciones en el char. El probable aumento de la reacción de gasificación por el aumento del agua generaría un incremento de las especies de CO y H₂, que son altamente inflamables, promoviendo la ignición.



Además, Kops et al. [111], también aseguraron que el efecto del vapor sobre las propiedades termofísicas de la mezcla de gases es pequeño y es su efecto químico el que debe considerarse. Sin embargo, Cai et al. [53] defendieron que el efecto de la absorción radiativa prevalecía sobre la reducción del calor específico para grandes concentraciones de vapor, lo que podría generar un incremento en la temperatura de ignición. Por otro lado, Riaza et al. [103] observaron un comportamiento distinto reportando aumentos de la temperatura de ignición al remplazar CO₂ por H₂O. Otros estudios como Cai et al. [53] predijeron distintos comportamientos del carbón en función del porcentaje de vapor añadido, y Prationo et al. [114] identificaron distintos comportamientos de la ignición en función del rango del carbón.

Como se puede comprobar, el efecto físico y químico del vapor sobre la ignición del carbón en condiciones de oxidación húmeda, todavía no está claro. Resulta complicado extraer un resultado común a los trabajos presentados. Esto se asocia al hecho de que, como se ha explicado a lo largo de este punto, el efecto del vapor sobre la ignición depende de varios factores como el rango del carbón, las condiciones del suministro de carbón (tamaño de partícula y caudales), la concentración de O₂ y la concentración de H₂O [114]. En la Tabla 21 se muestra un resumen de las experiencias, condiciones y hallazgos en relación a la oxidación con vapor de agua en EFR o DTF.

Tabla 21. Experimentos de ignición en oxicomustión con vapor de agua.

Referencia	Tipo de carbón	Tipo de Instalación	Atmósfera	% H ₂ O	Principales conclusiones
Kops et al., 2019 [111]	Subbituminoso	DTF + cámara de alta velocidad	O ₂ /N ₂ /H ₂ O O ₂ /CO ₂ /H ₂ O	0–10	Adelanto de la ignición debido a la adición de H ₂ O. Las propiedades químicas del H ₂ O tienen más importancia en la ignición que las termofísicas.
Riaza et al., 2011 [103]	Antracita Bituminoso	EFR	O ₂ /N ₂ /H ₂ O O ₂ /CO ₂ /H ₂ O	0–20	Retraso de la ignición al reemplazar CO ₂ por H ₂ O La temperatura de ignición casi no cambia entre diferentes fracciones de H ₂ O
Pratono and Zhang, 2016 [114]	Bituminoso Subbituminoso	EFR + cámara de alta velocidad	O ₂ /N ₂ /H ₂ O O ₂ /CO ₂ /H ₂ O	0–26	Cuanto más bajo es el rango del carbón mayor es el efecto del vapor. Efecto despreciable del vapor para atmósfera enriquecidas en O ₂ .
Cai et al., 2016 [53]	Bituminoso	DTF + cámara de alta velocidad	O ₂ /CO ₂ /H ₂ O	0–30	Efecto despreciable para vapor hasta el 20 % Adelanto significativo de la ignición para el 30 %
Zou et al., 2015 [61]	Bituminoso	DTF + cámara de alta velocidad	O ₂ /H ₂ O	50–79	Reducción del tiempo de ignición debido a la adición de H ₂ O. La reacción shift es la razón principal y la gasificación de vapor es una razón menor.
Hao et al., 2019 [183]	Bituminoso	SPR + cámara de alta velocidad	O ₂ /H ₂ O	50–79	Reducción de los tiempos de ignición debido a la adición de vapor

1.2 Grado de conversión del combustible o burnout.

Muchos investigadores han utilizado reactores de flujo continuo (DTF o EFR) para estudiar el grado de conversión de carbón durante la pirólisis, combustión o gasificación de combustibles sólidos. La mejor manera de determinar la conversión en este tipo de reactores es recolectando y analizando el residuo sólido de carbón [228]. De esta forma la tasa de conversión del combustible se expresaría como la relación entre la pérdida de masa durante la combustión y la masa total en el carbón de entrada. Sin embargo, a altas temperaturas, la determinación del grado de conversión del combustible en estos reactores es un desafío importante, porque rara vez se logra la recolección completa o casi completa del producto sólido. En tales condiciones, para determinar el grado de conversión del combustible, se ha utilizado a menudo el método del trazador de cenizas, que fue introducido por primera vez por Badzioch y Hawksley en 1970 [229], [230]. El supuesto del que parte este método es que la masa de cenizas en el combustible sólido se conserva antes y después de las reacciones; es decir, no hay pérdida de especies de cenizas durante el procesamiento termoquímico del combustible. Si bien esto se hace típicamente utilizando la ceniza de carbón como trazador, algunos investigadores también han utilizado como trazadores componentes individuales de la ceniza como aluminio, silicio o titanio [228]. Además del análisis de la conversión del combustible, otros documentos han presentado análisis adicionales que guardan relación con la conversión del carbón, como por ejemplo son, la determinación del área superficial, la determinación de la reactividad en distintas atmósferas o la fragmentación de las partículas del combustible [167], [168], [231].

La tasa de conversión de carbón en atmósferas de oxicomustión ha sido objeto de varios trabajos de investigación. Algunas publicaciones encontradas en la literatura se apoyan en la idea de que la tasa de conversión de carbón es menor en entornos de oxicomustión en comparación con el aire [63], [215], [232] debido a la menor difusividad molecular del O_2 en el CO_2 en comparación con el N_2 . En cambio, otros autores apoyan la idea opuesta de que la tasa de conversión de carbón en condiciones de oxicomustión se mejora en comparación con la combustión tradicional debido a la contribución de la reacción de Boudouard, por ejemplo, véase Li et al. [65]. Otros, informan de que la tasa de conversión del carbón puede mejorar o reducirse mediante el uso de CO_2 como diluyente, dependiendo de la temperatura, el nivel de O_2 y el rango del carbón [167], [233]. Por su parte, Borrego et al. [231] determinaron el área superficial de los chares obtenidos en atmósferas de oxicomustión en comparación con los de combustión y mostraron que las diferencias obtenidas bajo las dos atmósferas eran mayores para los chares de carbones bituminosos con alto contenido en volátiles que para los del carbón bituminoso con bajo contenido en volátiles. Rathnam et al. [167] encontraron una superficie más grande para los chares obtenidos en CO_2 . Por otro lado, Brix et al. [234] no determinaron diferencias significativas en el área de superficial del carbón.

También existen algunos estudios en lo que concierne a los efectos de la adición de agua sobre la conversión en la combustión y la oxicomustión. Autores como Chen et al. [175] o Mengxia et al. [235] llevaron a cabo experimentos termogravimétricos con el objetivo de definir los efectos de la gasificación del H_2O . Chen et al. [175] prepararon chares a partir de un lignito que posteriormente gasificaron con CO_2 , H_2O y sus mezclas, en un analizador termogravimétrico, para investigar la cinética de la gasificación. Los resultados mostraron que la reacción del char con el H_2O era

independiente de la reacción del char con el CO_2 y que esta última se inhibía al producirse la primera. Mengxia et al. [235] investigaron los efectos de la gasificación de $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ (hasta 30 % de H_2O) sobre las características del char preparado en atmósferas de $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$, utilizando espectroscopía Raman y un analizador termogravimétrico. Cuando el H_2O y el CO_2 coexistieron en la atmósfera, la gasificación de H_2O se mostró como la reacción dominante ya que los sitios activos en el carbón fueron ocupados principalmente por H_2O . Además, la reactividad de la combustión del char en la oxicomustión se redujo debido a los cambios en las estructuras del char inducidos por la gasificación de CO_2 y H_2O .

Otros pruebas para conocer el efecto del vapor de agua se llevaron a cabo en reactores de flujo laminar como DTF y EFR [103], [107], [183], [236], [237]. Por ejemplo, Riaza et al. [103] estudiaron el burnout de una semiantracita y un carbón bituminoso de alta volatilidad en condiciones de oxicomustión en un EFR y obtuvieron menores rendimientos de la combustión al añadir vapor a la oxicomustión (hasta 20 % de H_2O), lo que asociaron a las mayores pérdidas de calor relacionadas con los incrementos en la radiación térmica o la formación de radicales endotérmicos (O, OH, H, etc.). Zhao et al. [236] prepararon chares mediante pirólisis de carbón y carbón desmineralizado en un DTF a 1200 °C y estudiaron la conversión sobre estos chares en atmósferas de hidroxicomustión ($\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$) con hasta un 79 % de agua. Concluyeron que la reacción de gasificación entre el char y el vapor (1300 °C) había promovido la conversión del char. Yi et al. [107], determinaron que el char en una atmósfera que contiene agua (char obtenido en atmósferas de pirólisis $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ con hasta el 50 % de H_2O) tiene una mayor velocidad de consumo y que la reactividad de gasificación de H_2O es generalmente más alta que la reactividad de gasificación de CO_2 . Zhou et al. [183], investigaron las características de combustión de partículas individuales de carbón en un DTF en atmósferas de O_2/N_2 y $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ para diversas concentraciones de oxígeno (hasta un 79 % de H_2O). Analizaron el tiempo de la combustión completa mediante el análisis de las concentraciones de $\text{CO}/\text{CO}_2/\text{O}_2$. Concluyeron que la presencia de H_2O aumentó las velocidades de combustión debido a su alta reactividad y difusividad. Por otra parte, Rabaçal et al. [237] investigaron la fragmentación de una partícula individual para tres combustibles sólidos en las primeras etapas de combustión en condiciones convencionales y de oxicomustión seca y húmeda (10 % H_2O). La fragmentación fue mayor en condiciones de oxicomustión y aumentó con la concentración de vapor en ambas atmósferas. En la Tabla 22 se muestra un resumen de estas experiencias de oxicomustión con vapor de agua desarrolladas en EFR o DTF.

Además de los estudios experimentales, se han desarrollado también algunos análisis matemáticos sobre los efectos del vapor. Por ejemplo, Zhang et al. [238] investigaron numéricamente los efectos individuales del vapor (hasta el 40 % de H_2O) y el oxígeno en la oxicomustión MILD (Moderate or Intense Low-oxygen Dilution) de carbón pulverizado. Los resultados mostraron que el aumento del O_2 y del vapor conducen a la disminución de la velocidad de combustión del char. A medida que aumentó el contenido de vapor, la reducción de la velocidad de conversión del char se hizo insignificante para los casos de 18 % y 21 % de O_2 , pero resultaba importante en los casos del 24 % al 30 % de O_2 . E. S. Hecht et al. [178] evaluaron el impacto de las reacciones de gasificación en la oxicomustión de una partícula de char pulverizado que reaccionaba en atmósferas con concentraciones de O_2 , H_2O y CO_2 variables, utilizando un modelo matemático desarrollado en el programa matemático SKIPPY (Surface Kinetics in Porous Particles). Concluyeron que, las reacciones de gasificación representaban aproximadamente el 20 % del consumo del carbón en condiciones con poco

CAPÍTULO 4

oxígeno y aproximadamente el 30 % en condiciones enriquecidas en oxígeno. Patriono et al. [114], [239], realizaron experimentos y simulaciones matemáticas para determinar el efecto de la reacción de oxidación y gasificación de H_2O en un lignito (hasta 26 % de H_2O). Se empleó un pirómetro bicolor de alta velocidad in situ para medir la temperatura de las partículas en un quemador de llama plana. El vapor desencadenó la reacción heterogénea de gasificación, lo que mejoró aún más la velocidad de conversión del char. Con respecto a otros dos carbones de alto rango, sus cambios en la velocidad de combustión del char fueron despreciables tras la introducción de vapor, debido a: la escasez de volátiles gaseosos (por lo tanto, no se desencadenó la reacción shift) y a la dificultad del char para someterse a la reacción de gasificación con vapor.

Se puede concluir que, existe un consenso en bibliografía en cuanto al efecto positivo que ejerce la adición del agua sobre la conversión del carbón, lo que se asocia especialmente a la influencia de la reacción heterogénea de gasificación del H_2O o al aumento de temperatura en las atmósferas. Sin embargo, también existen estudios que apuntan hacia tendencias opuestas [103], [238], achacando estas a la radiación térmica o a cambios en la estructura interna del char.

Tabla 22. Experimentos para la obtención del burnout en oxicomcombustión con vapor de agua.

Referencia	Tipo de carbón	Tipo de Instalación	Atmósfera	% H ₂ O	Principales conclusiones
Riaza et al., 2011 [103]	Antracita Bituminoso	EFR	O ₂ /N ₂ /H ₂ O O ₂ /CO ₂ /H ₂ O	0–20	Menores burnout al añadir vapor a la oxicomcombustión asociado a incrementos en la radiación térmica o la formación de radicales endotérmicos (O, OH, H, etc.) El burnout casi no cambia entre diferentes fracciones de H ₂ O
Zhao et al., 2019 [236]	Subbituminoso Subbituminoso desmineralizado	DTF	O ₂ /N ₂ O ₂ /H ₂ O	< 79	La reacción de gasificación entre el char y el vapor promueve la conversión del char
Yi et al., 2016 [46]	Antracita Lignitos Bituminosos	DTF	N ₂ /H ₂ O CO ₂ /H ₂ O O ₂ /CO ₂ O ₂ /CO ₂ /H ₂ O	< 50	El char en una atmósfera con agua tiene mayor velocidad de consumo.
Zhou et al. [183]	Bituminoso Maíz	DTF	O ₂ /N ₂ O ₂ /H ₂ O	< 79	La presencia de H ₂ O aumentó las velocidades de combustión debido a su alta reactividad y difusividad
Rabaçal et al. [29]	Subbituminosos Carbón vegetal de acacia negra	DTF	O ₂ /N ₂ O ₂ /N ₂ /H ₂ O O ₂ /CO ₂ O ₂ /CO ₂ /H ₂ O	< 10	La fragmentación de las partículas fue mayor en las condiciones de oxicomcombustión que en las de aire y aumentó con la concentración de vapor tanto en las atmósferas de aire como en las de oxicomcombustión.

1.3 Emisiones de NO_x

Además de las emisiones de CO₂, una de las preocupaciones más relevantes relacionadas con la combustión de carbón es el nivel de emisiones de óxidos de nitrógeno, conocidos generalmente como NO_x. Los NO_x contaminantes son responsables de varios problemas como el smog fotoquímico, la lluvia ácida y la corrosión en las unidades de la planta [77], [195]. Los NO_x comprenden, fundamentalmente, tres especies distintas: N₂O, NO y NO₂. A pesar de ello, la emisión de NO (en la combustión de sólidos) representa la fracción predominante, especialmente para los valores de exceso de oxígeno (λ) superiores a 1 [77] y para atmósferas por encima de los 600°C [227]. En este apartado se presentan primeramente los principales mecanismos de formación de NO en combustión de sólidos y en segundo lugar los mecanismos asociados exclusivamente a la oxicomustión e hidroxicomustión.

1.3.1 Emisiones de NO_x en combustión

La comprensión de los procesos químicos y físicos que rigen la formación y reducción de los óxidos de nitrógeno (NO_x) en la combustión de combustibles sólidos se ha estudiado ampliamente y aun así, todavía sigue resultando un desafío [227], [240]. Los NO_x se pueden formar o bien por la fijación del N₂ en el aire de combustión (NO_x prompt y NO_x térmico) o a partir de la oxidación del nitrógeno unido químicamente al combustible (NO_x combustible). La ruta de conversión de nitrógeno en el combustible es la mayor contribución al NO_x total formado durante la combustión del carbón. En general, se estima que hasta el 20 % del NO_x total formado durante la combustión de carbón convencional se debe a la ruta térmica y aproximadamente el 80 % se deriva del nitrógeno del combustible, mientras que la formación de NO_x prompt a menudo es insignificante [240], si bien estas proporciones pueden variar según el método de combustión (parrilla, polvo o lecho fluido).

La formación del NO térmico engloba la siguiente secuencia de reacciones conocidas como el mecanismo de Zeldovich [112], [240], [241].



El primer paso de este mecanismo (R.3) tiene una energía de activación muy elevada, por lo que la formación del NO térmico es más importante a temperaturas por encima de los 1500 °C [240].

El NO del combustible, por su parte, procede del N que se encuentra en la matriz de las partículas. Cuando la combustión de la partícula tiene lugar, el N del combustible queda dividido entre los volátiles y la matriz del char. La división del nitrógeno en el combustible entre volátiles y char, y el tipo de los volátiles, resulta importante en la formación de NO_x. Los ratios entre N volátil y N del char, entre los precursores del NO como HCN y NH₃, o entre N₂ y NO_x dependen de distintas condiciones, entre las que destacan: la temperatura final, el tiempo de residencia, la velocidad de

calentamiento, la atmósfera del gas circulante, así como propiedades del carbón, como son el rango de carbón, el contenido de nitrógeno, la materia volátil o la estructura del sólido [240], [242]–[244]. El contenido de N en los volátiles aumenta para combustibles con mayor contenido de oxígeno, es decir para rangos más bajos. Sin embargo, disminuye para temperaturas bajas o bajos tiempos de residencia, ya que en estos casos permanece retenido en el char.

En la Figura 76 se muestra un esquema general de los pasos que puede seguir el N del combustible hasta convertirse en N_2 o NO_x . Es durante la primera desvolatilización o pirólisis (ver también proceso de desvolatilización en el capítulo 1, punto 3.1.1) durante la que el N del combustible se divide entre el N en los volátiles y el N en el char. El N en los volátiles puede encontrarse en los alquitranes generados o en forma de gases ligeros. Una segunda desvolatilización posterior que se produce sobre el char y los alquitranes (generados durante la primera desvolatilización) da lugar a una nueva repartición del N entre los gases ligeros, el char y el hollín que se forma a partir de los alquitranes. Las reacciones homogéneas que tienen lugar con los gases ligeros o las oxidaciones heterogéneas que se producen en el char y los alquitranes dan lugar finalmente, o bien a la formación de N_2 o bien a la formación de NO_x . Por último, los NO_x formados pueden ser reducidos a nitrógeno volátil y, dependiendo de las condiciones locales, transformarse en N_2 gas [242].

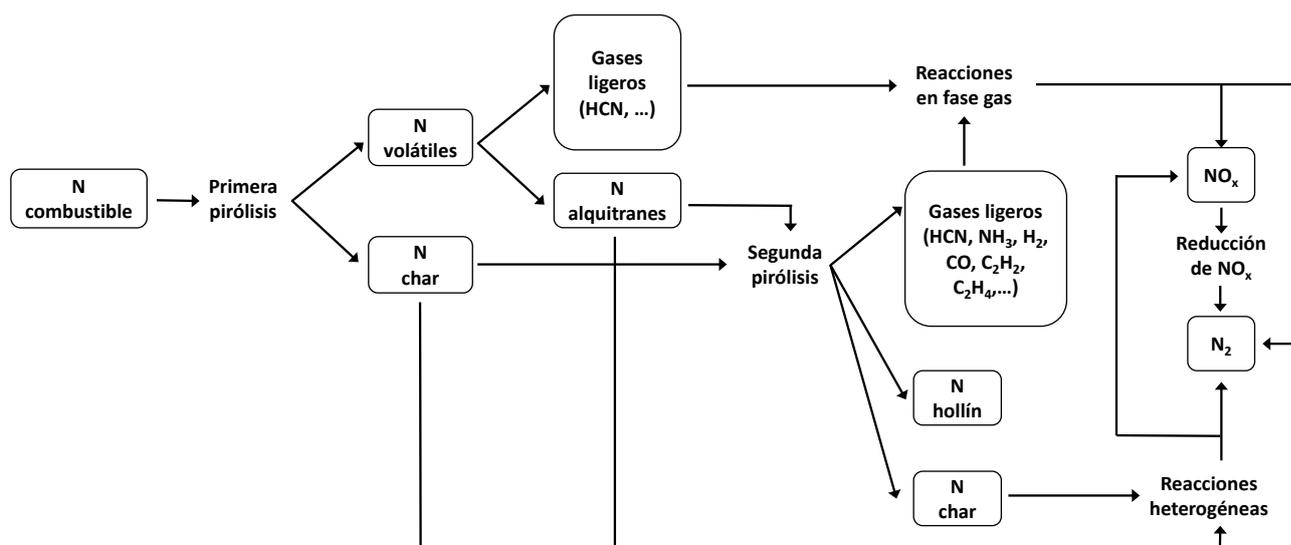


Figura 76. Esquema general de los mecanismos de formación de NO_x y N_2 durante la combustión de un combustible sólido.

La mayor parte de las especies gaseosas ligeras originadas durante la primera y la segunda desvolatilización consisten en cianuro de hidrógeno (HCN) y amoníaco (NH_3). El valor del ratio NH_3/HCN depende de factores como el tipo de carbón o las velocidades de calentamiento. La desvolatilización de los carbones bituminosos, por ejemplo, genera mayores contenidos en HCN, mientras que los carbones de rangos más bajos o las biomásas generan mayores contenidos en NH_3 . Mayores velocidades de calentamiento dan lugar a un aumento en el ratio HCN/NH_3 de los combustibles. Mientras que, para velocidades de calentamiento pequeñas, el NH_3 es generalmente el producto dominante [240].

Se cree que el HCN se libera siempre en primer lugar, directamente desde la matriz sólida. Mientras que hay grandes indicios de que el NH_3 se forma mediante la liberación directa y/o mediante la hidrogenación del HCN en la

CAPÍTULO 4

superficie de la matriz sólida, a medida que este se difunde hacia afuera desde la partícula porosa. En la pirólisis de la biomasa y hasta cierto punto en los carbones de bajo rango, el NH_3 se libera principalmente como producto de la desvolatilización (desde grupos amino y amidas). Sin embargo, la dependencia de la velocidad de calentamiento con la producción de NH_3 indica que, además de la ruta directa, el NH_3 puede ser producido desde el HCN en una reacción secundaria. A bajas velocidades de calentamiento hay suficiente tiempo para que el HCN se transforme, mientras que a altas velocidades de calentamiento el tiempo de residencia es menor y la conversión del HCN no llega a tener lugar. Por lo que, la conversión intraparticular del HCN a NH_3 se espera que sea más relevante para velocidades de calentamiento más lentas y en partículas más grandes. Debido a esto la hidrogenación del HCN no parece una vía relevante de producción de NH_3 en la combustión de combustibles pulverizados, en donde las velocidades de calentamiento son muy elevadas y el tamaño de partícula muy pequeño.

La conversión de los volátiles puede ocurrir tanto en la superficie interna o externa de la partícula, en el sistema de poros, en la capa límite de la partícula o en el flujo de gases. La química del nitrógeno volátil implica la oxidación del N de los alquitrans, el N del hollín y de especies ligeras como HCN y NH_3 . El conocimiento de la conversión del N de los alquitrans y del hollín todavía es limitado. Sin embargo, está ampliamente asumido que, en las llamas a altas temperaturas, el nitrógeno volátil de la fase gaseosa (independientemente de la especie) se despoja secuencialmente del carbono y del hidrógeno y se transforma en NO o N_2 .

Segun Schäfer and Bonn et al. [227], la proporción de las concentraciones de HCN y NH_3 formadas durante la desvolatilización del carbón es muy importante para una mayor conversión del N del combustible, ya que estos compuestos son los principales precursores de los óxidos de nitrógeno. Mientras que el NH_3 se convierte principalmente en NO (R.8), el HCN puede convertirse a NO (R.6 y R.7) o a N_2O . Por otra parte Glarborg et al. [240], consideran que la selectividad de oxidación hacia NO o N_2 está determinada en gran medida por la competencia entre la reacción de los átomos de N con OH/O_2 (para formar NO) o con NO (para formar N_2). Esta competencia se rige principalmente por la estequiometría (disponibilidad de O_2) y la concentración total de N en los volátiles. La disponibilidad de oxígeno y el nivel de nitrógeno del combustible son parámetros importantes que determinan la selectividad de oxidación del N del combustible hacia NO y N_2 , pero también es potencialmente importante la capacidad del char para reducir el NO.



Además de los NO_x procedentes de los volátiles, parte de los NO_x generados se convierten desde el N del char a través de mecanismos de reacción complejos [245]. Durante la conversión del char, el N del char reacciona con O_2 a NO. Las conversiones del N del char a NO pueden variar de menos del 30 % a casi el 100 % [240]. Las especies producto de la oxidación del N del char han sido objeto de discusión en bibliografía. Entre ellas se han observado: NO, N_2O , HCN, NH_3 , HNCN, N_2 [240], [246]. Aunque si bien, según apunta Dong-Chang Park, et al. [244], la evidencia experimental

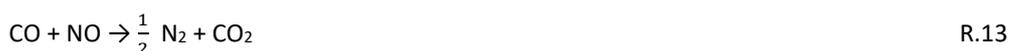
obtenida por varios grupos [247], [248] sugiere que el NO es el producto primario y que las interacciones NO / C son responsables de la formación de los productos adicionales (N₂, N₂O, HCN y HNCO...). Por lo que, la totalidad del NO formado a partir del N del char no se corresponde con el total del NO liberado, ya que puede transformarse en otras especies [242], [243], [249], [250]. Aunque hay detalles que aún no se han aclarado, el mecanismo de reacción global para la formación de NO del char (R.9) y la posterior reducción de NO en el char (R.10– R.12), parece estar bastante bien establecido [240], [246], [247]:



Dónde C (N) y C (O) denotan especies de nitrógeno y oxígeno, respectivamente, en la superficie del char. El NO formado, puede ser reabsorbido posteriormente en la superficie como se muestra en la reacción R.10 dónde C_f denota un sitio de carbono libre. Esta reacción da lugar a la acumulación de N en la superficie del char, al menos a bajas temperaturas. Está demostrado que en el rango de temperaturas entre 600 y 1000 °C la reacción R.11 es el principal mecanismo de formación de N₂, mientras que la etapa de recombinación de dos especies C(N) (R.12), es menos importante.



La presencia de CO también participa en la reducción del NO, siendo esta reacción catalizada por el char de la partícula (R.13).



Además, la producción de NO disminuye con la concentración de NO en el gas [251], con tamaños de partícula grandes [240], [243], [249], [250], con presiones más altas [240], [252] y con una reactividad de carbón alta [240], [253], [254]. El aumento del tamaño de partícula y la presión producen un tiempo de residencia más prolongado para el NO en los poros y, en consecuencia, una reducción mayor. Por otra parte, la producción instantánea de NO aumenta durante la combustión porque la partícula se vuelve más pequeña y más porosa y, por lo tanto, permite que escapen mayores cantidades de NO antes de reducirse.

1.3.2 Mecanismos de NO en oxicomustión e hidroxicomustión

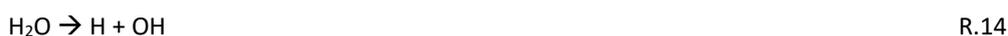
Durante los últimos años, una gran cantidad de investigadores se ha centrado en los beneficios que la oxicomustión puede reportar en la reducción de NO_x [74], [194], [255]–[258]. La sustitución de N₂ por CO₂ tiene implicaciones, tanto en la formación térmica del NO, como en los mecanismos de transformación del N en el combustible.

CAPÍTULO 4

Las vías de formación térmica de los NO_x, se ven afectadas en primer lugar por la ausencia de N₂ en la atmósfera de combustión [112]. Pero además de la reducción de los NO_x térmicos, en la mayoría de las circunstancias, se muestra que las reacciones del carbón con CO₂ producen N₂ con una selectividad muy alta. Todo parece apuntar a que el N de char se libera primeramente como NO durante las reacciones con CO₂, y que después este NO se reduce rápidamente a N₂ mediante la reducción con CO (R.13) [76], [112], [244], [259]. La reacción de reducción explicaría la alta conversión observada del N del char a N₂. Durante la oxicomustión, las altas concentraciones de CO₂ conducen a mayores concentraciones de CO en la región cercana a la llama. Son varios los autores que asocian el aumento de CO con la consecución de la reacción de Boudouard (2CO ↔ CO₂ + C) [242], [260]. Otros autores como Toftegaard et al. [259] señalan la existencia de una diferencia de opinión entre los investigadores, en cuanto a si eran, la disociación térmica de CO₂ o la gasificación, las principales responsables del aumento significativo en la concentración de CO producido durante la oxicomustión. Por otra parte, autores como Giménez-López et al. [261] concluyeron que altos niveles de CO₂ competían con el O₂ por el hidrógeno atómico, lo que provocaba un efecto general de inhibición de la oxidación de HCN en las atmósferas de oxicomustión y, por lo tanto, la reducción de las concentraciones de NO respecto de las atmósferas de combustión de aire.

La sustitución de parte o la totalidad del CO₂ por vapor de agua en la atmósfera de oxicomustión también repercute en los mecanismos de formación y reducción de las emisiones de NO_x. Son varios los autores que coinciden en que la adición de vapor de agua a la combustión, reduce las emisiones de NO [245], [262], [263]. Según Zan et al. [262] por ejemplo, el vapor tiene una influencia significativa en las concentraciones de ciertos radicales libres, lo que afecta indirectamente a la vía de migración del nitrógeno. Por su parte, Moron y Rybak et al. [112], indicaron que el H₂O tenía una inhibición más intensa de la emisión de NO que el CO₂ durante la oxicomustión. Para llevar a cabo el estudio de la evolución del N del combustible en atmósferas con presencia de agua, son numerosos los autores que han desacoplado las etapas de desvolatilización del carbón y combustión de char, es decir el método más común es investigar la conversión del N del combustible durante la desvolatilización [263], [264] o la combustión de char [243], [244], [265] por separado.

En cuanto al efecto del vapor de agua en los volátiles, parece haber cierto consenso respecto al resultado positivo que tiene el aumento del pool de radicales H, OH, O y así como del H₂ sobre las emisiones de NO [262], [263], [266], [267]. Los radicales mencionados se forman a través de reacciones en cadena (R.14 – 17) de la siguiente manera [263], [266], [268]:



A través de la reacción de disociación del agua (R.14) [110], [262], el vapor inyectado puede producir grandes cantidades de radicales OH y H. El vapor, además, puede reaccionar simultáneamente con el radical O, formando OH (R.17) [262], lo que llevaría a un fuerte incremento en la relación OH/O. Aunque el gas de combustión enriquecido con radicales O promovería la formación de NO, una gran cantidad de radicales OH también podría consumir los radicales O a través de R.16 [110] debilitando la formación de NO.

Los radicales H y OH pueden promover la reducción de NO a través de la ruta de reacción de $\text{NO} \rightarrow \text{HNO} \rightarrow \text{NH} \rightarrow \text{N}_2$ [245], [262], [266], que se muestra a continuación (R.18 – R.21):



Además, estos radicales también pueden acelerar la reducción de NO con NH_i a través de las reacciones de la siguiente manera [245], [269], [270]:



Por otro lado, los radicales H y OH compiten con la oxidación del HCN (R.4) mediante las reacciones R.24 y R.25 [109]:



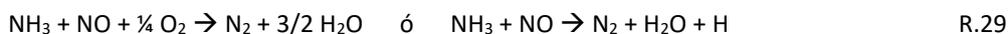
Y, la presencia de H_2 , inicia también una vía de reducción del NO siguiendo el mecanismo descrito en las reacciones siguientes (R.26 – 28) [270]:



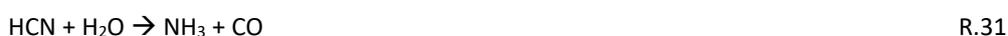
Al margen del pool de radicales, el NH_3 (incluidos sus radicales NH_i) y el HCN pueden actuar como agentes reductores para el NO siguiendo las siguientes reacciones R.29 y R.30 [76], [227], [245]. No obstante cabe señalar que,

CAPÍTULO 4

existe una ventana de temperatura para la reducción de NO mediante NH₃ (R.24) que se encuentra definida entre los 700 y los 1000°C [227], [245].



Según varios autores [244], [271], durante la pirólisis del carbón bajo atmósferas con vapor, la producción de NH₃ se ve favorecida significativamente. Una posible causa podría ser la consecución de la hidrólisis del HCN [76], [227], [242], [264]. La hidrólisis del HCN se puede producir por encima de 600°C y da lugar a la generación de NH₃ siguiendo la reacción R.31.



Pese a que ambos productos principales del N del combustible en los volátiles (NH₃ y HCN) pueden seguir distintas rutas en la reducción de emisiones de NO (R.24, R.25), parece que el NH₃ tiene mayor potencial para ello [112], [227].

Como se ha mencionado, el vapor de agua también repercute en los mecanismos de formación y reducción del NO en el char. En primer lugar, la reacción de gasificación del agua (R.2) aumenta el contenido de CO en la atmósfera, de manera que, igual que ocurre en la oxidación, el NO puede reducirse con dicho CO catalizado por el char (R.13). Por otro lado, la gasificación también aumenta los sitios libres de carbono en la superficie de la partícula, lo que puede reducir el NO por la reacción heterogénea R.10-11 [272].

El destino de las especies que contienen nitrógeno en la superficie del char, C(N), dependen en gran medida de la disponibilidad del hidrógeno y el vapor aumenta el contenido de hidrógeno en la combustión. En experimentos realizados a altas presiones parciales de H₂O, los resultados obtenidos sugieren que el producto que se forma primeramente es HCN, por medio de las reacciones R.32 y R.33, compitiendo de esta manera con R.9 y evitando la formación de NO [244], [273]:



Aunque, como se ha podido ver a lo largo de este apartado existen experiencias que han estudiado las emisiones de NO_x en oxidación, incluso con adición de vapor de agua, los estudios del efecto de la adición de vapor en las emisiones de NO_x desarrollados para corrientes de carbón pulverizado en oxidación son todavía escasos y tienen limitaciones en cuanto a los ratios de vapor añadidos. El estudio de las emisiones de NO_x en equipos que consideren corrientes de partículas en lugar de partículas aisladas es importante ya que se obtienen conversiones diferentes. En los experimentos de partículas aisladas ("single particle") el NO que reacciona en el char se libera más fácilmente que en los experimentos de corrientes de partículas, en los que, debido a las interacciones entre ellas, se retiene mayor parte del NO en el char. Por ello, los valores de conversión en los experimentos de corrientes de partículas tienden a ser

menores que en los de partículas aisladas [240]. En la Tabla 23, se recogen los estudios de adición de agua en oxidación de corrientes de partículas en reactores de carbón pulverizado. Los resultados de estos trabajos no conducen a una conclusión común: en la mayoría de los casos, una pequeña adición de vapor (5–10 % vol.) produce una reducción de NO [76], [109], [112], pero se reportan diferentes tendencias para concentraciones superiores al 10 % vol. H₂O.

Tabla 23. Experimentos de NO_x en oxidación con vapor de agua.

Referencia	Tipo de carbón	Tipo de instalación	Atmósfera	% H ₂ O	Principales conclusiones
Morón et al., 2015 [112]	Antracita, lignito, biomasa	EFR	O ₂ /N ₂ O ₂ /CO ₂ O ₂ /CO ₂ /H ₂ O	10	El vapor reducía las emisiones de NO _x
Shujun Zhu et al., 2019 [274]	Chares	Cámara de combustión	O ₂ /N ₂ O ₂ /CO ₂ O ₂ /CO ₂ /H ₂ O	17	Las emisiones de NO aumentaron con la concentración de vapor debido al contenido de compuestos nitrogenados inestables del PCFB
Álvarez et al., 2011 [76]	Semiantracita Bituminoso	EFR	O ₂ /N ₂ O ₂ /CO ₂ O ₂ /CO ₂ /H ₂ O	5, 10, 20	La concentración de NO se redujo mediante la adición de vapor. No se observaron diferencias relevantes entre las diferentes concentraciones de vapor.
Yupeng et al., 2019 [265]	Carbón bituminoso	EFR	H ₂ O/Ar O ₂ /Ar O ₂ /H ₂ O/Ar	< 20	La adición de vapor promovía la liberación de nitrógeno a bajas concentraciones de oxígeno, pero se inhibía a concentraciones más altas de oxígeno
Zhijun Sun et al., 2017 [109]	Antracita Bituminoso	DTF	O ₂ /CO ₂ O ₂ /CO ₂ /Ar O ₂ /CO ₂ /H ₂ O	10 - 40	H ₂ O y CO ₂ mostraron un efecto competitivo en las emisiones de NO, pero ambos tienen un efecto positivo en la reducción de NO.
Collins Ndibe et al., 2013 [242]	Lignito Bituminoso	Reactor de carbón pulverizado	O ₂ /CO ₂ O ₂ /CO ₂ /H ₂ O O ₂ /CO ₂ /H ₂ O/NO	24 - 30	La presencia de vapor disminuye la formación de NO generado a partir del nitrógeno del combustible

1.4 Objetivo

La comprensión de la hidroxicomcombustión, aún está lejos de considerarse consolidada. Por una parte, la combustión de carbón en sí es un proceso muy complejo que consiste en fenómenos transitorios regidos por transferencia de calor y masa y series de reacciones químicas producidas en cada subproceso. Por otra, los estudios experimentales cuentan con muchas variables que difieren de unos análisis a otros, lo que dificulta el establecimiento de un consenso. Con los resultados presentados en este capítulo se pretende aportar nuevos datos que sirvan de ayuda para esclarecer cuales son los efectos de altas concentraciones de agua en la oxicomcombustión. Para ello, se presentan en este capítulo los resultados de las pruebas de oxicomcombustión con adición de vapor de agua para corrientes de partículas de tres carbones distintos y que han sido efectuadas en el reactor de flujo arrastrado (EFR) descrito en el capítulo anterior (capítulo 3).

2. METODOLOGÍA DE PRUEBAS EXPERIMENTALES

En este apartado se van a describir los combustibles utilizados y la metodología experimental empleada en las pruebas efectuadas en el reactor de flujo arrastrado.

2.1 Carbones seleccionados

Los carbones seleccionados para llevar a cabo estos experimentos fueron tres: una antracita nacional (A), una hulla sudafricana (SA) y una mezcla de subbituminoso importado y lignito nacional (CB). Según la norma ASTM D388-97 se clasifican como, una antracita, un carbón bituminoso medio en volátiles y un subbituminoso tipo B (ver apartado 5.2 del capítulo 1). En la Tabla 24 se presentan el análisis inmediato (en base seca) y elemental en (base seca libre de cenizas) de los tres carbones.

Tabla 24. Análisis inmediato y elemental de los carbones utilizados en los experimentos desarrollados en el EFR.

	A	SA	CB
Análisis inmediato			
Humedad (% a.r.)	1.8	3.6	7.7
Cenizas (% d.b.)	26.9	13.6	25.4
Volátiles (% d.b.)	5.5	26.8	34.7
Carbono fijo (% d.b.)	67.6	59.6	40
Análisis elemental			
Carbono (% d.a.f.)	92.9	82.2	65.9
Hidrógeno (% d.a.f.)	2.1	4.2	3.8
Nitrógeno (% d.a.f.)	1.2	2.0	0.9
Azufre (% d.a.f.)	1.2	0.5	10.0
Oxígeno (% d.a.f.)	2.6	11.0	19.4
PCI (MJ/kg, % a.r.)	23.1	25.9	16.6

Con esta selección de combustibles se pretendió cubrir un amplio abanico del rango recogido en la norma: desde un carbón de muy alto rango, hasta un carbón de bajo rango, pasando por un carbón de rango medio-alto. Por otra parte, se descartó el uso del cuarto carbón presentado en la introducción de esta tesis (subbituminoso importado, indonesio) que sí se caracterizó en TGA, por tratarse también de un carbón de rango bajo (como CB) y alta reactividad, por lo que se prefirió trabajar en su lugar con la hulla sudafricana (SA).

Al comparar carbones de rangos tan diferentes, se debe tener presente la influencia que puede tener el reparto del nitrógeno elemental entre la fase volátil y el residuo sólido o char. Con el fin de obtener una información aproximada de tal reparto, se generaron chares en una termobalanza con una atmósfera de N₂ y una rampa de calentamiento de

CAPÍTULO 4

20°C/min, elevando la temperatura hasta 900°C. Aunque el método de obtención de este reparto difiere sustancialmente de las condiciones de calentamiento que sufren los combustibles en el EFR, este resultado proporciona una comparación cualitativa, que indica que el reparto N-volátiles y N-char es muy diferente entre los tres carbones. Del análisis elemental de los chares preparados se obtuvo este reparto, que se presenta en la Tabla 25. Se puede comprobar que, la relación de N-volátiles/N-char del carbón CB es 38.7 veces superior a la del carbón A, que dispone de un contenido muy bajo de N en el char. La relación entre los cocientes N-volátiles/N-char y volátiles/char de los carbones A y SA es similar (entre 5-6 veces superior en el caso de SA) para ambos cocientes. Sin embargo, al comparar los mismos cocientes entre el carbón CB y el SA, se observa como el incremento en la relación volátiles/char, que es para el carbón CB de en torno a 1.4 veces la del carbón SA, no aumenta en la misma medida para la otra relación (N-volátiles/N-char), sino que esta es mucho mayor, de casi 8 veces superior.

Tabla 25. Reparto porcentual del N entre los volátiles y el char.

Fracción de N (%)	A	SA	CB
N-char	96.96	87.17	46.23
N-volátiles	3.04	12.83	53.77
N-volátiles/N-char	0.03	0.15	1.16
Volátiles/char	0.06	0.37	0.53

2.2 Pruebas de ignición

Con el fin de determinar la temperatura de ignición de los carbones seleccionados bajo el efecto de la hidroxicomustión, en un primer lugar, se desarrollaron pruebas en termobalanza, tal y como se describe en el capítulo 2 de esta tesis. No obstante, en las pruebas termogravimétricas los experimentos tienen lugar con un calentamiento lento y una relación comburente-combustible muy elevada, lo que difiere de lo que ocurre en los procesos de combustión en centrales de potencia. Por ello, se han desarrollado pruebas de ignición en el EFR, en el que las velocidades de calentamiento durante los experimentos son rápidas y la relación comburente-combustible es similar a la utilizada en los procesos reales. A pesar de que los experimentos llevados a cabo en el EFR no son completamente representativos de un proceso real, ya que el flujo en el interior es laminar, suponen una mayor aproximación para caracterizar los fenómenos involucrados en una instalación real.

Las condiciones de trabajo que definen la matriz de pruebas efectuadas son las que se presentan en la Tabla 26. En total se realizaron 8 pruebas de ignición en oxicomustión y una en combustión (21/79 % O₂/N₂) para cada uno de los carbones. Los caudales de los gases fueron calculados para mantener un tiempo de residencia en torno a 3 s para 1000 °C, con una altura de reactor de 1.5 m (ver determinación de la zona de reacción y estimación de tiempo de residencia en capítulo 3).

Tabla 26. Matriz de experimentos de ignición en el reactor de flujo arrastrado.

Temperatura en el reactor (°C)	400 - 1000
Rampa de calentamiento (°C/min)	15
Atmósferas	
O₂ (%)	21, 35
H₂O (%)	0, 10, 25, 40
CO₂ y N₂ (%)	balance
Exceso de O₂ (λ)	1.25

En las pruebas de ignición desarrolladas en el EFR, las resistencias eléctricas se calentaron hasta los 1000 °C con una velocidad de calentamiento de 15 °C/min. En la Figura 77 se muestra el perfil de temperatura del horno en uno de estos experimentos y se señala el periodo en el que se efectuó la prueba. En estas pruebas el gas secundario y en caudal de quench se introdujeron a una temperatura de en torno a los 200 °C, mientras que el O₂ y el H₂O (en el caso de las atmósferas con vapor de agua) se añadieron en torno a los 350 °C. El carbón, por su parte, también fue alimentado durante el período de calentamiento del reactor, introduciéndose en el mismo a partir del momento en el que la temperatura de los hornos marcaba 400 °C. Esta temperatura, fue seleccionada con el objetivo de poder captar con claridad el cambio de pendiente de las concentraciones de CO₂ y O₂ en el registro de las emisiones. Para ello, se seleccionó una temperatura muy por debajo de los valores para ignición encontrados en bibliografía para el rango de carbones analizado y apoyada, a su vez, en los valores obtenidos de la experiencia en TGA (ver capítulo 2). La duración de estos experimentos (sin contar con el periodo de enfriamiento final) coincide con el tiempo de calentamiento de los hornos, que se encuentra en torno a 1h 30min.

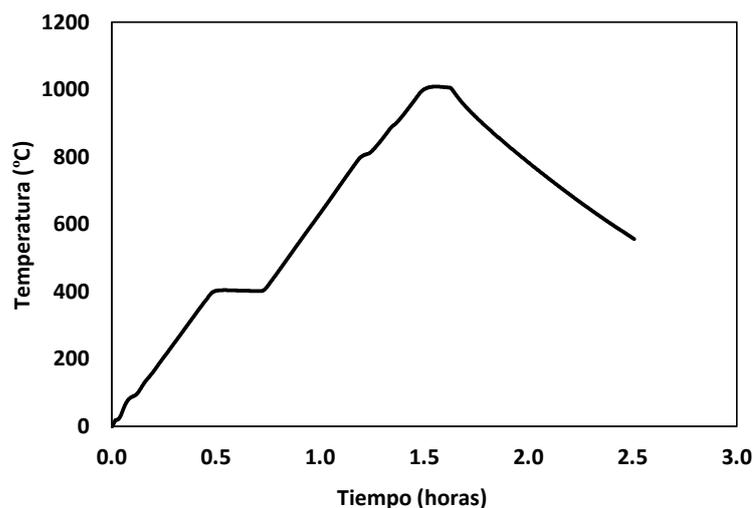


Figura 77. Perfil de temperatura de los hornos del reactor de flujo arrastrado durante las pruebas de ignición.

CAPÍTULO 4

Las variables que se registraron durante estas pruebas (ver apartado 3.1) y que son necesarias para el cálculo de la temperatura de ignición fueron la evolución de las concentraciones de O₂ y CO₂ en los gases de combustión y la temperatura en los hornos. Un ejemplo del registro de gases durante una de las pruebas de ignición se presenta en la Figura 78.

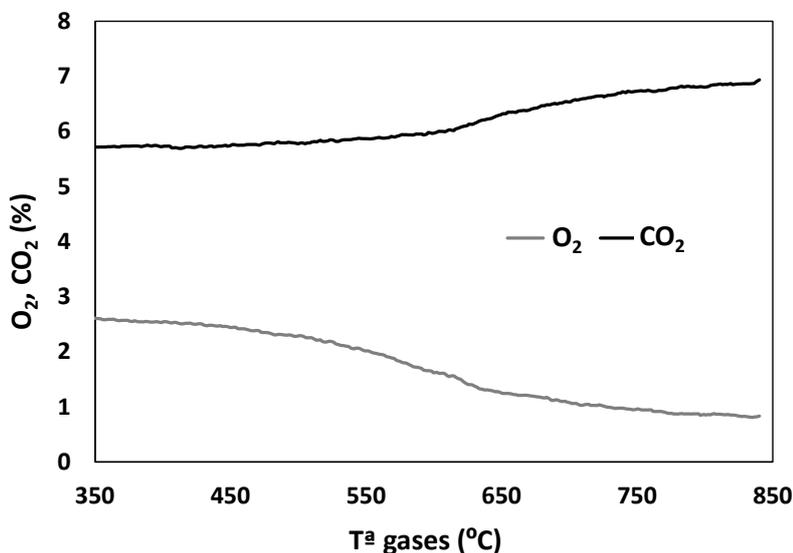


Figura 78. Registro de gases de una prueba de ignición (21/10 % O₂/H₂O para el carbón SA).

2.3 Pruebas de combustión

Además de los experimentos de ignición, también se desarrollaron experimentos de combustión. Estos se realizaron bajo diferentes atmósferas: 21/79 % O₂/N₂, 21/79 % O₂/CO₂, 30/70 % O₂/CO₂ y 35/65 % O₂/CO₂. Para evaluar el efecto de la adición de vapor, se agregó H₂O (reemplazando el CO₂) en los siguientes porcentajes: 10 %, 25 % y 40 % para un valor fijo de exceso de oxígeno ($\lambda = 1.25$). El efecto independiente del exceso de oxígeno ($\lambda = 1.35$, $\lambda = 1.45$) también se analizó mediante algunos ensayos adicionales para las atmósferas secas. En total se efectuaron 19 pruebas para cada uno de los combustibles. Las condiciones de trabajo que definen la matriz de pruebas efectuadas son las que se presentan en la Tabla 27.

Tabla 27. Matriz de experimentos de combustión en el reactor de flujo arrastrado.

Temperatura en el reactor (°C)	1000
Rampa de calentamiento (°C/min)	20
Atmósferas	
O ₂ (%)	21, 30, 35
H ₂ O (%)	0, 10, 25, 40
CO ₂ y N ₂ (%)	balance
Exceso de O ₂ (λ)	1.25, 1.35, 1.45

Los experimentos de combustión se efectuaron en el EFR, cuando la temperatura de consigna de los hornos eléctricos se encontraba a una temperatura de 1000 °C (Figura 79). Si bien, la temperatura de la llama durante los experimentos fue superior al valor de la consigna. Un reactor del tamaño del de la instalación utilizada en este trabajo no es autotérmico, por lo que los hornos permanecen en funcionamiento durante todo el ensayo de combustión, regulando la potencia aportada en función de la temperatura que registran los termopares en la pared del horno. De esta manera, los hornos cuyos termopares se encuentran más próximos a la zona del reactor en la que se encuentra la llama (el segundo y el tercero), consumen menos potencia durante la prueba que los otros dos hornos (ver Tabla 28).

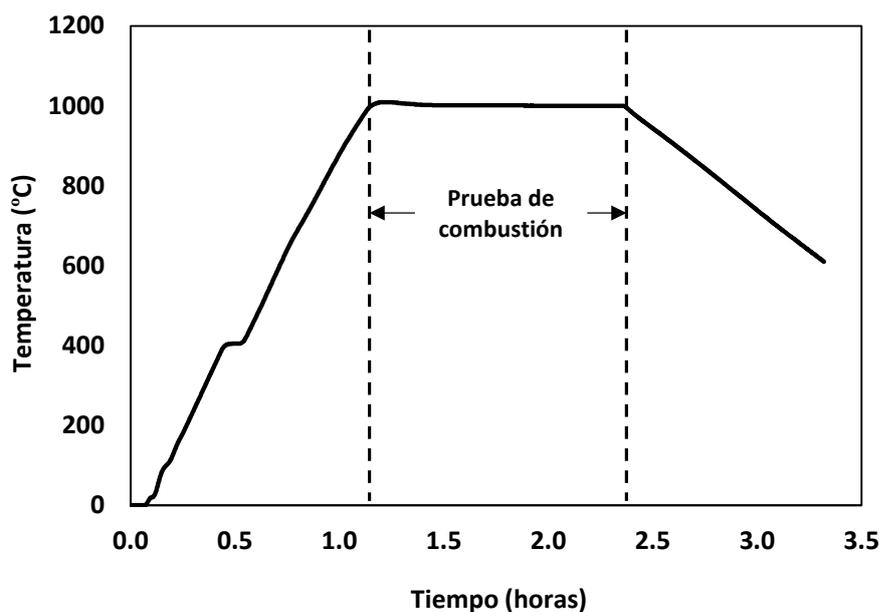


Figura 79. Perfil de temperatura de los hornos del reactor de flujo arrastrado durante las pruebas de combustión.

Tabla 28. Potencias consumidas por los hornos en una prueba para el carbón SA (35/40 % O₂/H₂O).

	Horno 1 (zona superior)	Horno 2	Horno 3	Horno 4 (zona inferior)
Potencia (W)	671.9	407.6	370.3	1800

Los caudales de los gases fueron calculados para mantener un tiempo de residencia de en torno a 3 s para 1000 °C, con una altura de reactor de 1.5 m y suponiendo una combustión completa (ver capítulo 3). En las Tabla 29, Tabla 30 y Tabla 31 se presentan los caudales máxicos empleados en las pruebas con exceso de O₂ de 1.25, mientras en las Tabla 32, Tabla 33 y Tabla 34 se presentan los caudales máxicos utilizados en las pruebas efectuadas con excesos de O₂ del 1.35 y 1.45.

Tabla 29. Caudales máxicos durante las pruebas con exceso de aire de 1.25 para el carbón A.

	Prueba #	Atmósfera	Carbón (g/min)	O ₂ (g/min)	CO ₂ (g/min)	H ₂ O (g/min)
A	1	21/79 O ₂ /N ₂	0.60	1.43	4.69 (N ₂)	0.00
	2	21/79 O ₂ /CO ₂	0.60	1.43	7.37	0.00
	3	21/69/10 O ₂ /CO ₂ /H ₂ O	0.60	1.43	6.44	0.38
	4	21/54/25 O ₂ /CO ₂ /H ₂ O	0.60	1.43	5.04	0.95
	5	21/39/40 O ₂ /CO ₂ /H ₂ O	0.60	1.43	3.64	1.53
	6	30/70 O ₂ /CO ₂	0.86	2.02	6.49	0.00
	7	30/60/10 O ₂ /CO ₂ /H ₂ O	0.86	2.02	5.56	0.38
	8	30/45/25 O ₂ /CO ₂ /H ₂ O	0.86	2.02	4.17	0.95
	9	30/30/40 O ₂ /CO ₂ /H ₂ O	0.86	2.02	2.78	1.52
	10	35/65 O ₂ /CO ₂	1.00	2.35	6.00	0.00
	11	35/55/10 O ₂ /CO ₂ /H ₂ O	1.00	2.35	5.08	0.38
	12	35/40/25 O ₂ /CO ₂ /H ₂ O	1.00	2.35	3.69	0.94
	13	35/25/40 O ₂ /CO ₂ /H ₂ O	1.00	2.35	2.31	1.51

Tabla 30. Caudales máxicos durante las pruebas con exceso de aire de 1.25 para el carbón SA.

	Prueba #	Atmósfera	Carbón (g/min)	O ₂ (g/min)	CO ₂ (g/min)	H ₂ O (g/min)
SA	1	21/79 O ₂ /N ₂	0.55	1.39	4.59 (N ₂)	0.00
	2	21/79 O ₂ /CO ₂	0.55	1.39	7.21	0.00
	3	21/69/10 O ₂ /CO ₂ /H ₂ O	0.55	1.39	6.30	0.37
	4	21/54/25 O ₂ /CO ₂ /H ₂ O	0.55	1.39	4.93	0.93
	5	21/39/40 O ₂ /CO ₂ /H ₂ O	0.55	1.39	3.56	1.49
	6	30/70 O ₂ /CO ₂	0.78	1.96	6.29	0.00
	7	30/60/10 O ₂ /CO ₂ /H ₂ O	0.78	1.96	5.39	0.37
	8	30/45/25 O ₂ /CO ₂ /H ₂ O	0.78	1.96	4.05	0.92
	9	30/30/40 O ₂ /CO ₂ /H ₂ O	0.78	1.96	2.70	1.47
	10	35/65 O ₂ /CO ₂	0.90	2.27	5.79	0.00
	11	35/55/10 O ₂ /CO ₂ /H ₂ O	0.90	2.27	4.90	0.36
	12	35/40/25 O ₂ /CO ₂ /H ₂ O	0.90	2.27	3.57	0.91
	13	35/25/40 O ₂ /CO ₂ /H ₂ O	0.90	2.27	2.23	1.46

Tabla 31. Caudales máxicos durante las pruebas con exceso de aire de 1.25 para el carbón CB.

	Prueba #	Atmósfera	Carbón (g/min)	O ₂ (g/min)	CO ₂ (g/min)	H ₂ O (g/min)
CB	1	(% vol.)	0.55	1.39	4.59 (N ₂)	0.00
	2	21/79 O ₂ /CO ₂	0.55	1.39	7.21	0.00
	3	21/69/10 O ₂ /CO ₂ /H ₂ O	0.55	1.39	6.30	0.37
	4	21/54/25 O ₂ /CO ₂ /H ₂ O	0.55	1.39	4.93	0.93
	5	21/39/40 O ₂ /CO ₂ /H ₂ O	0.55	1.39	3.56	1.49
	6	30/70 O ₂ /CO ₂	0.78	1.96	6.29	0.00
	7	30/60/10 O ₂ /CO ₂ /H ₂ O	0.78	1.96	5.39	0.37
	8	30/45/25 O ₂ /CO ₂ /H ₂ O	0.78	1.96	4.05	0.92
	9	30/30/40 O ₂ /CO ₂ /H ₂ O	0.78	1.96	2.70	1.47
	10	35/65 O ₂ /CO ₂	0.90	2.27	5.79	0.00
	11	35/55/10 O ₂ /CO ₂ /H ₂ O	0.90	2.27	4.90	0.36
	12	35/40/25 O ₂ /CO ₂ /H ₂ O	0.90	2.27	3.57	0.91
	13	35/25/40 O ₂ /CO ₂ /H ₂ O	0.90	2.27	2.23	1.46

La pendiente de calentamiento seleccionada para los hornos fue de 20 °C/min. El caudal secundario y el caudal de quench se introdujeron en el reactor a partir de los 400 °C, mientras que el O₂ y el H₂O (en los experimentos con vapor) se añadieron a temperaturas más elevadas, próximas a los 900 °C. Una vez se alcanzaron los 1000 °C se introdujo el combustible. A esta temperatura, por encima de la temperatura de ignición, el combustible comienza a convertirse nada más entrar en el reactor. Tras introducir el combustible, las pruebas fueron precedidas por un periodo transitorio de una duración de entre 15 - 30 min (mayor cuanto más alto es el rango del carbón), durante el cual se estabilizaron las medidas del analizador de gases. Tras este periodo de transitorio, se ejecutaron las pruebas durante las que, en ocasiones, se experimentaron dos condiciones distintas (pruebas con distintas atmósferas). En este último caso, los experimentos con distintas condiciones se separaron entre sí por otro periodo transitorio que permitió, de nuevo, la estabilización de las medidas. Normalmente las pruebas tuvieron una duración máxima de 2 horas y finalizaron con un periodo de enfriamiento en el que el reactor volvió a la temperatura ambiente.

En cada prueba se monitorearon y registraron cada 5 segundos: las variaciones en las concentraciones volumétricas de los gases de combustión, los caudales de comburente y quench, las presiones, las temperaturas y potencias de los hornos y la temperatura de los gases de combustión a la salida del reactor. Los valores que fueron tomados para el análisis se corresponden a los periodos de tiempo en los que las emisiones se encontraron estables. Por lo que, todos los resultados relacionados con las pruebas de combustión (ver apartado 3.2 y 4.3) se han obtenido a

CAPÍTULO 4

partir de las mediciones tomadas bajo operación en estado estacionario. Además, después de cada periodo de prueba estable, se recogieron los residuos del depósito del ciclón.

Tabla 32. Caudales máxicos durante las pruebas con distintos excesos de O₂ para el carbón A.

	Prueba #	Atmósfera	Exceso λ	Carbón (g/min)	O ₂ (g/min)	CO ₂ (g/min)
A	1	21/79 O ₂ /CO ₂	1.35	0.56	1.43	7.38
	2	21/79 O ₂ /CO ₂	1.45	0.52	1.43	7.38
	3	30/70 O ₂ /CO ₂	1.35	0.79	2.03	6.50
	4	30/70 O ₂ /CO ₂	1.45	0.74	2.03	6.51
	5	35/65 O ₂ /CO ₂	1.35	0.92	2.35	6.01
	6	35/65 O ₂ /CO ₂	1.45	0.82	2.36	6.02

Tabla 33. Caudales máxicos durante las pruebas con distintos excesos de O₂ para el carbón SA.

	Prueba #	Atmósfera	Exceso λ	Carbón (g/min)	O ₂ (g/min)	CO ₂ (g/min)
SA	1	21/79 O ₂ /CO ₂	1.35	0.51	1.40	7.23
	2	21/79 O ₂ /CO ₂	1.45	0.48	1.40	7.25
	3	30/70 O ₂ /CO ₂	1.35	0.72	1.97	6.32
	4	30/70 O ₂ /CO ₂	1.45	0.68	1.98	6.34
	5	35/65 O ₂ /CO ₂	1.35	0.84	2.28	5.82
	6	35/65 O ₂ /CO ₂	1.45	0.78	2.29	5.84

Tabla 34. Caudales máxicos durante las pruebas con distintos excesos de O₂ para el carbón CB.

	Prueba #	Atmósfera	Exceso λ	Carbón (g/min)	O ₂ (g/min)	CO ₂ (g/min)
CB	1	21/79 O ₂ /CO ₂	1.35	0.75	1.37	7.09
	2	21/79 O ₂ /CO ₂	1.45	0.70	1.38	7.12
	3	30/70 O ₂ /CO ₂	1.35	1.05	1.92	6.14
	4	30/70 O ₂ /CO ₂	1.45	0.98	1.93	6.18
	5	35/65 O ₂ /CO ₂	1.35	1.21	2.21	5.64
	6	35/65 O ₂ /CO ₂	1.45	1.13	2.22	5.67

2.4 Análisis de inquemados

Tras cada prueba de combustión llevada a cabo en el reactor, se recogieron los residuos acumulados en el depósito del ciclón. Una muestra (1 g aproximadamente) de los residuos de cada prueba se sometió a un test para obtener el valor de los inquemados. Estos test se llevaron a cabo mediante una mufla (Hobersal H-230 PAD), una balanza de precisión (Ohaus Pioneer PX) y un desecador (ver Figura 80). Se calculó el peso de las cenizas en los residuos sólidos de acuerdo a la norma UNE-32-004-84 para la determinación de las cenizas en combustibles minerales sólidos. El procedimiento para ello fue el siguiente:

- 1) en primer lugar, se pesaron las cápsulas (con sus tapas, m_1) y las muestras originales (en las cápsulas con las tapas, m_2);
- 2) posteriormente, se procedió al secado de las muestras durante 60 minutos: 30 minutos con una rampa hasta alcanzar los 105 °C y 30 minutos a 105 °C;
- 3) a continuación, se pesaron de nuevo las muestras (en las cápsulas con las tapas, m_3). De esta manera, se obtuvo el valor de la humedad en los residuos ($w_{residuo}$) según se indica a continuación:

$$w_{residuo} = \frac{m_2 - m_3}{m_2 - m_1} \quad \text{ec.1}$$

- 4) se volvieron a introducir las muestras en el horno, en el que se indujo el perfil de temperatura indicado por la norma;
- 5) por último, se pesaron las muestras calcinadas (en las cápsulas con las tapas, m_4) para obtener el peso del contenido de cenizas ($Z_{residuo}$) según se indica a continuación:

$$Z_{residuo} = \frac{m_4 - m_3}{m_2 - m_1} \quad \text{ec.2}$$

Las muestras se mantuvieron durante 10 min en el desecador antes de ser pesadas en todas las ocasiones.

Se compararon los resultados de los inquemados de los residuos, obtenidos con la mufla para algunas de las pruebas iniciales de antracita, con los resultados de inquemados de las mismas pruebas obtenidos mediante termobalanza, comprobando que las desviaciones proporcionadas eran despreciables.



Figura 80. Mufla (centro), balanza (izda.) y desecador (dcha.).

3. TRATAMIENTO DE DATOS Y CÁLCULO DE ÍNDICES DE INTERÉS

3.1 Pruebas de ignición

Con el objetivo de obtener las temperaturas de ignición de las distintas pruebas, la metodología de cálculo utilizada fue la que se describe a continuación. En primer lugar, la temperatura del horno registrada durante las pruebas, se corrigió mediante el ajuste con la temperatura del termopar multipunto (presentado en el capítulo 3), con el fin de obtener la temperatura de los gases en el interior del reactor. Por otro lado, el valor de las emisiones de O_2 y CO_2 se normalizó y se representó frente a la temperatura corregida de los gases tal y como se muestra en la Figura 81. Se puede observar como la concentración máxima de O_2 (inicial) se consume a medida que se produce la reacción, de manera opuesta al aumento de la concentración de CO_2 que alcanza su máximo aproximadamente para los 1000 °C en el horno.

En la curva representada por las emisiones en la Figura 81, se pueden identificar tres zonas: 1) pre-ignición, donde se pueden despreciar los cambios en las concentraciones de CO_2 y O_2 , 2) la ignición y conversión de partículas, donde la concentración de CO_2 comienza a crecer rápidamente al mismo tiempo que disminuye la concentración de O_2 , y 3) la evolución constante cuando se alcanza la combustión y las concentraciones permanecen constantes.

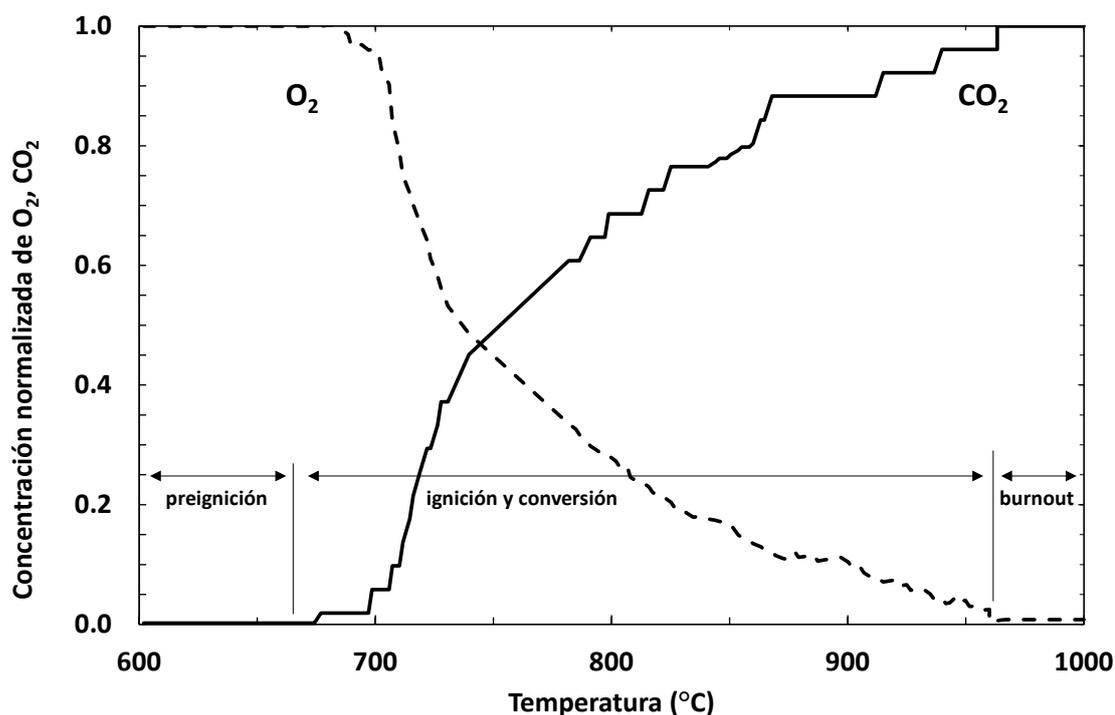


Figura 81. Evolución normalizada de la concentración molar del O_2 y el CO_2 en una de las pruebas desarrolladas.

