



UNIVERSIDAD  
**NACIONAL**  
DE COLOMBIA

**ESTUDIO EXPLORATORIO DEL PROCESO DE CO-  
COMBUSTIÓN DE CARBÓN Y BIOMASA MEDIANTE  
ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO PARA SU  
APROVECHAMIENTO EN LA GENERACIÓN DE CALOR**

**Mario Jozef Cutimbo Quispe**

Universidad Nacional de Colombia  
Facultad Ingeniería  
Departamento de Ingeniería Química  
Bogotá, Colombia  
2017

**ESTUDIO EXPLORATORIO DEL PROCESO DE CO-  
COMBUSTIÓN DE CARBÓN Y BIOMASA MEDIANTE  
ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO PARA SU  
APROVECHAMIENTO EN LA GENERACIÓN DE CALOR**

**Mario Jozef Cutimbo Quispe**

Tesis presentada como requisito parcial para optar al título de:  
**Magister en Ingeniería– Ingeniería Química**

Directora

Química, Dra. Sc. Química Yazmin Yaneth Agámez Pertuz

Línea de Investigación: Procesos catalíticos y petroquímicos

Grupo de Investigación: Laboratorio de Investigación en Combustibles y Energía,

LICE

Universidad Nacional de Colombia  
Facultad Ingeniería  
Departamento de Ingeniería Química  
Bogotá, Colombia  
2017

## **DEDICATORIA**

*A Dios, por darme la oportunidad de vivir.*

*A mis padres, hermanos, hermana por su amor y apoyo.*

*A todas las personas que me apoyaron e incentivaron para que siga adelante.*

## **Agradecimientos**

A Dios, mis padres, mis hermanos y mi hermana por permitirme alcanzar mis objetivos y poder contar con personas tan maravillosas a mí alrededor, las cuales han sido una fuente constante de motivación aliento y esperanza en momentos de incertidumbre.

Quiero expresar mi gratitud a la profesora Yazmin Yaneth Agámez Pertuz y al profesor José Jesús Díaz Velásquez por sus consejos, asesoría durante el desarrollo de este trabajo. Por brindarme oportunidades de crecimiento, tanto en lo profesional como en lo personal.

A mis amigos y amigas, a todas las personas del Laboratorio de Investigación en Combustibles y Energía (LICE) de la Universidad Nacional de Colombia y todos los amigos que me apoyaron y fueron fundamentales para la culminación de este estudio.

Mario Jozef Cutimbo Quispe

## Resumen

El análisis termogravimétrico en atmósfera oxidante permitió describir de manera sistemática el comportamiento de la co-combustión de carbón bituminoso y bagazo de caña de azúcar encontrando que la adición del bagazo (residuo renovable) mejora la ignición del carbón, con lo cual contribuye a la disminución de costos relacionados con el proceso de generación de calor. En el perfil de combustión se definieron cuatro regiones: secado, adsorción de oxígeno, desvolatilización/pirólisis y carbonización. Se determinaron los parámetros cinéticos para la combustión por medio del método de Coats-Redfern y Friedman. Las condiciones de reacción optimizadas para la combustión encontradas a través de la superficie de respuesta fueron: velocidad de calentamiento (14°C/min), concentración de oxígeno en la atmósfera reactiva (22 %O<sub>2</sub>/88 %N<sub>2</sub>) y tamaño de partícula 75µm. Adicionalmente, se encontró que el contenido de bagazo no influye sobre los parámetros característicos de la combustión.

**Palabras clave:** *Análisis termogravimétrico, co-combustión, carbón, bagazo de caña de azúcar.*

## Abstract

Thermogravimetric analysis allowed to describe in a systematic way the behavior of co-combustion of coal and bagasse. It was found that the addition of sugar cane bagasse (renewable waste) improves the ignition of coal, which contributes to the reduction of costs related to the process of heat generation. In the combustion profile four regions were defined: drying, oxygen adsorption, devolatilization/pyrolysis and carbonization. The kinetic parameters for the combustion were determined by the method Coats-Redfern and Friedman. The optimized combustion reaction conditions found across the response surface were: heating rate (14 °C/min), concentration of oxygen in the reactive atmosphere (22% O<sub>2</sub>/88% N<sub>2</sub>) and particle size 75µm. Additionally, it was found that the sugar cane bagasse content does not influence the parameters characteristic of the combustion.

**Keywords:** *Thermogravimetric analysis, co-combustion, coal, sugar cane bagasse.*

# CONTENIDO

<b>1. INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>1</b>
<b>2. ASPECTOS GENERALES .....</b>	<b>3</b>
2.1 <i>Carbón .....</i>	3
2.1.1    Caracterización del carbón .....	4
2.1.2    Clasificación del carbón .....	5
2.1.3    Recursos de carbón en Colombia.....	6
2.2 <i>Biomasa.....</i>	7
2.2.1    Caracterización de biomasa .....	8
2.2.2    Biomasa residual.....	9
2.2.3    Bagazo de caña de azúcar .....	10
2.3 <i>Procesos de conversión de carbón y biomasa con fines energéticos.....</i>	11
2.4 <i>Combustión de carbón y biomasa .....</i>	12
2.4.1    Combustión de carbón.....	12
2.4.2    Combustión de biomasa .....	17
2.4.3    Co-combustión de carbón/biomasa.....	17
2.4.4    Tecnologías de combustión .....	19
2.5 <i>Reactividad.....</i>	21
2.6 <i>Análisis cinético .....</i>	24
2.6.1    Método de Friedman .....	26
2.6.2    Método de Coats-Redfern .....	26
2.6.3    Método de Kissinger-Akahira-Sunose .....	27
2.6.4    Método de Flynn-Wall-Ozawa .....	27
2.6.5    Energía de activación .....	27
<b>3. CARACTERIZACIÓN DE CARBÓN Y BIOMASA CON FINES ENERGÉTICOS.....</b>	<b>31</b>
3.1 <i>Introducción .....</i>	31
3.2 <i>Parte experimental.....</i>	32
3.2.1    Carbón y biomasa: Procedencia.....	32
3.2.2    Preparación de las muestras.....	33
3.2.3    Métodos de análisis .....	33
3.3 <i>Resultados y discusión.....</i>	35
3.3.1    Análisis próximo .....	35
3.3.2    Poder calorífico .....	36
3.3.3    Propiedades plásticas .....	36
3.3.4    Análisis elemental.....	37
3.3.5    Composición del bagazo de la caña de azúcar.....	37
<b>4. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO DE CARBÓN, BAGAZO Y MEZCLAS DE CARBÓN/BAGAZO .....</b>	<b>39</b>

4.1	<i>Introducción</i> .....	39
4.2	<i>Parte experimental</i> .....	40
4.3	<i>Resultados y discusión</i> .....	41
4.3.1	Análisis termogravimétrico de carbón y bagazo.....	41
4.3.2	Influencia de los parámetros de operación del TGA sobre el perfil de combustión .....	46
4.3.3	Efecto de la velocidad de calentamiento sobre el perfil de combustión .....	49
4.3.4	Efecto de la composición de la atmósfera reactiva sobre el perfil de combustión .....	52
4.3.5	Efecto del tamaño de partícula sobre el perfil de combustión.....	55
4.3.6	Diseño experimental de Box-Behnken.....	58
4.3.7	Estudio de co-combustión en condiciones óptimas de operación .....	64
<b>5.</b>	<b>CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES GENERALES</b> .....	<b>69</b>
5.1	<i>Conclusiones</i> .....	69
5.2	<i>Recomendaciones</i> .....	71
<b>6.</b>	<b>BIBLIOGRAFÍA</b> .....	<b>73</b>



# Lista de figuras

<b>Figura 2-1</b> Procesos de conversión con fines energéticos ( <a href="http://www.odepa.cl/odepaweb/publicaciones/SemBiocombustibles/10_Biocombustibles-UChile.pdf">http://www.odepa.cl/odepaweb/publicaciones/SemBiocombustibles/10_Biocombustibles-UChile.pdf</a> ) .....	12
<b>Figura 2-2</b> Regiones de combustión [6].....	16
<b>Figura 2-3</b> Esquema del sistema de combustión.....	21
<b>Figura 4-1</b> Regiones del perfil de combustión para el carbón A – 10.....	41
<b>Figura 4-2</b> Regiones del perfil de combustión del bagazo.....	42
<b>Figura 4-3</b> Perfiles de combustión (a) TGA y (b) DTGA para los carbones .....	44
<b>Figura 4-4</b> La combustibilidad de los carbones y del bagazo.....	455
<b>Figura 4-5</b> Gráfica de Arrhenius para el (a) Carbón A-10 y el (b) bagazo de caña de azúcar método de Coats-Redfern .....	477
<b>Figura 4-6</b> Gráfica de Arrhenius para el (a) Carbón A-10 y el (b) bagazo de caña de azúcar método de Friedman.....	477
<b>Figura 4-7</b> Efecto de la velocidad de calentamiento en las curvas del TGA y DTGA en el perfil de combustión para a y b carbón; c y d bagazo. ....	50
<b>Figura 4-8</b> Efecto de la velocidad de calentamiento (VC) en la energía de activación aparente global ( $E_a$ ) y la reactividad específica máxima ( $R_m$ ) en el perfil de combustión del carbón (a) y del bagazo (b) .....	51
<b>Figura 4-9</b> Comparación de los valores de la energía de activación aparente y la reactividad específica máxima en el perfil de combustión del carbón y el bagazo de caña de azúcar. ....	52
<b>Figura 4-10</b> Efecto de la composición de la atmósfera reactiva para la combustión de carbón (TGA a, DTGA b) y bagazo (TGA c, DTGA d). ....	54
<b>Figura 4-11</b> Efecto de la concentración de oxígeno sobre el valor de $E_a$ y $T_m$ para el carbón (a) y del bagazo (b).....	544
<b>Figura 4-12</b> Comparación de los valores de $E_a$ y $T_m$ en función de la concentración de oxígeno para la combustión del carbón y el bagazo.....	555
<b>Figura 4-13</b> Efecto del tamaño de partícula en las curvas de TGA y DTGA en el perfil de combustión bagazo de caña de azúcar.....	566
<b>Figura 4-14</b> Efecto del tamaño de partícula en la energía de activación aparente y la reactividad específica máxima en el perfil de combustión.....	577
<b>Figura 4-15</b> Comparación de la $E_a$ y $T_m$ en función del tamaño de partícula .....	588
<b>Figura 4-16</b> Superficie respuesta para $T_m$ y $E_a$ para diferentes velocidades de calentamiento y tamaño de partícula, manteniendo constante la atmósfera reactiva de aire (20 %O <sub>2</sub> /80 %N <sub>2</sub> ). ....	61
<b>Figura 4-17</b> Superficie de respuesta para Temperatura de quemado y $E_a$ para diferentes velocidades de calentamiento (VC) y atmósfera reactiva de aire (AA), manteniendo tamaño de partícula (TP) .....	62
<b>Figura 4-18</b> Contorno y Superficie para Temperatura de quemado para diferentes atmósfera reactiva de aire (AA) y tamaño de partícula (TP), manteniendo constante la velocidad de calentamiento (VC) y proporción de mezcla (PM).....	63
<b>Figura 4-19</b> La minimización de las superficies de respuesta .....	63

<b>Figura 4-20</b> Curvas TGA y DTGA en la combustión y pirólisis de los combustibles.....	65
<b>Figura 4-21</b> Curvas TGA y DTGA en la combustión y pirólisis del carbón y el bagazo	655
<b>Figura 4-22</b> Tramos en la combustión y pirólisis de los combustibles .....	666
<b>Figura 1-1</b> Variación de la Energía de activación ( $E_a$ ) en la combustión de carbón, con relación a la proporción de bagazo de caña adicionado.....	67

# Lista de tablas

<b>Tabla 2-1</b>	Clasificación del carbón por rango (ASTM – D388).....	6
<b>Tabla 2-2</b>	Reservas de carbón.....	7
<b>Tabla 2-3</b>	Potencial energético de la biomasa residual agrícola en Colombia.....	10
<b>Tabla 2-4</b>	Modelos cinéticos usados en cinético heterogénea [39].....	25
<b>Tabla 2-5</b>	Parámetros cinéticos empleando TGA/DTGA.....	28
<b>Tabla 3-1</b>	Nomenclatura utilizada en las muestras.....	33
<b>Tabla 3-2</b>	Análisis próximo y poder calorífico.....	35
<b>Tabla 3-3</b>	Clasificación de carbones según índice de hinchamiento libre.....	37
<b>Tabla 3-4</b>	Análisis elemental.....	37
<b>Tabla 3-5</b>	Composición del bagazo de caña de azúcar.....	38
<b>Tabla 4-1</b>	Rango de variación de los parámetros de operación del TGA.....	41
<b>Tabla 4-2</b>	Temperaturas características y velocidad máxima de quemado.....	45
<b>Tabla 4-3</b>	Parámetros cinéticos de la combustión de carbón y de bagazo.....	49
<b>Tabla 4-4</b>	Efecto de la velocidad de calentamiento en el perfil de combustión.....	50
<b>Tabla 4-5</b>	Efecto de la concentración de oxígeno sobre el perfil de combustión.....	54
<b>Tabla 4-6</b>	Efecto del tamaño de partícula en el perfil de combustión.....	56
<b>Tabla 4-7</b>	Parámetros de operaciones en el perfil de la co combustión.....	58
<b>Tabla 4-8</b>	Matriz experimental de diseño de Box Behnken.....	59
<b>Tabla 4-9</b>	Estimación de parámetros de los modelos de superficie de respuesta.....	60
<b>Tabla 4-10</b>	Temperaturas características para las regiones en la co-combustión.....	66
<b>Tabla 4-11</b>	Energía de activación para la combustión y co-combustión.....	67

# Lista de símbolos y abreviaturas

## Símbolos con letras latinas

Símbolo	Término	Unidad SI	Definición
$V_m$	Velocidad máxima de reacción	1/s	m/s
$T_m$	Temperatura de quemado	°C	°C
$VM/CF$	Índice de combustibilidad	1	%m/%m
$M$	Masa	g	M
$C$	Concentración	g/ml	mol/Lt
$R_m$	Reactividad específica máxima	1/s	1/s
$E_a$	Energía de activación global	Kcal/mol	Ec. 1.22
$A$	Factor de activación	1/s	Ec. 1-12
$R$	Constante universal de los gases	J/K.mol	Ec. 1-13

## Símbolos con letras griegas

Símbolo	Término	Unidad SI	Definición
$A$	Factor de conversión	1	$(m_o - m / m_o - m_f)$
$\beta_i$	Velocidad de calentamiento $i$	1/°C	Ec. 1-14
$\mu$	micro	1	L <sup>-6</sup>
$\varepsilon$	Porosidad de la partícula	1	$1 - \frac{\rho_s}{\rho_w}$

## Subíndices

Subíndice	Término
$i$	Componente de los compuestos
$n$	Número de átomos.

## Superíndices

Superíndice	Término
$x$	Fracción
$n$	Orden de reacción

## Abreviaturas

Abreviatura	Término
TGA	Análisis termo gravimétrico
DTGA	Derivada del análisis termo gravimétrico.
CZ	Cenizas

<b>Abreviatura</b>	<b>Término</b>
CF	Carbón Fijo
PC	Poder calorífico
MV	Materia volátil
RS	Región de secado
RPD	Región de pirólisis desvolatilización
RCC	Región de combustión de char
RAO	Región de adsorción del oxígeno



# 1.INTRODUCCIÓN

El incremento constante de consumo de energía ha llevado a la disminución de las reservas de los combustibles de origen fósil y a un aumento en las emisiones de dióxido de carbono y otros gases que afectan en gran medida al medio ambiente. Así, la humanidad afronta problemas en materia de energía, medio ambiente y condiciones sociales, que influyen en la producción, suministro e incremento de precios en los alimentos y en las fuentes de energía [1].

El carbón es una fuente importante para generar calor a partir de su combustión; sin embargo, durante este proceso se producen emisiones de CO<sub>2</sub>, SO<sub>x</sub> y NO<sub>x</sub>; por lo que es necesario desarrollar tecnologías más eficientes y limpias que permitan utilizar este recurso de manera más amigable con el medio ambiente [1].

Por lo anterior, en muchos países se están promoviendo políticas encaminadas hacia la búsqueda de sistemas energéticos alternativos para la producción de energía térmica y eléctrica, entre ellos, la co-combustión de mezclas de carbón y biomasa debido a que la producción de energía a partir de biomasa es neutra en emisión de dióxido de carbono, lo cual es una propuesta interesante y prometedora para las industrias y centrales carboeléctricas para la disminución del consumo de carbón y para el aprovechamiento de residuos agroindustriales [2].

Un residuo lignocelulósico que no interviene en la cadena alimenticia del hombre, con alta disponibilidad que lo hace atractivo desde el punto de vista económico y ambiental para su uso como fuente de energía en mezclas con carbón es el bagazo de caña de azúcar, por lo que en la presente investigación se explora el proceso de co-combustión de carbón/bagazo mediante el análisis termogravimétrico.

Este documento en encuentra dividido en cuatro secciones:

- En la primera se presenta los aspectos generales relacionados con el carbón, la biomasa, la combustión y el análisis cinético.
- La segunda sección contiene la caracterización fisicoquímica de los materiales utilizados.
- La tercera sección presenta los resultados y su discusión del análisis termogravimétrico.
- La cuarta sección contiene las conclusiones y recomendaciones.



## **2. ASPECTOS GENERALES**

En este capítulo se presentan los aspectos teóricos generales del proceso de la combustión, co-combustión y las características físicas y químicas de los combustibles para su aprovechamiento energético mediante la generación de calor.

### **2.1 Carbón**

El carbón puede definirse como una roca sedimentaria, combustible, compuesto de una fracción orgánica (macerales) y una fracción inorgánica (minerales). La fracción orgánica proviene de procesos bioquímicos y geoquímicos de transformación de biomasa, que junto con los minerales propios de ésta y los introducidos por la sedimentación y compactación le confieren al carbón un carácter extremadamente complejo y heterogéneo.

La fracción orgánica del carbón puede estudiarse mediante el análisis petrográfico que permite describirla a partir de sus componentes microscópicos según su capacidad de reflexión de luz, tamaño, anisotropía, o fluorescencia estableciendo tres grandes grupos macerales: Vitrinita/Huminita, Liptinita/Exinita e Inertinita [3]. La Vitrinita es el principal constituyente del carbón (60-90% en volumen), y mediante la evaluación de su reflectancia se establece el rango o madurez del carbón; este maceral se originó a partir del tejido leñoso y cortezas del material vegetal. La Liptinita es la fracción rica en hidrógeno en la estructura del carbón, se formó a partir de las algas y de diferentes partes de las plantas (esporas, cutículas y resinas). La Inertinita es de forma granular compuesta por vegetal altamente deteriorado y por material carbonoso oxidado.

El análisis petrográfico es de gran importancia por ser una técnica que puede emplearse en la formulación de modelos matemáticos del comportamiento del carbón para diferentes procesos y en la determinación de su reactividad a partir de sus componentes individuales.

### **2.1.1 Caracterización del carbón**

El conocimiento de las propiedades químicas y físicas del carbón es estratégico para mejorar el rendimiento de los procesos energéticos. En la caracterización química generalmente se realizan el análisis próximo, análisis último y poder calorífico. El análisis próximo del carbón (ASTM D3172, D5142, D7582) se define como la determinación de humedad, cenizas, materia volátil y carbono fijo y brinda la información del comportamiento del carbón durante el calentamiento. Para fines comerciales e industriales se realiza la determinación del poder calorífico (ASTM D2015, D3286, D5865D) que da información de la energía química almacenada y que puede liberarse en los procesos de conversión.

El análisis último o elemental de carbón (ASTM D3176, D4239, D5016, D5373) se determina con base a métodos de oxidación, descomposición y/o reducción, siendo realizados en la actualidad mediante equipos automáticos basados fundamentalmente en la combustión de la muestra y el análisis de los productos de oxidación por la técnica de infrarrojo para el caso de los elementos carbono, hidrógeno y azufre; para el nitrógeno sus óxidos se reducen y se analiza por conductividad térmica como nitrógeno elemental y el oxígeno se analiza también por conductividad térmica o se calcula por diferencia. Adicionalmente, se consideran los datos de humedad y contenido en cenizas del análisis próximo, con objeto de expresar los resultados del análisis elemental en porcentaje en masa y base seca exenta de cenizas. Este análisis es importante para los balances de materia y energía de la combustión y para la prueba de eficiencia de las calderas.

La caracterización física se aplica en términos del manejo del carbón y su tratamiento en planta, considerando propiedades como la dureza/abrasividad (ASTM D409) que están relacionadas con la facilidad de molienda y el desgaste de

los molinos. El índice de hinchamiento (ASTM D720) indica el comportamiento aglomerante cuando el carbón se calienta; esta propiedad termoplástica es particular para cierto tipo de carbones y corresponde a transformaciones fisicoquímicas complejas, producto de la coalescencia de las partículas. Durante este proceso se producen cambios irreversibles por descomposición pirolítica, donde la masa aglomerada se re-solidifica para formar un carbonizado más duro que no beneficia el proceso de combustión, por lo que, se requiere disminuir el tiempo de calentamiento, o realizar la pirólisis de manera rápida para evitar este fenómeno. La fusibilidad de las cenizas (ASTM D1857) es una prueba que indica la fusión y reblandecimiento de las cenizas de carbón en el proceso térmico, siendo importante para la predicción de formación escoria en las calderas [4].

### **2.1.2 Clasificación del carbón**

Dada la heterogeneidad del carbón es importante agruparlo de acuerdo con el grado de carbonificación o madurez (rango) que alcanza la materia orgánica durante el enterramiento desde sus formas primitivas hasta los procesos metamórficos que originaron el combustible. La clasificación de mayor uso relacionada con este aspecto es la establecida por American Society for Testing and Materials (ASTM - D388), que propone dividirlos en cuatro clases y varios grupos según el análisis próximo sobre base seca libre de materia mineral y el poder calorífico en base húmeda libre de materia mineral como se muestra en la **Tabla 2-1**.

Generalmente se consideran como carbones de bajo rango los lignitos y los subbituminosos y de alto rango los carbones bituminosos y los antracíticos. Los primeros son aquellos cuyo poder calorífico bruto en base húmeda es menor que 11500 btu/lb.

Cabe resaltar que, para uso industrial, los carbones se conocen como térmicos o metalúrgicos. Los primeros se emplean en la producción de calor y vapor, mientras que, los segundos se usan para la producción de coque. Generalmente las antracitas, los carbones subbituminosos y los lignitos se consideran carbones

térmicos en tanto que los carbones bituminosos que **aglomeran** (bajo, medio y alto volátil A) se consideran metalúrgicos.

