

Tabla 6.1 Tendencia relativa a la oxidación de algunas impurezas del carbón.

Tendencia muy alta	
Pirita	FeS ₂ FeAs ₂
Tendencia alta	
Pirotita	FeS
Esfalerita	ZnS
Cobaltita	CoAsS
Tendencia baja	
Sílice	SiO ₂
Rutilo	TiO ₂
Los siguientes aluminosilicatos	
Caolinita	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄
Moscovita (mica)	KAl ₂ (OH) ₂ Si ₃ AlO ₁₀
Feldespato	KAlSi ₃ O ₈ y NaAlSi ₃ O ₈
Ilita	
Biotita	

6.10.2 Tres principales tipos de reacciones.

- **Las reacciones de los compuestos de hierro, principalmente la pirita (FeS₂).**

La Tabla 6.2 muestra cuando predominan en las cenizas del carbón los compuestos de hierro III (Fe⁺³), a 750 °C, con aire en exceso, y una atmósfera reductora. Mientras que la Tabla 6.3 muestra el comportamiento de la pirita, tanto contenido en el carbón, como producto a 600°C, y con aire en exceso.

Tabla 6.2 Predominio de hierro III en los compuestos de las cenizas del carbón.

Impurezas de hierro II en el carbón	Preponderancia del hierro III en las sustancias de las cenizas del carbón
Minerales ricos en hierro	Hematita, α - Fe ₂ O ₃
Pirita FeS ₂	
Siderita FeCO ₃	
Sulfatos FeSO ₄	
Arcillas ferrosas	Hierro vítreo mas otras fases
Anquerita (pequeñas cantidades)	^b Ferrita — fases
(Fe, Ca, Mg)CO ₃	(Fe, Ca)O - Fe ₂ O ₃ (Fe, Mg)O - Fe ₂ O ₃

Tabla 6.3 Pirita y pirita en el carbón, oxidación - combustión a 600°C**Resultados**

Las piritas están repartidas por todo el carbón en tamaños que van desde micro (asociado con el fuseno, la vitrinita, y la exinita) hasta tamaños grandes

La pulverización libera grandes cantidades de especies piríticas independientes. El carbón alimentado dentro de los hornos, es expuesto a un flujo de gas combinado relativamente inerte, localizado en condiciones reductoras y oxidantes.

Bajo condiciones reductoras, FeS₂ es un agente fundente a baja temperatura para las impurezas que permanecen. Este fundente puede dar inicio al encostramiento.

La reducción de la pirita a 282°C (540°F) forma un FeS derretido parcialmente.

La reducción de FeS₂ a FeS se da aproximadamente a los 600°C (1112°F).

Las condiciones reductoras en la combustión del carbón pueden ocasionar que el azufre evolucione a partir de FeS para formar sulfuros, si el azufre emigra a través de las cenizas desde los depósitos de escoria sobre las superficies de los tubos a temperaturas por debajo de los 600°C (1112°F).

La oxidación con aire del FeS₂ a un intervalo de 400 - 500°C (752 - 932°F) se muestra a continuación en las siguientes reacciones:



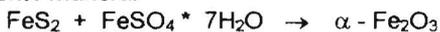
La oxidación del FeS₂, por investigaciones en el laboratorio, incluyen las siguientes etapas para el FeS a 500 °C:



Análisis termogravimétrico para tres muestra de carbón (carbón bajo en pirita, carbón alto en pirita, y pirita) sometidas a combustión a 600 - 900 K, muestran dos etapas: en la primera FeS₂ reacciona para formar FeS, con la misma rapidez de la combustión del carbón; en la segunda el FeS se oxida de la misma forma que lo hace el hierro, a muy baja velocidad con respecto a la velocidad de combustión del carbón.

Análisis termogravimétrico no isotérmico para la combustión de la pirita en una corriente de aire muestra que las principales reacciones ocurren en un intervalo de 450 - 540 °C. El punto final (fracción en peso residual de la muestra inicial), con estequiometría indica que el residuo puede contener 91% de Fe₂O₃ y 9% de Fe₂(SO₄)₃.

La oxidación con aire de la pirita y la espectroscopia "Mossbauer" muestran que el primer producto de la oxidación es un sulfato α - Fe₂O₃. La oxidación procede de la siguiente manera:

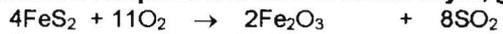


También, el Fe₂(SO₄)₃ puede ser convertido a α - Fe₂O₃

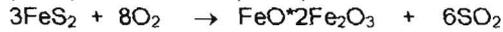
La Tabla 6.4, sugiere que en las cenizas volantes de las unidades de combustión, tienen predominio los compuestos ferrosos (Fe⁺²). Esto aparentemente se da a partir de procesos de combustión en zonas reductoras a temperaturas relativamente altas, causando reacciones químicas que muestran un predominio de los compuestos ferrosos sobre los férricos. Se obtiene resultados análogos cuando el constituyente predominante en las cenizas es el óxido ferroso FeO con respecto al óxido férrico, ya que generalmente se tiene 80% de Fe⁺² frente a un 20% de Fe⁺³, y pequeñas cantidades de hierro elemental en algunos casos.

Tabla 6.4 Reacciones probables en una unidad de combustión de carbón, para la oxidación y reducción de los compuestos del hierro ^a.

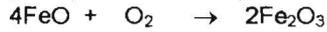
Oxidación a temperaturas relativamente bajas, generalmente por debajo de 540 °C (1000°F)



(base) (ácido)



(base) (base + ácido)



(base) (ácido)

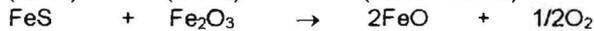
Reducción a temperaturas relativamente altas, generalmente desde 540°C (1000°F) hasta 1000°C (1830°F) o mayores.



(ácido) (base)



(base) (ácido) (base + ácido)



(base) (ácido) (base)



(ácido) (ácido)



(base) (ácido) (base)

• **Las reacciones de los compuestos alcalino y alcalino - térreos.**

Los compuestos alcalinos y alcalino-térreos sufren reacciones características a altas temperaturas durante la combustión del carbón. Las reactividades a altas temperaturas de compuestos de sodio y potasio son asociadas con su descomposición y volatilidad, las cuales se pueden dar a temperaturas moderadas. Por ejemplo óxido de potasio (K_2O) se descompone a 350°C (662°F), y el óxido de sodio (Na_2O) se sublima a 1275 °C (2327°F).

La Tabla 6.5, Resume algunas reacciones a temperaturas relativamente bajas de compuestos alcalinos y alcalino - térreos.