Para el cálculo de la temperatura de ignición a partir de las funciones normalizadas, se utilizó un método indirecto similar al aplicado previamente por otros investigadores en bibliografía [221], [222]. En nuestro caso, la temperatura de ignición T_{ig} se obtuvo de la siguiente expresión:

CAPÍTULO 4

$$\left| \frac{[X(T_{ig})] - [X(T_p)]}{[X(T_{bo})] - [X(T_p)]} \right| = 0.1 \tag{ec.3}$$

Donde $[X(T_p)]$ es la concentración molar del O_2 o del CO_2 en el periodo de pre-ignición, $[X(T_{bo})]$ es la concentración molar cuando se ha alcanzado el grado de combustión constante y $[X(T_{ig})]$ es la concentración molar a la temperatura de ignición. Esta ecuación se aplicó al registro normalizado de ambos gases (O_2 y CO_2), de manera que la temperatura de ignición se obtuvo mediando los resultados de temperatura hallada para las dos curvas.

3.2 Pruebas de combustión

Para el desarrollo de las pruebas de combustión, se efectuaron una serie de cálculos que pueden dividirse en dos etapas distintas: una primera fase de definición de las condiciones de la prueba para una atmósfera objetivo, en la que se calcularon los caudales y las temperaturas de condensación tanto para la zona del inyector como para la zona de recolección de gases; y una segunda fase en la que, a partir de los datos obtenidos de las pruebas, se calcularon los correspondientes índices para su posterior análisis. Ambas etapas de cálculo se desarrollaron en el software Engineering Equation Solver (EES).

3.2.1 Definición de una prueba

Las condiciones para el desarrollo de todas las pruebas se calcularon suponiendo combustión completa, un tiempo de residencia de 3 s y una temperatura en el reactor de 1000 °C. Se consideró que en el reactor se introducen los gases del comburente (N_2 o CO_2 , H_2O y O_2) con un exceso de O_2 determinado, y el combustible, del que se conoce su composición elemental: C, H, N, S, O; e inmediata: volátiles, cenizas (Z), humedad (M) y carbono fijo (C_F), tal cual se muestra en el apartado 2.1. La información que se obtiene de la definición de las pruebas es: el caudal de combustible y los caudales de gases de aporte (O_2 , CO_2 , H_2O). De acuerdo con las relaciones estequiométricas, los gases de combustión a la salida de la zona de reacción vienen dados por las siguientes ecuaciones expresadas en g/g de combustible:

$$m_{O_2,reactor} = exceso * n_{O_2,estequiométrico} * 32 \tag{ec.4}$$

$$m_{CO_2,reactor} = m_C * \frac{44}{12} + m_{CO_2,comburente} \tag{ec.5}$$

$$m_{SO_2,reactor} = m_S * \frac{64}{32} \tag{ec.6}$$

$$m_{N_2,reactor} = m_N + m_{N_2,comburente} \tag{ec.7}$$

$$m_{H_2O,reactor} = 9 * m_H + m_M + m_{H_2O,comburente} \tag{ec.8}$$

$$\text{Siendo } n_{O_2,estequiométrico} = \frac{m_C}{12} + \frac{m_H}{4} + \frac{m_S}{32} - \frac{m_O}{32} \tag{ec.9}$$

Además, se estimó la temperatura de condensación de los gases a la salida del reactor una vez se mezclan con el caudal de quench, suponiendo un caudal de 60 g/min, ya que, como se explica en el capítulo 3, este es el caudal utilizado en las pruebas que cuentan con aporte de vapor, y estas son las más susceptibles de generar condensaciones. El cálculo de esta temperatura es especialmente relevante de cara a evitar condensaciones en el ciclón que podrían estropear la muestra de residuo y causar taponamientos en la línea de salida de gases. Así pues:

$$T^a_{condensación,salida reactor} = T^a_{saturación}(P_{i,H_2O,salida reactor}) \quad \text{ec.10}$$

A su vez, resultó conveniente estimar la temperatura de condensación en la parte superior del reactor, ya que la condensación (del vapor de agua que se introdujo con el caudal secundario) en las proximidades de la boca del inyector podría haber dado lugar a la formación de tapones de combustible. Por ello, esta temperatura se estimó de la siguiente manera:

$$T^a_{condensación,cabeza} = T^a_{saturación}(P_{i,H_2O,secundario}) \quad \text{ec.11}$$

3.2.2 Cálculo de indicadores y balance de carbono

Una vez se ejecutaron las pruebas, el modelo de cálculo aplicado para obtener los indicadores de conversión difirió del utilizado para la definición de las mismas. En este caso, se tuvo en cuenta una combustión incompleta (como realmente sucede) y, se incluyeron los datos de gases de combustión e infiltración recogidos durante las pruebas con el analizador, así como el valor de los inquemados obtenido de los análisis en la mufla.

Para el desarrollo de los cálculos se tuvo en cuenta el esquema que se presenta en la Figura 82: en el reactor tiene lugar la combustión (incompleta) y los gases producto de esta combustión se mezclan con el N₂ en la parte inferior del reactor para asegurar el apagado de la reacción (quench); tras producirse el quench, los residuos (compuestos por cenizas e inquemados) se recogen en el depósito del ciclón y la mayor parte del contenido de agua de la prueba se extrae por medio del condensador. Posteriormente una fracción de los gases se dirigen al analizador donde la condensación se completa (el analizador dispone de un sistema de filtrado de gases) y se registran el CO, CO₂, O₂, NO y SO₂.

Los indicadores calculados para cada prueba fueron: el grado de conversión media del combustible (ec.12); el índice másico de conversión del N a NO (ec.13) y el índice de emisiones de CO (ec.14). El grado de conversión del carbón β se calculó a partir de los residuos sólidos mediante el método del trazador de cenizas [228], [275] según se muestra en la siguiente ecuación:

$$\beta = \frac{\alpha_f - \alpha_i}{\alpha_f(1 - \alpha_i)} \quad [\%] \quad \text{ec.12}$$

Donde α_f es la fracción en peso de las cenizas (en base seca) en los residuos sólidos del ciclón después de la combustión y α_i es la fracción en peso de las cenizas (en base seca) del combustible. En cuanto a los indicadores de emisiones de NO y CO, se calcularon valores instantáneos a partir de los datos registrados, para los que posteriormente se calculó un valor promedio. Los índices calculados son los que se muestran a continuación:

CAPÍTULO 4

$$I_{masa, NO_x} = 100 * \frac{\dot{m}_{N,NO \text{ reactor}}}{\dot{m}_{N,combustible}} \quad [\%] \quad \text{ec.13}$$

$$I_{CO} = \frac{\dot{m}_{CO,reactor}}{\dot{m}_{combustible}} \quad [mg \text{ CO} / g \text{ combustible}] \quad \text{ec.14}$$

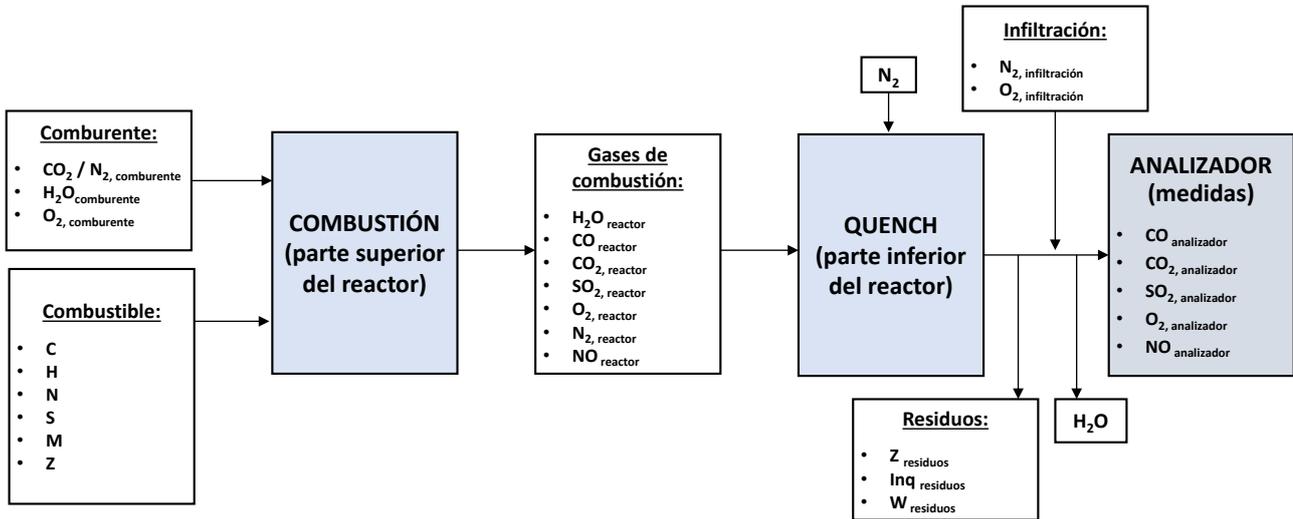


Figura 82. Esquema de flujo de la instalación.

Con el objetivo de relacionar las condiciones de operación con el comportamiento del carbono se definió, además, un índice ($I_{C/\beta}$; ec.15) para llevar a cabo una comparación de la conversión de carbono a gas con la conversión promedio del combustible (β):

$$I_{C/\beta} = \frac{I_{C_{combustible,CO_2}} + I_{C_{combustible,CO}}}{\beta} \quad \text{ec.15}$$

Dónde $I_{C_{combustible,CO_2}}$ e $I_{C_{combustible,CO}}$ son los índices que establecen la conversión del C del combustible a C presente en ambos gases.

Para el cálculo de los índices analizados, así como para el cierre del balance de carbono se partió de los siguientes datos procedentes de los experimentos: los registros en el analizador de emisiones de CO, NO y SO₂; el caudal de quench, de oxígeno aportado desde las botellas y la composición volumétrica de la atmósfera analizada; el valor de los inquemados; y la composición y caudal de combustible (suponiendo este último constante). En la Figura 83 se representan, en el esquema de flujo de la instalación, los datos utilizados para los cálculos.

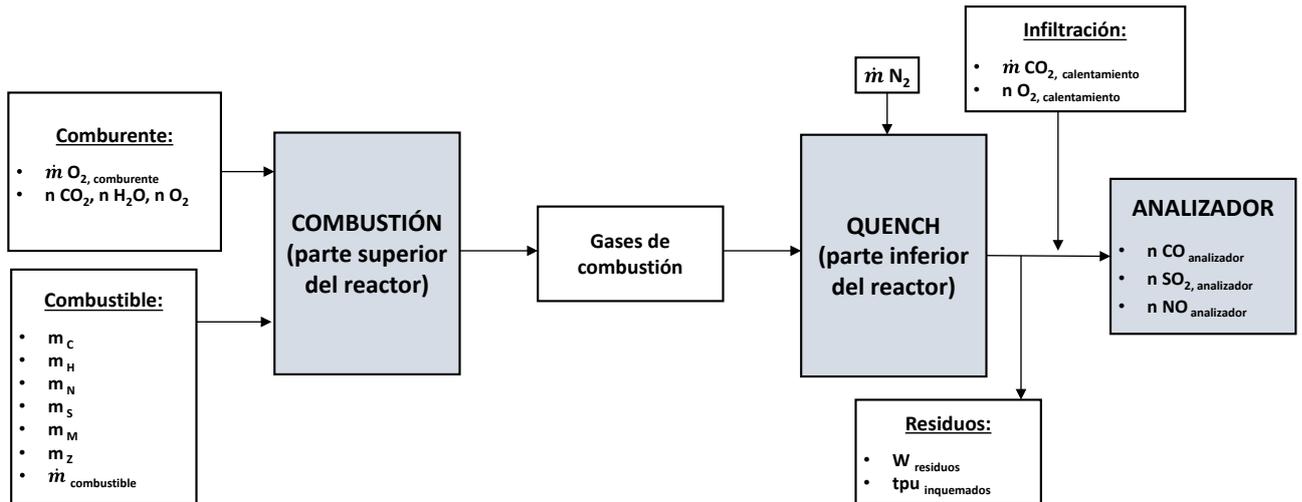


Figura 83. Datos utilizados para los cálculos de índices y el balance de carbono.

Además, para efectuar los cálculos también se debió de efectuar una corrección aproximada, relativa a la infiltración de aire en la instalación. La infiltración, se calculó a partir de la medición registrada del O₂ durante los periodos de calentamiento, en los que tan solo se introdujo en el reactor el caudal secundario ($\dot{m}_{CO_2,cal}$ en g/min) y el quench ($\dot{m}_{Quench,cal}$ en g/min). Al tratarse de periodos de prueba durante los que no se aportó O₂, la fracción molar registrada en el analizador ($n_{O_2,analizador}$) se consideró el oxígeno correspondiente a la infiltración de aire. De manera que, el caudal volumétrico total de la infiltración de aire se calculó asumiendo un porcentaje en volumen de O₂ en aire del 21 %.

De acuerdo con las relaciones estequiométricas, los gases de combustión después del reactor vienen dados por las siguientes ecuaciones expresadas en g/g de combustible:

$$m_{CO_{reactor}} = m_{C_{CO}} * \frac{28}{12} \quad \text{ec.16}$$

$$m_{CO_{2,reactor}} = m_{C_{CO_2}} * \frac{44}{12} + m_{CO_{2,comburente}} \quad \text{ec.17}$$

$$m_{SO_{2,reactor}} = m_S * \frac{64}{32} \quad \text{ec.18}$$

$$m_{N_{2,reactor}} = m_N + m_{N_{2,comburente}} - m_{N_{NO}} \quad \text{ec.19}$$

$$m_{H_2O_{reactor}} = 9 * m_H + m_M + m_{H_2O_{comburente}} \quad \text{ec.20}$$

$$m_{NO_{reactor}} = m_{N_{NO}} * \frac{30}{14} \quad \text{ec.21}$$

$$m_{O_{2,reactor}} = (exceso - 1) * m_{O_{2,estequiométrico}} + m_{C_{inquemados}} * \frac{32}{12} + m_{C_{CO}} * \frac{16}{12} - m_{N_{NO}} * \frac{16}{14} \quad \text{ec.22}$$

CAPÍTULO 4

donde m_{CCO} y m_{CCO_2} son los gramos de C en los gases de CO y CO₂, así como m_{NNO} y m_{NN_2} son los gramos de N en NO y N₂. Se tuvo en cuenta, además, que: $m C = m C_{CO} + m C_{CO_2} + m C_{inquemados}$ y $m N = m N_{NO} + m N_{N_2}$. Por otra parte, $m_{C_{inquemados}}$ se calculó a partir de los resultados en tanto por uno de inquemados ($tpu_{inquemados}$) y humedad ($w_{residuo}$) obtenidos de los análisis llevados a cabo sobre las muestras de residuos recogidas en el reactor, de forma que los inquemados secos ($tpu_{inquemados,s}$) se obtienen de la siguiente forma:

$$tpu_{inquemados,s} = \frac{tpu_{inquemados}}{(1-w_{residuo})} \quad \text{ec.23}$$

$$tpu_{inquemados,s} = \frac{m_{C_{inquemados}}}{(m_{C_{inquemados}} + m_Z)} \quad \text{ec.24}$$

Así, mediante el balance de carbono de los experimentos se obtuvo el valor del CO₂, partiendo del caudal de combustible (y su contenido en carbono), las emisiones de CO medidas por el analizador, y el contenido en C de los inquemados. El valor de CO₂ obtenido resultó en todos los casos muy próximo al medido por el analizador. Los resultados del cierre de los balances de carbono, además, se presentan en el apartado 4.1.

4. ANÁLISIS DE RESULTADOS

A continuación, se exponen y analizan los resultados de las pruebas de ignición y combustión (conversión del combustible y emisiones de NO). No obstante, en primer lugar, se analizan desde diferentes indicadores, la fiabilidad de los resultados obtenidos de las pruebas efectuadas.

4.1 Fiabilidad de los resultados

En vistas de evaluar la solidez de los resultados obtenidos de las pruebas efectuadas, por un lado, se calculó la desviación en el cierre de los balances de masa de carbono elemental, y por otro, se llevó a cabo un análisis de inferencia estadística mediante el cual se definieron unos intervalos de confianza para una desviación estándar ponderada de los registros de NO y el cálculo del burnout.

Los resultados de la desviación en el cierre de los balances de masa de carbono elemental en las pruebas efectuadas, se recogen en la Tabla 35.

Tabla 35. Cierre de los balances de masa de C en las pruebas efectuadas para los tres carbones con $\alpha=1.25$.

O ₂ /CO ₂ /H ₂ O % vol.	CIERRE A %	CIERRE SA %	CIERRE CB %
Air	105	102	96
21/79/0	98	101	98
21/79/10	97	100	99
21/79/25	98	102	99
21/79/40	107	103	99
30/70/0	98	101	96
30/70/10	102	101	98
30/70/25	98	101	97
30/70/40	105	104	97
35/65/0	97	103	96
35/65/10	99	104	97
35/65/25	104	104	96
35/65/40	105	105	98

Se puede comprobar que, todos los balances de masa de carbono cerraron entre el 96 y el 105 %, salvo en un caso (atmósfera 21/79/40 del carbón A). Las desviaciones en el cierre de los balances de C, pueden estar relacionadas con la incertidumbre acumulada en la determinación del CO, CO₂ y los inquemados, o a pequeños desacoplamientos

CAPÍTULO 4

entre la alimentación del combustible y comburente para una atmósfera objetivo, lo que puede producirse por desviaciones en el caudal de alimentación del tornillo sin fin, en el que no es posible registrar el caudal instantáneo. No obstante, en relación a esta última opción, se comprobó mediante la diferencia de peso en la tolva de algunas de las pruebas, que este error siempre fue menor al del cierre del balance de masa. El hecho de que las desviaciones en los balances de masa del carbono sean tan pequeñas, respalda la fiabilidad de los resultados presentados en apartados sucesivos.

El tipo de experimentos desarrollados en esta tesis, así como su elevado número, hace que resulte complicado realizar las repeticiones necesarias para poder obtener la desviación estándar asociada a los valores de emisiones obtenidas en cada prueba. Por ello, se llevó a cabo un proceso de inferencia estadística, mediante el cual se pretende estimar el valor de un parámetro, en este caso la desviación estándar por medio de un estadístico. Un estadístico es una medida usada para describir alguna característica de una muestra (media, mediana, desviación estándar, ...), mientras que el parámetro describe alguna característica de la población total. En estos casos, teniendo en cuenta que se ha utilizado el mismo método analítico, la misma instrumentación de medida y, en definitiva, las mismas causas de error, se puede calcular una desviación estándar ponderada (S_p), según la ec.25, [276], [277].

$$S_p = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N_1} (x_{ij} - \bar{x}_j)^2 + \sum_{j=1}^{N_2} (x_{ij} - \bar{x}_j)^2 + \sum_{k=1}^{N_3} (x_{ij} - \bar{x}_j)^2 + \dots}{N_1 + N_2 + N_3 + \dots - N_s}} \tag{ec.25}$$

Donde N_1 es el número de datos en la serie 1, N_2 es el número de datos en la serie 2, y así sucesivamente. El término N_s es el número de series de datos que se agrupan. En este caso, los grados de libertad corresponden a la suma de repeticiones de todos los grupos menos el número de grupos ($N_1 + N_2 + N_3 + \dots - N_s$).

Un estadístico representa una estimación del parámetro correspondiente, sin embargo, es poco informativo ya que la probabilidad de no dar con el valor correcto es muy elevada. Por ello, se acostumbra a acompañar al valor del estadístico de un intervalo de confianza. La estimación por intervalos de confianza consiste en determinar un posible rango de valores o intervalo (a, b ; ec.26 y ec.27), en el que, con una determinada probabilidad (o nivel de confianza), sus límites contendrán el valor del parámetro poblacional buscado [278].

$$a = \bar{x} - t_{n-1} \frac{S_p}{\sqrt{N}} \tag{ec.26}$$

$$b = \bar{x} + t_{n-1} \frac{S_p}{\sqrt{N}} \tag{ec.27}$$

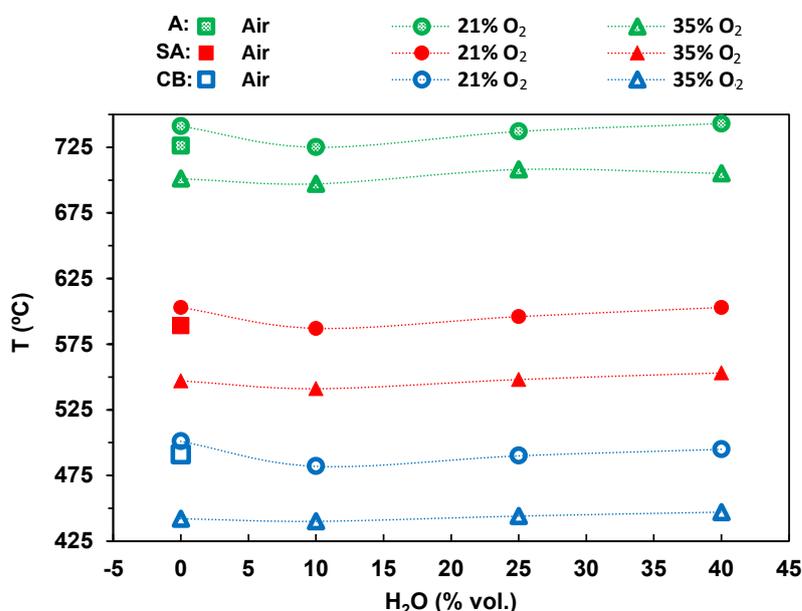
Donde t_{n-1} es el valor crítico de la distribución t con n-1 grados de libertad, para un área en la cola superior de $\alpha/2$ (obtenido mediante la distribución t Student) y \bar{x} es la media muestral.

Con el fin de estimar la reproducibilidad de los resultados de conversión del combustible y de formación de NO obtenidos en esta tesis, se han realizado 2 réplicas de 5 experimentos para las emisiones y 2 réplicas de 4 experimentos para la conversión, es decir, en total se han considerado 10 y 8 experimentos respectivamente para el cálculo del error

experimental de ambos parámetros. A partir de estos, se ha obtenido la desviación estándar ponderada y los intervalos de confianza con un nivel de confianza del 90 %. La desviación estándar para las emisiones de NO obtenida es de 0.61 % (valor relativo), mientras que el intervalo de confianza es de ± 0.39 ppm. Por su parte, la desviación estándar para los valores de burnout obtenidos es de 0.12 % (valor relativo), mientras que el intervalo de confianza es de ± 0.092 %. Si no hay solapamiento entre los intervalos de confianza de las correspondientes medidas, se puede decir que éstos son diferentes con un nivel de confianza del 90 %. Al tratarse de intervalos de confianza muy pequeños, se puede afirmar que no afectan a la posterior discusión de resultados.

4.2 Ignición

En la Figura 84 se muestran los resultados de las temperaturas de ignición calculadas, según se indica en el apartado 3.1, para los carbones analizados, bajo las atmósferas de aire (21/79 % O₂/N₂), O₂/CO₂ y O₂/H₂O/CO₂ (ver Tabla 26).



°C	A			SA			CB			
	H ₂ O	Aire	21 % O ₂	35 % O ₂	Aire	21 % O ₂	35 % O ₂	Aire	21 % O ₂	35 % O ₂
0		726	741	701	589	603	547	491	501	442
10			725	697		587	541		482	440
25			737	708		596	548		490	444
40			743	705		603	553		495	447

Figura 84. Temperaturas de ignición para O₂/N₂, O₂/CO₂ y O₂/CO₂/H₂O.

En primer lugar, se puede observar en la figura que las mayores temperaturas de ignición se obtienen para el carbón de mayor rango A, mientras que el carbón con menor rango CB, es el que presenta menores temperaturas. Los carbones con más volátiles presentan temperaturas de ignición más bajas, debido a la mayor velocidad de la combustión

CAPÍTULO 4

de los mismos, lo que da lugar, a aumentos más rápidos de la temperatura alrededor de la partícula. No obstante, las tendencias observadas al modificar la atmósfera de combustión resultan bastante similares para los tres carbones.

Cuando el 79 % de N_2 se sustituye por CO_2 , se observa un aumento en las temperaturas de ignición (15 °C para A; 14 °C para SA y 10 °C para CB). Esta tendencia es consistente con trabajos anteriores [103], [192], [215], [279] y puede explicarse por el mayor valor del calor específico molar del CO_2 en comparación con el del N_2 . Debido al mayor calor específico del CO_2 , el aumento de temperatura de la atmósfera que contiene CO_2 alrededor de la partícula es comparativamente menor durante la liberación de calor producida por la oxidación inicial de los volátiles y por tanto se da una reducción de las velocidades de oxidación de los volátiles y el char con el consiguiente retraso asociado de la ignición. Además, la difusividad de O_2 en CO_2 también es menor que en N_2 [209].

Al aumentar la concentración de O_2 de 21/79 % O_2/CO_2 a 35/65 % O_2/CO_2 , la temperatura de ignición disminuye (40°C para A, 56 °C para SA y 59 °C para CB) debido a las mayores tasas de oxidación causadas por la mayor presión parcial del oxígeno [103], [114]. En algunos estudios, llevados a cabo con carbón bituminoso o lignito, se ha determinado que, para ajustar las condiciones de oxicomustión con el objetivo de obtener temperaturas de ignición similares a las del aire, sería necesaria una atmósfera con un contenido en oxígeno de en torno al 30 % [63], [215]. En el caso de los valores obtenidos en esta tesis, se comprueba que, para igualar la temperatura de ignición de los experimentos de combustión, se requeriría un porcentaje de O_2 intermedio, entre el 23 y el 27 %.

Cuando se agrega 10 % H_2O , reemplazando el CO_2 en los casos de 21 % O_2 , se produce un adelanto de la ignición: una disminución de 16 °C para A y SA, y de 19 °C para CB. Los fenómenos que podrían explicar esta reducción en la temperatura de ignición son:

- 1) el menor valor del calor específico molar del H_2O en comparación con el CO_2 , que genera temperaturas más elevadas y por lo tanto una velocidad de combustión en el entorno de las partículas mayor;
- 2) la mayor difusividad de O_2 en H_2O en comparación con el CO_2 ;
- 3) y el aumento de la concentración de especies como CO y H_2 debido a la gasificación del carbón por vapor (R.2) y a la reacción shift del agua en la fase gaseosa (R.1) [61], [111], [183]. Ambas son especies altamente inflamables que podrían aumentar la temperatura de la atmósfera [111].

Sin embargo, si la concentración de vapor aumenta del 10 % al 25 %, la tendencia se invierte y la temperatura de ignición aumenta (12 °C en A, 9 °C en SA y 8 °C en CB). El aumento de la temperatura de ignición también se observa cuando se agrega más vapor hasta un 40 %. Estos incrementos (comparados con los valores del 10 % de H_2O) son de 18 °C para A, 16 °C para SA y 13 °C para CB. Este comportamiento de incremento de la temperatura de ignición podría estar relacionado con:

- 1) la mayor absorción radiativa del vapor H_2O en comparación con la del CO_2 . Según Cai et al. [53], este efecto prevalece sobre la reducción del calor específico para grandes concentraciones de vapor;

- 2) y, por el aumento de la gasificación del carbón debido al vapor (R.2). Por una parte, esta reacción es endotérmica, lo que podría reducir la temperatura en la atmósfera. Por otra, se incrementa la concentración de CO en el entorno de la partícula lo que podría desplazar al oxígeno.

Las tendencias del aumento de la concentración de agua para las atmósferas del 35 % de O₂ resultan similares a las de las atmósferas del 21 %. Sin embargo, las diferencias observadas son mucho menores (véase, variaciones de 4 °C en A, 6 °C en SA y 2 °C en CB al añadir 10 % de H₂O), cayendo en algunos casos dentro de la incertidumbre de medida de la temperatura (± 2 °C). El mayor contenido de O₂ atenúa el efecto del vapor de agua sobre la temperatura de ignición.

El efecto de la sustitución progresiva del CO₂ por H₂O da como resultado una evolución en “forma de U”, primero disminuyendo la temperatura de ignición y luego incrementándola. A medida que aumenta la concentración de vapor, se puede suponer que el aumento de la absorción de calor radiativo y la endotermicidad de la reacción de gasificación del carbón contribuyen a un retraso de la ignición en comparación con el caso de porcentajes de H₂O inferiores. En comparación con las atmósferas secas de O₂/CO₂, el remplazo del 40 % de CO₂ por H₂O apenas afecta a la temperatura de ignición, observándose diferencias máximas de 6 °C.

Los valores de temperaturas de ignición obtenidos en el reactor de flujo arrastrado no son comparables a los hallados en la termobalanza, debido a las muy diferentes condiciones de funcionamiento de ambos equipamientos: cantidad de partículas, calentamiento de las mismas y relación másica gases-combustible. Tampoco el efecto de la concentración de agua es directamente comparable, ya que las condiciones en la termobalanza hacen que predomine el efecto de disminución del calor específico frente a otros como los derivados de la gasificación. No obstante, también en la termobalanza se obtuvieron valores de concentraciones de vapor de agua que minimizaban la temperatura de ignición dentro del rango analizado.

4.3 Conversión del combustible

El rendimiento de la combustión de los tres carbones estudiados se ha analizado en esta tesis por medio de dos indicadores, por un lado, se estudia la conversión del combustible, siguiendo el método de traceado de las cenizas, y por otro, se analizan las emisiones de CO y se ponen en contraste con el grado de conversión.

4.3.1 Conversión media de sólido a gas. Burnout

Los grados de conversión se calcularon según se describe en el apartado 3.2, para las atmósferas de aire, O₂/CO₂ y O₂/CO₂/H₂O con excesos de oxígeno de 1.25 de los tres carbones estudiados. Los resultados se muestran en la Figura 85. Dado que las pruebas se definieron para mantener el mismo tiempo de residencia, los grados de conversión son distintos para los tres carbones, siendo considerablemente más altos para el carbón subbituminoso CB (96-99.7 %), debido a su mayor reactividad, mientras que el carbón de mayor rango A presenta los rendimientos más bajos (57-79.5 %).

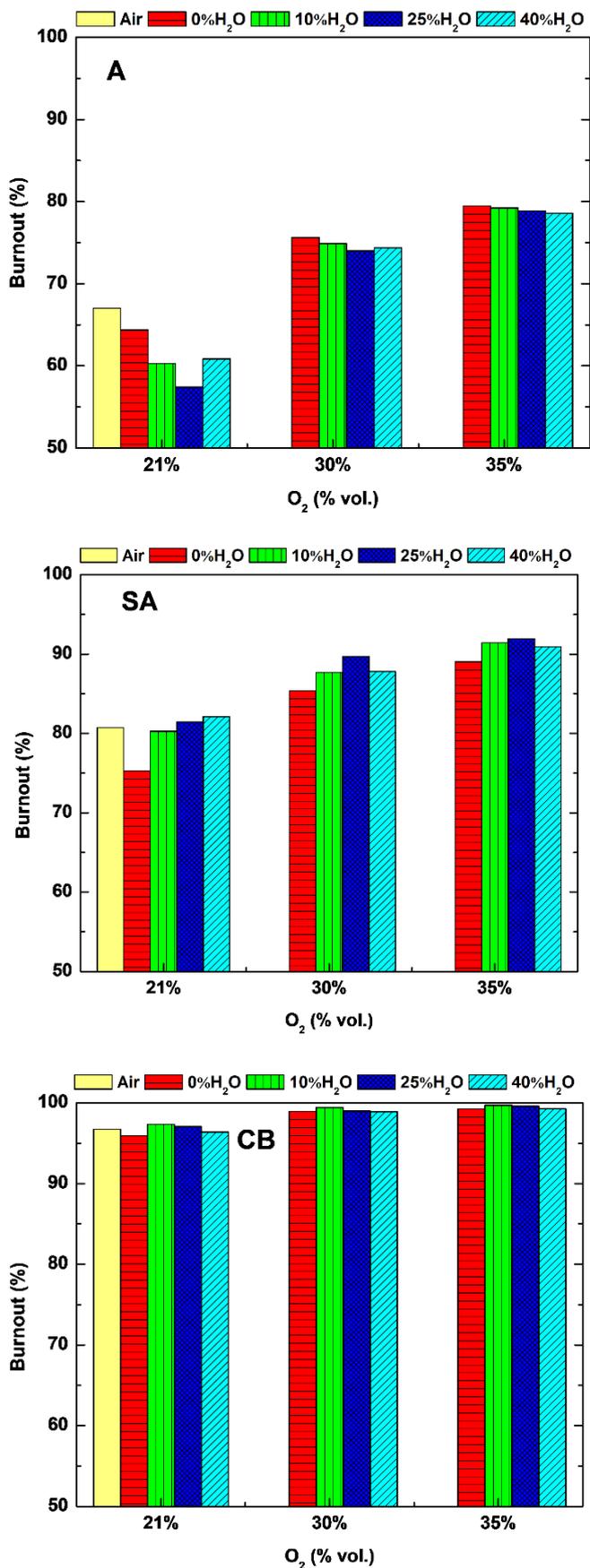


Figura 85. Grado de conversión para atmósferas con distintos % de H₂O.

En las gráficas, se incluye, primeramente, el grado de conversión para las atmósferas de aire de los tres carbones: 67.0 % para el carbón A, 80.7 % para el carbón SA y 96.7 % para el CB. Se puede comprobar que, al pasar de la combustión de O_2/N_2 a O_2/CO_2 (21/79 %) se da una disminución de dicha conversión en los tres casos. Esto, está asociado con la reducción de la temperatura del gas, provocada por el mayor calor específico del CO_2 en comparación con el N_2 , y la menor difusividad del O_2 en el CO_2 que en el N_2 .

Los efectos de la sustitución del CO_2 por H_2O , sin embargo, no presentan un comportamiento igual de unificado para los tres carbones. Las divergencias observadas en los resultados, se atribuyen al efecto que tienen las distintas propiedades del agua al interactuar con la atmósfera y el char de los carbones de distinto rango. Nótese que el ratio volátiles/char de los carbones estudiados abarca un amplio rango desde 0.06 a 0.53 (ver Tabla 24).

Al añadir vapor a una atmósfera de oxidación (en sustitución del CO_2) se espera un aumento en la temperatura de la atmósfera, generado por el menor calor específico del H_2O , así como por la mayor difusividad del oxígeno. Además, el H_2O desencadena la reacción de gasificación del carbón que también podría contribuir a una mayor tasa de conversión de sólido a gas. Todo esto, debería dar lugar a un aumento en la conversión del combustible [107], [114], [183], [236], [238], [239]. Se ha observado esta tendencia para el caso de los carbones subbituminoso (CB) y bituminoso (SA), pero la contraria para la antracita (A). A continuación, se detallan y discuten los resultados obtenidos.

En el caso del carbón bituminoso SA, la adición del 10 % de H_2O como reemplazo de CO_2 aumenta el grado de conversión en comparación con las situaciones de O_2/CO_2 seco, para todos los porcentajes de O_2 analizados. Para la atmósfera con 21 % de O_2 , se observa un aumento significativo de casi 5 puntos porcentuales. Los aumentos comparativos también observados para las atmósferas de 30 % O_2 y 35 % O_2 no son tan grandes; las tasas de conversión más altas y la disponibilidad de oxidante atenúan el efecto ascendente causado por la adición de H_2O al 10 %. Cuando se agrega más vapor de 10 % a 25 %, se obtiene un aumento adicional de la conversión, pero no proporcional al salto de concentración de vapor. Estas diferencias oscilan entre 0.51 y 1.98 puntos porcentuales. Por su parte, el efecto del vapor sobre el grado de conversión del carbón subbituminoso CB se ve parcialmente ocultado por las altas tasas de conversión logradas bajo todas las atmósferas, como se muestra en la Figura 85. De todos modos, y aunque en una medida mucho menor, la tendencia es similar a la discutida para el carbón SA. El reemplazo del 10 % de CO_2 por H_2O produce un aumento del grado de conversión para las tres concentraciones de O_2 (0.45-1.45 puntos porcentuales).

Por el contrario, los resultados muestran una tendencia diferente cuando se aumenta la adición de vapor del 25 % al 40 % en el carbón SA y cuando aumenta del 10 % al 25 % y al 40 % en el carbón CB. Tanto en el caso del carbón CB como para la atmósfera de 21 % de O_2 del carbón SA, la variación es pequeña, pero se detecta una disminución del grado de conversión para los casos de 30 % de O_2 y 35 % de O_2 en el carbón SA: 1.87 y 1.03 puntos porcentuales respectivamente. Una posible explicación a este comportamiento puede residir en la reducción de la superficie específica del carbón provocada por la atmósfera enriquecida en H_2O en comparación con el CO_2 , lo que afectaría a las tasas de conversión del carbón. Además, en el caso concreto del carbón CB, al tener mayor contenido en volátiles se espera que el desarrollo de poros dentro de la estructura del carbón sea mayor debido a una rápida liberación de la

CAPÍTULO 4

materia volátil [280], lo que podría favorecer el efecto de la gasificación sobre la superficie de la partícula y explicaría la reducción del área superficial para menores contenidos de agua.

Por su parte, la tendencia del carbón A es completamente distinta a la de los otros dos carbones, lo que puede estar relacionado con el bajo contenido en volátiles de este carbón (ratio volátiles/char de 0.06). Al añadir vapor en la corriente de oxidante de las pruebas del carbón A, en una proporción de 10 y 25 %, el grado de conversión disminuyó significativamente para la atmósfera que contenía 21 % de O₂: 4 y 7 puntos porcentuales respectivamente (tomando como referencia el valor de la atmósfera seca). Mientras que apenas se vio afectado (0.6-1.6 puntos porcentuales) en el caso de las atmósferas que contenían el 30 y 35 % de O₂. Estos resultados obtenidos para porcentajes bajos de H₂O concuerdan con los resultados obtenidos por Riaza et al. [103]. Estos autores informaron de un empeoramiento del grado de conversión con la adición del 5, 10 y 20 % de vapor en atmósferas de oxidación. Además, observaron que en las atmósferas de 30 y 35 % de O₂, la adición de vapor no afectó significativamente al grado de conversión del carbón. Esta disminución observada en la conversión cuando se agrega vapor a la atmósfera seca de oxidación solo puede explicarse por la reducción de la superficie específica del char generada por las atmósferas con H₂O. Cuando se añadió la mayor proporción de vapor estudiada (40 %), la conversión obtenida para el 21 % de O₂ aumentó 3.4 puntos porcentuales (en comparación con el caso de 25 % de H₂O), lo que podría estar relacionado con la influencia inversa que provoca la gasificación en la conversión del C, así como con el aumento tanto de la temperatura (debido al calor específico del vapor) como de la difusividad del O₂. Finalmente, la conversión se mantuvo casi invariable al agregar el 40 % de H₂O para los mayores contenidos de O₂ estudiados (30 y 35 %), señalando el efecto predominante de la concentración de O₂ sobre la de H₂O.

Para comprobar cuál es el efecto de la adición del vapor de agua en el área superficial del char, se desarrollaron análisis BET para los residuos de cuatro muestras de los carbones A y SA. La teoría de Brunauer-Emmett-Teller (BET) es la base de una importante técnica de análisis para la medición del área superficial específica de los materiales. El área superficial específica es una propiedad de los sólidos y está definida como el área de superficie total de un material por la unidad de masa (normalmente se expresa en unidades de m²/kg o m²/g).

Las áreas superficiales BET han sido obtenidas para las muestras tomadas de los residuos de cuatro pruebas, dos realizadas con el carbón bituminoso SA y dos con la antracita A. Las dos pruebas seleccionadas de SA se efectuaron con la atmósfera en la que se obtiene el mayor porcentaje de sustitución de CO₂ por H₂O (el CO₂ en la atmósfera del 35 % de O₂ se reduce cerca de un 60 % al añadir el 40 % de H₂O, mientras que en la del 21 % de O₂ se reduce en torno a un 50 %): 35/65 % O₂/CO₂ y 35/25/40 % O₂/CO₂/H₂O. Mientras que las dos pruebas seleccionadas para A, equivalen a las pruebas de las atmósferas en las que se ha obtenido una menor conversión: 21/79 % O₂/CO₂ y 21/39/40 % O₂/CO₂/H₂O. Todas las muestras fueron previamente desgasificadas a 250 °C durante 5 horas. La técnica usada fue la adsorción isotérmica con N₂ a 77 K, determinado con un analizador de sorción de gas ASAP 2020 (Micromeritics) en un laboratorio certificado perteneciente al Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC). Partiendo de los resultados obtenidos de las BETs de los residuos, se estimaron los BETs correspondientes al char inquemado de las pruebas. Estos resultados se presentan en las Tabla 36 y Tabla 37.

Tabla 36. Área superficial del char de dos muestras de residuo del carbón SA.

O ₂ /CO ₂ /H ₂ O	m ² /g
35/65	400.2
35/25/40	293.6

Tabla 37. Área superficial del char de dos muestras de residuo del carbón A.

O ₂ /CO ₂ /H ₂ O	m ² /g
21/79	41.2
21/39/40	16.1

Según estos resultados se observa una reducción del área superficial cuando el CO₂ es remplazado por altos contenidos de H₂O del 26.6 % en el caso del carbón SA, mientras que la reducción del área superficial en el caso de A es del 60.9 %. La variación porcentual del área superficial es mayor para el carbón A aun con una sustitución de CO₂ relativamente inferior. La influencia es mayor en A, debido a que el contenido en char es mucho mayor. Esta tendencia ha sido observada a su vez por otros autores en bibliografía como Xu et al.[115] y Pallares et al. [281], si bien en aplicaciones diferentes. Según Xu et al. [115] la reacción de gasificación del agua afecta a la estructura de los poros de manera que aparecen más microporos que acaban colapsando transformándose en poros mayores y reduciendo así el área superficial de la partícula. Pallarés et al., por su parte, [281] estudiaron la producción de carbón activo, llevando a cabo experimentos para evaluar la influencia del vapor y el CO₂ en condiciones de pirólisis. Obtuvieron que el área superficial BET máxima de microporos obtenida en el combustible bajo atmósfera de CO₂ fue de 789 m²/g mientras que para la atmósfera de vapor fue de 552 m²/g, lo que representa una disminución de más del 43 % en el caso del H₂O. La importante reducción del área superficial del carbón A al añadir agua a la atmósfera podría justificar la tendencia del burnout encontrada para este carbón.

En conclusión, para el carbón A el grado máximo de conversión se obtuvo para la atmósfera del 35/0 % O₂/H₂O, sin embargo, este valor es seguido muy de cerca por el de la atmósfera del 35/10 % O₂/H₂O. En el carbón CB se obtuvo el grado máximo de conversión para el caso de 35/10 % O₂/H₂O, mientras que para el carbón SA fue para el 35/25 % O₂/H₂O. Para el carbón A, el grado de conversión de 21/40 % O₂/H₂O es menor que el de la atmósfera de aire y de la atmósfera del 21/79 % O₂/CO₂ seca, pero es más alto que el observado para la atmósfera de 21/25 % O₂/H₂O. En cualquier caso, el aumento de la concentración de O₂ en condiciones de oxicomustión puede compensar esta disminución; el grado de conversión para la prueba 30/40 % O₂/H₂O supera significativamente el valor observado para la combustión de aire, igual que ocurre con los otros dos carbones.

4.3.2 Emisiones de CO

El burnout explica la conversión del combustible de sólido a gas, pero no proporciona información sobre la evolución a productos finales en la fase gaseosa. Esto, puede indicarse por la presencia de monóxido de carbono en los gases de combustión que salen del reactor. Las concentraciones específicas de CO (I_{CO} , apartado 3.2.2) en los gases de combustión se muestran en la Tabla 38, para los carbones A, SA y CB.

En esta tabla se ve claramente como los niveles de CO se reducen significativamente cuando la atmósfera está enriquecida con O_2 . De hecho, algunas concentraciones se encuentran por debajo del límite de detección en los experimentos con el carbón subbituminoso CB.

Tabla 38. Emisiones específicas de CO ($mg/g_{carbón}$) para las pruebas realizadas de aire, O_2/CO_2 y $O_2/CO_2/H_2O$.

Carbón	H ₂ O	Aire	21 % O ₂	30 % O ₂	35 % O ₂
A	0 %	17.77	31.53	19.02	16.46
	25 %	-	20.96	12.06	10.72
	40 %	-	27.42	13.81	12.63
SA	0 %	5.7	7.1	3.2	2.3
	25 %	-	6.6	2.2	1.2
	40 %	-	16	2.8	2.1
CB	0 %	2.7	9.6	1.1	0.2
	25 %	-	6	0.2	0
	40 %	-	7.7	2.9	0.2

La sustitución de CO_2 por H_2O puede afectar a las emisiones del CO producidas por varias vías superpuestas:

- 1) el vapor mejora la gasificación del carbón en comparación con el CO_2 ;
- 2) la difusividad del O_2 es mayor en H_2O que en CO_2 ;
- 3) los efectos de la gasificación del vapor se ven debilitados por altas concentraciones de O_2 ;
- 4) el NO puede interactuar con el CO evolucionando hacia CO_2 y N_2 (ver apartados 1.3 y 4.4).

Mientras que el punto 1) promueve la liberación de CO, el 2) y el 3) mejoran la oxidación del CO a CO_2 reduciendo la concentración del primero al igual que con el punto 4).

Los resultados que se muestran en la Tabla 38 apuntan a una disminución de las concentraciones de CO cuando se reemplaza el CO_2 en una proporción del 25 % de H_2O : todos ellos son menores que los medidos bajo las atmósferas secas de O_2/CO_2 . Pero la tendencia se invierte para la adición de 40 % de H_2O . De acuerdo con estas observaciones, una

gran adición de vapor incrementa significativamente la gasificación del carbón promoviendo la liberación de CO, que no puede compensarse totalmente por el aumento de la difusividad oxidante a lo largo de la altura del reactor. Todos los valores para las atmósferas de 30 y 35 % de O₂ y los carbones SA y CB, son muy bajos (por debajo de 3.2 mg CO/g de carbón), independientemente de la concentración de vapor, sin embargo, en el caso del carbón A, los valores se mantienen apreciablemente más elevados.

Con el objetivo de relacionar las condiciones experimentales con la conversión del carbono, se calculó el índice I_{C/B} como una comparación de la conversión de carbono elemental con la conversión promedio de combustible (ec.15 del apartado 3.2.2). Los resultados calculados quedan comprendidos en los siguientes rangos que se recogen en la Tabla 39. Sin embargo, al tratarse de diferencias muy pequeñas, no pueden relacionarse con las características específicas de cada prueba.

Tabla 39. Rango del índice I_{C/B} para las pruebas realizadas de aire, O₂/CO₂ y O₂/CO₂/H₂O.

A	0.99 – 1.00
SA	0.95 – 0.98
CB	0.98 – 0.99

4.3.3 Conversión de los elementos

Por otra parte, se realizó un análisis elemental de los residuos de dos de las pruebas desarrolladas en el reactor con conversiones más bajas (21/79 % O₂/CO₂ para A y SA), con el objetivo de conocer la conversión de los distintos elementos del combustible. El análisis elemental de los residuos se muestra en la Tabla 40.

Tabla 40. Análisis elemental de residuos de pruebas de 21/79 % O₂/CO₂ para A y SA.

% d.b.	A (21/79 O₂/CO₂)	SA (21/79 O₂/CO₂)
Carbono	47.99	57.59
Hidrógeno	0.28	0.48
Nitrógeno	0.63	1.22
Azufre	0.62	0.28
Oxígeno	0.34	0.79

A partir del análisis elemental se calculó el rendimiento de conversión de los elementos atendiendo a la siguiente expresión:

$$Conversión_X = 100 * \left[1 - \frac{m_{in} * \frac{X_i}{100}}{X} \right] \quad ec.28$$

CAPÍTULO 4

Dónde m_{inq} es la masa relativa a los inquemados en el residuo, X_i se corresponde con la fracción másica de los distintos elementos en los inquemados y X es la fracción másica de los elementos en el combustible inicial. El porcentaje de conversión de los elementos para las dos pruebas seleccionadas, así como el cociente que relaciona la conversión de los elementos con la conversión media del combustible o burnout (C/B), se recogen en la Tabla 41. Se puede ver que, para ambos carbones, la mayor conversión es la del H y el O, mientras que la del S y el N es similar a la conversión media del combustible, y la del C ligeramente inferior a la media. Los resultados de C/B obtenidos a partir de los análisis elementales para el carbono son coherentes con los índices $I_{C/\beta}$ presentados en la Tabla 39.

Tabla 41. Conversión de los elementos en pruebas de 21/79 % O₂/CO₂ para A y SA.

	A (21/79 O ₂ /CO ₂)		SA (21/79 O ₂ /CO ₂)	
	Conversión %	C/B	Conversión %	C/B
Combustible (burnout)	63.44		76.05	
Carbono	62.12	0.98	72.22	0.95
Hidrógeno	90.2	1.42	95.44	1.26
Nitrógeno	63.25	1.00	76.3	1.00
Azufre	63.83	1.00	77.06	1.01
Oxígeno	90.08	1.42	97.16	1.28

4.4 Emisiones de NO

Para determinar el papel de la adición de vapor en la formación de NO en los tres carbones seleccionados, se calcularon los índices de conversión de masa del N del combustible a NO (I_{masa, NO_x} , según se ha indicado en el apartado 3.2.2) para las pruebas de O₂/CO₂/H₂O con: tres concentraciones de oxígeno (21, 30 y 35 %), fracción de vapor variable en el rango 0 – 40 % y exceso de oxígeno $\lambda = 1.25$ (9 pruebas para cada uno de los carbones). Los resultados medios y las desviaciones estándar de este índice se representan en la Figura 86, para los carbones A, SA y CB respectivamente. Las desviaciones estándar máximas de las mediciones de NO registradas durante la operación en estado estacionario estuvieron comprendidas en el rango entre 0.5-3.9 % de los valores medios.

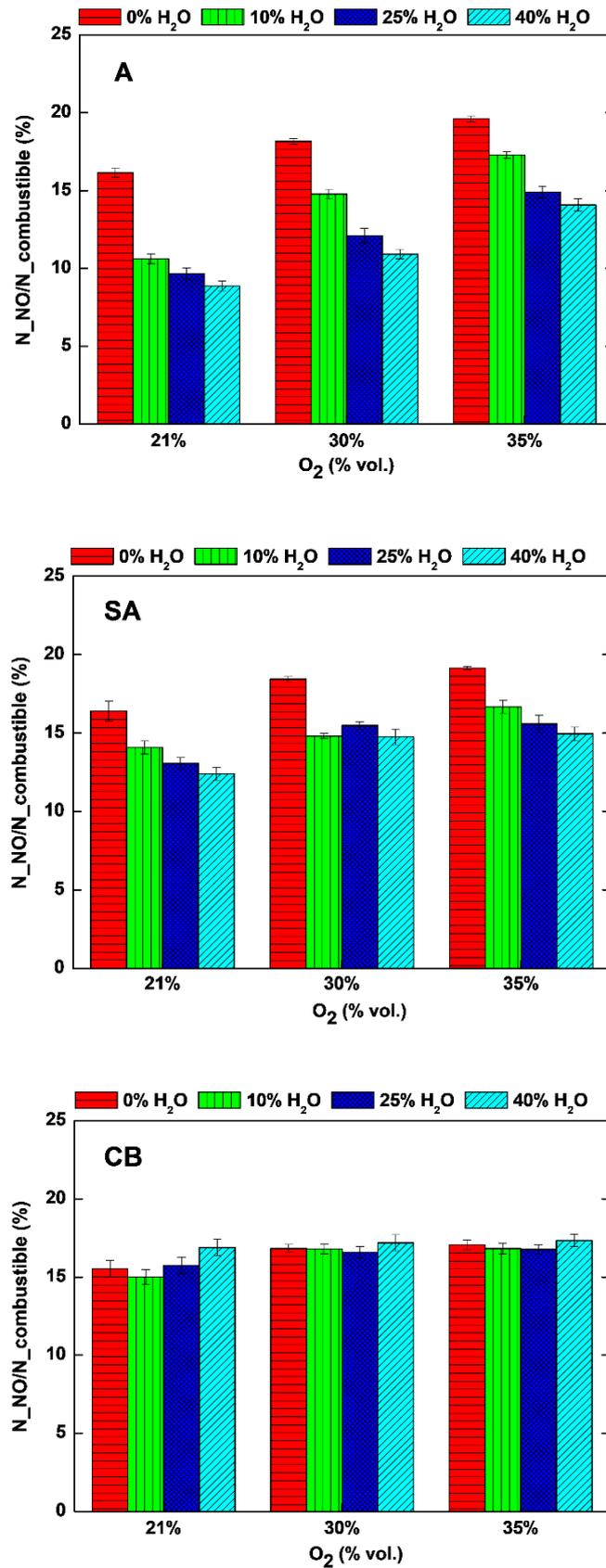


Figura 86. Índice de masa de la conversión de N del combustible a NO para atmósferas con distintos % de H₂O.

CAPÍTULO 4

El alcance de la formación y reducción de NO_x en oxicomustión ya se ha caracterizado experimentalmente para una amplia gama de combustibles y condiciones, pero como se ha explicado en el apartado 3.2 las grandes concentraciones de vapor en hidroxicomustión pueden dar lugar a perspectivas muy diferentes. El vapor participa tanto en reacciones homogéneas (que involucran el N de los volátiles) como en reacciones heterogéneas (que involucran el N del char), por lo que el rango del combustible es una cuestión interesante que debe tenerse en cuenta.

En lo que respecta al carbón subbituminoso CB, el efecto del reemplazo de CO_2 por H_2O es pequeño si se compara con los otros dos carbones. Este carbón es el que cuenta con un mayor contenido en volátiles (ver Tabla 24). Por ello, en el caso de este carbón, los mecanismos de conversión del N en el char no resultan tan relevantes como en el caso de los otros dos carbones y, por tanto, el efecto que tienen los mecanismos de conversión en los volátiles cobra relevancia. Se observan pequeñas reducciones en los niveles de conversión cuando se agrega el 10 % de H_2O en la Figura 86, con una disminución máxima de 3.5 % para el caso de 21 % de O_2 . Esto se invierte en las pruebas de H_2O al 40 %, incluso superando las tasas de conversión obtenidas para las atmósferas secas de O_2/CO_2 . Además, el efecto del vapor se suaviza a medida que la atmósfera se enriquece en O_2 . La tendencia observada en la Figura 86, donde un valor óptimo de H_2O (del 10 o el 25 % dependiendo de la fracción de oxígeno) conduce a una menor tasa de conversión de combustible-N a NO, puede explicarse por la presencia de mecanismos opuestos en la fase gaseosa que se superponen. Inicialmente, para bajas tasas de vapor, las reducciones dadas por el conjunto de mecanismos homogéneos mencionados en el apartado 1.3.2 (R.18 a R.31) podrían estar conduciendo a una disminución en comparación con los casos secos. Sin embargo, para las concentraciones de vapor más altas prevalece el incremento de las tasas de oxidación, que está asociado con una mejor difusión del O_2 hacia la superficie de la partícula. Según los resultados, parece que el efecto del vapor sobre la reducción de NO en la fase gaseosa es más limitado debido al aumento de la difusividad del oxidante y la temperatura de la llama, que favorecen la oxidación.

Los resultados relacionados con el carbón bituminoso SA, siguen una tendencia diferente a los del carbón subbituminoso CB. Se obtienen disminuciones significativas en las tasas de conversión a NO, para todos los niveles de O_2 , cuando el 10 % de H_2O reemplaza al CO_2 . Cuando se agrega 40 % de H_2O a las atmósferas se obtienen decrementos adicionales, sin embargo, estos no son proporcionales al aumento del porcentaje de vapor. Este comportamiento está relacionado con la composición del carbón SA, cuya proporción carbono fijo/volátiles es 1.9 veces mayor que la subbituminosa, por lo que el nitrógeno liberado en la fase volátil será sensiblemente inferior (ver Tabla 24). La reducción observada en las conversiones a NO puede estar relacionada principalmente con la intensificación de la gasificación causada por H_2O (R.2). No obstante, las reacciones heterogéneas R.10 y 11 con carbono fijo también podrían presentarse como mecanismos influyentes; las reacciones de competencia del H (R.30 y 31) con la oxidación R.9; la interacción $\text{HCN}-\text{H}_2\text{O}$ (R.31); así como por la formación de especies intermedias que reaccionan con los radicales H y OH (R.18 – 25) o con H_2 (R.26 – R.28). Por último, se puede observar como el aumento en las concentraciones de vapor del 10 % al 40 %, no anula la tendencia decreciente de conversión a NO, pero si la atenúa, lo que se presupone asociado al aumento de la difusividad del O_2 en H_2O .

Para todas las condiciones probadas, la adición de vapor reduce la formación de NO en el carbón A. Cuanto mayor es la concentración de vapor, mayor es la tasa de reducción obtenida en comparación con la situación seca. Sin embargo,

al igual que en el caso del carbón SA, en este caso la reducción tampoco es proporcional al contenido de vapor, especialmente para las atmósferas de O₂ más ricas, como se muestra en la Figura 90. Las tasas de reducción máximas se obtienen para los casos de 40 % de H₂O. Debido a la muy baja cantidad de materia volátil en el carbón A (ver Tabla 24) y a que en consecuencia la liberación de nitrógeno en la desvolatilización será sensiblemente inferior, las reacciones involucradas con el char juegan un papel relevante en los resultados mostrados en la Figura 90. Estas reacciones gobernantes podrían ser tanto la reducción homogénea R.13, catalizada en la superficie del carbón; como la reducción heterogénea R.10-11 con carbono fijo o las reacciones RR.32 y 33 que compiten con la reacción de oxidación.

Pocos estudios con altas concentraciones de vapor (más del 20 %) y corrientes de partículas están disponibles de cara a comparar estos resultados. Sun et al. [109] reportaron resultados para la adición de vapor de hasta el 40 % en experimentos de oxidación con corrientes de partículas. Mostraron que el vapor contribuyó a disminuir la formación de NO, pero sobrepasada una cierta concentración de vapor, la tendencia se invertía. En los resultados aportados por los experimentos ejecutados para esta tesis, la reducción de NO se atenúa claramente a medida que aumenta la adición de vapor, aunque el cambio de tendencia mencionado por Sun et al. solo se percibe para el carbón de más bajo rango. Las reducciones en las emisiones de NO para pequeñas concentraciones de agua (10 % y 20 %), sin embargo, sí que han sido observadas por otros autores como Álvarez et al. [76] o Morón et al. [112]. Por su parte Ndibe et al. [242] que experimentó con reciclo húmedo de hasta el 30 % en vapor de agua, destacó que la eficiencia del vapor en la reducción de NO reciclado disminuía con el aumento de la concentración de oxígeno de entrada, lo que también coincide con los resultados presentados.

Para apreciar mejor los diferentes efectos observados entre los carbones analizados, la Figura 87 compara la variación acumulativa (%) de las tasas de conversión de masa del N del combustible a NO cuando el H₂O reemplaza al CO₂ en la atmósfera. Como se ve en la figura cuanto mayor es el rango de carbón, mayor es la influencia del vapor en la reducción de las tasas de formación de NO: reducciones máximas del 45 % en el caso de la antracita A y del 24 % en el caso del carbón bituminoso SA. Para el carbón subbituminoso CB, la reducción es muy limitada y solo se detecta para las concentraciones de vapor más bajas, y se obtiene un aumento de 2-9 % en NO para las pruebas de H₂O al 40 %.

Es bien sabido que, los carbones de alto rango normalmente exigen un aumento de los excesos de oxígeno para completar la conversión, lo que conduce a un aumento en las tasas de formación de NO del nitrógeno unido al combustible. Por esta razón, se llevaron a cabo pruebas adicionales que aumentaron el exceso de oxígeno (sobre el estequiométrico) de $\lambda = 1.25$ a $\lambda = 1.35$ y $\lambda = 1.45$. La Figura 88 resume los resultados obtenidos, mostrando la variación acumulativa (%) de las tasas de conversión de combustible-N a NO en función del exceso de oxígeno. El alcance de los aumentos obtenidos al incrementar el exceso de oxígeno para la antracita (A) y el carbón bituminoso (SA) es, en todos los casos, menor que las disminuciones encontradas respectivamente para las atmósferas de H₂O al 40 % en la Figura 87.

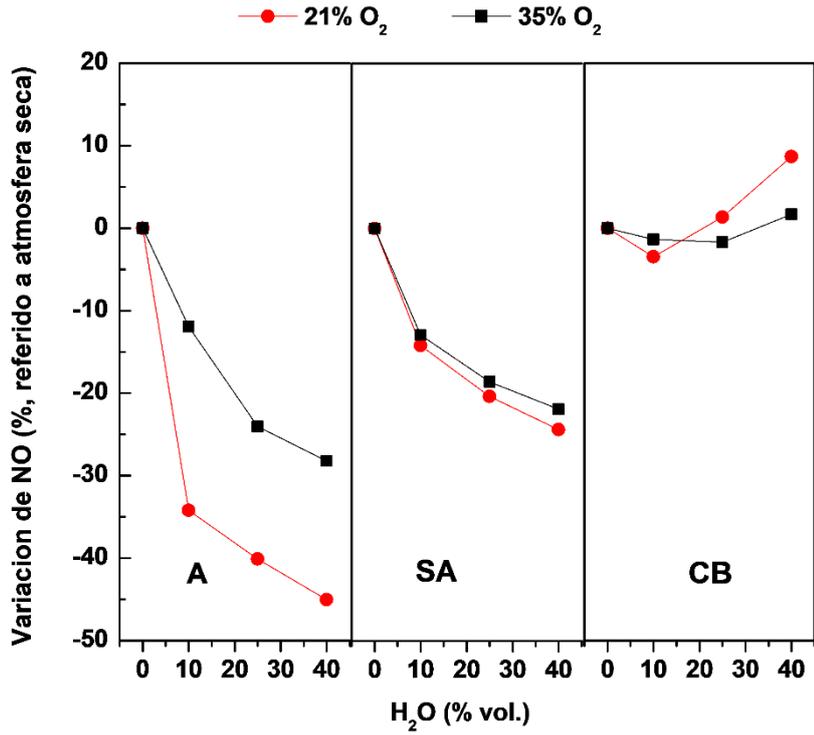


Figura 87. Comparación de la variación acumulativa (%) de la conversión de masa de combustible N a NO para diferentes porcentajes de H₂O.

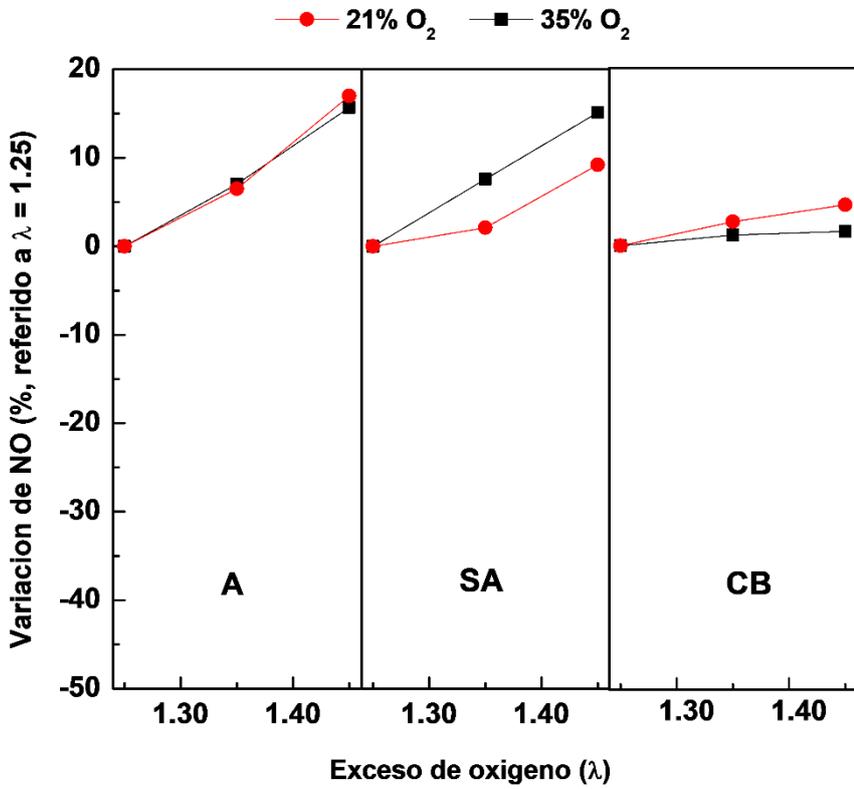


Figura 88. Comparación de la variación acumulativa (%) de la conversión de masa de combustible N a NO para diferentes excesos de oxígeno.

Vale la pena mencionar que el hecho de reemplazar el CO_2 por H_2O cuando se trabaja con los mismos tiempos de residencia, está conduciendo a un doble beneficio para el carbón bituminoso SA, en comparación con las situaciones secas: un aumento de los grados de burnout junto con una disminución de las tasas de conversión de masa de combustible-N a NO, por cada concentración de O_2 . Este resultado conjunto se representa en la Figura 89, fusionando los resultados mostrados anteriormente en la Figura 86 y la Figura 85. En el caso del carbón de mayor rango (A), se reportan disminuciones importantes de la conversión del N del combustible a NO al añadir vapor de agua, pero, sin embargo, no se observa ninguna mejora significativa en el rendimiento de conversión del combustible. Por último, en el caso del carbón subbituminoso CB, el reemplazo de CO_2 por H_2O aumenta levemente las tasas de formación de NO para las atmósferas de 40 % de H_2O en comparación con las secas, pero al mismo tiempo se obtiene un aumento del burnout (si bien no es proporcional al contenido en agua).