**Tabla 2-1** Clasificación del carbón por rango (ASTM – D388)

Clase	Grupo	Carbono Fijo (dmmf)		Materia Volátil (dmmf)		Poder Calorífico btu/lb (mmf)		Carácter Aglomerante
		Igual o Mayor a	Menor a	Mayor a	Igual o Menor a	Igual o Mayor a	Menor a	
Antracita	Meta – antracita	98			2	-	-	No aglomerante
	Antracita	92	98	2	8	-	-	
	Semi antracita	86	92	8	14	-	-	
Bituminoso	Bituminoso Bajo Volátil	78	86	14	22	-	-	Comúnmente aglomerante
	Bituminoso Medio Volátil	69	78	22	31	-	-	
	Bituminoso Alto Volátil A	-	69	31	-	14000	-	
	Bituminoso Alto Volátil B	-	-	-	-	13000	14000	
	Bituminoso Alto Volátil C	-	-	-	-	11500	13000	
Sub bituminoso	Sub bituminoso A	-	-	-	-	10500	11500	No aglomerante
	Sub bituminoso B	-	-	-	-	9500	10500	
	Sub bituminoso C	-	-	-	-	8300	9500	
Lignito	Lignito A	-	-	-	-	6300	8300	No aglomerante
	Lignito B	-	-	-	-		6300	

Fuente: American Society for Testing and Material (ASTM); dmmf: Base seca libre de materia mineral, mmf: base húmeda libre de materia mineral.

### 2.1.3 Recursos de carbón en Colombia

Colombia cuenta con grandes reservas de carbón de diferentes tipos que se ubican principalmente en los departamentos de La Guajira, Cesar, Córdoba, Norte de Santander, Cundinamarca, Boyacá, Antioquia, Valle del Cauca y Cauca como se observa en la **Tabla 2-2**, destacándose la mina a cielo abierto más grande del mundo “El Cerrejón”. Estas reservas constituyen las mayores de toda América Latina con un estimado de 16.992 millones de toneladas (Mt) de las cuales se considera medidas 7.063 Mt, indicadas 4.571 Mt, inferidas 4.237 Mt y como

recursos hipotéticos 1.119 Mt; lo cual convierte al país en el cuarto exportador mundial, con un equivalente a 85 Mt al año de carbón [3]. Con la tasa de explotación actual, las reservas medidas de carbón en Colombia alcanzan para alrededor de 80 años de producción, suficientes para participar a gran escala en el mercado internacional y abastecer la demanda interna [3].

El carbón, fuente generadora de divisas y de empleo, concentra el 47% de la actividad minera nacional y representa el 1% del producto interno bruto colombiano con algo más de 3.4 billones de pesos. En los últimos años se ha consolidado en el segundo producto de exportación nacional después del petróleo.

**Tabla 2-2** Reservas de carbón

Departamento	Reserva Medidas, Millones de ton. 2013	Indicadas Millones de ton. 2004	Reservas Inferidas Millones de ton. 2004	Recursos Hipotéticos Base 2004	Potencial millones de ton. Base 2004	Poder calorífico, btu/lb
Guajira	3.626,26	448,0	127,5	27,2	4.228,9	11.586
Cesar	1.679,16	1564,0	1963,2	993,5	6.199,8	11.924
Córdoba	377,95	341,0	0.0	0.0	718,9	9.280
Antioquia	86,80	225,8	132,4	26,5	471,5	10.673
Valle	40,40	92,1	97,9	11,0	241,4	10.761
Cundinamarca	271,73	644,9	539,2	61,8	1463,6	12.151
Boyacá	148,60	682,6	867,2	0.0	1698,4	12.184
Santander	54,97	258,3	149,2	0.0	462,5	12.494
Norte de Santander	101,22	314,3	360,8	0.0	776,3	13.068
TOTAL	6.333	4.571	4.237	1.12	16261,45	

Fuente: [http:// www.simco.gov.co](http://www.simco.gov.co); Ingeominas, "El carbón Colombiano - Recursos, Reservas y Calidad", 2004; Elaborado: UPME Periodicidad anual

## 2.2 Biomasa

Es toda materia orgánica de origen vegetal o animal, incluyendo los materiales procedentes de su transformación natural o artificial. Los árboles y cultivos de alimentos y forrajes, constituyen lo que se denomina biomasa primaria; los residuos agrícolas, forestales, animales, industriales y urbanos, conforman la biomasa secundaria [4]. En la producción de biomasa, las plantas transforman la energía

radiante del sol en energía química a través de la fotosíntesis, y parte de esa energía química queda almacenada en forma de materia orgánica que puede recuperarse por combustión directa o transformación en combustibles a través de diferentes procesos.

Existe un interés creciente en el aprovechamiento energético de la biomasa a nivel mundial, donde la fuerza impulsora para su uso en la combustión es, en la mayoría de los casos, la neutralidad de CO<sub>2</sub> o la utilización de los residuos orgánicos y desechos, así como bajas emisiones de contaminantes (SO<sub>2</sub> y NO<sub>x</sub>) cuando se compara con carbón y petróleo. El gran potencial de la biomasa nativa y de las plantaciones disponibles hacen posible una utilización relevante de la bioenergía para figurar en la ecuación energética a nivel mundial.

### **2.2.1 Caracterización de biomasa**

De manera general, la biomasa se caracteriza por tener un bajo contenido de carbono, menor al 50%, un alto contenido de oxígeno, mayor al 44% y un alto contenido de materia volátil, superior al 85%, formada por hidrocarburos (C<sub>n</sub>H<sub>m</sub>), dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) e hidrógeno (H<sub>2</sub>), aunque también suele contener hollín y vapor de agua. Además, en muchos casos presenta un bajo contenido de cenizas y casi nulo contenido de azufre.

Al momento de seleccionar una tecnología para su aprovechamiento energético es importante conocer la composición de la biomasa mediante la determinación, entre otros, de los siguientes parámetros:

- Características físicas: densidad aparente, densidad real y humedad.
- Análisis elemental: porcentaje en masa de oxígeno, carbono, hidrógeno, azufre y nitrógeno.
- Análisis próximo: contenido de carbono fijo, poder calorífico, materia volátil y ceniza.
- Composición: contenidos de lignina, celulosa, hemicelulosa, proteínas, azúcares, grasas y aceites.

---

### 2.2.2 Biomasa residual

La biomasa residual de plantas puede dividirse en tres componentes principales: extractos, pared celular (fibras) y cenizas. Los extractos son proteínas, aceites, almidón, azúcares y otras sustancias; la pared celular es el componente principal de la biomasa, que consta de tres polímeros principales: celulosa, hemicelulosa y lignina, que constituye aproximadamente el 95% del peso seco de las plantas y la ceniza que contiene todos los componentes inorgánicos.

En Colombia, la biomasa residual está asociada con los cultivos de caña de azúcar y palma aceitera dado que estos cultivos se utilizan para la producción de biocombustibles (biodiésel, alcohol carburante), azúcar y aceite comestible; sin embargo, existen otros cultivos como los de café y arroz que también contribuyen con buena parte de la biomasa residual como se ilustra en la **Tabla 2-3**. Cabe resaltar la dificultad para cuantificar con exactitud la cantidad de residuos agrícolas ya que no existen estudios adecuados para aquellos que tienen una menor producción [5].

Las plantaciones de caña de azúcar actúan como materiales absorbentes de grandes cantidades de CO<sub>2</sub> que lo transforman en oxígeno, calculándose que una hectárea de caña de azúcar puede absorber más de 60 toneladas de CO<sub>2</sub> y producir cerca de 40 toneladas de oxígeno puro.

**Tabla 2-3** Potencial energético de la biomasa residual agrícola en Colombia

CULTIVO	TIPO DE RESIDUO	MASA DE RESIDUO Ton/año	POTENCIAL ENERGÉTICO TJ/año
Palma de aceite	Cuesco	189.074	2.627
	Fibra	546.381	6.778
	Raquis de Hoja	924.618	6.607
Caña de azúcar	Hojas cogollo	8525.718	41.707
	Bagazo	7008.873	76.707
Caña panelera	Hojas cogollo	3832.64	18.749
	Bagazo	5680.79	62.305
Café	Pulpa	2008.192	7.206
	Cisco	193.46	3.338
	Tallos	2849.586	38.561
Arroz	Tamo	5789.669	20.699
	Cascarilla	492.738	7.136
Maíz	Rastrojo	1278.642	12.573
	Tusa	369.629	3.845
	Capacho	288.858	4.383

Fuente: UPME, Henry Josué Zapata Lesmes, 2010

### 2.2.3 Bagazo de caña de azúcar

En la industria azucarera y en la producción de panela se produce una gran cantidad de residuos o bagazo, subproducto de tipo lignocelulósico, fibroso, remanente de los tallos de caña constituido por un conjunto heterogéneo de partículas de diferentes tamaños, que oscilan entre 1 y 25 mm, presentando una fracción promedio de aproximadamente 20 mm con un poder calorífico que varía entre 5,6 - 8,9 MJ/kg. En Colombia estas industrias son de las más tradicionales y la panelera se destaca ocupando el segundo puesto a nivel mundial, después de la India [6].

Históricamente se ha utilizado el bagazo como combustible, aunque su poder calorífico es relativamente bajo en comparación con otras biomásas (paja de cereales: 16 - 17 MJ/kg; desechos orgánicos sin secar: 13,2 MJ/kg) y los combustibles fósiles tradicionales (carbón antracita 34,3 – 34,70 MJ/kg; Coque de petróleo 34,16 – 36,50 MJ/kg)[6]; sin embargo, ante la sostenibilidad ambiental este recurso cada día se utiliza más en la fabricación de papel y se está reemplazando por combustibles tradicionales. Como subproducto de la selección de la fibra queda



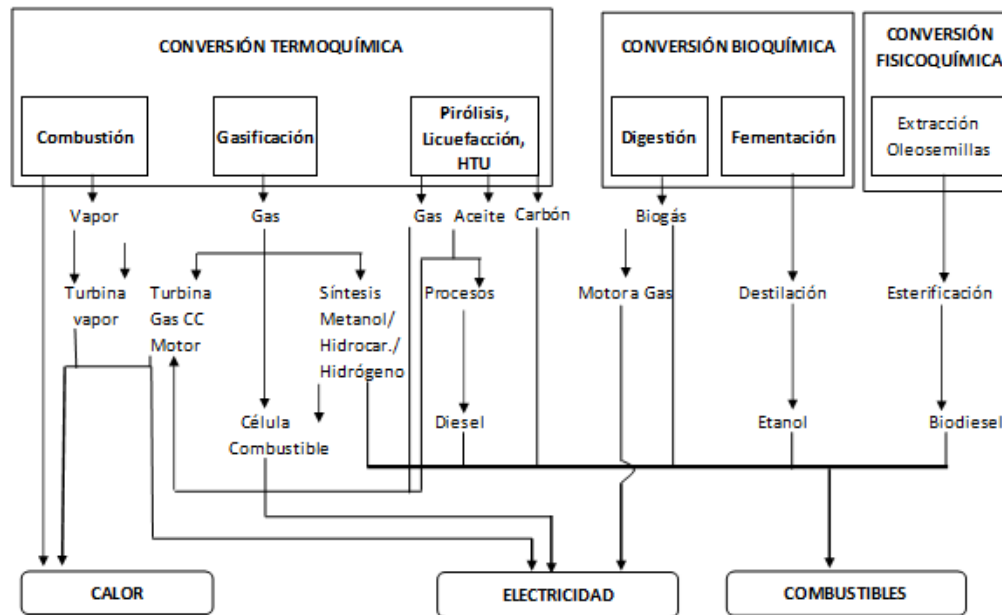
---

un material denominado bagacillo que constituye una valiosa fuente de energía, sobre todo para los países que tienen una alta producción de azúcar. Este bagacillo puede utilizarse en mezcla con carbón mineral como combustible en la industria azucarera, haciendo énfasis en la integración de procesos, con el fin de lograr una sincronización más lógica entre el sistema de generación de energía y el proceso de producción [6].

Desde el punto de vista físico, el bagazo se compone de 45% de fibra, 2% - 3% de sólidos insolubles, 2%-3% de sólidos solubles y 50% de humedad, mientras que, desde el punto de vista químico, se compone de 46,6% de celulosa, 25,2% de hemicelulosas y 20,7% de lignina [7]. La hemicelulosa abarca un conjunto de polisacáridos diferentes, cuya composición tiene como características comunes: la solubilidad en solventes, reactividad frente a ácidos y descomposición en azúcares y furfural. Estas propiedades las diferencian, analíticamente, del resto de los componentes químicos del bagazo. La lignina, tercer componente en importancia cuantitativa del bagazo entre 20% y 22%, representa un conjunto de polímeros amorfos, reticulares, de alta masa molecular y naturaleza eminentemente fenólica [7].

### **2.3 Procesos de conversión de carbón y biomasa con fines energéticos**

Los procesos empleados para la conversión de carbón y biomasa con fines energéticos abarcan tecnologías termoquímicas, fisicoquímicas y bioquímicas, como se muestra en la **Figura 2-1**. Los *procesos termoquímicos* incluyen la pirólisis, gasificación, licuefacción y combustión a altas temperaturas. Los *procesos bioquímicos* implican la acción biológica de algunos microorganismos que transforman la materia orgánica y los *procesos fisicoquímicos*, se llevan a cabo por operaciones unitarias y procesos químicos como la transesterificación.



**Figura 2-1** Procesos de conversión con fines energéticos. Adaptado o Tomado de Gutiérrez D., M. (2006)

Dentro de los procesos termoquímicos se encuentra la combustión, que es la tecnología más importante y madura, disponible hoy en día para el aprovechamiento de la biomasa. La energía obtenida puede usarse tanto para fines domésticos (cocción, calefacción) como industriales (calor de procesos, generación de vapor y/o energía eléctrica, etc.). Las industrias pueden aprovecharla teniendo las condiciones necesarias para que sea rentable tales como: la disposición de fuentes de biomasa cercanas, los precios razonables y los consumos energéticos suficientes.

## 2.4 Combustión de carbón y biomasa

### 2.4.1 Combustión de carbón

El uso racional del carbón tiene la mayor importancia, ya que esta fuente de energía se distribuye ampliamente en todo el mundo. Sin embargo, su combustión es un proceso complejo influenciado por variables tales como el tipo de carbón, el tamaño de partícula, la velocidad de calentamiento, la temperatura de reacción, la reactividad intrínseca del carbonizado, las características texturales, entre otras.

---

Cabe resaltar que existen diferentes tipos de carbón, donde es importante el conocimiento de la composición maceral (fracción orgánica) que permite predecir, en cierta medida, características o propiedades tecnológicas, comportamiento químico y la reactividad del carbón. En este sentido, los macerales que tienen un papel claro en la combustión son la liptinita, como resultado de su alto contenido de materia volátil y su baja aromaticidad favoreciendo la aparición de una flama estable, y la vitrinita que es el maceral más abundante; en tanto que el contenido de inertinita disminuye la reactividad hacia la combustión por ser el maceral más inerte. Sin embargo, como afirma Walker et. al [7] algunos componentes de la fracción inorgánica tales como el calcio y el potasio, actúan como catalizadores inherentes para la gasificación en atmósfera oxidante. El potasio y sus sales presentan la mejor actividad y hasta el presente es el catalizador con mayor probabilidad de uso [7],[8].

El proceso de combustión de carbón se presenta en varias etapas que pueden ser paralelas o consecutivas donde, en primer lugar, se libera la humedad, luego ocurre la pirólisis, liberación y combustión de volátiles y finalmente la gasificación o combustión del residuo sólido carbonoso o carbonizado (*char*) [12].

#### ▪ **Pirólisis – combustión de volátiles**

De manera general, las reacciones de pirólisis implican la descomposición térmica del carbón a elevadas temperaturas (300°C a 550°C) produciendo carbonizado, alquitranes y gases. El primero, es el material no destilable que permanece como sólido; el segundo es el líquido destilable con estructuras superiores a C<sub>6</sub>. El gas corresponde a los componentes más livianos [9].

Durante la pirólisis, la estructura macromolecular del carbón se fractura generando radicales libres que al estabilizarse forman especies hidrocarbonadas de bajo peso molecular, que posteriormente son liberadas de la partícula de carbón como materia volátil [10]. La combustión de estos volátiles se lleva a cabo a través de reacciones homogéneas gas/gas aportando entre el 70% a 80% del calor total liberado, que se retroalimenta a la partícula de carbón causando más

desvolatilización a través de reacciones heterogéneas sólido/líquido/gas, a temperaturas más altas. El desprendimiento de los volátiles implica la formación de una película alrededor de la partícula del carbón desfavoreciendo la oxidación del carbonizado [10].

Los productos de la desvolatilización dependen de la composición del carbón original, así como de las condiciones a las cuales se da la reacción; para un mismo carbón la velocidad de reacción se afecta por la temperatura de desvolatilización, el tipo de carbón, el tamaño de partícula, el tiempo de residencia de los gases, la velocidad de calentamiento, la presión en el reactor y la concentración de  $O_2$  [11].

La composición de los productos de pirólisis depende estrechamente de la velocidad de calentamiento y de la temperatura final alcanzada. Como idea general puede decirse que, a altas velocidades de calentamiento y alta temperatura final, se produce mayoritariamente gas, lo cual es deseable para obtener una alta generación de calor, mientras que a temperaturas finales y velocidades de calentamiento menores se producen mayoritariamente líquidos o sólidos [9], [12].

### ▪ **Combustión del carbonizado**

Es la etapa más lenta de la combustión del carbón ya que implica la oxidación del carbonizado. La estructura porosa del carbonizado y su área superficial interna, determinan la posibilidad de acceso a los gases reactivos como el oxígeno, lo cual es una característica importante en los procesos de gasificación y combustión [9]. El carbonizado posee una gran área superficial, constituida por micro, meso y macroporos; la estructura y distribución de éstos depende del rango del carbón y de las condiciones de desvolatilización. El área superficial de los microporos aumenta durante la desvolatilización por la liberación de volátiles a través de los poros, que inicialmente eran inaccesibles.

La velocidad de oxidación está controlada por limitaciones cinéticas o de transferencia de masa o combinación de ambas dependiendo de la temperatura bajo la cual ocurre la reacción, del tamaño de partícula y la porosidad de la

partícula. La oxidación del carbonizado no es del todo comprendida debido a la complejidad de la reacción, a pesar de la extensa investigación realizada [13]–[17].

Generalmente se considera que la partícula de carbón está rodeada por una capa de gas en la que el CO se oxida a CO<sub>2</sub> durante la difusión del oxígeno hasta la superficie. Fuera de esta capa límite, no hay gradiente en la concentración de oxígeno. Con el progreso de la combustión, la superficie de reacción disminuye paulatinamente dejando una zona formada por cenizas, y aunque se considera que esta capa límite de cenizas es retirada por la turbulencia de la corriente, ésta dificulta la difusión del oxígeno [13].

La velocidad de difusión del oxígeno por unidad de área de la superficie viene dada por la ley de Fick [9]:

$$r_s^d = k_g(C_b - C_s) \quad \text{Ecuación 2-1}$$

donde:  $r_s^d$  es la velocidad de reacción (por la difusión);  $k_g$  es el coeficiente de transferencia de masa en la superficie;  $C_b$  es la concentración en la fase gaseosa;  $C_s$  es la concentración en el sólido.

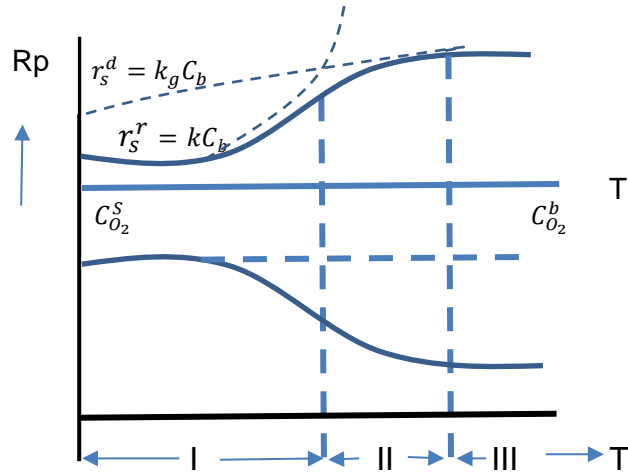
Cuando el oxígeno y la partícula de carbón están en contacto, la velocidad de la reacción se describe por:

$$r_s^r = kC_b \quad \text{Ecuación 2-2}$$

donde:  $r_s^r$  es la velocidad de reacción y  $k$  es la constante cinética;. Combinando ambas expresiones se tiene la velocidad de reacción global ( $r_s$ ):

$$r_s = k_g \left( C_b - \frac{r_s^r}{k} \right) \rightarrow r_s = \frac{1}{\frac{1}{k} + \frac{1}{k_g}} C_b \quad \text{Ecuación 2-3}$$

Esta expresión determina el comportamiento de la combustión del carbonizado, donde pueden distinguirse tres regiones como se muestra en la **Figura 2-2**:



**Figura 2-2** Regiones de combustión [9]

**Región I:** Ocurre generalmente a baja temperatura o con partículas pequeñas, no hay un perfil de  $O_2$  en la partícula ya que, en todo el interior de la misma, la concentración de  $O_2$  es igual a la de la superficie. La reacción química es lenta (control cinético) especialmente para carbones poco reactivos donde el gas penetra pero no se consume rápidamente ya que  $k \ll k_g$  y por tanto la velocidad de reacción está controlada por la cinética química según lo expresado en la ecuación (2-1).

**Región II:** Se caracteriza por presentar reacción química en la superficie, difusión en los poros y reacción química al interior de la partícula donde el perfil de concentración de  $O_2$  está dado en función del radio de la partícula existiendo un gradiente de concentración intrapartícula; de tal forma que la reacción es más rápida y el reactivo se consume antes de llegar al centro de la partícula. En este caso, la etapa controlante es la difusión en los poros y la reacción química en la superficie. Experimentalmente se ha observado que la energía de activación es del orden del 50% de la energía verdadera [10].

**Región III:** Ocurre normalmente a altas temperaturas donde el oxígeno llega a la superficie del carbón reaccionando instantáneamente y su concentración sobre la partícula se hace nula; la reacción química es muy rápida y se da en la superficie

---

de la partícula, por tanto, la partícula puede tratarse como un sólido no poroso[12]. Sobre la superficie de la partícula se produce la reducción de CO<sub>2</sub> a CO mientras que parte del oxígeno que se transporta por difusión oxida el CO a CO<sub>2</sub> en la capa adyacente a la partícula, en este caso la velocidad de reacción se expresa como:

$$r_s = k_g C_b \quad \text{Ecuación 2-4}$$

Donde,  $r_s, k_g, C_b$  tienen los mismos significados descritos arriba.

### **2.4.2 Combustión de biomasa**

Al igual que el carbón, la combustión de biomasa es un proceso complejo que consta de reacciones heterogéneas y homogéneas paralelas y consecutivas [18] que depende de la naturaleza y del tamaño de partícula así como de las condiciones del quemado y del tiempo utilizado para cada reacción. Por esta complejidad existe la necesidad de mejorar la combustión de biomasa en términos de su eficiencia para generar calor y para ello es imperativo la optimización del sistema, el mejoramiento del mantenimiento de equipos, el ajuste correcto de la relación combustible/aire, relación de O/C y relación H/C.

La conversión de biomasa en las cámaras de combustión es el resultado de una fuerte interacción entre procesos fisicoquímicos; inicialmente se lleva a cabo una degradación térmica producto del secado y la pirólisis (120°C a 550°C) emitiendo gases y alquitranes y dejando un residuo sólido o carbonizado [6].

Teniendo en cuenta los reportes de algunas investigaciones [19],[20],[21],[22] que muestran que la combustión de la biomasa presenta problemas técnicos tales como corrosión e incrustaciones en las superficies calientes, ha venido cobrando importancia la co-combustión de biomasa/carbón para la obtención de energía a partir de recursos renovables.