• **Las reacciones ácido - base.**

Las reacciones ácido - base entre los constituyentes inorgánicos de las cenizas son el tercer tipo de reacciones en importancia, ya que tiene mucho que ver en los procesos de encostramiento, ensuciamiento, y fusión de las cenizas. Algunas reacciones ácido - base, las cuales forman mezclas a baja temperatura de fusión son mostradas en las Tablas 6.4 y 6.5.

Las reacciones ácido base entre constituyentes inorgánicos pueden formar complejos de baja temperatura de fusión. Además pueden influenciar en las actividades de vaporización de especies inorgánicas durante la combustión.

Bajo condiciones reductoras (atmósfera con 60% de CO y 40% de CO_2), el porcentaje de ceniza fundida aumenta rápidamente entre 900 - 1000°C. La ceniza fundida es controlada por las secciones ricas en hierro (FeO (base) - Al_2O_3 (ácido) - SiO_2 (ácido)) del diagrama de fases.

Bajo condiciones oxidantes en aire, el fundente más importante a baja temperatura es el potasio como se muestra por análisis de apagado de cenizas a < 1100°C a 1200 °C. Una analogía es el punto eutéctico a baja temperatura en K₂O (base) - FeO (base) - SiO₂ (ácido) sobre el diagrama de fases. Sobre los 1200°C en presencia de aire, el calcio y a menor temperatura el hierro empiezan a ser excelentes fundentes.

Tabla 6.5 Algunas reacciones de compuestos impuros alcalinos y alcalino - térreos durante la combustión del carbón.

Formación de NaOH por reacciones en fase gaseosa a 1300 - 1500 K (~1030 - 1230 °C, ~1800 - 2240°F)^{144, 145}

$$NaCl_g + H_2O_g \rightarrow NaOH_g + HCl_g$$

Formación de sulfatos alcalinos y alcalino - térreos ^{144, 145, 146, 147, 148, 149}; Na₂SO₄ altamente estable por debajo de 1400K (1127°C, 2061°F) y el Na₂SO₄ gaseoso esta casi completamente ausente a cualquier temperatura ¹⁴⁹

$$2NaCl_c + SO_2 + \frac{1}{2}O_2 + H_2O \longrightarrow Na_2SO_{4c} + 2HCl$$

$$2NaOH_g + SO_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O + Na_2SO_{4c}$$

$$2NaOH + SO_3 \rightarrow H_2O + Na_2SO_{4c}$$

$$CaO + SO_3 \rightarrow CaSO_{4c}$$

En la región de 1300 - 1850 K (1027 - 1577°C, 1880 - 2871°F) 75% o mas del sodio disponible forma Na₂Si₂O₅, disilicatos de sodio ^{149, 150}

$$2NaOH + 2SiO_2 \rightarrow Na_2Si_2O_{5c} + H_2O$$

Formación de sulfatos complejos, que contienen el metal hierro ^{148, 151, 152, 153, 154}

Ecuaciones describiendo reacciones de superficie

$$3Na_2SO_4 + Fe_2O_3 + 3SO_3 \rightarrow 2Na_3Fe(SO_4)_3$$

$$Na_2SO_4 + Al_2O_3 + 3SO_3 \rightarrow 2NaAl(SO_4)_2$$

$$Na_2SO_4 + CaSO_4 \rightarrow Na_2Ca_2(SO_4)_3$$

$$Na_2SO_4 + SO_3 \rightarrow Na_2S_2O_7$$

La Figura 6.6, indican que las reacciones ácido - base causan pronunciados cambios en las temperaturas de ablandamiento de las cenizas, cada mínimo observado corresponde a una gran influencia de las reacciones ácido - base.

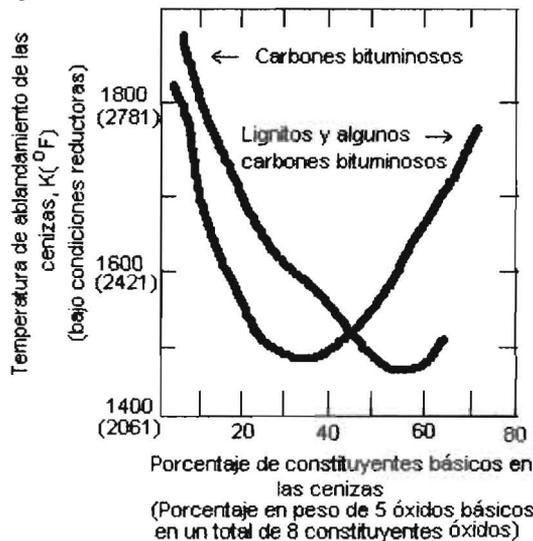


Figura 6.6. Efectos de las reacciones ácido - base sobre la temperatura de ablandamiento de las cenizas.

6.10.3 Coalescencia y fusión; fases magnética y no magnética.

La coalescencia en los procesos de combustión es un fenómeno en el cual las cenizas volantes se unen para formar partículas de mayor tamaño que posteriormente se precipitarán hacia el fondo del horno. Lo anterior se logra gracias a los constituyentes impuros orgánicos de las cenizas, tanto los que reaccionan como los que no lo hacen.

En la Tabla 6.6, se muestran resultados identificando las fases químicas de las cenizas volantes en cuatro diferentes plantas de combustión de carbón, los análisis obtenidos por difracción de rayos x y métodos espectroscópicos. Dicha inspección indicó que el porcentaje de la fase magnética, contenida en tanto en el Fe^{+2} como en Fe^{+3} , son directamente proporcionales al incremento de sulfuros en el carbón. Los incrementos en los contenidos de sulfuros en el carbón, se debe principalmente a los incrementos en los contenidos de pirita, y la proporcionalidad es directa independiente de las diferencias en el quemado del carbón.

Tabla 6.6 Fases de las cenizas volantes en cuatro plantas

Planta TVA ^a (%S en el carbón)	Porcentaje en peso, con tamaño de las cenizas volantes entre 100 - 200 μ m				
	Magnética ^b	Matriz de aluminosilicatos no magnética (vítreo más mullita - cuarzo)			Carbón
		Vítreo ^c	Mullita ^d	Cuarzo	
Paradise (4.1)	97.0	2.0	-	-	1.0
Johsonville (3.1)	56.6	26.4	4.0	6.6	6.3
Kingston (1.2)	25.8	37.5	13.84	7.66	15.2
Bull Run (0.6)	17.0	43.7	16.7	14.3	8.3

^a TVA: Tennessee Valley Authority

^b Aluminio magnético (ferrita) aproximando a $Fe_{2.3} Al_{3.7} O_4$ que esta enriquecido por elementos del primer grupo de transición (V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, y Zn) con cada elemento, M, presente como $Fe_{3-x}M_xO_4$.

^c Las fases vítreas son los mayores componentes de la matriz de aluminosilicatos; "estructura local" de las fases vítreas contienen casi en su totalidad álcalis (Na, K, y otros), alcalino térreos (Mg, Ca, y otros), y elementos lantánidos (Ce, y otros), en adición a elementos tóxicos (As, Pb, y Cd).