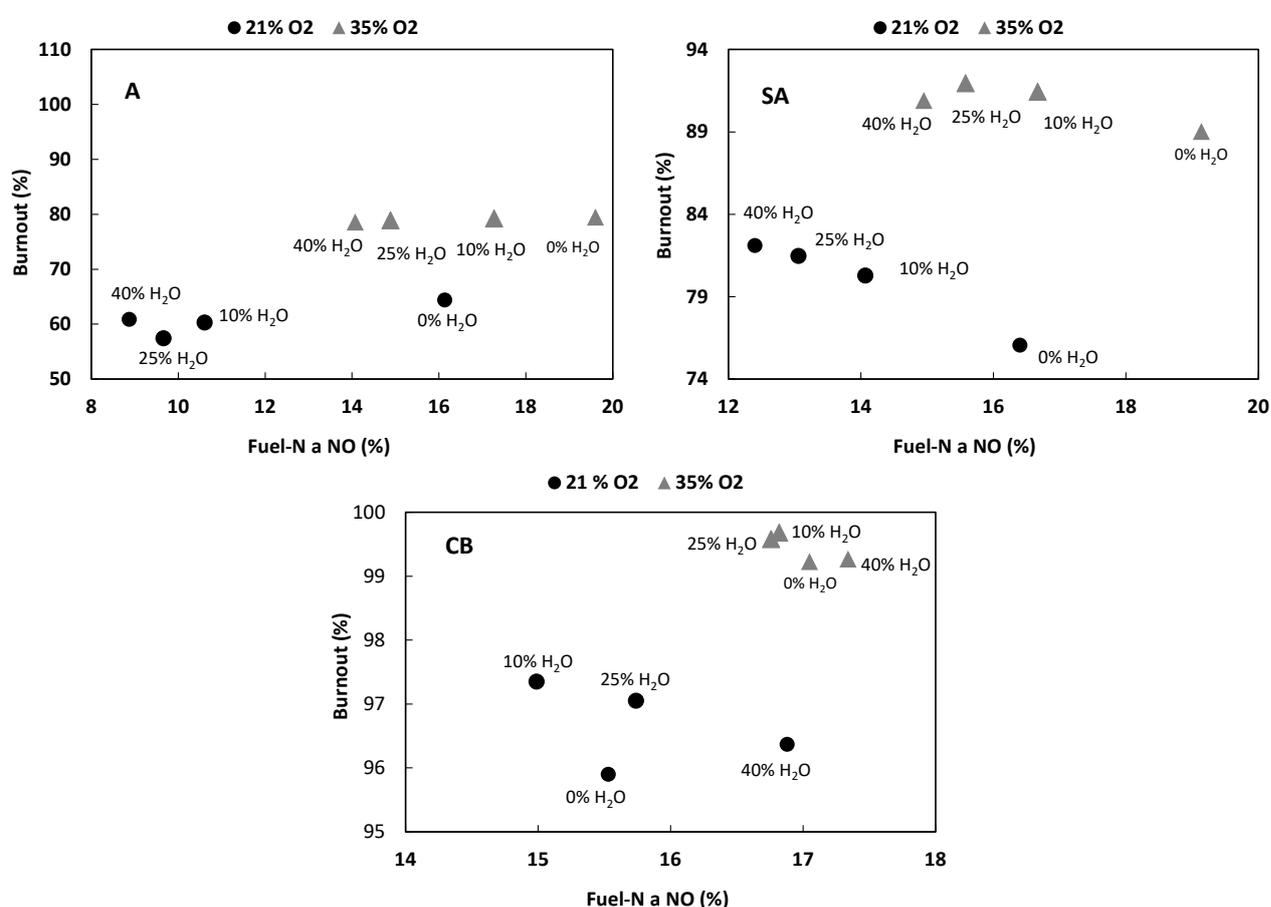


Figura 89. Conversión de N del combustible a NO vs. grados de burnout, para los tres carbones.

Los índices de conversión de N obtenidos, que se muestran en las gráficas de la Figura 86, no son comparables entre los distintos carbones debido a que estos cuentan con grados de conversión media de combustible (burnout) bastante diferentes. Como se ha presentado en la Tabla 41, el grado de conversión del nitrógeno es similar a la conversión media del combustible (coeficientes C/B de unidad). Por ello, a igualdad de burnout, cabría esperar que la conversión de N a NO se viera ligeramente modificada. Para poder comparar los índices entre los tres carbones, se han estimado los correspondientes a la atmósfera del 21% de O_2 : para un supuesto de conversión media del combustible del 100 %;

CAPÍTULO 4

considerando el rendimiento de conversión del combustible igual al rendimiento de conversión del N en todas las pruebas analizadas; y considerando el rendimiento de conversión del N linealmente proporcional al rendimiento de conversión del N a NO en todas las pruebas analizadas. Teniendo en cuenta esta aproximación, las gráficas que recogen estos resultados para las atmósferas secas y del 40 % de agua, con el 21 % de O₂, se muestran en la Figura 90.

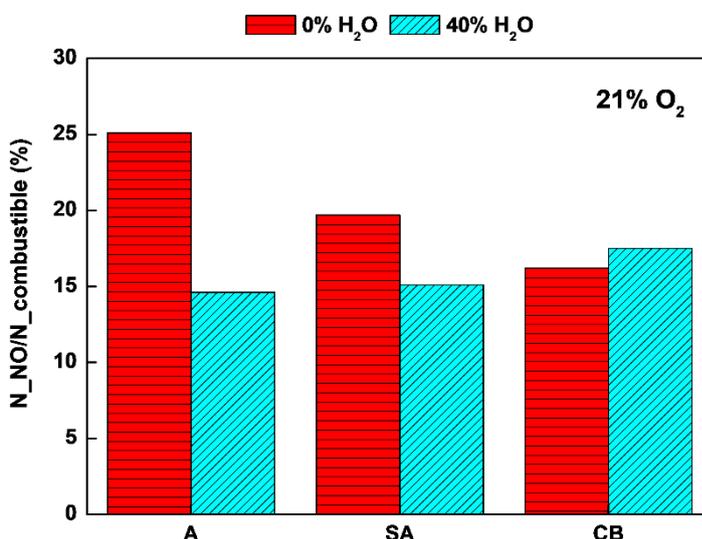


Figura 90. Índice de masa de la conversión de N del combustible a NO para atmósferas con 10 y 40 % de H₂O corregidas en relación al burnout.

Se puede observar que, para las atmósferas secas la conversión de N a NO es mayor para el carbón de mayor rango, mientras que los menores valores de conversión se encuentran para el carbón de menor rango. Por una parte, el contenido en N de los carbones podría estar influyendo en las emisiones de NO (0.9 % d.b. en A; 1.8 % en d.b. en SA; 0.7 % d.b. en CB). Sin embargo, el efecto del contenido de N de los carbones se encuentra camuflado en cierta medida en este índice de emisión, ya que representa las emisiones de NO por N del combustible. Por lo que, otros factores, además del contenido del N elemental del combustible, podrían estar actuando sobre el valor del índice, como, por ejemplo, la relación volátiles/char. La relación es mayor para CB (0.53), seguido por SA (0.37) y de lejos por A (0.06). Así pues, la materia volátil podría estar participando en la reducción de la velocidad de la reacción del oxígeno con el nitrógeno del combustible, esto explica porque el índice de emisión en A es considerablemente mayor al de CB para los dos porcentajes de O₂.

Se observa que, añadir vapor de agua a la atmósfera tiene un claro efecto de reducción en el índice de emisión, tanto para el carbón A como para el carbón SA. Esto podría estar relacionado con el aumento de radicales CO que reducen el NO catalizado por el char (R.13, apartado 1.3.1). El hecho de que la relación volátiles/char de CB sea mucho mayor que la de los otros dos carbones puede ser la causa de que la reacción anterior (catalizada por el char) tenga considerablemente menor influencia en este carbón y, por lo tanto, el índice de emisión prácticamente no varíe al añadir H₂O a la atmósfera. Las diferencias en el índice de emisión de los carbones para las atmósferas con vapor son mucho menores que las que se dan entre las atmósferas secas. No obstante, se puede comprobar que, en este caso la conversión de N a NO parece mayor para el carbón de menor rango, mientras que, los menores valores de conversión se encuentran

para los carbones de mayor rango. La diferente reducción del índice de NO que conlleva la adición de vapor de agua sobre el índice de las atmósferas secas de cada carbón (ver Figura 87) da lugar a este cambio en la tendencia observada en las atmósferas secas.

5. CONCLUSIONES

La comprensión del comportamiento de la sustitución de CO_2 por H_2O en atmósferas de oxidación aún está lejos de considerarse consolidada. Por una parte, la combustión de carbón en sí es un proceso complejo, por otra, los estudios experimentales cuentan con muchas variables que difieren de unos análisis a otros, lo que dificulta el establecimiento de una tendencia definida. Con este trabajo se han querido aportar nuevos resultados que contribuyan a alcanzar un consenso en cuanto a los efectos que genera la adición de altas concentraciones de agua en las atmósferas de oxidación. Para ello se seleccionaron tres carbones (antracita, A; bituminoso, SA; subbituminoso, CB) que cubrían un amplio rango de los ratios volátiles/char (0.06 – 0.53) y N-volátiles/N-char (0.03 – 1.16), y se llevaron a cabo 24 pruebas de ignición y 57 pruebas de combustión para diferentes porcentajes de vapor de agua (10, 25 y 40 %). A continuación, se enumeran las principales conclusiones derivadas del trabajo presentado en este capítulo:

- Los carbones con mayor contenido en volátiles (bituminoso y subbituminoso) presentaron temperaturas de ignición más bajas que la antracita. No obstante, las tendencias observadas, al sustituir tanto el N_2 por CO_2 como al el CO_2 por H_2O , resultaron bastante similares para los tres carbones.
- El efecto de la sustitución progresiva del CO_2 por H_2O en la temperatura de ignición, da como resultado una evolución en “forma de U”. Primeramente (para el 10 % H_2O), se produce una disminución de 16 °C para la antracita y el carbón bituminoso, y de 19 °C para el subbituminoso. Este resultado está relacionado con el menor valor del calor específico molar del H_2O , la mayor difusividad de O_2 en H_2O en comparación con el CO_2 , o con la consecución de las reacciones de gasificación o shift. A medida que aumenta la concentración de vapor, el aumento de la absorción de calor radiativo y la endotermicidad de la reacción de gasificación del carbón contribuyen a un retraso de la ignición en comparación con el caso de porcentajes de H_2O inferiores.
- En comparación con las atmósferas secas de O_2/CO_2 , un 40 % de reemplazo de CO_2 por H_2O apenas afecta la temperatura de ignición de ninguno de los tres carbones estudiados, con diferencias máximas de 6 °C.
- En cuanto al grado de la conversión del combustible, los efectos de la sustitución del CO_2 por H_2O , no presentan un comportamiento unificado en los tres carbones. Las divergencias observadas en los resultados se atribuyen al efecto que tienen las distintas propiedades del agua al interactuar con la atmósfera y el char de los carbones de distinto rango.
- Al añadir vapor en la corriente del oxidante de las pruebas de antracita, en una proporción de 10 y 25 %, el grado de conversión disminuyó significativamente (hasta 7 puntos porcentuales en la atmósfera del 21/25 % de O_2/CO_2), lo que pudo estar relacionado con la disminución de la superficie específica de la partícula debido a la gasificación. Para la atmósfera del 40 %, sin embargo, el efecto observado es el contrario, lo que se asocia a la relevancia de la difusión del O_2 , el aumento de la temperatura relacionado con el menor calor específico del vapor o el aumento de reactividad debido a la gasificación.

- La tendencia del grado de conversión observada para los carbones con mayor contenido en volátiles es muy similar entre sí, aunque en el caso del carbón subbituminoso queda parcialmente velada por las altas tasas de conversión obtenidas. Para los carbones bituminoso y subbituminoso la adición de agua genera un aumento de la conversión del combustible. Este efecto se puede explicar por el aumento tanto de la temperatura de la fase gaseosa como de la difusividad del O_2 . Por el contrario, cuando se aumenta la adición de vapor desde el 10 o el 25 % al 40 %, los resultados muestran una tendencia decreciente de la conversión, que podría estar relacionada de nuevo con la disminución de la superficie específica de la partícula.
- El grado máximo de conversión del combustible para la antracita se obtuvo con la atmósfera del 35/0 % O_2/H_2O , sin embargo, este valor es seguido muy de cerca por el de la atmósfera del 35/10 % O_2/H_2O . El grado máximo de conversión de combustible se obtuvo en el carbón subbituminoso para el caso de 35/10 % O_2/H_2O , mientras que para el carbón bituminoso fue para el 35/25 % O_2/H_2O .
- La adición del 40 % de H_2O respecto de las atmósferas secas de la antracita apenas supone una modificación del grado de conversión del carbón, encontrándose la máxima variación para la atmósfera del 21 % de O_2 con una disminución de 3.5 puntos porcentuales. La adición del 40 % de H_2O respecto de las atmósferas secas apenas supone una modificación del grado de conversión en el carbón subbituminoso, sin embargo, se observan mejoras relevantes en las conversiones para el carbón bituminoso de entre 3 y 6 puntos porcentuales.
- Los efectos generados por la adición de agua en las atmósferas de oxidación sobre la temperatura de ignición y el grado de conversión del combustible, se atenúan al aumentar la presión parcial del oxígeno, favoreciéndose la oxidación.
- Debido a las diferencias de contenido N-volátiles/N-char (relacionadas también con el rango del carbón), las tendencias observadas debidas a la adición de agua en la conversión del N a NO, difieren especialmente entre los carbones de mayor rango (antracita y bituminoso) frente al de menor rango (subbituminoso).
- Para el carbón subbituminoso, el efecto de remplazar CO_2 por H_2O es pequeño si se compara con los otros dos carbones. Se obtiene un valor óptimo de H_2O (del 10 o el 25 % dependiendo de la fracción de oxígeno) que conduce a una menor tasa de conversión de combustible-N a NO, lo que se explica por la presencia de mecanismos opuestos generados por el vapor en la fase gaseosa.
- Cuando se agrega H_2O a las atmósferas de oxidación para la antracita y el carbón bituminoso se obtienen disminuciones en la tasa de conversión a NO para todos los contenidos de O_2 . Sin embargo, estos no son proporcionales al aumento del porcentaje de vapor. Esto puede ser debido a que para las concentraciones de vapor más elevadas se mejora la difusión de O_2 hacia la partícula.
- Cuanto mayor es el rango de carbón, mayor es la influencia del vapor en la reducción de las tasas de formación de NO, se observan: reducciones máximas del 45 % en el caso de la antracita y del 24 % en el caso del carbón

CAPÍTULO 4

bituminoso (atmósferas 21/40 % O₂/H₂O). Para el carbón subbituminoso se obtienen aumentos limitados de 2-8 % para las pruebas de H₂O al 40 %.

- El alcance de los aumentos en la conversión de N a NO obtenidos al incrementar el exceso de oxígeno (1.25 – 1.45) para la antracita y el carbón bituminoso es, en todos los casos, menor que las disminuciones encontradas respectivamente para las atmósferas de H₂O al 40 %.
- Reemplazar el CO₂ por H₂O cuando se trabaja con los mismos tiempos de residencia, conduce a un doble beneficio para el carbón bituminoso, en comparación con las situaciones secas: un aumento de los grados de burnout junto con una disminución de las tasas de conversión de masa de combustible-N a NO, por cada concentración de O₂. En el caso de la antracita, se reportan disminuciones importantes de la conversión del N del combustible a NO, pero, no se observa ninguna mejora significativa en el rendimiento de conversión del combustible. Y, en el caso del carbón subbituminoso, aumentan levemente las tasas de formación de NO para las atmósferas del 40 % de H₂O en comparación con las secas, pero al mismo tiempo se obtiene un aumento del burnout.



CAPÍTULO 5

CARACTERIZACIÓN DE LA
HIDROXICOMBUSTIÓN DE MEZCLAS
DE CARBÓN Y BIOMASA EN UN
REACTOR DE FLUJO ARRASTRADO



1. INTRODUCCIÓN

La problemática de las emisiones de efecto invernadero y la disminución de las reservas de combustibles fósiles recuperables, hacen de la biomasa un recurso renovable muy interesante, que además se encuentra presente en todo el mundo. La biomasa se caracteriza por tener un mayor contenido de materia volátil que el carbón (pueden llegar a suponer hasta más del 70 % de su composición [105]), menos carbono, más oxígeno y un menor valor energético (poder calorífico) [34], [112]. La utilización de biomasa para la generación de electricidad en centrales de combustión es, en sí mismo, un método para reducir las emisiones de CO₂, ya que el carbono contenido en la biomasa procede del CO₂ capturado de la atmósfera por las plantas. Además, también tiene menores contenidos de nitrógeno y azufre, lo que representa un factor favorable en la reducción de emisiones de NO_x y SO₂.

No obstante, el uso de biomasa para la generación de electricidad también tiene algunas limitaciones. Por un lado, su menor poder calorífico da como resultado una reducción de la producción de energía eléctrica en comparación con la producción que se obtendría utilizando carbón [34], [282], [283]. Por otra parte, la biomasa contiene materia mineral que puede causar en problemas operativos. Los compuestos alcalinos como el K o el Na fomentan problemas como el slagging (escoriación) y el fouling (ensuciamiento), y el Cl puede producir corrosión [112], [284], [285]. Además, la humedad de la biomasa reduce la eficiencia de combustión y puede generar problemas en algunos pretratamientos. Estas características hacen que, el uso de la biomasa en la caldera, así como en los sistemas de preparación y suministro de combustible, puedan resultar problemáticos. Debido a esto, y de cara a llevar a cabo el cambio de combustible, resulta necesario acometer modificaciones en las centrales de carbón existentes. Además de los problemas técnicos que se pueden ocasionar en la planta, tampoco se debe perder de vista que, la disponibilidad de combustibles de biomasa está influenciada por muchos factores, como pueden ser los climáticos o estacionales.

Un paso intermedio entre la combustión total de biomasa y la combustión convencional de carbón, es la cocombustión de ambos combustibles. La cocombustión cada vez es más común en centrales eléctricas de carbón, porque reemplazar parte del carbón por biomasa da como resultado menores emisiones de CO₂, así como de NO_x y SO_x, en comparación con la combustión de carbón puro [105], [193], [196], [286]. Por otro lado, tanto la inversión en modificaciones, como la disminución de la energía generada en la central, son más reducidas que en los casos en los que tiene lugar la sustitución completa del combustible. Para llevar a cabo la cocombustión en centrales eléctricas de carbón existentes se requieren modificaciones menores en los equipos, lo que hace que esta tecnología sea un método más fácil y menos costoso de implementar [34], [287]. Aun así, la combustión de biomasa puede afectar al funcionamiento de la planta, por lo que es probable que, una central de carbón existente necesite ciertas modificaciones. El nivel de modificaciones necesarias depende de la cantidad de biomasa que la planta deba quemar, el estado de la planta y la calidad de la materia prima de la biomasa [287].

Mediante la implementación de técnicas de captura y almacenamiento de CO₂ (CCS) en las centrales operativas con cocombustión se podría, no solo lograr la eliminación total de las emisiones (centrales eléctricas de emisiones cero),

sino que esta tecnología tiene el potencial de reducir el CO₂ atmosférico (emisiones negativas de CO₂) [34], [105], [112], [193], [288].

1.1 Ignición y conversión de la biomasa

Las diferencias entre las propiedades de la biomasa y el carbón pueden afectar a las características de la cocombustión. Por ello, son muchos los análisis en bibliografía que se han llevado a cabo para caracterizar la cocombustión de biomasa con carbón [289]–[291] (ver también apartado 1.2 del capítulo 1).

Algunos estudios de cocombustión han demostraron que la adición de la biomasa a la combustión de carbón mejora la velocidad de la combustión. Esta mejora de la velocidad está relacionada con una mayor volatilidad de las biomásas, la mayor reactividad del combustible, la mayor porosidad de los chares de biomasa o la actividad catalítica de los metales alcalinos y alcalinotérreos presentes y dispersos en estos combustibles [292]–[294]. Otros trabajos reportaron una disminución de la temperatura de la llama de combustión cuando se quemaba o añadía biomasa al carbón [268], [290], [295].

Precisamente, el hecho de que las temperaturas de llama obtenidas bajo las condiciones de cocombustión resulten más bajas que en la combustión con carbón, dio lugar a que algunos autores como Haykiri-Acma, et al. [296] vieran una buena oportunidad en la combinación de la cocombustión con la oxicomcombustión para controlar el exceso de calor en la caldera. Por ejemplo, Riaza et al. [34] estudiaron los comportamientos de combustión de cuatro biomásas pulverizadas diferentes en condiciones de aire y oxicomcombustión y observaron que, en comparación con el carbón, la llama de los volátiles de la biomasa era tenue debido a su bajo poder calorífico. Bhuiyan y Naser [295] estudiaron mediante un análisis CFD la oxicomcombustión conjunta de carbón con biomasa en una caldera de 550 MW, e informaron de que, con el aumento de la relación de biomasa, la temperatura máxima de la llama se reducía significativamente. Por su parte Moron et al. [112] afirmó que, los contenidos significativos de compuestos volátiles reducen los niveles de calor de oxicomcombustión lo que hace necesario proporcionar flujos de masa más grandes de biomasa para mantener el calor de combustión resultante del carbón mezclado con biomasa (el poder calorífico de la materia volátil es menor que el poder calorífico del carbón). A su vez, varios autores apuntaron a un aumento de la reactividad en la oxicomcombustión de la biomasa frente al carbón, así como adelantos en los tiempos de ignición. Qi, et al. [297], evaluaron las características de ignición y oxicomcombustión de partículas individuales de dos biomásas residuales y tres carbones en un quemador Hencken. Concluyeron que, las partículas de biomasa se comenzaron a quemar antes que las partículas de carbón. Para los tres carbones, el tiempo de retraso de la ignición disminuyó casi linealmente con el aumento de su contenido de volátiles. Riaza et al. [193] estudiaron la temperatura del burnout de mezclas de una semiantracita y un carbón bituminoso de alta volatilidad con 10 y 20 % en peso de residuos de aceituna en condiciones de oxicomcombustión y en un reactor de flujo arrastrado (EFR). Observaron un ligero aumento en el valor de burnout después de la adición de biomasa, esta tendencia se hizo más notoria a medida que aumentaba la concentración de biomasa. La mayor reactividad de los chares de biomasa fue atribuida a reacciones de gasificación del carbón más rápidas, a la mayor concentración de metales alcalinos, que actúan como catalizador, y al mayor ratio oxígeno-carbono en el char de la biomasa.

Como ya se ha mencionado en apartados anteriores, la sustitución de parte del CO_2 por vapor de agua se ha presentado como una nueva posible opción de generación para la captura de CO_2 . Por ello, la combinación de la oxicomcombustión con vapor de agua y biomasa supone un campo de análisis interesante. A este respecto, algunos autores ya se han centrado en analizar el efecto del agua sobre la cocombustión de carbón y biomasa. Gil et al. [67] y Yi et al. [100] estudiaron los efectos del H_2O en la oxicomcombustión del carbón y biomasa mediante análisis termogravimétrico. Gil et al. [67] obtuvieron que la adición de biomasa al carbón provocó una disminución en las temperaturas de combustión y de oxicomcombustión, y que el reemplazo del 10 y 20 %vol. de CO_2 por vapor en la atmósfera de oxicomcombustión resultó en un aumento en la velocidad de pérdida de masa y una disminución en el tiempo de combustión. Yi et al. [100] concluyeron que, con el aumento de la concentración de H_2O (hasta el 40 %vol.), la temperatura de ignición aumenta, la temperatura de quemado disminuye y la reactividad mejora. Lei et al. [101], estudiaron experimentalmente las características de combustión de partículas individuales de un carbón bituminoso y serrín de pino en atmósferas O_2/N_2 , O_2/CO_2 y $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ en diferentes fracciones molares de O_2 (hasta el 79 %vol. de H_2O) Los procesos de combustión de partículas individuales se registraron con una cámara de alta velocidad y las temperaturas de combustión se midieron mediante pirometría de dos colores. Descubrieron que, bajo las mismas condiciones, las temperaturas de combustión para la biomasa eran menores que para el carbón bituminoso. Lei et al. [106] prepararon partículas de combustible con mezclas de lodos de depuradora/serrín de pino y lodos de depuradora/carbón bituminoso, y los experimentos de combustión de partículas aisladas se realizaron en atmósferas O_2/N_2 , O_2/CO_2 y $\text{O}_2/\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$. Obtuvieron que, la presencia de vapor (hasta 30 %vol.) aumentó la temperatura de combustión y, en consecuencia, disminuyó el tiempo de quemado de las mezclas. Kops et al. [111] investigó el efecto del vapor (hasta 10 %vol.) en la ignición de partículas individuales de acacia negra en un horno de tubo descendente en condiciones de aire y oxicomcombustión. Descubrieron que las partículas de acacia negra tendían a experimentar la ignición en la superficie de la partícula, y que, bajo condiciones de oxicomcombustión, el vapor tenía un efecto reductor importante en los tiempos de retraso de la ignición. Rabaçal et al. [237] investigaron la fragmentación de partículas aisladas de acacia negra en las primeras etapas de combustión en condiciones convencionales y de oxicomcombustión secas y húmedas (hasta 10 %vol.). Obtuvieron que, a medida que aumentaba la concentración de vapor en las mezclas de oxígeno y aire, también aumentaba la probabilidad de fragmentación. Por último, Zhou et al. [183] investigaron las características de ignición y combustión de partículas individuales de tallo de maíz en un reactor vertical en $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ (hasta 79 %vol. de H_2O) . Los procesos de ignición y combustión se registraron utilizando una cámara CCD, y se utilizó la pirometría de dos colores para estimar la temperatura de la llama volátil y la temperatura de combustión del carbón. La presencia de H_2O aumentó la velocidad de combustión de la biomasa analizada, debido a la alta reactividad y difusividad del H_2O . El tiempo de retraso de la ignición, el tiempo de quemado de los volátiles y el tiempo de quemado del char se acortaron cuando el N_2 fue reemplazado por H_2O para una cierta concentración de oxígeno.

Aunque, como se ha expuesto, ya son varios los análisis acerca de la influencia del agua en la ignición y conversión de la cocombustión con biomasa, estos análisis se han centrado principalmente en el análisis de partículas aisladas. Así pues, no existen hasta la fecha estudios sobre cocombustión con biomasa en atmósferas con altos porcentajes de agua en reactores que permitan analizar el comportamiento de corrientes de partículas, posibilitando así una mayor aproximación a las condiciones de estudio que existen en instalaciones reales.

1.2 Emisiones de NO_x

Además de la necesidad de reducción de emisiones de efecto invernadero, otro de los desafíos más importantes que enfrentan las centrales de generación de energía mediante combustión de carbón, son las emisiones de NO_x. Las regulaciones que limitan estas emisiones se han ido endureciendo cada vez más con el paso de los años. En este sentido, la cocombustión se presenta como una buena alternativa para contribuir al cumplimiento de estas limitaciones.

El contenido de nitrógeno en la biomasa suele ser mucho menor que el del carbón. Por ello, los combustibles de biomasa dan lugar a menores emisiones de NO_x debido a sus composiciones químicas [268], [285], [298]. Por otro lado, existen otros factores que conducen a unas menores emisiones de NO_x al quemar biomasa [299]: una mayor cantidad de materia volátil, que resulta en un agotamiento local del oxígeno, reduciendo la velocidad de reacción del oxígeno con el nitrógeno del combustible; así mismo, el mayor contenido en volátiles puede evitar la oxidación completa del C en algunos reactores experimentales, lo que resulta en mayores emisiones de CO, que durante la cocombustión contribuyen a la disminución de la emisión de NO_x (reacción R.13 presentada en el capítulo 4); la liberación del nitrógeno de la biomasa en forma de NH₃ (frente a la mayor liberación del nitrógeno en forma de HCN más propia de los carbones [112], [240], [300]), que reduce el NO_x a nitrógeno molecular. Por otra parte, otros autores defendieron que, en los combustibles con mayor contenido de cenizas, estas podían presentar un efecto catalítico sobre la reducción de NO, pudiendo contribuir a una menor emisión de NO durante la etapa de combustión del char [301]. Por tanto, las biomásas con bajos contenidos de nitrógeno y altos contenidos de volátiles y cenizas son combustibles ideales para reducir las emisiones de NO en cocombustión. Distintos autores en bibliografía han apoyado que, el aumento de la proporción de biomasa en las mezclas de cocombustión da lugar a una reducción en las emisiones de NO_x [285], [292], [302]–[304]. No obstante se detectó también que, el efecto de la cocombustión de biomasa sobre las emisiones de NO_x dependía de otros factores como el tamaño de partícula [304] o la temperatura de combustión del carbón o biomasa, de manera que, una combustión a temperatura más baja puede reducir la formación de NO [302].

De la misma manera que ocurre con el carbón, durante la combustión de biomasa, el N contenido en la partícula se divide entre N-char y N-volátiles. En consecuencia, los mecanismos de emisión de NO_x tienen lugar mediante reacciones homogéneas y heterogéneas. La presencia de vapor de agua aumenta las concentraciones de radicales libres: H, OH, H₂, O y CO en la atmósfera de combustión. La reducción de NO en los gases de combustión puede mejorar a través de las reacciones en las que participan estos radicales, y que ya han sido presentadas en el capítulo 4 de esta tesis (R.18-R.33).

Hasta la fecha, son muy pocos los estudios acerca del efecto que ejerce la adición de vapor de agua sobre las emisiones de NO, en las atmósferas de oxicomcombustión con biomasa. Tanto Zhou et al. [298] como Li et al. [268] estudiaron el efecto del vapor de agua sobre las emisiones de NO, mediante reactores para el análisis de partículas aisladas. Zhou et al. [298] analizó las emisiones de NO y N₂O durante la desvolatilización y la hidroxicomcombustión (21/79 %vol. O₂/H₂O) del char de una sola partícula de diferentes biomásas a diferentes temperaturas (700-900 °C). Descubrieron que, en las atmósferas de O₂/H₂O, tanto el NO como el N₂O se formaron principalmente durante la etapa de combustión del char. Li et al. [268] analizaron el comportamiento de las emisiones de NO durante la cocombustión

de carbón y biomasa en atmósferas de hidroxicomcombustión (21/79 %vol. O₂/H₂O) mediante un sistema termogravimétrico. Concluyeron que mezclar carbón con biomasa reducía las emisiones de NO. Por otro lado, algunos estudios se han desarrollado también en reactores destinados al estudio de la combustión de carbón pulverizado [112], [305], [306]. Moron et al. [112] investigaron las emisiones de NO_x para diferentes atmósferas (aire, oxicomcombustión con recirculación seca y oxicomcombustión con recirculación húmeda del 10 %vol., con un coeficiente de exceso de aire entre 1 y 2) y diferentes carbones, biomásas y mezclas de los anteriores en un reactor de flujo arrastrado. Indicaron que, el H₂O daba lugar a una mayor inhibición de las emisiones de NO que el CO₂ durante la oxicomcombustión, debido a que la alta concentración de especies intermedias de nitrógeno en presencia de vapor favorecía la reducción de NO en la oxicomcombustión. Lu et al. [306] investigaron los efectos de cuatro biomásas y el vapor de agua (0-15 %vol.) sobre la reducción de NO en un reactor de flujo arrastrado. Obtuvieron que, la reducción de NO puede mejorar con la presencia de vapor de agua. El vapor de agua dio como resultado una disminución de la eficiencia de la reacción de oxidación de los radicales de nitrógeno a NO. Jurado et al. [305] presentaron los resultados experimentales de cocomcombustión de distintas proporciones de mezcla en una instalación para combustible pulverizado a escala piloto de 100 kWh_t. El objetivo fue estudiar los efectos de la adición de biomasa, el modo de combustión (aire/oxicomcombustión) y el tipo de reciclo (húmedo/seco). Obtuvieron que, modificar el tipo de reciclo de húmedo (20-25 %vol.) a seco, dio lugar a incrementos en las concentraciones alcanzadas para todas las especies excepto para el vapor, y se encontró que las especies de NO_x y SO₂ eran especialmente sensibles a este cambio.

Como se ha expuesto, ya hay algunos trabajos sobre el estudio de los efectos del agua en las emisiones de NO desarrollados en reactores que simulan condiciones más próximas a las reales [112], [305], [306] no obstante, estos estudios presentan análisis con bajas contenidos de vapor, de hasta el 25 %vol.

1.3 Objetivo

A pesar de que, como se acaba de exponer, existen algunos ejemplos en bibliografía que han analizado los efectos de la adición de vapor de agua en atmósferas de oxicomcombustión de biomasa y carbón, no existen estudios de cocomcombustión que analicen el efecto del vapor de agua para concentraciones por encima del 25 %vol. y que, a su vez, presenten algunas condiciones próximas a las reales de una central de carbón (elevadas temperaturas, relación entre combustible y oxidante próxima a la real y corrientes de partículas dispersas).

Por ello, en esta tesis se ha pretendido dar un paso más en esta dirección y analizar el efecto que tiene la sustitución del CO₂ por vapor de agua en la atmósfera de oxicomcombustión con cocomcombustión para corrientes de partículas (con excesos de O₂ y temperaturas similares a los de una planta real) y concentraciones de vapor de agua de hasta el 40 %vol.

En este capítulo, se exponen los resultados obtenidos de los experimentos desarrollados en el reactor de flujo arrastrado con los que se busca caracterizar la eficiencia de la combustión y las emisiones de NO de dos mezclas de un carbón bituminoso con dos biomásas residuales al sustituir parte del CO₂ de la atmósfera de oxicomcombustión por H₂O.

2. METODOLOGÍA DE LAS PRUEBAS EXPERIMENTALES

Para el desarrollo de los experimentos de cocombustión con vapor de agua se mantuvo la misma metodología presentada en los apartados 2.3, 2.4 y 3.2 del capítulo 4 de esta tesis para los experimentos con carbón. Así mismo, los parámetros de reproducibilidad de los resultados de conversión del combustible y de formación de NO en las pruebas (desviación estándar e intervalo de confianza) se han expuesto previamente en el apartado 4.1 del capítulo 4. Al tratarse de intervalos de confianza muy pequeños, se puede afirmar que no afectan a la posterior discusión de resultados.

Sin embargo, se debieron de tener en cuenta ciertas modificaciones asociadas a la alimentación del combustible. En los siguientes apartados se describen los combustibles seleccionados para estas pruebas, así como el tamaño de partícula utilizado y las rectas de calibración resultantes para el tornillo de alimentación.

2.1 Combustibles y mezclas seleccionadas

Con la intención de evaluar el efecto de la adición de agua en las atmósferas de cocombustión, se seleccionaron dos biomásas distintas: pélets de pino (P) y residuo de poda de vid (V). Los análisis inmediato y elemental de las biomásas seleccionadas se han presentado en el apartado 5.2 del capítulo 1 de esta tesis. Por un lado, la biomasa P, de origen forestal es una biomasa de gran calidad, con bajo contenido en nitrógeno (0.2 % d.b.) y casi sin contenido de cenizas (0.1 % d.a.f.). Por otro lado, V es una biomasa agrícola leñosa, de baja calidad, con más contenido de nitrógeno que la anterior (0.9 % d.a.f.) y con mucho más contenido en cenizas (17.7 % d.b.), comparable incluso a la de los carbones. Esta selección de biomásas con características tan extremas tiene por objetivo diferenciar los resultados en cuanto a los efectos del combustible y las condiciones de operación. Asimismo, se seleccionó el carbón bituminoso SA para la preparación de las mezclas de combustible, por ser un carbón de rasgos intermedios entre los carbones analizados en la tesis (ver también apartado 5.2 del capítulo 1) pero, además, por ser uno de los carbones más importantes actualmente en el mercado internacional.

Como se ha mencionado en la introducción, la cocombustión plantea el reto de encontrar un compromiso entre la reducción de emisiones por un lado y la reducción de la eficiencia y el incremento de los costes debidos a las modificaciones acometidas, por el otro. Según un estudio desarrollado por Cuellar et al. [287], a partir del 15 % de sustitución de carbón por biomasa (en base de poder calorífico) es preciso llevar a cabo modificaciones en la caldera, y se prevé que la eficiencia en la central se vea reducida en más de un 1 %. Sin embargo, la reducción en las emisiones alcanza valores significativos, por encima del 11.5 % (en base de poder calorífico). Según Li et al. [307] la biomasa debe de encontrarse en una proporción en la mezcla de combustible de entre el 10 y el 30 % (en base de masa) para obtener unas reducciones óptimas en las emisiones contaminantes. En esta tesis, se ha seleccionado un valor intermedio de sustitución de carbón por biomasa del 20 % en base de masa, que equivale (dependiendo de la biomasa) a una sustitución de entre el 13 y el 14 % en base de poder calorífico. Los análisis inmediato y elemental del carbón y las mezclas de combustible utilizados en este capítulo se presentan a continuación en la Tabla 42.

Se puede observar cómo, el contenido en carbono fijo, nitrógeno y azufre del carbón es superior al de las dos mezclas y, por el contrario, ambas mezclas superan al carbón en contenido de volátiles, de oxígeno e hidrógeno, siendo la mezcla de pino (SA + P) la que tiene un valor mayor de volátiles y oxígeno. Por otro lado, el valor del poder calorífico se reduce al mezclar el carbón con cualquiera de las biomásas, resultando ser, el poder calorífico de la mezcla SA + V el menor de ellos.

Tabla 42. Análisis inmediato y elemental de las mezclas seleccionadas en los experimentos desarrollados en el EFR.

	SA	80 % SA + 20 % P	80% SA + 20% V
Análisis inmediato			
Humedad (% a.r.)	3.6	4.4	4.6
Cenizas (% d.b.)	13.6	10.9	14.4
Volátiles (% d.b.)	26.8	38.0	35.5
Carbono fijo (% d.b.)	59.6	51.1	50.1
Análisis elemental			
Carbono (% d.a.f.)	82.2	75.6	78
Hidrógeno (% d.a.f.)	4.2	4.7	4.9
Nitrógeno (% d.a.f.)	2.0	1.6	1.8
Azufre (% d.a.f.)	0.5	0.4	0.4
Oxígeno (% d.a.f.)	11.0	17.6	15.0
PCI (MJ/kg, % a.r.)	25.9	24.2	23.7

2.2 Tamaño de partícula de la biomasa

Por lo general, las biomásas tienen valores de densidad real significativamente menores a los carbones. De manera que, en el caso de trabajar con el mismo rango de diámetros de partícula que en el caso del carbón, se daría un incremento de los tiempos de residencia de las partículas en el reactor. Con el objetivo de mantener el tiempo de residencia, se decidió optar por adaptar el tamaño de la partícula y mantener la longitud de la zona de reacción. De acuerdo a las correlaciones indicadas en el apartado 3.1 del capítulo 3, se estimó un rango de tamaño de partícula para el que la velocidad terminal de las partículas de biomasa coincidía con la velocidad terminal de las partículas de carbón. La condición es la siguiente:

$$Re_p < 0.5 \quad \frac{d_{p,b}}{d_p} = \left(\frac{\rho_s - \rho_g}{\rho_{s,b} - \rho_g} \right)^{1/2} = \sqrt{\frac{(1300 - 0.28)}{(575 - 0.28)}} = 1.50 \quad \text{ec.1}$$

Dónde d_p es el diámetro de la partícula de carbón, $d_{p,b}$ es el diámetro de partícula de biomasa, ρ_g es la densidad de los gases de combustión y, ρ_s y $\rho_{s,b}$ son las densidades del carbón y la biomasa respectivamente.

CAPÍTULO 5

Las biomásas de origen leñoso, como las que son objeto de este análisis, por lo general cuentan con densidades reales que se encuentran entre los 500 y 650 kg/m³ [308], [309]. Por ello, se tomó como aproximación para estos cálculos una densidad intermedia de 575 kg/m³. Así, el rango de tamaño de partícula de las biomásas necesario para conservar la misma velocidad terminal, se corresponde con 113 – 226 μm. Adaptando este rango al tamaño de partícula que se puede obtener en los tamices, se seleccionó un rango de 100 – 200 μm.

En las siguientes tablas, se presentan los resultados con los valores extremos del análisis efectuado para los pélets de pino (Tabla 43) y el residuo de viñedo (Tabla 44), entre los que se incluye el tiempo de residencia, para los tamaños de partícula analizados (100 y 200 μm) con un valor de densidad promedio de 575 kg/m³ y una altura de la zona de reacción de 1.5 m.

Para efectuar estos cálculos, se decidió mantener el régimen de funcionamiento de $Re_p < 0.5$ seleccionado ya para los cálculos previos con los carbones. Si bien es cierto que para el tamaño de partículas con diámetro más grande (200 μm) el valor de Re_p es más próximo a la condición límite, solamente se sobrepasa ligeramente el valor para una de las ocho atmósferas analizadas con este diámetro de partícula (21/79 % O₂/CO₂).

Tabla 43. Resultados mínimos y máximos del análisis de tamaño de partícula con P.

Atmósfera (% vol.)	Re_p	v_t (m/s)	v_g (m/s)	v_s (m/s)	t (s)
100 μm					
21/79 O ₂ /CO ₂	0.2578	0.03186	0.3307	0.3625	4.126
35/25/40 O ₂ /CO ₂ /H ₂ O	0.1895	0.03193	0.3307	0.3626	4.136
200 μm					
21/79 O ₂ /CO ₂	0.5155	0.1274	0.3307	0.4581	3.241
35/25/40 O ₂ /CO ₂ /H ₂ O	0.3791	0.1277	0.3307	0.4584	3.272

Tabla 44. Resultados mínimos y máximos del análisis de tamaño de partícula con V.

Atmósfera (% vol.)	Re_p	v_t (m/s)	v_g (m/s)	v_s (m/s)	t (s)
100 μm					
21/79 O ₂ /CO ₂	0.2596	0.03697	0.3307	0.3676	4.067
35/25/40 O ₂ /CO ₂ /H ₂ O	0.1885	0.03708	0.3307	0.3677	4.078
200 μm					
21/79 O ₂ /CO ₂	0.5192	0.1479	0.3307	0.4785	3.097
35/25/40 O ₂ /CO ₂ /H ₂ O	0.377	0.1483	0.3307	0.479	3.131

De acuerdo con estos resultados, se puede comprobar que los valores del tiempo de residencia se encuentran conforme a los valores habituales para instalaciones de carbón pulverizado, de entre 2-5 s. Además, estos tiempos son próximos a los valores obtenidos para la estimación con las partículas de carbón (75 – 150 μm), presentada en el apartado 3.1 del capítulo 3 de la tesis.

2.3 Rectas de calibración para alimentación

Como se expuso en el apartado 3.2 del capítulo 3 de la tesis, la alimentación del caudal de combustible durante las pruebas se regula controlando la frecuencia del variador de giro del motor al que se acopla el tornillo de la tolva. Con el fin de obtener unas rectas de calibración que relacionen la frecuencia con el caudal de alimentación de ambas mezclas de combustible, se llevaron a cabo pruebas de descarga con el tornillo para distintas velocidades de giro. Las rectas de calibración obtenidas se muestran a continuación en la Figura 71.

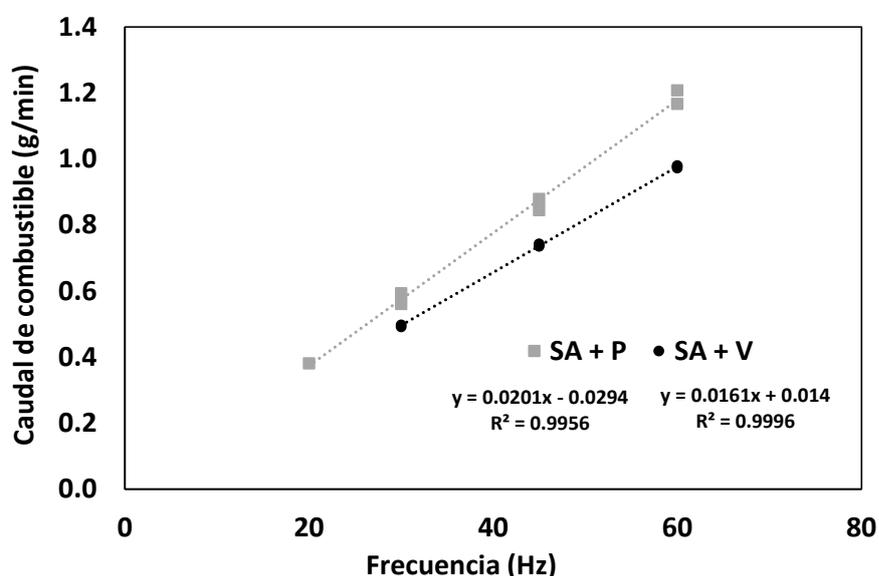


Figura 91. Líneas de calibración del caudal de alimentación para las dos mezclas de combustible.

Se puede comprobar que los coeficientes de correlación de función lineal para los puntos obtenidos experimentalmente, son bastante elevados (de casi la unidad). Por otra parte, el sistema de alimentación es capaz de proporcionar caudales de alimentación para la mezcla con biomasa forestal SA + P de hasta aproximadamente 1.2 g/min y de 1 g/min para la mezcla con residuo agrícola SA + V. La diferencia en el caudal aportado en función de la frecuencia para cada combustible viene dada por la diferencia en la densidad de las biomásas utilizadas, siendo la de la del residuo agrícola menor que la del forestal.

Cabe destacar que, para llevar a cabo la alimentación se dieron algunas dificultades iniciales, relacionadas con la diferencia de densidad de las partículas de los combustibles que constituían las mezclas. Estas diferencias de densidad dieron lugar a estratificaciones en la tolva y en consecuencia a modificaciones indeseadas en el caudal de alimentación del tornillo. Es por ello que, previamente a cada prueba se hizo uso de una mezcladora eléctrica para asegurar la

homogenización de los combustibles durante los experimentos, y así, garantizar que la correlación entre la frecuencia del tornillo y el caudal presentada se correspondía con la experimental.

2.4 Pruebas de combustión

Se desarrollaron experimentos de combustión que se realizaron bajo diferentes atmósferas: 21/79 % O₂/N₂, 21/79 % O₂/CO₂ y 35/65 % O₂/CO₂. Para evaluar el efecto de la adición de vapor, se agregó H₂O (reemplazando el CO₂) en los siguientes porcentajes: 10 %, 25 % y 40 % para un valor fijo de exceso de oxígeno ($\lambda = 1.25$). En total se efectuaron 13 pruebas para cada uno de los combustibles. Las condiciones de trabajo que definen la matriz de pruebas efectuadas son las que se presentan en la Tabla 27. En las Tabla 46 y Tabla 47 se presentan los caudales máxicos empleados en las pruebas con exceso de O₂ de 1.25.

Tabla 45. Matriz de experimentos de cocombustión en el reactor de flujo arrastrado.

Temperatura en el reactor (°C)	1000
Rampa de calentamiento (°C/min)	20
Atmósferas	
O ₂ (%)	21, 35
H ₂ O (%)	0, 10, 25, 40
CO ₂ y N ₂ (%)	balance
Exceso de O ₂ (λ)	1.25

Tabla 46. Caudales máxicos durante las pruebas con exceso de aire de 1.25 para la mezcla SA+P.

	Prueba #	Atmósfera	Combustible (g/min)	O ₂ (g/min)	CO ₂ (g/min)	H ₂ O (g/min)
SA + P	1	21/79 O ₂ /N ₂	0.59	1.38	4.54 (N ₂)	0.00
	2	21/79 O ₂ /CO ₂	0.59	1.38	7.13	0.00
	3	21/69/10 O ₂ /CO ₂ H ₂ O	0.59	1.38	6.23	0.37
	4	21/54/25 O ₂ /CO ₂ H ₂ O	0.59	1.38	4.88	0.92
	5	21/39/40 O ₂ /CO ₂ /H ₂ O	0.59	1.38	3.52	1.48
	10	35/65 O ₂ /CO ₂	0.95	2.27	5.69	0.00
	11	35/55/10 O ₂ /CO ₂ /H ₂ O	0.95	2.27	4.81	0.36
	12	35/40/25 O ₂ /CO ₂ /H ₂ O	0.95	2.27	3.50	0.90
	13	35/25/40 O ₂ /CO ₂ /H ₂ O	0.95	2.27	2.19	1.43

Tabla 47. Caudales máxicos durante las pruebas con exceso de aire de 1.25 para la mezcla SA+V.

	Prueba #	Atmósfera	Combustible (g/min)	O ₂ (g/min)	CO ₂ (g/min)	H ₂ O (g/min)
	SA + V	1	21/79 O ₂ /N ₂	0.59	1.38	4.55 (N ₂)
2		21/79 O ₂ /CO ₂	0.59	1.38	7.15	0.00
3		21/69/10 O ₂ /CO ₂ H ₂ O	0.59	1.38	6.25	0.37
4		21/54/25 O ₂ /CO ₂ H ₂ O	0.59	1.38	4.90	0.93
5		21/39/40 O ₂ /CO ₂ /H ₂ O	0.59	1.38	3.52	1.48
10		35/65 O ₂ /CO ₂	0.96	2.24	5.71	0.00
11		35/55/10 O ₂ /CO ₂ /H ₂ O	0.96	2.24	4.84	0.36
12		35/40/25 O ₂ /CO ₂ /H ₂ O	0.96	2.24	3.52	0.90
13		35/25/40 O ₂ /CO ₂ /H ₂ O	0.96	2.24	2.20	1.44

3. ANÁLISIS DE RESULTADOS

3.1 Conversión del combustible

3.1.1 Conversión media de sólido a gas. Burnout

En este apartado se presentan los resultados de conversión del combustible obtenidos de los experimentos de cocombustión. En la Figura 92 se pueden comparar los grados de conversión de las pruebas efectuadas con el carbón SA y los correspondientes a las pruebas realizadas con las dos mezclas para las atmósferas del 21 y el 35 % de oxígeno respectivamente.

Se puede comprobar que, en ambas gráficas, el combustible que experimenta las menores conversiones, independientemente del contenido de agua en la atmósfera, es el carbón SA, mientras que la mezcla con la biomasa forestal (P) es el combustible que alcanza mayores grados de conversión. Esto puede estar relacionado con distintas causas: (1) por una parte, la biomasa tiene un mayor contenido en volátiles, que experimentan una combustión más rápida que el char; (2) por otra parte, las mezclas cuentan con contenidos de H y O mayores, por lo que son más reactivas; (3) la porosidad de los chares de la biomasa es mayor en comparación con la del carbón; (4) y, finalmente, algunos autores atribuyen esto también a la presencia de metales alcalinos y alcalinotérreos dispersos en la materia mineral de la biomasa que inducen actividad catalítica [193], [294].

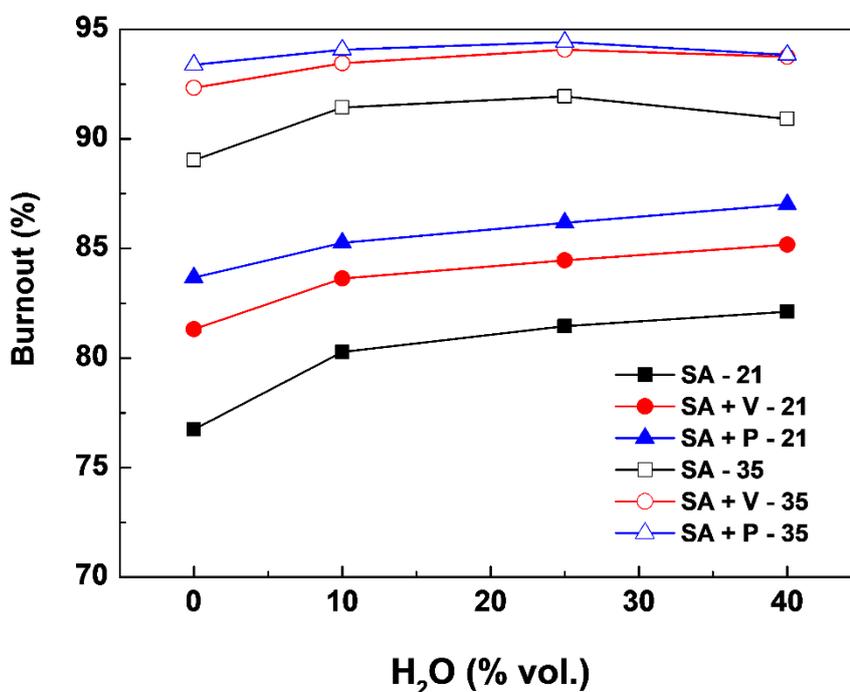


Figura 92. Comparación del grado de conversión del carbón SA y de las mezclas con P y V para atmósferas con distintos % de H₂O y 21 % y 35 % de O₂.

La diferencia en el grado de conversión entre el carbón SA y la mezcla SA + P ronda hasta los 7 puntos porcentuales de diferencia para la atmósfera del 21 % O₂ seca, mientras que las menores diferencias se encuentran para cualquiera de las atmósferas del 35 % con vapor de agua (entre 2 y 4 puntos porcentuales). Por su parte, al sustituir parte del carbón SA por la mezcla SA + V se obtienen, como ya se ha indicado, mejoras en la conversión menos significativas. En este caso, igual que en el de la mezcla anterior, el mayor incremento se obtiene para la atmósfera del 21 % de O₂ seca (4.6 puntos porcentuales), mientras que las menores diferencias en la conversión se dan para las atmósferas del 35 % de O₂ con vapor de agua (entre 2 y 3 puntos porcentuales).

En la Figura 93 se muestra el efecto que tiene la sustitución de N₂ por CO₂, así como la sustitución de H₂O por CO₂, sobre la conversión de las mezclas de combustible en las atmósferas del 21 y 35 % de O₂. La sustitución de N₂ por CO₂ para cualquiera de los dos contenidos de O₂ y cualquiera de las dos mezclas, resulta en una disminución del rendimiento de conversión, causado por el mayor calor específico del CO₂ y una menor difusión del O₂ en CO₂ que en N₂. Esta disminución del grado de conversión del combustible es de 1.02 y 1.81 puntos porcentuales para SA + P y SA + V, respectivamente. Estos valores son un poco inferiores al hallado para la misma situación en el caso del carbón SA (3.97). La biomasa cuenta con una mayor cantidad de materia volátil, lo que hace que el efecto del mayor calor específico de los gases y la difusión del O₂ puedan quedar, en parte, compensados por la mayor reactividad de los volátiles.

Por su parte, el efecto de la adición de agua en la atmósfera tiene una tendencia muy similar sobre las dos mezclas. En el caso de la atmósfera de oxidación del 21 % de O₂, tiene un efecto positivo sobre el burnout de ambas mezclas, lo que coincide con lo observado por otros autores en bibliografía [106], [183]. El calor específico del vapor de agua es menor que el del CO₂, y la difusión del O₂ en H₂O es mayor que en CO₂. Este aumento en el burnout se incrementa al aumentar el contenido de vapor de agua en la atmósfera (aunque no de una manera proporcional) hasta alcanzar los mayores incrementos con las atmósferas del 40 % de H₂O: 3.34 y 3.86 puntos porcentuales para la mezcla SA + P y SA + V respectivamente. Al aumentar el contenido de O₂ al 35 %, el efecto de la adición del vapor de agua es muy pequeño en el caso de ambas mezclas de combustible: 1.04 puntos porcentuales en el caso de SA + P y 1.74 puntos porcentuales en el caso de SA + V. El hecho de que, para las atmósferas del 35 % de O₂ el aumento del contenido de vapor de agua apenas tenga efecto, se debe a la mayor difusión del O₂ en H₂O que en CO₂.

Así pues, la sustitución de CO₂ por H₂O en la atmósfera de oxidación tiene un efecto positivo en la conversión del combustible, que es más significativo en las atmósferas con menos contenido de O₂ y un poco menos relevante en el caso de las mezclas de carbón con biomasa (entre 3 – 4 puntos porcentuales) que en el caso del carbón (que mejora en 5.37 puntos porcentuales). Para las atmósferas con un 21 % de O₂ se alcanza la mayor conversión del combustible en las atmósferas del 40 % de H₂O, mientras que en el caso del 35 % de O₂ se obtiene un máximo en la sustitución del 25 % de H₂O. En el caso de las atmósferas con el 21 % de O₂ no se detecta dicho máximo, aunque parece intuirse dado el aplanamiento en el crecimiento de la curva de conversión, que podría existir también un valor máximo de crecimiento (por encima del 40 % H₂O).

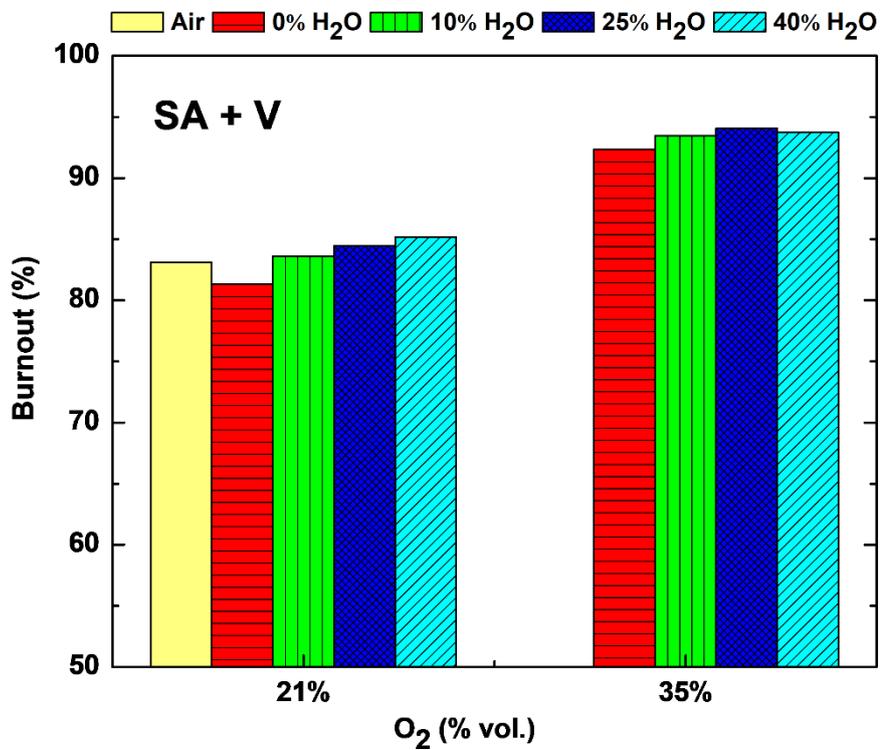
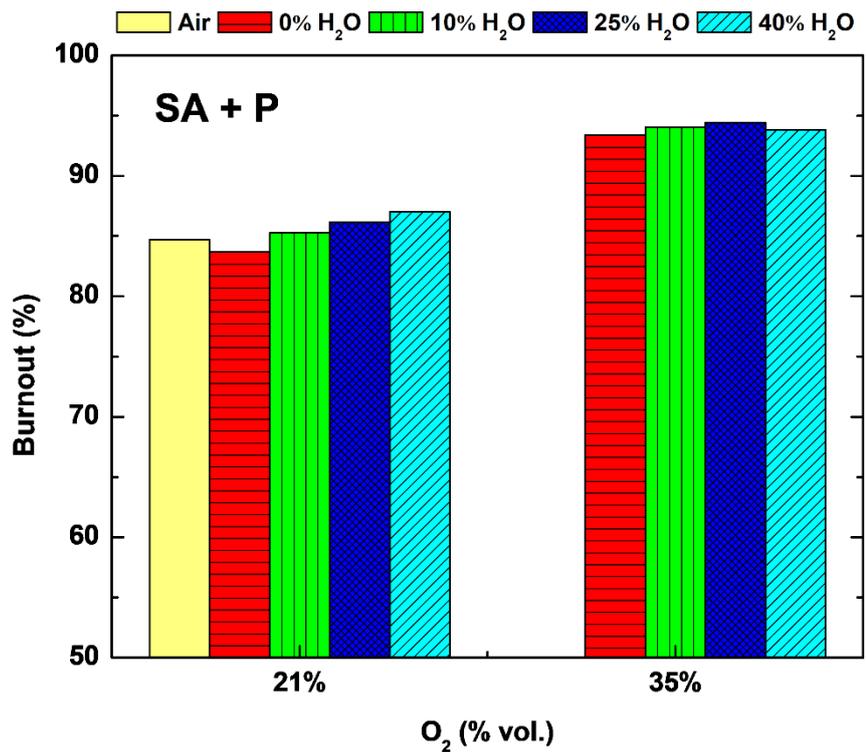


Figura 93. Grado de conversión de SA + P y SA + V para atmósferas con distintos % de H₂O.

3.1.2 Emisiones de CO y CO₂

El análisis anterior basado en el burnout supone un indicador de la conversión del combustible sólido a gas. Sin embargo, no aporta una información completa sobre la eficiencia de la combustión. Para conocer más detalles sobre esta, es interesante conocer la evolución completa del C a los productos finales. Las concentraciones específicas de CO en los gases de combustión para el carbón SA y las mezclas SA + P y SA + V se incluyen en la Tabla 48. Así mismo, en la gráfica de la Figura 94 se presenta la evolución del índice de conversión del C del combustible a C en las emisiones de CO₂, para las pruebas de oxicomustión con ambas mezclas. Para simplificar el análisis se han omitido en la tabla los resultados correspondientes al 10% de contenido de vapor, que son muy similares a los valores de las atmósferas secas.

Tabla 48. Emisiones específicas de CO (mg/g carbón) de SA, SA + P y SA + V para atmósferas con distinto % de H₂O.

Combustible	H ₂ O	21 % O ₂	35 % O ₂
SA	0 %	7.1	2.3
	25 %	6.6	1.2
	40 %	16	2.1
SA + P	0 %	5.2	0.9
	25 %	2.0	0.6
	40 %	2.9	0.7
SA + V	0 %	4.9	1.7
	25 %	3.4	1.6
	40 %	3.9	1.6

Se puede comprobar que, al comparar los resultados obtenidos para las mezclas con los presentados para el carbón SA, añadir biomasa en las pruebas de combustión y oxicomustión, da lugar a una disminución de las emisiones de CO, lo que sumado al incremento del burnout es indicativo de una mejora del rendimiento de combustión. Así mismo, se comprueba cómo, al aumentar el contenido de O₂ en la atmósfera, el CO disminuye claramente.

Al añadir el 25 % de contenido de vapor de agua en las atmósferas de oxicomustión secas con el 21 % de O₂ se observa como disminuye el contenido de CO, mientras que aumenta cuando el contenido de vapor de agua alcanza el 40 % aunque, en cualquier caso, las emisiones de CO siguen siendo inferiores a las producidas con las atmósferas secas en el caso de ambas mezclas. El aumento del contenido en H₂O mejora la difusión del O₂ hacia la partícula de carbón, lo que puede ser la causa de la disminución del contenido de CO en la atmósfera de combustión favoreciendo la transformación del C en CO₂, como también se comprueba en la Figura 94. No obstante, al seguir aumentando el contenido de agua en la atmósfera hasta el 40 % se observa una atenuación de la tendencia previamente descrita, aumentando en este caso ligeramente las emisiones de CO, lo que puede deberse al aumento de la gasificación de agua y mientras, a su vez, continúa aumentando la conversión de C a CO₂, lo que concuerda con la tendencia ascendente del burnout observado en las Figura 93.

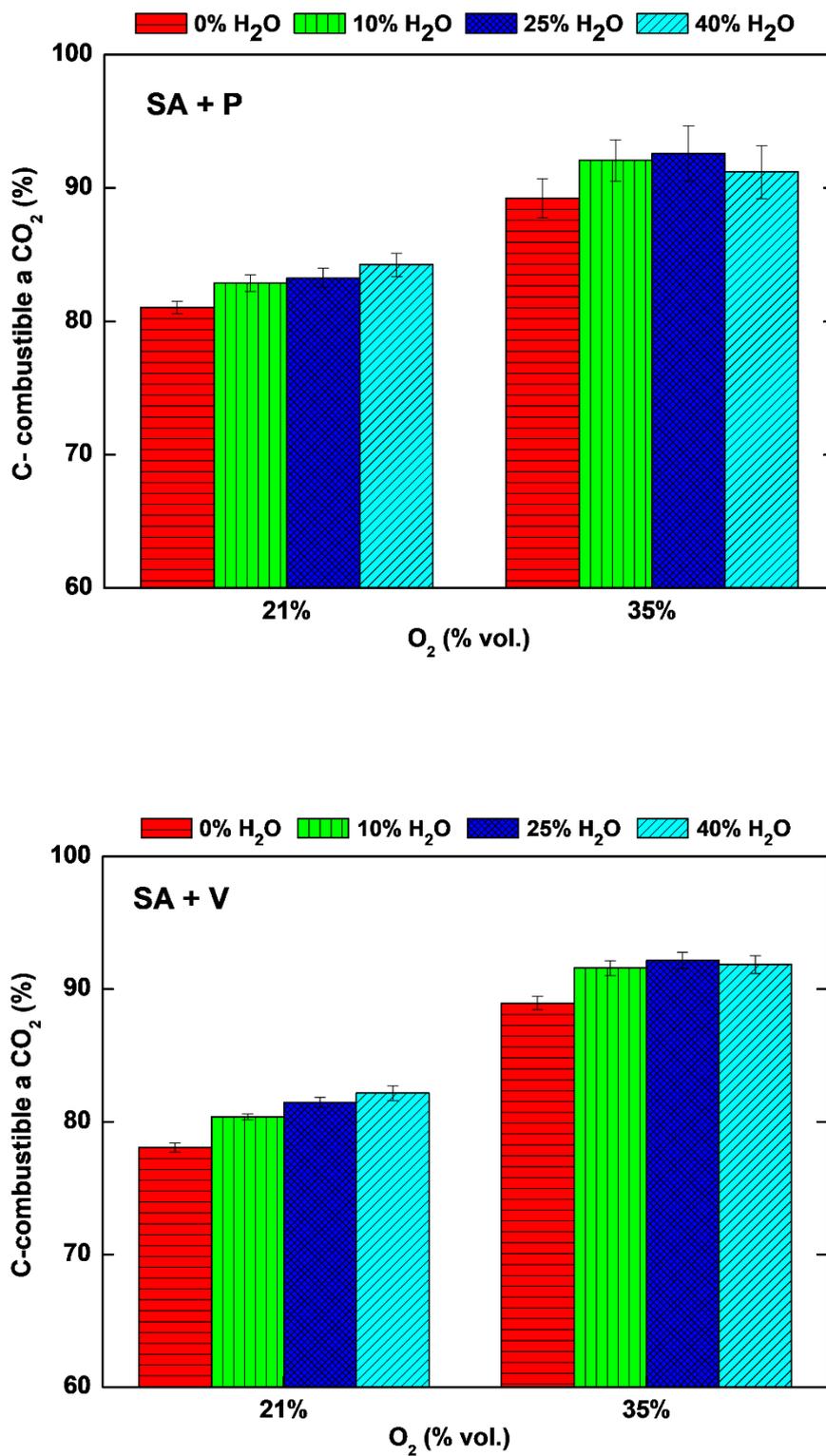


Figura 94. Grado de conversión del C elemental a CO₂ de SA + P y SA + V para atmósferas con distintos % de H₂O.