### **2.4.3 Co-combustión de carbón/biomasa**

La co-combustión de la biomasa con otros combustibles puede ser ventajosa con respecto al costo, la eficiencia y la reducción de las emisiones de SO<sub>x</sub> y NO<sub>x</sub>. Sin

embargo, se debe prestar atención al aumento de la formación de depósitos en la caldera y limitaciones en la utilización de cenizas debido a los componentes de la biomasa; por lo que, la proporción de biomasa se limita generalmente al 10% aproximadamente de la entrada total de combustible [23].

En hornos de cemento la co-combustión de la biomasa es de especial interés ya que pueden utilizarse residuos de madera contaminada e incineración de residuos sólidos urbanos, mitigando los efectos nocivos de disposición y manejo de estos materiales y sacando ventaja con respecto a la logística y la eficiencia, ya que la biomasa puede ser fácilmente almacenada, mientras que los residuos municipales necesitan ser quemados inmediatamente. Adicionalmente, el uso de mezclas carbón/biomasa mejora el proceso de ignición por el contenido de volátiles de la biomasa [23].

### ▪ **Tipos de co-combustión de carbón/biomasa**

Se tienen tres opciones para la co-combustión de la biomasa con carbón [24]:

- Co-combustión directa: La mezcla carbón/biomasa se alimenta directamente al horno o caldera (lecho fluidizado, rejilla, o lecho de arrastre). En este proceso es necesario el pretratamiento físico de la biomasa, como secado, trituración, molienda, clasificación por tamaños o la eliminación de metales y para el carbón la reducción de tamaño y clasificación.
- Co-combustión indirecta: La mezcla carbón/biomasa se gasifica y el gas producido se alimenta a un horno o caldera (por lo tanto, es una combinación de gasificación y combustión). Este proceso es libre de cenizas.
- Co-combustión en paralelo: el carbón y la biomasa se queman en calderas separadas para la generación de vapor que se utiliza en una planta de energía.

En muchos países, la co-combustión directa con carbón es la tecnología más económica para alcanzar el objetivo de reducción de CO<sub>2</sub> y por tanto la principal aplicación en la actualidad.



## ▪ **Beneficios de la co-combustión de carbón/biomasa**

La co-combustión es una alternativa prometedora a corto plazo donde las mezclas de carbón/biomasa ayudan a reducir el consumo de combustibles fósiles, dando valor añadido a los residuos agrícolas y urbanos con la ventaja de disminuir las emisiones  $\text{SO}_x$  y  $\text{NO}_x$  [25]. Además, la adición de biomasa mejora la ignición de los carbones con alto contenido de humedad o alto contenido de carbono fijo y disminuye las emisiones de  $\text{CO}_2$  en el atmósfera [26] ya que se considera un "combustible neutro en carbono".

### **2.4.4 Tecnologías de combustión**

Las principales tecnologías para el quemado y la recuperación energética de los combustibles son: lecho fluidizado, lecho de arrastre y lecho fijo.

## ▪ **Combustión en lecho fluidizado**

En esta tecnología el lecho se comporta como una mezcla homogénea entre las partículas y el fluido, proporcionando condiciones óptimas de superficie específica, transferencia de calor y de masa; estas características hacen que el lecho fluidizado se use en procesos fuertemente exotérmicos, y en aquellos donde es importante un control preciso de la temperatura.

La ventaja del lecho fluidizado es que trabaja a temperaturas inferiores de  $800^\circ\text{C}$  en comparación con los equipos de parrilla que operan a  $1000^\circ\text{C}$ , ya que se requiere un menor exceso de aire con lo que el rendimiento de la combustión es mayor, los costos de mantenimiento son menores porque no existen partes móviles y por la menor temperatura que disminuye la formación de  $\text{NO}_x$ . En la actualidad, la tecnología de lecho fluidizado es la más empleada en las grandes plantas térmicas en la co-combustión de carbón y biomasa.

### ▪ **Combustión en lecho de arrastre**

En esta tecnología el reactor está conformado por dos corrientes de entrada: una de alimentación de la fase sólida finamente molida arrastrada por un gas primario y la otra por donde ingresa la fase gaseosa reaccionante. Las dos corrientes se mezclan y tienen el mismo flujo, de tal forma que se produce una dispersión de las partículas de carbón/biomasa pulverizadas con el gas oxidante reaccionando en un tiempo de residencia muy corto. Este reactor requiere una unidad de recuperación de calor debido a la gran cantidad de calor sensible en el gas bruto, opera con alta temperatura debido al alto punto de fusión de la ceniza y dependiendo del tipo de cenizas puede generar erosión y corrosión [27].

### ▪ **Combustión en lecho fijo**

La combustión en lecho fijo, también conocida como tecnología de parrilla, es ampliamente aplicada a nivel industrial. Existen diferentes tipos de parrillas: horizontales e inclinadas, móviles, vibratorias y modificaciones de las mismas en la medida que facilitan la distribución del combustible y favorezcan la evacuación de las cenizas. El funcionamiento de la parrilla se basa en el desplazamiento de la mezcla combustible a través del horno mediante diversos mecanismos (gravedad, rodillos o correas de transmisión). El combustible en su avance por la parrilla pasa por las siguientes etapas: secado, pirolisis, gasificación y, finalmente las reacciones de combustión que pueden darse consecutiva o simultáneamente. La alimentación del aire primario se lleva a cabo mediante sopladores, situados por debajo de la parrilla, mientras que el aire secundario ingresa a la cámara de combustión por encima del combustible [28]. La ventaja de los hornos de parrilla es que admiten todo tipo de combustibles sin tratamiento previo y la inversión es relativamente baja pero debe tenerse cuidado con los carbones aglomerantes.

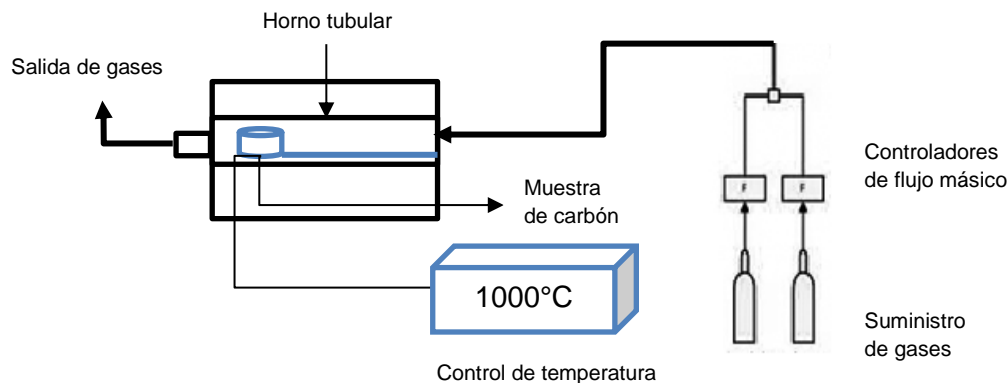
En el sistema de lecho fijo, la co-combustión (carbón/biomasa) se realiza teniendo en cuenta la composición de la biomasa de acuerdo con el tipo de cultivo, la recolección, el clima y la composición del suelo [29] y su selección depende del contenido de álcalis, principalmente potasio ya que una baja relación Ca/K favorece

la formación de compuestos eutécticos de bajo punto de fusión y de aglomerados que causan problemas en el funcionamiento en el lecho durante la combustión.

La cantidad de biomasa que se puede mezclar con el carbón está dada en un intervalo típico de 2- 20% con base en el contenido de energía con el fin de mantener constante la potencia de salida de una caldera o la temperatura final en el horno.

## 2.5 Reactividad

El estudio de la reactividad de un sistema de combustión de carbón, biomasa o carbón/biomasa puede realizarse en un sistema de combustión de lecho fijo y simularlo en un analizador termogravimétrico (TGA), ya que se tienen unas condiciones similares como: el flujo de aire, la velocidad de calentamiento y la temperatura en condiciones no isotérmicas e isotérmicas como se observa en la **Figura 2-3**. En este análisis, la muestra se somete a un programa de calentamiento en una atmósfera oxidante, registrando un termograma que corresponde al perfil de combustión donde se grafica la pérdida de masa en función de la temperatura y/o el tiempo [30]. El análisis de los perfiles proporciona información cuantitativa del proceso bajo condiciones no isotérmicas que permiten examinar el grado de reactividad de los combustibles sólidos y estimar los parámetros cinéticos de la reacción aceptando la ocurrencia de un conjunto de reacciones de descomposición [31].



**Figura 2-3** Esquema del sistema de combustión

Cuando se aplica la derivada a los datos del perfil de combustión se obtiene una curva DTGA que permite una mejor visualización de las zonas de reacción. La exploración de la reactividad de los combustibles por medio de esta técnica, también contribuye a la determinación de los parámetros característicos, propiedades y mecanismos adecuados para el desarrollo de muchos modelos que describen la combustión [31] y también ofrece una herramienta poderosa para comparar el rendimiento de combustión de diferentes combustibles [32].

Reiterando que la etapa limitante en la combustión es la reacción de los carbonizados, la cual ha sido ampliamente estudiada debido a su importancia en el proceso de la combustión y gasificación [31], la velocidad de reacción o de quemado aparente ( $q$ ) del carbonizado se puede expresar de acuerdo con:

$$q = R_c P_{O_2}^n \left( \frac{\text{kg carbonizado}}{\text{m}^2 \text{s}} \right) \quad \text{Ecuación 2-5}$$

donde:  $n$  es el orden de reacción aparente con respecto a la presión parcial de oxígeno ( $P_{O_2}^n$ ) y  $R_c$ , es el coeficiente de velocidad de reacción dada por:

$$R_c = A e^{-\frac{E}{RT}} \left( \frac{\text{kg carbonizado}}{\text{m}^2 \text{s kPa}^n} \right) \quad \text{Ecuación 2-6}$$

donde  $A$  es el factor pre-exponencial,  $E$  es la energía de activación,  $R$  es la constante universal de los gases y  $T$  es la temperatura.

Para tamaños de partículas y temperaturas a las que la difusión de oxígeno a través de la capa límite externa también limita la velocidad de combustión, la Ecuación 2-5 también puede expresarse como:

$$q = \frac{M_c}{M_{O_2}} R_d (P_{O_2, \infty} - P_{O_2}) \left( \frac{\text{kg carbonizado}}{\text{m}^2 \text{s}} \right) \quad \text{Ecuación 2-7}$$

Para estimar la velocidad de pérdida de masa (kg carbonizado/s) y transformarla en velocidad de reacción aparente por unidad de área superficial externa, la reactividad debe multiplicarse por el área externa de las partículas,  $A_s$ . Como ésta área cambia con el agotamiento y asumiendo que las partículas son esferas de diámetro uniforme,  $d_o$ , y densidad aparente uniforme,  $\rho_o$ , el área puede expresarse como:

---

$$A_s = \frac{6}{\rho_o d_o} (1 - u)^{2\alpha - 1}; \quad d = d_o (1 - u)^\alpha \quad \text{Ecuación 2-8}$$

donde:  $u$  equivale al agotamiento fraccionario de la materia combustible (carbono fijo + materia volátil) y  $\alpha$  depende de la mezcla [33].

Cabe resaltar que la relación *carbono fijo/materia volátil* o relación de combustibilidad, junto con el poder calorífico permiten determinar la estabilidad de la llama y la ignición del mezcla [34],[35],[36].

En la combustión de carbón/biomasa, la etapa limitante del proceso es la combustión del sólido carbonoso o carbonizado y por lo tanto la reactividad está determinada por las condiciones bajo las cuales se obtiene el carbonizado tales como: la velocidad de calentamiento, parámetros estructurales (superficie accesible a los reactantes, concentración de sitios activos), la temperatura final, la presión, la composición del gas, el rango del carbón, la composición maceral, la composición de la biomasa, la relación carbón/biomasa, la actividad catalítica por la presencia de impurezas inorgánicas, el tamaño de partícula y la composición química [13],[37],[38].

Como el componente principal de la mezcla es el carbón, es importante conocer la relación de (C+H)/O ya que un valor de ésta más alta indica que los carbones son más reactivos en la combustión desde la perspectiva química.

Debido a que la cinética de la combustión del carbonizado se presenta en forma compleja, diversos autores [20],[22],[39],[40] y [41] han coincidido en realizar ciertas aproximaciones con la finalidad de describir el proceso de combustión como una reacción de primer orden. La aproximación es válida porque el combustible está en contacto con un exceso de aire y la cantidad de masa utilizada en el análisis termogravimétrico permite minimizar los efectos de transferencia de masa y de calor.

## 2.6 Análisis cinético

Existe una gran variedad de aproximaciones para el modelamiento del proceso de combustión. El más simple es el modelo empírico, el cual emplea la cinética global de reacción, donde la ecuación de Arrhenius es usada para la correlación de las velocidades de pérdida de masa con la temperatura, utilizando análisis termogravimétrico. La expresión general para la descomposición de un sólido [42] es:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad \text{Ecuación 2-9}$$

donde  $\alpha$  es el grado de conversión que representa la cantidad de muestra que se descompone a un tiempo  $t$ , y está definido por:

$$\alpha = \frac{m_o - m}{m_o - m_\infty} \quad \text{Ecuación 2-10}$$

$m_o$  es la masa inicial,  $m_\infty$  es la masa de la muestra final y  $m$  es la masa a un tiempo  $t$ ;  $f(\alpha)$  es una función que depende del mecanismo de reacción;  $k(T)$  es la constante de velocidad a la temperatura  $T$ , que obedece una expresión tipo Arrhenius:

$$K(T) = A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad \text{Ecuación 2-11}$$

donde  $E$  es la energía de activación ( $J \text{ mol}^{-1}$ ),  $A$  es el factor pre-exponencial ( $s^{-1}$ ), y  $R$  constante de los gases ideales ( $J \text{ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ), y  $T$  la temperatura absoluta ( $K$ ).

Sustituyendo la Ecuación 2-11 en la Ecuación 2-9 se obtiene:

$$\frac{d\alpha}{dt} = f(\alpha)A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad \text{Ecuación 2-12}$$

La Ecuación 2-12 permite calcular los parámetros cinéticos; sin embargo, la función de conversión  $f(\alpha)$  puede expresarse de diferentes formas tal como se observa en la tabla **Tabla 2-4**.

**Tabla 2-4 Modelos cinéticos heterogénea [43]**

	MODELO DE REACCIÓN	CÓDIGO	$f(\alpha)$	$g(\alpha)$
1	Ley de potencia	P4	$4\alpha^{3/4}$	$\alpha^{1/4}$
2	Ley de potencia	P3	$3\alpha^{2/3}$	$\alpha^{1/3}$
3	Ley de potencia	P2	$2\alpha^{1/2}$	$\alpha^{1/2}$
4	Ley de potencia	P2/3	$2/3 \alpha^{-1/2}$	$\alpha^{3/2}$
5	Difusión unidimensional	D1	$1/2 \alpha^{-1}$	$\alpha^2$
6	Mampel (primer orden)	F1	$1 - \alpha$	$-\ln(1 - \alpha)$
7	Avrami-Erofeev	A4	$4(1 - \alpha)[-\ln(1 - \alpha)]^{3/4}$	$[-\ln(1 - \alpha)]^{1/4}$
8	Avrami-Erofeev	A3	$3(1 - \alpha)[-\ln(1 - \alpha)]^{2/3}$	$[-\ln(1 - \alpha)]^{1/3}$
9	Avrami-Erofeev	A2	$2(1 - \alpha)[-\ln(1 - \alpha)]^{1/2}$	$[-\ln(1 - \alpha)]^{1/2}$
10	Difusión tridimensional	D3	$3/2 (1 - \alpha)^{2/3} [1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^{-1}$	$[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2$
11	Esfera de contratación	R3	$3(1 - \alpha)^{2/3}$	$1 - (1 - \alpha)^{1/3}$
12	Cilindro de contratación	R2	$2(1 - \alpha)^{1/2}$	$1 - (1 - \alpha)^{1/2}$
13	Difusión bidimensional	D2	$[-\ln(1 - \alpha)]^{-1}$	$(1 - \alpha) \ln(1 - \alpha) + \alpha$

En condiciones no isotérmicas se usa un calentamiento lineal descrito por:

$$T = T_0 + \beta t \quad \text{Ecuación 2-13}$$

donde:  $T_0$  es la temperatura inicial (K),  $\beta$  es la velocidad de calentamiento ( $K s^{-1}$ ) y  $t$  es el tiempo (s).

La Ecuación 2-12 puede extenderse para representar datos no isotérmicos:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \left(\frac{d\alpha}{dT}\right) \left(\frac{dT}{dt}\right) = \beta \left(\frac{d\alpha}{dT}\right) = A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) f(\alpha) \quad \text{Ecuación 2-14}$$

Esta ecuación representa la forma diferencial de un modelo no isotérmico. La forma integral de la Ecuación 2-14 es:

$$g(\alpha) = \frac{A}{\beta} \int_0^T \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) dT \quad \text{Ecuación 2-15}$$

Si se realiza el cambio de variable de  $E/RT$  por  $x$ , la Ecuación 2-15 se transforma en:

$$g(\alpha) = \frac{AE}{\beta R} \int_x^\infty \frac{\exp(-x)}{x^2} dx = \frac{AE}{\beta R} \int_x^\infty \frac{\exp(-x)}{x^2} dx = \frac{AE}{\beta R} p(x) \quad \text{Ecuación 2-16}$$

$p(x)$  no tiene solución analítica; sin embargo, existen varias aproximaciones desarrolladas por métodos isoconversionales o no isoconversionales, que se originan del llamado "principio isoconversional" asumiendo que las velocidades de reacción a un grado de conversión dado son sólo función de la temperatura. Por esta razón, se llaman a menudo métodos libres de modelos. Dentro de los isoconversionales se pueden nombrar los métodos de Friedman, Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) y el de Flynn-Wall-Ozawa (FWO); el método de Coats-Redfern es no isoconversional.

### 2.6.1 Método de Friedman

Este es un método isoconversional diferencial en el cual al aplicar el logaritmo a la Ecuación 2-14 se transforma en la Ecuación 2-17, y al graficar  $\ln\left(\beta \frac{d\alpha}{dt}\right)$  en función de  $1/T$  se obtiene el valor de  $E$  a partir de la pendiente [42].

$$\ln\left(\beta \frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln[Af(\alpha)] - \frac{E}{RT} \quad \text{Ecuación 2-17}$$

en la cual, para una serie de ensayos a diferentes velocidades de calentamiento  $\beta$ , puede obtenerse la variación de  $E$  frente a  $\alpha$ .

### 2.6.2 Método de Coats-Redfern

El Método de Coats-Redfern [42] es un método integral e involucra el mecanismo de degradación térmica, con lo cual  $f(\alpha)$  puede expresarse como:

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \quad \text{Ecuación 2-18}$$

donde  $n$  es el orden de reacción, y al integrar la Ecuación 2-14 se obtiene:

$$\ln\left\{\frac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{(1-n)T^2}\right\} = \ln\left\{\frac{AR}{\beta E}\left(1 - \frac{2RT}{E}\right)\right\} - \frac{E}{RT} \quad \text{Ecuación 2-19}$$

Esta ecuación es válida para todos los valores de  $n$  excepto para  $n = 1$ , para el caso de  $n = 1$  la solución está dada por:



$$\ln\left(-\ln\left\{\frac{1-\alpha}{T^2}\right\}\right) = \ln\left\{\frac{AR}{\beta E}\left(1 - \frac{2RT}{E}\right)\right\} - \frac{E}{RT} \quad \text{Ecuación 2-20}$$

La Ecuación 2-19 y Ecuación 2-20 permiten obtener el valor de  $E$  cuando se grafica el primer miembro de la ecuación en función del inverso de la temperatura, dado que  $\ln\left\{\frac{AR}{\beta E}\left(1 - \frac{2RT}{E}\right)\right\}$  es prácticamente constante para el rango de temperaturas de trabajo.

### 2.6.3 Método de Kissinger-Akahira-Sunose

Está basado en una aproximación del método de Coats-Redfern donde no se asume un modelo cinético de reacción, obteniendo:

$$\ln\left\{\frac{\beta}{T^2}\right\} = \ln\left\{\frac{AR}{g(\alpha)E}\right\} - \frac{E}{RT} \quad \text{Ecuación 2-21}$$

Al graficar  $\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right)$  en función de  $1/T$  se obtiene el valor de  $E$  a partir de la pendiente [40].

### 2.6.4 Método de Flynn-Wall-Ozawa

Este método es integral isoconversional, usando la aproximación de Doyle para  $p(x) = -5.331 - 1.052x$  obteniendo:

$$\ln(\beta) = \ln\left\{\frac{AR}{g(\alpha)E}\right\} - 5.331 - 1.052\frac{E}{RT} \quad \text{Ecuación 2-22}$$

Al graficar  $\ln(\beta)$  en función de  $1/T$  se obtiene el valor de  $E$  a partir, para lo cual se realizan varios ensayos a diferentes velocidades de calentamiento [40].

### 2.6.5 Energía de activación

A partir de los resultados derivados por los métodos anteriores es posible aplicar los estudios realizados por Cumming [44], quien estableció el concepto de energía de activación aparente, que está asociada con las zonas correspondientes de la reacción. Las diferencias de linealidad en estas zonas pueden deberse a los distintos mecanismos de reacción que ocurren con el incremento de temperatura.

Para evaluar la reactividad global del combustible se introduce la energía de activación media global ( $E_a$ ) como:

$$E_a = \sum F_i E_i \quad \text{Ecuación 2-23}$$

Donde  $F_i$  es la fracción de combustible de muestras quemadas en cada región lineal de Arrhenius,  $E_i$  valor individual de energía de activación de cada región lineal de Arrhenius.

El conocimiento de las propiedades térmicas y cinéticas en la combustión de la mezcla carbón-biomasa es necesario para el diseño eficiente, el modelado y las operaciones de las plantas generadoras de calor. En este sentido, los métodos termogravimétricos proporcionan una información útil sobre la descomposición térmica de las muestras, individuales o mezcladas, por lo que, es posible estudiar la combustión a partir de la identificación de las señales del TGA. En la **Tabla 1-5** se detallan los parámetros cinéticos derivados del proceso de co-combustión estimados de TGA/DTGA [40].

**Tabla 2-5** Parámetros cinéticos empleando TGA/DTGA

Nombre	Material estudiado		Condiciones de operación			
	Carbón	Biomasa	Velocidad de calentamiento	Gas Reactivo	Programa de calentamiento	Temperatura
Katherine Le Manquais,2009	X		50 °C/min	Nitrógeno	900 a 1300°C	Isotérmica
Chen Gao,2009	X		10 °C/min	Nitrógeno	105°C	No isotérmica
		X		Dióxido de carbón		
Navirin Vhathvarothai,2013	X		5, 10, 15 y 20°C/min	Aire (20 ml/min)	25 a 1000°C	No isotérmica
		X				
Xuebin Wang,2011	X		10, 20, 30 °C/min	Nitrógeno (100 ml /min)	25 a 1500°C	No isotérmica
		X		Oxígeno		
		X				
Sinem Tas,2011	X		5,10,20 30 K/min	Aire (60 ml/min)	25 a 900°C	No isotérmica
		X				
Saad A, 2014		X	10 °C/min	Nitrógeno(20 ml/min)	25 a 900°C	No isotérmica
		X				

Fuente: Elaboración propia.