^d Mullita cristalina aproximándola a $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$; relativamente libre de otros elementos excepto para algunas sustituciones isomórficas por Fe, Ti, V, Cr, Ga, y Zr +3 o +4 valencia local de Al^{+3} y Si^{+4} ; no es descompuesto fácilmente por agua.

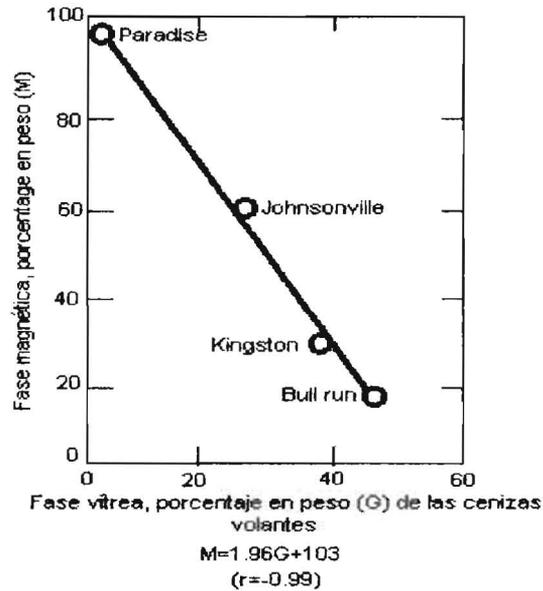


Figura 6.7. Fase magnética versus fase vítrea en las cenizas volantes de cuatro plantas de combustión.

La Figura 6.7, utiliza algunos de los datos de la Tabla 6.6 mostrando una correlación lineal. Una correlación lineal semejante a la de la Figura 6.7 es obtenida reemplazando el porcentaje en peso de la fase vítrea por el porcentaje en peso de los aluminosilicatos ($r = -0.99$). Las Tablas 6.2 y 6.4, además de mostrar altas reactividades de los compuestos de hierro a temperaturas relativamente bajas, también sugieren que la formación de la fase magnética ocurre antes de los procesos de formación a altas temperaturas de la vitrificada y de las fases de cuarzo - mullita.

6.10.4 Transferencia de calor por radiación:

Las impurezas de los compuestos también afectan de manera muy importante los procesos de transferencia de calor radiactivo. Alrededor de 95% de la transferencia de calor cuando se quema carbón pulverizado se debe a la radiación. En la Tabla 6.7. Resume como la transferencia de calor por radiación puede ser afectado por las impurezas de los compuestos en la combustión del carbón.

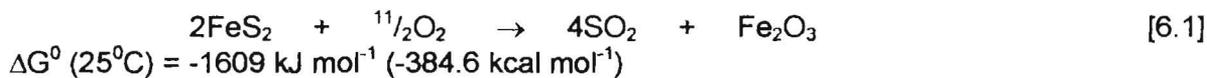
Tabla 6.7 Efectos de compuestos impuros sobre la transferencia de calor por radiación durante la combustión del carbón.

Propiedad afectada	Factores controlantes
1. Conductividad térmica	a. Cambiando la temperatura sobre la superficie cambia las características de transferencia de la radiación. b. Los incrementos en la temperatura causa fusión en los depósitos. c. Incrementando el tamaño de la partícula incrementa la conductividad térmica.
2. Emisividad de los depósitos	a. Incrementos con incremento en el tamaño de partícula. d. Decrece con incrementos de temperatura. e. Incrementa irreversiblemente cuando las partículas se calientan y se enfrían.
3. Encostramiento	a. Propiedades de encostramiento cambian de acuerdo a la composición. f. La viscosidad de las cenizas se ve afectada por la composición química.
4. Distribución del tamaño de partícula	a. Partículas muy pequeñas cambian las propiedades de radiación de la llama. b. Cambios en la temperatura de fusión.
5. Cenizas como sumidero de calor	a. Incrementos en las cenizas decrecen los inquemados en la combustión a causa de los cambios en las propiedades de radiación de las partículas.

6.10.5 Reactividad de oxidación en la combustión de los compuestos de azufre:

En la Tabla 6.8 se resume como los compuestos de azufre, tanto orgánicos como inorgánicos, generalmente tienen altas reactividades de oxidación durante la combustión a temperaturas relativamente bajas, y como SO₂ retarda o inhibe algunas oxidaciones y combustiones cuando este es oxidado a SO₃, este último usualmente acelera la oxidación - combustión.

La alta reactividad de la pirita, FeS₂, durante la oxidación parece ser la responsable de la tendencia del carbón a sufrir combustión espontánea. La alta reactividad de la pirita durante la oxidación es mostrada por el valor muy negativo para el cambio de energía libre ΔG⁰ (obtenida a partir de la suma de las energías libres estándar de formación, ΔG⁰_f), a continuación se muestra una reacción considerada como uno de los caminos para representar la oxidación de la pirita:



Subsecuentemente la oxidación de SO₂ a SO₃ es también termodinámicamente favorable.



Sobretodo, las altas reactividades químicas durante la oxidación - combustión que muestran carbones con impurezas de FeS₂ y otros compuestos heteroatómicos de azufre,

como se muestra en la Tabla 6.8 y en las reacciones [6.1] y [6.2]. Esto claramente sugiere que la ignición de carbones ocurre a bajas temperaturas cuando la cantidad de azufre total se incrementa en los carbones. La alta reactividad de los compuestos de azufre durante la oxidación, aparentemente relaciona la etapa de baja temperatura a dos etapas o regiones de combustión de carbón.

Tabla 6.8 Aspectos de la reactividad en una oxidación - combustión de compuestos con azufre