En el caso de la atmósfera del 35% de O₂, se aprecia que los índices de conversión de C a CO₂ aumentan al añadir el 10% de vapor de agua. En lo que se refiere a emisiones de CO, resulta más difícil determinar una tendencia para contenidos superiores de H₂O, ya que los valores de las medidas son muy bajos y los intervalos de las desviaciones estándar en la Figura 94 coinciden en varias ocasiones. No obstante, se podría afirmar que se mantiene el índice más o menos constante para valores superiores de vapor de agua.

Con el objetivo de relacionar las condiciones experimentales con la conversión del carbono, se calculó el índice $I_{C/\beta}$ como una comparación de la conversión de carbono elemental con la conversión promedio de combustible (ec.15 del capítulo 4). Los resultados calculados quedan comprendidos en los siguientes rangos que se recogen en la Tabla 49. Sin embargo, al tratarse de diferencias muy pequeñas, no pueden relacionarse con las características específicas de cada prueba.

Tabla 49. Rango del índice $I_{C/\beta}$ para las pruebas realizadas de aire, O₂/CO₂ y O₂/CO₂/H₂O.

SA	0.95 – 0.98
SA + P	0.95 – 1.00
SA + V	0.96 – 1.00

3.1.3 Conversión de los elementos

Por otra parte, se realizó un análisis elemental de los residuos de dos de las pruebas con conversiones más bajas desarrolladas en el reactor (21/79 % O₂/CO₂ SA + P y SA + V), con el objetivo de conocer la conversión de los distintos elementos del combustible. El análisis elemental de los residuos se muestra en la Tabla 50.

Tabla 50. Análisis elemental de residuos de pruebas de 21/79 % O₂/CO₂ para SA + P y SA + V.

% d.b.	SA + P (21/79 O₂/CO₂)	SA + V (21/79 O₂/CO₂)
Carbono	53.8	50.2
Hidrógeno	0.7	0.6
Nitrógeno	1.0	0.9
Azufre	0.2	0.2
Oxígeno	1.2	0.78

A partir del análisis elemental se calculó el rendimiento de conversión de los distintos elementos, atendiendo a la expresión presentada previamente en la ec. 9 del capítulo 4. El porcentaje de conversión de los elementos para las dos pruebas seleccionadas, así como el cociente que relaciona la conversión de los elementos con la conversión media del combustible o burnout (C/B), se recogen en la Tabla 51. Se puede ver que, para ambas mezclas, la mayor conversión es la de H y O, mientras que la del S y N es similar a la conversión media del combustible, y la del C ligeramente inferior

CAPÍTULO 5

a la media. Los resultados de C/B obtenidos a partir de los análisis elementales para el carbono son coherentes con los índices $I_{C/B}$ presentados en la Tabla 49.

Tabla 51. Conversión de los elementos en pruebas de 21/79 O₂/CO₂ SA + P y SA + V.

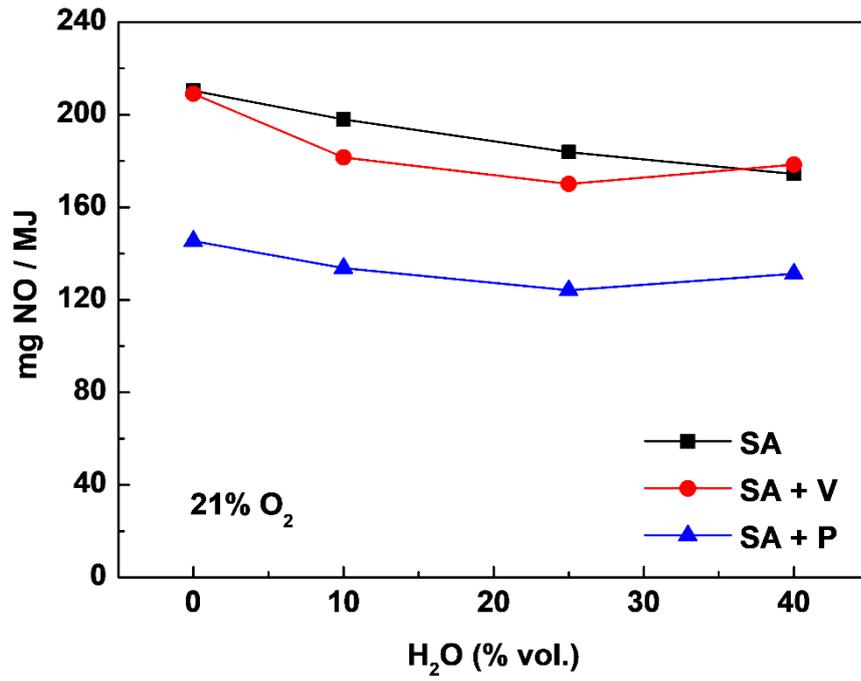
	SA + P (21/79 O ₂ /CO ₂)		SA + V (21/79 O ₂ /CO ₂)	
	Conversión %	C/B	Conversión %	C/B
Combustible (burnout)	83.67		81.31	
Carbono	79.52	0.95	77.15	0.95
Hidrógeno	95.58	1.14	95.27	1.17
Nitrógeno	82.21	0.98	82.52	1.01
Azufre	84.89	1.01	81.89	1.00
Oxígeno	98.17	1.17	98.20	1.21

3.2 Emisiones de NO

A continuación, se presentan los resultados relativos a las emisiones de NO obtenidos de los experimentos de oxicomustión en atmósfera seca y con contenido de vapor de agua, desarrollados en el reactor de flujo arrastrado para las mezclas seleccionadas.

Debido a la diferencia en la densidad energética de la biomasa y el carbón (véase el PCI en la Tabla 42), resulta interesante representar las emisiones sobre una base energética para su comparación entre los distintos combustibles. Por ello, en primer lugar, se muestra una comparación entre los índices energéticos de emisiones de NO obtenidos de los experimentos desarrollados con las mezclas y el carbón bituminoso SA en la Figura 95.

En la Figura 95 se puede comprobar que, las emisiones de NO por MJ de energía producidas en la oxicomustión del carbón SA son mayores que en las mezclas. Esto, está relacionado, por una parte, con el mayor contenido de N en el carbón (1.8 % d.b., ver también el análisis elemental que se muestra en la Tabla 42) seguido por el de la mezcla de carbón bituminoso con poda de viñedo (1.56 % d.b.) y finalmente por el de la mezcla de carbón bituminoso con pino (1.44 % d.b.). Además, no se debe perder de vista que, para los tres combustibles, la conversión de N es similar a la conversión media del combustible (ver Tabla 51). En el caso de ambas mezclas, los valores de burnout son bastante próximos, pero estos son algo superiores al del carbón. Por ello, a igualdad de burnout, cabría esperar que la conversión de N a NO del carbón SA fuera, todavía, algo superior a los valores indicados en la gráfica.



v

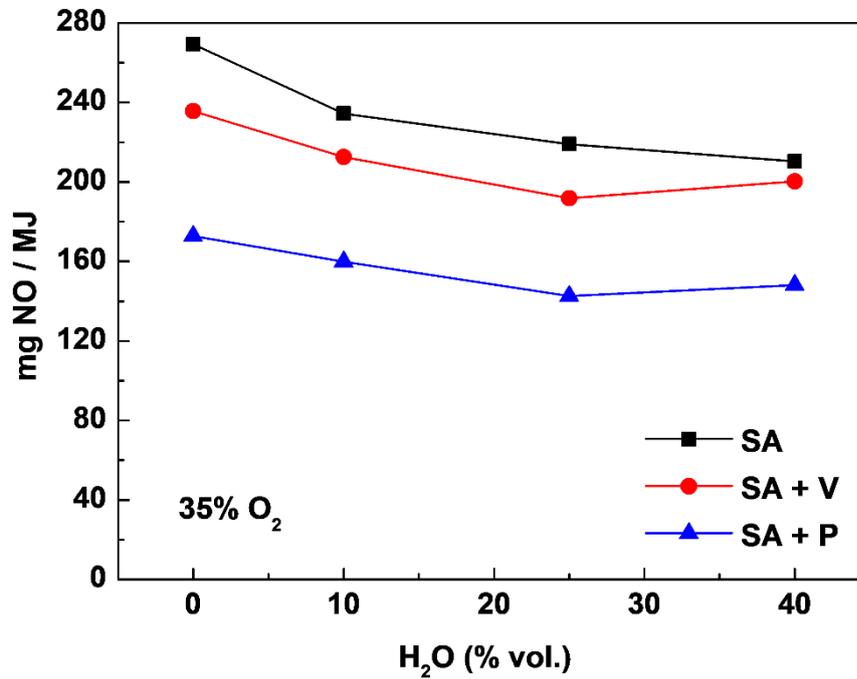


Figura 95. Comparación del índice energético de emisión de NO del carbón SA y de SA + P y SA + V para atmósferas con distintos % de H₂O y 21 y 35 % de O₂.

CAPÍTULO 5

No obstante, al representar el índice de N en las emisiones de NO por N del combustible, se puede observar que también hay una diferencia clara en las emisiones que no está asociada al contenido de N del combustible (ver Figura 96). Otros factores, además de la disminución del N elemental del combustible, podrían estar actuando en la reducción de las emisiones de NO al sustituir el carbón por biomasa, como, por ejemplo, la relación volátiles/carbón fijo. La materia volátil podría estar participando en la reducción de la velocidad de la reacción del oxígeno con el nitrógeno del combustible. Esta relación es mayor en la mezcla SA + P (0.75), seguida por la de la mezcla SA + V (0.71) y de lejos por la del carbón (0.46). Además de esto, otras posibilidades son, la mayor liberación del N en forma de NH_3 o que las mayores cantidades de radicales CO, estén favoreciendo la reducción del NO (ver apartado 1.2).

Por otra parte, la tendencia del índice de conversión para las atmósferas de oxidación a las que se les añade mayores contenidos de vapor de agua es ligeramente distinta para el carbón que para las mezclas. Mientras que el índice de conversión disminuye incluso para altos porcentajes de vapor de agua como el 40 % en el caso del carbón, la tendencia se revierte en los experimentos llevados a cabo con los combustibles de mezcla, de manera que las emisiones de NO son ligeramente superiores que las correspondientes a atmósferas del 25 % de H_2O . Además, se puede comprobar como el efecto de incrementar la presencia de vapor de agua en la atmósfera de oxidación tiende a anular la reducción de NO observada para la mezcla SA + V.

En la Figura 97 se presentan los índices de conversión de N a NO por N elemental contenido en el combustible, para las pruebas efectuadas con ambas mezclas. Los resultados muestran que, la evolución de los índices de emisión de NO para ambas mezclas es muy similar entre sí y sigue la misma tendencia también para ambos contenidos de O_2 . Al añadir tanto el 10 como el 25 % de H_2O en las atmósferas de oxidación, la conversión final a NO disminuye. Esta disminución alcanza un 14.7 y 17.5 % para el 21 y el 35 % de O_2 , respectivamente, en las pruebas efectuadas con la mezcla SA + P y un 18.6 % para el 21 y el 35 % de O_2 en las pruebas llevadas a cabo para la mezcla SA + V. Al tratarse ambas mezclas de combustibles con contenidos más elevados en volátiles que el carbón, los mecanismos homogéneos de formación y reducción de NO cobran más importancia. De manera que, las elevadas cantidades de radicales H, OH, H_2 , así como la formación de NH_3 , están evitando la formación de NO y/o favoreciendo su reducción (ver reacciones RR. 18 – 31 del capítulo 4).

No obstante, como se ha mencionado previamente, al añadir los porcentajes de agua más elevados (40 %) a la atmósfera de oxidación, se puede comprobar como la tendencia se invierte ligeramente, aumentando la conversión a NO. Esto supone aumentos de un 5.8 y un 3.9 % para el 21 y el 35 % de O_2 , respectivamente, en las pruebas con la mezcla SA + P y en un 4.8 % y 4.4 % para el 21 y el 35 % de O_2 , respectivamente, en las pruebas llevadas a cabo para la mezcla SA + V. Este cambio en la tendencia del índice de NO está asociado a la confrontación de mecanismos opuestos. A elevadas concentraciones de H_2O , el aumento de la temperatura de llama y la mejora de la difusión del O_2 hacia la superficie de la partícula se superponen al efecto del vapor sobre la reducción de NO en la fase gaseosa, que es más limitado. Esta tendencia en forma de “U” del índice de NO al añadir contenido de vapor a la atmósfera de agua en las pruebas con las mezclas de biomasa, coincide con los resultados observados en el capítulo 4 para el carbón con mayor contenido de volátiles (CB).

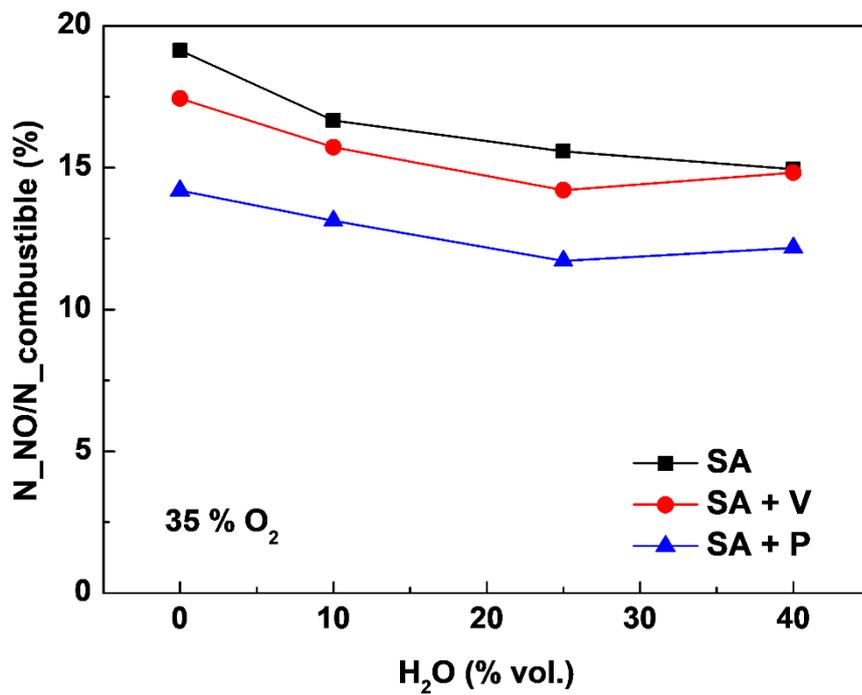
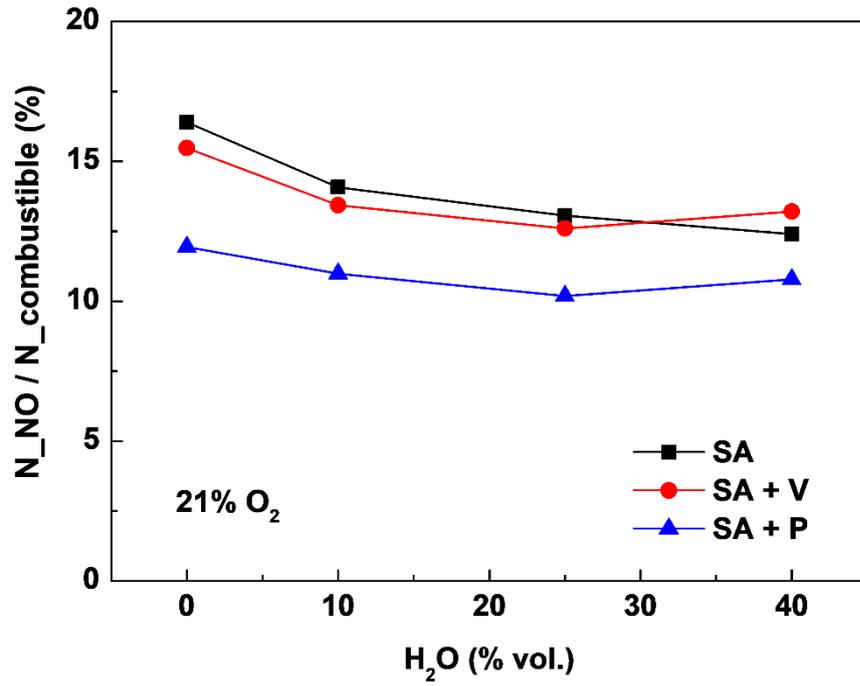


Figura 96. Comparación del índice de conversión de N del combustible a N en NO del carbón SA y de SA + P y SA + V para atmósferas con distintos % de H₂O y 21 y 35 % de O₂.

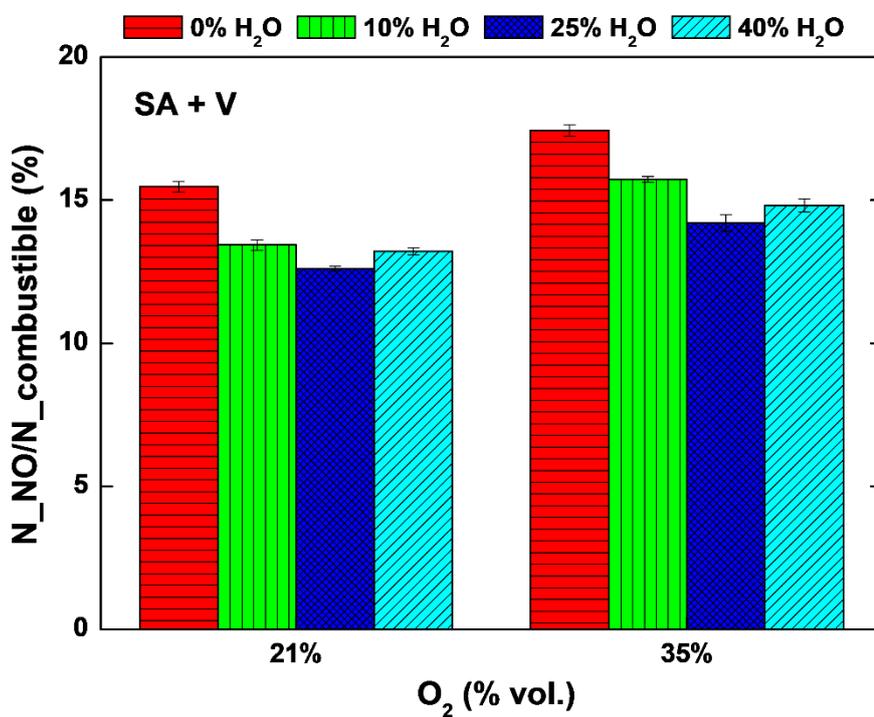
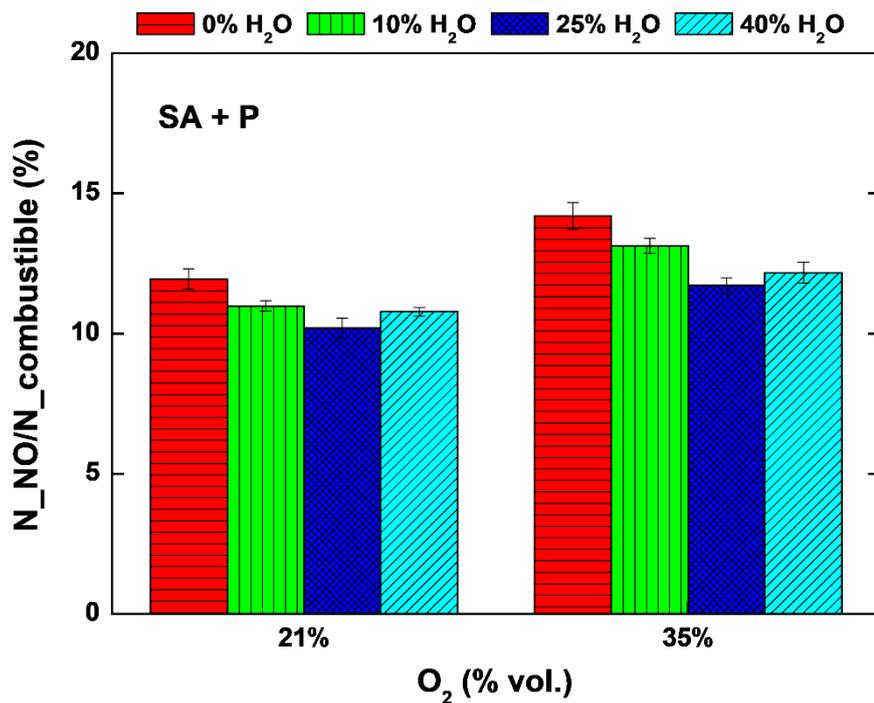


Figura 97. Grado de conversión del N a NO por N de SA + P y SA + V para atmósferas con distintos % de H₂O.

Por último, se comprueba cómo, al aumentar la concentración de O_2 en las atmósferas de oxidación con el mismo porcentaje de H_2O , el índice de conversión se ve incrementado en todos los casos. Una mayor concentración de oxígeno da como resultado una mayor velocidad de combustión y más radicales libres, que conducen a la formación de NO [268].

Para apreciar mejor los diferentes efectos observados entre las mezclas analizadas, la Figura 98 compara la variación acumulativa (%) de las tasas de conversión de masa del N del combustible a NO cuando el H_2O reemplaza al CO_2 en la atmósfera. Se puede apreciar que la reducción de las tasas de formación de NO son mayores para el carbón, con variaciones máximas de en torno al 25 %. Mientras que las reducciones máximas de las mezclas son más bien similares (17.5 y 18.6 %). Así mismo, se aprecia claramente en la gráfica la tendencia para las mezclas en forma de "U", propia, según los resultados obtenidos, de los combustibles con más contenido en volátiles.

Cabe destacar a su vez que, las reducciones de las emisiones obtenidas en las mezclas para las atmósferas del 35 % de O_2 alcanzan valores mayores que las reducciones en las atmósferas del 21 % de O_2 , como ocurría para el carbón con más contenido en volátiles (CB) en el capítulo 4, y de manera opuesta a lo que ocurre para el carbón SA y el carbón A (ver también capítulo 4).

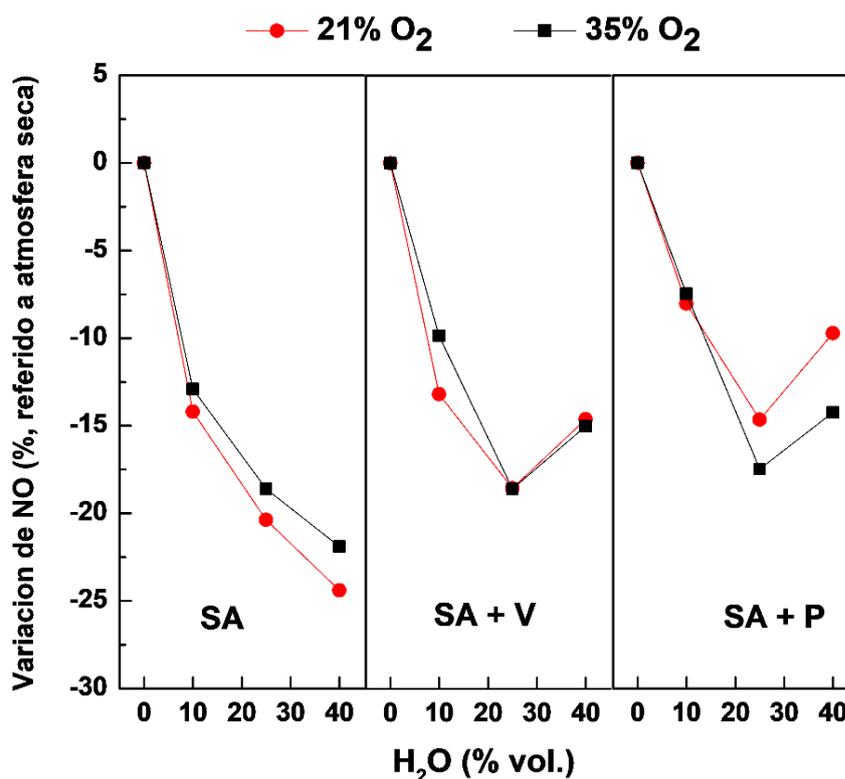


Figura 98. Comparación de la variación acumulativa (%) en la conversión de masa de combustible N a NO de SA, SA + P y SA + V para diferentes porcentajes de H_2O .

Con el objetivo de obtener una perspectiva conjunta de los resultados expuestos en este capítulo, en la Figura 99 se enfrentan los resultados presentados en la Figura 93 con los que se recogen en la Figura 97. En esta figura se pone de

CAPÍTULO 5

manifiesto que, de la misma forma que ocurría con el carbón SA (ver apartado 4.4 del capítulo 4), el reemplazar el CO₂ por H₂O cuando se trabaja con los mismos tiempos de residencia, da lugar a un doble beneficio para las mezclas, en comparación con las situaciones secas: un aumento de los grados de burnout (relevante especialmente en las atmósferas del 21 % de O₂) junto con una disminución de las tasas de conversión de masa de combustible-N a NO.

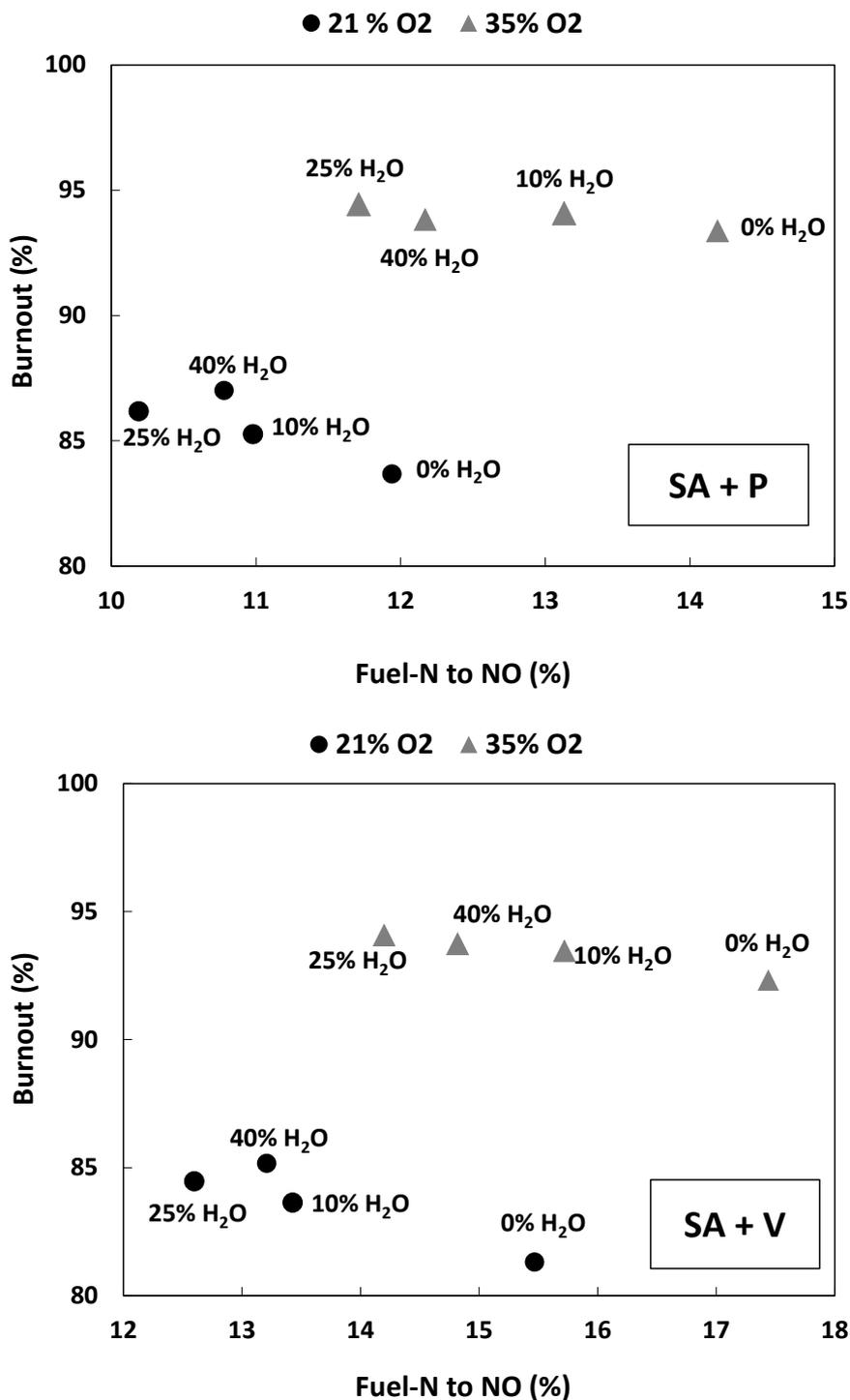


Figura 99. Conversión de N del combustible a NO vs. grados de burnout, para SA + P y SA + V.

Se puede concluir que, sustituir un 40 % de CO₂ por vapor de agua en las atmósferas de oxicomustión resulta beneficioso para la reducción de las emisiones de NO de los tres combustibles analizados en este capítulo. No obstante, en el caso de las mezclas, las emisiones obtenidas para este porcentaje de sustitución, no se corresponden con las mínimas (óptimas), sino que se encuentran para la atmósfera en la que se sustituye el 25 % de CO₂ por vapor de agua.

4. CONCLUSIONES

En este capítulo de la tesis, se ha realizado un análisis sobre la implicación de la adición de elevados contenidos de agua (por encima del 25 %vol.) sobre atmósferas de oxicomcombustión de dos mezclas de 80 % de carbón (SA) y un 20 % de biomasa (forestal, P; y residuo de viñedo, V), en condiciones similares a las de una combustión en una instalación real de combustible pulverizado: elevadas temperaturas (por encima de 1000 °C), corrientes de partículas dispersas y un coeficiente de exceso de aire (λ) de 1.25. A continuación, se exponen las principales conclusiones obtenidas:

- La adición de diferentes contenidos de vapor de agua a las atmósferas de oxicomcombustión de corrientes de partículas de carbón y biomasa dan lugar a tendencias, sobre las variables analizadas en este capítulo (burnout y emisiones de NO), que pueden resultar, en ocasiones, opuestas.
- El carbón bituminoso experimenta menores grados de conversión del combustible con valores que se encuentran entre el 76 – 82 %, mientras que la mezcla con la biomasa forestal es el combustible que alcanza mayores grados de conversión con valores entre el 83 – 87 %.
- La adición de H₂O en el caso de la atmósfera de oxicomcombustión del 21 % de O₂, tiene un efecto positivo sobre el grado de conversión de ambas mezclas. Este aumento en el grado de conversión se incrementa al aumentar el vapor de agua en la atmósfera (aunque no de una manera proporcional) hasta alcanzar los mayores incrementos con las atmósferas del 40 % de H₂O: 3.34 y 3.86 puntos porcentuales de incremento para la mezcla de carbón bituminoso con pino y la mezcla de carbón bituminoso con residuo de viñedo respectivamente.
- El aumento de la presencia de O₂ al 35 % atenúa el efecto de la adición de H₂O en la atmósfera. Con un 35 % de O₂ se alcanza la mayor conversión del combustible en las atmósferas del 25 % de H₂O.
- Existe un máximo de conversión asociado a un determinado porcentaje de vapor de agua en las atmósferas con ambos contenidos de oxígeno. Si bien para el 21 % de O₂, parece que este porcentaje de H₂O puede que sea algo superior al máximo analizado en esta tesis (40 % vol.)
- Añadir biomasa en las pruebas de combustión y oxicomcombustión, da lugar a una disminución de las emisiones de CO, lo que sumado al incremento del burnout es indicativo de una mejora del rendimiento de combustión.
- Al añadir vapor de agua a la atmósfera de oxicomcombustión, las emisiones de CO son inferiores a las producidas con las atmósferas secas y la conversión a CO₂ aumentan en el caso de ambas mezclas. Esto, asociado con el aumento de la conversión en las atmósferas del 21 % de O₂, es un indicativo de una posible mejora del rendimiento de la combustión.
- Las emisiones de NO generadas en la oxicomcombustión del carbón son mayores que las generadas en la oxicomcombustión de las mezclas.

- El índice de conversión de NO disminuye incluso para altos porcentajes de vapor de agua en el caso del carbón. Sin embargo, la tendencia se revierte en los experimentos llevados a cabo con las mezclas en las atmósferas del 40 % de vapor de agua.
- Los resultados muestran que, la evolución de los índices de emisión de NO para ambas mezclas es muy similar entre sí y sigue la misma tendencia también para ambos contenidos de O₂.
- Al añadir tanto el 10 como el 25 % de H₂O en las atmósferas de oxidación, la conversión final a NO disminuye. Esta disminución alcanza un 14.7 y 17.5 % para el 21 y el 35 % de O₂, respectivamente, en las pruebas efectuadas con la mezcla de carbón bituminoso y pino, y en un 18.6 % para el 21 y el 35 % de O₂ en las pruebas llevadas a cabo para la mezcla de carbón bituminoso y residuo de viñedo.
- A medida que aumenta el contenido de vapor de agua en la atmósfera de oxidación, los combustibles con mayor contenido en volátiles presentan la misma tendencia en forma de “U” para el índice de conversión de NO.
- Reemplazar el CO₂ por H₂O cuando se trabaja con los mismos tiempos de residencia, da lugar a un doble beneficio para las mezclas, en comparación con las situaciones secas: un aumento de los grados de burnout (relevante especialmente en las atmósferas del 21 % de O₂) y una disminución de las tasas de conversión de masa de combustible-N a NO.



CAPÍTULO 6

SÍNTESIS, APORTACIONES Y PERSPECTIVAS



1. SÍNTESIS

Nos enfrentamos, como sociedad, a un gran reto. Un reto relacionado con el modelo energético actual, que ha estado basado, durante muchos años, en los combustibles fósiles. El cambio climático, asociado entre otras a las emisiones de CO₂ antropogénico originadas por estos combustibles, está cada vez más presente. Y por ello, urge una transición hacia tecnologías energéticas más limpias, que impliquen menos emisiones. Pese a que ya hay países que han tomado conciencia de la situación, estableciendo medidas para la reducción de emisiones de CO₂, como el aumento de uso de energías renovables y el cierre de plantas de potencia de carbón, no se puede obviar que hay muchos otros que todavía dependen del carbón como su fuente de energía principal. El carbón, es uno de los combustibles fósiles más contaminantes, pero también ofrece la posibilidad de obtener energía a bajo coste y de fácil acceso. Esta coyuntura es la que confiere tanto interés a la captura de CO₂, que se presenta como una alternativa para obtener una energía limpia a partir de un combustible que se encuentra disponible en la mayor parte del mundo.

Una de las tecnologías de captura de CO₂ que parecen más prometedoras y con mayor margen de optimización es la oxicomustión. Sin embargo, es una tecnología que todavía no se ha aplicado a nivel industrial ni comercial (TRL – 8 o 9) debido al elevado consumo energético que supone, especialmente, la obtención del O₂ y que trae como consecuencia la reducción de la eficiencia en las plantas de potencia. Algunas de las medidas analizadas para mejorar la eficiencia de la oxicomustión están relacionadas con la reducción de la recirculación de los gases de escape. Esta rama de investigación, supone el origen de la hidroxicomustión, que plantea la sustitución de la corriente de gases escape utilizados como diluyentes en la caldera (mayoritariamente CO₂), por parte del agua, que ha sido condensada y posteriormente reevaporada, procedente también de la corriente de gases de escape. Esta propuesta abre importantes interrogantes en muchos aspectos. No obstante, se presenta a su vez como una alternativa interesante, ya que se le atribuyen algunas importantes ventajas como: un esquema de la planta más simplificado, la reducción del caudal volumétrico a través de la caldera y de los equipos auxiliares, las mejores transferencias de calor radiativas y convectivas y la eliminación de los gases no condensables en el agua reciclada.

Entre los interrogantes mencionados, se encuentran los relativos a los efectos que conlleva esta sustitución del CO₂ por vapor de agua en la combustión. En este sentido, con esta tesis, se han tratado de aportar datos que faciliten la comprensión y predicción del comportamiento de la oxicomustión en atmósferas con contenidos de agua superiores a los típicos de recirculación húmeda (por encima del 20 % de H₂O). Para ello, se llevaron a cabo pruebas mediante dos sistemas experimentales distintos: una termobalanza y un reactor de flujo arrastrado (EFR).

Los experimentos en la termobalanza resultaron especialmente interesantes debido a la posibilidad que ofrecen de analizar porcentajes de vapor de agua muy elevados, de hasta el 70 % vol. y definir así, una primera aproximación de algunos de los efectos que supone su adición en las atmósferas de oxicomustión. Con los análisis termogravimétricos se obtuvo una caracterización del comportamiento de las partículas de tres carbones de distintos rangos (una antracita, una mezcla de carbones subbituminosa y un carbón importado subbituminoso) en pruebas de desvolatilización y pruebas de oxidación directa (18 pruebas en total con cada carbón). Las pruebas de desvolatilización (N₂/H₂O o CO₂/H₂O)

CAPÍTULO 6

se llevaron a cabo con contenidos de vapor de agua de entre 0-70 %vol., mientras que las pruebas de oxidación directa se desarrollaron para atmósferas de oxidación (20/80 y 30/70 %vol. O_2/CO_2) en las que se sustituyó CO_2 por fracciones del 0, 20, 40 y 70 %vol. de vapor de agua. Mediante estos análisis, se obtuvieron parámetros como la temperatura de onset o de ignición, la temperatura final de reacción, las temperaturas pico, velocidades de reacción y los parámetros cinéticos, estos últimos, con la intención de servir de base para el desarrollo futuro de un modelo cinético. En esta primera parte de la tesis ya se perciben las tendencias opuestas que generan distintas propiedades del vapor de agua, dando lugar a cambios en la evolución de los parámetros conforme aumentan los porcentajes de sustitución de CO_2 por vapor.

Con la intención de llevar a cabo experimentos en condiciones algo más próximas a las de las calderas de combustible pulverizado (altas velocidades de calentamiento y altas temperaturas de operación), se diseñó y puso en marcha un reactor de flujo arrastrado. La instalación, consiste en un reactor de kanthal APM de 38 mm de diámetro y una altura de 2000 mm; un sistema para la alimentación del combustible constituido por una tolva y un tornillo sin fin; un sistema de alimentación y mezcla de gases y evaporación de agua; y en un sistema de extracción de los gases de combustión y recolección de sólidos. Para la puesta en marcha de la instalación se determinó la altura de la zona de reacción para un tiempo de residencia de las partículas determinado, se calibró el sistema de alimentación para cada uno de los combustibles utilizados, se seleccionó el caudal de quench apropiado para llevar a cabo las pruebas y se caracterizó el perfil de temperatura en el interior del reactor.

En el reactor de flujo arrastrado se caracterizaron corrientes de partículas de tres carbones distintos. Dos de los carbones fueron la antracita nacional y la mezcla subbituminosa ya utilizadas en los análisis termo-gravimétricos. Sin embargo, se sustituyó el carbón subbituminoso importado por un carbón bituminoso también importado. Esta sustitución vino motivada por la intención de analizar un carbón de rango intermedio y menos reactivo que el anterior. El contenido de agua en la atmósfera quedó limitado a una fracción máxima del 40 %vol. debido a motivos técnicos relacionados especialmente con la aparición de condensaciones en zonas críticas que ocasionaban bloqueos del combustible. En este reactor, se llevaron a cabo dos tipos de pruebas, pruebas de ignición y pruebas de combustión. Las pruebas de ignición para cada carbón (9 pruebas) se efectuaron bajo: atmósferas de oxidación (O_2/CO_2), con un exceso de oxígeno de 1.25, contenidos en O_2 del 21 y 35 %vol., y contenidos del 0, 10, 25 y 40 %vol. de H_2O , así como; una atmósfera de aire (21/79 %vol. de O_2/N_2). Mientras que, las pruebas de combustión (13 para cada carbón) se llevaron a cabo con atmósferas de oxidación (O_2/CO_2) con un exceso de oxígeno de 1.25, tres porcentajes de O_2 distintos (21, 30 y 35 %vol.) y fracciones de sustitución del CO_2 por H_2O de 0, 10, 25 y 40 %vol. También se analizó el efecto independiente del exceso de oxígeno, para excesos de 1.35 y 1.45 mediante algunos ensayos adicionales para las atmósferas secas (6 pruebas con cada carbón). Para la definición de las condiciones de la prueba y el cálculo posterior de los correspondientes índices se realizaron una serie de cálculos, que fueron desarrollados en el software Engineering Equation Solver (EES).

Finalmente, entre las opciones que se presentan para llevar a cabo la transición del uso del carbón hacia tecnologías más limpias, se encuentra la sustitución del carbón por biomasa en las centrales térmicas. Esta opción, resulta aún más cautivadora si se combina con tecnologías de captura de CO_2 ya que se pueden llegar a obtener

emisiones negativas. A medio camino entre el uso de carbón y su sustitución completa por biomasa, se encuentra la cocombustión de carbón y biomasa, que presenta menos dificultades a la hora de implementar el cambio de combustible en las centrales ya existentes. Para finalizar la tesis, en el último capítulo se analiza el efecto del vapor de agua, en concentraciones superiores a las típicas de recirculación húmeda de gases, en condiciones de cocombustión. Con este propósito, se llevaron a cabo pruebas de oxicomcombustión en el reactor de flujo arrastrado con dos mezclas de combustible: pélets de pino y residuo de poda de vid, mezclados con el carbón bituminoso. Estas pruebas se llevaron a cabo con un exceso de oxígeno de 1.25, para el 21 y 35 % de O_2 , y sustituyendo el CO_2 por contenidos de vapor de agua del 0, 10, 25 y 40 % vol. (13 pruebas para cada una de las mezclas de combustible).

Con este trabajo se ha completado la investigación experimental más exhaustiva realizada hasta la fecha, en relación con los trabajos disponibles en bibliografía, de la combustión de combustibles sólidos pulverizados en atmósferas de oxicomcombustión con altas concentraciones de vapor de agua. Los principales resultados y aportaciones se resumen en el siguiente apartado.

2. APORTACIONES

El desarrollo de esta tesis ha permitido obtener importantes resultados y conclusiones que contribuyen a incrementar el conocimiento de la conversión de combustibles sólidos bajo condiciones de hidroxicomcombustión. Ello ha sido posible gracias a la experimentación realizada en dos instalaciones diferentes: un horno termogravimétrico y un reactor de flujo arrastrado. El diseño y puesta en marcha de este último, ya supone por sí misma una de las aportaciones obtenidas en la tesis doctoral.

Los resultados alcanzados han mostrado que la adición de diferentes contenidos de vapor de agua a las atmósferas de oxicomcombustión da lugar, en ocasiones, a tendencias opuestas sobre los parámetros analizados. Estas tendencias son el fruto de la diferente relevancia que cobran las distintas propiedades del agua dependiendo de la cantidad de la misma, del contenido del O₂ en la atmósfera y del rango del combustible analizado. Esto apunta a la existencia de un nivel “óptimo” de concentración de vapor de agua como sustituto del dióxido de carbono, que da lugar a la mínima temperatura de ignición, a la máxima constante de velocidad de reacción de oxidación, a la máxima conversión del combustible o al mínimo índice de emisión. Si bien, este porcentaje óptimo de sustitución, no parece ser el mismo para todos los combustibles, ni para todos los parámetros analizados. Así mismo, se ha comprobado a lo largo de los análisis desarrollados que, el aumento en el contenido de oxígeno de la atmósfera, atenúa los efectos del vapor de agua sobre parámetros como la temperatura de ignición y la conversión del combustible.

Las principales aportaciones de esta tesis se obtienen de los análisis presentados en los capítulos, 2, 4 y 5. Estas se exponen, más detalladamente, a continuación.

CAPÍTULO 2. Caracterización termogravimétrica de la conversión de partículas de carbón en hidroxicomcombustión.

A partir de los análisis termogravimétricos, no isotermos, bajo atmósferas con altos contenidos de vapor de agua (hasta el 70 %vol.), se obtuvieron los resultados experimentales que se exponen y analizan en el capítulo 2. Para estos análisis se seleccionaron tres carbones representativos del espectro que se ha utilizado en las centrales térmicas españolas: una antracita, una mezcla subbituminosa y un carbón subbituminoso importado. Las temperaturas de trabajo seleccionadas en el tramo de los experimentos analizados, permitieron garantizar un régimen de control químico para el cálculo de los parámetros cinéticos. Los resultados expuestos en este capítulo, suponen una aportación relevante, marcada por el estudio de altos contenidos de agua analizados mediante pruebas de oxidación directa, que resultan más aproximadas a los procesos de combustión real y a su vez, menos abundantes en bibliografía que las desarrolladas en dos fases (desvolatilización y oxidación del char). Las principales conclusiones obtenidas de este capítulo se presentan a continuación:

Desvolatilización

- Al añadir H₂O a la atmósfera de CO₂, solamente se produce un aumento en la pérdida de masa de la desvolatilización para el carbón más reactivo (subbituminoso importado) y no se observan variaciones relevantes en la velocidad máxima de la desvolatilización ni para la atmósfera de N₂ ni para la de CO₂ al añadir vapor de agua (modificaciones inferiores a 10.4 %).
- La presencia del oxígeno acelera la reacción de desvolatilización haciendo que las velocidades del proceso alcancen valores de hasta más de cuatro veces su valor en atmósferas sin O₂.

Oxidación directa

- Al añadir agua hasta en un 20 % a la atmósfera de oxidación (O₂/CO₂) se produce, en general, un desplazamiento de la pérdida de peso en la muestra hacia temperaturas más bajas y las temperaturas características (de inicio, final de reacción y temperatura pico) disminuyen, lo que guarda relación con el menor calor específico a volumen constante del H₂O en comparación con el del CO₂.
- La adición de contenidos de vapor de agua por encima del 20 %, da lugar a una reversión o, al menos, a un aplanamiento, en la tendencia de las temperaturas características obtenidas para los carbones, a excepción de la temperatura final de la antracita que sigue disminuyendo. Este cambio de tendencia se atribuye a los efectos de la elevada difusividad y emisividad térmica del H₂O en comparación con las del CO₂, que compiten con el efecto que genera el calor específico. El resultado observado en la temperatura final de la antracita se asocia a la consecución de la reacción de gasificación, que se puede producir debido al elevado rango en el que se encuentra esta temperatura para dicho carbón (en torno a 700 °C).
- Al añadir vapor de agua a la atmósfera de oxidación del carbón subbituminoso importado, la combustión tiene lugar en periodos de tiempo más cortos y a velocidades más elevadas (hasta en un 44 % en la atmósfera del 20/70 % O₂/H₂O). Además, se observa un aumento del índice de combustibilidad (S) al aumentar el contenido de H₂O para las atmósferas con ambos porcentajes de O₂ de este carbón. Sin embargo, no se aprecia una variación significativa en la velocidad máxima de pérdida de peso o en el índice de combustibilidad de la antracita y de la mezcla subbituminosa.
- El efecto de la adición del agua a las atmósferas de oxidación se atenúa al aumentar el contenido de O₂.

Parámetros cinéticos

- En este trabajo no se aprecian diferencias significativas entre las energías de activación obtenidas cuando se comparan las atmósferas de O₂/N₂ y O₂/CO₂, con y sin vapor de agua, en las pruebas de oxidación directa.
- La presencia del vapor de agua aumenta la constante de velocidad de la reacción de oxidación en las atmósferas con un 20 % de O₂ para el carbón subbituminoso importado (menor rango), mientras que no se aprecian variaciones en la constante de los otros dos carbones para este contenido de oxígeno.

CAPÍTULO 6

- Los resultados de la constante de velocidad para la reacción de oxidación bajo cualquiera de las atmósferas con contenidos de agua, presentan valores bastante próximos o incluso superiores a aquellos de la oxicomcombustión seca con un 20 % de O₂.

Los resultados del capítulo 2 se han descrito y discutido en un artículo publicado en una revista internacional indexada, dentro del primer cuartil de su categoría JCR:

1. C. Dueso, M.C. Mayoral, J.M. Andrés, **A.I. Escudero**, L.I. Díez. Towards oxy-steam combustion: the effect of increasing the steam concentration on coal reactivity, Fuel 239 (2019) 534–546.

CAPÍTULO 4. Caracterización de la hidroxicomcombustión de carbón en un reactor de flujo arrastrado.

En este capítulo se han presentado resultados experimentales, la mayor parte de ellos completamente originales, de la conversión de carbón en atmósferas de oxicomcombustión con altos contenidos en vapor de agua como sustitución del dióxido de carbono (de hasta un 40%). Los experimentos se han llevado a cabo en un reactor de flujo arrastrado, para un conjunto de carbones que cubre un amplio rango: una antracita, un carbón bituminoso importado y una mezcla subbituminosa. Los parámetros analizados son: la temperatura de ignición, el grado de conversión y las emisiones de NO. Las conclusiones y aportaciones más relevantes obtenidas de estos análisis son las siguientes:

Ignición del combustible

- Se ha comprobado que el efecto del vapor de agua en la temperatura de ignición es muy similar para los tres carbones estudiados, no encontrándose diferencias significativas entre los mismos.
- La sustitución de CO₂ por H₂O en baja concentración (10 %) produce una disminución de la temperatura de ignición. La causa de esta disminución se atribuye al menor calor específico del vapor de agua en relación al dióxido de carbono, así como a la mayor difusividad másica del O₂ en la atmósfera.
- Sin embargo, la adición de vapor de agua en mayores cantidades (25% y 40%) revierte la tendencia de la temperatura de ignición observada para la concentración del 10 %. La mayor presencia de agua provoca una mayor cantidad de CO en las inmediaciones de la partícula, por efecto de la mayor gasificación del char, así como una mayor disipación del calor por efecto de las propiedades radiativas del H₂O.
- Como resultado de los dos puntos anteriores, para el conjunto de concentraciones de vapor de agua analizado (0-40 %) se obtiene una forma de “U” en la evolución de las temperaturas de ignición.
- En comparación con las atmósferas secas de O₂/CO₂, un 40 % de reemplazo de CO₂ por H₂O apenas afecta a la temperatura de ignición, con diferencias máximas de 6 °C. El efecto puede considerarse despreciable para la atmósfera más rica en oxígeno (35%).

Grado de conversión del combustible

- Se ha comprobado que el efecto del vapor de agua en el grado de conversión del combustible es significativamente diferente según el rango del carbón.
- Para el carbón de alto rango (antracita), la conversión del combustible disminuye al sustituir el CO_2 por H_2O . Debido a la muy pequeña cantidad de materia volátil en la antracita seleccionada, el proceso es dominado por la conversión heterogénea de la matriz sólida. El efecto del vapor de agua en la estructura interna de la partícula trae consigo una disminución de la superficie específica, en comparación con las atmósferas secas de O_2/CO_2 , lo que explica la reducción de la conversión.
- Al añadir hasta un 25 % de vapor en la corriente del oxidante de las pruebas de antracita, el grado de conversión disminuye 7 puntos porcentuales para la atmósfera que contiene el 21 % de O_2 , tomando como referencia el valor de la atmósfera seca. Mientras que se ve mucho menos afectado (0.6-1.6 puntos porcentuales) para las atmósferas que contienen el 30 % y 35 % de O_2 .
- El comportamiento de los carbones bituminoso y subbituminoso es diferente del anterior, aunque muy similar entre sí, mostrando un aumento de la conversión del combustible debido al menor calor específico del H_2O , así como por la mayor difusividad del oxígeno. A pesar de ello, la tendencia se revierte para los mayores contenidos de H_2O analizados, lo que se relaciona con la reducción de la superficie específica del carbón provocada por la atmósfera enriquecida en H_2O en comparación con el CO_2 .
- En el carbón bituminoso se observa un aumento del grado de conversión de hasta 6.8 puntos porcentuales para la atmósfera del 21/40 % $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$, mientras que el mayor aumento porcentual en las atmósferas del 30 % y 35 % de O_2 es de 4.3 y 2.9 puntos respectivamente y se corresponde con la atmósfera del 25 % de H_2O . Por otro lado, en el carbón subbituminoso los incrementos del burnout obtenidos son muy inferiores, ya que el efecto del reemplazo del CO_2 se ve parcialmente ocultado por las altas tasas de conversión logradas.
- De nuevo el efecto de sustitución del H_2O por CO_2 sobre la conversión del combustible queda atenuado por el enriquecimiento de O_2 en la atmósfera, lo que es coherente por la mayor disponibilidad de oxidante, así como por la mayor temperatura de llama bajo esas condiciones.

Formación de NO

- Las tendencias observadas relacionadas con la adición de agua en la conversión del N a NO, difieren entre los carbones de mayor rango (antracita y bituminoso) y el de menor rango (subbituminoso).
- Para el carbón subbituminoso, el efecto de reemplazar CO_2 por H_2O es pequeño si se compara con los otros dos carbones. En este carbón, el efecto que tienen los mecanismos de conversión del nitrógeno liberado en los volátiles cobra relevancia. La tendencia está marcada por la obtención de un valor óptimo de H_2O que conduce a una menor tasa de conversión del nitrógeno del combustible a NO.

CAPÍTULO 6

- Para bajas tasas de vapor (entre el 10 % y el 25 % dependiendo del contenido de O₂ en la atmósfera), las reducciones dadas por el conjunto de mecanismos homogéneos en fase gaseosa conducen a una disminución en las emisiones en comparación con los casos secos. Estos mecanismos homogéneos están relacionados con el incremento del pool de radicales H y OH, la mayor presencia de H₂ en la atmósfera y la mayor formación de NH₃ que de HCN.
- Sin embargo, para concentraciones de vapor más altas, con el carbón subbituminoso, prevalece el incremento de la tasa de oxidación que está asociado con una mejor difusión del O₂ hacia la superficie de la partícula.
- Cuando se agrega H₂O a las atmósferas de oxicomcombustión en el caso de la antracita y el carbón bituminoso se obtienen disminuciones en la tasa de conversión a NO para todos los contenidos de O₂. Si bien, estos no son proporcionales al aumento del porcentaje de vapor. Para estos dos carbones, y especialmente en el caso de la antracita, las reacciones involucradas con el char juegan un papel relevante en los resultados. Estas reacciones gobernantes son la reducción homogénea catalizada en la superficie del carbón, y la reducción heterogénea con carbono fijo.
- Cuanto mayor es el rango de carbón, mayor es la influencia del 40% del vapor en la reducción de las tasas de formación de NO, se observan: reducciones máximas del 42 % en el caso de la antracita, del 31 % en el caso del carbón bituminoso SA y aumentos del 2-8 % para el carbón subbituminoso.
- El alcance de los aumentos en la conversión de N a NO obtenidos al incrementar el exceso de oxígeno (1.25 – 1.45) para la antracita y el carbón bituminoso es, en todos los casos, menor que las disminuciones encontradas respectivamente para las atmósferas del 40 % de H₂O.

Los resultados del capítulo 4 se han descrito y discutido en dos artículos publicados en revistas internacionales indexadas, dentro del primer cuartil de su categoría JCR:

1. **A.I. Escudero**, M. Aznar, L. I. Díez, M. C. Mayoral, J. M. Andrés, From O₂/CO₂ to O₂/H₂O combustion: The effect of large steam addition on anthracite ignition, burnout and NO_x formation, Fuel Processing Technology 206 (2020) 106432
2. **A.I. Escudero**, M. Aznar, L. I. Díez. Oxy-steam combustion: The effect of coal rank and steam concentration on combustion characteristics, Fuel 285 (2021) 119218

CAPÍTULO 5. Caracterización de la hidroxicomcombustión de mezclas de carbón y biomasa en un reactor de flujo arrastrado

En este capítulo, se exponen resultados originales sobre el efecto de la sustitución de CO₂ por vapor de agua (hasta un 40%) en la atmósfera de oxicomcombustión con cocombustión de carbón y biomasa, para corrientes de partículas en un reactor de flujo arrastrado. Si las experiencias de oxicomcombustión con altos contenidos de vapor de agua son escasas

para el caso del carbón, el empleo de biomasa ha sido muy escasamente documentado en bibliografía. Los experimentos fueron llevados a cabo para dos mezclas del carbón bituminoso, una con material obtenido de pellets de pino y la otra con residuos brutos de poda de viñedo. Los parámetros objetivo de este análisis fueron el grado de conversión y las emisiones de NO. A continuación, se exponen las aportaciones más relevantes de este apartado:

Grado de conversión del combustible

- El reemplazo de carbón por biomasa incrementa el grado de conversión en todos los casos y atmósferas.
- La adición de H₂O en las atmósferas de oxicomustión, tiene un efecto positivo y muy similar sobre el grado de conversión de ambas mezclas (aumentos de entre 3 – 4 puntos porcentuales). Este efecto se explica de nuevo por el menor calor específico del vapor de agua en comparación con el CO₂ y la mayor difusión del O₂ en H₂O que en CO₂. El aumento de la presencia de O₂ al 35 % atenúa el efecto de la adición de H₂O.
- Existe un máximo de conversión asociado a un determinado porcentaje de vapor de agua en las atmósferas con ambos contenidos de oxígeno. Con un 35 % de O₂ se alcanza la mayor conversión del combustible en las atmósferas del 25 % de H₂O, disminuyendo para la atmósfera del 40%. La evolución obtenida para los casos con 21 % de O₂ parece indicar que ese máximo de conversión está próximo al 40 % de H₂O.
- Al añadir vapor de agua a la atmósfera de oxicomustión, las emisiones de CO son inferiores a las producidas con las atmósferas secas y la conversión a CO₂ aumenta en el caso de ambas mezclas. Lo que, asociado con el aumento de la conversión del combustible, es un indicativo de una mejora del rendimiento de la combustión.

Formación de NO

- La tendencia del índice de conversión a NO del carbón bituminoso (en la que el índice disminuye para todos los porcentajes de H₂O analizados) difiere de la de las mezclas, que es muy similar entre sí y para ambos porcentajes de O₂. Al añadir biomasa como reemplazo del carbón, incrementado la materia volátil, la tendencia observada es coherente con la obtenida para el carbón de menor rango de los experimentados en el capítulo 4.
- Al añadir tanto 10 % como 25 % de H₂O en las atmósferas de oxicomustión de ambas mezclas y para ambos contenidos de O₂, la conversión final a NO disminuye, debido a las reducciones ocasionadas por el conjunto de mecanismos homogéneos en comparación con los casos sin H₂O.
- Al aumentar el contenido de agua al 40 % en la atmósfera de oxicomustión de ambas mezclas, y con ambos contenidos de O₂, se puede comprobar como la tendencia se invierte ligeramente, aumentando la conversión a NO. Este cambio en la tendencia del índice de NO se debe a que, a elevadas concentraciones de H₂O, el aumento de la temperatura de llama y la mejora de la difusión del O₂ hacia la superficie de la partícula se sobreponen al efecto del vapor sobre la reducción de NO en la fase gaseosa, que se torna más limitado.

Con los resultados presentados en el capítulo 5 se está preparando un artículo que se mandará próximamente a una revista internacional indexada, dentro del primer cuartil JCR.

3. PERSPECTIVAS FUTURAS

Los objetivos que se plantearon al comienzo de esta tesis se han cumplido satisfactoriamente. No obstante, la disponibilidad del nuevo reactor de oxicomustión y las conclusiones obtenidas de los experimentos realizados, abren diferentes posibilidades de investigación a corto y medio plazo, que pueden resultar de interés en el contexto de la oxicomustión y la hidroxicomustión. Algunas de estas posibilidades se resumen en los siguientes puntos:

I. Nuevas líneas experimentales relacionadas con la hidroxicomustión.

El efecto que la sustitución del CO_2 por H_2O en las atmósferas de oxicomustión tiene sobre otros aspectos relacionados con la conversión del combustible y la formación de especies contaminantes, no incluidos en esta tesis doctoral por quedar fuera del alcance y duración de la misma, pueden ser abordados de manera próxima en el reactor de flujo arrastrado. En particular, la alta presencia de vapor de agua en la atmósfera gaseosa puede influir de manera significativa en dos cuestiones relevantes:

- Reducción de NO por interacción con volátiles. La recirculación de gases en instalaciones de oxicomustión, según la localización de la misma dentro del circuito de gases, puede suponer la reintroducción de especies como los NO_x dentro del recinto de combustión. Allí, esos óxidos de nitrógeno pueden interactuar con la fase gaseosa liberada durante la desvolatilización, especialmente con radicales hidrocarburo ligeros, produciendo un efecto de reducción a N_2 (de manera similar a lo producido mediante la técnica de control primario de emisiones denominada “reburning”). El alcance de esta reducción podría caracterizarse en el reactor de flujo arrastrado, alimentando bajas concentraciones de NO junto a la atmósfera $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ y comparando las emisiones frente a las producidas en ausencia de esa alimentación.
- Incremento de la formación de SO_3 . La aplicación de la técnica de hidroxicomustión en instalaciones reales limitaría el contenido en azufre de los combustibles empleados, con el objeto de evitar los riesgos asociados a las condensaciones ácidas. En general, el efecto que el enriquecimiento de O_2 en atmósferas de oxicomustión tiene sobre la formación de SO_3 ha sido poco estudiado en la bibliografía. La presencia de ese compuesto en una atmósfera con alto contenido en vapor de agua limitaría la recuperación de calor de los gases de escape. Si bien la medida directa es muy compleja, podría determinarse indirectamente el efecto que la sustitución de CO_2 por H_2O tiene en el ratio SO_3/SO_2 mediante cierre del balance de azufre en los ensayos experimentales realizados en el reactor de flujo arrastrado.
- Por lo que se refiere a las condiciones de conversión del combustible, ya se han comentado en la tesis las dos técnicas empleadas para la obtención de la temperatura de ignición en atmósferas de hidroxicomustión: una determinación basada en la pérdida de masa en termogravimetría y una determinación basada en las concentraciones de CO_2 y O_2 en el reactor de flujo arrastrado. Una tercera vía que podría complementar estos métodos de determinación sería la que es frecuentemente empleada en bibliografía: el uso de un drop-tube de pequeño tamaño, instrumentado específicamente con cámaras para visualizar las condiciones de la ignición.

Con ello se consigue también caracterizar la forma de ignición, según el rango del combustible. Se tenía previsto realizar ensayos de este tipo, para los combustibles empleados en esta tesis, mediante una estancia internacional en el Instituto Superior Técnico de Lisboa. Desafortunadamente, las circunstancias sanitarias no lo han hecho posible, y se espera poder acometer este trabajo en cuanto sea seguro.

Por otra parte, el reactor de flujo arrastrado ha proporcionado datos y material para ejecutar otras investigaciones relacionadas con posibles problemas operacionales de la tecnología, y que se podrían agrupar en tres puntos: (a) composición química de los condensados, su acidez y posible corrosión, (b) corrosión de las superficies metálicas por vaporización del Cr en atmósferas ricas en vapor y (c) composición e impurezas de la corriente de gases de escape, y su implicación en un posible acondicionamiento para el transporte y almacenamiento de CO₂.

II. *Uso de nuevos combustibles.*

En el último capítulo de la tesis se ha analizado el efecto que supone el reemplazo de un 20% de carbón por dos tipos de biomasa. La continuación de esta línea ya se ha acometido, estando previsto que en los próximos meses se lleven a cabo experimentos de hidroxicomcombustión con mayores porcentajes de sustitución de carbón, e incluso utilizando exclusivamente biomasa. En particular, una opción interesante de cara al posible empleo de biomasa en instalaciones de gran tamaño, es el uso de biomasa torrefactada. La torrefacción consiste en un proceso de conversión parcial a temperatura controlada y en ausencia de oxidante. Con ello, se logra una densificación energética del residuo, y una mayor facilidad y homogeneidad para la molienda del mismo, lo que abre las posibilidades para su empleo en instalaciones existentes diseñadas para carbones de mayores rangos. Se ha planeado también realizar ensayos de hidroxicomcombustión con biomasa torrefactada, tanto en termogravimetría como en el reactor.

Si bien las experiencias de cocombustión a gran escala se han centrado fundamentalmente en el uso de biomasa residual de origen forestal o agrícola, recientemente se están también experimentando con otros combustibles no tan empleados y de peor calidad, como son los lodos de depuradora higienizados, los residuos de camas de ganado, y algunos residuos sólidos urbanos e industriales. Son combustibles más complicados, que además producen emisiones altas de mercurio y compuestos orgánicos volátiles, y con una alta producción de cenizas con dificultades de almacenamiento por su enriquecimiento en selenio y metales. La utilización tanto de biomasa residual como de estos residuos alternativos en plantas de oxicomcombustión conducen hacia la ruta de “emisiones negativas de CO₂” en caso de poder disponer de un almacenamiento para los gases generados. También abren la posibilidad de ser integradas en la vía de producción de metano “renovable”, si el CO₂ generado en la oxicomcombustión se emplea para producción de CH₄ mediante metanización catalítica con H₂.