Los métodos disponibles para la evaluación de los datos del TGA para fines cinéticos, en su gran mayoría, se refieren a carbonizados individuales; sin embargo, aún falta por investigar la cinética de la combustión de mezclas dado que para

muchos autores[20], [40]–[42], es inadecuada describirla por reacciones de primer orden por la complejidad de las reacciones que se desarrollan en forma consecutiva o paralela que ocurren en diferente tiempo y en intervalos de temperaturas.



## **3. CARACTERIZACIÓN DE CARBÓN Y BIOMASA CON FINES ENERGÉTICOS**

En este capítulo se estudiaron las características físicas y químicas de los materiales utilizados para la combustión.

### **3.1 Introducción**

Dada la complejidad del comportamiento de los combustibles sólidos es necesario definir las características químicas y físicas que son determinantes en el proceso de combustión. La importancia de la caracterización de estos combustibles ha llevado a establecer normas ASTM, que describen el análisis próximo, elemental e índice de hinchamiento libre, para los carbones [45]–[49].

El bagazo de caña de azúcar es un residuo lignocelulósico, mediante su caracterización se puede emplearse sin necesidad de realizar grandes modificaciones en los sistemas de generación de calor, con el aprovechamiento desde el punto de vista energética, económica y ambiental es viable. Además, posee características específicas para este fin como la poca generación de cenizas, un bajo contenido de óxido de potasio y de cloro. Para su aplicación energética es necesario comprender y determinar los componentes principales, tales como la celulosa, la hemicelulosa y la lignina, así como el análisis próximo, elemental, y poder calorífico [50], [51].

## 3.2 Parte experimental

### 3.2.1 Carbón y biomasa: Procedencia

Para el presente estudio se seleccionaron carbones colombianos provenientes de diferentes regiones carboníferas productoras de carbones térmicos, coquizables y coquizantes, que son usados en diferentes procesos para la generación de calor, tales como: hornos cementeros, altos hornos, hornos de cal, calderas y centrales térmicas [47], [48]. Las regiones corresponden a los departamentos de La Guajira, conocida por su alta producción y reservas de carbones térmicos; Cundinamarca y Boyacá conocidas por poseer carbones coquizantes y coquizables de alta calidad.

La zona carbonífera de La Guajira, se localiza en el norte de Colombia en la cuenca de los ríos Cesar y Ranchería donde se encuentra “El Cerrejón”, que es el yacimiento más importante del país y Latinoamérica. La explotación se realiza a cielo abierto y los bajos contenidos de azufre y cenizas son una ventaja para su exportación. Las muestras usadas en el presente estudio provienen de la concesión El Cerrejón Norte, y las provenientes de Cundinamarca y Boyacá son de la zona carbonífera de Checua–Lenguazaque correspondientes a las minas “El Silencio” y “El Pajonal” respectivamente. Estas últimas poseen carbones bituminosos medios y bajos en volátiles con propiedades aglomerantes que le permiten producir coque metalúrgico y/o siderúrgico.

Las muestras de carbón fueron suministradas por el Laboratorio de Investigación en Combustibles y Energía (LICE), que cuenta con un banco de muestras debidamente selladas y almacenadas para evitar la oxidación de los carbones y bagazo de caña de azúcar proviene de la zona de Villeta (Cundinamarca) ubicada en la región central del país. La nomenclatura empleada para las muestras se presenta en el **Tabla 3-1**.

**Tabla 3-1** Nomenclatura utilizada en las muestras

Departamento	Tipo	Muestra	Código
La Guajira	Carbón	Cerrejón	A – 10
		Cerrejón	A – 6
		Cerrejón	A – 3
Boyacá		Mina “El Pajonal”	B – 6
Cundinamarca		Mina “El silencio”	C – 16
Cundinamarca		Biomasa	Villeta

### 3.2.2 Preparación de las muestras

La preparación de las muestras de carbón se realizó por trituración, molienda y tamizado en una trituradora de mandíbulas Preiser Scientific Inc que lleva hasta un tamaño de partícula de 10 mm y posteriormente se pasaron por un pulverizador Holmes, Bros Technologies localizados en el Laboratorio de Investigación de Combustibles y Energía (LICE).

El bagazo de caña de azúcar, se secó al aire, y se sometió a reducción de tamaño en un molino de cuchillas RETSCH SM 100, del laboratorio de productos naturales de la Facultad Ciencias de la Universidad Nacional de Colombia.

Una vez molidas las muestras, se tamizaron aproximadamente 100 g de cada una usando una serie de tamices Tyler de mallas 50, 60, 70, 100, 200 que corresponde a tamaño de partícula de 300 $\mu$ m, 250 $\mu$ m, 212 $\mu$ m, 150 $\mu$ m y 75 $\mu$ m respectivamente. Todo el proceso se realizó de acuerdo con las Normas ASTM D410 y D431.

### 3.2.3 Métodos de análisis

Con el fin de evaluar y seleccionar los materiales con mayor potencial para la combustión, se realizaron los análisis próximo, elemental y termogravimétrico. Para el caso de los carbones, adicional a los anteriores se les determinó el índice de hinchamiento libre, y para la biomasa se determinó su composición. A continuación, se describen los detalles de cada uno.

- **Análisis próximo**

El análisis próximo de los carbones y la biomasa se realizó aplicando las normas ASTM D3172, D5142, D7582 y D2013. Los ensayos se realizaron con 1g de carbón malla 60 en un equipo Automatic Multiple Sample Thermogravimetric Analyzer TGA-2000, NAVAS Instruments, disponible en el Laboratorio de Investigación de Combustibles y Energía (LICE). Para la determinación del poder calorífico se emplearon las normas ASTM D2013, D3177 y D5865 en un calorímetro PARR 1261.

- **Índice de hinchamiento libre del carbón**

El índice de hinchamiento libre del carbón se realizó aplicando la norma ASTM D720 que consiste en someter una muestra, con un tamaño de partícula menor que 0.2 mm en una atmósfera de nitrógeno a 820°C.

- **Análisis elemental**

El análisis elemental (C, N, H, S y O) se determinó acorde con las normas ASTM D3176, D4239, D5016 y D5373. Los ensayos se desarrollan con base en métodos de oxidación, descomposición y/o reducción en los equipos LECO Sulfur Determinator SC-132 y el analizador CHN de LECO 600. El oxígeno se obtuvo por diferencia como se describe en la norma ASTM D3177. Todos los equipos se encuentran disponibles en el LICE de la Universidad Nacional de Colombia – Sede Bogotá.

- **Composición del bagazo de caña de azúcar**

En este ensayo se determinaron los contenidos de celulosa, hemicelulosa y lignina con el procedimiento de análisis de fibra en detergente en medio ácido y neutro en el laboratorio de nutrición, del departamento de ciencia de la producción animal de la Universidad Nacional de Colombia.



## 3.3 Resultados y discusión

### 3.3.1 Análisis próximo

Los resultados del análisis próximo se muestran en la **Tabla 3-2**.

**Tabla 3-2** Análisis próximo y poder calorífico

Muestra	Humedad (%)	CZ (%m, bs)	MM (%m,bs)	MV (%m, slmm)	FC (%m, slmm)	PC BTU/lb (%m, bhmm)
A-10	4,38	1,28	1,65	40,16	59,84	12885
A – 6	3,96	0,98	1,42	37,55	62,45	14311
A – 3	7,19	15,46	17,08	39,83	60,17	13209
B – 6	0,90	5,21	5,93	25,53	74,47	15282
C – 16	0,74	12,91	14,44	20,79	79,21	15833
B	6,36	3,87	4,25	83,80	16,20	6200

MV: materia volátil, CZ: Cenizas, CF: Carbón fijo, PC: Poder calorífico, %m: porcentaje en masa, bs: base seca, bsmm: base seca libre de materia mineral, bhmm: base húmeda libre de materia mineral

El contenido de la humedad es fundamental en un combustible porque afecta negativamente los procesos de transporte, molienda y combustión. En la **Tabla 3-2** se observa que los materiales tienen contenidos de humedad diferentes destacándose la biomasa y el carbón A-3 con un contenido de humedad relativamente alto.

El contenido de materia volátil medido después del secado en la etapa de desvolatilización (pirólisis) está determinado por los gases liberados compuestos principalmente de óxidos de carbono, vapor de agua e hidrocarburos ligeros. La materia volátil en el proceso de combustión es un indicador de la reactividad, ya que al encontrar una atmósfera rica en oxígeno reacciona en fase homogénea. Los datos de la **Tabla 3-2** muestran que existen carbones con diferentes contenidos de materia volátil (desde 20 hasta 40%<sub>m</sub>, slmm) con lo cual se infiere que se dispone de materiales con diferente reactividad. El contenido de materia volátil del bagazo de caña de azúcar encontrado en este trabajo es de 80%<sub>m</sub> slmm y este alto contenido puede ser beneficioso en el proceso de co-combustión contribuyendo a incrementar la reactividad.

El contenido de cenizas afecta el proceso de combustión, reduciendo la capacidad de liberar energía en el quemado e incrementando la pérdida de carbono y los costos de manipulación del residuo. Además, un alto contenido de cenizas es

perjudicial porque forma una capa que no deja que el oxígeno llegue a la parte carbonosa que está dentro de la partícula ocasionando inquemado. En este sentido, es importante resaltar que los materiales **B**, **A-10**, **A-6** y **B-6** tienen un contenido de ceniza menor al 6%*m bs* y por tanto son los más adecuados para el proceso de combustión cuando este se lleva a cabo en hornos y calderas de lecho fijo. Sin embargo, cuando se usa una caldera radiante el contenido de cenizas no debe ser bajo ya que se requiere transportar calor a través de toda la caldera, y es este sólido el que tiene la capacidad para transportarlo.

En relación con el carbono fijo se observa que las muestras de carbones se pueden clasificar en dos grupos, el primero corresponde a los provenientes de la Guajira con contenidos de carbono fijo aproximadamente del 60%*m slmm*, y el segundo son aquellos que provienen del interior del país (Cundinamarca – Boyacá) con un contenido de carbono fijo mayor al 74%*m slmm*.

### **3.3.2 Poder calorífico**

El poder calorífico representa la energía química almacenada en el material que es liberada en la combustión. Las muestras **B-6** y **C-16**, tienen el mayor poder calorífico que corresponde con el mayor contenido de carbono fijo y los más bajos contenidos de materia volátil lo cual puede incidir en el proceso combustión. La biomasa presenta un poder calorífico aceptable a pesar de su bajo contenido de carbono fijo (ver **Tabla 3-2**).

### **3.3.3 Propiedades plásticas**

Algunos carbones presentan propiedades aglomerantes que no son deseables en el proceso de generación de calor si se utilizan reactores y calderas de lecho fijo o parrillas. La plasticidad dificulta la combustión por la resistencia que ofrece al paso de los gases a través de los poros y fisuras de las partículas de carbón. Las propiedades plásticas representadas por el índice de hinchamiento libre se muestran en la **Tabla 3-3**. Los carbones **A-10** y **A-3** son no aglomerantes, mientras

que **A-6**, es medianamente aglomerante y los demás son fuertemente aglomerantes.

**Tabla 3-3** Clasificación de carbones según índice de hinchamiento libre

Procedencia	Muestra	Índice de hinchamiento libre	Clasificación
La Guajira	A – 10	½	No Aglomerante
	A – 6	2½	Medianamente Aglomerante
	A – 3	½	No Aglomerante
Boyacá	B – 6	9	Fuertemente Aglomerante
Cundinamarca	C – 16	9	Fuertemente Aglomerante

### 3.3.4 Análisis elemental

El análisis elemental proporciona información de los elementos C, H, N, O y S. Los resultados de la **Tabla 3-4** indican que el bajo contenido de azufre y nitrógeno (<1%) de las muestras es una ventaja de estos materiales para el proceso de combustión por la baja emisión de NO<sub>x</sub> y SO<sub>x</sub>. Además, el efecto del azufre en la corrosión de los equipos es menor y el nitrógeno no aporta energía al proceso de combustión. El oxígeno es beneficioso para reducir la cantidad de aire al proceso.

**Tabla 3-4** Análisis elemental

Muestra	Carbono (m/m)%	Hidrógeno (m/m)%	Nitrógeno (m/m)%	Azufre (m/m)%	Oxígeno (m/m)%
A – 10	74,70	5,88	2,79	0,45	11,12
A – 6	81,50	5,69	1,43	0,64	10,74
A – 3	64,61	5,09	1,43	0,67	28,20
B – 6	85,37	5,01	1,47	0,55	7,60
C – 16	78,40	4,32	1,67	0,88	14,73
B*	49,27	5,67	0,58	0,13	42,87

Fuente: B\*: Datos del análisis de la bibliografía [1]

### 3.3.5 Composición del bagazo de la caña de azúcar

En la **Tabla 2-5** se presenta la composición del bagazo de caña de azúcar, observándose que el contenido de celulosa y hemicelulosa es del 69.5%, mientras que la lignina es del 7.0%. La cantidad de ceniza es menor del 3.87% lo que indica que el bagazo de caña de azúcar es una biomasa aceptable para el aprovechamiento de calor. Es importante notar que el contenido de cenizas reportado en la **Tabla 3-5** con respecto al análisis próximo (**Tabla 3-2**) es ligeramente diferente por las técnicas de determinación empleadas para cada análisis.

**Tabla 3-5** Composición del bagazo de caña de azúcar

<b>Componentes</b>	<b>(m/m, bs)%</b>
Celulosa	40,2
Hemicelulosa	29,3
Lignina	7,0
Ceniza	3,87
Proteína cruda	2,1

bs: Base seca, m: masa

## **4. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO DE CARBÓN, BAGAZO Y MEZCLAS DE CARBÓN/BAGAZO**

El análisis termogravimétrico (TGA por sus siglas en inglés Thermogravimetric Analysis), proporciona una evaluación rápida del combustible mediante la determinación del tiempo de combustión total, de las temperaturas de inicio, finalización y máxima combustión [52]–[56], con el fin de estudiar la reactividad de los materiales en la combustión.

### **4.1 Introducción**

El carbón es una fuente importante para generar calor a partir de su combustión; sin embargo, durante este proceso se producen emisiones de CO<sub>2</sub>, SO<sub>x</sub> y NO<sub>x</sub>; que son contaminantes, por lo que es necesario desarrollar tecnologías más eficientes y limpias que permitan utilizar este recurso de manera más amigable con el medio ambiente. Una de las tecnologías alternativas más factibles para llevar a cabo, es la mezcla de combustibles sólidos que sirve para mitigar dicho problema, a través de la denominada co-combustión. Dado que, el bagazo es un residuo con características energéticas es posible darle valor agregado al mezclarlo con el carbón y a la vez favorecer la ignición del carbón durante la combustión.

La posibilidad de usar bagazo para combinarlo con el carbón requiere tener en cuenta los problemas asociados con la combustión de este material como son: la deposición de cenizas, la corrosión por cloro y una mayor generación de alquitranes [57], [58]. Por lo tanto, las investigaciones desarrolladas [59], [60] encontraron que

la adición del bagazo debe realizarse hasta un 20% (p/p) en la mezcla, lo cual garantiza menores costos y eficiencia en el proceso de combustión.

El análisis de la co-combustión que se desarrolla en este capítulo tiene en cuenta los resultados de la caracterización y la evaluación de los parámetros de operación en el TGA del carbón A-10 y del bagazo, donde se encontró la influencia de cada uno de los parámetros sobre las temperaturas características de los perfiles termogravimétricos, la combustibilidad y la reactividad en términos de la energía de activación aparente global ( $E_a$ ).

La optimización de los parámetros de operación se realizó aplicando el diseño Box Behnken para encontrar la mejor reactividad expresada por la  $E_a$  y la temperatura de quemado ( $T_m$ ).

Posteriormente, se hizo la evaluación de las temperaturas características y el comportamiento cinético en la pirólisis, la combustión, la co-combustión del carbón/bagazo y la combustibilidad con las condiciones de operación obtenidas en la optimización [61], [62].

Adicionalmente se comparan los modelos cinéticos de Coats – Redfern y Friedman los cuales se utilizan para determinar los parámetros cinéticos de la combustión.

## 4.2 Parte experimental

Los ensayos se trabajaron con aproximadamente 5 mg de muestra, entre 25 y 1000°C en aire enriquecido con oxígeno (30%) con un flujo de 30ml/min y una velocidad de calentamiento de 10°C/min. El analizador empleado es Mettler Toledo TGA/DSC 1, que opera con un software STAR<sup>e</sup> versión 11.0, que contiene un controlador de gases GC 200 y un robot para alimentación de muestras. Las especificaciones del equipo son: Horno HT con una temperatura máxima de 1600°C, balanza tipo UMX1 con una resolución de 1µg, disponible en el Grupo de Investigación de Combustibles y Energía (LICE) de la Universidad Nacional de Colombia – Sede Bogotá.

Para conocer el comportamiento del proceso de combustión del carbón seleccionado y del bagazo en función de las condiciones de operación del analizador se realizaron ensayos variando los siguientes parámetros (**Tabla 4-1**):

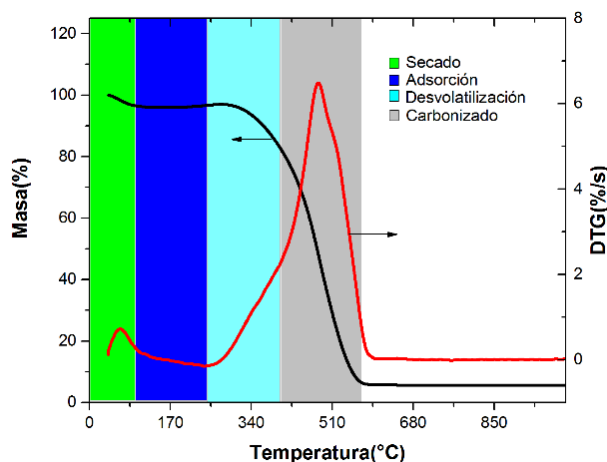
**Tabla 4-1** Rango de variación de los parámetros de operación del TGA

Parámetro	Rango
Velocidad de calentamiento ( $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ )	5 hasta 25
Tamaño de partícula ( $\mu\text{m}$ )	<75 hasta > 300
Composición de la atmósfera reactiva (%m $\text{O}_2$ )	5 hasta 30

## 4.3 Resultados y discusión

### 4.3.1 Análisis termogravimétrico de carbón y bagazo

El análisis termogravimétrico se empleó para caracterizar y observar el comportamiento general de combustión de los materiales. Para describir el comportamiento de los perfiles de combustión, en la **Figura 4-1** y en la **Figura 4-2** para un carbón y el bagazo respectivamente, se definen regiones asociadas con los procesos dominantes y se establecen las temperaturas características para cada región.



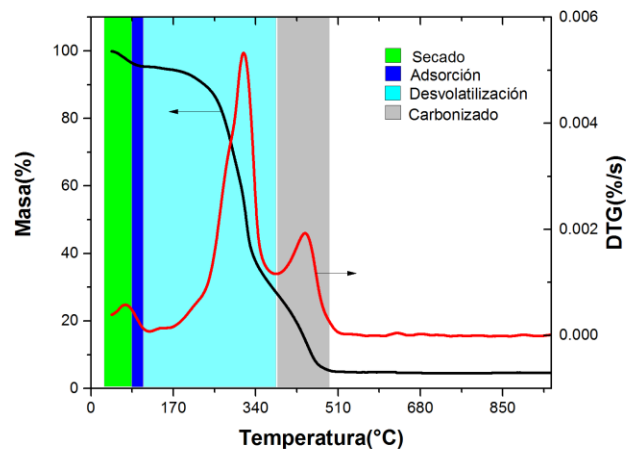
**Figura 4-1** Regiones del perfil de combustión para el carbón A – 10

En la **Figura 4-1**, el secado es la primera etapa en el proceso de combustión que se manifiesta por el primer pico en el perfil del TGA y termina a temperatura final

de secado ( $T_{fs}$ ). La adsorción del oxígeno es la segunda etapa donde se observa una ligera ganancia de masa hasta una temperatura ( $T_{fa}$ ), que para esta investigación es aproximadamente 280°C. En esta zona se presentan los fenómenos de adsorción física y quimisorción. Alrededor de esta temperatura, empiezan las reacciones de pirólisis o desvolatilización, observándose una pérdida de masa ocasionada por el desprendimiento de una cierta cantidad de volátiles que salen de la partícula.

Los volátiles liberados se encuentran con una atmósfera rica en oxígeno reaccionando rápidamente en fase homogénea a la ( $T_{fv}$ ), liberando la energía que se retroalimenta a la partícula iniciando la combustión hasta alcanzar la temperatura ( $T_m$ ) donde se desarrolla la velocidad máxima de quemado. El proceso continúa con la combustión del carbonizado o char, y la transformación de la materia mineral en óxidos o cenizas hasta la temperatura final ( $T_{fc}$ ) o temperatura en la cual no se presenta cambio de masa.

La **Figura 4-2** muestra las regiones y temperaturas características para el bagazo de la caña de azúcar. En la curva de pérdida de masa se observan varios cambios de pendiente asociados con la pirólisis o desvolatilización de biomasa, combustión de estos volátiles y combustión del residuo carbonoso que se detallan mejor en el perfil de combustión.



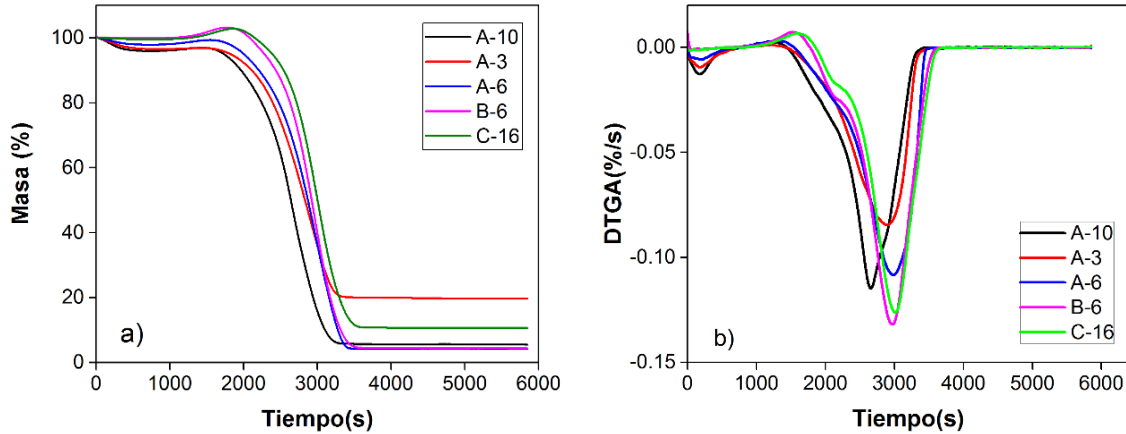
**Figura 4-2** Regiones del perfil de combustión del bagazo



---

A diferencia del carbón, en el perfil de combustión del bagazo, la primera zona más angosta, corresponde al secado con  $T_{fs}$  de 99°C. La segunda zona o de adsorción de oxígeno está solapada con el inicio del proceso de pirólisis, en primer lugar por el rompimiento de la estructura molecular de la hemicelulosa, luego con el de la celulosa que aporta la mayor parte de la materia volátil y finalmente con la lignina que es el componente más estable térmicamente [49], [50]. Sin embargo, por la presencia de oxígeno en los componentes del bagazo, estos volátiles son muy reactivos facilitando la combustión que se observa por la altura del pico y el ancho de la banda. Finalmente, se observa una región con un pico alrededor de 441°C, que representa la combustión del carbonizado o char.