Resultados
<p>Reactividad de los Compuestos con Azufre en Oxidación - Combustión</p> <p>FeS₂ en el carbón tiene una "muy alta tendencia" a ser oxidado</p> <p>FeS₂ y FeS del carbón quema rápidamente</p> <p>La oxidación atmosférica de FeS₂ en el carbón forma Fe(SO₄)₃.</p> <p>La oxidación atmosférica del carbón almacenado presumiblemente forma SO₂.</p> <p>La combustión espontanea del carbón esta relacionada con los sulfuros de hierro.</p> <p>Metil y etil mercaptanos, CH₃SH y C₂H₅SH, sufren combustión lenta a 200 - 250 °C. En la reacción inicial forma los siguientes radicales CH₃S y C₂H₅S.</p> <p>Dimetil y dietil sulfuros, CH₃SCH₃ y C₂H₅SC₂H₅, son quemados a una temperatura relativamente baja de 200 °C.</p> <p>El dimetil sulfuro se oxida a 240 °C, para la siguiente primera etapa:</p> $\text{CH}_3\text{SCH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{SSCH}_2 + \text{HOO}$ <p>"sulfo-oxidación" (reactante de RH, O₂, y SO₂) son iniciados por luz ultravioleta ácidos alquil sulfónico, RSO₃H, Por medio de las siguientes reacciones de autooxidación:</p> $\begin{aligned} \text{R} &+ \text{SO}_2 \rightarrow \text{RSO}_2 \\ \text{RSO}_2 &+ \text{O}_2 \rightarrow \text{RSO}_2\text{-OO} \\ \text{RSO}_2\text{-OO} &+ \text{RH} \rightarrow \text{RSO}_2\text{-OOH} + \text{R} \end{aligned}$ <p>Entonces, la reacción de RSO₂OOH con agua produce RSO₃H + H₂O₂.</p> <p>Los compuestos de azufre orgánicos acelera la combustión del hidrocarburo, como se demostró por experimentos de laboratorio.</p>
<p>Inhibición de Oxidación - Combustión por SO₂.</p> <p>SO₂ retarda la combustión de los sulfuros de alquil a 200°C</p> <p>La adición de SO₂ retarda la combustión del CO.</p> <p>SO₂ inhibe la llama de combustión del isobutano.</p> <p>SO₂ inhibe la combustión del char de carbón a 400 - 505°C y del grafito a 500 - 700 °C.</p> <p>SO₂ inhibe la combustión del coque de petróleo a 500 - 800°C.</p>

6. 11 PARÁMETROS EMPÍRICOS PARA CENIZAS

En esta sección se presentan parámetros organizados dentro de tres grupos, de los cuales el primero hace énfasis en los constituyentes "óxidos básicos", el segundo en las combinaciones entre óxidos básicos y óxidos ácidos, y el tercer y ultimo grupo en los óxidos ácidos. Lo anterior es propuesto por los investigadores como un medio de para caracterizar aspectos no solo del carbón si no también de las cenizas del carbón, de las temperaturas de fusión de las cenizas, de la viscosidad de las escorias, de los depósitos de escoria, del ensuciamiento por depositación a altas temperaturas, de los depósitos corrosivos, y de las cenizas volantes. Cada uno de los parámetros empíricos esta inferido para ser descrito cerca a las condiciones de equilibrio.

El cociente, Q , mostró que su incremento aumenta la temperatura de fusión de las cenizas, aunque cenizas con altos contenidos de hierro no mostraron igual comportamiento.

$$Q = \frac{\left(\frac{O \text{ en } Al_2O_3}{O \text{ en } CaO + O \text{ en } Fe_2O_3 + O \text{ en } MgO} \right)}{\left(\frac{O \text{ en } SiO_2}{O \text{ en } Al_2O_3} \right)} \quad (6.1)$$

La relación ácido - base, R , (omitiendo el TiO_2) mostró que su incremento está relacionado con el aumento en la temperatura de ablandamiento de las cenizas, aunque una correlación entre R y la temperatura de ablandamiento no ha sido muy exitosa.

$$R = \frac{Al_2O_3 + SiO_2}{Fe_2O_3 + CaO + MgO + Na_2O + K_2O} \quad (6.2)$$

6. 11.1 Relación ácido - base y otros parámetros con énfasis en los óxidos básicos.

La Tabla 6.9 define la relación Base - ácido (B/A) y otros parámetros los cuales contienen a (B/A) como un término. (B/A) puede ser el término más importante de todos los parámetros, ya que su definición esta enfatizada en los óxidos básicos y utiliza los ocho constituyentes óxidos.

Algunos comentarios se hacen recordando que es químicamente incorrecto considerar al óxido férrico (Fe_2O_3) como una base en B/A , el cual es más conocido como ácido, mientras que el óxido ferroso (FeO) es una base. Por lo anterior se recomienda que el óxido de hierro que debe de ir en el numerador de B/A debe ser expresado como FeO , y siempre hay que recordar que en los parámetros se debe tener en cuenta que Fe^{+2} se reporta como FeO , mientras que Fe^{+3} se reporta como Fe_2O_3 . Por lo anterior B/A se redefine con la siguiente expresión:

$$\frac{B}{A} = \frac{FeO + CaO + MgO + Na_2O + K_2O}{Fe_2O_3 + SiO_2 + Al_2O_3 + TiO_2} \quad (6.3)$$

En la Figura 6.8 se muestra como con el contenido total de álcalis en el carbón se pueden distinguir los carbones que propician el ensuciamiento y los que no. Esto muestra que el contenido total de álcalis del mismo es un parámetro confiable.

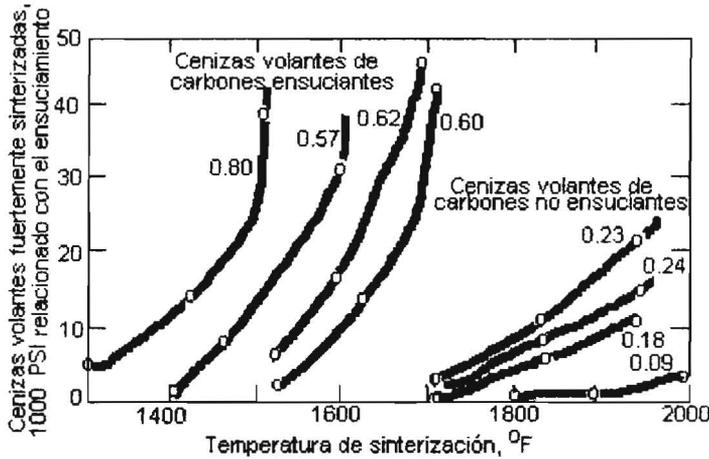


Figura 6.8. Contenido total de álcalis en el carbón como un parámetro para distinguir entre carbones ensuciantes y no ensuciantes.

Tabla 6.9 Relación base - ácido y parámetros que contiene la relación

Relación base - ácido (B/A) de las cenizas del carbón

$$\frac{B}{A} = \frac{Fe_2O_3 + CaO + MgO + Na_2O + K_2O}{SiO_2 + Al_2O_3 + TiO_2}$$

Incrementos en (B/A) van acompañados de decrecimientos en la temperatura para una viscosidad dada.

Factor de encostramiento (R_S) de las cenizas del carbón

$$R_S = (B/A) (\% S_{\text{carbón seco}})$$

No se aplica a carbones con bajos contenidos de azufre.

Índices de ensuciamiento (R_F y R'_F) de las cenizas del carbón

$$R_F = (B/A) (\%Na_2O \text{ en las cenizas o sus depósitos})$$

$$R'_F = (B/A) (\%Na_2O \text{ soluble en agua a bajas temperaturas de las cenizas})$$

No aplicable a cenizas de tipo lignítico.