III. *Modelado matemático.*

La tesis doctoral realizada ha tenido un carácter experimental. Un trabajo que puede plantearse a futuro es el desarrollo y validación de modelos matemáticos para reproducir y simular la conversión de combustibles sólidos pulverizados en atmósferas de oxicomcombustión e hidroxicomcombustión. Con ello, se podría obtener un nivel de detalle más

CAPÍTULO 6

amplio que el ofrecido por los experimentos. Tomando como referencia el reactor de flujo arrastrado que se ha puesto en marcha en el contexto de esta tesis, podrían realizarse dos líneas diferentes de modelado:

- Modelado semiempírico unidimensional. El modelo agruparía diferentes sub-modelos para simular la fluidodinámica, el balance de energía y la conversión del combustible (desvolatilización, conversión homogénea y oxidación heterogénea). La resolución de las ecuaciones se plantearía en una discretización del reactor en altura, proporcionando la evolución unidimensional de las temperaturas y concentraciones. Ya se dispone de una versión preliminar del modelo, desarrollado en la herramienta comercial ASPEN.
- Modelado numérico bidimensional. En este caso, se resolverían numéricamente las ecuaciones de conservación de masa de las especies, de la cantidad de movimiento y de energía, pudiendo acoplar parámetros concretos de conversión de cada combustible. Con ello se obtendría la distribución espacial bidimensional en todo el dominio discretizado, tanto de temperaturas como de especies (asumiendo simetría cilíndrica). Asimismo, podrían acoplarse como postproceso los mecanismos de formación de NO_x. Ya se dispone de una versión preliminar del modelo, desarrollado en la herramienta comercial ANSYS-Fluent.

En ambos casos la validación de los modelos requeriría de modificaciones del tubo del reactor, con el fin de instalar nueva instrumentación de medida que permitiese la adquisición de temperaturas y concentraciones locales en diferentes alturas de la zona de reacción. La base de los modelos desarrollados podría luego aplicarse a otras instalaciones y situaciones, con las pertinentes adaptaciones.

Finalmente, aunque ya existen estudios sobre la penalización energética asociada a la tecnología de la hidroxicomcombustión, resultaría interesante llevar a cabo simulaciones más detalladas que incluyeran los últimos resultados del estudio de la combustión con elevados porcentajes de vapor de agua y sus efectos en la caldera. La penalización energética en la hidroxicomcombustión reside en la reevaporación del agua. La integración del calor extraído en la condensación y el aporte de calor para la evaporación del agua de los gases de escape, deberían de realizarse entre el circuito de gases y el ciclo de potencia. Solo llevando a cabo estos estudios se podrá determinar con precisión si la tecnología de hidroxicomcombustión resulta energéticamente rentable o no.



REFERENCIAS



REFERENCIAS

- [1] "World Energy Outlook 2020," *International Energy Agency*. [Online]. Available: <https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2020>. [Accessed: 11-Jan-2021].
- [2] "Acuerdo de París. Acción por el Clima," *Web oficial de la Unión Europea*. [Online]. Available: https://ec.europa.eu/clima/policies/international/negotiations/paris_es. [Accessed: 12-Jan-2021].
- [3] British Petroleum, "BP Energy Outlook 2019 edition The Energy Outlook explores the forces shaping the global energy transition out to 2040 and the key uncertainties surrounding that," *BP Energy Outlook 2019*, 2019.
- [4] "Data & statistics," *International Energy Agency*. [Online]. Available: <https://www.iea.org/data-and-statistics>. [Accessed: 10-Aug-2020].
- [5] "Tracking power. Coal-fired power," *International Energy Agency*. [Online]. Available: <https://www.iea.org/reports/tracking-power-2020/coal-fired-power>. [Accessed: 11-Jan-2021].
- [6] W. C. Association, "Coal." [Online]. Available: <https://www.worldcoal.org/coal>. [Accessed: 14-Aug-2020].
- [7] D. Spencer, "BP Statistical Review of World Energy Statistical Review of World," *Ed. BP Stat. Rev. World Energy*, pp. 1–69, 2019.
- [8] "Coal," *International Energy Agency*. [Online]. Available: <https://www.iea.org/fuels-and-technologies/coal>. [Accessed: 12-Jan-2021].
- [9] "Carbon brief clear on Climate. Mapped: The world's coal power plants." [Online]. Available: <https://www.carbonbrief.org/mapped-worlds-coal-power-plants>. [Accessed: 15-Sep-2020].
- [10] European Academies' Science Advisory Council, *Science Advice for the Benefit of Europe Negative emission technologies: What role in meeting Paris Agreement targets?*, no. 35. 2018.
- [11] Y. Xu, K. Yang, J. Zhou, and G. Zhao, "Coal-biomass co-firing power generation technology: Current status, challenges and policy implications," *Sustain.*, vol. 12, no. 9, 2020.
- [12] L. Baxter, "Biomass-coal co-combustion: Opportunity for affordable renewable energy," *Fuel*, vol. 84, no. 10, pp. 1295–1302, 2014.
- [13] M. S. Roni, S. Chowdhury, S. Mamun, M. Marufuzzaman, W. Lein, and S. Johnson, "Biomass co-firing technology with policies, challenges, and opportunities: A global review," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 78, no. May 2016, pp. 1089–1101, 2017.
- [14] X. Zhang, "Cofiring biomass with coal workshop in Beijing, June 2017; Insights and focal points," *IEA. Clean Coal Centre*. [Online]. Available: <https://www.iea-coal.org/cofiring-biomass-with-coal-workshop-in-beijing-june-2017-insights-and-focal-points/>. [Accessed: 15-Sep-2020].
- [15] "Large combustion plants database v4.0 – 2016 release," *European Energy Agency*. [Online]. Available: <https://www.eea.europa.eu/data-and-maps/data/lcp-5>. [Accessed: 16-Aug-2020].

REFERENCIAS

- [16] "Something nasty in the woodshed. How biomass subsidies are secretly funding coal," *EMBER*, 2015. [Online]. Available: <https://ember-climate.org/project/somethingnasty/>. [Accessed: 17-Sep-2020].
- [17] E. Agbor, X. Zhang, and A. Kumar, "A review of biomass co-firing in North America," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 40, pp. 930–943, 2014.
- [18] X. Zhang, "Current technologies for cofiring biomass with coal. Webinar," *IEA Clean Coal Centre*, 2020. [Online]. Available: <https://www.iea-coal.org/webinar/current-technologies-for-cofiring-biomass-with-coal/>. [Accessed: 18-Sep-2020].
- [19] "Global CO₂ emissions in 2019," *International Energy Agency*. [Online]. Available: <https://www.iea.org/articles/global-co2-emissions-in-2019>. [Accessed: 25-Jan-2021].
- [20] "Climate change. The energy sector is central to efforts to combat climate change," *International Energy Agency*. [Online]. Available: <https://www.iea.org/topics/climate-change>. [Accessed: 25-Jan-2021].
- [21] P. Friedlingstein, M. W. Jones, M. O'Sullivan, R. M. Andrew, J. Hauk, and G. P. Peters, "Global Carbon Budget," 2019.
- [22] "Earth System Research Laboratory," *U.S. Department of Commerce, National Oceanic & Atmospheric Administration*. [Online]. Available: <https://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/mlo.html>. [Accessed: 12-Jan-2021].
- [23] B. Alpern and M. J. Lemos de Sousa, "Documented international enquiry on solid sedimentary fossil fuels; coal: definitions, classifications, reserves-resources, and energy potential," *Int. J. Coal Geol.*, vol. 50, no. 1–4, pp. 3–41, 2002.
- [24] D. Merrick, *Coal Combustion and Conversion Technology*. Macmillan publishers LTD, 1984.
- [25] D. L. Smooth and P. J. Smith, "Coal Combustion and Gasification." The Plenum Chemical Engineering Series.
- [26] R. B. Finkelman, "Modes of occurrence of trace elements in coal," no. 1272, 1981.
- [27] S. P. Schweinfurth, "Coal - A complex natural resource: An overview of factors affecting coal quality and use in the United States," *US Geol. Surv. Circ.*, no. 1143, pp. 1–39, 2003.
- [28] University of Kentucky, "Kentucky Geological Survey. Earth Resources - Our Common Wealth." [Online]. Available: <https://www.uky.edu/KGS/coal/index.php>. [Accessed: 27-Jan-2021].
- [29] P. R. Solomon and R. M. Carangelo, "FT-i.r. analysis of coal: 2. Aliphatic and aromatic hydrogen concentration," *Fuel*, vol. 67, no. 7, pp. 949–959, 1988.
- [30] J. H. Shinn, "From coal to single-stage and two-stage products: A reactive model of coal structure," *Fuel*, vol. 63, no. 9, pp. 1187–1196, 1984.
- [31] P. Breeze, *Coal-Fired Generation*. 2015.
- [32] "ASTM D 1857-87. 'Standard test method for fusibility of coal and coke ash.'" American Society for Testing and

- Materials, 1989.
- [33] F. Sebastián-Nogués, D. García-Galindo, and A. Rezaú, *Energía de la Biomasa (volumen I)*. 2010.
- [34] J. Riaza *et al.*, “Combustion of single biomass particles in air and in oxy-fuel conditions,” *Biomass and Bioenergy*, vol. 64, pp. 162–174, 2014.
- [35] International Finance Corporation, “Converting Biomass to Energy: A Guide for Developers and Investors,” *Int. Financ. Corpotation*, no. 216, 2017.
- [36] J. Pallarés, “Unburned carbon in ash prediction in pulverized coal utility boilers. Analysis and assesment of operation strategies,” Zaragoza, 2007.
- [37] W. Bartok and A. Sarofim, *Fossil fuel combustion: A source book*. New York: John Wiley & Sons INc, 1991.
- [38] P. L. Walker, F. Rusinko, and L. G. Austin, “Gas Reactions of Carbon,” *Adv. Catal.*, vol. 11, pp. 133–221, 1959.
- [39] Z. Li, L. Jiang, J. Ouyang, L. Cao, G. Luo, and H. Yao, “A kinetic study on char oxidation in mixtures of O₂, CO₂ and H₂O,” *Fuel Process. Technol.*, vol. 179, no. July, pp. 250–257, 2018.
- [40] P. Babinski, M. Sciazko, and E. Ksepko, “Limitation of thermogravimetry for oxy-combustion analysis of coal chars,” *J. Therm. Anal. Calorim.*, pp. 1–13, 2017.
- [41] P. L. Walker and C. C. Wright, “Prediction of hydrocarbon burning velocities by the Modified Semenov Equation,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 75, no. 3, pp. 750–751, 1953.
- [42] J. Riaza Benito, “Captura de CO₂ en centrales termoeléctricas mediante combustión de carbón y biomasa en condiciones de oxicomustión,” Oviedo, 2014.
- [43] J. D. Singer, “Combustion, fossil power systems: a reference book on fuel burning and steam generation.” p. 140, 1981.
- [44] A. Di Gianfrancesco, Ed., *Materials for Ultra-Supercritical and Advanced Ultra-Supercritical Power Plants*. Joe Hayton, 2016.
- [45] T. Lockwood, “A technology roadmap for high-efficiency, low-emissions (HELE) coal-fired power plant. Webinar,” 2020. [Online]. Available: <https://www.iea-coal.org/webinar/a-technology-roadmap-for-high-efficiency-low-emissions-hele-coal-fired-power-plant/>. [Accessed: 22-Sep-2020].
- [46] M. Nemitallah, M. A. Habib, and R. Ben-Mansour, “Oxy-fuel combustion technology: current status, applications, and trends,” *Energy and Fuels*, vol. 27, no. 1, pp. 2–19, 2017.
- [47] M. K. Mondal, H. K. Balsora, and P. Varshney, “Progress and trends in CO₂ capture/separation technologies: A review,” *Energy*, vol. 46, no. 1, pp. 431–441, 2012.
- [48] N. S. Sifat and Y. Haseli, “A Critical Review of CO₂ Capture Technologies and Prospects for Clean Power Generation,” *Energies*, vol. 12, no. 21, p. 4143, 2019.
- [49] A. Jamal, A. Meisen, and C. Jim Lim, “Kinetics of carbon dioxide absorption and desorption in aqueous

REFERENCIAS

- alkanolamine solutions using a novel hemispherical contactor-II: Experimental results and parameter estimation," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 61, no. 19, pp. 6590–6603, 2006.
- [50] S. Espatolero, L. M. Romeo, A. I. Escudero, and R. Kuivalainen, "An operational approach for the designing of an energy integrated oxy-fuel CFB power plant," *Int. J. Greenh. Gas Control*, vol. 64, no. July, pp. 204–211, 2017.
- [51] M. A. Habib *et al.*, "Experimental analysis of oxygen-methane combustion inside a gas turbine reactor under various operating conditions," *Energy*, vol. 86, pp. 105–114, 2015.
- [52] M. A. Habib, T. Furqan, M. A. Nemitallah, W. H. Ahmed, and H. M. Badr, "Experimental and numerical analysis of oxy-fuel combustion in a porous plate reactor," *Int. J. energy Res.*, vol. 39, pp. 1229–1240, 2015.
- [53] L. Cai, C. Zou, Y. Guan, H. Jia, L. Zhang, and C. Zheng, "Effect of steam on ignition of pulverized coal particles in oxy-fuel combustion in a drop tube furnace," *Fuel*, vol. 182, pp. 958–966, 2016.
- [54] R. Stanger *et al.*, "Oxyfuel combustion for CO₂ capture in power plants," *Int. J. Greenh. Gas Control*, vol. 40, pp. 55–125, 2015.
- [55] S. S. Hashim, A. R. Mohamed, and S. Bhatia, "Oxygen separation from air using ceramic-based membrane technology for sustainable fuel production and power generation," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 15, no. 2, pp. 1284–1293, 2011.
- [56] J. Davison, "Performance and costs of power plants with capture and storage of CO₂," *Energy*, vol. 32, no. 7, pp. 1163–1176, 2007.
- [57] J. P. Tranier, R. Dubettier, A. Darde, and N. Perrin, "Air Separation, flue gas compression and purification units for oxy-coal combustion systems," *Energy Procedia*, vol. 4, pp. 966–971, 2011.
- [58] N. Perrin, R. Dubettier, F. Lockwood, J. P. Tranier, C. Bourhy-Weber, and P. Terrien, "Oxycombustion for coal power plants: Advantages, solutions and projects," *Appl. Therm. Eng.*, vol. 74, pp. 75–82, 2015.
- [59] G. Pipitone and O. Bolland, "Power generation with CO₂ capture: Technology for CO₂ purification," *Int. J. Greenh. Gas Control*, vol. 3, no. 5, pp. 528–534, 2009.
- [60] B. Arias, C. Pevida, F. Rubiera, and J. J. Pis, "Effect of biomass blending on coal ignition and burnout during oxy-fuel combustion," *Fuel*, vol. 87, no. 12, pp. 2753–2759, 2008.
- [61] C. Zou, L. Cai, D. Wu, Y. Liu, S. Liu, and C. Zheng, "Ignition behaviors of pulverized coal particles in O₂/N₂ and O₂/H₂O mixtures in a drop tube furnace using flame monitoring techniques," *Proc. Combust. Inst.*, vol. 35, no. 3, pp. 3629–3636, 2015.
- [62] E. Marek and B. Wiątkowski, "Reprint of 'experimental studies of single particle combustion in air and different oxy-fuel atmospheres,'" *Appl. Therm. Eng.*, vol. 74, pp. 61–68, 2015.
- [63] P. A. Bejarano and Y. A. Levendis, "Single-coal-particle combustion in O₂/N₂ and O₂/CO₂ environments," *Combust. Flame*, vol. 153, no. 1–2, pp. 270–287, 2008.
- [64] L. Li, L. Duan, S. Tong, and E. J. Anthony, "Combustion characteristics of lignite char in a fluidized bed under

- O₂/N₂, O₂/CO₂ and O₂/H₂O atmospheres," *Fuel Process. Technol.*, vol. 186, no. October 2018, pp. 8–17, 2019.
- [65] Q. Li, C. Zhao, X. Chen, W. Wu, and Y. Li, "Comparison of pulverized coal combustion in air and in O₂/CO₂ mixtures by thermo-gravimetric analysis," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 85, no. 1–2, pp. 521–528, 2009.
- [66] S. L. Niu, C. M. Lu, K. H. Han, and J. L. Zhao, "Thermogravimetric analysis of combustion characteristics and kinetic parameters of pulverized coals in oxy-fuel atmosphere," *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 98, no. 1, pp. 267–274, 2009.
- [67] M. V. Gil, J. Rianza, L. Álvarez, C. Pevida, J. J. Pis, and F. Rubiera, "A study of oxy-coal combustion with steam addition and biomass blending by thermogravimetric analysis," *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 109, no. 1, pp. 49–55, 2012.
- [68] J. Deng, Q. Li, Y. Xiao, and H. Wen, "The effect of oxygen concentration on the non-isothermal combustion of coal," *Thermochim. Acta*, vol. 654, no. June, p. 216, 2017.
- [69] C. F. Valdés, G. Marrugo, F. Chejne, J. D. Román, and J. I. Montoya, "Effect of atmosphere reaction and heating rate on the devolatilization of a Colombian sub-bituminous coal," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 121, pp. 93–101, 2016.
- [70] F. Meng, J. Yu, A. Tahmasebi, and Y. Han, "Pyrolysis and combustion behavior of coal gangue in O₂/CO₂ and O₂/N₂ mixtures using thermogravimetric analysis and a drop tube furnace," *Energy and Fuels*, vol. 27, no. 6, pp. 2923–2932, 2013.
- [71] Y. Yuan, S. Li, Y. Xu, and Q. Yao, "Experimental and theoretical analyses on ignition and surface temperature of dispersed coal particles in O₂/N₂ and O₂/CO₂ ambients," *Fuel*, vol. 201, pp. 93–98, 2017.
- [72] C. Dueso, M. C. Mayoral, J. M. Andrés, A. I. Escudero, and L. I. Díez, "Towards oxy-steam combustion: The effect of increasing the steam concentration on coal reactivity," *Fuel*, vol. 239, no. June 2018, pp. 534–546, 2019.
- [73] L. Álvarez *et al.*, "CFD modeling of oxy-coal combustion: Prediction of burnout, volatile and NO precursors release," *Appl. Energy*, vol. 104, pp. 653–665, 2013.
- [74] L. Chen, S. Z. Yong, and A. F. Ghoniem, "Oxy-fuel combustion of pulverized coal: Characterization, fundamentals, stabilization and CFD modeling," *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 38, no. 2, pp. 156–214, 2012.
- [75] R. Stanger and T. Wall, "Sulphur impacts during pulverised coal combustion in oxy-fuel technology for carbon capture and storage," *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 37, no. 1, pp. 69–88, 2011.
- [76] L. Álvarez, J. Rianza, M. V. Gil, C. Pevida, J. J. Pis, and F. Rubiera, "NO emissions in oxy-coal combustion with the addition of steam in an entrained flow reactor," *Greenh. Gases Sci. Technol.*, vol. 1, no. 3, pp. 197–199, 2011.
- [77] X. Jiang, X. Huang, J. Liu, and X. Han, "NO_x emission of fine-and superfine-pulverized coal combustion in O₂/CO₂ atmosphere," *Energy and Fuels*, vol. 24, no. 12, pp. 6307–6313, 2010.
- [78] H. Hashemi *et al.*, "A model for nitrogen chemistry in oxy-fuel combustion of pulverized coal," *Energy and Fuels*, vol. 25, no. 10, pp. 4280–4289, 2011.

REFERENCIAS

- [79] W. Moroń, K. Czajka, W. Ferens, K. Babul, A. Szydełko, and W. Rybak, "NOX and SO₂ emission during oxy-coal combustion," *Chem. Process Eng. - Inz. Chem. i Proces.*, vol. 34, no. 3, pp. 337–346, 2013.
- [80] G. Scheffknecht, L. Al-Makhadmeh, U. Schnell, and J. Maier, "Oxy-fuel coal combustion-A review of the current state-of-the-art," *Int. J. Greenh. Gas Control*, vol. 5, no. SUPPL. 1, pp. 16–35, 2011.
- [81] P. Zapp, A. Schreiber, J. Marx, M. Haines, J. F. Hake, and J. Gale, "Overall environmental impacts of CCS technologies-A life cycle approach," *Int. J. Greenh. Gas Control*, vol. 8, pp. 12–21, 2012.
- [82] E. Kakaras, A. Koumanakos, A. Doukelis, D. Giannakopoulos, and I. Vorrias, "Simulation of a Greenfield oxyfuel lignite-fired power plant," *Energy Convers. Manag.*, vol. 48, no. 11, pp. 2879–2887, 2007.
- [83] E. Kakaras, A. Koumanakos, A. Doukelis, D. Giannakopoulos, and I. Vorrias, "Oxyfuel boiler design in a lignite-fired power plant," *Fuel*, vol. 86, no. 14 SPEC. ISS., pp. 2144–2150, 2007.
- [84] A. I. Escudero *et al.*, "Minimization of CO₂ capture energy penalty in second generation oxy-fuel power plants," *Appl. Therm. Eng.*, vol. 103, 2016.
- [85] W. Luo, Q. Wang, J. Guo, Z. Liu, and C. Zheng, "Exergy-based control strategy selection for flue gas recycle in oxy-fuel combustion plant," *Fuel*, vol. 161, pp. 87–96, 2015.
- [86] M. Weng, C. Günther, and A. Kather, "Flue gas concentrations and efficiencies of a coal-fired Oxyfuel power plant with circulating fluidised bed combustion," *Energy Procedia*, vol. 37, pp. 1480–1489, 2013.
- [87] L. Niva, E. Ikonen, and J. Kovács, "Self-optimizing control structure design in oxy-fuel circulating fluidized bed combustion," *Int. J. Greenh. Gas Control*, vol. 43, pp. 93–107, 2015.
- [88] H. Gao, A. Runstedtler, A. Majeski, R. Yandon, K. Zanganeh, and A. Shafeen, "Reducing the recycle flue gas rate of an oxy-fuel utility power boiler," *Fuel*, vol. 140, pp. 578–589, 2015.
- [89] S. Espatolero, L. M. Romeo, and C. Cortés, "Efficiency improvement strategies for the feedwater heaters network designing in supercritical coal-fired power plants," *Appl. Therm. Eng.*, vol. 73, no. 1, pp. 449–460, 2014.
- [90] C. Salvador, M. Mitrovi, and K. Zanganeh, "Novel Oxy-steam Burner for Zero- emission Power Plants," 2009.
- [91] S. Seepana and S. Jayanti, "Steam-moderated oxy-fuel combustion," *Energy Convers. Manag.*, vol. 51, no. 10, pp. 1981–1988, 2010.
- [92] L. Sheng, X. Liu, J. Si, Y. Xu, Z. Zhou, and M. Xu, "Simulation and comparative exergy analyses of oxy-steam combustion and O₂/CO₂ recycled combustion pulverized-coal-fired power plants," *Int. J. Greenh. Gas Control*, vol. 27, pp. 267–278, 2014.
- [93] C. Salvador, "Modeling, Design, and Pilot-Scale Experiments of CANMET's Advanced Oxy-Fuel/Steam Burner," *Transport*, no. January, pp. 1–11, 2007.
- [94] L. Cai and C. Zou, *Oxy-Steam Combustion*. Chuguang Zheng and Zhaohui Liu., 2018.
- [95] B. Jin, H. Zhao, C. Zou, and C. Zheng, "Comprehensive investigation of process characteristics for oxy-steam

- combustion power plants," *Energy Convers. Manag.*, vol. 99, pp. 92–101, 2015.
- [96] B. Świątkowski and E. Marek, "Optimisation of pulverized coal combustion in O₂/CO₂/H₂O modified atmosphere - Experimental and numerical study," *Energy*, vol. 92, no. x, pp. 47–53, 2015.
- [97] L. Cai, C. Zou, Y. Liu, K. Zhou, Q. Han, and C. Zheng, "Numerical and experimental studies on the ignition of pulverized coal in O₂/H₂O atmospheres," *Fuel*, vol. 139, no. x, pp. 198–205, 2015.
- [98] Y. Tu *et al.*, "Numerical study of H₂O addition effects on pulverized coal oxy-MILD combustion," *Fuel Process. Technol.*, vol. 138, pp. 252–262, 2015.
- [99] S. Yadav and S. S. Mondal, "Modelling of oxy-pulverized coal combustion to access the influence of steam addition on combustion characteristics," *Fuel*, vol. 271, no. March, p. 117611, 2020.
- [100] B.-J. Yi, L. Zhang, F. Huang, Z. Mao, and C. Zheng, "Effect of H₂O on the combustion characteristics of pulverized coal in O₂/CO₂ atmosphere," *Appl. Energy*, vol. 132, pp. 349–357, 2014.
- [101] K. Lei, B. Ye, J. Cao, R. Zhang, and D. Liu, "Combustion characteristics of single particles from bituminous coal and pine sawdust in O₂/N₂, O₂/CO₂, and O₂/H₂O atmospheres," *Energies*, vol. 10, no. 11, 2017.
- [102] L. Zhang, C. Zou, D. Wu, Y. Liu, and C. Zheng, "A study of coal chars combustion in O₂/H₂O mixtures by thermogravimetric analysis," *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 126, no. 2, pp. 995–1005, 2016.
- [103] J. Rianza, L. Álvarez, M. V. Gil, C. Pevida, J. J. Pis, and F. Rubiera, "Effect of oxy-fuel combustion with steam addition on coal ignition and burnout in an entrained flow reactor," *Energy*, vol. 36, no. 8, pp. 5314–5319, 2011.
- [104] Y. Zhao, D. Feng, B. Li, S. Sun, and S. Zhang, "Combustion characteristics of char from pyrolysis of Zhundong sub-bituminous coal under O₂/steam atmosphere: Effects of mineral matter," *Int. J. Greenh. Gas Control*, vol. 80, no. July 2018, pp. 54–60, 2019.
- [105] K. Lei, B. Ye, J. Cao, R. Zhang, and D. Liu, "Combustion characteristics of single particles from bituminous coal and pine sawdust in O₂/N₂, O₂/CO₂, and O₂/H₂O atmospheres," *Energies*, vol. 10, no. 11, 2017.
- [106] K. Lei, R. Zhang, B. Ye, J. Cao, and D. Liu, "Combustion of single particles from sewage sludge/pine sawdust and sewage sludge/bituminous coal under oxy-fuel conditions with steam addition," *Waste Manag.*, vol. 101, pp. 1–8, 2020.
- [107] B. Yi, L. qi Zhang, Q. xia Yuan, S. ping Yan, and C. guang Zheng, "The evolution of coal char structure under the oxy-fuel combustion containing high H₂O," *Fuel Process. Technol.*, vol. 152, pp. 294–302, 2016.
- [108] C. Zou, L. Zhang, S. Cao, and C. Zheng, "A study of combustion characteristics of pulverized coal in O₂/H₂O atmosphere," *Fuel*, vol. 115, pp. 312–320, 2014.
- [109] Z. Sun *et al.*, "Effects of H₂O on NO Emission during Oxy-coal Combustion with Wet Recycle," *Energy and Fuels*, vol. 31, no. 8, pp. 8392–8399, 2017.
- [110] X. Wang, X. Liu, D. Li, Y. Zhang, and M. Xu, "Effect of steam and sulfur dioxide on sulfur trioxide formation during oxy-fuel combustion," *Int. J. Greenh. Gas Control*, vol. 43, pp. 1–9, 2015.

REFERENCIAS

- [111] R. B. Kops, F. M. Pereira, M. Rabaçal, and M. Costa, "Effect of steam on the single particle ignition of solid fuels in a drop tube furnace under air and simulated oxy-fuel conditions," *Proc. Combust. Inst.*, vol. 37, no. 3, pp. 2977–2985, 2019.
- [112] W. Moroń and W. Rybak, "NO_x and SO₂ emissions of coals, biomass and their blends under different oxy-fuel atmospheres," *Atmos. Environ.*, vol. 116, no. x, pp. 65–71, 2015.
- [113] P. Fernandez Díez, "Radiación térmica en gases no transparentes." [Online]. Available: <http://es.pfernandezdiez.es/>. [Accessed: 27-Jan-2021].
- [114] W. Prationo and L. Zhang, "Influence of steam on ignition of Victorian brown coal particle stream in oxy-fuel combustion: In-situ diagnosis and transient ignition modelling," *Fuel*, vol. 181, pp. 1203–1213, 2016.
- [115] J. Xu *et al.*, "Effects of H₂O Gasification Reaction on the Characteristics of Chars under Oxy-Fuel Combustion Conditions with Wet Recycle," *Energy & Fuels*, vol. 30, no. 11, pp. 9071–9079, 2016.
- [116] B.-J. Yi, L. Zhang, and Q. Yuan, "Study of the flue gas characteristics and gasification reaction of pulverized coal combustion in O₂/CO₂/H₂O atmosphere," *Energy Sources, Part A Recover. Util. Environ. Eff.*, vol. 40, no. 13, pp. 1565–1572, 2018.
- [117] P. Pradhan, S. M. Mahajani, and A. Arora, "Production and utilization of fuel pellets from biomass: A review," *Fuel Process. Technol.*, vol. 181, no. September, pp. 215–232, 2018.
- [118] M. Stasiak *et al.*, "Mechanical characteristics of pine biomass of different sizes and shapes," *Eur. J. Wood Wood Prod.*, vol. 77, no. 4, pp. 593–608, 2019.
- [119] S. Mehmood, B. V. Reddy, and M. A. Rosen, "Energy analysis of a biomass co-firing based pulverized coal power generation system," *Sustainability*, vol. 4, no. 4, pp. 462–490, 2012.
- [120] A. Ruscio, F. Kazanc, and Y. A. Levendis, "Characterization of particulate matter emitted from combustion of various biomasses in O₂/N₂ and O₂/CO₂ environments," *Energy and Fuels*, vol. 28, no. 1, pp. 685–696, 2014.
- [121] R. Pérez-Jeldres, P. Cornejo, M. Flores, A. Gordon, and X. García, "A modeling approach to co-firing biomass/coal blends in pulverized coal utility boilers: Synergistic effects and emissions profiles," *Energy*, vol. 120, pp. 663–674, 2017.
- [122] E. Monedero, H. Portero, and M. Lapuerta, "Pellet blends of poplar and pine sawdust: Effects of material composition, additive, moisture content and compression die on pellet quality," *Fuel Process. Technol.*, vol. 132, no. 2015, pp. 15–23, 2015.
- [123] H. Hosseinizand, S. Sokhansanj, and C. J. Lim, "Co-pelletization of microalgae *Chlorella vulgaris* and pine sawdust to produce solid fuels," *Fuel Process. Technol.*, vol. 177, no. February, pp. 129–139, 2018.
- [124] R. Spinelli, C. Nati, L. Pari, E. Mescalchin, and N. Magagnotti, "Production and quality of biomass fuels from mechanized collection and processing of vineyard pruning residues," *Appl. Energy*, vol. 89, no. 1, pp. 374–379, 2012.

- [125] J. D. Menczel and R. Bruce Prime, *Thermal Analysis of Polymers*, Third Edit. John Wiley & Sons.
- [126] S. Vyazovkin and C. A. Wight, "Isothermal and nonisothermal reaction kinetics in solids: In search of ways toward consensus," *J. Phys. Chem. A*, vol. 101, no. 44, pp. 8279–8284, 1997.
- [127] T. P. Prasad, S. B. Kanungo, and H. S. Ray, "Non-isothermal kinetics: some merits and limitations," *Thermochim. Acta*, vol. 203, no. C, pp. 503–514, 1992.
- [128] S. Kasaoka, Y. Sakata, M. Shimada, and T. Matsutomi, "New Kinetic Model for Temperature Programmed Thermogravimetry and Its Applications To the Gasification of Coal Chars With Steam and Carbon Dioxide.," *J. Chem. Eng. Japan*, vol. 18, no. 5, pp. 426–432, 1985.
- [129] I. Halikia and A. Economacou, "The application of non-isothermal methods of kinetic analysis to the decomposition of calcium hydroxide," *Thermochim. Acta*, vol. 215, no. C, pp. 65–82, 1993.
- [130] S. E. Smith, R. C. Neavel, E. J. Hippo, and R. N. Miller, "DTGA combustion of coals in the Exxon coal library," *Fuel*, vol. 60, no. 6, pp. 458–462, 1981.
- [131] H. Haykiri-Açma, A. Ersoy-Meriçboyu, and S. Küçükbayrak, "Combustion reactivity of different rank coals," *Energy Convers. Manag.*, vol. 43, no. 4, pp. 459–465, 2002.
- [132] S. Warne, "Differential thermal analysis of coal minerals.," in *Analytical Methods for Coal and Coal Products*, 1979, pp. 447–477.
- [133] S. Warne and J. V. Dubrawski, "Applications of thermal analysis methods to iron minerals in coal—a synthesis," *Thermochim. Acta*, vol. 166, pp. 337–341, 1990.
- [134] A. Koranyi and V. Balek, "Structural changes in coals during pyrolysis," *Thermochim. Acta*, vol. 93, pp. 737–740, 1985.
- [135] P. Ghetti, U. de Robertis, S. D'Antone, and M. Villani, "Coal combustion: Correlation between surface and thermogravimetric analysis dat," *Fuel*, vol. 64, no. 7, pp. 950–955, 1985.
- [136] M. C. Mayoral, M. T. Izquierdo, J. M. Andrés, and B. Rubio, "Different approaches to proximate analysis by thermogravimetry analysis," *Thermochim. Acta*, vol. 370, no. 1–2, pp. 91–97, 2001.
- [137] C. M. Earnest, *Compositional Analysis by Thermogravimetry*, vol. 8, no. 9. 1916.
- [138] F. S. Sadek and A. Y. Herrel, "Methods of proximate analysis by thermogravimetry," vol. 81, pp. 297–303, 1984.
- [139] Y. Chen, S. Mori, and W. P. Pan, "Estimating the Combustibility of Various Coals by TG-DTA," *Energy and Fuels*, vol. 9, no. 1, pp. 71–74, 1995.
- [140] E. Biagini, F. Lippi, L. Petarca, and L. Tognotti, "Devolatilization rate of biomasses and coal-biomass blends: An experimental investigation," *Fuel*, vol. 81, no. 8, pp. 1041–1050, 2002.
- [141] M. V. Kok, "An investigation into the thermal behavior of coals," *Energy Sources*, vol. 24, no. 10, pp. 899–905, 2002.

REFERENCIAS

- [142] C. Wang, X. Zhang, Y. Liu, and D. Che, "Pyrolysis and combustion characteristics of coals in oxyfuel combustion," *Appl. Energy*, vol. 97, pp. 264–273, 2012.
- [143] Z. Zhou, X. Hu, Z. You, Z. Wang, J. Zhou, and K. Cen, "Oxy-fuel combustion characteristics and kinetic parameters of lignite coal from thermo-gravimetric data," *Thermochim. Acta*, vol. 553, pp. 54–59, 2013.
- [144] M. F. Irfan, M. R. Usman, and K. Kusakabe, "Coal gasification in CO₂ atmosphere and its kinetics since 1948: A brief review," *Energy*, vol. 36, no. 1, pp. 12–40, 2011.
- [145] J. J. Murphy and C. R. Shaddix, "Combustion kinetics of coal chars in oxygen-enriched environments," *Combust. Flame*, vol. 144, no. 4, pp. 710–729, 2006.
- [146] J. Ballester and S. Jiménez, "Kinetic parameters for the oxidation of pulverised coal as measured from drop tube tests," *Combust. Flame*, vol. 142, no. 3, pp. 210–222, 2005.
- [147] M. F. Irfan, M. R. Usman, and K. Kusakabe, "Coal gasification in CO₂ atmosphere and its kinetics since 1948: A brief review," *Energy*, vol. 36, no. 1, pp. 12–40, 2011.
- [148] Bronkhorst, "FLOWDDE." [Online]. Available: <https://www.bronkhorst.com/int/products/accessories-and-software/flowware/flowdde/>. [Accessed: 01-Feb-2021].
- [149] Bronkhorst, "FLOWVIEW." [Online]. Available: <https://www.bronkhorst.com/int/products/accessories-and-software/flowware/flowview/>. [Accessed: 01-Feb-2021].
- [150] Netzsch, "NETZSCH Proteus." [Online]. Available: <https://www.netzsch-thermal-analysis.com/en/products-solutions/software/proteus/>. [Accessed: 01-Feb-2021].
- [151] E. Biagini and L. Tognotti, "Comparison of devolatilization/char oxidation and direct oxidation of solid fuels at low heating rate," *Energy and Fuels*, vol. 20, no. 3, pp. 986–992, 2006.
- [152] J. Xu *et al.*, "Effects of steam and CO₂ on the characteristics of chars during devolatilization in oxy-steam combustion process," *Appl. Energy*, vol. 182, pp. 20–28, 2016.
- [153] A. M. Carpenter and N. M. Skorupska, *Coal combustion - analysis and testing*. IEA Coal Research, 1993.
- [154] X. G. Li, B. G. Ma, L. Xu, Z. W. Hu, and X. G. Wang, "Thermogravimetric analysis of the co-combustion of the blends with high ash coal and waste tyres," *Thermochim. Acta*, vol. 441, no. 1, pp. 79–83, 2006.
- [155] J. Xiumin, Z. Chuguang, Q. Jianrong, L. Jubin, and L. Dechang, "Combustion characteristics of super fine pulverized coal particles," *Energy and Fuels*, vol. 15, no. 5, pp. 1100–1102, 2001.
- [156] S. Vyazovkin, A. K. Burnham, J. M. Criado, L. A. Pérez-maqueda, C. Popescu, and N. Sbirrazzuoli, "Thermochimica Acta ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data," *Thermochim. Acta*, vol. 520, no. 1–2, pp. 1–19, 2011.
- [157] H. Liu, "Combustion of coal chars in O₂/CO₂ and O₂/N₂ mixtures: A comparative study with non-isothermal thermogravimetric analyzer (TGA) tests," *Energy and Fuels*, vol. 23, no. 9, pp. 4278–4285, 2009.

- [158] G. Várhegyi, "Aims and methods in non-isothermal reaction kinetics," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 79, no. 1-2 SPEC. ISS., pp. 278–288, 2007.
- [159] Z. Niu, G. Liu, H. Yin, D. Wu, and C. Zhou, "Investigation of mechanism and kinetics of non-isothermal low temperature pyrolysis of perhydrous bituminous coal by in-situ FTIR," *Fuel*, vol. 172, pp. 1–10, 2016.
- [160] A. W. Coats and J. P. Redfern, "Kinetic Parameters from Thermogravimetric Data," *Nature*, vol. 201, pp. 464–466, 1964.
- [161] A. W. Coats and J. P. Redfern, "Kinetics Parameters from Thermogravimetric Data. II.," *Polym. Lett.*, vol. 3, pp. 917–920, 1965.
- [162] S. K. Bhatia and D. D. Perlmutter, "A Randon Pore Model for Fluid-Solid Reactions : 1 . Isothermal , Kinetic Control," vol. 26, no. 3, pp. 379–386, 1980.
- [163] K. Miura and P. L. Silveston, "Analysis of Gas-Solid Reactions by Use of a Temperature-Programmed Reaction Technique," *Energy and Fuels*, vol. 3, no. 2, pp. 243–249, 1989.
- [164] M. V. Gil, J. Riaza, L. Álvarez, C. Pevida, J. J. Pis, and F. Rubiera, "Kinetic models for the oxy-fuel combustion of coal and coal/biomass blend chars obtained in N₂ and CO₂ atmospheres," *Energy*, vol. 48, no. 1, pp. 510–518, 2012.
- [165] V. Saravanan, R. Shivakumar, S. Jayanti, Ramakrishna, and S. Seetharamu, "Evaluation of the effect of the concentration of CO₂ on the overall reactivity of drop tube furnace derived Indian sub-bituminous coal chars during CO₂/O₂ combustion," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 50, no. 23, pp. 12865–12871, 2011.
- [166] C. Yin and J. Yan, "Oxy-fuel combustion of pulverized fuels: Combustion fundamentals and modeling," *Appl. Energy*, vol. 162, pp. 742–762, 2016.
- [167] R. K. Rathnam, L. K. Elliott, T. F. Wall, Y. Liu, and B. Moghtaderi, "Differences in reactivity of pulverised coal in air (O₂/N₂) and oxy-fuel (O₂/CO₂) conditions," *Fuel Process. Technol.*, vol. 90, no. 6, pp. 797–802, 2009.
- [168] J. Brix, P. A. Jensen, and A. D. Jensen, "Coal devolatilization and char conversion under suspension fired conditions in O₂/N₂ and O₂/CO₂ atmospheres," *Fuel*, vol. 89, no. 11, pp. 3373–3380, 2010.
- [169] L. Álvarez, C. Yin, J. Riaza, C. Pevida, J. J. Pis, and F. Rubiera, "Oxy-coal combustion in an entrained flow reactor: Application of specific char and volatile combustion and radiation models for oxy-firing conditions," *Energy*, vol. 62, pp. 255–268, 2013.
- [170] C. Herce, B. De Caprariis, S. Stendardo, N. Verdone, and P. De Filippis, "Comparison of global models of sub-bituminous coal devolatilization by means of thermogravimetric analysis," *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 117, no. 1, pp. 507–516, 2014.
- [171] G. Varhegyi, P. Szabo, E. Jakab, F. Till, and J.-R. Richard, "Mathematical Modeling of Char Reactivity in Ar-O₂ and CO₂-O₂ Mixtures," *Energy & Fuels*, vol. 10, no. 8, pp. 1208–1214, 1996.
- [172] T. Wall *et al.*, "An overview on oxyfuel coal combustion - State of the art research and technology development,"

REFERENCIAS

- Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 7, no. February, pp. 1003–1016, 2009.
- [173] I. Guedea, D. Pallarès, L. I. Díez, and F. Johnsson, “Conversion of large coal particles under O₂/N₂ and O₂/CO₂ atmospheres — Experiments and modeling,” *Fuel Process. Technol.*, vol. 112, pp. 118–128, 2013.
- [174] L. Mu, J. Chen, J. Cai, H. Yin, X. Song, and A. Li, “Pyrolysis behaviors and kinetics of refining and chemicals wastewater, lignite and their blends through TGA,” *Energy Convers. Manag.*, vol. 100, pp. 201–211, 2015.
- [175] C. Chen *et al.*, “Effect of pyrolysis conditions on the char gasification with mixtures of CO₂ and H₂O,” *Proc. Combust. Inst.*, vol. 34, no. 2, pp. 2453–2460, 2013.
- [176] H. L. Tay, S. Kajitani, S. Zhang, and C. Z. Li, “Effects of gasifying agent on the evolution of char structure during the gasification of Victorian brown coal,” *Fuel*, vol. 103, pp. 22–28, 2013.
- [177] D. G. Roberts and D. J. Harris, “Char gasification in mixtures of CO₂ and H₂O: Competition and inhibition,” *Fuel*, vol. 86, no. 17–18, pp. 2672–2678, 2007.
- [178] E. S. Hecht, C. R. Shaddix, M. Geier, A. Molina, and B. S. Haynes, “Effect of CO₂ and steam gasification reactions on the oxy-combustion of pulverized coal char,” *Combust. Flame*, vol. 159, no. 11, pp. 3437–3447, 2012.
- [179] J. C. Crelling, E. J. Hippo, B. A. Woerner, and D. P. West, “Combustion characteristics of selected whole coals and macerals,” *Fuel*, vol. 71, no. 2, pp. 151–158, 1992.
- [180] J. Rianza Benito, “Captura de CO₂ en centrales termoeléctricas mediante combustión de carbón y biomasa en condiciones de oxidación,” 2014.
- [181] Y. Fan, Z. Zou, Z. Cao, Y. Xu, and X. Jiang, “Ignition Characteristics of Pulverized Coal under High Oxygen Concentrations,” no. 29, pp. 892–897, 2008.
- [182] B. Świątkowski and E. Marek, “Optimisation of pulverized coal combustion in O₂/CO₂/H₂O modified atmosphere – Experimental and numerical study,” *Energy*, vol. 92, no. x, pp. 47–53, 2015.
- [183] H. Zhou, Y. Li, N. Li, and K. Cen, “Experimental investigation of ignition and combustion characteristics of single coal and biomass particles in O₂/N₂ and O₂/H₂O,” *J. Energy Inst.*, vol. 92, no. 3, pp. 502–511, 2019.
- [184] E. Biagini and L. Tognotti, “A generalized correlation for coal devolatilization kinetics at high temperature,” *Fuel Process. Technol.*, vol. 126, pp. 513–520, 2014.
- [185] M. Q. Liu, J. Z. Liu, Y. J. Yu, Z. H. Wang, J. H. Zhou, and K. F. Cen, “Investigation of Lignite Combustion Characteristics with Thermal Analysis,” *Adv. Mater. Res.*, vol. 614–615, pp. 25–30, 2012.
- [186] K. V. Slyusarskiy, K. B. Larionov, V. I. Osipov, S. A. Yankovsky, V. E. Gubin, and A. A. Gromov, “Non-isothermal kinetic study of bituminous coal and lignite conversion in air and in argon/air mixtures,” *Fuel*, vol. 191, pp. 383–392, 2017.
- [187] “Global Coal Plant Tracker,” *Global Energy Monitor*. [Online]. Available: <https://endcoal.org/tracker/>. [Accessed: 15-Jul-2020].

- [188] "Database Biomass Cofiring initiatives," *Task 32. International Energy Agency-Bioenergy*, 2017. [Online]. Available: <http://task32.ieabioenergy.com/database-biomass-cofiring-initiatives/>. [Accessed: 27-Jan-2021].
- [189] "Emissions & Generation Resource Integrated Database (eGRID)," *EPA. United States Environmental Protection Agency*, 2016. [Online]. Available: <https://www.epa.gov/energy/emissions-generation-resource-integrated-database-egrid>. [Accessed: 17-Jul-2020].
- [190] "PULVERISED COAL COMBUSTION (PCC)," *IEA Clean Coal Centre, CCC/240, London, United Kingdom*, 2018. [Online]. Available: <https://www.iea-coal.org/pulverised-coal-combustion-pcc/>. [Accessed: 15-Jul-2020].
- [191] D. Tillman, D. Duong, and N. Stanley, "Solid Fuel Blending: principles, practices and problems," p. 337, 2012.
- [192] L. Zhang, E. Binner, Y. Qiao, and C. Z. Li, "In situ diagnostics of Victorian brown coal combustion in O₂/N₂ and O₂/CO₂ mixtures in drop-tube furnace," *Fuel*, vol. 89, no. 10, pp. 2703–2712, 2010.
- [193] J. Riaza, M. V. Gil, L. Álvarez, C. Pevida, J. J. Pis, and F. Rubiera, "Oxy-fuel combustion of coal and biomass blends," *Energy*, vol. 41, no. 1, pp. 429–435, 2012.
- [194] X. Hu, X. Li, G. Luo, and H. Yao, "Homogeneous and heterogeneous contributions of CO₂ and recycled NO to NO emission difference between air and oxy-coal combustion," *Fuel*, vol. 163, pp. 1–7, 2016.
- [195] A. Panahi, S. K. Sirumalla, R. H. West, and Y. A. Levendis, "Temperature and oxygen partial pressure dependencies of the coal-bound nitrogen to NO_x conversion in O₂/CO₂ environments," *Combust. Flame*, vol. 206, pp. 98–111, 2019.
- [196] F. Kazanc, R. Khatami, P. Manoel Crnkovic, and Y. A. Levendis, "Emissions of NO_x and SO₂ from coals of various ranks, bagasse, and coal-bagasse blends burning in O₂/N₂ and O₂/CO₂ environments.," *Energy and Fuels*, vol. 25, no. 7, pp. 2850–2861, 2011.
- [197] X. Wang, X. Liu, D. Li, Y. Zhang, and M. Xu, "Effect of steam and sulfur dioxide on sulfur trioxide formation during oxy-fuel combustion," *Int. J. Greenh. Gas Control*, vol. 43, pp. 1–9, 2015.
- [198] C. Wang *et al.*, "Effect of H₂O and SO₂ on the distribution characteristics of trace elements in particulate matter at high temperature under oxy-fuel combustion," *Int. J. Greenh. Gas Control*, vol. 23, pp. 51–60, 2014.
- [199] J. Billaud, S. Valin, M. Peyrot, and S. Salvador, "Influence of H₂O, CO₂ and O₂ addition on biomass gasification in entrained flow reactor conditions: Experiments and modelling," *Fuel*, vol. 166, pp. 166–178, 2016.
- [200] H. Rodríguez Galbarro, "Cálculo de Transportadores de Tornillo Sin Fin." [Online]. Available: <https://ingemecanica.com/tutorialsemanal/tutorialn143.html>. [Accessed: 15-Jan-2021].
- [201] C. Y. Wen and T. Z. Chaung, "Entrainment Coal Gasification Modeling," *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, vol. 18, no. 4, pp. 684–695, 1979.
- [202] C. Sandoval, J. Caram, and J. Salinas, "La engañosa simplicidad del 'método de Stokes' para medir viscosidades," *Rev. Bras. Ensino Física*, vol. 31, no. 4, pp. 4310-1-4310–13, 2009.
- [203] "Aspen Plus® Model for Entrained Flow Coal Gasifier." pp. 99–101, 2018.

REFERENCIAS

- [204] F. Jiao *et al.*, "Ash partitioning during the oxy-fuel combustion of lignite and its dependence on the recirculation of flue gas impurities (H₂O, HCl and SO₂)," *Fuel*, vol. 90, no. 6, pp. 2207–2216, 2011.
- [205] R. H. Essenhigh, M. K. Misra, and D. W. Shaw, "Ignition of Coal Particles: A Review," *Combust. Flame*, vol. 77, pp. 3–30, 1989.
- [206] D. Zhang and T. F. Wall, "Ignition of coal particles: the influence of experimental technique," vol. 73, no. 7, pp. 1114–1119, 1994.
- [207] E. Marek and K. Stańczyk, "Case Studies Investigating Single Coal Particle Ignition and Combustion," *J. Sustain. Min.*, vol. 12, no. 3, pp. 17–31, 2013.
- [208] G. Simões, D. Magalhães, M. Rabaçal, and M. Costa, "Effect of gas temperature and oxygen concentration on single particle ignition behavior of biomass fuels," *Proc. Combust. Inst.*, vol. 36, no. 2, pp. 2235–2242, 2017.
- [209] R. Khatami, C. Stivers, and Y. A. Levenski, "Ignition characteristics of single coal particles from three different ranks in O₂/N₂ and O₂/CO₂ atmospheres," *Combust. Flame*, vol. 159, no. 12, pp. 3554–3568, Dec. 2012.
- [210] D. Magalhães, F. Kazanç, A. Ferreira, M. Rabaçal, and M. Costa, "Ignition behavior of Turkish biomass and lignite fuels at low and high heating rates," *Fuel*, vol. 207, no. x, pp. 154–164, 2017.
- [211] J. B. Howard and R. H. Essenhigh, "Mechanism of solid-particle combustion with simultaneous gas-phase volatiles combustion," *Symp. Combust.*, vol. 11, no. 1, pp. 399–408, 1967.
- [212] R. Khatami and Y. A. Levenski, "An overview of coal rank influence on ignition and combustion phenomena at the particle level," *Combust. Flame*, vol. 164, pp. 22–34, 2016.
- [213] Y. Yuan, S. Li, G. Li, N. Wu, and Q. Yao, "The transition of heterogeneous-homogeneous ignitions of dispersed coal particle streams," *Combust. Flame*, vol. 161, no. 9, pp. 2458–2468, 2014.
- [214] S. Su, J. H. Pohl, D. Holcombe, and J. A. Hart, "Techniques to determine ignition, flame stability and burnout of blended coals in p.f. power station boilers," *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 27, no. 1, pp. 75–98, 2001.
- [215] A. Molina and C. R. Shaddix, "Ignition and devolatilization of pulverized bituminous coal particles during oxygen/carbon dioxide coal combustion," *Proc. Combust. Inst.*, vol. 31 II, no. x, pp. 1905–1912, 2007.
- [216] C. R. Shaddix and A. Molina, "Particle imaging of ignition and devolatilization of pulverized coal during oxy-fuel combustion," *Proc. Combust. Inst.*, vol. 32 II, no. 2, pp. 2091–2098, 2009.
- [217] C. Gomez and F. J. Vastola, "Ignition and combustion of single coal and char particles," *Fuel*, vol. 64, pp. 558–563, 1984.
- [218] T. F. Wall, V. S. Gururajan, and R. P. Gupta, "The ignition of coal particles," vol. 70, pp. 1011–1016, 1991.
- [219] J. Faúndez, A. Arenillas, F. Rubiera, X. García, A. L. Gordon, and J. J. Pis, "Ignition behaviour of different rank coals in an entrained flow reactor," *Fuel*, vol. 84, no. 17, pp. 2172–2177, 2005.
- [220] L. Jia, E. J. Anthony, I. Lau, and J. Wang, "Study of coal and coke ignition in fluidized beds," *Fuel*, vol. 85, no. 5–6,

- pp. 635–642, 2006.
- [221] J. Faúndez *et al.*, “Ignition characteristics of coal blends in an entrained flow furnace,” *Fuel*, vol. 86, no. 14 SPEC. ISS., pp. 2076–2080, 2007.
- [222] J. Riaza, J. Gibbins, and H. Chalmers, “Ignition and combustion of single particles of coal and biomass,” *Fuel*, vol. 202, pp. 650–655, 2017.
- [223] Y. Liu, M. Geier, A. Molina, and C. R. Shaddix, “Pulverized coal stream ignition delay under conventional and oxy-fuel combustion conditions,” *Int. J. Greenh. Gas Control*, vol. 5, pp. S36–S46, Jul. 2011.
- [224] S. Li, J. S. Marshall, G. Liu, and Q. Yao, “Adhesive particulate flow: The discrete-element method and its application in energy and environmental engineering,” *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 37, no. 6, pp. 633–668, 2011.
- [225] H. Katalambula, J. I. Hayashi, T. Chiba, K. Kitano, and K. Ikeda, “Dependence of single coal particle ignition mechanism on the surrounding volatile matter cloud,” *Energy and Fuels*, vol. 11, no. 5, pp. 1033–1039, 1997.
- [226] A. I. Escudero, M. Aznar, L. I. Díez, M. C. Mayoral, and J. M. Andrés, “From O₂/CO₂ to O₂/H₂O combustion : The effect of large steam addition on anthracite ignition ,burnout and NO_x formation,” *Fuel Process. Technol.*, vol. 206, no. April, p. 106432, 2020.
- [227] S. Schäfer and B. Bonn, “Hydrolysis of HCN as an important step in nitrogen oxide formation in fluidized combustion. Part 1. Homogeneous reactions,” *Fuel*, vol. 79, no. 10, pp. 1239–1246, 2000.
- [228] T. R. Ballantyne, P. J. Ashman, and P. J. Mullinger, “A new method for determining the conversion of low-ash coals using synthetic ash as a tracer,” *Fuel*, vol. 84, no. 14–15, pp. 1980–1985, 2005.
- [229] S. Badzioch and P. G. W. Hawksley, “Kinetics of Thermal Decomposition of Pulverized Coal Particles,” *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, vol. 9, no. 4, pp. 521–530, 1970.
- [230] S. B. Liaw and H. Wu, “A New Method for Direct Determination of Char Yield during Solid Fuel Pyrolysis in Drop-Tube Furnace at High Temperature and Its Comparison with Ash Tracer Method,” *Energy and Fuels*, vol. 33, no. 2, pp. 1509–1517, 2019.
- [231] A. G. Borrego and D. Alvarez, “Comparison of Chars Obtained under Oxy-Fuel and Conventional Pulverized Coal Combustion Atmospheres,” vol. 21, pp. 3171–3179, 2007.
- [232] Q. Li, C. Zhao, X. Chen, W. Wu, and B. Lin, “Properties of char particles obtained under O₂/N₂ and O₂/CO₂ combustion environments,” *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, vol. 49, no. 5, pp. 449–459, 2010.
- [233] O. Senneca and L. Cortese, “Kinetics of coal oxy-combustion by means of different experimental techniques,” *Fuel*, vol. 102, pp. 751–759, 2012.
- [234] J. Brix, P. A. Jensen, and A. D. Jensen, “Coal devolatilization and char conversion under suspension fired conditions in O₂ / N₂ and O₂ / CO₂ atmospheres,” *Fuel*, vol. 89, no. 11, pp. 3373–3380, 2010.
- [235] Q. Mengxia *et al.*, “Effects of CO₂/H₂O on the characteristics of chars prepared in CO₂/H₂O/N₂ atmospheres,”

REFERENCIAS

- Fuel Process. Technol.*, vol. 173, no. December 2017, pp. 262–269, 2018.
- [236] Y. Zhao, D. Feng, B. Li, S. Sun, and S. Zhang, “Combustion characteristics of char from pyrolysis of Zhundong sub-bituminous coal under O₂/steam atmosphere: Effects of mineral matter,” *Int. J. Greenh. Gas Control*, vol. 80, no. December 2018, pp. 54–60, 2019.
- [237] M. Rabaçal, R. B. Kops, F. M. Pereira, and M. Costa, “Direct observations of single particle fragmentation in the early stages of combustion under dry and wet conventional and oxy-fuel conditions,” *Proc. Combust. Inst.*, vol. 37, no. 3, pp. 3005–3012, 2019.
- [238] Z. Zhang *et al.*, “Effect of H₂O/CO₂ mixture on heat transfer characteristics of pulverized coal MILD-oxy combustion,” *Fuel Process. Technol.*, vol. 184, no. November 2018, pp. 27–35, 2019.
- [239] W. Prationo, J. Zhang, J. Cui, Y. Wang, and L. Zhang, “Clarifying the influence of moisture on the ignition and combustion of wet Victorian brown coal in air-firing and oxy-fuel modes: Part 2: Contribution of gasification reaction to char oxidation rate,” *Fuel Process. Technol.*, vol. 138, pp. 680–686, 2015.
- [240] P. Glarborg, A. D. Jensen, and J. E. Johnsson, “Fuel nitrogen conversion in solid fuel fired systems,” *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 29, no. 2, pp. 89–113, 2003.
- [241] J. A. Miller and C. T. Bowman, “Mechanism and modeling of nitrogen chemistry in combustion,” *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 15, pp. 287–338, 1989.
- [242] C. Ndibe, R. Spörl, J. Maier, and G. Scheffknecht, “Experimental study of NO and NO₂ formation in a PF oxy-fuel firing system,” *Fuel*, vol. 107, no. 2, pp. 749–756, 2013.
- [243] O. Karlström, H. Wu, and P. Glarborg, “Influence of H₂O on NO formation during char oxidation of biomass,” *Fuel*, vol. 235, no. July 2018, pp. 1260–1265, 2019.
- [244] D. C. Park, S. J. Day, and P. F. Nelson, “Nitrogen release during reaction of coal char with O₂, CO₂, and H₂O,” *Proc. Combust. Inst.*, vol. 30, no. 2, pp. 2169–2175, 2005.
- [245] Y. Li, H. Zhou, N. Li, R. Qiu, and K. Cen, “Conversions of fuel-N, volatile-N, and char-N to NO and N₂O during combustion of a single coal particle in O₂/N₂ and O₂/H₂O at low temperature,” *Chinese J. Chem. Eng.*, vol. 26, no. 9, pp. 1967–1977, 2018.
- [246] A. Molina, E. G. Eddings, D. W. Pershing, and A. F. Sarofim, “Char nitrogen conversion: implications to emissions from coal-fired utility boilers,” vol. 26, pp. 507–531, 2000.
- [247] T. Aihara, K. Matsuoka, T. Kyotani, and A. Tomita, “Mechanism of N₂ formation during coal char oxidation,” *Proc. Combust. Inst.*, vol. 28, no. 2, pp. 2189–2195, 2000.
- [248] D.-J. Jensen, L. S., Jannerup, H. E., Glarborg, P., Jensen, a., “Experimental investigation of NO from pulverised char combustion,” vol. 28, no. 2, pp. 2271–2278, 2000.
- [249] Y. H. Song, J. M. Beer, and A. F. Sarofim, “Oxidation and devolatilization of nitrogen in coal char,” *Combust. Sci. Technol.*, vol. 28, no. 5–6, pp. 177–183, 1982.

- [250] G. G. De Soete, "Heterogeneous N₂O and NO formation from bound nitrogen atoms during coal char combustion," *Symp. Combust.*, vol. 23, no. 1, pp. 1257–1264, 1991.
- [251] B. Coda, F. Kluger, D. Förtsch, H. Spliethoff, K. R. G. Hein, and L. Tognotti, "Coal-nitrogen release and NO_x evolution in air-staged combustion," *Energy and Fuels*, vol. 12, no. 6, pp. 1322–1327, 1998.
- [252] J. R. Richard, M. Al Majthoub, M. J. Aho, and P. M. Pirkonen, "The effect of pressure on the formation of nitrogen oxides from coal char combustion in a small fixed-bed reactor," *Fuel*, vol. 73, no. 7, pp. 1034–1038, 1994.
- [253] W. Wang, S. D. Brown, C. J. Hindmarsh, and K. M. Thomas, "NO_x release and reactivity of chars from a wide range of coals during combustion," *Fuel*, vol. 73, no. 9, pp. 1381–1388, 1994.
- [254] A. Arenillas, F. Rubiera, J. J. Pis, J. M. Jones, and A. Williams, "Effect of the textural properties of bituminous coal chars on NO emissions," *Fuel*, vol. 78, no. 14, pp. 1779–1785, 1999.
- [255] Y. Hu, S. Naito, N. Kobayashi, and M. Hasatani, "CO₂, NO_x and SO₂ emissions from the combustion of coal with high oxygen concentration gases," *Fuel*, vol. 79, no. 15, pp. 1925–1932, 2000.
- [256] P. Kilpinen and M. Hupa, "Homogeneous N₂O chemistry at fluidized bed combustion conditions: A kinetic modeling study," *Combust. Flame*, vol. 85, no. 1–2, pp. 94–104, 1991.
- [257] K. Andersson, F. Normann, F. Johnsson, and B. Leckner, "NO emission during oxy-fuel combustion of lignite," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 47, no. 6, pp. 1835–1845, 2008.
- [258] F. Normann, K. Andersson, B. Leckner, and F. Johnsson, "High-temperature reduction of nitrogen oxides in oxy-fuel combustion," *Fuel*, vol. 87, no. 17–18, pp. 3579–3585, 2008.
- [259] M. B. Toftegaard, J. Brix, P. A. Jensen, P. Glarborg, and A. D. Jensen, "Oxy-fuel combustion of solid fuels," *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 36, no. 5, pp. 581–625, 2010.
- [260] D. Toporov *et al.*, "Detailed investigation of a pulverized fuel swirl flame in CO₂/O₂ atmosphere," *Combust. Flame*, vol. 155, no. 4, pp. 605–618, 2008.
- [261] J. Giménez-López, A. Millera, R. Bilbao, and M. U. Alzueta, "HCN oxidation in an O₂/CO₂ atmosphere: An experimental and kinetic modeling study," *Combust. Flame*, vol. 157, no. 2, pp. 267–276, 2010.
- [262] H. Zan, X. Chen, J. Ma, D. Liu, and Y. Wu, "Experimental Study of NO_x Formation in a High-Steam Atmosphere during a Pressurized Oxygen-Fuel Combustion Process," *ACS Omega*, no. x, 2020.
- [263] M. Shoji, T. Yamamoto, S. Tanno, H. Aoki, and T. Miura, "Modeling study of homogeneous NO and N₂O formation from oxidation of HCN in a flow reactor," *Energy*, vol. 30, no. 2-4 SPEC. ISS., pp. 337–345, 2005.
- [264] F. J. Tian, J. L. Yu, L. J. Mckenzie, J. I. Hayashi, T. Chiba, and C. Z. Li, "Formation of NO_x precursors during the pyrolysis of coal and biomass. Part VII. Pyrolysis and gasification of cane trash with steam," *Fuel*, vol. 84, no. 4, pp. 371–376, 2005.
- [265] Y. Li, R. Sun, J. Wu, Z. Wang, M. Wang, and Z. Song, "Effect of H₂O on char-nitrogen conversion during char-O₂/H₂O combustion under high-temperature entrained flow conditions," *Combust. Flame*, vol. 207, pp. 391–

REFERENCIAS

- 405, 2019.
- [266] S. Li, X. Wei, and X. Guo, "Effect of H₂O vapor on NO reduction by CO: Experimental and kinetic modeling study," *Energy and Fuels*, vol. 26, no. 7, pp. 4277–4283, 2012.
- [267] C. Zou *et al.*, "The characteristics and mechanism of the NO formation during oxy-steam combustion," *Fuel*, vol. 158, pp. 874–883, 2015.
- [268] Y. Li *et al.*, "Experimental study of the combustion and NO emission behaviors during co-firing coal and biomass in O₂/N₂ and O₂/H₂O," *Energy&Fuels*, 2017.
- [269] H. Xu, L. D. Smoot, and S. C. Hill, "Computational model for NO_x reduction by advanced reburning," *Energy and Fuels*, vol. 13, no. 2, pp. 411–420, 1999.
- [270] H. Zhou, Y. Li, N. Li, R. Qiu, S. Meng, and K. Cen, "Comparison of the Reburning Chemistry in O₂/N₂, O₂/CO₂, and O₂/H₂O Atmospheres," *Energy and Fuels*, vol. 31, no. 10, pp. 11404–11412, 2017.
- [271] L. J. McKenzie, F. J. Tian, X. Guo, and C. Z. Li, "NH₃ and HCN formation during the gasification of three rank-ordered coals in steam and oxygen," *Fuel*, vol. 87, no. 7, pp. 1102–1107, 2008.
- [272] I. Aarna and E. M. Suuberg, "A review of the kinetics of the nitric oxide-carbon reaction," *Fuel*, vol. 76, no. 6, pp. 475–491, 1997.
- [273] A. Arenillas, F. Rubiera, and J. J. Pis, "Nitric oxide reduction in coal combustion: Role of char surface complexes in heterogeneous reactions," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 36, no. 24, pp. 5498–5503, 2002.
- [274] S. Zhu, J. Zhu, Q. Lyu, F. Pan, Y. Zhang, and W. Liu, "NO emissions under pulverized char combustion in O₂/CO₂/H₂O preheated by a circulating fluidized bed," *Fuel*, vol. 252, no. May, pp. 512–521, 2019.
- [275] S. Heuer *et al.*, "Effects of oxy-fuel conditions on the products of pyrolysis in a drop tube reactor," *Fuel Process. Technol.*, vol. 150, pp. 41–49, 2016.
- [276] M. Aznar Montesinos, "Estudio de la gasificación con aire en lecho fluidizado de lodos procedentes de Estaciones Depuradoras de Aguas Residuales Urbanas," 2009.
- [277] C. Mongay Fernández, *Quimiometría*. 2005.
- [278] M. . Botella-Rocamora, P.; Alacreu-García and M. A. Martínez-Beneito, "Inferencia estadística (intervalos de confianza y p-valor). Comparación de dos poblaciones (test t de comparación de medias, comparación de dos proporciones, comparación de dos varianzas)."
- [279] H. Liu, R. Zailani, and B. M. Gibbs, "Comparisons of pulverized coal combustion in air and in mixtures of O₂/CO₂," *Fuel*, vol. 84, no. 7–8, pp. 833–840, 2005.
- [280] D. Feng *et al.*, "Formation and O₂/CO₂ combustion characteristics of real-environment coal char in high-temperature oxy-fuel conditions," *J. Energy Inst.*, vol. 92, no. 6, pp. 1670–1682, 2019.
- [281] J. Pallarés, A. González-Cencerrado, and I. Arauzo, "Production and characterization of activated carbon from

- barley straw by physical activation with carbon dioxide and steam," *Biomass and Bioenergy*, vol. 115, no. January, pp. 64–73, 2018.
- [282] L. Baxter, "Biomass-coal co-combustion: Opportunity for affordable renewable energy," *Fuel*, vol. 84, no. 10, pp. 1295–1302, 2005.
- [283] D. A. Tillman, "Biomass cofiring: The technology, the experience, the combustion consequences," *Biomass and Bioenergy*, vol. 19, no. 6, pp. 365–384, 2000.
- [284] R. Li, X. Kai, T. Yang, Y. Sun, Y. He, and S. Shen, "Release and transformation of alkali metals during co-combustion of coal and sulfur-rich wheat straw," *Energy Convers. Manag.*, vol. 83, pp. 197–202, 2014.
- [285] X. Wang *et al.*, "Experimental investigation on biomass co-firing in a 300 MW pulverized coal-fired utility furnace in China," *Proc. Combust. Inst.*, vol. 33, no. 2, pp. 2725–2733, 2011.
- [286] R. Saidur, E. A. Abdelaziz, A. Demirbas, M. S. Hossain, and S. Mekhilef, "A review on biomass as a fuel for boilers," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 15, no. 5, pp. 2262–2289, 2011.
- [287] A. D. Cuellar and H. Herzog, "A path forward for low carbon power from biomass," *Energies*, vol. 8, no. 3, pp. 1701–1715, 2015.
- [288] H. Zhou, Y. Li, N. Li, R. Qiu, and K. Cen, "NO and N₂O Emissions during Devolatilization and Char Combustion of a Single Biomass Particle under Oxy-fuel Conditions at Fluidized Bed Temperature," *Energy and Fuels*, vol. 31, no. 7, pp. 7157–7165, 2017.
- [289] A. A. Bhuiyan, A. S. Blicblau, and J. Naser, "Co-firing of biomass and slagging in industrial furnace: A review on modelling approach," *J. Energy Inst.*, vol. 90, no. 6, pp. 838–854, 2017.
- [290] A. A. Bhuiyan, A. S. Blicblau, A. K. M. S. Islam, and J. Naser, "A review on thermo-chemical characteristics of coal/biomass co-firing in industrial furnace," *J. Energy Inst.*, vol. 91, no. 1, pp. 1–18, 2018.
- [291] B. N. Madanayake, S. Gan, C. Eastwick, and H. K. Ng, "Biomass as an energy source in coal co-firing and its feasibility enhancement via pre-treatment techniques," *Fuel Process. Technol.*, vol. 159, pp. 287–305, 2017.
- [292] S. Munir, W. Nimmo, and B. M. Gibbs, "The effect of air staged, co-combustion of pulverised coal and biomass blends on NO_x emissions and combustion efficiency," *Fuel*, vol. 90, no. 1, pp. 126–135, 2011.
- [293] C. Wang, J. Wang, M. Lei, and H. Gao, "Investigations on combustion and NO emission characteristics of coal and biomass blends," *Energy and Fuels*, vol. 27, no. 10, pp. 6185–6190, 2013.
- [294] A. H. Tchapda and S. V. Pisupati, "A review of thermal co-conversion of coal and biomass/waste," *Energies*, vol. 7, no. 3, pp. 1098–1148, 2014.
- [295] A. A. Bhuiyan and J. Naser, "CFD modelling of co-firing of biomass with coal under oxy-fuel combustion in a large scale power plant," *Fuel*, vol. 159, pp. 150–168, 2015.
- [296] H. Haykiri-Acma, A. Z. Turan, S. Yaman, and S. Kucukbayrak, "Controlling the excess heat from oxy-combustion of coal by blending with biomass," *Fuel Process. Technol.*, vol. 91, no. 11, pp. 1569–1575, 2010.