Las curvas TGA de la **Figura 4-3a** muestran la pérdida de masa con respecto al tiempo y, la **Figura 4-3b** la primera derivada o perfil de combustión para todas las muestras de carbón. Se observa que el carbón A-3, presenta una mayor pérdida de masa en la etapa de secado atribuible a su alto contenido de humedad; sin embargo, en la etapa final muestra la menor pérdida de masa asociada con su alto contenido de cenizas que puede relacionarse con el acceso del oxígeno a los sitios activos de la partícula. Por otra parte, para las muestras B-6 y C-16 se observa una mayor ganancia de masa en la etapa inicial que puede atribuirse a la quimisorción de oxígeno, y en la etapa de pirólisis de estas muestras las curvas están por encima de las otras, lo cual puede deberse a que estos dos carbones son altamente aglomerantes, se funden e hinchan y sus productos de pirólisis se recombinan retardando la combustión.



**Figura 4-3** Perfiles de combustión (a) TGA y (b) DTGA para los carbones

En las curvas de DTGA, el pico principal o máximo es representativo del proceso global de la combustión (para los carbones) y la temperatura asociada con el máximo de este pico,  $T_m$ , puede relacionarse con la velocidad máxima de combustión que es una medida de la reactividad o combustibilidad; cuanto más baja es  $T_m$  más reactivo es el material. De esta manera, el bagazo y los carbones con alto contenido de materia volátil son los más reactivos (B, A-10, A-6 y A-3) en tanto que, los carbones con mayor contenido de carbono fijo y fuertemente aglomerantes son los más difíciles de quemar (B-6 y C-16).

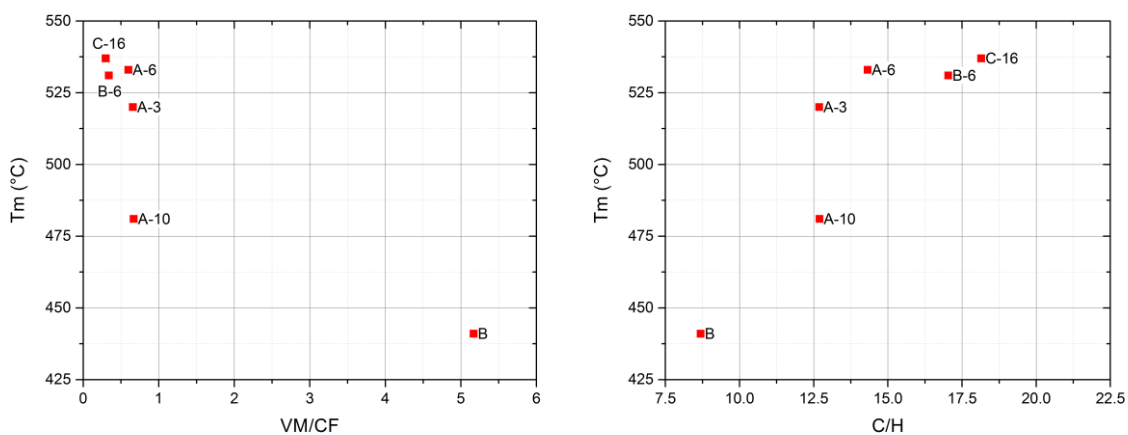
En la **Tabla 4-2** se muestran las temperaturas características de cada una de las regiones del perfil de combustión y la velocidad máxima de combustión. Las temperaturas de secado  $T_{fs}$ , varían entre 99°C para el bagazo y 120°C para el carbón A-6. En la zona de adsorción de oxígeno se observa un incremento de la  $T_{fa}$  a medida que aumenta el contenido de carbono fijo que puede relacionarse con una estructura aromática más organizada con menor disponibilidad de sitios de adsorción o de anclaje de la especie reactiva.

**Tabla 4-2** Temperaturas características y velocidad máxima de quemado

Muestra	Región Secado ( $T_{fs}$ °C)	Región Adsorción ( $T_{fa}$ °C)	Pirólisis/Combustión		Pico principal		VM/CF	C/H
			RD ( $T_{fv}$ °C)	RC ( $T_{fc}$ °C)	$-(dm/dt)_{m\acute{a}x}$ (%/s)	$T_m$ (°C)		
A-10	106	240	424	601	0,114	481	0,67	1,067
A-6	120	256	433	630	0,108	533	0,60	1,203
A-3	112	237	395	627	0,084	520	0,66	1,066
B-6	103	299	399	647	0,131	531	0,34	1,429
C-16	111	307	396	643	0,126	537	0,30	1,524
B	99	134	377	514	0,002	441	5,17	0,729

RD: Región de desvolatilización, RC: Región de char, VM: Materia volátil, CF: Carbono fijo, C: Carbono, H: Hidrógeno

En la región de desvolatilización no se observa una tendencia clara para las  $T_{fv}$ , lo cual puede atribuirse a una serie de reacciones paralelas y consecutivas que involucran a los radicales libres y especies reactivas producto del rompimiento térmico de los componentes del material. Estas reacciones pueden ser de condensación y/o polimerización, y combustión. La temperatura característica de combustión del carbonizado aumenta con el contenido de carbono fijo indicando que esta es la etapa controlante del proceso de combustión.

**Figura 4-4** La combustibilidad de los carbones y del bagazo

En la **Figura 4-4** se muestran las relaciones existentes entre los diferentes parámetros que expresan la combustibilidad de los materiales,  $T_m$ ,  $VM/CF$  y  $C/H$ , derivados de distintos análisis como TGA, próximo y elemental respectivamente. A partir del análisis de las gráficas puede inferirse que, para los materiales que presentan las mayores temperaturas,  $T_m$ , se observan las menores relaciones de combustibilidad,  $VM/CF$ , y mayores relaciones  $C/H$ , son similares con los datos de

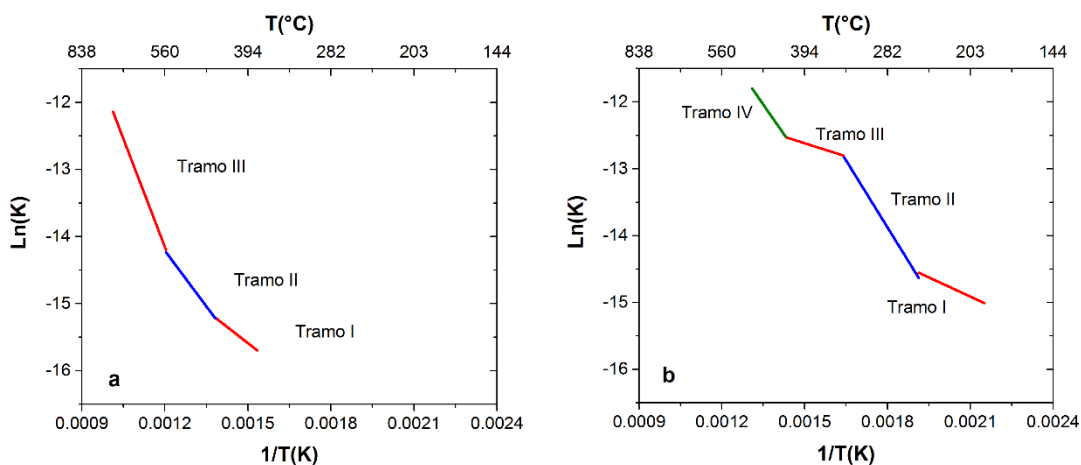
la literatura con las muestras de los combustibles[63][64][65]. Lo anterior indica que las muestras más reactivas en la combustión son el bagazo B y el carbón A-10.

De acuerdo con los resultados del análisis termogravimétrico puede inferirse que usar o adicionar el bagazo al carbón o a mezclas de carbones podría contribuir a mejorar la combustibilidad. Los carbones que mejor se comportan en el proceso de combustión son aquellos que contienen alto contenido de materia volátil, bajo contenido de cenizas y que no tengan propiedades aglomerantes. De esta manera, para continuar con el estudio de co-combustión de carbón/biomasa, se selecciona el carbón A-10 en mezclas con diferentes proporciones de bagazo.

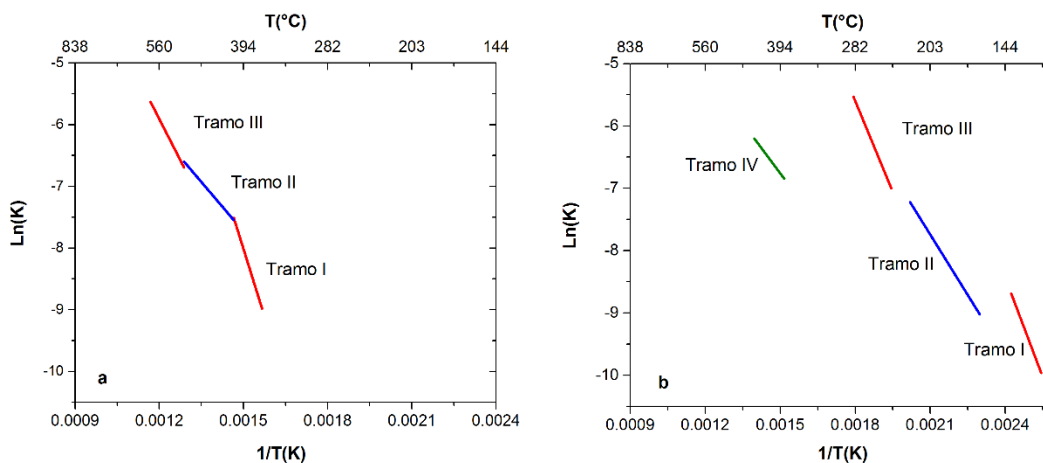
### **4.3.2 Influencia de los parámetros de operación del TGA sobre el perfil de combustión**

Los resultados del efecto de la velocidad de calentamiento, tamaño de partícula y composición de la atmósfera reactiva en el perfil de combustión pueden explicarse en función de dos aspectos fundamentales: la combustibilidad y la cinética de la reacción. El primero está relacionado indirectamente con la temperatura de quemado ( $T_m$ ), y la reactividad específica máxima ( $R_m$ ) [66] en el perfil de combustión obtenidos del pico en el DTGA. El segundo se estudia en las regiones de desvolatilización y combustión del char dado que, éstas constituyen la etapa controlante del proceso; para lo cual se comparó el método de Coats-Redfern [54] y el de Friedman [67] con el fin examinar la aplicación de la ecuación de Arrhenius por un método integral y uno diferencial, más específicamente para calcular la energía de activación aparente global ( $E_a$ ).

La **Figura 4-5a** y la **Figura 4-6a** muestran la gráfica de Arrhenius calculada para la muestra de carbón A-10 por el método de Coats-Redfern y de Friedman respectivamente, y la **Figura 4-5b** y **Figura 4-6b** muestran la gráfica de Arrhenius calculada para la muestra de bagazo por los mismos métodos. En estas figuras donde pueden observarse diferentes tramos asociados con la energía de activación  $E$ .



**Figura 4-5** Gráfica de Arrhenius para el (a) Carbón A-10 y el (b) bagazo de caña de azúcar método de Coats-Redfern



**Figura 4-6** Gráfica de Arrhenius para el (a) Carbón A-10 y el (b) bagazo de caña de azúcar método de Friedman

Para el método de Coats-Redfern, carbón A-10 (**Figura 4-5a**), el tramo I está comprendido entre los 360 y 460°C aproximadamente permitiendo el desprendimiento de los componentes más livianos, y a medida que se incrementa la temperatura se liberan los volátiles de mayor peso molecular difundiéndose a través de los poros de la partícula de carbón para alcanzar la ignición. Para el caso

del bagazo, la liberación de los volátiles inicia más temprano que en el carbón, cerca de los 190°C, y pueden evidenciarse dos procesos distintos hasta los 330°C correspondientes a la descomposición de la hemicelulosa y celulosa en los tramos I y II respectivamente que se muestran en la **Figura 4-5b**. Con el incremento de la temperatura hasta 415°C se llevan a cabo la ruptura y la descomposición de la estructura de la lignina que se asocia con el tramo III. Esta región es gobernada por la reacción química en la que no hay un perfil de O<sub>2</sub> en la partícula sino que la concentración de O<sub>2</sub> es igual en el interior y en la superficie [56].

En el tramo II para el carbón entre los 460°C y 560°C ocurre la desvolatilización de los componentes de mayor masa molecular, se produce un aumento en el área superficial de los carbonizados que facilita la difusión del oxígeno en los poros y la reacción química en la superficie, donde la reacción es más rápida y el oxígeno se consume antes de llegar al centro de la partícula.

Finalmente, los tramos IV (Bagazo) y III (carbón) están relacionados con la combustión del carbonizado donde las altas temperaturas (mayores que 560°C para el carbón y 420°C para el bagazo) hacen que la reacción sea muy rápida, se desarrolle instantáneamente en la superficie y esté gobernada por la difusión.

Para el método de Friedman (**Figura 4-6**), se observa el mismo número de tramos con intervalos de temperatura más estrechos, y en el caso del bagazo discontinuidad entre tramos, debido al ruido generado al aplicar el método diferencial.

Utilizando los valores de  $E_a$  determinados por los métodos de Coats-Redfern y Friedman se calcularon los parámetros cinéticos de la combustión de carbón y del bagazo que se presentan en la **Tabla 4-3**. Los valores de  $E_a$  obtenidos por Coats-Redfern son mayores que los de Friedman, debido a que presentan mejores ajustes y el rango de validez es más amplio, además para el caso del bagazo se obtienen tramos continuos. Adicionalmente, el orden de reacción por Coats-Redfern es igual a 1 para ambas muestras lo que concuerda con la bibliografía [54], [66] para

reacciones de combustión y por consiguiente, éste es el método de cálculo seleccionado para evaluar la influencia de las condiciones de operación.

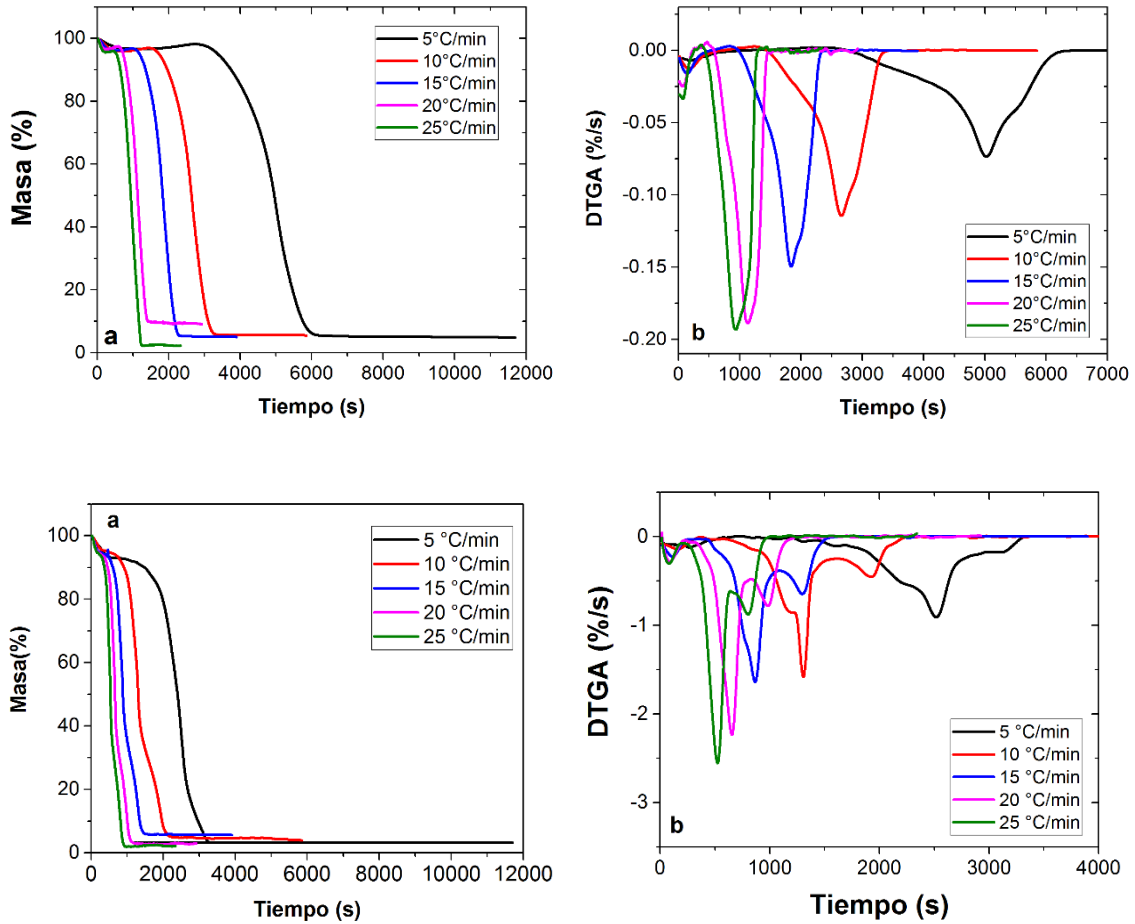
**Tabla 4-3** Parámetros cinéticos de la combustión de carbón y de bagazo

Método	Muestra	$E_a$ ( $kJ\ mol^{-1}$ )	Factor pre-exponencial	Orden de reacción
Coats-Redfern	Carbón	69,60	8,26	1,00
	Bagazo	33,76	1,24	1,00
Friedman	Carbón	50,19	1,99	0,74
	Bagazo	20,51	0,342	1,34

### 4.3.3 Efecto de la velocidad de calentamiento sobre el perfil de combustión

Para examinar la influencia de la velocidad de calentamiento sobre los parámetros característicos del perfil de combustión, los ensayos se realizaron con tamaño de partícula  $<75\ \mu m$  y con un  $30\%O_2 / 70\% N_2$ . Las curvas del TGA y DTGA del carbón y del bagazo registradas a diferentes velocidades de calentamiento que se muestran en la **Figura 4-7**, evidencian que al disminuir la velocidad de calentamiento, aumenta el tiempo en el que se desarrolla la máxima velocidad de combustión retardando la desvolatilización o pirólisis y la temperatura final de combustión del carbonizado; además, puede apreciarse la discriminación de los diferentes fenómenos asociados con los distintos picos desarrollados en el perfil de combustión de ambos materiales.

La comparación de los perfiles de combustión del carbón y del bagazo, permiten deducir que en todos los casos, el bagazo presenta un número mayor de eventos representados en los diferentes picos que evolucionan en el DTGA, lo cual es coherente con el comportamiento observado en los gráficos de Arrhenius mostrada en la **Figura 4-5b**.



**Figura 4-7** Efecto de la velocidad de calentamiento en las curvas del TGA y DTGA en el perfil de combustión para a y b carbón; c y d bagazo.

La **Tabla 4-4** muestra el efecto de la velocidad de calentamiento sobre los parámetros  $T_m$ ,  $R_m$  y los intervalos de temperatura entre los cuales se determinaron los valores de  $E_a$ .

**Tabla 4-4** Efecto de la velocidad de calentamiento en el perfil de combustión

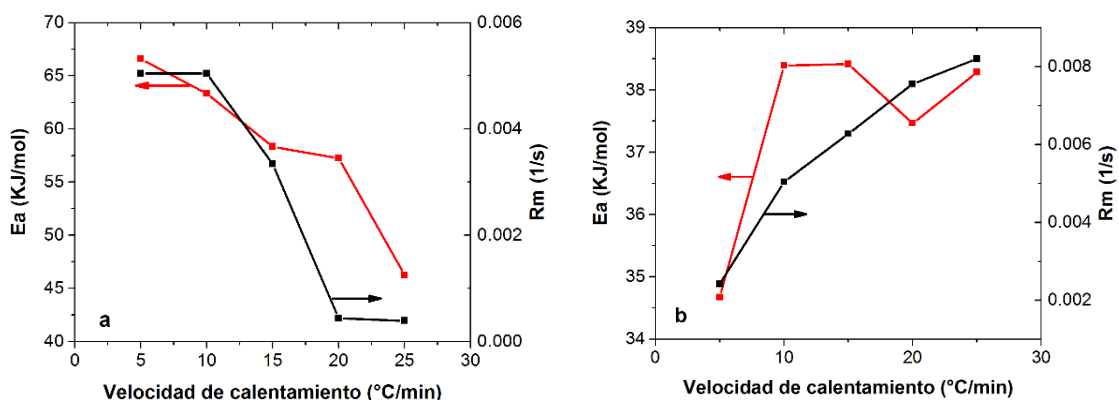
VC (°C/min)	$T_m$ (°C)		$R_m$ (1/s)		$T_{final}$ (°C)		$T_{inicial}$ (°C)		$E_a$ (KJ/mol)	
	Carbón	Bagazo	Carbón	Bagazo	Carbón	Bagazo	Carbón	Bagazo	Carbón	Bagazo
25	539	332	3,90E-04	8,20E-03	636	541	348	203	46,23	38,29
20	520	329	4,40E-04	7,60E-03	621	528	324	208	57,24	37,47
15	498	327	3,30E-03	6,30E-03	596	537	318	193	58,34	38,42
10	481	320	5,00E-03	5,00E-03	583	488	316	186	63,34	38,39
5	455	310	5,00E-03	2,40E-03	555	480	277	190	66,59	34,67

VC: Velocidad de calentamiento,  $E_a$ : Energía de activación aparente global

Para explicar mejor el comportamiento de  $E_a$  y  $R_m$  en función de la velocidad de calentamiento se construyó la **Figura 4-8**; donde se observa que el incremento en



la velocidad de calentamiento influye directamente sobre el valor de  $E_a$ , porque la liberación de materia volátil deja sitios libres en la estructura del carbón altamente reactivos permitiendo una mayor interacción con el oxígeno. Este resultado se confirma con el comportamiento de la reactividad específica máxima ( $R_m$ ) dado que, a bajas velocidades de calentamiento, la velocidad de pirólisis es menor produciendo alquitranes y radicales libres que se re-polimerizan disminuyendo la reactividad.

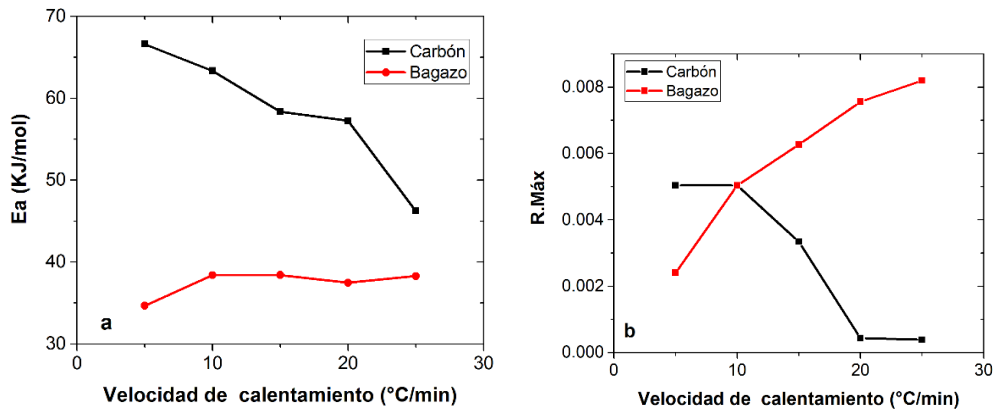


**Figura 4-8** Efecto de la velocidad de calentamiento (VC) en la energía de activación aparente global ( $E_a$ ) y la reactividad específica máxima ( $R_m$ ) en el perfil de combustión del carbón (a) y del bagazo (b)

En el caso del bagazo (**Figura 4-8b**) se observa que por encima de los 10°C/min los valores de la  $E_a$  son similares, lo cual puede explicarse porque la cantidad de carbonizado que se forma es muy pequeña predominando el proceso de liberación de la materia volátil y facilitando la combustión, de tal forma que la reactividad específica máxima presenta una misma tendencia en todo el rango de velocidades de calentamiento.