Índices de friabilidad (R_{FR} y R'_{FR}) de las cenizas

$$R_{FR} = (B/A) (\%SO_4 \text{ en las cenizas o sus depósitos})$$

$$R'_{FR} = (B/A) (\%SO_3 \text{ en las cenizas o sus depósitos})$$

Incrementos en R_{FR} y R'_{FR} denota incrementos en la dureza de las cenizas.

Nota: Las fórmulas o símbolos químicos indican porcentaje en peso

El peso de los depósitos de ensuciamiento para un carbón tipo Brown de Australia fue relacionado mediante la siguiente ecuación:

$$Wt_{\text{depósitos de ensuciamiento}} = 0.423Na_2O + 0.264MgO + 0.092Fe_2O_3 + 0.061CaO + 0.03SiO_2 \tag{6.4}$$

Como se observa en la ecuación 6.4 el peso de los depósitos de ensuciamiento dependen en su gran mayoría de los de los constituyentes llamados óxidos básicos en 0.84 para la suma de los coeficientes básicos frente a un 0.03 para los de tipo ácido (SiO_2).

En los carbones bituminosos se espera que den ecuaciones similares a la ecuación 6.4, aunque con diferentes coeficientes porque el carbón tipo Brown junto con los lignitos son más alcalinos que los carbones bituminosos.

Tabla 6.10 Otros parámetros que enfatizan en los óxidos básicos.**ENCOSTRAMIENTO (el parámetro relaciona principalmente las temperaturas de fusión de las cenizas)**

Relación del óxido de hierro a óxido de calcio en las cenizas

$$\frac{Fe_2O_3}{CaO}$$

Relación del óxido de hierro a dolomita en las cenizas

$$\frac{Fe_2O_3}{CaO + MgO}$$

Porcentaje de dolomita en las cenizas, aplicable a cenizas que contienen más de 40% de constituyentes básicos.

$$\frac{100(CaO + MgO)}{Fe_2O_3 + CaO + MgO + Na_2O + K_2O}$$

Porcentaje de Fe_2O_3 en "fracciones de alta densidad" de carbón "Fe₂O₃ equivalente" y porcentaje férrico (FP) en las escorias

$$"Fe_2O_3 \text{ Equivalente}" = Fe_2O_3 + 1.11FeO + 1.43Fe$$

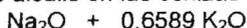
$$FP = \frac{100Fe_2O_3}{"Fe_2O_3 \text{ Equivalente}"}$$

ENSUCIAMIENTO A ALTA TEMPERATURA

Contenido de óxido de sodio en las cenizas del carbón



Contenido de álcalis en las cenizas

El factor 0.6589 es la relación de pesos moleculares Na_2O/K_2O

Contenido total de álcalis en el carbón

$$(Na_2O + 0.6589K_2O)(\% \text{ cenizas})$$

$$100$$

Porcentaje de $Na_2O + K_2O$ en "fracciones de baja densidad" de carbónParámetro relacionado a 10^6 Btu quemado"combinación" de $(Na_{\text{soluble}} / 10^6 \text{ Btu quemado})$ y $(Na_{\text{soluble}} / (\text{lb de cenizas}) / 10^6 \text{ Btu quemado})$

Poder de sinterización de las cenizas volantes

CORROSIÓN, UN SUBGRUPO DEL FENÓMENO DE ENSUCIAMIENTO A ALTA TEMPERATURA

Relación de óxidos alcalinos en los depósitos

$$\frac{Na_2O}{0.6589K_2O}$$

Relación de acidez soluble de óxido de sodio a óxido de potasio en los depósitos

$$\text{acidez soluble} \frac{Na_2O}{K_2O}$$

Índice de corrosión (IC) del carbón

El IC es mostrado por un monograma, el cual es obtenido sobre las bases de los siguientes constituyentes alcalinos en el carbón seco: Acidez soluble Na y K, ambos expresados como Na_2O ; hierro total expresado como Fe_2O_3 ; y Ca y Mg total ambos expresados como CaO. El intervalo típico para CI esta entre 0.4 - 11.5, el IC incrementa con el incremento de la corrosión.

Nota: Las fórmulas o símbolos químicos indican porcentajes en peso.

6.11.2 Parámetros que enfatizan en las combinaciones de óxidos básicos y óxidos ácidos.

La Tabla 6.11 muestra parámetros cuyas definiciones hacen énfasis en combinaciones de óxidos básicos y ácidos.

Tabla 6.11 Parámetros que hacen énfasis en combinaciones de óxidos básicos y ácidos

<p>Parámetro para la temperatura de fusión de las cenizas (R_{AF}) del carbón</p> $R_{AF} = (Mol \% FeO)(Mol \% SiO_2)$ <p>Incrementos en R_{AF} indican decrecimiento en la temperatura de fusión de las cenizas, bajo condiciones reductoras.</p>
<p>Parámetro para el valor oxidante (R_{OX}) de las cenizas del carbón</p> $R_{OX} = (Mol \% CaO)(Mol \% SiO_2)$ <p>El "valor oxidante" es mostrado por el oxidante conocido de metasilicato de calcio ($CaSiO_3$), el cual se puede formar por reacción equimolar de CaO y SiO_2, la reacción es termodinámicamente favorable a $25^{\circ}C$. Un caso en el cual $CaSiO_3$ muestra sorbencia oxidativa de SO_2, se observa en la siguiente reacción:</p> $CaSiO_3 + SO_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CaSO_4 + SiO_2$
<p>Índice de absortividad (R_A) de las cenizas o depósitos</p> $R_A = \frac{MgO + Fe_2O_3 + SiO_2}{Na_2O + CaO}$ <p>El índice de absortividad también se conoce como índice de emisividad. Estos valores son relativamente altos para algunos óxidos puros (MgO, Fe_2O_3, y SiO_2) y relativamente bajos para otros óxidos puros (Na_2O y CaO).</p>

Nota: Las fórmulas o símbolos químicos indican porcentajes en peso.

La Figura 6.9 introduce una correlación con el índice de absortividad, R_A , El cual fue definido en la Tabla 6.11, los valores de R_A son obtenidos a partir del análisis químico de las cenizas del carbón provenientes de tres unidades. Esta correlación parece importante, ya que ha podido mostrar que la inhibición química de la combustión del carbón es causada por los óxidos de las cenizas del carbón definido por R_A .

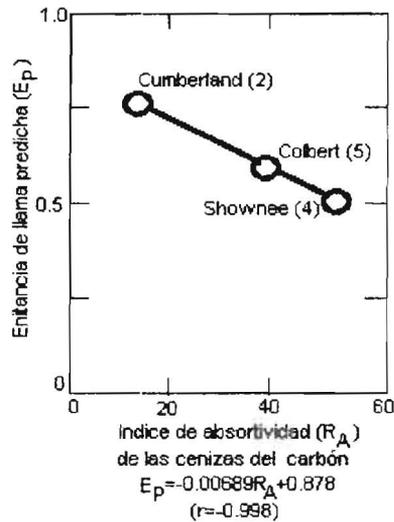


Figura 6.9. Emisividad de llama predicha versus índice de absorptividad de las cenizas del carbón para tres plantas de combustión.