REFERENCIAS

- [297] S. Qi, Z. Wang, M. Costa, Y. He, and K. Cen, "Ignition and combustion of single pulverized biomass and coal particles in N₂/O₂ and CO₂/O₂ environments," *Fuel*, vol. 283, no. 38, p. 118956, 2021.
- [298] H. Zhou, Y. Li, N. Li, R. Qiu, S. Meng, and K. Cen, "Experimental study of the NO and N₂O emissions during devolatilization and char combustion of a single biomass particle in O₂/N₂ and O₂/H₂O under low temperature condition," *Fuel*, vol. 206, pp. 162–170, 2017.
- [299] S. S. Thanapal, K. Annamalai, R. J. Ansley, and D. Ranjan, "Co-firing carbon dioxide-torrefied woody biomass with coal on emission characteristics," *Biomass Convers. Biorefinery*, vol. 6, no. 1, pp. 91–104, 2016.
- [300] H. Stadler *et al.*, "Experimental investigation of NO_x emissions in oxycoal combustion," *Fuel*, vol. 90, no. 4, pp. 1604–1611, 2011.
- [301] O. Karlström, M. Perander, N. DeMartini, A. Brink, and M. Hupa, "Role of ash on the NO formation during char oxidation of biomass," *Fuel*, vol. 190, pp. 274–280, 2017.
- [302] X. Wei *et al.*, "Detailed modeling of NO_x and SO_x formation in co-combustion of coal and biomass with reduced kinetics," *Energy and Fuels*, vol. 26, no. 6, pp. 3117–3124, 2012.
- [303] S. S. Daood, M. T. Javed, B. M. Gibbs, and W. Nimmo, "NO_x control in coal combustion by combining biomass co-firing, oxygen enrichment and SNCR," *Fuel*, vol. 105, no. x, pp. 283–292, 2013.
- [304] S. A. Skeen, B. M. Kumfer, and R. L. Axelbaum, "Nitric oxide emissions during coal and coal/biomass combustion under air-fired and oxy-fuel conditions," *Energy and Fuels*, vol. 24, no. 8, pp. 4144–4152, 2010.
- [305] N. Jurado, N. J. Simms, E. J. Anthony, and J. E. Oakey, "Effect of co-firing coal and biomass blends on the gaseous environments and ash deposition during pilot-scale oxy-combustion trials," *Fuel*, vol. 197, pp. 145–158, 2017.
- [306] P. Lu, J. Hao, W. Yu, X. Zhu, and X. Dai, "Effects of water vapor and Na/K additives on NO reduction through advanced biomass reburning," *Fuel*, vol. 170, no. x, pp. 60–66, 2016.
- [307] Y. Li, H. Zhou, N. Li, C. Tao, Z. Liu, and K. Cen, "Experimental study of the combustion and NO emission behaviors during cofiring coal and biomass in O₂/N₂ and O₂/H₂O," *Asia-Pacific J. Chem. Eng.*, no. January, p. 2198, 2018.
- [308] "Clasificación de maderas comerciales según sus características," *Asociación española del comercio e Industria de la Madera*. [Online]. Available: <https://www.aeim.org/index.php/clasificacion-de-maderas-comerciales-segun-sus-caracteristicas/>. [Accessed: 13-Sep-2020].
- [309] G. A. Ntalos and A. H. Grigoriou, "Characterization and utilisation of vine prunings as a wood substitute for particleboard production," *Ind. Crops Prod.*, vol. 16, no. 1, pp. 59–68, 2002.



ANEXO

ARTÍCULOS PUBLICADOS



ARTÍCULOS PUBLICADOS

- A.1** Towards oxy-steam combustion: the effect of increasing the steam concentration on coal reactivity.
- A.2** From O_2/CO_2 to O_2/H_2O combustion: The effect of large steam addition on anthracite ignition, burnout and NO_x formation.
- A.3** Oxy-steam combustion: The effect of coal rank and steam concentration on combustion characteristics.

A.1

TOWARDS OXY-STEAM COMBUSTION: THE EFFECT OF INCREASING THE
STEAM CONCENTRATION ON COAL REACTIVITY.



Full Length Article

Towards oxy-steam combustion: The effect of increasing the steam concentration on coal reactivity

Cristina Dueso^a, M. Carmen Mayoral^{a,*}, J. Manuel Andrés^a, Ana I. Escudero^b, Luis I. Díez^b^a Instituto de Carboquímica-CSIC, Miguel Luesma Castán 4, 50018 Zaragoza, Spain^b University of Zaragoza, Department of Mechanical Engineering, María de Luna s/n, 50018 Zaragoza, Spain

ARTICLE INFO

Keywords:

Oxy-steam combustion
 Combustion kinetics
 Steam thermogravimetry
 Direct coal oxidation

ABSTRACT

Oxy-steam combustion and devolatilization performance of three different coals (anthracite, blend of bituminous coals and low-rank coal) was studied in a thermobalance with a water vapour furnace under variable steam concentrations (0, 20, 40 and 70 vol% H₂O) in N₂ and CO₂. Two oxygen concentrations were used during the combustion tests (20 and 30 vol%). Devolatilization behaviour was similar under N₂ and CO₂ atmosphere and increasing steam concentration did not affect significantly the observed reactivity and the reaction temperature range. Replacing CO₂ with 20 vol% H₂O during combustion tests produced a decrease in ignition and burnout temperatures. When H₂O content increased to 40 and 70 vol%, this effect was only found with high-rank anthracite. Maximum mass loss rates for the low-rank coal with high volatile content were up to four times higher than with the other two coals. During direct oxidation experiments, DTG curves of anthracite and the coal blend showed a double peak, corresponding to devolatilization and oxidation reactions. This allowed determining independent kinetic parameters (E_a and A) for both stages. An only DTG peak was detected with the low-rank coal since devolatilization and oxidation reactions took place simultaneously owing to its high reactivity. Devolatilization and oxidation kinetics followed a first-order reaction using the Coats-Redfern integral method. Significant differences were not observed between the activation energies of the three coals when comparing conventional (N₂), oxy-fuel (CO₂) and oxy-steam conditions (70 vol% H₂O in CO₂), although E_a values were higher for the devolatilization stage than for the oxidation process.

1. Introduction

Oxy-fuel combustion is one of the leading technologies for power generation from fossil fuels with CO₂ capture, fast approaching the demonstration stage [1]. There is a great body of research encompassing combustion efficiency, heat transfer, pollutant formation and control, and ashes behaviour, in relation to the O₂/CO₂ atmosphere [2]. Important experience worldwide of coal oxy-combustion in pulverized fuel and fluidized bed units has been reached at different sizes [3,4]. The main barrier for an extensive implementation of oxy-fuel technologies is the strong energy and economic penalties related to several processes, mainly oxygen production by means of cryogenic distillation, flue gas purification and compression stages. The so-called second generation oxy-combustion plants aim at diminishing those impacts by enhancing and optimizing the energy integration of the air separation unit and CO₂ processing unit within the water-steam cycle of the power plants [5].

A further step in efficiency is pursued researching the reduction and even suppression of recycled CO₂ [6], as the “third generation” oxy-

combustion processes. Among them, oxy-steam combustion proposes the use of water vapour instead of recycled gases acting as temperature-moderation and fed mixed with the oxygen [7–9]. In this process, the exhaust gas contains mainly steam and CO₂, which can be sent for compression and sequestration after H₂O condensation. Numerical studies of process simulation and thermodynamic assessment indicate that, with an accurate thermal integration, energy penalty due to steam formation from condensed water can be compensated with the avoidance of energy spent in gas recycling, flue gas separation, purification and compression [10–12]. The main advantages of this process, compared to O₂/CO₂ recycled combustion, are its major simplicity, diminution of operating cost, the reduction of the specific sizes of the furnaces and the inhibition of some pollutants formation [13], while permitting the use of current materials.

The influence of high partial pressure of H₂O (up to 40 vol%) on coal combustion, both in N₂ and CO₂, has been deeply studied by thermogravimetric experiments [14,15] and tests in entrained flow reactors and drop tubes [16,17]. It was found that replacing from 10 vol% to 40 vol% of CO₂ by H₂O strongly affected the combustion of coal

* Corresponding author.

and coal chars, leading to a faster burnout and higher reactivities. It was proposed that the lower specific heat of H₂O and the enhanced O₂ diffusivity in steam compared to that in CO₂ brought forward the combustion stage.

CFD modelling of large-scale utility boilers encompasses very complex physical phenomena, such as multiphase and turbulent flow, thermal radiation, heterogeneous and homogenous chemical reactions, and requires from powerful simulation tools. However, the integrated chemical model input is usually determined by extrapolating kinetic data obtained at lab scale. High steam concentration was used in non-isothermal thermogravimetric analysis to explore coal and char particle behaviour when gas conditions are those expected in oxy-steam combustion [18–20], with the final aim of obtaining kinetic parameters for process simulation. It was found that the combustion reactivity was improved in O₂/H₂O atmosphere compared with O₂/N₂ atmosphere with the identical oxygen concentration due to the high reactivity and diffusivity of H₂O, following first-order chemical reaction kinetic [19]. Meanwhile, devolatilization characteristics in oxy-steam conditions were found to be very different from that in N₂ atmosphere, with a lower char yield, suggesting that the steam gasification reaction played a key role [20].

In the present work, a new approach to non-isothermal thermogravimetry is performed to a selection of coal samples to determine kinetic parameters of both devolatilization and oxidation in oxy-steam combustion under chemical reaction control regime. Direct oxidation of fuels in 0–70 vol% steam was used to obtain kinetic parameters, instead of combustion of coal char for indirect determinations. Many studies available in literature about coal combustion [15,19] address the combustion of coal char, previously prepared in a furnace under inert atmosphere. Nevertheless, when coal is used in a power station, this previous stage does not take place and coal is directly fed to the boiler. The combustion performance of the char and the coal could be distinct and, hence, in this work the direct oxidation of three coals under different oxygen concentrations in N₂ and CO₂ was investigated. The obtained information will be eventually used for a numerical modelling of oxy-steam systems [21].

2. Experimental section

2.1. Coal samples

The behaviour of three coals during devolatilization and combustion in the presence of high steam concentrations (up to 70 vol%) was investigated in this work. These coals were selected to illustrate the performance of coals with dissimilar compositions and characteristics, as shown in Table 1, which will significantly affect the devolatilization and oxidation processes. Coal A was anthracite from the North of Spain with a low content of volatiles and mainly composed of fixed carbon. Coal B was composed of a blend of different sub-bituminous coals with

Table 1
Proximate and ultimate analysis of the tested coals.

	Coal A	Coal B	Coal C
<i>Proximate analysis</i>			
Moisture (% , a.r.)	1.8	5.9	11.2
Ash (% , dry)	26.9	27.8	4.2
Volatile (% , dry)	5.5	26.4	49.4
Fixed Carbon (% , dry) ^a	67.6	45.8	46.4
<i>Ultimate analysis</i>			
C (wt.% , daf)	92.9	73.8	75.0
H (wt.% , daf)	2.1	4.2	4.9
N (wt.% , daf)	1.2	1.6	1.2
S (wt.% , daf)	1.2	6.6	0.1
O ^a (wt.% , daf)	2.6	13.8	18.9
LHV (MJ/kg, dry)	23.6	20.16	25.66

^a Calculated by difference.

domestic high-sulphur lignite, as used in a Spanish thermal power station. In this case, volatiles increased to 26.4% while fixed carbon lessened in the same proportion. Indonesian coal, designated as coal C in this study, was distinguished by the low amount of ash (4.2%) and higher content of volatiles (49.4%). Before performing the experiments, coal samples were crushed and sieved to a particle size between 75 and 125 μm.

2.2. Thermogravimetric analysis

Coal devolatilization and combustion tests in oxy-steam atmosphere were performed in a Netzsch STA 449 thermogravimetric analyser under non-isothermal conditions. The thermobalance included a water vapour generator with a precision of 0.02 g/h. About 5 mg of the coal were placed in an alumina crucible, heated up from 353 K to 423 K and held for 15 min in order to remove moisture. The drying period was not considered for further calculations. The size of the sample was selected to prevent any mass transfer limitations. After that, temperature was risen to 1173 K at 20 K/min with a flow rate of 100 ml/min under different atmospheres.

Devolatilization behaviour was studied under variable steam concentrations: 0, 20, 40 and 70 vol%. Either nitrogen or CO₂ were used as balance gas to study conventional combustion and oxy-fuel conditions, respectively. Combustion experiments were carried out in the presence of various steam concentrations (0, 20, 40 and 70 vol%) under two different oxygen concentrations (20 and 30 vol%) with N₂ or CO₂ to balance.

Several parameters are generally accepted to describe the combustion behaviour of coal. These can be obtained from the mass loss versus time and temperature data found in the TGA or from the rate of mass loss (derivative thermogravimetry, DTG) against temperature curve. DTG curve is obtained as the first derivative of the TGA curve. Any inflection point in the TGA data is made more noticeable in the DTG curve as they appear as peaks in the form of a maximum or minimum. The ignition temperature (T_i) is the temperature at which coal combustion starts and was obtained according to the method described in [22]. The peak temperature (T_{peak}) corresponds to the temperature at which maximum rate of mass loss (DTG_{max}) occurs. T_{peak} is inversely related to the reactivity of the coal while there is a direct proportional link between DTG_{max} and reactivity. The end of the coal oxidation is defined by the burnout temperature (T_{bo}), taken as the temperature at which the rate of mass loss was 1%/min [19]. The more reactive a coal is the lower the value of T_{bo} is observed. All these parameters were calculated for the combustion tests under different oxygen and steam concentrations in N₂ and CO₂.

2.3. Kinetic model

Devolatilization and combustion of coal are complex processes that involve many different reactions taking place simultaneously. When these processes are studied globally, independently of the reaction occurring at any moment, apparent kinetic parameters, i.e. activation energy and preexponential factor, can be obtained from the TG curves. Different authors [15,18,23] have simulated the non-isothermal coal devolatilization or combustion using the Coats-Redfern integral method, generally described by the following equation:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) \cdot f(\alpha) \quad (1)$$

where α represents the conversion rate, calculated using Eq. (2)

$$\alpha = \frac{w_0 - w_t}{w_0 - w_f} \quad (2)$$

w_0 and w_f are the weight of the sample at the beginning and at the end of the reaction, respectively, while w_t is the weight of the sample at time t . The rate constant k follows an Arrhenius dependency with

temperature according to the following expression:

$$k(T) = A \cdot e^{\left(-\frac{E_a}{R \cdot T}\right)} \quad (3)$$

When working under non-isothermal conditions, temperature varies with time. This variation of the heating rate, β , can be expressed as

$$\beta = \frac{dT}{dt} \quad (4)$$

Most authors have represented the devolatilization and combustion of coal by means of a first-order reaction [15,24,25], where $f(\alpha)$ is equal to

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n = 1 - \alpha \quad (5)$$

Taking into account the previous equations, Eq. (1) can be rewritten as

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \cdot e^{\left(-\frac{E_a}{R \cdot T}\right)} \cdot (1 - \alpha) \quad (6)$$

Integrating Eq. (6) and taking logarithms lead to the following expression

$$\log \left[\frac{-\log(1 - \alpha)}{T^2} \right] = \frac{-E_a}{R \cdot T} + \log \left(\frac{A \cdot R}{\beta \cdot E_a} \right) \quad (7)$$

The plot of $\log \left[\frac{-\log(1 - \alpha)}{T^2} \right]$ versus $1/T$ obtained from the TGA data should be a straight line. The activation energy, E_a , can be determined from the slope of the line while the preexponential factor, A , can be calculated from the value of the ordinate at the origin.

3. Results and discussion

3.1. Devolatilization of coal under H_2O/N_2 and H_2O/CO_2 atmospheres

Devolatilization is the first stage in the combustion process, followed by the combustion of the resulting solid residue, i.e. char. A deep knowledge of the devolatilization process helps to understand the performance of coal during combustion. The TG curves obtained during devolatilization tests with increasing steam concentrations in N_2 and CO_2 are depicted in Fig. 1. When coal A was heated up to 1173 K in the presence of pure N_2 , only 4.8 wt% of the dried sample weight was lost as evolved volatiles, indicating the low reactivity and stable structure of anthracite (coal A) [26] as a high-rank coal, compared with the higher volatile-content coals, B and C. When N_2 was replaced by CO_2 under oxy-fuel conditions, the initial section of the curve with both gases,

corresponding to the main devolatilization process, was almost overlapped for the three coals. Hence, TGA data suggested that substitution of N_2 by CO_2 had a limited effect on the devolatilization for all coals studied. Further gasification took place with CO_2 as expected, which contributed to the additional weight loss in the highest temperature zone, 2.6% for coal A, 17.5% for coal B and 40.6% for coal C.

Experiments with several steam concentrations in N_2 and CO_2 were carried out with the three coals, A, B and C. The presence of steam involved a slight increment in mass loss in the devolatilization stage (temperature below 900 K) for both N_2 and CO_2 environments, and a clear decrease in weight at high temperature in the case of N_2 experiments, likely due to steam gasification of the char. Addition of steam to CO_2 in different proportions also increased the weight loss observed with respect to that obtained with pure CO_2 at high temperature but in limited extent, confirming that both CO_2 and H_2O react with the same type of active sites [20,27].

DTG curves in %/min are shown in Fig. 2 and allow the study of the devolatilization stage below 1000 K. As the volatile content of anthracite (coal A) was very low, the first peak observed between 680 and 900 K was almost negligible. Devolatilization reaction rates were in the range -0.3 to $-0.5\%/min$, supporting the low reactivity of this kind of coal. Indonesian coal (coal C) was the most reactive and the devolatilization peak was detected at lower temperatures (679–691 K) than with coal B (700–722 K). Maximum reaction rates for coal C devolatilization were in the interval -5.4 to $-5.9\%/min$, whereas coal B reacted at lower rates, between -2.2 and $-2.5\%/min$. The DTG curves obtained during devolatilization of coal B with steam contents between 20 and 70 vol% showed an additional peak at temperatures between 770 and 930 K. This could be explained considering the characteristics of the coal, composed of a blend of coals with different properties. Some of the components of the blend could decompose at higher temperatures due to the presence of stronger chemical bonds and, as a consequence, at lower rates [28]. Peak temperatures were also very similar when devolatilization was performed in both N_2 and CO_2 working with all the studied coals.

As can be seen in Fig. 2, the presence of steam did not involve significant changes in peak DTG temperatures. In addition, increasing steam concentrations up to 70 vol% only produced slight increments in the reaction rate. A deeper evaluation of the steam influence on the reaction rate will be performed from the calculation of the kinetic parameters in the following section.

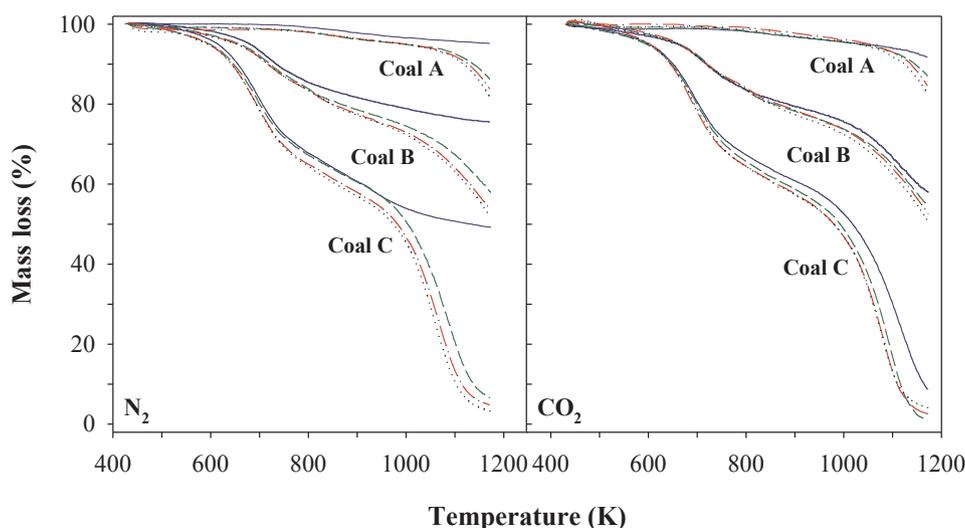


Fig. 1. TG curves of devolatilization experiments with coals A, B and C under different reaction atmospheres with variable steam concentrations. 0 vol% H_2O ; 20 vol% H_2O ; 40 vol% H_2O ; 70 vol% H_2O .

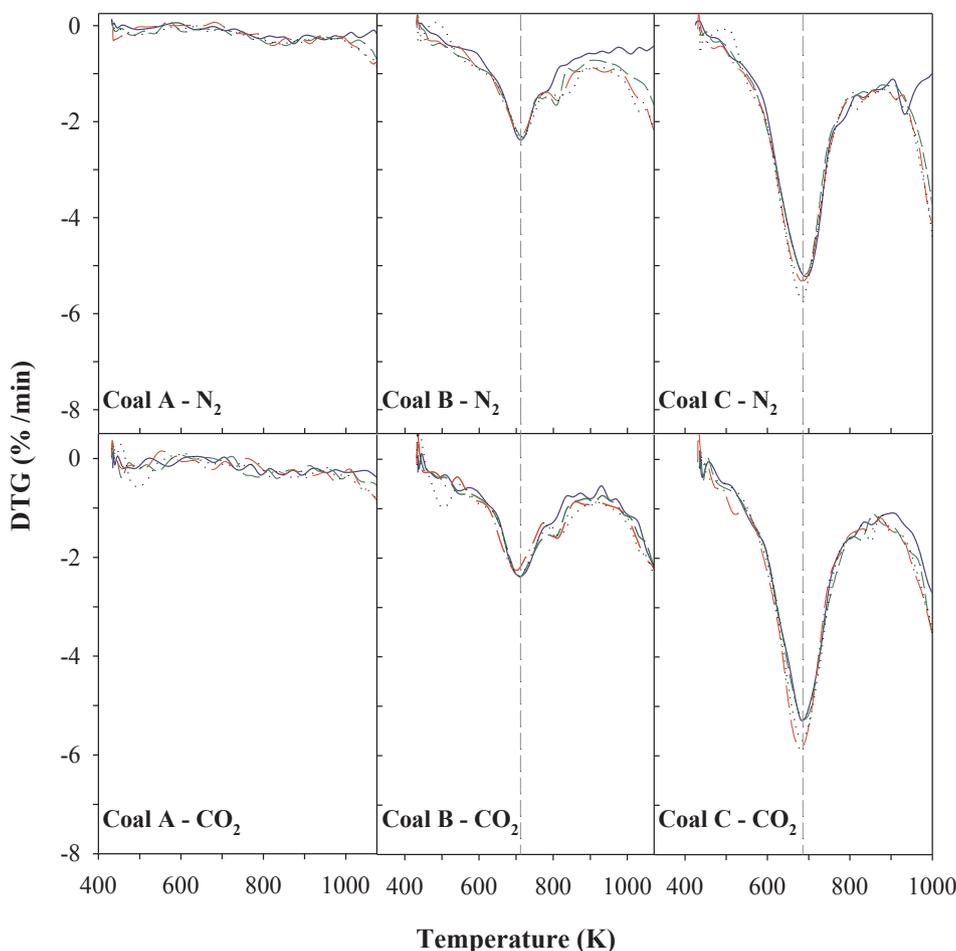


Fig. 2. DTG curves of devolatilization experiments with coals A, B and C under different reaction atmospheres with variable steam concentrations. 0 vol% H₂O; 20 vol% H₂O; 40 vol% H₂O; 70 vol% H₂O.

3.1.1. Devolatilization kinetics

Kinetic parameters for the devolatilization process of coals B and C under variable steam concentrations in N₂ and CO₂ were determined using the model explained in Section 2.3 of this work. Activation energy (E_a) was estimated from the slope of the plot $\log\left[\frac{-\log(1-\alpha)}{T^2}\right]$ vs. $1/T$, while preexponential factor, A, was calculated from the ordinate at the origin of this straight line. Previous analysis demonstrated that it was not possible to represent the entire range of data with a single straight line. Experimental data had to be divided in two different zones, corresponding to devolatilization and gasification reactions, where kinetic parameters could be determined separately. TG data from $\alpha = 0.05$ to 750 K were considered for the devolatilization kinetics determination. This temperature corresponded to upper α values in the range 0.26–0.31 and 0.3–0.32 for coal B and coal C, respectively, ensuring that only pyrolysis took place and gasification part was avoided. Second decomposition peak in coal B was also avoided. Devolatilization kinetics of coal A was not calculated in this work.

Table 2 shows the calculated values of activation energy and preexponential factor for the devolatilization of coal B and coal C. As all R^2 values were higher than 0.955, the adjustment between the proposed model and the experimental data was considered reliable. Preexponential factor and activation energy were directly related through the following expressions:

Coal B

$$\text{CO}_2: \ln A = 0.188 \cdot E_a - 4.041 \quad R^2 = 0.998$$

$$\text{N}_2: \ln A = 0.239 \cdot E_a - 5.518 \quad R^2 = 0.999$$

Table 2

Kinetic parameters for devolatilization reaction with coal B and coal C.

% H ₂ O	%N ₂	%CO ₂	Coal B			Coal C		
			E_a (kJ/mol)	A (min ⁻¹)	R^2	E_a (kJ/mol)	A (min ⁻¹)	R^2
0	100	0	41.3	78.3	0.988	47.5	357.5	0.997
20	80	0	30.8	6.3	0.989	38.0	28.8	0.993
40	60	0	29.8	4.9	0.989	39.0	37.5	0.992
70	30	0	27.9	3.2	0.985	38.9	36.4	0.992
0	0	100	26.7	2.8	0.955	39.2	36.9	0.994
20	0	80	32.7	8.4	0.984	38.2	28.7	0.994
40	0	60	37.7	21.8	0.995	42.1	68.2	0.986
70	0	30	32.4	7.4	0.989	40.9	53.5	0.992

Coal C

$$\text{CO}_2: \ln A = 0.221 \cdot E_a - 5.080 \quad R^2 = 0.999$$

$$\text{N}_2: \ln A = 0.265 \cdot E_a - 6.689 \quad R^2 = 1.000$$

This linear relationship between E_a and A is known as the kinetic compensation effect [24]. If R^2 value is close to 1, this indicates that the selected reaction order is appropriate to describe the experimental data [29].

Activation energy is defined as the minimum energy necessary to break the chemical bonds of the involved species and start the reaction. Therefore, a low activation energy means that the reaction is facilitated and the reaction rate should be high [28]. Activation energy values

were low for both coals in all studied conditions. E_a was in the range 26.7–41.3 kJ/mol for coal B, while E_a varied between 38.0 and 47.5 kJ/mol for coal C. In the literature, E_a values in N_2 atmosphere with different coals varied from 24 kJ/mol [17] to 282 kJ/mol [28]. Güneş et al. [25] evaluated the devolatilization kinetics of 12 Turkish coals with different characteristics with a single first order reaction model, finding that, in order to get a good adjustment, experimental data had to be divided into two or even three different zones where kinetic parameters were determined independently. E_a values in the first stage of devolatilization were from 3.85 to 29.87 kJ/mol. These low values were attributed to the representation of the large number of reactions taken place during devolatilization by a single first order reaction. Other authors [30–32] also found low activation energies (34–49 kJ/mol) for the devolatilization process and this was explained in terms of the cleavage of some weak bonds and the elimination of the volatile components from the coal matrix. Higher E_a values would be expected in kinetic models representing complete pyrolysis.

For both coals, E_a was higher in N_2 devolatilization than in CO_2 devolatilization without water. Addition of steam decreased E_a when N_2 was the balance gas for both coals, and increased when added to CO_2 . E_a values with 40 and 70 vol% of H_2O were roughly the same. These results indicate that the activation energy of coal devolatilization is dependent on the gas environment following this trend: E_a in $N_2 > E_a$ in oxy-steam (70% $H_2O/30\%CO_2$) $> E_a$ in CO_2 , for both coals studied.

3.2. Combustion of coal in O_2/N_2 and O_2/CO_2 atmospheres

The TG and DTG curves obtained with coal A, B and C under 20 vol% and 30 vol% of oxygen in conventional combustion (N_2) and oxy-fuel (CO_2) atmospheres are depicted in Figs. 3 and 4, respectively. Significant differences can be observed in both kinds of curves depending of the characteristics of the coal and the reaction atmosphere. The higher reactivity of coal C (Indonesian) was illustrated by lower reactions temperatures and a higher slope in the TG curve, while coal A (anthracite) started to be burnt at temperatures about 200 K higher. Coal B presented an intermediate reactivity and a clear slope change at about 750 K, indicating the presence of two different stages during the oxidation reaction. The same effect was found with coal A.

In the DTG curves from Fig. 4, two peaks were detected for the experiments with coal A and coal B. The first one at lower temperatures could be assigned to the devolatilization process while the latter corresponded to the combustion of the solid char formed in the previous

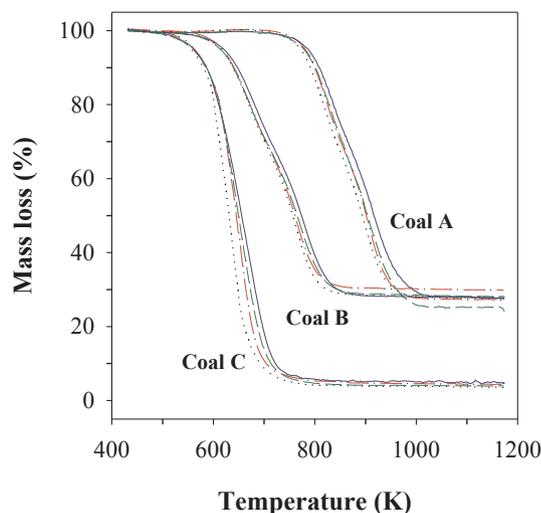


Fig. 3. TG curves of combustion experiments with coals A, B and C under different reaction atmospheres with variable oxygen concentrations in N_2 and CO_2 . 20 vol% $O_2 + CO_2$; 20 vol% $O_2 + N_2$; 30 vol% $O_2 + CO_2$; 30 vol% $O_2 + N_2$.

step. Some authors [22,33] also observed two peaks during direct oxidation of coal. Niu et al. [23] explained the presence of two DTG peaks during the combustion of anthracite in 20% O_2 -80% CO_2 in terms of the deeper coalification of this coal, with high fixed-carbon amount and low volatile matter content. The volatile fraction was released at lower temperatures. When temperature rose, the growing heat transfer facilitated the ignition and subsequent oxidation. Nevertheless, other works in literature [14,18,34] about coal oxidation show an only peak, even working with coals with similar properties and composition as coal A and coal B. Coal C presented an only noticeable peak with DTG_{max} up to four times higher than with the other two coals tested and without an obvious separation between the devolatilization and oxidation steps, that took place simultaneously due to its high reactivity.

When N_2 was replaced by CO_2 , the TG curves were shifted to higher temperatures for the three coals at the same oxygen concentration. Combustion process was delayed in oxy-fuel conditions with respect to conventional combustion in N_2 and this effect was more pronounced than in the devolatilization experiments. Significant differences were also observed in the maximum reactivity, DTG_{max} , especially with coal C. Consequently, oxy-fuel conditions are less propitious for coal combustion than conventional combustion in air. This agrees with data published in literature [29,35], where these dissimilarities between the combustion behaviours, ignition and burnout, were attributed to differences in the N_2 and CO_2 thermal capacities [14]. Fig. 5a shows the evolution of the specific heat of CO_2 and N_2 with temperature, calculated with the thermodynamics software HSC Chemistry. Due to the higher specific heat of CO_2 with respect to the N_2 one, higher temperatures were needed to attain combustion, following the adiabatic thermal explosion theory for ignition.

The effect of the oxygen concentration was also investigated. The TG and DTG curves obtained during the experiments carried out with 20 and 30 vol% of oxygen in combustion and oxy-fuel atmospheres are represented in Figs. 3 and 4. As expected, increasing the oxygen concentration in gas composition improved the combustion performance in all tests, shifting TG and DTG curves to lower temperatures. Riaza et al. [16] observed a decrease in the ignition temperature when the oxygen concentration increased during the oxidation of two Spanish coals. They attributed these results to the higher oxygen flux to the coal surface particles. Fig. 5b displays the values of the diffusion coefficient of O_2 in CO_2 , N_2 and H_2O . Oxygen transport in gas phase to the particle surface is favoured by the higher diffusion coefficient in H_2O , which might play a role in increasing combustion rates [35,36].

Fig. 6 explains how the characteristic temperatures where determined in this research. In the case of coal A and coal B, where two different peaks were found in the DTG curves, DTG_{max} corresponded to the maximum rate of the second peak, i.e. the oxidation peak. Therefore, T_{peak} was the temperature at which DTG_{max} occurred. T_i was estimated using the method described in [22] from the second DTG peak as illustrated in Fig. 6.

Fig. 7 shows the characteristic combustion temperatures and the maximum combustion rate for the experiments with coals A, B and C without steam and under 20 and 30 vol% O_2 . Different reactivities of the three coals affected the values of the characteristic temperatures. An augmentation of the reactivity from coal A to coal C caused the lessening of the characteristic temperatures at the same time that the maximum oxidation rate increased. The effect of the variation of oxygen concentration is clearly displayed in Fig. 7, where characteristics temperatures (T_i , T_{peak} and T_{bo}) decreased with an increasing oxygen concentration in all conditions and with all coals studied. The most important effect was found for the reaction rate with coal C, where DTG_{max} decreased in great extent under both N_2 and CO_2 when oxygen concentration varied from 20 to 30 vol%.

3.3. Combustion of coal in $H_2O/O_2/N_2$ and $H_2O/O_2/CO_2$ atmospheres

The combustion of coal in oxy-steam conditions with high steam

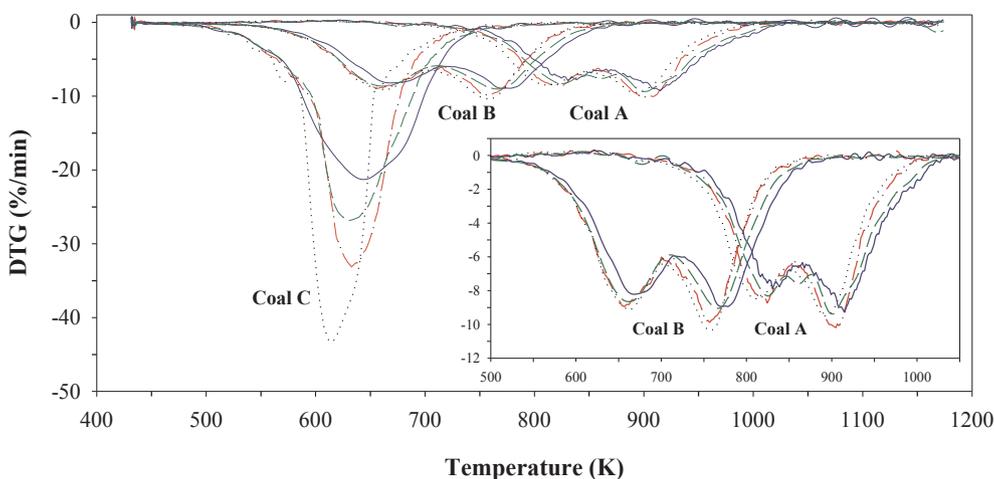


Fig. 4. DTG curves of combustion experiments with coals A, B and C under different reaction atmospheres with variable oxygen concentrations in N₂ and CO₂. 20 vol% O₂ + CO₂; 20 vol% O₂ + N₂; 30 vol% O₂ + CO₂; 30 vol% O₂ + N₂.

concentrations was studied in this work. The TG combustion profiles obtained in 20 and 30 vol% of oxygen with variable steam concentrations when CO₂ and N₂ were used are shown in Fig. 8. When coal A and C were tested in N₂ atmosphere, only experiments without steam were performed with comparison purposes. DTG curves are represented in Fig. 9.

Only slight differences were detected in the TG combustion profiles between experiments with variable steam concentrations in Fig. 8. TG graphs were almost overlapped mainly with coal B in all the studied operating conditions. Nevertheless, an effect of the addition of steam in coal A and coal C was noted in Fig. 9. An increase in steam concentrations shifted the DTG curves to a lower temperature zone, suggesting a diminution of the characteristic combustion temperatures. These dissimilarities were especially noticeable in the DTG profiles for coal C in oxy-fuel conditions (Fig. 9) where the addition of steam caused a clear increase in the mass loss rate.

As TG and DTG profiles did not allow inferring clearly how high concentrations of steam affected the combustion process, comparison between different operating conditions was made taking into account the characteristic temperatures of the oxidation peak, calculated as explained in Section 3.2. Fig. 10 shows the characteristic combustion temperatures and the maximum combustion rate for the experiments with coals A, B and C as a function of H₂O concentration. Coal reactivity, directly related to coal rank as explained above, affected the values of the characteristic temperatures. There was a diminution of temperatures from the high-rank coal A to the most reactive coal C.

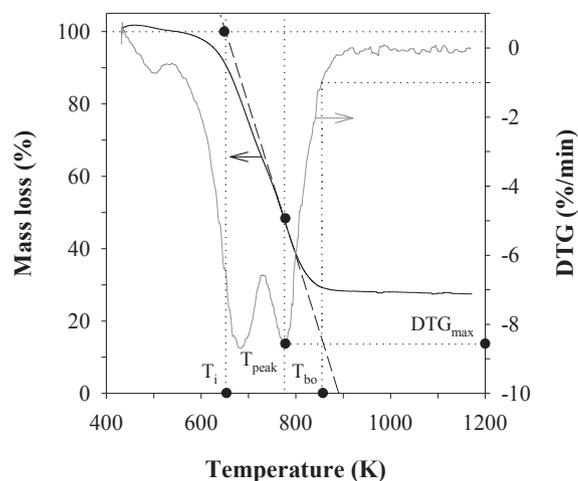


Fig. 6. Calculation method of the characteristic temperatures and maximum combustion rate. Coal B. 20 vol% O₂ + 70 vol% H₂O + 10 vol% CO₂.

Significant differences were observed in terms of the maximum mass loss rate, with four times higher values for coal C than for coals A and B.

For all coals studied, addition of 20 vol% H₂O replacing CO₂ produced a reduction in characteristic temperatures under 20 and 30 vol% O₂. However, when coal B performance was studied in N₂ atmosphere,

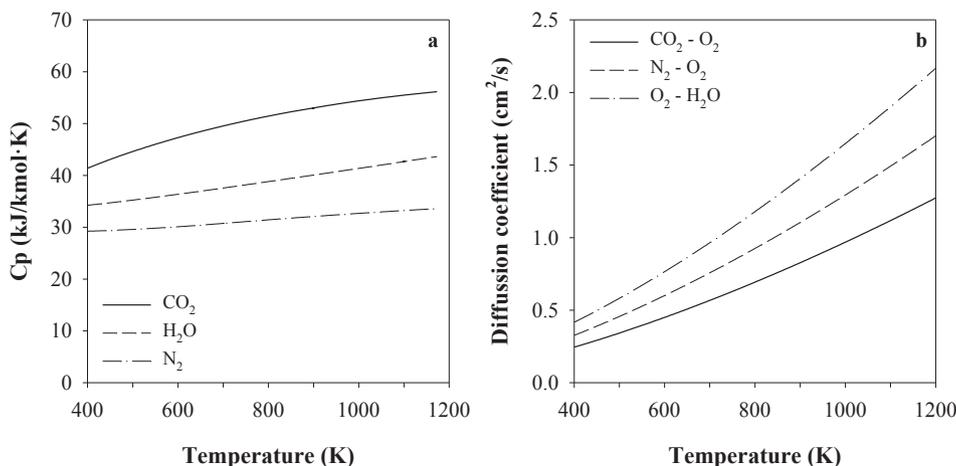


Fig. 5. Properties of the gases used in this work. a) Specific heat; b) Diffusion coefficient.

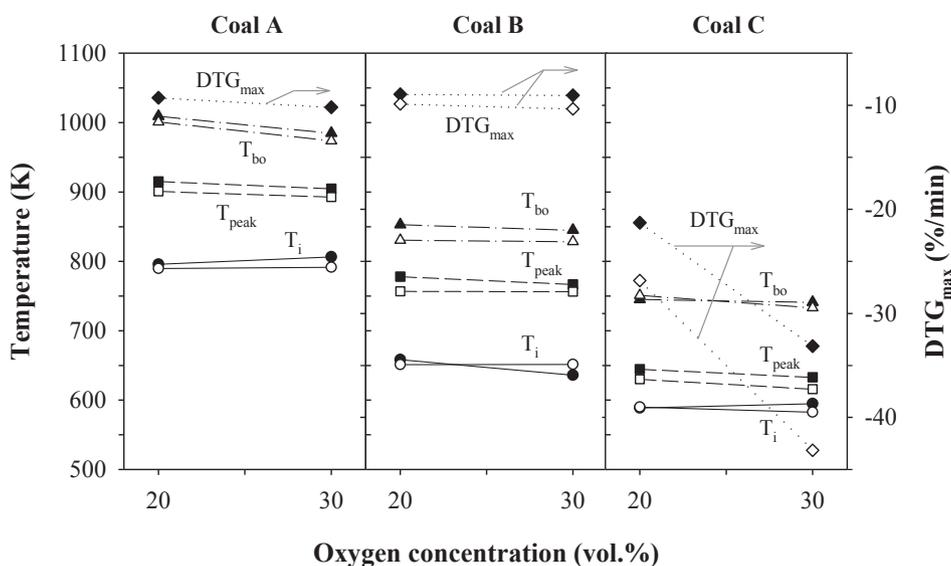


Fig. 7. Combustion characteristic temperatures and maximum combustion rate under atmospheres with different oxygen concentrations. Filled symbols: CO₂; Empty symbols: N₂.

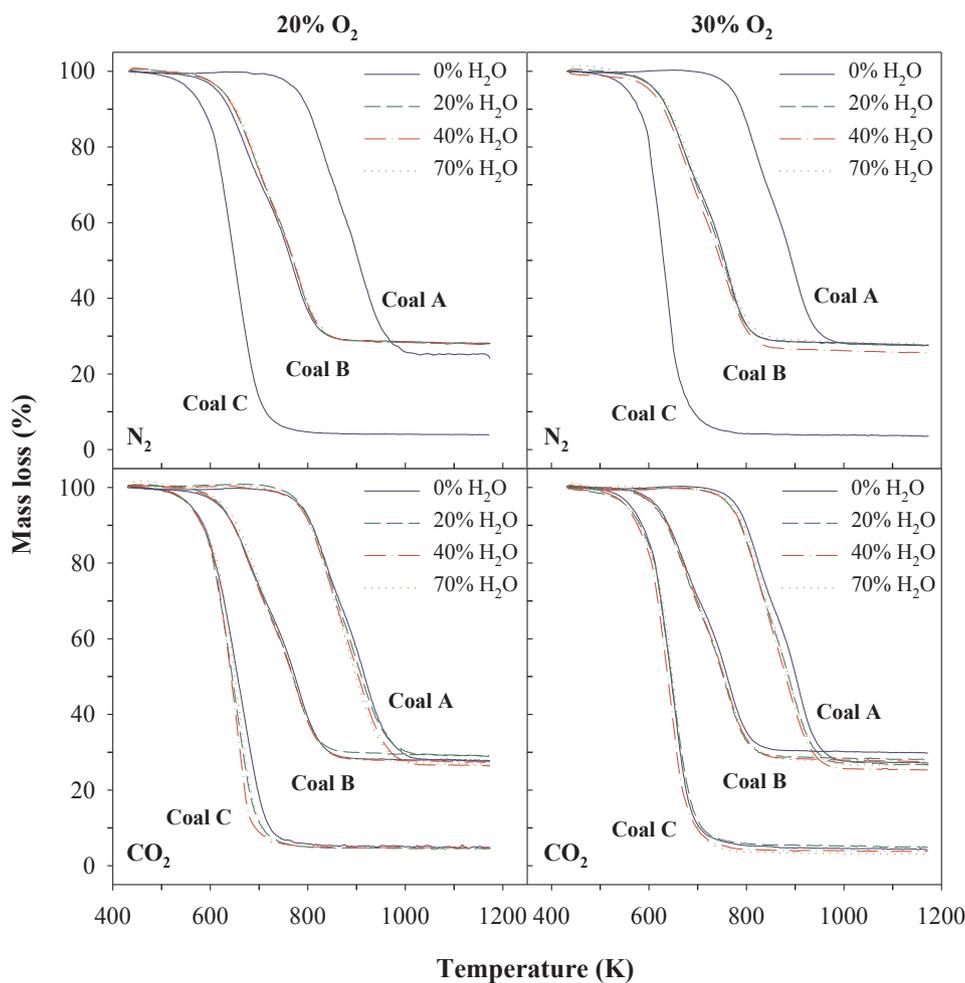


Fig. 8. TG curves of combustion experiments with coals A, B and C under different reaction atmospheres with variable steam concentrations.

addition of 20 vol% of steam caused the opposite effect with a significant reduction in the characteristic temperatures with 20 vol% O₂ and similar temperatures in 30 vol%. Previous studies confirmed the reduction of the characteristic temperatures under oxy-steam

atmosphere [13,19,37,38] in the same way as this work presents. Gil et al. [14] analysed the combustion behaviour of coal/biomass blends in a TGA and observed that DTG curves were shifted to lower temperatures with 10 and 20 vol% of steam probably owing to the lower

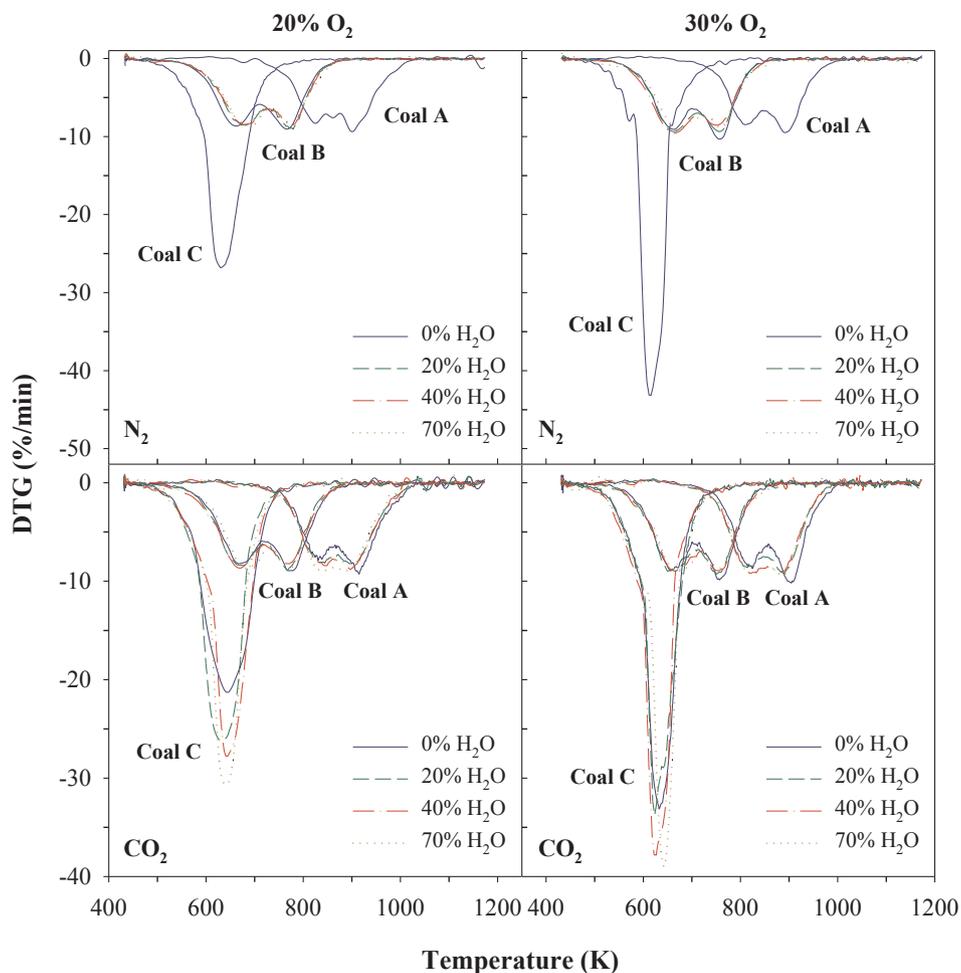


Fig. 9. DTG curves of combustion experiments with coals A, B and C under different reaction atmospheres with variable steam concentrations.

specific heat capacity of H₂O. Heat capacities of the O₂/H₂O/N₂ and O₂/H₂O/CO₂ mixtures used in this research were determined from individual C_p values in Fig. 5a and are summarized in Fig. 11a and 11b, respectively. Increasing contents of steam in CO₂ decreased C_p in oxy-

fuel atmosphere when both 20 or 30 vol% of oxygen were used while the opposite trend was found for N₂ atmosphere. These opposed values explicate the observed combustion behaviour in CO₂ and N₂ environment with 20 vol% of steam. When H₂O concentration augmented to 40

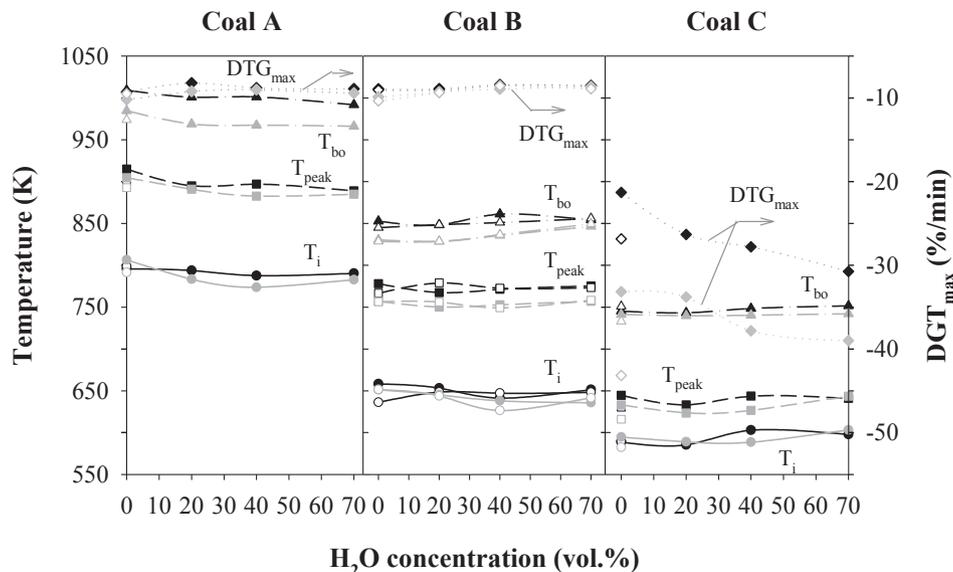


Fig. 10. Combustion characteristic temperatures and maximum combustion rate under different steam concentrations. Black symbols: 20% O₂; Grey symbols: 30% O₂; Filled symbols: CO₂; Empty symbols: N₂.

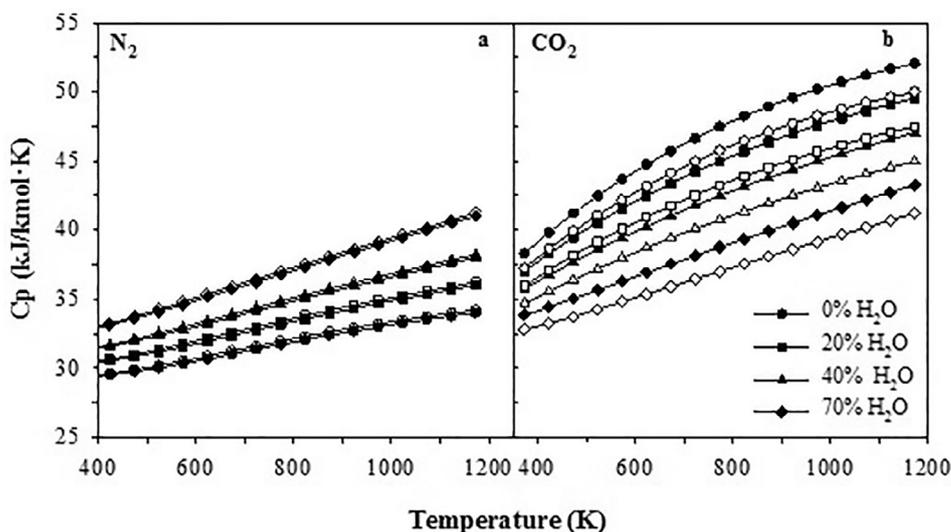
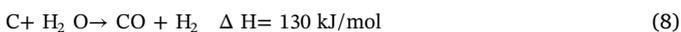


Fig. 11. Specific heat of different gaseous mixtures under variable steam and oxygen concentrations. —●— 0 vol% H₂O; —■— 20 vol% H₂O; —▲— 40 vol% H₂O; —◆— 70 vol% H₂O; filled symbols: 20 vol% O₂ and empty symbols: 30 vol% O₂.

and 70 vol%, clear patterns for the characteristic temperatures were not found and the variations of C_p shown in Fig. 11 were not enough to explain the obtained values. Other factors might be involved in the combustion process and combination of them caused the increase or decrease of the characteristic temperatures in each considered condition.

In the case of coal A, where the decrease of T_{bo} took place at a higher temperature range than with coals B and C, the occurrence of the endothermic steam gasification reaction might play a role reducing the temperature of the coal particles [13,37,39].



However, the reaction products might be favourable for the combustion process owing to their lower ignition temperature. The global effect of this reaction also depends on the steam concentration. At high temperature, a second reaction could take place, the steam shift reaction:



The reaction is exothermic and produces H₂, which is beneficial to the reduction in the ignition delay time of the gaseous mixture around the pulverized coal and burnout [13,37]. On the contrary, the increase of T_{bo} in the experiments at 70 vol% H₂O with coals B and C, where steam gasification was not favoured due to lower reaction temperatures, could suggest that high concentrations of steam might be a hindrance for coal oxidation. It has been proposed that higher thermal diffusivity and emissivity of H₂O with respect to that of CO₂ or N₂ would enhance the radiation heat transfer while coal particle temperature would be reduced, making T_i and T_{bo} larger [13,16,37].

In terms of oxidation reaction rate, only coal C was clearly affected by the presence of steam, with an important decrease in DTG_{max} , in greater extent for 20 vol% O₂ experiments. In all the studied conditions, the oxidation of coal C occurred in one step, consuming simultaneously the volatile fraction and the fixed carbon and involving a great demand of oxygen. Diffusion coefficient of oxygen in H₂O is higher than in N₂ or CO₂, as shown in Fig. 5b. Therefore, oxygen availability on particle environment is higher in an oxy-steam atmosphere under the same oxygen concentration, favouring volatile matter consumption in homogeneous gas-gas oxidation, and, as a consequence, leading to a higher reactivity [19] in the first stages of oxidation for this highly reactive coal. Other possible mechanism of the effect of steam content on ignition of coal particles is the promotion effect of OH radical on the oxidation of volatile hydrocarbons [40]. Lei et al. [13] also considered that the oxidation effect of H₂O is higher than N₂ or CO₂ to explain the beneficial effect of water on combustion.

According to the results shown above, the effect of steam on coal conversion was mainly dependent on coal rank. In order to gain insight into the different effects of steam on devolatilization and oxidation of coal, kinetic parameters were calculated and analysed in the following section.

3.4. Combustion kinetics

There are some attempts in literature to determine thermal reactivity and kinetics of coal in oxy-fuel combustion with isoconversional and non-isothermal thermogravimetric experiments from pyrolysis chars obtained from parent fuels [14,15,19]. Nevertheless, it is well established that even mild pyrolysis treatments for char production involve changes in particle structure, crosslinking and surface chemistry [20,41]. Moreover, volatile matter release might be favoured during direct oxidation of the fuel compared to a devolatilization/char oxidation scheme, because oxygen enhances the devolatilization and reactivity of the coal [33]. This effect should be taken into account in oxy-fuel combustion where CO₂ replaces N₂ and in oxy-steam combustion with important presence of H₂O, which might modify the devolatilization stage. Anthracite (coal A) clearly exemplified this behaviour when compared the low weight change due to volatile matter content release in devolatilization experiments (Figs. 1 and 2) with the extent of mass change and DTG first peak in oxidation tests (Figs. 3, 4, 8, 9). For this reason, some authors proposed using direct coal oxidation for kinetic studies in oxy-fuel [37,42] and oxy-steam combustion [18]. However, in these works, DTG curves showed a single peak profile from which separated events of devolatilization and oxidation were not detected. The combustion reaction was considered as a multi-staged process where experimental combustion profiles were divided into several steps just in order to obtain accurate fitting of the kinetic models [42,43].

The well-defined two-peak DTG curves obtained in the present work allowed the differentiation of devolatilization and oxidation stages for coals A and B, whereas combustion of coal C took place in a single stage due to its high reactivity. These results should be taken into account for the kinetic calculations. In the case of coal C, the whole range of α (0.05–0.95) was considered in the application of the Coats-Redfern integral method. Lower and upper data values were not included to avoid any experimental error or distorted data. However, preliminary analysis of the combustion data obtained with coal A and coal B showed that global kinetics calculated using α values from 0.05 to 0.95 did not adjust the experimental data properly, despite the fact that R^2 coefficient was very high for both coal A (0.980–0.989) and coal B (0.988–0.995). It was required to consider two different zones for

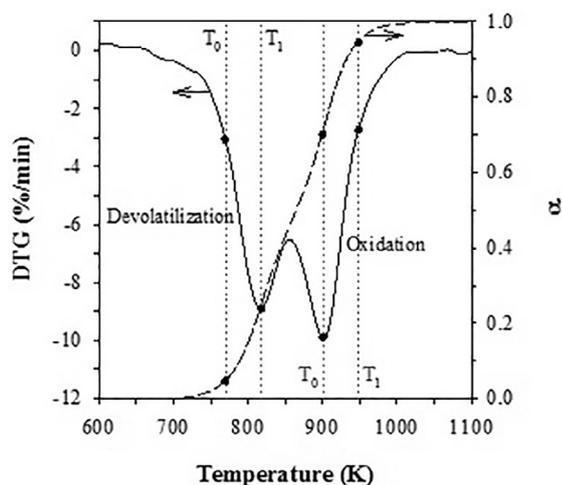


Fig. 12. Data zones considered for the kinetics calculation of devolatilization and oxidation processes. Coal A. 30 vol% O₂ + 70 vol% CO₂.

kinetic determination assuring that only devolatilization or oxidation took place in the investigated intervals. In order to obtain devolatilization kinetics, the data range comprised between $\alpha = 0.05$ and the temperature corresponding to the maximum mass loss rate in the first peak was examined (Fig. 12). Oxidation kinetics was evaluated in the interval between T_{peak} , associated to DTG_{max} , and $\alpha = 0.95$. Kinetic parameters, i.e. activation energy and preexponential factor, were determined for every studied condition with variable steam and oxygen concentrations in N₂ or CO₂ at one heating rate (20 K/min). The values of these parameters, together with R² and the temperature range studied, are summarized in Tables 3, 4 and 5 for coals A, B and C, respectively.

Fig. 13a is a graphic representation of devolatilization and oxidation activation energies for the studied coals obtained at the main combustion conditions: conventional combustion (20% O₂ + 80% N₂), oxy-fuel combustion (20% O₂ + 80% CO₂), wet-recycle oxy-fuel combustion (20% O₂ + 40% H₂O + 40% CO₂) and oxy-steam combustion (20% O₂ + 70% H₂O + 10% CO₂). Fig. 13b illustrates the activation energies obtained in the same range of conditions with 30 vol% O₂. As can be seen in Fig. 13a, the main differences in terms of kinetic values were due to the inherent nature of each coal. Anthracite (coal A) exhibited higher E_a values than the blended coal B, meanwhile single-step direct oxidation of highly reactive coal C led to E_a values in the interval 73–80 kJ/mol. Liu et al [44] studied the combustion performance of three types of lignites and a bituminous coal by thermogravimetric analysis, finding that activation energy decreased with an increasing volatile matter content. In the case of coals A and B, where two distinct peaks were found in the DTG profiles, activation energies for the first peak, corresponding to devolatilization in direct oxidation, presented

higher values (148–156 kJ/mol for coal A and 77–87 kJ/mol for coal B) than those obtained for the second peak, i.e. oxidation, (91–97 kJ/mol for coal A and 66–71 kJ/mol for coal B). Similar results were found in previous investigations when isoconversional kinetic analyses were used to investigate coal direct oxidation [42,45]. Activation energy was higher at first stages of coal conversion, when volatile matter is consumed, and decreased as conversion degree increased. The results of this work confirmed the impact of coal rank on reactivity in conventional combustion and oxy-combustion. This was as well important in oxy-steam conditions. Nevertheless, no significant differences between the apparent activation energies were obtained for each coal when comparing different combustion technologies.