La comparación en magnitudes de los valores de la  $E_a$  del carbón y del bagazo se muestra en la **Figura 4-9a** a diferentes velocidades de calentamiento donde se observa que el bagazo requiere menor energía que el carbón. Estos resultados son consistentes con los del índice de combustibilidad ( $MV/CF$ ) en los cuales el bagazo supera al carbón en 7,76 veces este resultado son similares a la literatura [63] [65], indicando que predomina la liberación de volátiles en el bagazo lo cual facilita la

combustión, porque las reacciones se llevan a cabo preferiblemente en fase gaseosa. Sin embargo, en el carbón, la  $R_m$  es menor al aumentar la velocidad de calentamiento por su alto contenido de carbono fijo como se muestra en la **Figura 4-9b**. A partir de estos resultados puede afirmarse que, la velocidad de consumo del bagazo aumenta al incrementar la velocidad, mientras que en el carbón a medida que se incrementa la velocidad de calentamiento es más reactivo, evitando las reacciones de polimerización y facilitando la liberación de volátiles. El contenido en volátiles constituye una importante propiedad de la muestra, proporcionando una indicación de su reactividad y facilidad de ignición.



**Figura 4-9** Comparación de los valores de la energía de activación aparente y la reactividad específica máxima en el perfil de combustión del carbón y el bagazo de caña de azúcar.

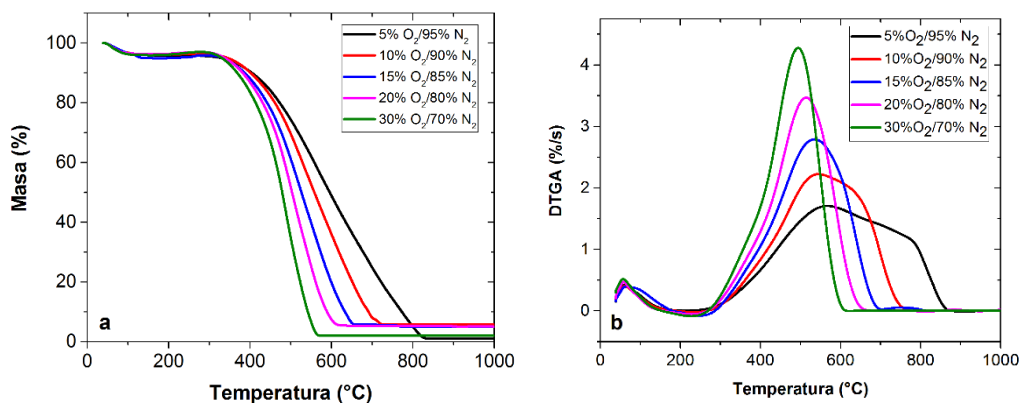
#### 4.3.4 Efecto de la composición de la atmósfera reactiva sobre el perfil de combustión

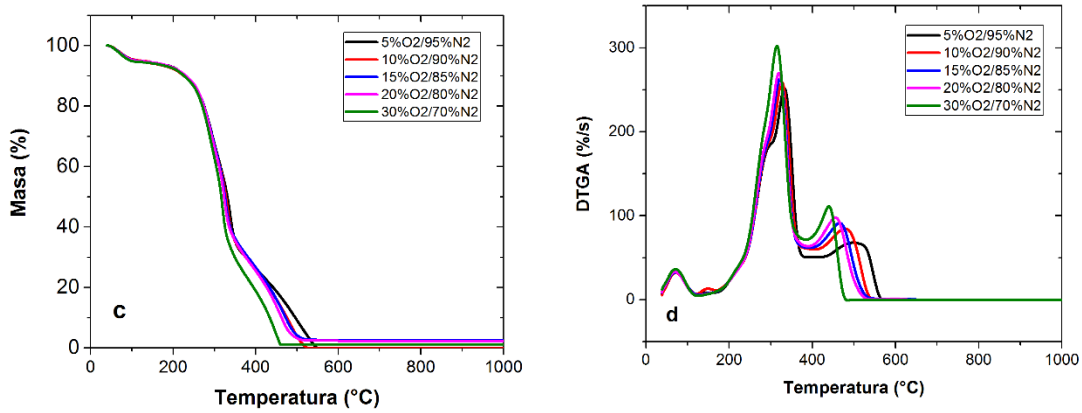
Para determinar el efecto de la concentración de oxígeno (composición de atmósfera reactiva) sobre el perfil de combustión, los ensayos se realizaron manteniendo constante la velocidad de calentamiento en 10°C/min y tamaño de partícula <75µm. La variación de la concentración de oxígeno se presenta en las curvas TGA del carbón y del bagazo de la **Figura 4-10**, muestra que, en ambos casos, el incremento en la cantidad de oxígeno ocasiona un corrimiento del perfil de combustión hacia menores temperaturas y un aumento en la velocidad de

combustión indicando que se mejora la ignición dado que la alta concentración de oxígeno inhibe las reacciones de polimerización [68], [69].

En las curvas DTGA de la **Figura 4-10**, puede apreciarse que el pico principal muestra el desplazamiento hacia temperaturas menores con el aumento de la concentración de oxígeno, siendo menos notorio para el bagazo debido a que la reacción se desarrolla en fase gaseosa. Para este mismo material, el segundo pico, entre los 400 y 600°C, sufre un desplazamiento mayor al aumentar la concentración de oxígeno ya que en esta región se desarrolla la combustión del carbonizado, la naturaleza de la reacción es heterogénea, y requiere mayor concentración de oxígeno para que se consuma por completo.

El efecto de la concentración de oxígeno sobre los parámetros característicos del perfil de combustión se presentan en la **Tabla 4-5** y en la **Figura 4-11**. Tanto para el carbón como el bagazo, los valores de  $E_a$  y  $R_m$  aumentan con el incremento de la concentración de oxígeno; en tanto que, la  $T_m$  disminuye por la mayor interacción entre el oxígeno y el carbón.



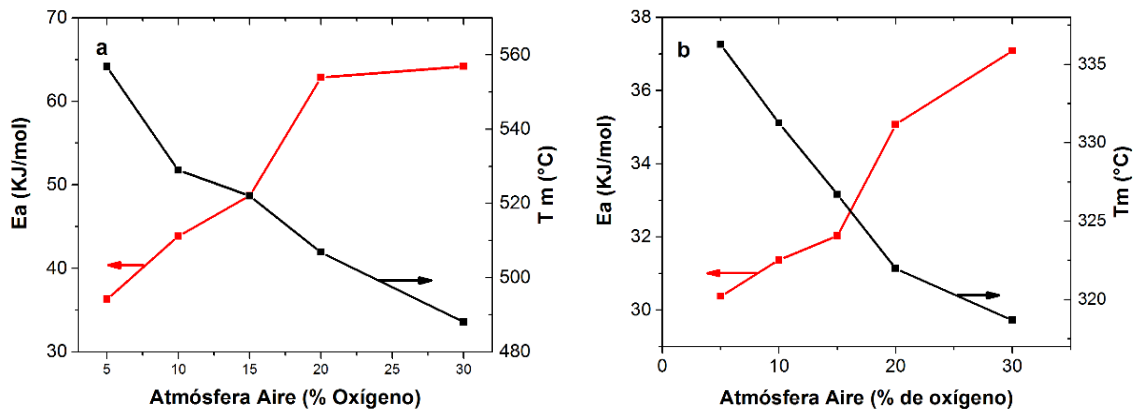


**Figura 4-10** Efecto de la composición de la atmósfera reactiva para la combustión de carbón (TGA a, DTGA b) y bagazo (TGA c, DTGA d).

**Tabla 4-5** Efecto de la concentración de oxígeno sobre el perfil de combustión

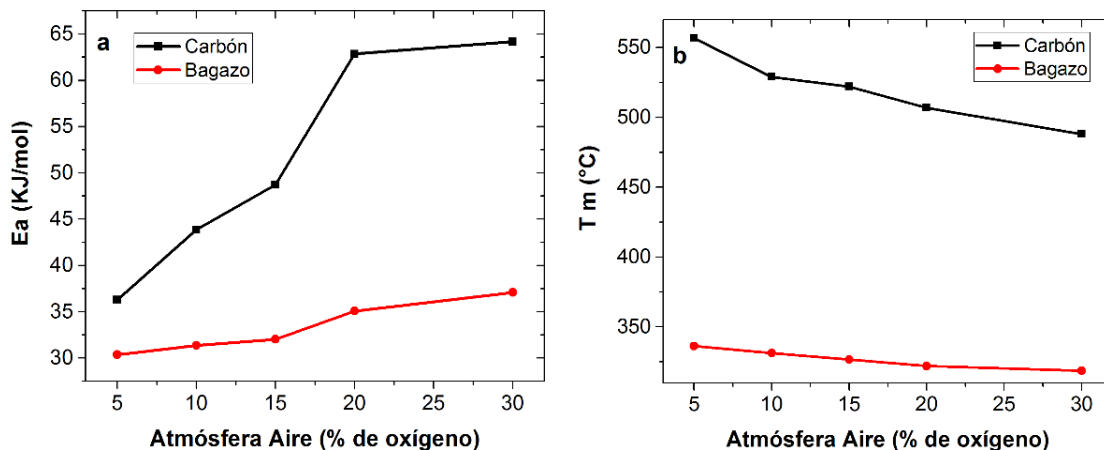
AA (%O <sub>2</sub> /%N <sub>2</sub> )	$T_m$ (°C)		$R_m$ (1/s)		$T_{final}$ (°C)		$T_{inicial}$ (°C)		$E_a$ (KJ/mol)	
	Carbón	Bagazo	Carbón	Bagazo	Carbón	Bagazo	Carbón	Bagazo	Carbón	Bagazo
30/70	488	319	3,30E-03	5,00E-03	549	445	295	202	64,17	37,09
20/80	507	322	2,40E-03	4,10E-03	611	503	303	196	62,85	35,08
15/85	522	327	1,90E-03	3,90E-03	632	513	329	199	48,72	32,03
10/90	529	331	1,30E-03	4,00E-03	692	502	329	202	43,86	31,37
05/95	557	336	9,10E-04	4,00E-03	817	530	324	193	36,29	30,37

AA: concentración de oxígeno,  $E_a$ : Valor de energía de activación aparente global



**Figura 4-11** Efecto de la concentración de oxígeno sobre el valor de  $E_a$  y  $T_m$  para el carbón (a) y del bagazo (b)

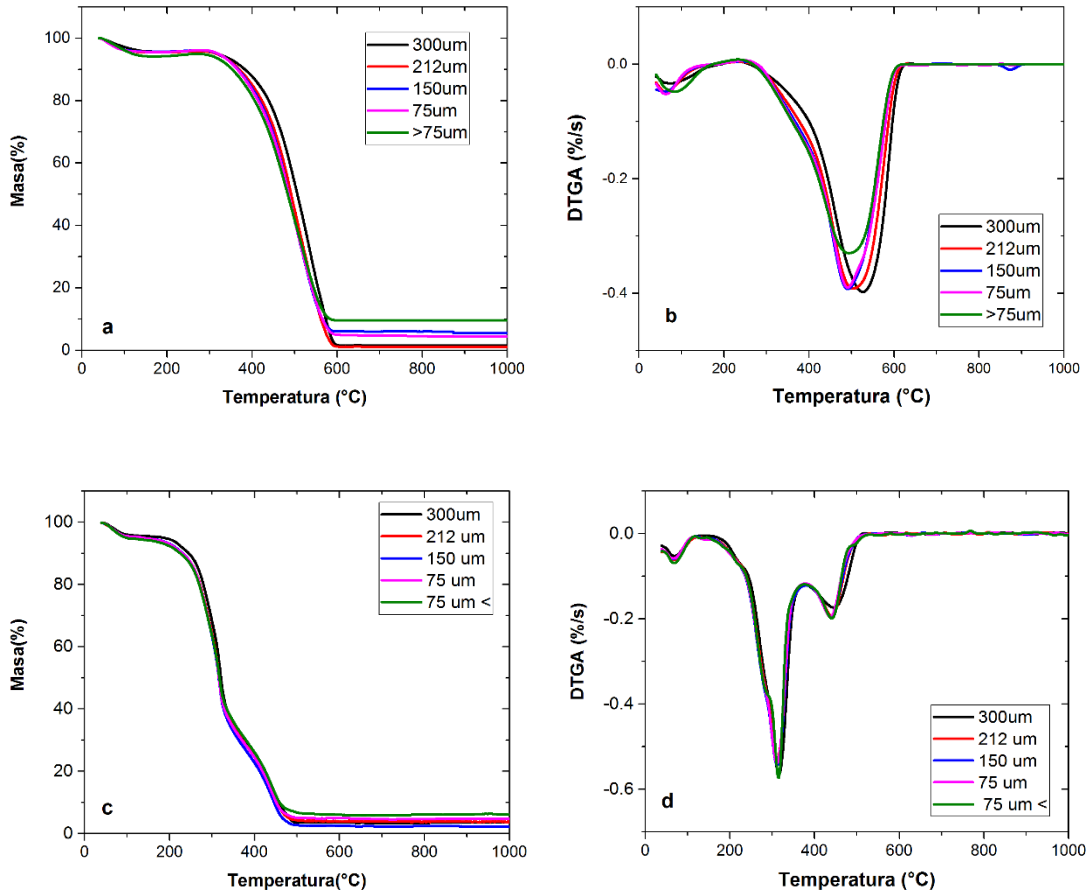
Cuando se compara el comportamiento de los valores de  $E_a$  y los de  $T_m$  para el bagazo con los mismos parámetros para el carbón (**Figura 4-12**), se observa que en todo el intervalo de concentración de oxígeno estudiado, la  $E_a$  y  $T_m$  son mayores para el carbón.



**Figura 4-12** Comparación de los valores de  $E_a$  y  $T_m$  en función de la concentración de oxígeno para la combustión del carbón y el bagazo.

### 4.3.5 Efecto del tamaño de partícula sobre el perfil de combustión

Para estudiar el efecto del tamaño de partícula se mantuvo constante la velocidad de calentamiento en  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  y la concentración de oxígeno en la mezcla gaseosa en 30%. En la **Figura 4-13** se presentan las curvas TGA y DTGA para el carbón y el bagazo con diferente tamaño de partícula donde puede apreciarse un comportamiento similar entre ellas. En los perfiles de combustión se observa una ligera disminución en la  $T_m$  a tamaños de partícula más pequeños suponiendo una mejor combustión; este resultado es importante en la operación de los diferentes reactores de combustión [70]. Para el caso del bagazo, **Figura 4-13b**, la influencia del tamaño de partícula es casi nula. Se aprecia un ligero desplazamiento de  $T_m$  para tamaños mayores que  $300\mu\text{m}$  en la combustión del carbonizado, posiblemente por la tardía reacción entre el oxígeno y la partícula.



**Figura 4-13** Efecto del tamaño de partícula en las curvas de TGA y DTGA en el perfil de combustión bagazo de caña de azúcar

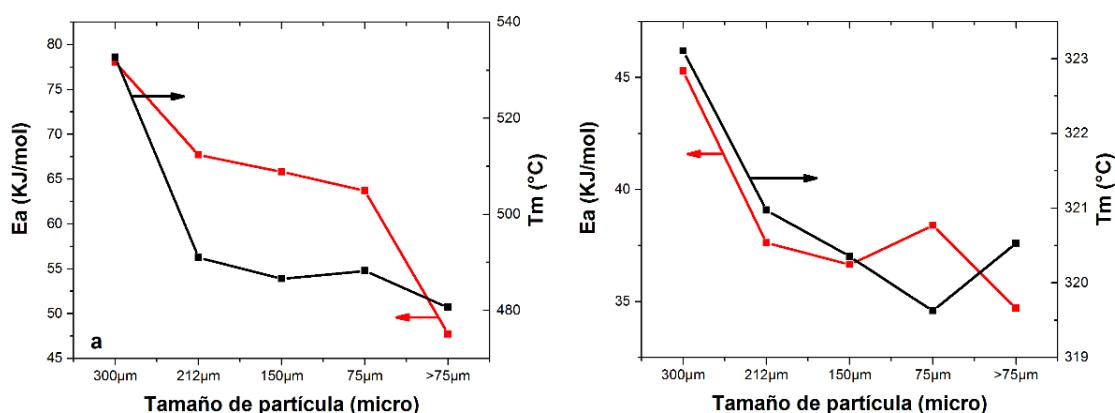
La influencia del tamaño de partícula, expresada con base en los parámetros de evaluación estudiados, se consigna en la **Tabla 2-11**. Además, esta tabla muestra la  $T_{final}$  y la  $T_{inicial}$  usadas para la determinación del valor de  $E_a$ .

**Tabla 4-6** Efecto del tamaño de partícula en el perfil de combustión

TP ( $\mu\text{m}$ )	$T_m$ (°C)		$R_m$ (1/s)		$T_{final}$ (°C)		$T_{inicial}$ (°C)		$E_a$ (KJ/mol)	
	Carbón	Bagazo	Carbón	Bagazo	Carbón	Bagazo	Carbón	Bagazo	Carbón	Bagazo
300	533	323	4,10E-03	4,90E-03	605	503	309	201	78,01	45,28
212	491	321	2,50E-03	4,70E-03	609	491	296	196	67,71	37,62
150	486	320	2,80E-03	4,80E-03	588	479	302	185	65,81	36,65
75	488	320	2,80E-03	4,90E-03	595	487	303	186	63,70	38,39
<75	481	321	2,70E-04	4,40E-03	570	475	296	192	47,72	34,69

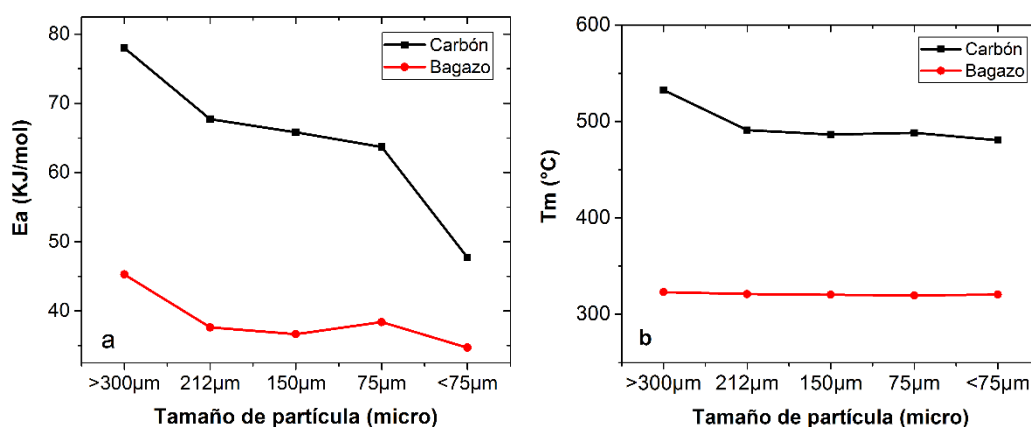
TP: Tamaño de partícula,  $E_a$ : Energía de activación

Para analizar los datos de la **Tabla 4-6** se construyeron las gráficas de la **Figura 4-14** correspondientes al carbón y bagazo donde se muestra que para ambos casos, el valor de  $E_a$  disminuye cuando el tamaño de partícula decrece, como consecuencia del incremento del área superficial que favorece la interacción entre el oxígeno y los materiales. El parámetro  $T_m$  presenta el mismo comportamiento que el valor de  $E_a$ , con una disminución drástica para tamaños menores de  $75\ \mu\text{m}$ . Estos aspectos son claves a la hora de evaluar los costos que implica el proceso de reducción de tamaño de partícula para mejorar la combustión.



**Figura 4-14** Efecto del tamaño de partícula en la energía de activación aparente y la reactividad específica máxima en el perfil de combustión

En la **Figura 4-15**, se compara el comportamiento del carbón y del bagazo observándose que para los tamaños de partícula estudiados,  $E_a$  y  $T_m$  siempre son mayores para el carbón.



**Figura 4-15** Comparación de la  $E_a$  y  $T_m$  en función del tamaño de partícula

Una vez estudiado el proceso de combustión para el carbón A-10 y el bagazo, y establecido el efecto de la velocidad de calentamiento, la concentración de oxígeno y el tamaño de partícula sobre los valores de  $E_a$ ,  $T_m$  y  $R_m$ , es importante estudiar el comportamiento de las mezclas carbón/bagazo en el proceso de co-combustión a condiciones óptimas de operación cuyo tratamiento se realizará a continuación.

### 4.3.6 Diseño experimental de Box-Behnken

Es un diseño de superficie de respuesta utilizado comúnmente en la optimización de procesos [71]. La **Tabla 4-7** detalla el diseño experimental del perfil de co-combustión de carbón/bagazo en términos de la energía de activación aparente y la temperatura de quemado como variables de respuestas.

**Tabla 4-7** Parámetros de operaciones en el perfil de la co combustión

PARAMÉTROS DE OPERACIÓN		CODIGO	NIVEL DE LAS VARIABLES		
			-1	0	1
Factores	Tamaño de partícula (micro)	X1	75	100	300
	Velocidad de calentamiento (°C/min)	X2	5	15	25
	Atmósfera reactiva (% de Oxígeno)	X3	10%	20%	30%
	Relación de carbón/bagazo (mg/mg)	X4	90%/10%	85%/15%	80%/20%
Variables de respuestas (kJ/mol, °C)		Y	Ea, Tm		

En este trabajo, se empleó el software Minitab® para solucionar el diseño experimental dando como resultado 27 pruebas y la aleatorización para realizar los ensayos. A partir de esta información se realizaron los experimentos con cuatro factores independientes: La velocidad de calentamiento (VC), la concentración de oxígeno en la atmósfera reactiva (AA), el tamaño de partícula (TP) y las fracciones de masa expresadas en porcentaje de carbón/bagazo (FM).

Los resultados de la matriz experimental se muestran en la **Tabla 4-8** donde se indica los datos de los factores en las superficies de respuesta expresadas por la energía de activación aparente y la temperatura de quemado, obtenidas en perfil de la co-combustión de carbón/bagazo.