6.11 3 Parámetros que enfatizan en los óxidos ácidos.

La Tabla 6.12 define parámetros los cuales enfatizan en los constituyentes denominados óxidos ácidos. Estos parámetros son un punto aparte dentro de los parámetros en general, aunque muy importante. Estos se aplican a los ya mostrados por las ecuaciones 6.1 y 6.2 y a las ecuaciones mostradas por la Tabla 6.12 para calcular la viscosidad de las escorias.

Tabla 6.12 Parámetros que hacen énfasis en los óxidos ácidos.

Parámetro de sílice - alúmina
$\frac{Al_2O_3(SiO + Al_2O_3)}{SiO_2[FeO + 0.6(CaO + MgO + Na_2O + K_2O)]}$
Incrementos en este valor incrementan los valores de las temperaturas de sinterización de las cenizas.
Relación sílice (SR) de las cenizas
$SR = \frac{SiO_2}{SiO_2 + Fe_2O_3 + CaO + MgO}$
Originalmente definido como porcentaje de sílice (100 SR)
Viscosidad de escoria a altas temperaturas (2600 °F)
$\text{Log Vis (poises)} = (0.05784)(\% \text{ sílice}) - 1.8452$
Viscosidad de escoria a baja temperatura (2300 °F)
$\text{Log Vis (poise)} = \frac{10^7 m}{(t - 150)^2} + c$
$m = 0.00835SiO_2 + 0.00601Al_2O_3 - 0.109$
$c = 0.0415SiO_2 + 0.0192Al_2O_3 + 0.0276"Fe_2O_3 \text{ Equivalente}" +$
$0.0160CaO - 3.92$
$t = \text{Temperatura } (^{\circ}C)$
Relación sílice / alúmina
$\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$
es uno de los parámetros utilizados para calcular T_{250} (La temperatura a la cual la viscosidad es 250 poises) de las escorias

Nota: Las fórmulas o símbolos químicos indican porcentajes en peso.

Una revisión de los modelos de cálculo de la viscosidad de las cenizas a alta temperatura ha sido hecho por Vargas y otros 2001.

6.11 4 Clasificación de los parámetros de ensuciamiento.

En este numeral se realiza un resumen de los intervalos aproximados de los parámetros de encostramiento y ensuciamiento, en el cual cada parámetro es obtenido a partir de análisis químicos de las cenizas del carbón, estos han sido publicados con el fin de poder predecir los resultados de los hornos en operación. Cada intervalo corresponde a una clasificación (bajo, medio, alto, y severo) de predicción de depósitos problema.

Las Tablas 6.13 y 6.14 sugieren posibles clasificaciones, las cuales fueron publicadas para los parámetros de encostramiento y ensuciamiento.

Tabla 6.13 Clasificación aproximada de los parámetros de encostramiento.

Intervalos de los parámetros de encostramiento	Clasificación
Factor de encostramiento (R_s)	
< 0.6	Bajo
0.6 - 2.0	Medio
2.0- 2.6	Alto
> 2.6	Severo
T_{250} en hornos de fondo seco	
> 1275 °C (> 2325 °F)	Bajo
1150 - 1400 °C (2100 - 2550 °F)	Medio
1120 - 1245 °C (2050 - 2275 °F)	Alto
< 1200 °C (< 2200 °F)	Severo

- La T_{250} es la temperatura (°F) a la cual la viscosidad de la escoria es de 250 poises, cuando el 20% del hierro en la escoria está presente como compuesto férrico.

Tabla 6.14 Clasificación aproximada de los parámetros de ensuciamiento.

Intervalos de los parámetros de ensuciamiento	Clasificación
Índice de ensuciamiento (R_F)	
< 0.2	Bajo
0.2 - 0.5	Medio
0.3 -1.0	Alto
> 1.0	Severo
Índice de ensuciamiento (R'_F)	
< 0.1	Bajo
0.1 - 0.25	Medio
0.25 - 0.7	Alto
> 0.7	Severo
Porcentaje de contenido de álcalis en carbones del este	
< 0.3	Bajo
0.3 - 0.45	Medio
0.45 - 0.6	Alto
> 0.6	Severo
Porcentaje de contenido Na_2O de cenizas bituminosas	
< 0.5	Bajo
0.5 - 1.0	Medio
1.0 - 2.5	Alto
> 2.5	Severo
Porcentaje de contenido Na_2O de cenizas ligníticas	
< 2.0	Bajo
2 - 6	Medio
6 - 8	Alto
> 8	Severo
Poder de sinterización de las cenizas volantes a 925 °C (1700 °F)	
6.89 MPa (1000 psi)	Bajo
6.89 - 34.47 MPa (1000 - 5000 psi)	Medio
34.47 - 110.32 MPa (5000 - 16,000 psi)	Alto
> 110.32 MPa (16,000 psi)	Severo
Porcentaje total de cloro en el carbón	
<0.2	Bajo
0.2 - 0.3	Medio
0.3 -0.5	Alto
> 0.5	Severo

6.12 FUSIBILIDAD DE LAS CENIZAS

6.12.1 Relación sílice/alúmina.

La relación sílice/alúmina se define como:

$$\frac{SiO_2}{Al_2O_3} \quad (6.5)$$

El intervalo general de valores para esta relación esta entre 0.8 - 4.0.

La relación SiO_2/Al_2O_3 puede proveer información adicional relacionada con la fusibilidad de las cenizas. Ambos compuestos se consideran óxidos ácidos y son por lo anterior considerados altamente fundibles, claro esta que el dióxido de silicio es probablemente el menos fundible de todas las especies de silicatos.

Los efectos del incremento en las cantidades de dióxido de silicio sobre la formación de los silicatos dependen de la cantidad y la combinación de las bases presentes, temperatura, y tiempo de reacción principalmente, además de otros factores.

En la Figura 1.4 se ilustran los efectos de la relación SiO_2/Al_2O_3 sobre las temperaturas de fusibilidad de las cenizas, dichas temperaturas se determinan en una atmósfera reductora, en esta figura no se aprecian cambios importantes cuando la relación SiO_2/Al_2O_3 esta entre 1.7 - 2.8. A relaciones menores de 1.7, tanto las temperaturas de ablandamiento como del fluido se incrementan; a relaciones mayores de 2.8, la temperatura del fluido decrece. Mientras que la temperatura de deformación inicial no se ve afectada por el amplio intervalo de relaciones mostradas en la Figura 1.4.

Nota: Ver Figura 1.4 en el capítulo 1.