The same trend for E_a variation in terms of coal rank is shown in Fig. 13b where activations energies for experiments with 30 vol% oxygen are displayed. However, in this case, oxygen-enriched experiments involved higher E_a values. The increase of apparent activation energy with the oxygen concentration was previously described by several authors [15,18,46]. This fact is related to the compensation effect between the kinetic parameters, E_a and A, in kinetic calculations described in Section 2.3, which implies that the increase of the apparent preexponential factor seems to attenuate the decrease of the reaction rate constant caused by the increase of the apparent activation energy [46].

It has been recently demonstrated that kinetic parameters for oxy-combustion should be determined in the low temperature range (below 900 K) to ensure the chemical kinetic regime, while the reaction rate at temperatures above 1000 K should be determined by extrapolation based on the Arrhenius equation [47]. The temperature interval considered for the kinetics calculation is shown in Tables 3, 4 and 5 for every studied operating condition. All of them are in the range of chemical reaction control kinetics with the exception of T_{bo} for the direct oxidation of coal A (Table 3). Using the calculated kinetic parameters, rate constant k can be obtained using Eq. (3) and the Arrhenius relationship can be plotted extrapolating the results for higher temperatures, in the range of combustion in fluidised bed and entrained flow reactors. Fig. 14 displays the obtained values for rate constant k in the 800–1200 K range, to compare oxy-steam and enriched oxy-steam combustion with the most representative combustion atmospheres. This figure illustrates how oxidation rate is dependent on coal rank, presenting lower values for anthracite as a general trend, and the highest for coal C. Similar rates were obtained for all the conditions studied with coal A, although a slight increase was found in 30% O₂ combustion with respect to 20 vol% O₂. Coal B, the commercial blend, exhibited a uniform combustion behaviour, with no significant differences in reaction rate under high concentration of steam with respect to conventional combustion or oxy-fuel combustion, both in 20 vol% O₂ and 30 vol% O₂. In the case of the highly reactive coal C, an obvious effect of the oxygen concentration was observed, with higher reaction rates at 30 vol% O₂. Oxy-steam and enriched oxy-steam combustion show lower reaction rates than enriched conditions, but higher than conventional

Table 3
Kinetic parameters for combustion of coal A.

%O ₂	%H ₂ O	%CO ₂	%N ₂	Devolatilization			Oxidation						
				E _a (kJ/mol)	A (min ⁻¹)	R ²	T ₀ (K)	T ₁ (K)	E _a (kJ/mol)	A (min ⁻¹)	R ²	T ₀ (K)	T ₁ (K)
20	0	80	0	152.7	6.01·10 ⁸	0.999	774.7	830.6	94.1	7.54·10 ⁴	0.996	915.1	980.2
20	20	60	0	169.2	7.88·10 ⁹	0.997	778.8	834.4	92.6	6.79·10 ⁴	0.999	894.9	972.0
20	40	40	0	148.5	3.45·10 ⁹	0.998	772.3	844.1	91.7	6.16·10 ⁴	0.999	897	970.4
20	70	10	0	156.3	1.13·10 ⁹	0.999	774.5	844.4	92.6	7.73·10 ⁴	0.998	889.1	964.0
30	0	70	0	174.9	2.48·10 ¹⁰	0.998	772.7	824.6	114.6	1.77·10 ⁶	0.996	904.8	954.5
30	20	50	0	155.2	1.67·10 ⁹	0.999	758.3	814.7	105.9	6.45·10 ⁵	0.999	890.8	943.3
30	40	30	0	158.3	2.53·10 ⁹	0.999	761.2	818.9	98.7	2.41·10 ⁵	1.000	882.7	941.9
30	70	0	0	156.0	1.57·10 ⁹	0.999	764.0	824.8	109.0	1.03·10 ⁶	0.999	884.09	940.4
20	0	0	80	148.7	3.99·10 ⁸	0.999	765.5	824.3	97.0	1.28·10 ⁵	0.999	900.8	968.6
30	0	0	70	170.0	1.59·10 ¹⁰	0.999	761.4	810.4	107.4	7.65·10 ⁵	0.998	892.8	948.4

Table 4
Kinetic parameters for combustion of coal B.

%O ₂	%H ₂ O	%CO ₂	%N ₂	Devolatilization			Oxidation						
				E _a (kJ/mol)	A (min ⁻¹)	R ²	T ₀ (K)	T ₁ (K)	E _a (kJ/mol)	A (min ⁻¹)	R ²	T ₀ (K)	T ₁ (K)
20	0	80	0	77.6	1.20·10 ⁵	1.000	608.2	667.5	71.2	2.15·10 ⁴	0.999	778.1	834.2
20	20	60	0	87.5	8.70·10 ⁵	0.998	611.9	673.3	69.4	1.80·10 ⁴	0.998	767.5	828.0
20	40	40	0	82.1	2.93·10 ⁵	1.000	610.8	666.2	67.0	1.14·10 ⁴	0.999	771.5	833.6
20	70	10	0	87.2	6.39·10 ⁵	1.000	619.8	683.6	66.5	1.02·10 ⁴	0.998	775.4	835.3
30	0	70	0	85.7	7.81·10 ⁵	0.999	603.0	660.0	63.6	7.76·10 ³	0.990	757.1	823.2
30	20	50	0	82.3	4.10·10 ⁵	0.998	601.3	649.8	71.9	3.55·10 ⁴	0.999	750.2	808.9
30	40	30	0	80.8	2.83·10 ⁵	1.000	602.2	663.9	67.0	1.47·10 ⁴	0.998	752.9	815.3
30	70	0	0	79.2	1.91·10 ⁵	1.000	605.1	676.6	61.6	5.66·10 ³	0.988	757.0	823.0
20	0	0	80	80.4	2.62·10 ⁵	1.000	601.2	660.9	69.2	1.81·10 ⁴	0.998	766.8	825.3
20	20	0	60	82.3	2.89·10 ⁵	1.000	611.5	674.4	72.6	2.93·10 ⁴	0.997	779.0	828.7
20	40	0	40	79.1	1.54·10 ⁵	1.000	609.7	677.3	69.5	1.72·10 ⁴	0.998	772.7	832.3
20	70	0	10	79.0	1.43·10 ⁵	1.000	613.0	680.7	69.9	1.83·10 ⁴	0.999	773.5	831.0
30	0	0	70	84.8	6.33·10 ⁵	0.999	601.4	663.6	76.1	6.85·10 ⁴	0.998	756.5	810.7
30	20	0	50	85.9	7.77·10 ⁵	1.000	602.9	661.9	70.0	2.50·10 ⁴	0.996	756.1	812.1
30	40	0	30	80.3	2.31·10 ⁵	1.000	606.4	673.0	68.8	1.95·10 ⁴	0.998	756.5	816.4
30	70	0	0	83.1	3.99·10 ⁵	1.000	605.0	670.7	62.5	6.57·10 ³	0.990	758.4	821.9

Table 5
Kinetic parameters for combustion of coal C.

%O ₂	%H ₂ O	%CO ₂	%N ₂	E _a (kJ/mol)	A (min ⁻¹)	R ²	T ₀ (K)	T ₁ (K)
20	0	80	0	73.5	2.09·10 ⁵	0.999	558.4	726.1
20	20	60	0	81.3	1.30·10 ⁶	0.997	558.9	710.8
20	40	40	0	79.1	6.35·10 ⁵	0.996	558.6	719.2
20	70	10	0	80.2	8.94·10 ⁵	0.995	557.0	716.3
30	0	70	0	86.8	3.75·10 ⁶	0.994	561.0	711.1
30	20	50	0	80.9	1.16·10 ⁶	0.995	554.3	710.6
30	40	30	0	81.7	1.64·10 ⁶	0.992	551.0	706.4
30	70	0	0	80.4	1.05·10 ⁶	0.992	555.0	710.3
20	0	0	80	77.9	5.66·10 ⁵	0.996	558.5	721.7
30	0	0	70	88.2	6.95·10 ⁶	0.981	556.0	700.8

and oxy-fuel conditions. This suggests that steam presence promotes oxidation at 20 vol% O₂ with coals that contain a high proportion of volatile matter.

According to the results shown above, this kinetic study indicates that oxy-steam combustion presents close reaction rates to those found in conventional and oxy-fuel combustion. Therefore, from an operational point of view, oxy-steam combustion is a feasible technology that allows CO₂ capture overcoming some of the main oxy-fuel combustion disadvantages.

4. Conclusions

The devolatilization and combustion behaviour of three coals (anthracite, blend of sub-bituminous coals and low-rank coal) with dissimilar characteristics was investigated in a thermobalance with a water vapour furnace that allowed working at high steam concentrations. Non-isothermal experiments (423–1173 K) were carried out with variable steam concentrations (0, 20, 40 and 70 vol%) in N₂ and CO₂ to study devolatilization performance. Combustion tests were accomplished with the same steam concentrations in N₂ and CO₂ under 20 and 30 vol% O₂ in order to compare the effect of the chemical environment on conventional, oxy-fuel and oxy-steam combustion. Kinetic parameters, i.e. activation energy (E_a) and preexponential factor (A), for devolatilization and combustion were also determined from the TG profiles using the Coats-Redfern integral method, assuming first order reaction.

The main conclusions of this work are the following:

1. Substitution of N₂ by CO₂ in devolatilization experiments did not affect the devolatilization behaviour of the three coals. DTG peak temperatures and reactivities did not change in the presence of high steam concentrations but were significantly influenced by the coal rank. E_a values for devolatilization reaction were low (26.7–47.5 kJ/mol) and followed the next trend: E_a in N₂ > E_a in oxy-steam > E_a in CO₂.

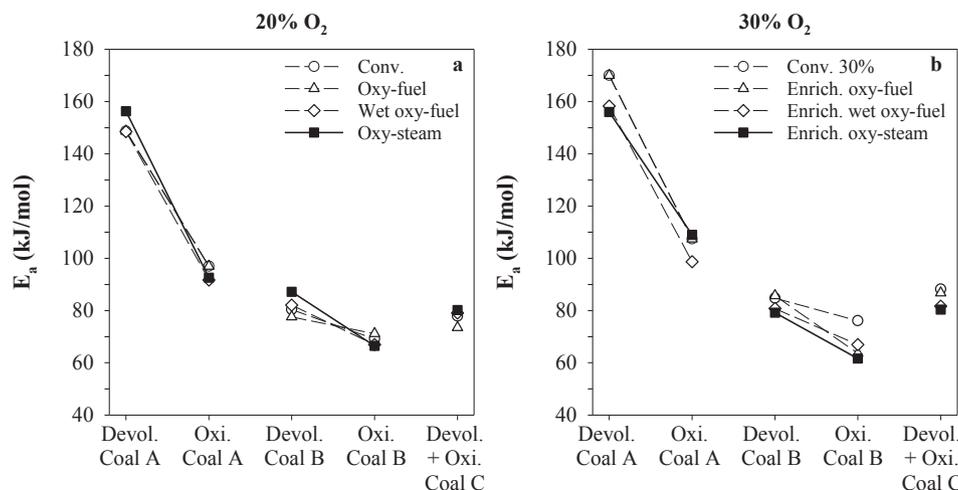


Fig. 13. Activation energy, E_a, for different combustion conditions using coals A, B and C under a) 20 vol% O₂ and b) 30 vol% O₂.

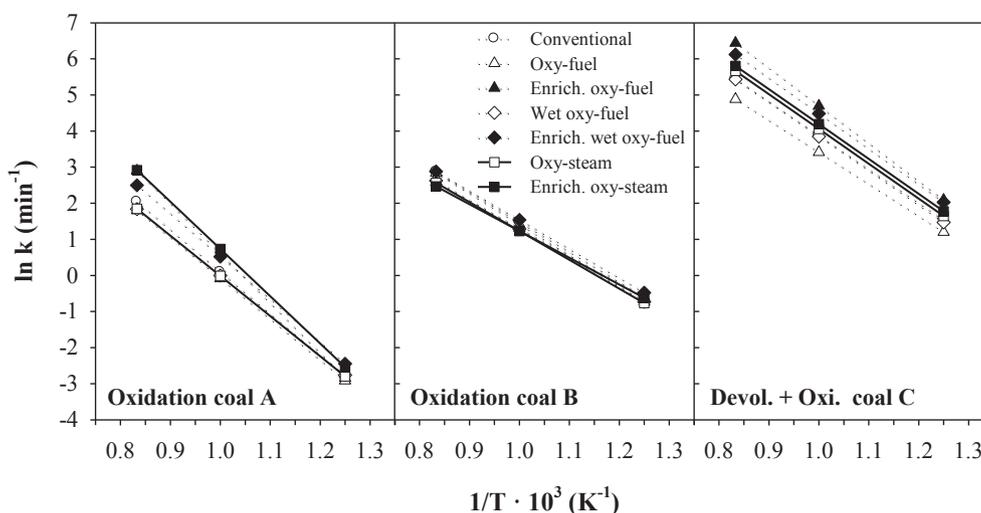


Fig. 14. $\ln k$ calculated for the oxidation reaction in the range 800–1200 K for different combustion conditions with coals A, B and C.

- DTG curves of coals A and B obtained from direct oxidation experiments showed a double peak that allowed the independent study of the devolatilization and oxidation stages while the most reactive coal C presented an only DTG peak. Characteristic temperatures and maximum reaction rates were determined as a function of H_2O partial pressure for the three coals.
- Replacing CO_2 with 20% H_2O produced a decrease in ignition and burnout temperatures due to the lower specific heat of H_2O for all the conditions studied. At higher steam concentrations, coals showed different behaviours depending mainly on their rank. For high-rank anthracite, burnout temperatures decreased in oxidation with 40% and 70% H_2O , suggesting that gasification at high temperature favoured the oxidation process on particle surface. For high-volatile content coals, 40% and 70% H_2O enhanced direct oxidation rate due to higher O_2 diffusivity in H_2O than in CO_2 or N_2 .
- Kinetic parameters were determined independently for devolatilization and oxidation stages from selected intervals of the TG-DTG curves. Activation energy was higher at first stages of coal conversion, when volatile matter was consumed, while lower values were obtained for the oxidation reaction. Significant differences between the apparent activation energies were not found for the three coals when comparing different combustion technologies.
- Arrhenius dependency of the reaction rate constant at high temperature (800–1200 K) was calculated. When comparing conventional, oxy-fuel and oxy-steam combustion technologies, no differences were observed for sub-bituminous coal (coal B) and anthracite (coal A). Only the low-rank coal (coal C) showed that reaction rate in oxy-steam was between those calculated for 30% O_2 oxy-fuel and 20% oxy-fuel and air combustion. This seems to indicate that steam presence promotes oxidation at 20% O_2 when working with high-volatile-matter content coals.

Acknowledgements

This work was funded by the Spanish Ministry of Economy, Industry and Competitiveness under contracts ENE2015-67448-C2-1 and ENE2015-67448-C2-2-R. A.I. Escudero acknowledges the FPI fellowship BES-2016-078573 financed by the Spanish Ministry of Economy, Industry and Competitiveness.

References

- International Energy Agency. Technology Roadmap: Carbon capture and storage. In: <https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/TechnologyRoadmapCarbonCaptureandStorage.pdf>, ed. Paris, France; 2013:63.
- Chen L, Yong SZ, Ghoniem AF. Oxy-fuel combustion of pulverized coal: characterization, fundamentals, stabilization and CFD modeling. *Prog Energy Combust Sci* 2012;38(2):156–214.
- Stanger R, Wall T, Spörl R, Paneru M, Grathwohl S, Weidmann M, et al. Oxyfuel combustion for CO_2 capture in power plants. *Int J Greenhouse Gas Control* 2015;40:55–125.
- Lockwood T. Development in oxyfuel combustion of coal. CCC/240. London: IEA Clean Coal Centre; 2014.
- Hagi H, Nemer M, Le Moullec Y, Bouallou C. Towards second generation oxy-pulverized coal power plants: energy penalty reduction potential of pressurized oxy-combustion systems. *Energy Procedia* 2014;63:431–9.
- Zayoud A, Mahanta P, Saha UK. Pure oxy-fuel circulating fluidized bed combustion by controlling adiabatic flame temperature using fuel staging. *Curr Sci (00113891)* 2017;113(8):1560–7.
- Seepana S, Jayanti S. Steam-moderated oxy-fuel combustion. *Energy Convers Manage* 2010;51(10):1981–8.
- Zanganeh K, Salvador C, Mitrovic M, Shafeen A. 3rd generation oxy-fuel combustion systems. 3rd IEAGHG International Oxy-Combustion Workshop. Yokohama, Japan; 2008.
- Salvador C, Mitrovic M, Zanganeh K. Novel oxy-steam burner for zero-emission power plants. 1st Oxyfuel Combustion Conference. Cottbus, Germany; 2009.
- Sheng L, Liu X, Si J, Xu Y, Zhou Z, Xu M. Simulation and comparative energy analyses of oxy-steam combustion and O_2/CO_2 recycled combustion pulverized-coal-fired power plants. *Int J Greenhouse Gas Control* 2014;27:267–78.
- Tu Y, Liu H, Su K, Chen S, Liu Z, Zheng C, et al. Numerical study of H_2O addition effects on pulverized coal oxy-MILD combustion. *Fuel Process Technol* 2015;138:252–62.
- Jin B, Zhao H, Zou C, Zheng C. Comprehensive investigation of process characteristics for oxy-steam combustion power plants. *Energy Convers Manage* 2015;99:92–101.
- Lei K, Ye B, Cao J, Zhang R, Liu D. Combustion characteristics of single particles from bituminous coal and pine sawdust in O_2/N_2 , O_2/CO_2 , and $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ atmospheres. *Energies* 2017;10(11):1695.
- Gil MV, Riaza J, Álvarez L, Pevida C, Pis JJ, Rubiera F. A study of oxy-coal combustion with steam addition and biomass blending by thermogravimetric analysis. *J Therm Anal Calorim* 2012;109(1):49–55.
- Yi B, Zhang L, Huang F, Mao Z, Zheng C. Effect of H_2O on the combustion characteristics of pulverized coal in O_2/CO_2 atmosphere. *Appl Energy* 2014;132(Supplement C):349–57.
- Riaza J, Álvarez L, Gil MV, Pevida C, Pis JJ, Rubiera F. Effect of oxy-fuel combustion with steam addition on coal ignition and burnout in an entrained flow reactor. *Energy* 2011;36(8):5314–9.
- Cai L, Zou C, Guan Y, Jia H, Zhang L, Zheng C. Effect of steam on ignition of pulverized coal particles in oxy-fuel combustion in a drop tube furnace. *Fuel* 2016;182:958–66.
- Zou C, Zhang L, Cao S, Zheng C. A study of combustion characteristics of pulverized coal in $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ atmosphere. *Fuel* 2014;115(Supplement C):312–20.
- Zhang L, Zou C, Wu D, Liu Y, Zheng C. A study of coal chars combustion in $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ mixtures by thermogravimetric analysis. *J Therm Anal Calorim* 2016;126(2):995–1005.
- Xu J, Su S, Sun Z, Qing M, Xiong Z, Wang Y, et al. Effects of steam and CO_2 on the characteristics of chars during devolatilization in oxy-steam combustion process. *Appl Energy* 2016;182(Supplement C):20–8.
- Escudero A, Espatolero S, Mayoral M, Andrés J, Blanco S, Fernández J, et al. Towards oxy-steam combustion: the effect of increasing the steam concentration in oxy-coal-fired reactors. 2nd International Workshop on Oxy-Fuel Combustion. Bochum, Germany; 2018.
- Li Q, Zhao C, Chen X, Wu W, Li Y. Comparison of pulverized coal combustion in air

- and in O₂/CO₂ mixtures by thermo-gravimetric analysis. *J Anal Appl Pyrol* 2009;85(1):521–8.
- [23] Niu SL, Lu CM, Han KH, Zhao JL. Thermogravimetric analysis of combustion characteristics and kinetic parameters of pulverized coals in oxy-fuel atmosphere. *J Therm Anal Calorim* 2009;98(1):267.
- [24] Czajka K, Kisiela A, Morón W, Ferens W, Rybak W. Pyrolysis of solid fuels: thermochemical behaviour, kinetics and compensation effect. *Fuel Process Technol* 2016;142(Supplement C):42–53.
- [25] Güneş M, Güneş S. A study on thermal decomposition kinetics of some Turkish coals. *Energy Sources* 2005;27(8):749–59.
- [26] Toloue Farrokh N, Askari M, Fabritius T. Investigation of Tabas anthracite coal devolatilization: kinetics, char structure and major evolved species. *Thermochim Acta* 2017;654:74–80.
- [27] Chen C, Wang J, Liu W, Zhang S, Yin J, Luo G, et al. Effect of pyrolysis conditions on the char gasification with mixtures of CO₂ and H₂O. *Proc Combust Inst* 2013;34(2):2453–60.
- [28] Mu L, Chen J, Yin H, Song X, Li A, Chi X. Pyrolysis behaviors and kinetics of refining and chemicals wastewater, lignite and their blends through TGA. *Bioresour Technol* 2015;180:22–31.
- [29] Valdés CF, Marrugo G, Chejne F, Román JD, Montoya JI. Effect of atmosphere reaction and heating rate on the devolatilization of a Colombian sub-bituminous coal. *J Anal Appl Pyrol* 2016;121:93–101.
- [30] Xu Y, Zhang Y, Wang Y, Zhang G, Chen L. Thermogravimetric study of the kinetics and characteristics of the pyrolysis of lignite. *React Kinet Mech Catal* 2013;110(1):225–35.
- [31] Pantoleontos G, Basinas P, Skodras G, Grammelis P, Pintér JD, Topis S, et al. A global optimization study on the devolatilisation kinetics of coal, biomass and waste fuels. *Fuel Process Technol* 2009;90(6):762–9.
- [32] Kastanaki E, Vamvuka D, Grammelis P, Kakaras E. Thermogravimetric studies of the behavior of lignite-biomass blends during devolatilization. *Fuel Process Technol* 2002;77–78:159–66.
- [33] Biagini E, Tognotti L. A generalized correlation for coal devolatilization kinetics at high temperature. *Fuel Process Technol* 2014;126(Supplement C):513–20.
- [34] Deng J, Li Q, Xiao Y, Wen H. The effect of oxygen concentration on the non-isothermal combustion of coal. *Thermochim Acta* 2017;653:106–15.
- [35] Meng F, Yu J, Tahmasebi A, Han Y. Pyrolysis and combustion behavior of coal gangue in O₂/CO₂ and O₂/N₂ mixtures using thermogravimetric analysis and a drop tube furnace. *Energy Fuels* 2013;27(6):2923–32.
- [36] Yuan Y, Li S, Xu Y, Yao Q. Experimental and theoretical analyses on ignition and surface temperature of dispersed coal particles in O₂/N₂ and O₂/CO₂ ambients. *Fuel* 2017;201:93–8.
- [37] Zou C, Cai L, Wu D, Liu Y, Liu S, Zheng C. Ignition behaviors of pulverized coal particles in O₂/N₂ and O₂/H₂O mixtures in a drop tube furnace using flame monitoring techniques. *Proc Combust Inst* 2015;35(3):3629–36.
- [38] Cai L, Zou C, Liu Y, Zhou K, Han Q, Zheng C. Numerical and experimental studies on the ignition of pulverized coal in O₂/H₂O atmospheres. *Fuel* 2015;139:198–205.
- [39] Cai L, Zou C. Oxy-steam Combustion. In: Zeng Chuguang LZ, editor. *Oxy-Fuel Combustion Fundamentals, Theory and Proactive*. United Kingdom: Elsevier; 2018. p. 325–38.
- [40] Xu Y, Li S, Yao Q, Yuan Y. Investigation of steam effect on ignition of dispersed coal particles in O₂/N₂ and O₂/CO₂ ambients. *2nd International Workshop on Oxy-Fuel Combustion*. Bochum, Germany; 2018.
- [41] Senneca O, Scala F, Chirone R, Salatino P. Relevance of structure, fragmentation and reactivity of coal to combustion and oxy-combustion. *Fuel* 2017;201:65–80.
- [42] Zhou Z, Hu X, You Z, Wang Z, Zhou J, Cen K. Oxy-fuel combustion characteristics and kinetic parameters of lignite coal from thermo-gravimetric data. *Thermochim Acta* 2013;553:54–9.
- [43] Li H, Xia S, Ma P. Thermogravimetric investigation of the co-combustion between the pyrolysis oil distillation residue and lignite. *Bioresour Technol* 2016;218:615–22.
- [44] Liu MQ, Liu JZ, Yu YJ, Wang ZH, Zhou JH, Cen KF. Investigation of lignite combustion characteristics with thermal analysis. *Adv Mater Res* 2013;614–615:25–30.
- [45] Slyusarskiy KV, Larionov KB, Osipov VI, Yankovsky SA, Gubin VE, Gromov AA. Non-isothermal kinetic study of bituminous coal and lignite conversion in air and in argon/air mixtures. *Fuel* 2017;191:383–92.
- [46] Wang C, Zhang X, Liu Y, Che D. Pyrolysis and combustion characteristics of coals in oxyfuel combustion. *Appl Energy* 2012;97:264–73.
- [47] Babinski P, Sciazko M, Ksepko E. Limitation of thermogravimetry for oxy-combustion analysis of coal chars. *J Therm Anal Calorim* 2017;133(1):713–25.

A.2

FROM O₂/CO₂ TO O₂/H₂O COMBUSTION: THE EFFECT OF LARGE STEAM ADDITION ON ANTHRACITE IGNITION, BURNOUT AND NOX FORMATION.



From O₂/CO₂ to O₂/H₂O combustion: The effect of large steam addition on anthracite ignition, burnout and NO_x formation



Ana I. Escudero^a, María Aznar^a, Luis I. Díez^{a,*}, M. Carmen Mayoral^b, José M. Andrés^b

^a Department of Mechanical Engineering, Joint Institute University of Zaragoza-CIRCE, University of Zaragoza, María de Luna s/n, 50018 Zaragoza, Spain

^b Instituto de Carboquímica-CSIC, Miguel Luesma 4, 50018, Zaragoza, Spain

ARTICLE INFO

Keywords:

Oxy-combustion
Steam moderation
Anthracite
Ignition
Burnout
NO_x emissions

ABSTRACT

Steam-moderated combustion has been proposed to suppress flue gas recycling in oxy-fired units, but the influence of replacing CO₂ by H₂O has to be deeply studied. In this paper, oxy-fuel combustion of anthracite with large steam addition has been experimentally characterized, and main results are discussed as concerns the influence upon the ignition temperature, the burnout and the NO_x formation. The tests have been carried out in an electrically-heated entrained flow reactor for a set of O₂/CO₂ and O₂/H₂O/CO₂ atmospheres, with steam addition up to 40% vol. The results show that ignition temperature diminishes when steam is added in low rates (maximum decrease of 16 °C), but the trend is reversed for the higher steam concentrations (maximum increase of 18 °C). The effect of steam addition on coal burnout rates is more significant for the 21% vol. O₂ atmosphere, with a decrease of 2.2–5.3 percentage points, and almost negligible for the 35% vol. O₂. An outstanding reduction of NO specific emissions is detected when adding H₂O, with decrements ranging 28–45% compared to the dry conditions. The transition from O₂/CO₂ combustion to O₂/H₂O combustion barely affects the anthracite conversion but significantly diminishes NO_x formation rates.

1. Introduction

According to a recent IEA report [1], global energy demand will increase by more than a quarter to 2040. Despite there is a great scope for renewable energies to increase, coal will still playing a major role in bringing affordable, reliable electricity to millions of people in the near and medium term [2]. Coal world consumption increased by 0.7% during 2018 after two years of decline, while CO₂ emissions level has recently reached its highest value with 33.4 Gton [3]. Consequently, the deployment and application of all clean energy technologies, including CO₂ capture in coal-fired power plants, is necessary and urgent.

Carbon Capture, Use and Storage (CCUS) technologies are internationally recognised as indispensable ways to meet climate targets. Carbon capture systems in fossil fuel-fired plants have been worldwide proved with 21 large-scale integrated projects in operation or under construction [2]. Among them, oxy-fuel combustion consists on firing fuels in enriched-O₂ environments, free of N₂, producing flue gases mostly composed by CO₂ and suitable for compression and storage. Recycling of about 60% of the total flue gases [4] is needed to moderate the temperature in the furnaces and get flame stability. Several issues have been researched during the last years in relation to fuel conversion, fluid dynamics, heat transfer and pollutants formation in oxy-fired

systems, aiming at determining the optimal O₂/CO₂ composition in comparison to the well-known air-fired performance [5,6].

Main challenges for the development of oxy-fuel combustion plants are related to the reduction of the large energy penalties caused by ASU and CPU stages (air separation unit and compression and processing unit, respectively), with a target of 7–9% [7]. Besides energy integration and optimization, other solutions can also contribute to increase the efficiency and operating manageability of these plants. One possibility is the full avoidance of recycling flue gases, or alternatively the replacement of CO₂ by H₂O to dilute the oxygen (the so-called oxy-steam combustion). This was initially suggested by Salvador [8], and represents a chance beyond the concept of wet recycling in which a rate of the flue gases returns to the boiler without any previous condensation. Several authors have reported the advantages of the oxy-steam combustion by simulating full-scale concepts [9–12]. These advantages can be summarized in the following items: 1) simpler plant layout, 2) reduction of boilers size, 3) decrease of gas cleaning requirements, 4) decoupling the furnace operation and the flue gas recycling, 4) reduction of the ancillaries consumption, 5) reduction of the air in-leakages.

There are already some published results concerning lab-scale research of coal oxy-combustion with a different extent of steam addition rates. They are mostly focused on the ignition behaviour of a single

* Corresponding author.

E-mail address: luisig@unizar.es (L.I. Díez).

Nomenclature

ASU	Air separation unit
CCUS	Carbon capture, use and storage
CPU	Compression and processing unit
DTF	Drop tube furnace
EFR	Entrained flow reactor
T_{bo}	Burnout temperature ($^{\circ}\text{C}$)

T_{ig}	Ignition temperature ($^{\circ}\text{C}$)
T_p	Pre-ignition temperature ($^{\circ}\text{C}$)
XRD	X-ray diffraction
[X]	Molar concentration of species X (–)
α	Ash weight fraction, dry basis (–)
β	Burnout degree (%)
λ	Oxygen excess over stoichiometry (–)

particle, or a cloud of few particles, in drop tube furnaces (DTF) equipped with cameras: Kops et al. [13] used a high-speed camera to record and characterize the ignition process of three solid fuels (two coals and one biomass) under steam addition up to 10% vol.; Lei Cai et al. [14] evaluated the influence of steam addition, up to 30% vol., during oxy-combustion of bituminous coals using a high-speed camera; Chun Zou et al. [15] developed ignition tests of a bituminous coal under 79/21% $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ atmosphere in a DTF with a high-speed camera and a two-colour pyrometer; Hao Zhou et al. [16] investigated ignition, flame temperature and burnout of an anthracite coal and a biomass in 79/21% $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ atmosphere by using a CCD camera; Kai Lei et al. [17,18] conducted a similar study for blends of a bituminous coal and different biomasses, under steam fractions up to 79% vol., by using a high speed camera. A common outcome from these papers is that steam addition reduces ignition temperature and delay times, but with different extents depending on the fuel type and the steam concentration. Only the work by Riaza et al. [19] addressed the question for larger fuel rates, in an entrained flow reactor (EFR), for steam concentrations ranging from 5% vol. to 20% vol.

The number of experimental works addressing the effect of steam addition on NO_x emissions during oxy-fuel combustion is very scarce, and with limited steam rates. Morón et al. [20] characterized NO_x emissions under a 10% steam atmosphere by oxy-firing coal and biomass in an EFR. Shujun Zhu [21] studied the NO emission in a down-fired combustion chamber in which the pulverized coal was burned under a maximum steam content of 17% vol. Alvarez et al. [22] determined the NO emissions of a semi-anthracite and a high-volatile

bituminous coal under oxy-fuel combustion conditions in an EFR replacing CO_2 by 5, 10 and 20% of steam. Zhijun Sun et al. [23] developed experiments for an anthracite and a bituminous coal with oxy-atmospheres from 10% to 40% H_2O in a DTF. The results from these works do not lead to a common conclusion: in most cases a small addition of steam (5–10% vol.) yields NO reduction [20,22,23], but different trends are reported for concentrations over 10% vol. H_2O .

According to this review, limited oxy-combustion studies with large steam concentrations have been previously reported, aside from those focused on the ignition of single/few particles. In the present work, a simultaneous study of ignition, fuel conversion and pollutants formation is presented and discussed, covering a lack in the already published experiences. This is the first work addressing a comprehensive experimental characterization of oxy-coal combustion with the addition of high steam percentages replacing CO_2 (up to 40% vol. H_2O) in an entrained flow reactor. Original contributions are included towards the concept of oxy-steam combustion: an extensive set of ignition temperatures, burnout degrees and fuel-NO conversion rates are provided for nine $\text{O}_2/\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ atmospheres, and compared to O_2/N_2 and O_2/CO_2 conditions.

2. Facility and experimental tests

2.1. Description of the facility

Fig. 1 displays a diagram of the lab-scale plant. It mainly consists of a fuel feeding system, a gases-water mixing and supply system, an

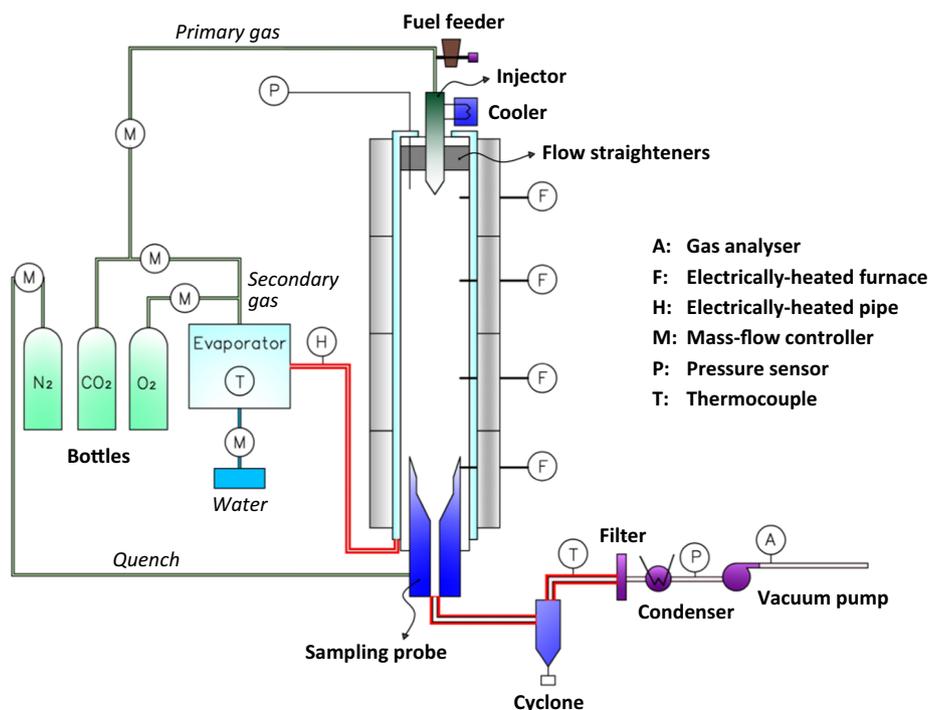


Fig. 1. Diagram of the lab-scale entrained flow reactor.

entrained flow reactor, a collecting probe and a condenser. The reactor is made of a Kanthal alloy, electrically heated by four independent furnaces and able to operate up to 1150 °C. The internal diameter is 0.038 m and the height can be varied, by a bottom-movable sampling probe, in the range 0.8–1.6 m.

The fuel is supplied by a mechanical screw to the primary gas flow, entering the reactor through a water-cooled injector. The secondary gas flow is preheated by risers inside the electrical heaters and then directed downwards the reactor through a flow straightener. Gases supply from bottles is provided by several mass flow controllers and, if required, one Coriolis flow meter controls the water flowrate. The uncertainties of mass flow measurements are 0.5% for the gases and 0.2% for the water. An external evaporator/mixer is used to get the prescribed composition for the firing atmosphere.

Nitrogen is introduced at the bottom of the reaction section, through round holes in the upper part of the collecting probe, to quench the combustion products. After the reactor, fly solid residues are retained by a cyclone and a filter. When large concentrations of steam are supplied, a condenser is used to retain most of the flue gases moisture. A continuous emission monitoring system is connected on-line to the process, providing the flue gas composition at the cold-end section: NDIR Siemens Ultramat for SO₂ (0–3000 ppm vol.), NO (0–1000 ppm vol.), CO₂ (0–100% vol.) and CO (0–5000 ppm vol.), and paramagnetic Siemens Oxymat for O₂ (0–25% vol.). The uncertainties of these measurements are 1% full-scale.

The phase composition of the crystalline species of the solid residues gathered after each test was investigated applying XRD, using a Siemens Bruker D8 Advance Series 2 diffractometer set to select Cu K α radiation (the diffraction angle scanned was 20–60° 2 θ using a step size of 0.05° 2 θ). Unburned content in solid residues were obtained in a Hobersal HD-230 muffle furnace.

2.2. Fuel

The coal fired during the experimental campaign was anthracite from northern Spain. This is a difficult fuel, with a very low content of volatiles and a high content of ash. Information about proximate and ultimate analysis is shown in Table 1, along with the low heating value and the ashes composition. The coal was milled and sieved in the range 75–150 μ m to proceed with the ignition and combustion tests.

Large reserves of anthracite are proved in USA and Asia-Pacific region. In the latter, around two thirds of power generation still relies on coal combustion and anthracite plays a role [3]. Anthracite is a difficult coal to fire, but oxy-fuel combustion widens its possibilities due to the O₂ enrichment in comparison to conventional combustion.

2.3. Experimental conditions for ignition tests

Ignition temperatures were experimentally determined by 9 specific trials in the entrained flow reactor. The tests comprised air, a pair of O₂/CO₂ (21% and 35% O₂) and six O₂/CO₂/H₂O atmospheres, with steam ranging from 10% to 40% vol. (for 21% and 35% O₂). The unit was heated from ambient temperature to 1000 °C with a rate of 15 °C/min. The coal was fed from a temperature of 400 °C.

An indirect method based on the evolution of the O₂ and CO₂ concentrations in flue gases was used to determine the ignition temperature of the anthracite. Similar approaches have been reported previously by other authors for the same type of reactor [24,25] but for lower steam concentrations. Fig. 2 illustrates the evolution of O₂ and CO₂ molar concentrations as a function of the gas temperature in the reactor during an ignition tests (units have been normalized in the range 0–1, in order to show a generic case). Three different zones can be distinguished: 1) pre-ignition, where the first derivative of the concentrations can be neglected, 2) ignition and conversion of the particles, where the concentrations quickly evolve while the gas temperature increases, and 3) steady evolution when burnout is reached, where

again the concentrations remain constant.

Based on the approaches reported in references [24, 25], we adopt the following calculation to determine the ignition temperature:

$$\frac{[X(T_{ig})] - [X(T_p)]}{[X(T_{bo})] - [X(T_p)]} = 0, 1 \quad (1)$$

where $[X(T)]$ stands for the O₂ or CO₂ molar concentration for each temperature. The ignition temperature T_{ig} was obtained by averaging the results obtained from O₂ and CO₂ measurements.

2.4. Experimental conditions for combustion tests

Four different atmospheres were selected to conduct the combustion experiments: air, 21/79% O₂/CO₂, 30/70% O₂/CO₂ and 35/65% O₂/CO₂ (from here onwards, all concentrations are given in volume basis unless other indicated). The initial reactor temperature was kept at 1000 °C for all the combustion tests, while reactor height was set to 1.5 m. To seek the effect of steam moderation, water was added to the oxy-firing atmosphere replacing CO₂: 10%, 25% and 40% for a fixed value of oxygen excess ($\lambda = 1.25$). Flow rates were then selected to result in a mean residence time of 3 s. The values are summarized in Table 2 for the 13 combustion tests. The experiments are defined to keep constant the residence time of the coal inside the reactor. Since the tests are carried out under entrained flow conditions, to keep the same residence time means a constant gas volumetric flow rate. Due to the different atmospheres tested, coal mass flow rate is not the same and neither the gas mass flow rate.

In order to assess the effect of steam addition on NO_x emissions in comparison to the influence of oxygen excess, 6 additional tests were carried out for the three O₂/CO₂ dry atmospheres with $\lambda = 1.35$ and $\lambda = 1.45$. Flow rates were again selected to get a residence time of 3 s inside the reactor, for the mean particle size.

Coal burnout degree β was calculated after each combustion test, according to the following definition:

$$\beta = \frac{\alpha_f - \alpha_i}{\alpha_f (1 - \alpha_i)} \quad (2)$$

where α_f is the ash weight fraction (dry basis) in the solid residues recovered in the cyclone and α_i is the ash weight fraction (dry basis) in the fired coal. Ash weight fractions in residues, all they collected under steady-state conditions, were determined according to the standard

Table 1
Anthracite analysis, heating value and ashes composition.

Coal analysis			
Proximate analysis (% wt., as fired)	Moisture		1.8
	Volatile matter		5.4
	Fixed carbon		66.4
	Ash		26.4
Ultimate analysis (% wt., daf)	Carbon		92.9
	Hydrogen		2.1
	Nitrogen		1.2
	Sulphur		1.2
	Heating value	LHV (kJ/kg, as fired)	
Ashes	Ashes composition (% wt.)		
	Al ₂ O ₃		24.78
	CaO		2.83
	Fe ₂ O ₃		8.26
	K ₂ O		3.22
	MgO		1.56
	Na ₂ O		0.70
	SiO ₂		47.20
	TiO ₂		0.99

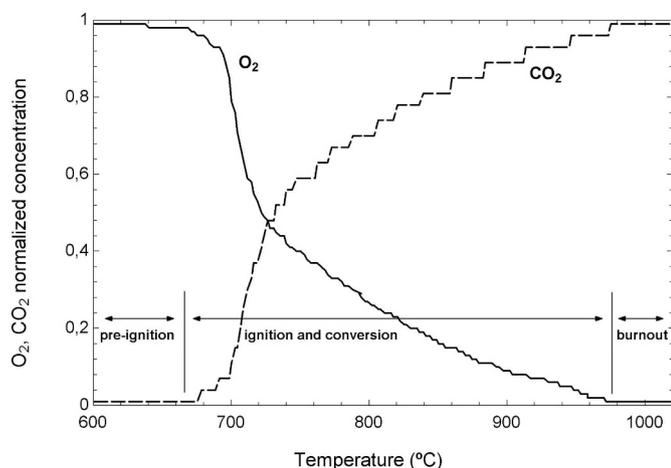


Fig. 2. Normalized O₂ and CO₂ molar concentration in flue gases during the ignition test.

UNE-32-004-84; accuracy of the weighing device was ± 0.0001 g. Burnout degree β accounts for the solid-to-gas conversion rate, but not for the full conversion of the gas-phase compounds to final products. To obtain a more complete picture, CO emissions in flue gases are also provided in the section 3.2.

3. Results and discussion

3.1. Ignition temperature

The results for the ignition temperatures are displayed in Fig. 3. The accuracy of the temperature measurements is ± 2 °C. The first effect that can be observed in the Fig. 3 is an increase of 15 °C in the ignition temperature when N₂ in air is replaced by CO₂. This trend is consistent with previous works [19,26,27] and is explained by the higher value of the molar specific heat of CO₂ in comparison to that of N₂. This leads to a reduction of the temperature in the surroundings of the particle during oxy-combustion in comparison to air combustion, for the same oxygen concentration (21%), and then a reduction of the oxidation rates of volatiles and char with the consequent delay of the ignition. Nevertheless, the effect is moderate in our case, which is explained by the very low amount of volatiles in the tested coal.

As concerns the effect of steam addition, when 10% H₂O is added as CO₂ substitution there is an advancement of 16 °C in the ignition temperature for the 21% O₂ atmosphere. This is the contrary effect to the previously explained, since the molar specific heat of H₂O is lower and then an increase of burning rates happens in the surroundings of the particles, due to the higher temperatures. The advancement is much

Table 2

Mass flow rates during the combustion tests ($\lambda = 1.25$).

Test #	Atmosphere (% vol.)	Coal flow rate (g/min)	O ₂ flow rate (g/min)	CO ₂ flow rate (g/min)	Water flow rate (g/min)
1	21/79 O ₂ /N ₂	0.60	1.42	4.69 (N ₂)	-
2	21/79 O ₂ /CO ₂	0.60	1.42	7.37	-
3	21/69/10 O ₂ /CO ₂ /H ₂ O	0.60	1.42	6.44	0.38
4	21/54/25 O ₂ /CO ₂ /H ₂ O	0.60	1.42	5.04	0.95
5	21/39/40 O ₂ /CO ₂ /H ₂ O	0.60	1.42	3.64	1.53
6	30/70 O ₂ /CO ₂	0.86	2.02	6.49	-
7	30/60/10 O ₂ /CO ₂ /H ₂ O	0.86	2.02	5.56	0.38
8	30/45/25 O ₂ /CO ₂ /H ₂ O	0.86	2.02	4.17	0.95
9	30/30/40 O ₂ /CO ₂ /H ₂ O	0.86	2.02	2.78	1.52
10	35/65 O ₂ /CO ₂	0.99	2.35	6.00	-
11	35/55/10 O ₂ /CO ₂ /H ₂ O	0.99	2.35	5.08	0.38
12	35/40/25 O ₂ /CO ₂ /H ₂ O	0.99	2.35	3.69	0.94
13	35/25/40 O ₂ /CO ₂ /H ₂ O	0.99	2.35	2.31	1.51

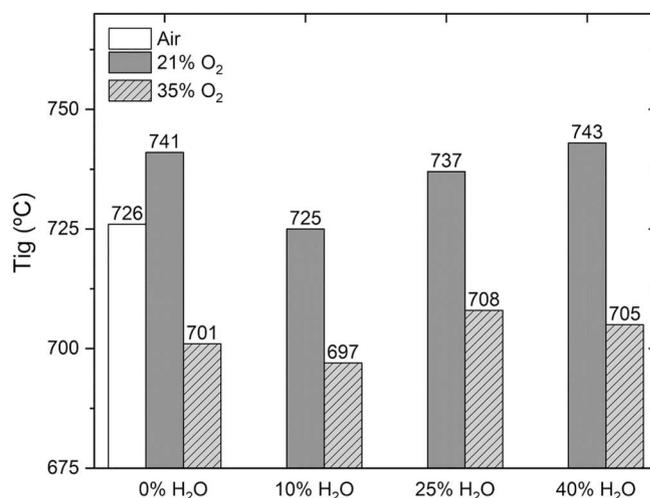


Fig. 3. Ignition temperatures under different atmospheres (steam is added as CO₂ replacement).

lower (4 °C) in the 35% O₂ case.

Nevertheless, the trend shifts when 25% H₂O is added, what is a new insight. On the one hand, the thermal diffusivity of steam is higher than the N₂ and CO₂ ones, which partially counterbalances the previous advancement. On the other hand, steam enhances char gasification and CO local concentration depletes the O₂ in the proximity of the particle. Besides, this endothermic gasification also contributes to a decrease of the particle temperature. When steam is further increased up to 40%, the behaviour is different depending on the oxygen content. There is an additional delay (6 °C) for the 21% O₂ case, but the ignition temperature remains almost unaltered for the 35% O₂ case (the difference falls within the measurement accuracy range). The higher O₂ content and diffusivity explain this observation. These effects were not detected by thermogravimetric tests for the same coal and atmospheres [28] due to the very high mass ratio oxidant-to-fuel, not as realistic as the used in the EFR unit ($\lambda = 1.25$).

Concluding, and according to our results, the “U-shape” trend observed in the Fig. 3 eventually leads to a very small variation of the temperature ignition for the 21/40% O₂/H₂O and 35/40% O₂/H₂O atmospheres in comparison to the dry ones: +2 °C and +4 °C respectively.

3.2. Burnout

Fig. 4 shows the influence of the atmosphere composition (for different O₂/CO₂/H₂O proportions) over the coal burnout. The effect of including steam in the atmosphere for different O₂ percentages

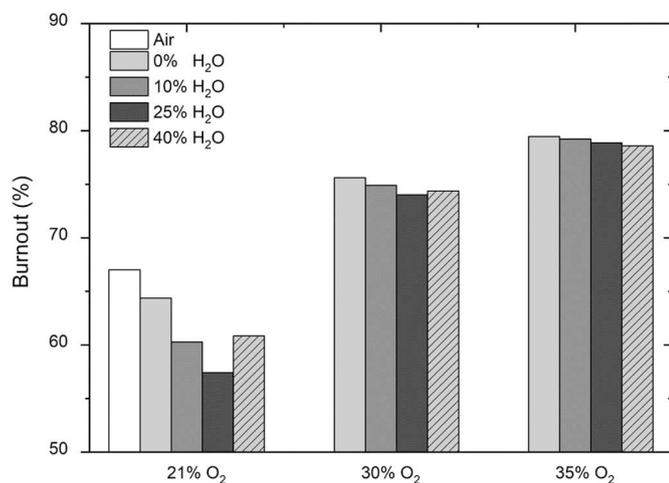


Fig. 4. Comparison of burnout obtained under different H₂O and O₂ conditions.

($\lambda = 1.25$) is illustrated. When steam was added to the oxidizer stream in a proportion of 10% and 25%, the burnout degree decreased significantly for the atmosphere containing 21% O₂: 2.9 and 5.3 percentage points respectively. Burnout was barely affected (0.6–1.5 percentage points) in the case of the environments containing 30% O₂ and 35% O₂. The results obtained for the lower H₂O percentages agree with the conclusions obtained by Riaza et al. [19]. These authors reported that the addition of steam in 5%, 10% and 20%, under oxy-fuel combustion atmospheres with 30% and 35% O₂, did not significantly affect the coal burnout. The decrease in burnout observed in Fig. 4 when adding steam to the 21% O₂ dry atmosphere (tests #3 and #4) is explained by the reduction of the char specific surface for H₂O in comparison to CO₂ [29], what is significant for a coal with so low volatile content.

When the highest steam proportion was added (40%), the burnout obtained at 21% O₂ increased 3.1 percentage points (in comparison to the 25% H₂O case). This is explained by the reverse influence caused by the increase of both the temperature (due to the specific heat of steam) and the O₂ diffusivity. Again, burnout remained almost invariable when adding 40% H₂O for the higher O₂ contents studied (30% and 35%), pointing out the prevailing effect of the O₂ concentration over the H₂O one. This attenuation of the burnout increase when %O₂ rises is explained by the competition between char gasification (by CO₂ and/or H₂O) and char oxidation (by O₂) in the oxy-fired conditions. Baojun Yi et al. [30] studied the impact of O₂ and H₂O on the combustion characteristics of pulverized coal in O₂/CO₂/H₂O atmospheres in a drop tube furnace. These authors deduced that the extent of H₂O gasification is attenuated for O₂ concentrations higher than 30%.

Burnout degree can be also influenced by the extent of char gasification reactions. Fig. 5 displays CO specific emissions (per fuel mass unit) at reactor outlet for each test. As can be seen, a clear decrease of CO was obtained when adding 10% H₂O in comparison to the dry atmosphere, for all the O₂ percentages. The larger mass diffusivity of oxygen in H₂O (in comparison to CO₂) increases CO oxidation to CO₂ in the gas phase.

When the steam concentration is increased to 40% vol., CO concentration in flue gases increases with a different extent depending on %O₂. Release of carbon monoxide by char gasification is enhanced due to the high H₂O concentration, but CO presence in flue gases at reactor outlet is attenuated for the richer atmospheres due to the larger O₂ availability. Anyway, CO levels are always lower under O₂/CO₂/H₂O atmospheres in comparison to O₂/CO₂ for the same O₂ concentration: the observed decrease ranges from 13% to 23% when comparing the dry cases to the 40% H₂O ones.

Moreover, comparison between the results obtained under conventional air combustion and different oxy-combustion environments

can be also seen in Fig. 4. The burnout under the 21/79% O₂/CO₂ atmosphere is lower than that achieved under the 21/79% O₂/N₂, what is an expectable result due the decrease of the gas temperature and the lower diffusivity of O₂ in CO₂ than in N₂ [31,32]. The burnout degree under 21/39/40% O₂/CO₂/H₂O is even lower for this specific coal, but higher than the observed for the 21/54/25% O₂/CO₂/H₂O atmosphere. Anyway, the rising of O₂ concentration in oxy-fired conditions can compensate that issue; the burnout degree for the 30/30/40% O₂/CO₂/H₂O test significantly overpasses the value observed under air combustion.

Aside from determining the burnout degree, collected solid residues were also used for XRD characterization. Fig. 6 shows the diffractograms of ashes obtained for a selection of tests (35/65% O₂/CO₂, 30/30/40% O₂/CO₂/H₂O, 21/69/10% O₂/CO₂/H₂O). All the solids presented the same characteristic quartz (SiO₂) phase of high intensity, and a small presence of hematite (Fe₂O₃), rutile (TiO₂) and anhydrite (CaSO₄). Residues from the tests with lower burnout rates (21% O₂), showed a small presence of dehydroxylated potassium muscovite. This indicates that aluminosilicates in initial mineral matter have been completely transformed into final quartz-like phase at 30–35% O₂, which confirms that particles have reached higher conversion temperatures. It is worth mentioning that no differences were found when comparing ashes from dry and wet tests, which is an indication that H₂O addition has not effect in mineral matter evolution even under very high steam rates.

3.3. NO_x emissions

The effect of CO₂ replacement by H₂O on the NO emissions has been also characterized in O₂/CO₂/H₂O atmospheres, for the same three oxygen concentrations (21, 30 and 35%), varying steam fraction in the range 0–40% for a fixed oxygen excess $\lambda = 1.25$. All the results shown in this section have been obtained from steady-state, mean NO concentration values. Maximum standard deviations of the recorded NO measurements during the tests were comprised in the range 0.97–3.84% of the mean values. Fuel-N to NO mass conversion rates are gathered in Fig. 7.

For all the conditions tested, the addition of steam reduces the NO formation. The larger the steam concentration, the larger the reduction rate obtained in comparison to the dry situation. Nevertheless, the reduction is not proportional to the steam content for the richest O₂ atmospheres, as also shown in Fig. 8. Maximum reduction rates are obtained for the 40% H₂O cases, ranging from around 45% for the 21% O₂ case to around 28% for the 35% O₂ case.

The results shown in Figs. 7 and 8 are consistent with the

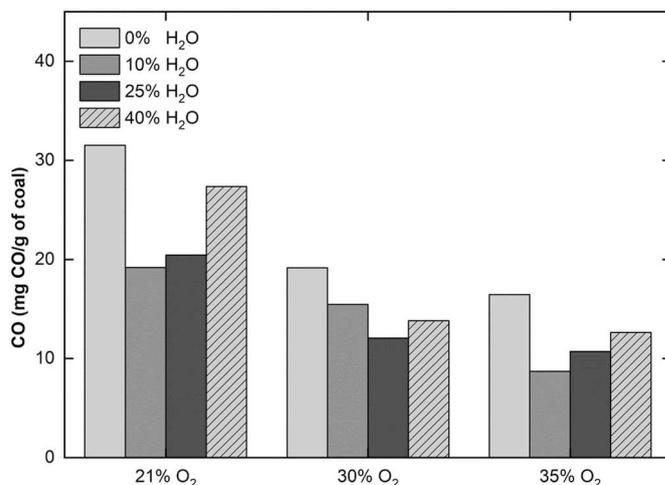


Fig. 5. Comparison of CO specific emissions obtained under different H₂O and O₂ conditions.

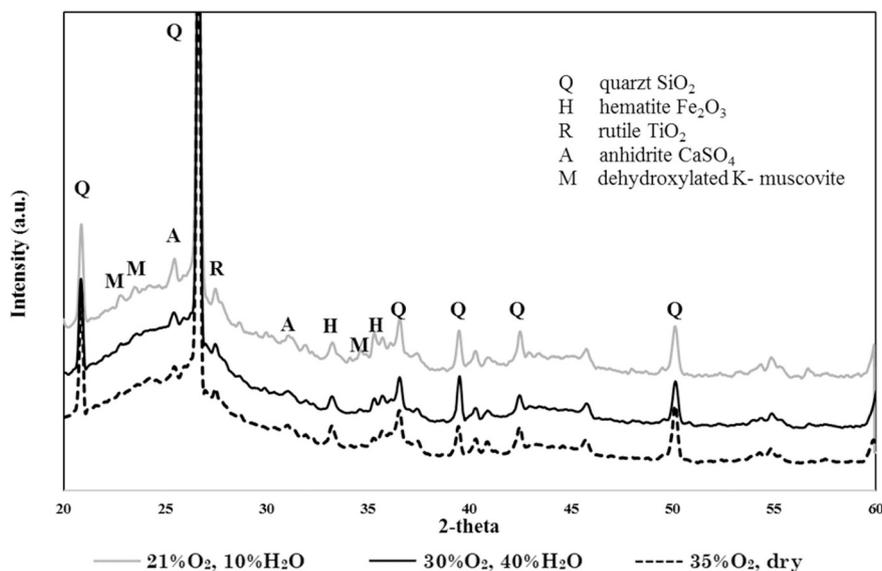


Fig. 6. Diffractograms of ashes from dry and wet oxy-combustion tests.

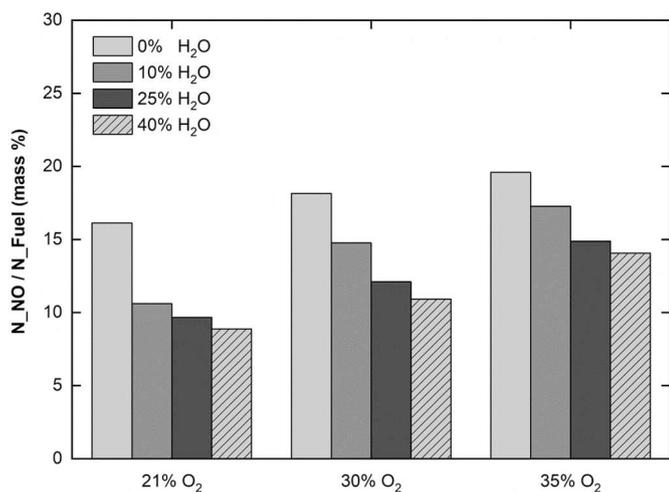


Fig. 7. Comparison of fuel-N to NO conversions obtained under different H₂O and O₂ conditions.

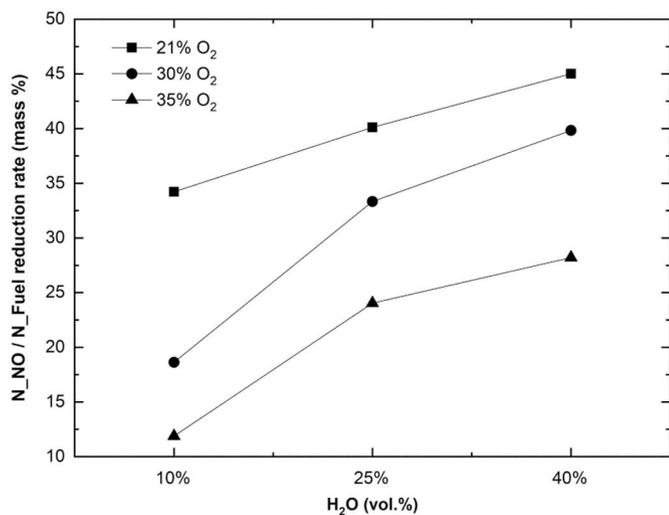
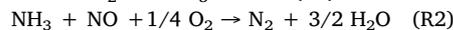
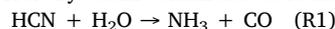
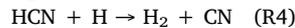
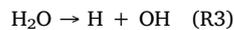


Fig. 8. Reduction rate of fuel-N to NO in comparison to the dry atmospheres, as a function of the steam concentration.

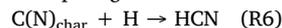
mechanisms available in literature. Steam participates in the NO_x reduction of both the volatiles-N and the char-N. As concerns the volatile phase, HCN will be the main nitrogen-compound released in the case of high rank coals [33]. For temperatures over 800 °C, the hydrogenation of HCN by steam contributes to reduce the NO formation [22]:



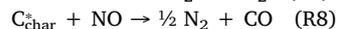
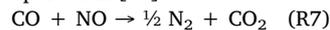
Moreover, the addition of steam promotes the presence of an OH/H radical pool that is involved in the NO_x chemistry [23] by competing with HCN oxidation:



For high rank coals, the contribution of char-N to final NO_x is relevant, as reported by Arenillas et al. [34]. Again, the radical H plays a role competing with char-N oxidation:



where the fate of HCN follows the mechanisms previously presented. Steam also enhances char gasification, releasing CO. This carbon monoxide in the proximity of the reacting particle can reduce NO by the reaction (R7), and also promotes the increase of free carbon sites C* in the char surface contributing to additional NO reduction (R8) as reported in [35]:



Due to the very low amount of volatile matter in the fired coal, both homogeneous reduction (R7) –catalysed on the char surface– and heterogeneous reduction (R8) are playing a governing role in the results shown in Fig. 7 and Fig. 8. The effect of steam on the gas-phase NO reduction is much more limited; in fact, the replacement of CO₂ by H₂O can also contribute to an enhancement of HCN and NH₃ oxidation due to the increase of oxidant diffusivity and flame temperature.

Few studies are available in order to compare our results for high steam concentrations (over 20%). To our knowledge, only Zhijun Sun et al. [23] have reported results for steam addition up to 40%. They showed that steam contributed to diminish the NO formation, but with a concentration that minimized the reduction rate. We have not detected this fact in our experiments, but the NO reduction is clearly attenuated as steam addition grows. This could point out that the optimum would be over 40% in our case.

Finally, Fig. 9 displays fuel-N to NO mass conversion rates produced during dry tests, for different oxygen excesses under air and three O₂/CO₂ atmospheres. Besides showing trends depending on both the

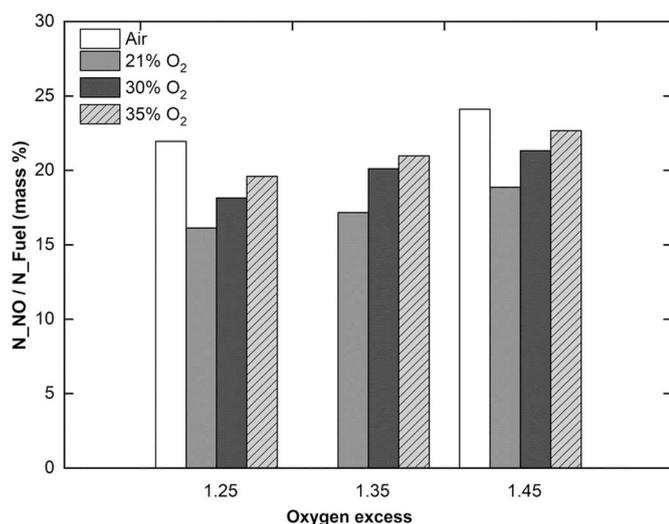


Fig. 9. Comparison of fuel-N to NO conversions obtained under different atmospheres and oxygen excesses, without steam addition.

oxygen concentrations and excesses, all consistent with other works [36–38], Fig. 9 is interesting in order to independently compare the effect of oxygen excess with the effect of steam shown before in Fig. 7. For all the tested atmospheres, a 40% replacement of CO₂ by H₂O leads to a major impact on NO formation than the variation of oxygen excess in the range 1.25–1.45. Although O₂/CO₂ combustion prevents thermal-NO_x formation in comparison to air combustion, the increase of oxidant rates enhances fuel-NO_x formation. According to the results shown in Fig. 7 and Fig. 9, steam contributes to compensate that effect, enabling the rise of oxygen supply whereas lowering NO_x formation rates.

4. Conclusions

An experimental lab-scale campaign has been completed aiming at determining the effect of large steam addition on the oxy-combustion characteristics of anthracite. The focus has been put on the ignition temperature, the burnout degree and the NO formation. Oxy-combustion tests have been conducted for three oxygen concentrations (21%, 30%, 35%) while steam has been progressively added to the atmosphere in the range 10–40%, replacing CO₂ as moderating agent.

The main insights from the experiments, carried out in an entrained flow reactor, can be summarized as follows:

- Steam addition initially advances the ignition of the anthracite, but a delay is observed when the steam concentration is further increased. Replacement of 40% CO₂ by H₂O leads to a very small variation of the ignition temperature.
- Steam concentration has a slight effect on the burnout degree, but much lower than the effect of the oxygen concentration. Variations in burnout degree due to 40% steam addition can be considered negligible for the richest O₂ atmospheres, while a decrease is observed for the 21% O₂ atmosphere in comparison to the dry case. This is explained by the very low volatile content of the fired coal.
- An outstanding decrease of NO formation is achieved by adding 40% steam, with a reduction ranging from about 28% to about 45% depending on the atmosphere. The NO decrease rate due to steam is attenuated as the atmosphere is enriched in oxygen content. The effect of steam has been proved to be more influential than the oxygen excess over stoichiometry.

Summing up, addition of up to 40% steam in oxy-combustion hardly affects the ignition and conversion characteristics of the anthracite,

while a relevant reduction of NO is achieved. The best combination is obtained for the 35/25/40% O₂/CO₂/H₂O atmosphere, joining high conversion and low emission rates: ignition temperature of 705 °C, burnout degree over 78.5% and fuel-N to NO conversion rate of 13.5%. Alteration of the solid residues composition is not observed after XRD analysis. These results supports that a transition from O₂/CO₂ combustion to O₂/H₂O combustion is feasible, at least as concerns the coal behaviour.

Author statement

- **Ana I. Escudero:** Methodology – Investigation – Formal Analysis – Writing
- **María Aznar:** Methodology – Investigation – Formal Analysis – Writing
- **Luis I. Díez:** Conceptualization – Methodology – Formal Analysis – Writing – Funding Acquisition
- **M. Carmen Mayoral:** Methodology – Formal Analysis – Writing – Funding Acquisition
- **José M. Andrés:** Investigation – Formal Analysis

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgements

The work described in this paper has been funded by the R + D Spanish National Program from the Spanish Ministry of Science, Innovation and Universities, under the Project ENE2015-67448 and the Grant BES-2016-078573. The Service of Electronic Instrumentation (University of Zaragoza) is also acknowledged for their support in the development of the SCADA at the experimental facility.