**Tabla 4-8** Matriz experimental de diseño de Box Behnken

Número	VC (°C/min)	AA (%O <sub>2</sub> )	TP(micro)	FM(%Bagazo)	Ea (KJ/mol)	Tm (°C)
1	25	20	75	15	31,2	549,2
2	25	20	100	20	30,9	554,2
3	25	20	300	15	32,0	591,7
4	25	20	100	10	32,6	557,1
5	15	20	300	10	40,2	584,2
6	15	20	100	15	38,2	518,1
7	15	20	75	10	43,7	526,7
8	15	20	100	15(R1)	40,0	524,3
9	15	20	300	20	35,5	584,1
10	15	20	100	15(R2)	39,3	527,6
11	15	20	75	20	40,9	524,1
12	5	20	300	15	62,5	514,7
13	5	20	100	20	52,1	472,5
14	5	20	75	15	49,7	469,2
15	5	20	100	10	51,8	469,7
16	25	30	100	15	38,3	534,8
17	15	30	75	15	44,2	508,5
18	15	30	100	10	42,3	507,1
19	15	30	100	20	42,3	508,1
20	15	30	300	15	41,3	558,1
21	5	30	100	15	61,2	461,6
22	25	10	100	15	27,3	576,1
23	15	10	75	15	35,1	551,6
24	15	10	100	10	32,5	553,6
25	15	10	100	20	31,8	551,6
26	15	10	300	15	30,5	599,5
27	5	10	100	15	46,9	511,3

VC: Velocidad de calentamiento, AA: Atmósfera de aire, TP: Tamaño de partícula, FM: Fracción en porcentaje de masa de bagazo de caña de azúcar, Ea: Energía de activación global aparente, Tm: Temperatura de quemado

Con la aplicación de los programas *Minitab*® y *R*® a la matriz de la **Tabla 4-8** se realizó la evaluación de los parámetros para encontrar una serie de modelos, a partir de los cuales se evaluaron las interacciones entre las variables, se determinó la mayor significancia de éstas con base a la probabilidad (P-valor) y se obtuvieron los datos de **Tabla 4-9**, donde se presenta la estimación de los parámetros estudiados para cada superficie de respuesta.

**Tabla 4-9** Estimación de parámetros de los modelos de superficie de respuesta

Temperatura de quemado ( $T_m$ )				
Parámetros	Valores estimados	Error estándar	Valor prueba-t	P-valor
(Intercepto)	479,0655	11,6768	41,03	0,0000
VC	8,3256	0,7008	11,88	0,0000
AA	-4,2681	0,9230	-4,62	0,0002
TP	0,2341	0,0128	18,27	0,0000
VC <sup>2</sup>	-0,1486	0,0227	-6,54	0,0000
AA <sup>2</sup>	0,0514	0,0227	2,26	0,0350
Energía de activación global aparente ( $E_a$ )				
Parámetros	Valores estimados	Error estándar	Valor prueba-t	P-valor
(Intercepto)	51,6334	3,9053	13,22	0,0000
VC	-2,1388	0,3281	-6,52	0,0000
AA	0,5465	0,073	7,48	0,0000
TP	0,0389	0,0153	2,54	0,0194
VC <sup>2</sup>	0,0455	0,0098	4,62	0,0002
VC*TP	-0,0025	0,0009	-2,64	0,0155

Con base en estos resultados se generaron los modelos de superficie de respuesta que involucran a  $T_m$  (relacionada con la combustibilidad) y  $E_a$  (asociada con la cinética) que se resumen en las siguientes expresiones:

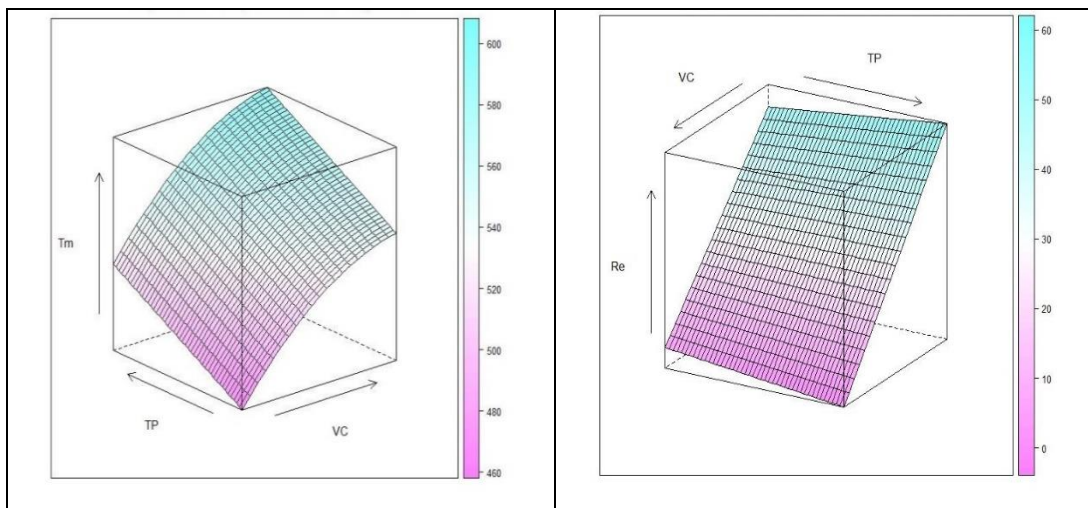
$$T_{m_{ijk}} = VC_i + VC_i^2 + AA_j + AA_j^2 + TP_k + \varepsilon_{ijk} \quad \text{Ecuación 4-1}$$

$$E_{a_{ijk}} = VC_i + VC_i^2 + AA_j + TP_k + (VC * TP)_{ik} + \varepsilon_{ijk} \quad \text{Ecuación 4-2}$$

Donde  $i, j$  y  $k = -1, 0, 1$  hacen referencia a los niveles bajo, medio y alto respectivamente de cada variable;  $\varepsilon_{ijk}$  denota el error aleatorio. El modelo obtenido para  $T_m$  tiene un efecto cuadrático en la atmósfera reactiva y el modelo para  $E_a$  presenta un efecto de interacción entre la velocidad de calentamiento con el tamaño de partícula. El ajuste de estos modelos es de  $R^2 = 98\%$  para  $T_m$  y de  $R^2 = 93\%$  para la energía de activación global aparente ( $E_a$ ) lo cual indica que los modelos describen bien el proceso de co-combustión.

Cabe resaltar que, la única variable que no tiene incidencia en las superficies de respuesta es el porcentaje de mezcla de carbón/bagazo (PM), con lo cual puede inferirse que el reemplazo del carbón con bagazo es viable (máximo hasta un 20%). Con el fin de encontrar las condiciones bajo las cuales es posible llevar a cabo la

co-combustión de carbón/bagazo utilizando los modelos, se obtuvieron las superficies de respuesta de la **Figura 4-16** donde pueden observarse los valores mínimos de  $T_m$  y  $E_a$  para diferentes velocidades de calentamiento y tamaño de partícula, manteniendo constante la atmósfera reactiva (20 %O<sub>2</sub>/80 %N<sub>2</sub>).



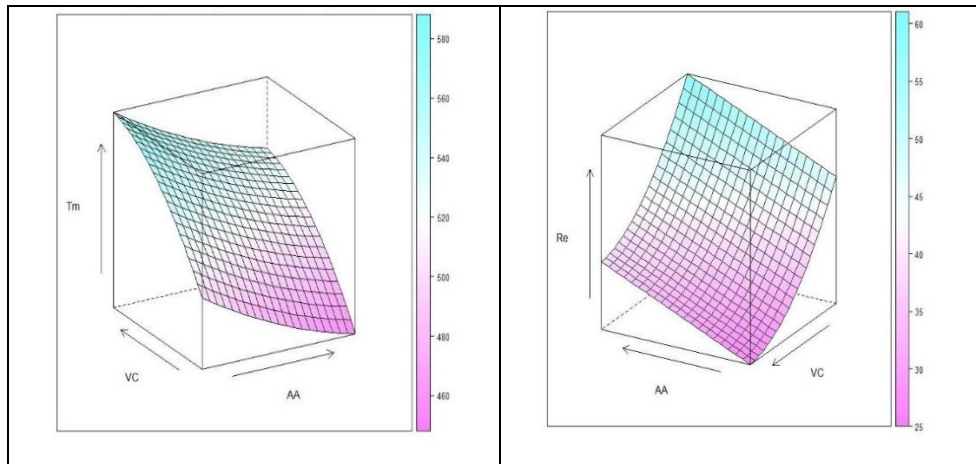
**Figura 4-16** Superficie respuesta para  $T_m$  y  $E_a$  para diferentes velocidades de calentamiento y tamaño de partícula, manteniendo constante la atmósfera reactiva de aire (20 %O<sub>2</sub>/80 %N<sub>2</sub>).

A partir de la superficie de respuesta de la  $T_m$ , puede inferirse que al incrementar la velocidad de calentamiento se genera una mayor cantidad de calor contribuyendo a que el combustible se consuma más rápido y por lo tanto, el rompimiento de la estructura del material genera una mayor cantidad de material volátil incrementando la porosidad; de tal manera que, se disminuye la resistencia a la difusión y la reacción es gobernada por la difusión intrapartícula y, en consecuencia se disminuye la energía de activación aparente global [72].

Con referencia al tamaño de partícula en la superficie de respuesta de la **Figura 4-16**, se observa que, como era de esperarse,  $T_m$  es menor cuando el tamaño de la partícula disminuye, ya que a mayor área expuesta se facilita la interacción con el oxígeno en la combustión. El ligero incremento en la  $E_a$  puede explicarse porque la energía de activación puede aumentar debido a las reacciones macroscópicas gas-sólido que involucran a los componentes de la materia mineral por la segregación que se presenta en la pulverización de carbón [73]–[75]. El aumento del material volátil ocasiona un incremento en la porosidad afectando la energía de

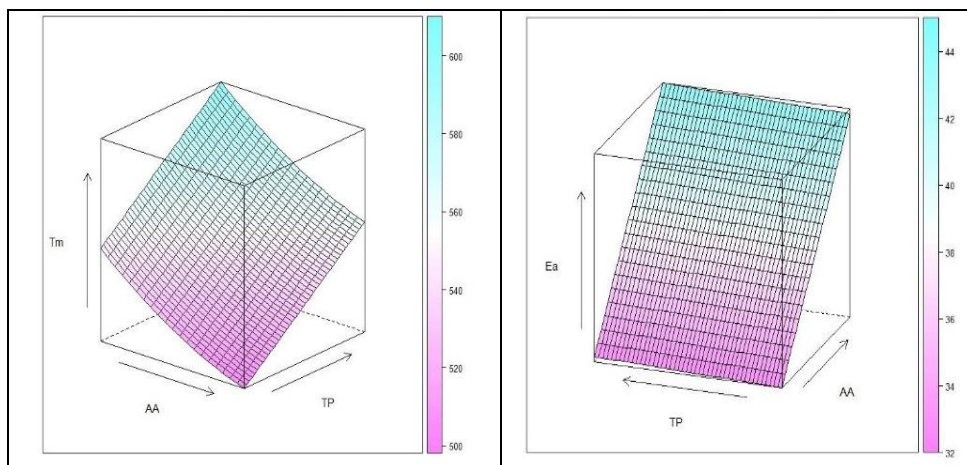
activación global aparente en el proceso de combustión, y la porosidad facilita la fragmentación de las partículas de mayor tamaño. Además, considerando el modelo del núcleo central sin reaccionar, cuando la reacción avanza hacia el interior, la temperatura aumenta teniendo un efecto favorable en la combustión [15].

La temperatura de quemado mínima se obtiene a bajas velocidades de calentamientos y en altas concentraciones de oxígeno en la atmósfera reactiva. Por tanto, el incremento de la concentración de oxígeno favorece la combustión, debido a la mayor interacción entre la materia volátil y el oxígeno. De otra parte, el valor de  $E_a$  es mínimo a altas velocidades de calentamiento y a menores concentraciones de oxígeno en la atmósfera reactiva como se observa en la **Figura 4-17**. El incremento de la velocidad de calentamiento favorece el desprendimiento de materia volátil facilitando combustión del carbonizado [76], disminuyendo la  $E_a$ , y cuando se incrementa la concentración de oxígeno,  $E_a$  es mayor.



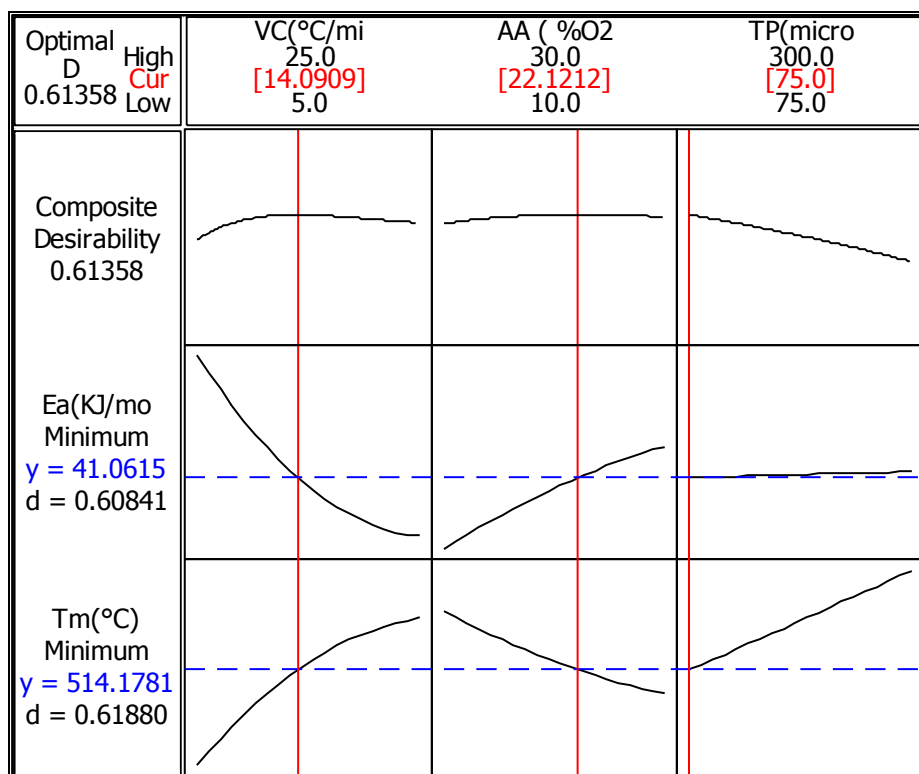
**Figura 4-17** Superficie de respuesta para Temperatura de quemado y  $E_a$  para diferentes velocidades de calentamiento (VC) y atmósfera reactiva de aire (AA), manteniendo tamaño de partícula (TP)

En la **Figura 4-18**, se encuentra un punto mínimo para  $T_m$  cuando TP es pequeño debido a que el aumento del área superficial facilita la interacción con el oxígeno, y al incrementar concentración de oxígeno se favorece la reactividad. Sin embargo,  $E_a$  es mínima para valores bajos de concentración de oxígeno.



**Figura 4-18** Contorno y Superficie para Temperatura de quemado para diferentes atmósfera reactiva de aire (AA) y tamaño de partícula (TP), manteniendo constante la velocidad de calentamiento (VC) y proporción de mezcla (PM)

Los resultados de la minimización de ambas superficies de respuesta de  $T_m$  y  $E_a$  se muestran en la **Figura 4-19**, a partir de la cual obtuvieron los parámetros de operación en el TGA: velocidad de calentamiento (VC=14 °C/min), Concentración de oxígeno (AA= 22 %O<sub>2</sub>) y tamaño de partícula (TP = 75µm). Con estos parámetros se procede a realizar la evaluación en la co-combustión.



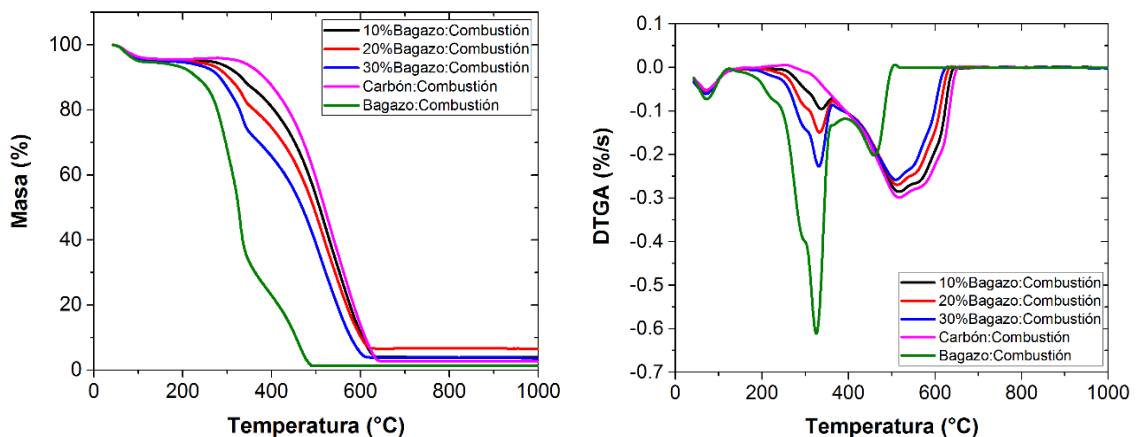
**Figura 4-19** La minimización de las superficies de respuesta

El óptimo entre las variables de la energía de activación global ( $E_a$ ) y la temperatura ( $T_m$ ) para la combustión se observa en la **figura 4-19** el punto mínimo para cada variable obteniéndose los parámetros de operación.

### 4.3.7 Estudio de co-combustión en condiciones óptimas de operación

La **Figura 4-20** muestra las curvas TGA y DTGA correspondientes a la combustión y pirólisis de las muestras de carbón, bagazo y sus mezclas en condiciones óptimas de operación del analizador de acuerdo con los resultados de la **Figura 4-19** (velocidad de calentamiento ( $VC=14$  °C/min), concentración de oxígeno ( $AA= 22$  % $O_2$ ) y tamaño de partícula ( $TP = 75\mu m$ )). Las curvas de las mezclas están ubicadas entre la curva del carbón y la del bagazo en atmósfera reactiva y atmósfera inerte.

Al comparar de las curvas de combustión y pirólisis del carbón y del bagazo, se observa que la combustión del bagazo está limitada principalmente por el proceso de pirólisis, mientras que la combustión del carbón está gobernada por el quemado del carbonizado.



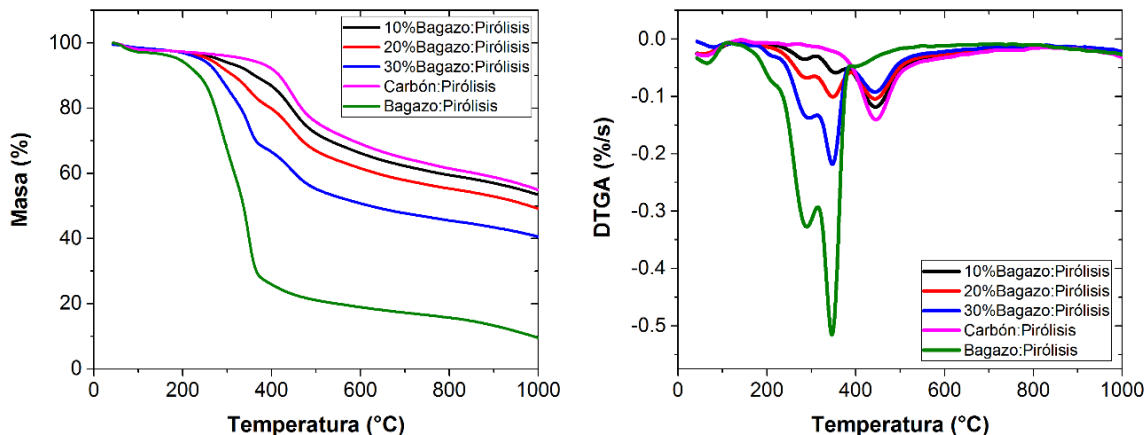


Figura 4-20 Curvas TGA y DTGA en la combustión y pirólisis de los combustibles

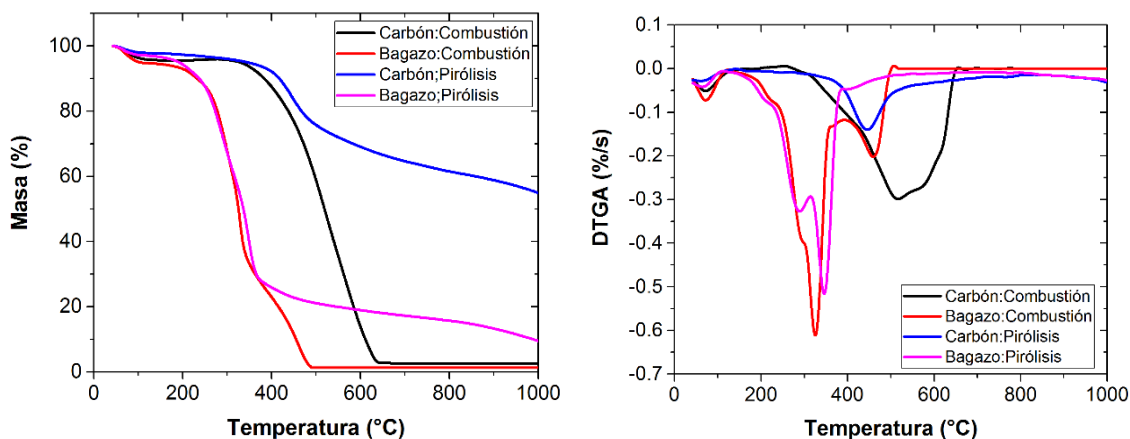


Figura 4-21 Curvas TGA y DTGA en la combustión y pirólisis del carbón y el bagazo

La co-combustión y co-pirólisis del carbón/biomasa que se muestran en la **Figura 4-20** muestra que al añadir bagazo al carbón no se afecta la temperatura final de secado respecto a la del carbón, mientras que, en la región de adsorción de oxígeno, disminuye la temperatura final de adsorción ( $T_{fd}$ ) a 208, 205 y 154°C para 10%, 20% y 30% de bagazo en la mezcla respectivamente, debido al contenido de materia volátil del bagazo en la mezcla.

La región de desvolatilización está gobernada por los fenómenos asociados con las características del bagazo, que causa un efecto positivo en el aporte de volátiles

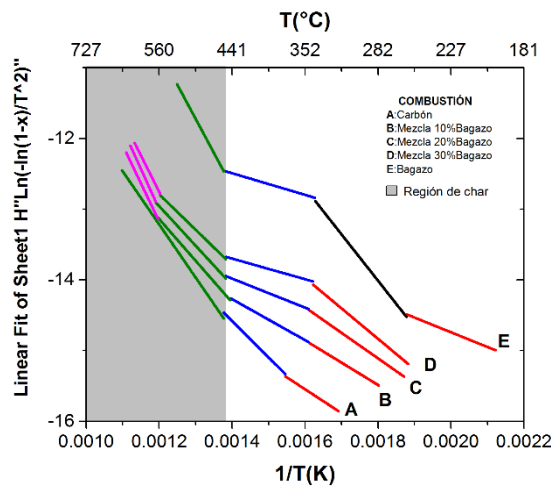
favoreciendo la ignición del carbón y disminuyendo la temperatura final de la región de desvolatilización. Finalmente, en la región del char predomina la combustión del carbonizado producido por el carbón. La **Tabla 4-10** resume los parámetros característicos de los perfiles de combustión para las mezclas, donde se observa que al aumentar el contenido de bagazo en la mezcla aumenta el índice de combustibilidad y disminuyen las temperaturas características indicando un aumento en la reactividad.