6.12.2 Relación óxido férrico/óxido de calcio.

Este parámetro se define con la siguiente expresión:

$$\frac{Fe_2O_3}{CaO} \quad (6.6)$$

La relación base - ácido no tienen en cuenta las diferencias en la acción fundente. Entre los cinco componentes básicos el hierro y el calcio son los más importantes,

principalmente por que estos constituyen la mayor parte de los compuestos básicos en las cenizas, ya que el hierro esta entre 4 - 40 %, mientras que el calcio lo hace entre 2 - 30%. A continuación se presentará cómo la relación hierro - calcio afecta la fusibilidad de las cenizas.

1. Con la ausencia de cal, los óxidos de hierro no hacen más fundibles las escorias.
2. Cuando el contenido de óxido férrico esta cerca al 20%, este tiene un efecto fundente el cual aumenta con el incremento en el porcentaje, pero cuando este esta sobre el 20% y hasta el 40% no aumenta la fusibilidad.
3. Combinando el efecto fundente del óxido de hierro y la cal, entre los cuales existe una relación compleja. Para cenizas en las cuales el porcentaje de óxido férrico esta por encima del 14%, la adición de un porcentaje dado de cal produce unas muy bajas temperaturas de fusión.
4. La cantidad de magnesio presente en las cenizas del carbón es usualmente mas pequeña que la cal, el efecto de este fundente con la cal presente es mayor que la cantidad adicional de cal en la relación de 3:2.

6.12.3 Comportamiento de flujo.

Uno de los problemas más graves de las cenizas derretidas se presenta en la parte baja del horno, por esto los diseñadores se han visto en la necesidad de adecuar intercambiadores de calor que permitan enfriar la zonas más bajas cercanas a los fondos del combustor con el fin de disminuir la fusión de las cenizas y su posterior depositación, proceso que da origen a lo que comúnmente se denomina "pantalla de escoria". A lo largo de los años se han relacionado el estudio químico de las cenizas con los estudios de la viscosidad de las escorias, usando el viscosímetro de "Margules" a alta temperatura para determinar la viscosidad de las escorias a temperaturas por debajo de los 1620°C. Este estudio ha demostrado que la gran mayoría de la escoria que proviene de las cenizas del carbón no es fluido newtoniano excepto a muy altas temperaturas, y que la separación de una fase sólida como la de una escoria enfriada tiene un efecto radical sobre las características de flujo de la escoria. La temperatura donde ocurre dicha transición se denomina T_{CV} (temperatura de viscosidad crítica), que es aproximadamente la temperatura de la escoria líquida. Se asume flujo no newtoniano más bien que simplemente asumir la primera fase sólida como una escoria fría, T_{CV} es un parámetro usado para determinar el espesor de las escorias sobre las superficies de los pasos convectivos, como también el flujo de la escoria a través de los espacios libres de las cenizas fundidas.

Cuatro variables han sido establecidas para las propiedades de flujo de las escorias que provienen de las cenizas del carbón: Composición química, temperatura, tiempo, y estado de oxidación. (Reid 1984)

- **Composición química.**

Como se sabe la composición química de las cenizas es un parámetro complejo, pero para el cálculo de la viscosidad se ha utilizado el porcentaje de sílice y la relación base - ácido. A continuación se muestran las ecuaciones con las cuales se puede calcular tanto la viscosidad como la T_{CV} :

$$\log \eta = (0.05784)(\%Silica) - 1.852 \quad (6.7)$$

$$\%Silica = 92.33 - (66.67)(Relacion\ Base - Acido) \quad (6.8)$$

$$T_{CV} = 2990 - 1470A + 360A^2 - 14.7B + 0.15B^2 \quad (6.9)$$

$$A = \frac{SiO_2}{Al_2O_3} \quad (6.10)$$

$$B = Fe_2O_3 + CaO + MgO \quad (6.11)$$

Donde:

% Sílice:	SR, en la Tabla 6.12.
Relación Base - Ácido:	B/A, en la Tabla 6.9.
η :	Viscosidad en poises a 1426 °C.
T_{CV} :	Temperatura en °C.

Este método fue derivado con carbones británicos, en los cuales su relación SiO_2/Al_2O_3 es menor con respecto a los carbones norteamericanos. Vale la pena anotar que el método no se puede aplicar a carbones cuya relación SiO_2/Al_2O_3 sea mayor de 3.0.

- **Temperatura.**

La temperatura a la cual la viscosidad es comúnmente reportada puede ser tomada arbitrariamente como 1426°C, por que la mayoría de las escorias se comportan como fluidos newtonianos. La siguiente ecuación es usada para calcular la viscosidad en poises a temperaturas superiores a T_{CV} :

$$\eta^{-0.1614} = (0.0004519)(Temp. F) - B \quad (6.12)$$

Donde, B, es una constante para una viscosidad conocida, calculada a partir de una temperatura específica en °F.

- **Tiempo.**

Este es un parámetro poco reconocido en el establecimiento de las características del flujo de las escorias que proviene de las cenizas del carbón. Ya que la separación de una fase sólida a partir de una escoria newtoniana puede ocurrir muy lentamente en un derretido viscoso, muchas horas pueden pasar antes de que el equilibrio sea establecido entre las fases líquida y sólida. Contrariamente, la rapidez de desarrollo de la fase sólida puede ocurrir casi instantáneamente, para que una escoria pueda enfriarse y convertirse en una masa sólida en pocos minutos solo necesita empezar a enfriarse 10°C por debajo de T_{cv} .

- **Estado de oxidación.**

Este es un parámetro importante para las escorias, ya que los óxidos de hierro representan el mayor flujo a baja viscosidad de los silicatos derretidos. El estado de oxidación de las escorias es con frecuencia expresado como el "porcentaje férrico", numéricamente calculado como:

$$\%Ferrico = \frac{Fe_2O_3}{Fe_2O_3 + 1.11FeO + 143Fe} * 100 \quad (6.13)$$

Donde, Fe_2O_3 , FeO , y Fe , determinados por análisis de las escorias. Bajo condiciones reductoras el porcentaje comúnmente estará por debajo de 10; mientras para condiciones oxidantes el porcentaje típicamente puede estar alrededor de 60 a 1426°C .

6.13 FORMAS DE ÁLCALIS EN EL CARBÓN

Los álcalis se pueden presentar en el carbón en varias formas. A los álcalis que se vaporizan durante la combustión, son con frecuencia clasificados como álcalis activos, por que ellos son libres para reaccionar o condensarse subsecuentemente dentro del horno. Los álcalis activos consisten principalmente de sales simples inorgánicas y orgánicamente ligadas a los álcalis. Las formas más estables de álcalis existen en impurezas tales como los minerales arcillosos y esquistosos, los cuales permanecen relativamente inertes durante la combustión, y por lo tanto su influencia es menor en los procesos de deposición de las cenizas. La Figura 6.10 resume las diferentes categorías en las cuales varias formas de álcalis pueden ser asociadas.