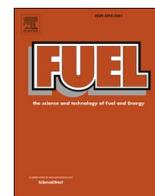
References

- [1] IEA, 2018 World Energy Outlook: Executive Summary, OECD/IEA, 2018, p. 11 <https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2018>.
- [2] S.J. Velarde, J. Ugarte-Guerra, A. Castro, Reducing Emissions from Coal: A Role for the World Bank, <https://www.worldcoal.org/reducing-emissions-coal-role-world-bank-0>, (2018).
- [3] BP Energy, BP Energy Outlook - 2019 Edition, <http://www.bp.com/en/global/corporate/energy-economics/energyoutlook.html>, (2019).
- [4] T. Wall, et al., An overview on oxyfuel coal combustion - State of the art research and technology development, Chem. Eng. Res. Des. 87 (2009) 1003–1016.
- [5] Z. Sun, et al., Formation and reduction of NO from the oxidation of NH₃/CH₄ with high concentration of H₂O, Fuel 247 (2019) 19–25.
- [6] L. Álvarez, et al., CFD modelling of oxy-coal combustion in an entrained flow reactor, Fuel Process. Technol. 92 (2011) 1489–1497.
- [7] S. Espatolero, L.M. Romeo, A.I. Escudero, R. Kuivalainen, An operational approach for the designing of an energy integrated oxy-fuel CFB power plant, Int. J. Greenh. Gas Control 64 (2017) 204–211.
- [8] C. Salvador, Modeling, Design, and Pilot-Scale Experiments of CANMET's Advanced Oxy-Fuel/Steam Burner, 2nd Workshop International Oxy-Combustion Research Network, Windsor, CT, USA, (2007).
- [9] S. Seepana, S. Jayanti, Steam-moderated oxy-fuel combustion, Energy Convers. Manag. 51 (2010) 1981–1988.
- [10] L. Sheng, X. Liu, J. Si, Y. Xu, Z. Zhou, M. Xu, Simulation and comparative exergy analyses of oxy-steam combustion and O₂/CO₂ recycled combustion pulverized-coal-fired power plants, Int. J. Greenh. Gas Control 27 (2014) 267–278.
- [11] Y. Xiang, et al., Influence of H₂O phase state on system efficiency in O₂/H₂O combustion power plant, Int. J. Greenh. Gas Control 78 (2018) 210–217.
- [12] B. Jin, H. Zhao, C. Zou, C. Zheng, Comprehensive investigation of process characteristics for oxy-steam combustion power plants, Energy Convers. Manag. 99 (2015) 92–101.
- [13] R.B. Kops, F.M. Pereira, M. Rabaçal, M. Costa, Effect of steam on the single particle ignition of solid fuels in a drop tube furnace under air and simulated oxy-fuel conditions, Proc. Combust. Inst. 37 (2019) 2977–2985.
- [14] L. Cai, C. Zou, Y. Guan, H. Jia, L. Zhang, C. Zheng, Effect of steam on ignition of pulverized coal particles in oxy-fuel combustion in a drop tube furnace, Fuel 182 (2016) 958–966.
- [15] C. Zou, L. Cai, D. Wu, Y. Liu, S. Liu, C. Zheng, Ignition behaviors of pulverized coal

- particles in O₂/N₂ and O₂/H₂O mixtures in a drop tube furnace using flame monitoring techniques, *Proc. Combust. Inst.* 35 (2015) 3629–3636.
- [16] H. Zhou, Y. Li, N. Li, K. Cen, Experimental investigation of ignition and combustion characteristics of single coal and biomass particles in O₂/N₂ and O₂/H₂O, *J. Energy Inst.* 92 (2019) 502–511.
- [17] K. Lei, B. Ye, J. Cao, R. Zhang, D. Liu, Combustion characteristics of single particles from bituminous coal and pine sawdust in O₂/N₂, O₂/CO₂, and O₂/H₂O atmospheres, *Energies* 10 (2017) 1695.
- [18] K. Lei, R. Zhang, B. Ye, J. Cao, D. Liu, Combustion of single particles from sewage sludge/pine sawdust and sewage sludge/bituminous coal under oxy-fuel conditions with steam addition, *Waste Manag.* 101 (2020) 1–8.
- [19] J. Riaza, L. Álvarez, M.V. Gil, C. Pevida, J.J. Pis, F. Rubiera, Effect of oxy-fuel combustion with steam addition on coal ignition and burnout in an entrained flow reactor, *Energy* 36 (2011) 5314–5319.
- [20] W. Morón, W. Rybak, NO_x and SO₂ emissions of coals, biomass and their blends under different oxy-fuel atmospheres, *Atmos. Environ.* 116 (2015) 65–71.
- [21] S. Zhu, J. Zhu, Q. Lyu, F. Pan, Y. Zhang, W. Liu, NO emissions under pulverized char combustion in O₂/CO₂/H₂O preheated by a circulating fluidized bed, *Fuel* 252 (2019) 512–521.
- [22] L. Álvarez, J. Riaza, M.V. Gil, C. Pevida, J.J. Pis, F. Rubiera, NO emissions in oxy-coal combustion with the addition of steam in an entrained flow reactor, *Greenh. Gases Sci. Technol.* 1 (2011) 197–199.
- [23] Z. Sun, et al., Effects of H₂O on NO Emission during Oxy-coal Combustion with Wet Recycle, *Energy and Fuels* 31 (2017) 8392–8399.
- [24] J. Faúndez, B. Arias, F. Rubiera, A. Arenillas, X. García, A.L. Gordon, et al., Ignition characteristics of coal blends in an entrained flow furnace, *Fuel* 86 (2007) 2076–2080.
- [25] J. Riaza, J. Gibbins, H. Chalmers, Ignition and combustion of single particles of coal and biomass, *Fuel* 202 (2017) 650–655.
- [26] H. Liu, R. Zailani, B.M. Gibbs, Comparisons of pulverized coal combustion in air and in mixtures of O₂/CO₂, *Fuel* 84 (2005) 833–840.
- [27] A. Molina, C.R. Shaddix, Ignition and devolatilization of pulverized bituminous coal particles during oxygen/carbon dioxide coal combustion, *Proc. Combust. Inst.* 31 (2007) 1905–1912.
- [28] C. Dueso, M.C. Mayoral, J.M. Andrés, A.I. Escudero, L.I. Díez, Towards oxy-steam combustion: the effect of increasing the steam concentration on coal reactivity, *Fuel* 239 (2019) 534–546.
- [29] J. Xu, et al., Effects of H₂O gasification reaction on the characteristics of chars under oxy-fuel combustion conditions with wet recycle, *Energy and Fuels* 30 (2016) 9071–9079.
- [30] B. Yi, L. Zhang, Q. Yuan, Study of the flue gas characteristics and gasification reaction of pulverized coal combustion in O₂/CO₂/H₂O atmosphere, *Energy Sources Part A: Recovery, Utilization, Environmental Effects* 40 (2018) 1565–1572.
- [31] Q. Li, C. Zhao, X. Chen, W. Wu, B. Lin, Properties of char particles obtained under O₂/N₂ and O₂/CO₂ combustion environments, *Chem. Eng. Process.* 49 (2010) 449–459.
- [32] C.R. Shaddix, A. Molina, Evaluation of the Distinct Effect of CO₂ Properties on the Oxy-Fuel Combustion of Pulverized Coal', *Combustion Research Facility*, 94550 Sandia National Laboratories, Livermore, CA, 2012, pp. 1–9 United States: Western States Section/Combustion Institute.
- [33] P. Glarborg, A.D. Jensen, J.E. Johnsson, Fuel nitrogen conversion in solid fuel fired systems, *Prog. Energy Combust. Sci.* 29 (2003) 89–113.
- [34] A. Arenillas, F. Rubiera, J.J. Pis, Nitric oxide reduction in coal combustion: Role of char surface complexes in heterogeneous reactions, *Environ Sci Technol* 36 (2002) 5498–5503.
- [35] I. Aarna, E.M. Suuberg, A review of the kinetics of the nitric oxide-carbon reaction, *Fuel* 76 (1997) 475–491.
- [36] L. Álvarez, M. Gharebaghi, J.M. Jones, M. Pourkashanian, A. Williams, J. Riaza, et al., Numerical investigation of NO emissions from an entrained flow reactor under oxy-coal conditions, *Fuel Process. Technol.* 93 (2012) 53–64.
- [37] H. Hashemi, S. Hansen, M.B. Toftgaard, K.H. Pedersen, A.D. Jensen, K. Dam-Johansen, et al., A model for nitrogen chemistry in oxy-fuel combustion of pulverized coal, *Energy and Fuels* 25 (2011) 4280–4289.
- [38] X. Jiang, X. Huang, J. Liu, X. Han, NO_x emission of fine-and superfine-pulverized coal combustion in O₂/CO₂ atmosphere, *Energy and Fuels* 24 (2010) 6307–6313.

A.3

OXY-STEAM COMBUSTION: THE EFFECT OF COAL RANK AND STEAM
CONCENTRATION ON COMBUSTION CHARACTERISTICS.



Full Length Article

Oxy-steam combustion: The effect of coal rank and steam concentration on combustion characteristics

Ana I. Escudero, María Aznar, Luis I. Díez^{*}

Department of Mechanical Engineering, Joint Institute University of Zaragoza-CIRCE, University of Zaragoza, María de Luna s/n, 50018 Zaragoza, Spain

ARTICLE INFO

Keywords:

Oxy-combustion
Steam moderation
Coal rank
Ignition
Burnout
NO formation

ABSTRACT

This paper addresses the experimental investigation of coal combustion characteristics (ignition, burnout and NO formation) under oxy-steam combustion conditions. Two coals are selected in order to compare the effect of the rank: bituminous and sub-bituminous ones. The experiments have been conducted in an electrically-heated entrained flow reactor for a set of O_2/N_2 , O_2/CO_2 and $O_2/H_2O/CO_2$ atmospheres, with O_2 concentrations up to 35% and H_2O concentrations up to 40%. Regarding ignition, 10% H_2O reduces ignition temperature (max. 16–19 K) but the trend is reversed when supplying additional steam to 25% and 40%. This behaviour is similar for both coals, with slight larger variations in the case of the low rank coal. Burnout degree of the sub-bituminous coal is barely affected by the steam concentration since all observed conversions are very high. Larger increments (up to 6.1 percentage points) are obtained for the bituminous coal, with a maximum burnout degree for the 25/35% H_2O/O_2 atmosphere. A very different effect of steam on NO formation is found depending on the coal rank. Significant reduction rates are observed for the bituminous coal in comparison to the dry O_2/CO_2 atmospheres, with a maximum diminution of 24% when 40% H_2O replaces CO_2 . On the contrary, the higher volatile content in the sub-bituminous coal leads to NO increments up to 9%. For all the combustion characteristics studied, the increase of O_2 concentrations attenuates the effects caused by the steam addition.

1. Introduction

A large deployment of renewable energies is currently being required to obtain a significant reduction of CO_2 emissions, as an urgent target to mitigate the effects of global warming. Nevertheless, coal still contributed in 2018 to the 38.5% of the world electricity production [1]. This global frame turns CO_2 capture technologies as essential to match the pathways of the Paris Agreement.

Oxy-fuel combustion is one of the capture technologies suitable for coal-fired power plants. Many results have been obtained in the last years concerning oxy-coal combustion, including lab-, pilot- and demo-scale facilities. A related concept, but significantly new and different, is the so-called oxy-steam combustion. It consists on the full avoidance of the flue gases recycle, replacing CO_2 by H_2O to dilute the oxygen. Condensed water from the flue gases is re-boiled and redirected to the furnace, acting as O_2 dilution [2,3]. The main advantages of this alternative are simplified plant operation, reduction of auxiliary consumptions and lower air in-leakages. Replacement of CO_2 by H_2O in the firing atmosphere may bring several differences in the combustion

characteristics of solid fuels, due to their different thermophysical and chemical behaviour. Some coupled phenomena like volatiles oxidation, char reactivity and conversion, gas-particle heat transfer and pollutants formation/depletion, have to be well characterized to determine the consequences of shifting from the O_2/CO_2 atmosphere to the O_2/H_2O one.

Few studies are available so far addressing oxy-steam combustion of pulverized coal, most of them focused on the ignition behaviour of single/few particles, under different steam concentrations. A summary of experiences, conditions and findings is shown in Table 1. There is not a common outcome from these works, since the effect of steam on ignition depends on several factors like the coal rank, the coal supply conditions (particle size and flow rates), the O_2 concentration and the H_2O concentration [4].

Besides ignition and conversion, steam can also play a role in NO_x formation/depletion mechanisms. Many studies are available, for a wide range of scales, assessing NO_x behaviour for O_2/CO_2 atmospheres [11–14]. However, the effect of the steam on NO_x under oxy-combustion conditions has been scarcely investigated, and with limited steam rates.

^{*} Corresponding author.

E-mail address: luisig@unizar.es (L.I. Díez).

Table 1

Summary of experimental works related to oxy-coal ignition under steam-containing atmospheres. DTF = drop tube furnace. EFR = entrained flow reactor. SPR = single particle reactor.

Reference	Coal type	Facility	Atmosphere	% H ₂ O	Main outcomes
Kops et al., 2019 [5]	Sub-bituminous	DTF + high speed camera	O ₂ /N ₂ /H ₂ O O ₂ /CO ₂ / H ₂ O	0–10%	Shortening of ignition delay time due to steam addition
Riaza et al., 2011 [6]	Anthracite Bituminous	EFR	O ₂ /N ₂ /H ₂ O O ₂ /CO ₂ / H ₂ O	0–20%	Increase of ignition temperature when replacing CO ₂ by H ₂ O
Pratono and Zhang, 2016 [4]	Bituminous Sub-bituminous	EFR + high speed camera	O ₂ /N ₂ /H ₂ O O ₂ /CO ₂ / H ₂ O	0–26%	The lower the rank of the coal, the higher the effect of the steam Negligible steam effect for O ₂ enriched atmospheres
Cai et al., 2016 [7]	Bituminous	DTF + high speed camera	O ₂ /CO ₂ / H ₂ O	0–30%	Negligible effect for steam up to 20% Significant ignition overtake for 30%
Escudero et al., 2020 [8]	Anthracite	EFR	O ₂ /CO ₂ / H ₂ O	0–40%	Decrease of ignition temperature for low steam rates, increase for the higher ones
Zou et al., 2015 [9]	Bituminous	DTF + high speed camera	O ₂ /H ₂ O	50–79%	Shortening of ignition delay time due to steam addition
Hao et al., 2019 [10]	Bituminous	SPR + high speed camera	O ₂ /H ₂ O	50–79%	Shortening of ignition delay time due to steam addition

Moron and Rybak [15] investigated NO_x formation for hard and brown coals in an oxy-fired EFR, with steam addition up to 10%. Steam lowered the NO_x levels detected. Small influences were reported by Álvarez et al. [16], who conducted oxy-combustion experiments for a high-volatile bituminous coal with steam concentrations in the range 5–20%. Yupeng et al. [17] studied the char-nitrogen conversion for a bituminous coal, under 20% H₂O content. They found that steam addition promoted nitrogen release at low oxygen concentration, but it was inhibited at higher oxygen concentrations. To our knowledge, only the work by Zhijun et al. [18] surpassed 20% H₂O, conducting tests up to 40% H₂O for anthracite and bituminous coals in an oxy-fired DTF. These authors reported steam rates minimizing NO emissions, with a competitive effect between CO₂ and H₂O concentrations in the atmosphere.

Our study aims to widen the limited knowledge about coal oxy-combustion with large steam additions as CO₂ replacement. In particular, scarce results are reported for low-rank coals. This paper presents a detailed, comprehensive characterization of the oxy-steam combustion characteristics (ignition, burnout and NO_x formation) for a pair of coals: one sub-bituminous and one bituminous, also seeking the effect of the

coal rank on the results. The experiments are not focused on single/few particles, but on a steady flowrate in an entrained flow reactor, operated under atmospheres containing up to 40% H₂O and up to 35% O₂.

2. Experiments

2.1. Coals

Two different coals were tested to comparatively study their oxy-steam combustion characteristics: 1) South-African hard coal (SA onwards), 2) blend of imported hard coals and domestic Spanish lignite, as fired in Teruel power station (CB onwards). According to ASTM D388-97 standard, the former is a medium-volatile bituminous coal and the latter and a B-type sub-bituminous one. The proximate analysis, ultimate analysis and low heating value (LHV) of these coals are listed in Table 2. Prior to tests, each sample was grounded and sieved to the size range of 75–150 μm.

The moisture, volatile and ash contents of the coal samples were determined according to the standards ISO 5068-2:2007, ISO 562:2010 and ISO 1171:2010, respectively. The elemental analyses were performed using an elemental analyzer Thermo Flash 1112. The lower heating values of the samples were determined according to the standard ISO 1928:2009. These results were provided by a certified laboratory, belonging to the Instituto de Carboquímica (Spanish National Research Council).

2.2. Experimental facility

The tests were carried out in a lab-scale entrained flow reactor (EFR), with continuous fuel and gas feeding systems. Fig. 1 displays a diagram of the plant. The reactor is made of a Kanthal alloy, with an inner diameter of 38 mm. The height can be varied by a bottom-movable sampling probe, in the range 0.8–1.6 m. The reactor is electrically heated by means of four independent furnaces. Maximum set-point temperature for the furnaces is 1150 °C. The pulverized fuel is supplied by a mechanical screw, driven by a variable-frequency motor. Several mass flow controllers provide the gases from bottles, while a Coriolis flow meter is used to control water flowrate.

Downstream the reactor, a cyclone and a filter retains the fly solids from the gas stream, and then a condenser is placed to remove most of the moisture in the flue gases. Finally, a continuous emission monitoring system provides the flue gas composition at the cold-end section: non-dispersive infrared sensors for CO₂, CO SO₂, NO, and paramagnetic sensor for O₂. A more detailed description of the facility can be found elsewhere [8]. Table 3 summarizes the accuracy of the instruments used for measurements during the tests.

Table 2
Coal analysis and heating value.

Coal	SA	CB
ASTM D388-97	Medium-volatile bituminous	B-type sub-bituminous
Proximate analysis (% wt)		
Moisture (as fired)	3.6	7.7
Ash (as fired)	13.1	23.4
Volatile matter (dry ash free)	30.9	46.4
Fixed carbon (dry ash free)	69.1	53.6
Ultimate analysis (% wt., dry ash free)		
Carbon	82.2	65.9
Hydrogen	4.2	3.8
Nitrogen	2.0	0.9
Sulphur	0.5	10.0
Heating value		
LHV (kJ/kg, as fired)	25 866	16 680

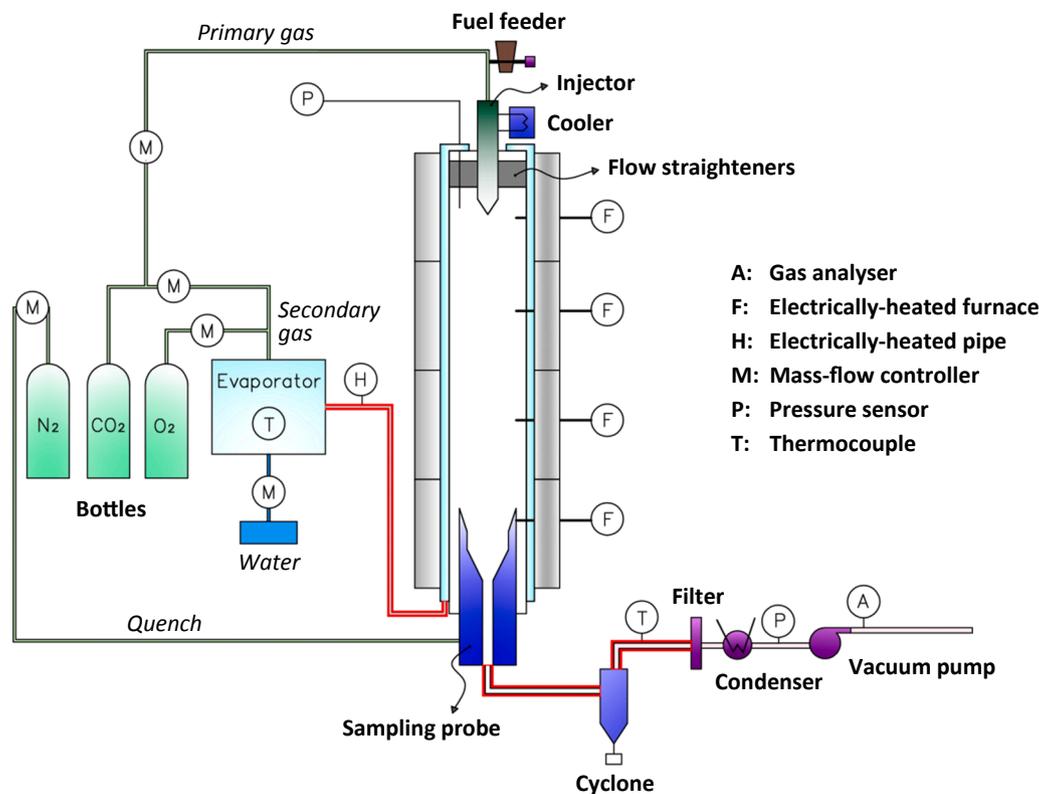


Fig. 1. Diagram of the lab-scale entrained flow reactor.

Table 3
Accuracy of the on-line measurements.

Measurement	Accuracy
Feeding gases flow rate (O ₂ , CO ₂ , N ₂)	±0.5%
Feeding water flow rate	±0.2%
Temperature	±2 °C
Pressure	±3 mbar
Flue gases composition (CO ₂ , SO ₂ , CO, NO)	±1%
Flue gases composition (O ₂)	±1.5%

2.3. Experimental procedure

2.3.1. Ignition tests

The effect of oxygen concentration (21 and 35% O₂) and steam addition (0, 10, 25 and 40%) over the ignition temperature has been experimentally assessed for the two selected coals (SA bituminous and CB sub-bituminous). Thus, sixteen oxy-fired trials were conducted in the entrained flow reactor (eight for each coal). Besides, two additional tests were run under conventional combustion (21/79% O₂/N₂). The reactor was heated from room temperature to 1000 °C, at a fixed heating rate of 15 °C/min. O₂ and CO₂ concentrations in flue gases were recorded to determine the ignition point. In this way, three zones are identified: 1) pre-ignition, where changes in CO₂ and O₂ concentrations can be neglected, 2) ignition and conversion of particles, where CO₂ concentration begins to quickly grow at the same time that O₂ concentration decreases, and 3) steady-evolution when burnout is reached, and concentrations remain constant. This indirect method has been previously used by other researchers [19,20]. In our case, ignition temperature T_{ig} is obtained from the following approach:

$$\frac{|[X(T_{ig})] - [X(T_p)]|}{|[X(T_{bo})] - [X(T_p)]|} = 0.1 \quad (1)$$

where $[X(T_p)]$ is the O₂ or CO₂ molar concentration during the pre-

ignition temperatures range, $[X(T_{bo})]$ is the molar concentration when steady burnout degree is reached and $[X(T_{ig})]$ is the molar concentration at the ignition temperature point. The ignition temperature was obtained by averaging the results obtained from O₂ and CO₂ measurements.

2.3.2. Oxy-steam combustion tests

Combustion experiments were carried out under different atmospheres: 21/79% O₂/N₂, 21/79% O₂/CO₂, 30/70% O₂/CO₂ and 35/65% O₂/CO₂. To assess the effect of steam moderation, it was added to the oxy-firing atmospheres replacing CO₂ at the following percentages: 10%, 25% and 40% for a fixed value of oxygen excess ($\lambda = 1.25$). Thus, 13 tests were carried out for each coal. In order to compare the results obtained under the different situations (coal type, % O₂, % H₂O), the experimental conditions were defined to keep the same mean residence time (3 s) for all the tests. The corresponding flow rates are presented in Tables 4 and 5. The initial reactor temperature was kept at 1000 °C throughout the experimental campaign, while the reaction height was set to 1.4 m. The independent effect of oxygen excess ($\lambda = 1.35$, $\lambda = 1.45$) was also analysed by means of some additional tests for the dry atmospheres.

All the results related to the combustion tests —Sections 3.2, 3.3, 3.4— have been obtained from measurements taken under steady-state operation (mass flow rates, temperatures, pressures and flue gases composition). Once the furnace temperature set-point is achieved, coal feeding starts. After a short transient period, composition of flue gases is stabilized and then operation reaches the steadiness. Data are recorded every 5 s, and steady periods can last up to 60 min. Flame temperature inside the reactor is higher than the furnace set-points, and only one electrical furnace (the bottommost one) is supplying its full power during the combustion tests.

Solid residues in cyclone were also collected during the steady-state regime. Ash weight fractions in these solid residues were determined according to the standard UNE-32-004-84. Coal burnout degree β was

Table 4

Mass flow rates during the combustion tests of the SA bituminous coal ($\lambda = 1.25$).

Test #	Atmosphere (% vol.)	Coal flow rate (g/min)	O ₂ flow rate (g/min)	CO ₂ flow rate (g/min)	Water flow rate (g/min)
1	21/79 O ₂ /N ₂	0.55	1.39	4.59 (N ₂)	0
2	21/79 O ₂ /CO ₂	0.55	1.39	7.21	0
3	21/69/10 O ₂ /CO ₂ H ₂ O	0.55	1.39	6.30	0.37
4	21/54/25 O ₂ /CO ₂ H ₂ O	0.55	1.39	4.93	0.93
5	21/39/40 O ₂ /CO ₂ /H ₂ O	0.55	1.39	3.56	1.49
6	30/70 O ₂ /CO ₂	0.78	1.96	6.29	0
7	30/60/10 O ₂ /CO ₂ /H ₂ O	0.78	1.96	5.39	0.37
8	30/45/25 O ₂ /CO ₂ /H ₂ O	0.78	1.96	4.05	0.92
9	30/30/40 O ₂ /CO ₂ /H ₂ O	0.78	1.96	2.70	1.47
10	35/65 O ₂ /CO ₂	0.90	2.27	5.79	0
11	35/55/10 O ₂ /CO ₂ /H ₂ O	0.90	2.27	4.90	0.36
12	35/40/25 O ₂ /CO ₂ /H ₂ O	0.90	2.27	3.57	0.91
13	35/25/40 O ₂ /CO ₂ /H ₂ O	0.90	2.27	2.23	1.46

Table 5

Mass flow rates during the combustion tests of the CB sub-bituminous coal ($\lambda = 1.25$).

Test #	Atmosphere (% vol.)	Coal flow rate (g/min)	O ₂ flow rate (g/min)	CO ₂ flow rate (g/min)	Water flow rate (g/min)
1	21/79 O ₂ /N ₂	0.81	1.36	4.49 (N ₂)	0
2	21/79 O ₂ /CO ₂	0.81	1.36	7.06	0
3	21/69/10 O ₂ /CO ₂ H ₂ O	0.81	1.36	6.17	0.37
4	21/54/25 O ₂ /CO ₂ H ₂ O	0.81	1.36	4.83	0.91
5	21/39/40 O ₂ /CO ₂ /H ₂ O	0.81	1.36	3.49	1.46
6	30/70 O ₂ /CO ₂	1.12	1.90	6.11	0
7	30/60/10 O ₂ /CO ₂ /H ₂ O	1.12	1.90	5.24	0.36
8	30/45/25 O ₂ /CO ₂ /H ₂ O	1.12	1.90	3.92	0.89
9	30/30/40 O ₂ /CO ₂ /H ₂ O	1.12	1.90	2.62	1.43
10	35/65 O ₂ /CO ₂	1.30	2.19	5.60	0
11	35/55/10 O ₂ /CO ₂ /H ₂ O	1.30	2.19	4.74	0.35
12	35/40/25 O ₂ /CO ₂ /H ₂ O	1.30	2.19	3.45	0.88
13	35/25/40 O ₂ /CO ₂ /H ₂ O	1.30	2.19	2.15	1.41

calculated by the ash tracer method:

$$\beta = \frac{\alpha_f - \alpha_i}{\alpha_f(1 - \alpha_i)} \quad (2)$$

where α_f is the ash weight fraction (dry basis) of solid residues recovered in the cyclone and α_i is the ash weight fraction (dry basis) of the fired coal.

The closures of elemental carbon balances and heat balances have been done for the combustion tests. The deviations of the mass balances range $\pm 4\%$, while the deviations of the heat balances are comprised within $\pm 6\%$. The heat balances can be only closed for the tests with the higher steam concentrations (25% and 40% vol.), since then the bottom probe is not water-cooled –this prevents the condensing in flue gases

prior to the cyclone and filter, and a possible blockage-. Anyway, the low deviations in the available mass and heat balances support the reliability of the results obtained.

3. Results and discussion

3.1. Ignition

Fig. 2 displays the results for the ignition temperatures of both coals, under air (21/79% O₂/N₂) and several O₂/CO₂ and O₂/H₂O/CO₂ conditions. The larger amount of volatile matter in the CB sub-bituminous coal leads to lower values of the ignition temperatures in comparison to the SA bituminous one. But the effect of changing the atmosphere is quite similar for both coals.

When 79% N₂ is substituted by 79% CO₂, an increase is observed in the ignition temperatures (14 K for the bituminous and 10 K for the sub-bituminous). Due to the higher specific heat of CO₂ in comparison with N₂, the temperature increase of the CO₂-containing atmosphere around the particle is comparatively lower during the heat release produced by the initial oxidation of volatiles. Besides, O₂ diffusivity in CO₂ is also lower than in N₂. If the O₂ concentration is risen, from 21/79% O₂/CO₂ to 35/65% O₂/CO₂, the ignition temperature decreases (56 K for SA and 59 K for CB) due to the higher oxidation rates caused by the oxygen partial pressure [4,6].

When 10% H₂O is added as CO₂ replacement in the 21% O₂ cases, there is an advancement of the ignition: a decrease of 16 K for the SA bituminous coal and 19 K for the CB sub-bituminous one. Several phenomena explain this reduction of the ignition temperature: 1) the lower value of the molar specific heat of H₂O in comparison with CO₂, 2) the higher O₂ diffusivity in H₂O in comparison to CO₂, and 3) the increase of H₂O concentration due both to the char gasification by steam and to the water-shift reaction in the gas-phase [5,9,10]. This influence of the 10% H₂O addition can be also observed for the 35% O₂ atmospheres, but with a more limited extent.

However, if the steam concentration is increased from 10% to 25% the trend is reversed and the ignition temperature increases. This behaviour is related, on the one hand, to the increase of radiative absorption by H₂O in comparison to CO₂. According to Cai et al. [6], this effect prevails over the reduction of the specific heat for large steam concentrations. On the other hand, the enhancement of char gasification by steam increases CO concentration in the surroundings of the particle, displacing the oxygen, and reduces the temperature due to its endothermicity. The increase of ignition temperature is also observed when

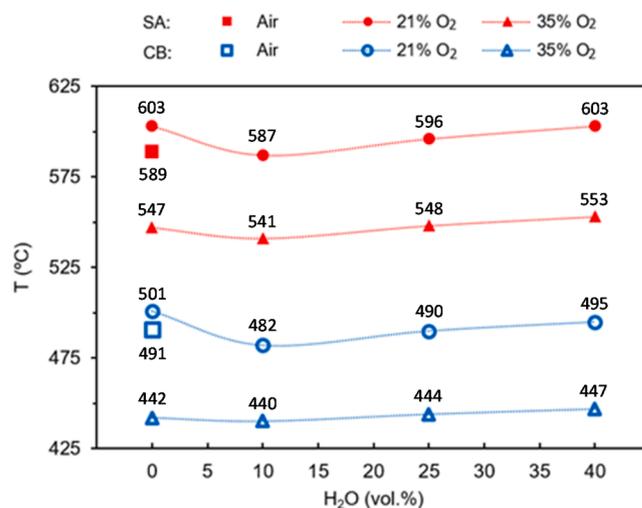


Fig. 2. Ignition temperatures under air and different O₂/CO₂ and O₂/H₂O/CO₂ atmospheres (steam is added as CO₂ replacement). SA: bituminous coal. CB: sub-bituminous coal.

steam is further added up to 40%. For the 21% O₂ atmospheres, these increases are of 16 K for the bituminous and 13 K for the sub-bituminous coal, when replacing CO₂ by H₂O from 10% to 40%.

The effect of the progressive CO₂ substitution by H₂O results in a “U-shape” evolution, firstly decreasing the ignition temperature and later increasing it. As the steam concentration grows, it can be supposed that the increase of radiative heat absorption and the enhancement of char gasification contribute to a delay of the ignition in comparison to the lower H₂O case, prevailing over the effect caused by a larger O₂ diffusivity in the atmosphere.

When oxygen concentration is augmented from 21% to 35%, the trend is the same but the evolution is flattened with softer temperature variations. The effect of the steam is attenuated under high O₂ concentrations, which is consistent with previous experiences [4,8]. In comparison to the dry O₂/CO₂ atmospheres, a 40% CO₂ replacement by H₂O barely affects the ignition temperature, with maximum differences of 6 K.

3.2. Burnout

Figs. 3 and 4 show the burnout degrees obtained under the different atmospheres tested, for SA and CB coals respectively. These conversion rates have been calculated according to the Eq. (2) provided in the Section 2.2. Replacement of CO₂ by H₂O should yield larger burnout degrees, due to the higher H₂O reactivity. This is related to the increase of the gas-phase temperature, the higher O₂ diffusivity in H₂O than in CO₂, and the enhancement of char gasification when H₂O concentration is augmented.

Since the tests were defined to keep the same residence time, burnout degrees are consistently higher for the sub-bituminous coal, due to its major reactivity. Indeed, very high conversion rates are obtained for all the conditions during the CB tests –see Fig. 4–, with small differences among them. In the case of the SA bituminous coal, supply of 10% H₂O as CO₂ replacement always increases the burnout degree in comparison to the dry O₂/CO₂ situations. For the 21% O₂ atmosphere, a significant increase of nearly 5 percentage points is observed. This steam-induced effect is explained by the increase of both the gas-phase temperature and the O₂ diffusivity. The comparative increases also observed for the 30% O₂ and 35% O₂ atmospheres are not so large; the higher conversion rates and oxidant availability attenuate the rising effect caused by the 10% H₂O addition. When steam is further added from 10% to 25% an

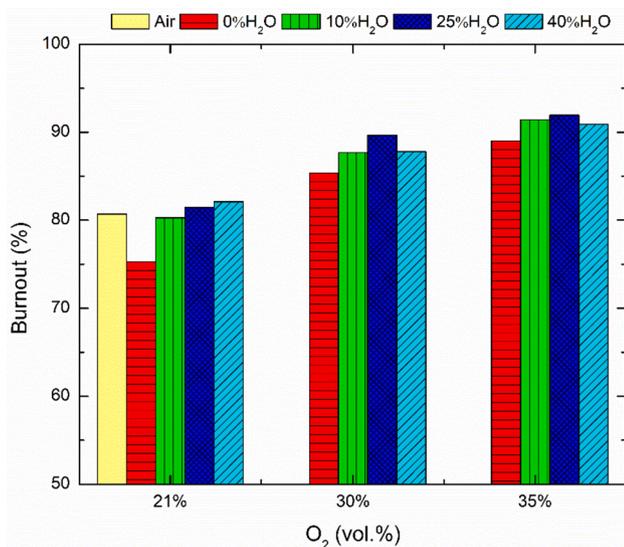


Fig. 3. Burnout degree obtained under air and different O₂/CO₂ and O₂/H₂O/CO₂ atmospheres (steam is added as CO₂ replacement), for the SA bituminous coal.

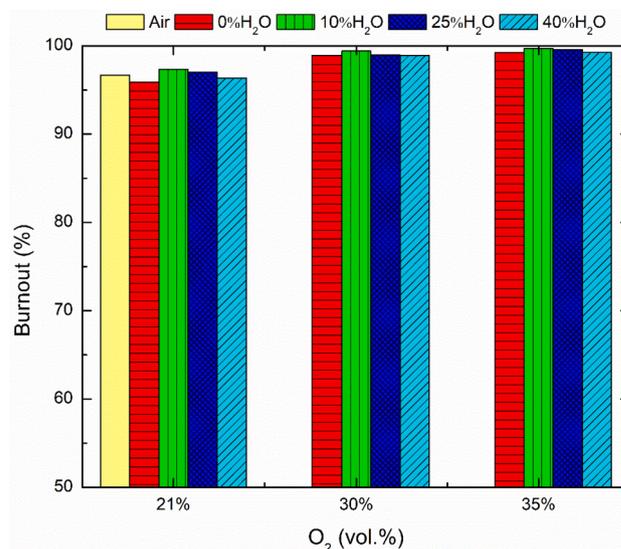


Fig. 4. Burnout degree obtained under air and different O₂/CO₂ and O₂/H₂O/CO₂ atmospheres (steam is added as CO₂ replacement), for the CB sub-bituminous coal.

additional increase of burnout is obtained, but not proportionally to the steam concentration leap. These differences range within 0.51–1.98 percentage points. Besides the influences on the temperature and the O₂ diffusivity, H₂O also enhances char gasification in comparison to CO₂ [21]. This also contributes to a larger solid-to-gas conversion rates when steam concentration is augmented as CO₂ replacement.

Contrariwise, a different trend is shown when increasing steam addition from 25% to 40%. For the 21% O₂ atmosphere the variation is small, but a decrease of burnout degree is detected for the 30% O₂ and 35% O₂ cases: 1.85 and 1.03 percentage points respectively. The only explanation for this behaviour relies on the reduction of the char specific surface caused by the enriched-H₂O atmosphere in comparison to CO₂ [22], which affects the char conversion rates. To support this conclusion, BET surface areas have been determined for residues samples taken from two of the bituminous coal tests: 35/65% O₂/CO₂ and 35/25/40% O₂/CO₂/H₂O. The used technique is N₂ isothermal adsorption at 77 K, determined with a gas sorption analyzer ASAP 2020 (Micromeritics) in a certified laboratory. The samples were previously degassed at 250 °C during 5 h. The BET surface areas obtained are 164.5 m²/g (35/65% O₂/CO₂) and 107.5 m²/g (35/25/40% O₂/CO₂/H₂O), which means a reduction of 34.6%.

The effect of steam on the burnout degree for the CB sub-bituminous coal is partially hindered by the high conversion rates achieved under all the atmospheres, as shown in Fig. 4. Anyway, although in a much lower extent, the trend is similar to the discussed for the high-rank coal. Replacement of 10% CO₂ by H₂O yields an increase of burnout degree for all the three O₂ concentrations (0.45–1.45 percentage points), the maximum values are not obtained for the 40% H₂O cases, and the effect of steam on burnout is attenuated when atmospheres are enriched in O₂.

The slight burnout decrease observed when increasing steam concentration from 10% to 25% and to 40% is again explained by the decrease of the char specific surface. According to Feng et al. [23], the lower the rank of the coal, the more the pore development inside the char structure due to a quick precipitation of volatile matter. Pallarés et al. [24] reported a maximum reduction of 43% in BET specific surfaces for a high volatile fuel, when replacing CO₂ by H₂O for activation. These experiences are consistent with the observations in Figs. 3 and 4: the maximum burnout degree was detected for the 35/10% O₂/H₂O case when firing the CB sub-bituminous coal, but it was for the 35/25% O₂/H₂O case when firing the SA bituminous one. Notwithstanding, the high reactivity of the sub-bituminous coal brings burnout to be very little

sensitive to the firing atmosphere.

The burnout degrees under conventional air combustion are also included in Figs. 3 and 4: 80.7% for the SA coal and 96.7% for the CB one. The shift from O₂/N₂ to O₂/CO₂ combustion involves a burnout decrease, due to the reduction of the gas temperature caused by the higher specific heat of CO₂ compared to N₂, and the lower diffusivity of O₂ in CO₂ than in N₂. As explained in the previous paragraphs, steam addition as CO₂ replacement produces the opposite effect, thereby resulting in similar or higher burnout values than the obtained under air combustion.

3.3. CO in flue gases

Burnout degree accounts for the solid-to-gas conversion, but it does not provide information about the evolution to final products in the gas-phase. This can be indicated by the presence of carbon monoxide in the flue gases leaving the reactor. CO specific concentrations in flue gases are shown in Tables 6 and 7, for the SA and CB coals respectively. It is clearly seen in these tables that CO levels are significantly lowered when the atmosphere is O₂-enriched. Indeed, the concentrations are below the detection limit for some of the experiments with the CB sub-bituminous coal.

The CO₂ replacement by H₂O can affect to CO detected at reactor outlet by several, overlapped pathways. On the one hand, steam enhances char gasification in comparison to CO₂ but, on the other hand, O₂ diffusivity is higher in H₂O than in CO₂. Whilst the former promotes CO release, the latter enhances CO oxidation to CO₂. Besides, steam gasification effects are weakened for high O₂ concentrations, according to Hecht et al. [22]. In addition, as discussed in the following section, H₂O also plays a role in the NO formation/depletion mechanisms, and NO can interact with CO evolving towards CO₂ and N₂.

The results shown in Tables 6 and 7 point to a decrease in CO concentrations when CO₂ is replaced in a rate of 25% H₂O: all they are lower than the measured under the dry O₂/CO₂ atmospheres. But the trend is reversed for the 40% H₂O addition, even surpassing in some cases the levels corresponding to the dry atmospheres. The effect is more relevant for the high-rank coal and the poorer O₂ atmosphere (21%). According to these observations, large steam addition significantly enhances char gasification promoting CO release, which cannot be totally compensated by the increase of oxidant diffusivity along the reactor height. Anyway, all the values are very low (below 3.2 mg CO/g coal) for the 30% and 35% O₂ atmospheres, independently of the coal rank or the steam concentration.

Aiming at relating the operating conditions with the carbon behaviour, an index has been defined as the ratio of carbon solid-to-gas conversion divided by the burnout degree (i.e. a comparison of the carbon conversion with the fuel averaged conversion). This index has been obtained from the carbon content in the coal and the CO and CO₂ concentrations in flue gases. The results have been comprised in the range 0.95–0.98 for the bituminous coal and 0.98–0.99 for the sub-bituminous coal. Differences are very small, and cannot be related to the specifics of every test.

3.4. NO formation

The extent of NO_x formation and reduction under O₂/CO₂

Table 6

CO specific emissions (mg/g_{coal}) obtained under air and different O₂/CO₂ and O₂/H₂O/CO₂ atmospheres (steam is added as CO₂ replacement), for the SA bituminous coal.

	Air	21% O ₂	30% O ₂	35% O ₂
0% H ₂ O	5.7	7.1	3.2	2.3
25% H ₂ O	—	6.6	2.2	1.2
40% H ₂ O	—	16.0	2.8	2.1

Table 7

CO specific emissions (mg/g_{coal}) obtained under air and different O₂/CO₂ and O₂/H₂O/CO₂ atmospheres (steam is added as CO₂ replacement), for the CB sub-bituminous coal.

	Air	21% O ₂	30% O ₂	35% O ₂
0% H ₂ O	2.7	9.6	1.1	0.2
25% H ₂ O	—	6.0	0.2	0.0
40% H ₂ O	—	7.7	2.9	0.2

combustion has already been experimentally characterized for a wide range of fuels and conditions [13,25–28], but large steam concentrations under oxy-steam combustion can result in very different insights. Steam participates in both homogeneous reactions (involving N-volatiles) and heterogeneous ones (involving N-char), then the fuel rank is also a question that must be accounted.

CO₂ replacement by H₂O leads to an increase of gas temperature and O₂ diffusivity, as commented in previous sections, which increases the oxidation rates of N-fuel to NO. On the contrary, steam can contribute to reduce or inhibit NO formation by different ways. In the gas-phase, steam interacts with HCN over 600 °C according to the reaction R.1 [16,29,30], competing with HCN oxidation and releasing NH₃ that can further reduce NO (R.2). Besides, large steam concentration promotes the presence of an OH + H radical pool in the flame, also competing with HCN oxidation through the reactions R.3 and R.4 [26].



In comparison to CO₂, steam intensifies char gasification releasing CO that can contribute to reduce NO by the homogeneous reaction (R.5), catalysed by the char surface [31]. This reducing effect can be attenuated by the presence of OH radicals, since they contribute to CO depletion by means of the reaction (R.6). These opposite trends were suggested by Zhijun et al. [18] to explain H₂O/CO₂ ratios minimizing NO formation rates.



Enhancement of char gasification by steam increases carbon-free sites on the char surface, which can reduce NO by the heterogeneous reaction R.7 [31]. Competitively, char also reacts with H radicals releasing HCN according to reaction R.8 [32]. The fate of HCN in the gas-phase will produce either NO by oxidation or N₂ by reduction mechanisms.



In order to ascertain the role of steam addition on the NO formation for the two coals selected in this work, fuel-N to NO mass conversion rates were calculated for all the O₂/CO₂/H₂O tests previously presented in Tables 4 and 5: three oxygen concentrations (21, 30 and 35%), varying steam fraction in the range 0–40% and oxygen excess λ = 1.25. The mean results and standard deviations are depicted in Figs. 5 and 6, for SA and CB coals respectively. The maximum standard deviations of the recorded NO measurements during the steady-state operation were comprised in the range 0.5–3.5% of the mean values.

As concerns the CB sub-bituminous coal, see Fig. 6, the effect of the CO₂ replacement by H₂O is small if compared to the SA bituminous coal (Fig. 5). For low rank solid fuels, HCN release is attenuated in comparison to NH₃ one, especially under wet conditions [33]. Then, the extent

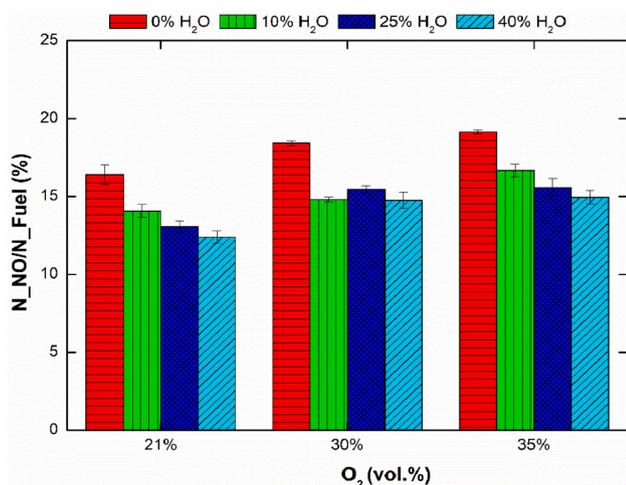


Fig. 5. Fuel-N to NO conversions obtained under different O₂/CO₂ and O₂/H₂O/CO₂ atmospheres (steam is added as CO₂ replacement), for the SA bituminous coal.

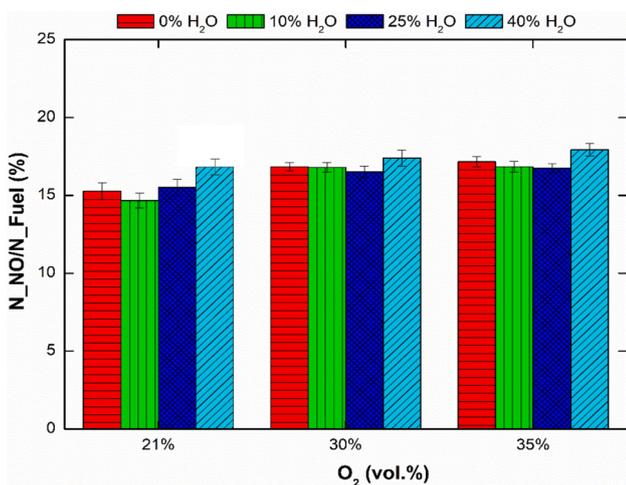


Fig. 6. Fuel-N to NO conversions obtained under different O₂/CO₂ and O₂/H₂O/CO₂ atmospheres (steam is added as CO₂ replacement), for the CB sub-bituminous coal.

of the HCN–H₂O mechanisms is more limited. No detailed measurements are available in the reactor to discern the role of HCN and NH₃, but the lower variations of the conversions for the CB coal tests are consistent with that limited extent. These reductions in the conversion levels are observed in Fig. 6 when 10% H₂O is added, with a maximum decrease of 3.5% for the 21% O₂ case. This is reversed in the dry O₂/CO₂ atmospheres. Moreover, the effect of steam is smoothed as the atmosphere is enriched in O₂. The trend observed in Fig. 6, where an optimum H₂O value is leading to the lower fuel-N to NO conversion rate, may be explained by the opposite, overlapped mechanisms in the gas-phase. Initially, for low steam rates, the reductions given by the set of reactions R.1 to R.4 seem to lead to a diminution in comparison to the dry cases, but for higher steam concentrations the enhancement of the oxidation rates prevails.

The results in Fig. 5, related to the SA bituminous coal, follow a very different trend to those shown in Fig. 6, what points to the effect of the coal rank. Significant decreases in the conversion rates to NO are obtained, for all the O₂ levels, when 10% H₂O replaces CO₂. Further decrements are obtained when 40% H₂O is added to the atmospheres, however not proportional to the increase of the steam percentage. This

behaviour is related to the composition of the SA coal, whose fixed carbon/volatiles ratio is 1.9 times higher than the sub-bituminous one (in dry and ash free basis). The observed reduction in the conversions to NO may be mostly related to the intensified gasification caused by H₂O. Heterogeneous reaction R.7 with fixed carbon and homogeneous reaction R.5 with CO (catalysed by char) are influential mechanisms. HCN–H₂O interaction also contribute to the reduction, as well as other intermediate species (CN, NCO, HNCO) reacting with radicals H and OH [26]. The increase in steam concentrations from 10% to 40%, thus rising O₂ diffusivity, does not overturn the decreasing trend for conversion to NO and just attenuates it.

To better see the different effects observed between the fired coals, Fig. 7 compares the accumulative variation (%) of fuel-N to NO mass conversion rates when H₂O is replacing CO₂ in the atmosphere. A third coal is also included for comparison purposes: high-rank anthracite, which was tested in the same facility and under the same conditions. Details about those tests and specific results can be found in reference [8]. As seen in the Fig. 7, the higher the coal rank, the larger the influence of steam in reducing NO formation rates: maximum reductions of 45% in the case of the anthracite, and 24% in the case of the SA bituminous coal. For the CB sub-bituminous coal, the reduction is very limited and only detected for the lower steam concentrations, and an increase of 2–9% in NO is obtained for the 40% H₂O tests.

High rank coals would demand an increase of oxygen excesses to complete conversion, and it is well-known that this would lead to an increase on NO formation rates from the nitrogen bound in the fuel. For this reason, additional tests were carried out increasing oxygen excess (over stoichiometry) from $\lambda = 1.25$ to $\lambda = 1.35$ and $\lambda = 1.45$ –flow rates defined to keep constant the residence time in the reactor, same as explained in Section 2.3.2–. Fig. 8 summarizes the results obtained, showing the accumulative variation (%) of fuel-N to NO conversion rates as a function of the oxygen excess. The extent of the increases found for anthracite and bituminous coal is, in all cases, lower that the decreases respectively found for the 40% H₂O atmospheres in Fig. 7.

To conclude, it is worth mentioning that CO₂ replacement by H₂O is leading to a twofold benefit for the SA bituminous coal, in comparison to the dry situations: an increase of burnout degrees along with a decrease of fuel-N to NO mass conversion rates, for every O₂ concentration. This joint outcome is represented in Fig. 9, merging the results previously

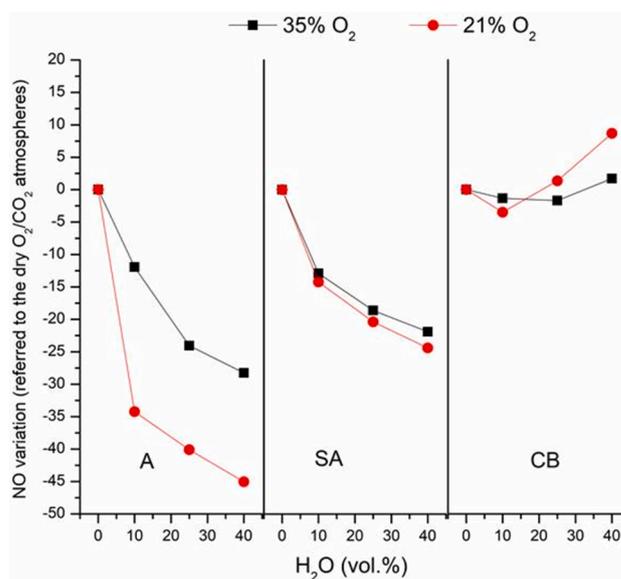


Fig. 7. Comparison of the accumulative variation (%) in fuel-N to NO mass conversion for different H₂O percentages, for anthracite (A), bituminous coal (SA) and sub-bituminous coal (CB). Anthracite results can be consulted in Ref. [8].

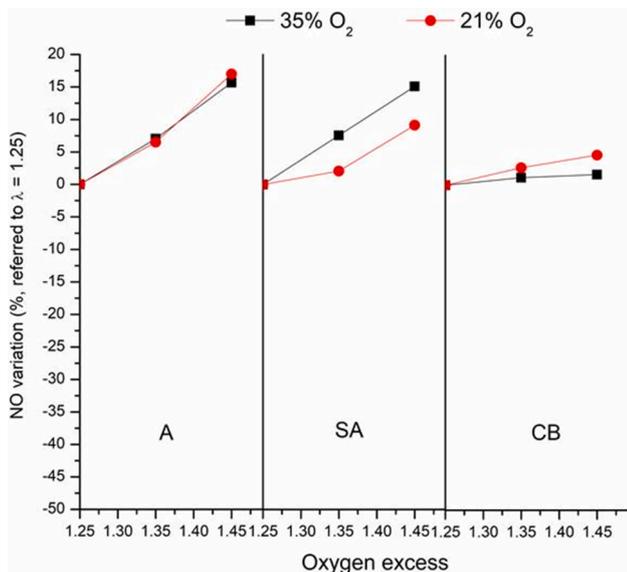


Fig. 8. Comparison of the accumulative variation (%) in fuel-N to NO mass conversion for different oxygen excesses, for anthracite (A), bituminous coal (SA) and sub-bituminous coal (CB). Anthracite results can be consulted in Ref. [8].

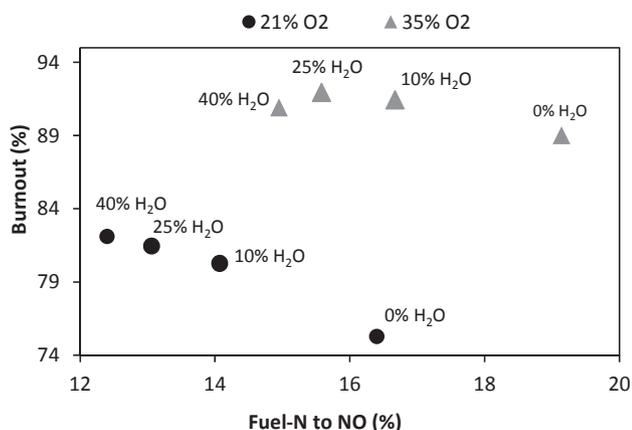


Fig. 9. Fuel-N to NO conversions vs. burnout degrees, for the SA bituminous coal.

shown in Figs. 3 and 5. A similar representation is given in Fig. 10 for the CB sub-bituminous coal: in this case, the CO₂ replacement by H₂O increases the NO formation rates for the 40% H₂O atmospheres in comparison to the dry ones.

4. Conclusions

The combustion characteristics of two different coals have been experimentally determined in an entrained flow reactor, for a set of O₂/N₂, O₂/CO₂ and O₂/H₂O/CO₂ atmospheres. Besides the influence of the coal rank, the effect of replacing CO₂ by H₂O on the ignition, burnout and NO formation has been sought. Steam concentration was increased up to 40%, while oxygen concentration up to 35%. The following outcomes have been obtained:

- Regardless the coal type and O₂ concentration, it is observed that: 1) addition of steam in low rates (10%) decreases ignition temperature, 2) the trend is reversed when steam concentration is further incremented to 25% and 40%. The differences in ignition temperatures are minimally higher for the sub-bituminous coal. Replacement of

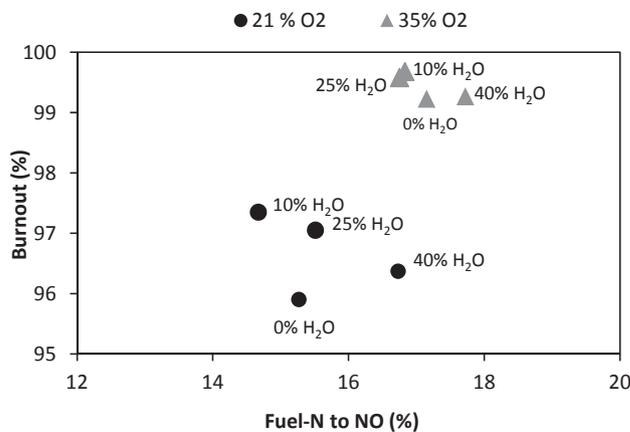


Fig. 10. Fuel-N to NO conversions vs. burnout degrees, for the CB sub-bituminous coal.

40% CO₂ by H₂O yields a small variation of the ignition temperature in comparison to the dry atmospheres.

- The burnout degree of the bituminous coal is increased when CO₂ is replaced by H₂O in the firing atmosphere, but the largest conversions are not detected for the maximum steam concentrations. The extent of the steam influence on the burnout degree is attenuated when the atmosphere is enriched in O₂. As concerns the sub-bituminous coal, its reactivity produces very high conversion rates for all the atmospheres tested and the effect of CO₂ replacement by H₂O is similar but much more narrowed.
- The influence of steam on NO formation is very different depending on the coal rank. A significant decrease in fuel-N to NO conversion rate is observed for the bituminous coal when replacing 40% CO₂, but an increase is observed for the sub-bituminous one. Their different volatiles/char ratio determines the extent of homogeneous and heterogeneous mechanisms in which steam is involved. The effect of oxygen excess on NO formation has been proved to be less influential than the effect of the steam concentration.

CRediT authorship contribution statement

Ana I. Escudero: Methodology, Investigation, Formal analysis. María Aznar: Methodology, Investigation, Formal analysis. Luis I. Díez: Conceptualization, Methodology, Formal analysis, Funding acquisition.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgements

The work described in this paper has been funded by the R + D Spanish National Program from the Spanish Ministry of Science, Innovation and Universities, under the Projects ENE2015-67448 and RTI2018-094488, and the Grant BES-2016-078573.

Dr. M.C. Mayoral, Dr. J.M. Andrés and Dr. J. Pallarés are gratefully acknowledged for providing the samples of the coals. The Service of Electronic Instrumentation (University of Zaragoza) is also acknowledged for their support in the development of the SCADA at the experimental facility.

References

- [1] International Energy Agency, <https://www.iea.org/fuels-and-technologies/coal>, 2020 [14/05/2020].
- [2] Salvador C. Modeling, design and pilot-scale experiments of CANMET's advanced oxy-fuel/steam burner, 2nd Workshop International Oxy-Combustion Research Network, Windsor, CT, USA, 2007.
- [3] Seepana S, Jayanti S. Steam-moderated oxy-fuel combustion. *Energy Convers Manage* 2010;51(10):1981–8.
- [4] Pratiño W, Zhang L. Influence of steam on ignition of Victorian brown coal particle stream in oxy-fuel combustion: In-situ diagnosis and transient ignition modelling. *Fuel* 2016;181:1203–13.
- [5] Kops RB, Pereira FM, Rabaçal M, Costa M. Effect of steam on the single particle ignition of solid fuels in a drop tube furnace under air and simulated oxy-fuel conditions. *Proc Combust Inst* 2019;37(3):2977–85.
- [6] Riaza J, Álvarez L, Gil MV, Pevida C, Pis JJ, Rubiera F. Effect of oxy-fuel combustion with steam addition on coal ignition and burnout in an entrained flow reactor. *Energy* 2011;36(8):5314–9.
- [7] Cai L, Zou C, Guan Y, Jia H, Zhang L, Zheng C. Effect of steam on ignition of pulverized coal particles in oxy-fuel combustion in a drop tube furnace. *Fuel* 2016;182:958–66.
- [8] Escudero AI, Aznar M, Díez LI, Mayoral MC, Andrés JM. From O₂/CO₂ to O₂/H₂O combustion: the effect of large steam addition on anthracite ignition, burnout and NO_x formation. *Fuel Process Technol* 2020;206:106432.
- [9] Zou C, Cai L, Wu Di, Liu Y, Liu S, Zheng C. Ignition behaviors of pulverized coal particles in O₂/N₂ and O₂/H₂O mixtures in a drop tube furnace using flame monitoring techniques. *Proc Combust Inst* 2015;35(3):3629–36.
- [10] Zhou H, Li Y, Li N, Cen K. Experimental investigation of ignition and combustion characteristics of single coal and biomass particles in O₂/N₂ and O₂/H₂O. *J Energy Inst* 2019;92(3):502–11.
- [11] Álvarez L, Gharebaghi M, Pourkashanian M, Williams A, Riaza J, Pevida C, Pis JJ, Rubiera F. CFD modelling of oxy-coal combustion in an entrained flow reactor. *Fuel Process Technol* 2011;92(8):1489–97.
- [12] Jiang X, Huang X, Liu J, Han X. NO_x emission of fine- and superfine-pulverized coal combustion in O₂/CO₂ atmosphere. *Energy Fuels* 2010;24(12):6307–13.
- [13] Hashemi H, Hansen S, Toftegaard MB, Pedersen KH, Jensen AD, Dam-Johansen K, Glarborg P. A model for nitrogen chemistry in oxy-fuel combustion of pulverized coal. *Energy Fuels* 2011;25(10):4280–9.
- [14] Liu H, Zailani R, Gibbs BM. Comparisons of pulverized coal combustion in air and in mixtures of O₂/CO₂. *Fuel* 2005;84:833–40.
- [15] Morón W, Rybak W. NO_x and SO₂ emissions of coals, biomass and their blends under different oxy-fuel atmospheres. *Atmos Environ* 2015;116:65–71.
- [16] Álvarez L, Riaza J, Gil MV, Pevida C, Pis JJ, Rubiera F. NO emissions in oxy-coal combustion with the addition of steam in an entrained flow reactor. *Greenhouse Gas Sci Technol* 2011;1(2):180–90.
- [17] Li Y, Sun R, Wu J, Wang Z, Wang M, Song Z. Effect of H₂O on char-nitrogen conversion during char-O₂/H₂O combustion under high-temperature entrained flow conditions. *Combust Flame* 2019;207:391–405.
- [18] Sun Z, Su S, Xu J, Xu K, Hu S, Wang Yi, Jiang L, Si N, Zhou Y, Syed-Hassan SSA, Zhang A, Xiang J. Effects of H₂O on NO emission during oxy-coal combustion with wet recycle. *Energy Fuels* 2017;31(8):8392–9.
- [19] Faúndez J, Arias B, Rubiera F, Arenillas A, García X, Gordon AL, Pis JJ. Ignition characteristics of coal blends in an entrained flow furnace. *Fuel* 2007;86(14):2076–80.
- [20] Riaza J, Gibbins J, Chalmers H. Ignition and combustion of single particles of coal and biomass. *Fuel* 2017;202:650–5.
- [21] Hecht ES, Shaddix CR, Geier M, Molina A, Haynes BS. Effect of CO₂ and steam gasification reactions on the oxy-combustion of pulverized coal char. *Combust Flame* 2012;159(11):3437–47.
- [22] Xu J, Su S, Sun Z, Si N, Qing M, Liu L, Hu S, Wang Yi, Xiang J. Effects of H₂O gasification reaction on the characteristics of chars under oxy-fuel combustion conditions with wet recycle. *Energy Fuels* 2016;30(11):9071–9.
- [23] Feng D, Guo D, Zhao Y, Tan H, Chang G, Zhang T, Sun S. Formation and O₂/CO₂ combustion characteristics of real-environment coal char in high-temperature oxy-fuel conditions. *J Energy Inst* 2019;92(6):1670–82.
- [24] Pallarés J, González-Cencerrado A, Arauzo I. Production and characterization of activated carbon from barley straw by physical activation with carbon dioxide and steam. *Biomass Bioenergy* 2018;115:64–73.
- [25] Glarborg P, Jensen AD, Johnsson JE. Fuel nitrogen conversion in solid fuel fired systems. *Prog Energy Combust Sci* 2003;29:89–113.
- [26] Glarborg P, Miller JA, Ruscic B, Klippenstein SJ. Modeling nitrogen chemistry in combustion. *Prog Energy Combust Sci* 2018;67:31–68.
- [27] Chen L, Yong SZ, Ghoniem AF. Oxy-fuel combustion of pulverized coal: characterization, fundamentals, stabilization and CFD modelling. *Prog Energy Combust Sci* 2012;38:156–214.
- [28] Aihara T, Matsuoka K, Kyotani T, Tomita A. Mechanism of N₂ formation during coal char oxidation. *Proc Combust Inst* 2000;28(2):2189–95.
- [29] Schafer S, Bonn B. Hydrolysis of HCN as an important step in nitrogen oxide formation in fluidised combustion, Part 1: homogeneous reactions. *Fuel* 2000;79:1239–46.
- [30] Ndibe C, Spörl R, Maier J, Scheffknecht G. Experimental study of NO and NO₂ formation in a PF oxy-fuel firing system. *Fuel* 2013;107:749–56.
- [31] Aarna I, Suuberg EM. A review of the kinetics of the nitric oxide-carbon reaction. *Fuel* 1997;76(6):475–91.
- [32] Arenillas A, Rubiera F, Pis JJ. Nitric oxide reduction in coal combustion: role of char surface complexes in heterogeneous reactions. *Environ Sci Technol* 2020;36:5498–503.
- [33] Tian F-J, Wu H, Yu J, McKenzie LJ, Konstantinidis S, Hayashi J, et al. Formation of NO_x precursors during the pyrolysis of coal and biomass, Part VIII: effects of pressure on the formation of NH₃ and HCN during the pyrolysis and gasification of Victorian brown coal in steam. *Fuel* 2005;84:2102–8.