**Tabla 4-10** Temperaturas características para las regiones en la co-combustión

Muestra	Región Secado ( $T_{fs}$ °C)	Región Adsorción ( $T_{fa}$ °C)	Pirólisis/Combustión		Pico principal				VM/FC
			RPD	RCC	Combustión		Pirólisis		
			( $T_{fv}$ °C)	( $T_{fc}$ °C)	$-(dm/dt)_{máx}$ (%/s)	$T_m$ (°C)	$-(dm/dt)_{máx}$ (%/s)	$T_m$ (°C)	
Carbón	129	290	439	657	0.30	516	0,14	446	0,70
10%Bagazo	125	208	435	647	0.29	515	0,12	444	0,82
20%Bagazo	125	205	435	638	0.27	513	0,10	443	0,97
30%Bagazo	125	154	435	628	0.26	509	0,22	347	1,20
Bagazo	116	127	391	506	0.61	326	0,52	346	5,24

RPD: Región de pirólisis/desvolatilización, RCC: Región de combustión de char; VM: Materia volátil; FC: Carbón fijo

La gráfica de Arrhenius para la combustión de las mezclas se muestra en la **Figura 4-22**, observándose un solo tramo para los componentes individuales, carbón y bagazo, y dos tramos para las mezclas en la región del char.



**Figura 4-22** Tramos en la combustión y pirólisis de los combustibles



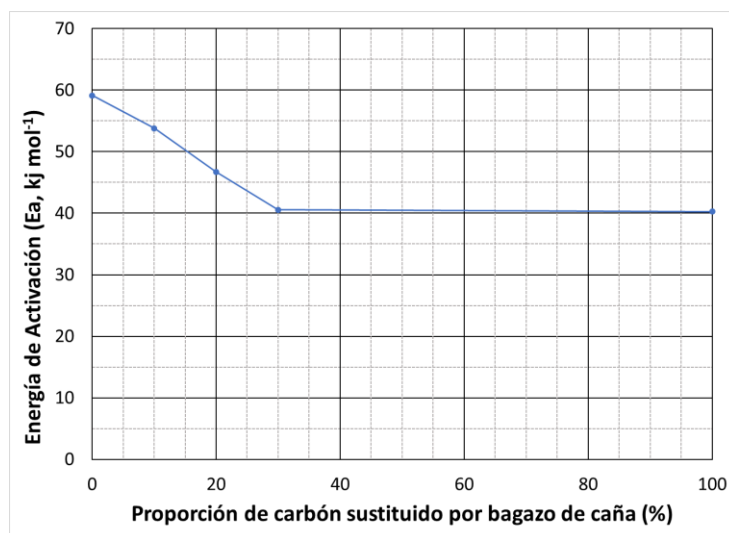
En la **Tabla 4-11** se muestran los diferentes valores de la energía de activación, que indican que la adición de bagazo al carbón disminuye la energía de activación global aparente.

**Tabla 4-11** Energía de activación para la combustión y co-combustión

Combustible	$E_a$ ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )
Carbón	59,14
Mezcla 10%B	53,82
Mezcla 20%B	46,73
Mezcla 30%B	40,55
Bagazo	40,28

$E_a$ : Energía de activación global aparente

La Figura 4-23 muestra la tendencia de los cambios en la Energía de activación ( $E_a$ ) con relación a la proporción de bagazo adicionado, reflejando la fuerte influencia que presenta pequeñas adiciones de bagazo en este parámetro, logrando disminuir hasta en un 31,4% el valor de  $E_a$  tras la adición de un 30% de bagazo. La tendencia de los datos muestra que adiciones de bagazo en mayor proporción no aportarían en una mayor reducción de  $E_a$ , dada la pendiente cercana a cero que toma esta curva en el intervalo de 30% a 100% de sustitución.



**Figura 4-23.** Variación de la Energía de activación ( $E_a$ ) en la combustión de carbón, con relación a la proporción de bagazo de caña adicionado

Además, las mezclas de carbón/ bagazo de caña de azúcar no condujo a la segregación de la región de desvolatilización y la región de carbonizado sino al desplazamiento de las regiones mencionadas en la combustión, lo cual es importante para mantener el uso de los equipos existente (balanza, quemadores, cámaras de combustión) manteniendo el comportamiento del proceso de combustión sin adicionar aire para quemar el exceso de volátiles son similares a los reportados en la bibliografía al añadir el 30% de bagazo al carbón.

## 5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES GENERALES

### 5.1 Conclusiones

De acuerdo con los resultados de la caracterización fisicoquímica, la muestra A-10 de carbón es la más apropiada para el estudio de combustión y co-combustión, ya que presenta las mejores fisicoquímicas como son: El análisis próximo, el análisis elemental, el poder calorífico y característica física como el análisis de índice de hinchamiento para el proceso.

A partir de los estudios termogravimétricos se confirmó la presencia de cuatro regiones asociadas con eventos principales tales como secado, adsorción de oxígeno, combustión de volátiles y combustión del carbonizado en condiciones no isotérmicas, las cuales no presentan diferencias en su comportamiento, respecto a las presentadas en la literatura. Sin embargo, en este caso se aprecia el desplazamiento que sufre al añadir bagazo de caña de azúcar al carbón y los beneficios que se desarrolla en la ignición del proceso de combustión.

El método de Coats-Redfern presentó los mejores ajustes para calcular los parámetros cinéticos de la combustión, encontrándose un orden de reacción de 1, que concuerda con lo reportado en la literatura.

Se estableció que tanto para el carbón como para el bagazo, la velocidad de calentamiento, la concentración de oxígeno y el tamaño de partícula inciden sobre los parámetros característicos de la combustión,  $E_a$ ,  $T_m$  y  $R_m$ . Para el caso del

carbón la etapa controlante del proceso es la combustión del carbonizado, mientras que para el bagazo la etapa controlante es la des volatilización.

Las condiciones de reacción más apropiadas para la combustión encontradas a través de la superficie de respuesta fueron: velocidad de calentamiento (14°C/min), concentración de oxígeno en la atmósfera reactiva (22 %O<sub>2</sub>/88 %N<sub>2</sub>) y el tamaño de partícula 75µm. Adicionalmente, se encontró que el contenido de bagazo no influye sobre los parámetros característicos de la combustión.

La temperatura de quemado y la energía de activación global aparente disminuyen con la adición del bagazo al carbón, en comparación con el carbón solo. Además, aumenta el índice de combustibilidad, mejorando la reactividad.

La adición de bagazo de caña en proporciones superiores a 30% no aporta mayores reducciones en la energía de activación, respecto a la alcanzada con esta proporción, y por tanto este debe ser considerado como un valor de umbral y constituiría un desaprovechamiento de este recurso.

Con estos resultados se demuestra que mediante del análisis termogravimétrico se puede describir el comportamiento de la co-combustión de carbón y bagazo de manera sistemática. Aquí se ha encontrado que la adición del bagazo (residuo renovable) mejora la ignición del carbón, con lo cual se puede conseguir la reducción de costos relacionados con el proceso de generación de calor.

## **5.2 Recomendaciones**

Explorar diferentes el uso de otras biomásas en mezclas con carbón para aplicarlas en procesos de pirólisis, gasificación combustión.

Realizar estudios complementarios con TGA/DSC/MS, petrografía, fluorescencia de rayos X para las cenizas estableciendo el efecto de los diferentes macerales y de los componentes inorgánicos en la combustión y pirolisis de estos materiales.



## 6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] A. Romero Salvador, "Aprovechamiento De La Biomasa Como Fuente De Energía Alternativa a Los Combustibles Fósiles," *Rev.R.Acad. Cienc.Exact.Fís.Nat(Esp)*, vol. 104, pp. 331 – 345, 2010.
- [2] Boarini, "Utilización Del Bagazo De Caña De Azúcar Para La Elaboración De Briquetas De Combustible Sólido Para Usos Domésticos En La Ciudad De Guatemala " p. 73, 2006.
- [3] L. J. Mejía-Umaña, C. E. Convers-Gómez, and J. F. González-Casallas, "Análisis de Microlitotipos en los Carbones de la Formación Guaduas en el Sinclinal de Sueva , Cundinamarca," *Geol. Colomb.*, no. 31, pp. 11–26, 2006.
- [4] E. Subero and J. Pallarés, "Caracterización de los combustibles sólidos," Escuela Universitaria Ingeniería Técnica Industrial - Zaragoza, 2010.
- [5] Gustavo Adolfo Pinchao, "Planteamiento de un modelo matemático de para el proceso de gasificación de pellets de cuesco de palma de aceite," Tesis pregrado Ingeniería Química. Universidad Nacional de Colombia. Sede Bogotá, 2013.
- [6] R. V. Garcés Paz and S. V. Martinez Silva, "Estudio del poder calorífico del bagazo de caña de azúcar en la industria azucarera de la zona de Risaralda," Universidad Tecnológica de Pereira, 2007.
- [7] P. L. Walker, H. A. Mckinstry, and C. C. Wright, "X = Ray Diffraction Studies of a Graphitized Carbon CHANGES IN INTERLAYER SPACING AND BINDING ENERGY WITH TEMPERATURE," vol. 45, no. August, 1953.
- [8] J. J.X.Zhao, R.C. Bradt, and P. L. Walker, "Effect of air oxidation at 873 K on the mechanical properties of a carbon-carbon composite," *Carbon N. Y.*, pp. pp. 9–13, 1985.
- [9] J. Gomez Hernández, "Modelo no isotérmico de gasificadores de lecho fluidizado" . Tesis Ingeniería Industrial. Universidad Carlos III de Madrid, 2010.
- [10] D. Peralta, N. P. Paterson, D. R. Dugwell, and R. Kandiyoti, "Development of a reactivity test for coal-blend combustion: The laboratory-scale suspension-firing reactor," *Energy and Fuels*, vol. 16, no. 2, pp. 404–411, 2002.
- [11] Y. Lu, "Laboratory Studies on Devolatilization and Char Oxidation under PFBC Conditions . 2 . Fuel Nitrogen Conversion to Nitrogen Oxides," *Energy & Fuels*, vol. 68, no. 6, pp. 357–363, 1996.

- [12] D. C. Liu, T. Mi, B. X. Shen, B. Feng, and F. Winter, "Reducing N<sub>2</sub>O Emission by Co-Combustion of Coal and Biomass," *Energy & Fuels*, vol. 16, no. 2, pp. 525–526, 2002.
- [13] Jose de Jesús Díaz Velásquez, "Combustibilidad de los carbones de la zona Cundiboyacense," Tesis Maestría Ingeniería Química. Universidad Nacional de Colombia - Sede Bogotá, 1990.
- [14] Essenhigh R. H, *Coal Conversion Technology*, Wen C. Y a. Addison-Wesley Publishing Company, 1979.
- [15] I. W. Smith, "THE COMBUSTION RATES OF COAL CHARs : A R E V I E W," pp. 1045–1065, 1982.
- [16] Tsai Cha, "An experimental Investigation of the Initial Stages of Pulverized Bituminous coal Combustion", Ph. D. thesis, The Pennsylvania State University, 1984.
- [17] R. H. Essenhigh, "Coal Conversion Technologies," Cap. 3, Ed. Wen C. Y. and Lee E.S. Addison - Wesley Publishing Company, Reading MA, 1979.
- [18] T. Nussbaumer, "Combustion and Co-combustion of Biomass : Fundamentals , Technologies , and Primary Measures for Emission Reduction †," *Energy & Fuels*, pp. 1510–1521, 2003.
- [19] D. Borge and J. Agudelo, "Proceso de gasificación de biomasa : una revisión de estudios teórico – experimentales Biomass gasification process : theoretical and experimental studies a review," pp. 95–107, 2010.
- [20] C. Gao, F. Vejahati, H. Katalambula, and R. Gupta, "Co-gasification of biomass with coal and oil sand coke in a drop tube Furnace," *Energy and Fuels*, vol. 24, no. 1, pp. 232–240, 2010.
- [21] H. Lu, W. Robert, G. Peirce, B. Ripa, and L. L. Baxter, "Comprehensive Study of Biomass Particle Combustion," *Energy & Fuels*, no. 4, pp. 2826–2839, 2008.
- [22] L. F. De Diego, F. Garci, A. Abad, J. C. Abanades, and M. L. Casta, "Determination of Biomass Char Combustion Reactivities for FBC," *Ind. Eng. Chem*, pp. 4317–4323, 2001.
- [23] C. H. Molina, C. H. Molina, E. J. Molina, and J. J. Molina, "Manejo agroecológico de caña de azúcar y sistemas silvopastoriles intensivos, alternativas sostenibles para el valle geográfico del río Cauca, Reserva Natural El Hatico," *Rev. Tec.*, no. 29, pp. 28–38, 2012.
- [24] M. I. Rizo, L. Fernando, L. Capurro, and B. S. Castro, "Informe Anual," pp. 5–102, 2011.
- [25] A. Gani, K. Morishita, K. Nishikawa, and I. Naruse, "Characteristics of co-combustion of low-rank coal with biomass," *Energy and Fuels*, vol. 19, no. 4, pp. 1652–1659, 2005.



- [26] 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.
- [27] P. F. Díez, "XVII.- Gasificación del carbón," 1950. [Online]. Available: <http://libros.redsauce.net/>.
- [28] Ecocarbón. Empresa Colombia de Carbón Ltda., *Calderas a carbón*. Colombia, 1998.
- [29] A. Khor, C. Ryu, Y. bin Yang, V. N. Sharifi, and J. Swithenbank, "Straw combustion in a fixed bed combustor," *Fuel*, vol. 86, no. 1–2, pp. 152–160, 2007.
- [30] L. Zhang, E. Binner, L. Chen, Y. Qiao, C. Z. Li, S. Bhattacharya, and Y. Ninomiya, "Experimental investigation of the combustion of bituminous coal in air and O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> mixtures: 1. Particle imaging of the combustion of coal and char," *Energy and Fuels*, vol. 24, no. 9, pp. 4803–4811, 2010.
- [31] Y. L. Feng-tian Bai, Youhong Sun, "Thermogravimetric analysis of Huaian oil shale combustion at different oxygen concentrations." *Energy&fuels*, 2016.
- [32] D. Vamvuka, E. Kastanaki, and M. Lasithiotakis, "Devolatilization and Combustion Kinetics of Low-Rank Coal Blends from Dynamic Measurements," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 42, no. 20, pp. 4732–4740, 2003.
- [33] D. Zhang, T. W. F, and Anthony G. Tate, "The reactivity of pulverized coal char particles : experiments using ignition, burnout and DTG techniques and partly burnt chars," *Fuel*, vol. 71, no. 4, pp. 1247–1253, 1992.
- [34] D. Álvarez, A. G. Borrego, and R. Menéndez, "Influencia del contenido en Inertinita de los carbones en la eficacia de combustión," *Geogaceta*, 1996.
- [35] A. Jimenez, M. J. Iglesias, F. L. Défarge, and Isabel Suarez Ruiz, "Study of physical and chemical properties of vitrinites. Inferences on depositional and coalification controls," *Chem. Geol.*, vol. 150, no. 3–4, pp. 197–221, 1998.
- [36] A. Rojas, J. Barraza, and J. Piñeres, "Índice De Reactividad Intrínseco De Carbones Concentrados Ricos En Vitrinita," *Rev. Ing. e Investig.*, vol. 27, no. 3, pp. 45–51, 2007.
- [37] Y.Y. Agamez Pertuz, "Influencia de la Quimiosorción de oxígeno sobre la Reactividad a la combustión de los Carbones," Tesis Pregrado. Universidad Nacional de Colombia- Sede Bogotá, 1996.
- [38] W. Huo, Z. Zhou, X. Chen, Z. Dai, and G. Yu, "Bioresource Technology Study on CO<sub>2</sub> gasification reactivity and physical characteristics of biomass , petroleum coke and coal chars," *Bioresour. Technol.*, vol. 159, pp. 143–149, 2014.
- [39] M. J. Starink, "A new method for the derivation of activation energies from experiments performed at constant heating rate," *Thermochim. Acta*, vol. 288, no. 1–2, pp. 97–104, 1996.

- [40] S. Tas and Y. Yu, "Co-firing of biomass with coals," *J therm Anal Calorim*, pp. 293–298, 2012.
- [41] C. Zhou, G. Liu, S. Cheng, T. Fang, P. Kwan, and S. Lam, "Bioresource Technology Thermochemical and trace element behavior of coal gangue , agricultural biomass and their blends during co-combustion," *Bioresour. Technol.*, vol. 166, pp. 243–251, 2014.
- [42] X. Wang, J. Si, and H. Tan, "Kinetics investigation on the combustion of waste capsicum stalks in Western China using thermogravimetric analysis," *J therm Anal Calorim*, pp. 403–412, 2012.
- [43] S. Vyazovkin, *Isoconversional Kinetics of Thermally Stimulated Processes*. Cham: Springer International Publishing, 2015.
- [44] J. W. Cumming, "Reactivity assessment of coals via a weighted mean activation energy," *Fuel*, vol. 63, no. August 1983, pp. 1436–1440, 1984.
- [45] A. Khawam, "Application of solid-state kinetics to desolvation reactions," 2007.
- [46] B. S. Chon-shin jou, "Expert system to retrieve optimal kinetic parameters for simple reactions," University Tech of Texas.
- [47] F. S. A. Castro, "Evaluación del comportamiento térmico de carbones del Cerrejón, carbones coquizantes y sus mezclas en la producción de coque metalúrgico," Universidad Nacional de Colombia, 2011.
- [48] L. G. N. Cortés, "Aprovechamiento de coque de petróleo como aditivo en la producción de coque siderúrgico," Tesis de Maestría. Universidad Nacional de Colombia, 2011.
- [49] H. Ru, A. Kicherer, U. Greul, H. Spliethoff, and K. R. G. Hein, "Investigations in Combined Combustion of Biomass and Coal in Power Plant Technology," *Energy & Fuels*, pp. 789–796, 1996.
- [50] K.-C. Lo, K.-T. Wu, C.-S. Chyang, and K.-C. Su, "Modeling the Woody Biomass Combustion in a Vortexing Fluidized-Bed Combustor," *Energy & Fuels*, vol. 24, no. 2, pp. 1316–1322, 2010.
- [51] Y. Huang, C. Fan, and X. Han, "A TGA-MS INVESTIGATION OF THE EFFECT OF HEATING RATE AND MINERAL MATRIX ON THE PYROLYSIS OF KEROGEN IN OIL SHALE," vol. 33, no. 2, pp. 125–141, 2016.
- [52] M. D. F. Navarta, C. B. Ojeda, and F. S. Rojas, "Aplicación de la Espectroscopia del Infrarrojo Medio en Química Analítica de Procesos," vol. 2, no. 3, pp. 93–103, 2008.
- [53] B. D. E. Lignitos, C. O. N. Aditivos, S. F. D. E. L. Proceso, B. D. E. Lignitos, and C. O. N. Aditivos, "Instituto de carboquímica briquetado de lignitos con aditivos. seguimiento fisico-quimico del proceso," 2002.
- [54] J. P. R. A. W. Coats, "Kinetic Parameters from Thermogravimetric Data," *Nature*, 1964.

- [55] J. Hillier, T. Bezzant, and T. H. Fletcher, "Improved Method for the Determination of Kinetic Parameters from Non-isothermal Thermogravimetric Analysis ( TGA ) Data," vol. 75, no. 12, pp. 2841–2847, 2010.
- [56] P. Dugan and V. J. Moran, "Aspects of the thermal analysis of coals in presence of air," *Fuel*, vol. 49, no. 4, pp. 415–424, 1970.
- [57] H. Fatehi, *Numerical Simulation of Combustion and Gasification of Biomass Particles*. 2014.
- [58] L. Baxter, "Biomass-coal co-combustion: opportunity for affordable renewable energy," vol. 84, pp. 1295–1302, 2005.
- [59] Fundación para estudios sobre la energía "Energí renovables para la generación de electricidad en España". Madrid, 2010. Ed. TIASA.
- [60] J. E. . C. García, "COMBUSTIÓN DIRECTA DE LA BIOMASA," Escuela de Negocios EOI, 2008.
- [61] J. Wang, S. Zhang, X. Guo, A. Dong, C. Chen, S. Xiong, Y. Fang, and W. Yin, "Thermal Behaviors and Kinetics of Pingshuo Coal/Biomass Blends during Copyrolysis and Cocombustion," 2012.
- [62] A. Bhagavatula, "THERMO-CHEMICAL CONVERSION OF COAL-BIOMASS BLENDS : KINETICS MODELING OF PYROLYSIS , MOVING BED GASIFICATION AND STABLE CARBON," 2014.
- [63] Hisao Makino, "Improvement of Pulverized Coal Combustion Technology for Power Generation." 2007.
- [64] C. K. Man and J. R. Gibbins, "Factors affecting coal particle ignition under oxyfuel combustion atmospheres," *Fuel*, vol. 90, no. 1, pp. 294–304, 2011.
- [65] L. Baxter, "Biomass-coal co-combustion: Opportunity for affordable renewable energy," *Fuel*, vol. 84, no. 10, pp. 1295–1302, 2005.
- [66] N. M. Laurendeau, "Heterogeneous kinetics of coal char gasification and combustion," *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 4, no. 4, pp. 221–270, Jan. 1978.
- [67] H. L. Friedman, "Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic," *J. Polym. Sci. Part C Polym. Symp.*, vol. 6, no. 1, pp. 183–195, 1964.
- [68] A. Surjosatyo and Y. S. Nugroho, "Predicting behavior of coal ignition in oxy-fuel combustion," *Energy Procedia*, vol. 37, pp. 1423–1434, 2013.
- [69] P. A. Morgan and F. Unsworth, "studies by thermogravimetric," vol. 65, pp. 1546–1551, 1986.
- [70] C. Zou, L. Zhang, S. Cao, and C. Zheng, "A study of combustion characteristics of pulverized coal in O<sub>2</sub> / H<sub>2</sub> O atmosphere," *FUEL*, vol. 115, pp. 312–320, 2014.

- [71] S. L. C. Ferreira, R. E. Bruns, H. S. Ferreira, G. D. Matos, J. M. David, G. C. Brand, E. G. P. Silva, P. S. Reis, A. S. Souza, and W. N. L. Santos, "Box-Behnken design : An alternative for the optimization of analytical methods," vol. 597, pp. 179–186, 2007.
- [72] C. Gomes, I. Biotecnologia, I. D. C. Biomédicas, U. D. S. Paulo, A. Prof, L. Prestes, D. D. E. Mecânica, E. De Engenharia, D. S. Carlos, U. D. S. Paulo, and A. T. São-, "Artigo," vol. 31, no. 1, pp. 98–103, 2008.
- [73] O. Levenspiel, *Chemical reaction engineering*, Third Edition. 1999. John Wiley&Sons. Department of Chemical Engineering. Oregon State University.
- [74] J. Barraza and R. Barranco, "Un nuevo coeficiente cinético para la combustión de carbonizados- formulación A new reaction rate constant for char combustion-formulation," *Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia*, vol. 45, pp. 7–16, 2008.
- [75] D. Yu, M. Xu, J. Sui, X. Liu, Y. Yu, and Q. Cao, "Effect of coal particle size on the proximate composition and combustion properties," vol. 439, pp. 103–109, 2005.
- [76] P. A. Morgan, S. D. Robertson, and J. F. Unsworth, "Combustion analysis studies by thermogravimetric," vol. 66, pp. 210–215, 1987.