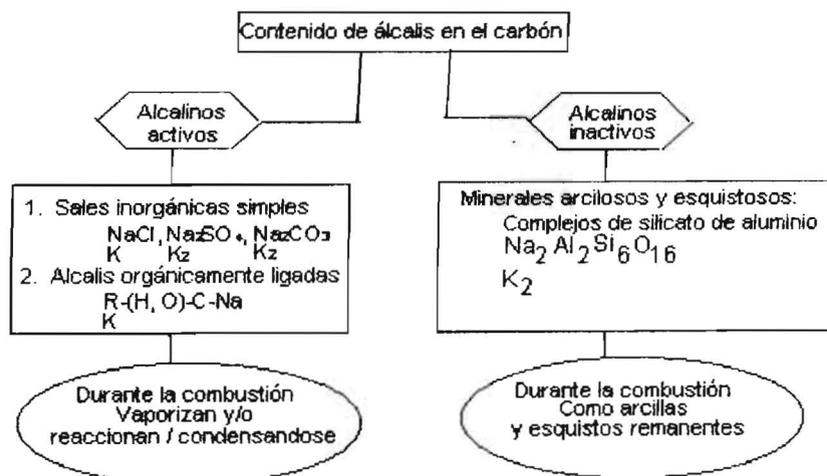


Figura 6.10. Maneras en las cuales los álcalis están contenidos en el carbón.

6. 13.1 Técnica para distinguir los álcalis activos de los inactivos.

Para segregar las diferentes categorías de álcalis, se ha desarrollado una técnica en la cual se emplea una solución de ácido acético, el cual es una fuente de iones H^+ , a esta solución se le agregan las muestras de carbón, en esta mezcla se da un intercambio de iones H^+ provenientes del ácido con los elementos metálicos asociados con las moléculas orgánicas del carbón, estos elementos incluyen el sodio, el potasio, el calcio y el magnesio. (Singer 1981)

Los resultados de los análisis por medio de un ácido débil en general muestran que los carbones tienen un alto contenido de álcalis y en particular de sodio, dando una tendencia a ensuciamiento severo. Lo anterior es fundamental para entender por qué el sodio ejerce una mayor influencia que el potasio, mirar Tabla 6.15.

La razón por la cual el sodio tiene mayor influencia, es que el sodio está frecuentemente presente en forma activa, mientras que el potasio es comúnmente contenido en forma menos activa. En la Tabla 6.15 se indica que el potencial de ensuciamiento de las cenizas del carbón está relacionado tanto con la cantidad total de álcalis solubles en un ácido débil como con el porcentaje equivalente de álcalis soluble de las cenizas.

Tabla 6.15 Comparación del contenido de álcalis para diferentes carbones norteamericanos.

Rango Región	Lignito ND	Sub B MT	Lignito TX(yegua)	Lignito TX (Wilcox)	hvBb UT	hvAb PA	Lignito TX (Wilcox)
HHV, Btu/Lb, en base seca	10640	12130	7750	9710	12870	13200	8420
Composición de cenizas (%)							
SiO ₂	20.0	33.9	62.1	52.3	52.5	51.1	57.9
Al ₂ O ₃	9.1	11.4	15.1	17.4	18.9	30.7	21.8
Fe ₂ O ₃	10.3	10.8	3.5	5.3	1.1	10.0	3.9
CaO	22.4	21.0	6.2	9.4	13.2	1.6	7.1
MgO	6.4	2.7	0.7	3.2	1.3	0.9	2.1
Na ₂ O	5.0	5.8	3.6	0.9	3.8	0.4	0.7
K ₂ O	0.5	1.6	1.9	1.2	0.9	1.7	0.8
TiO	0.4	0.7	0.9	1.2	1.2	12.0	1.1
SO ₃	21.9	12.0	6.1	9.6	6.2	1.4	4.4
Ensuciamiento potencial	Severo	Alto	Alto	Medio	Medio	Bajo	Bajo
Lbcenizas/10⁶Btu en base seca	9.0	4.6	43.3	20.1	7.9	10.2	34.4
Solubilidad en ácido acético							
Na (ppm)	3980	2680	9550	1030	1120	250	340
K (ppm)	1230	85	85	110
% en peso de álcalis en las cenizas							
Na ₂ O	5.0	5.8	3.6	0.9	3.8	0.4	0.7
K ₂ O	0.5	1.6	1.9	1.2	0.9	1.7	0.8
Equív. Sol. Álcalis en ceniza							
% en peso de cenizas							
Na ₂ O	5.58	6.45	3.88	0.71	1.49	0.15	0.16
K ₂ O	0.44	0.04	0.08	0.05
%Sol. Álcalis total							
(equiv. Sol. Na₂O)							
(Na ₂ O en cenizas)	112	111	108	79	39	38	23
(Lbs.Sol.Na)/(10⁶ Btu a quemar)	0.374	0.221	1.245	0.106	0.087	0.018	0.040
(Lbs.Sol.Na)/(lb cenizas/10⁶ Btu a quemar)	0.044	0.048	0.223	0.005	0.014	0.002	0.001

6.14 "ALCALINOS PEGANTES" COMO PRECURSORES PARA LA FORMACIÓN DE DEPOSITOS

El término "alcalino pegante" aparece en la literatura reciente sobre cenizas del carbón, ya que éste es una excelente aproximación para describir las características física y químicas, este será utilizado en el presente numeral para describir los procesos de disminución de la temperatura de ablandamiento de las cenizas, en los eutécticos de baja fusión, en la acción de los fundentes, y otros etc.

Los "alcalinos pegantes" se caracterizan por ser partículas de cenizas, las cuales al depositarse sobre las diferentes superficies del horno son precursoras de la formación tanto de depósitos de escoria como de depósitos por ensuciamiento a alta temperatura.

6.14.1 Desde depósitos de escoria hasta depósitos de ensuciamiento a alta temperatura.

Desde las Tablas 6.16 hasta la 6.19 se recolectan conclusiones y resultados, los cuales muestran analogías entre el "alcalino pegante" que causa desde depósitos de escoria hasta el que causa depósitos de ensuciamiento a alta temperatura. Los resultados están organizados dentro de cuatro grupos, que son:

1. Depósitos de escoria causados por partículas de cenizas que actúan como alcalinos pegantes.
2. Depósitos de escoria causados por los "alcalinos - pegantes" sobre las superficies en acero.
3. Interrelaciones entre los depósitos de escoria y los depósitos de ensuciamiento a alta temperatura.
4. Depósitos de ensuciamiento a alta temperatura causados por "alcalinos - pegantes" en las partículas de cenizas volantes.