

III. QUIMICA DE LA COMBUSTION

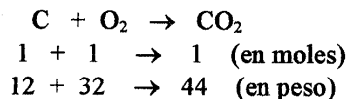
3.1 DEFINICION

Combustión es una reacción química de oxidación, relativamente rápida, que consiste en la unión de una materia combustible con el oxígeno, con desprendimiento de calor, que se desarrolla en fase gaseosa o heterogénea. Los grados de la combustión varían ampliamente, desde la combustión lenta hasta la combustión muy rápida o detonación. La velocidad de combustión y la integridad de la reacción de combustión o incineración depende de la afinidad que presente el elemento combustible con el oxígeno y de las condiciones en que se realice la combustión (el tiempo, la temperatura y la turbulencia).

Es esencial que los elementos del combustible tengan gran afinidad con el oxígeno. El carbono y el hidrógeno, que son los elementos más importantes que se encuentran en los combustibles, cumplen con este requisito.

3.2 REACCION QUIMICA

La unión química del carbono con el oxígeno se efectúa de acuerdo con leyes fijas y obedece a la siguiente expresión:



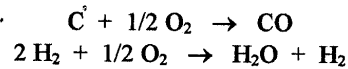
Esta expresión señala que 1 peso molecular de carbono reacciona con 1 peso molecular de oxígeno para producir 1 peso molecular de anhídrido carbónico. Se sabe que 1 mol de sustancia pesa x kilogramos, donde x es su peso molecular. Las cantidades que reaccionan pueden darse en kilogramos, pero resulta más conveniente realizar todos los cálculos utilizando moles y transformarlos en otras unidades cuando sea necesario.

3.3 TIPOS DE COMBUSTION

Una combustión es completa cuando se logra oxidar todo el combustible y se libera toda la energía. La expresión presentada en el apartado anterior, donde de la unión

de carbono y oxígeno se obtiene anhídrido carbónico, representa la combustión completa del carbono.

Una combustión incompleta puede deberse a insuficiencia de oxígeno, mezcla imperfecta del combustible y el oxígeno, tiempo insuficiente, y temperatura demasiado baja para mantener la combustión. Debido a una combustión incompleta se obtienen óxido de carbono e hidrógeno libre, entre los productos:



3.4 RELACION NITROGENO - OXIGENO

El oxígeno necesario para la combustión es captado de el aire atmosférico, por ser la fuente natural más barata e inagotable. Al oxígeno del aire le acompaña una gran cantidad de nitrógeno, puesto que no es sencilla la separación de ambos. El nitrógeno no interviene en la combustión constituyendo sólo una pérdida de calor.

Aún cuando el aire es una mezcla de varios gases: oxígeno, nitrógeno, inertes, anhídrido carbónico e hidrógeno, como regla de cálculo se supone que todos los constituyentes, excepto el oxígeno, se consideran como porcentaje de nitrógeno en la mezcla; y por lo tanto, el aire se halla constituido por 21 % de oxígeno y 79 % en volumen; y por 23.2 % de oxígeno y 76.8 % de nitrógeno, en peso. Todos los constituyentes, exceptuando al oxígeno, pueden considerarse como un gas inerte con peso molecular de 28.2, en lugar de 28.0, que el peso del nitrógeno puro. El peso molecular exacto del aire seco es de 28.967 g/g mol, pero para propósitos de cálculo puede tomarse como 29 g/g mol (Severns, p. 113; 1976).

Cuando el aire no está seco, el vapor de agua contenido en el aire varía con la temperatura y el porcentaje de saturación. Por ejemplo, el aire saturado a 21 °C tiene un contenido de 2.46 % de humedad en volumen, mientras que a esta misma temperatura, pero con un 50 % de saturación, el aire tiene $0.5 \times 2.46 = 1.23$ % de humedad. La cantidad de vapor de agua contenida en el aire puede calcularse de la carta psicrométrica.

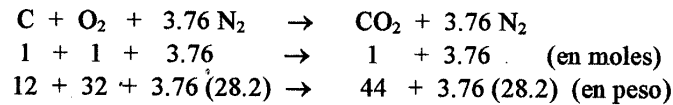
La relación molar entre el nitrógeno y el oxígeno del aire es igual que su relación volumétrica, ya que ambos son gases que se hallan a la misma temperatura. Por lo tanto:

$$\text{moles N}_2 / \text{moles O}_2 = 79 \% / 21 \% = 3.76$$

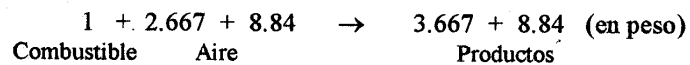
Esta relación establece que por cada mol de oxígeno en el aire existen 3.76 moles de nitrógeno.

3.5 RELACIONES ESTEQUIOMETRICAS

La reacción de combustión del carbono en el aire, de acuerdo a las moles y los pesos moleculares de los elementos que intervienen, es la siguiente:



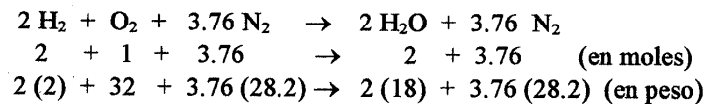
Dividiendo entre el peso molecular del carbono, a fin de simplificar las relaciones:



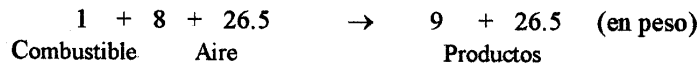
El aire requerido para la combustión del carbono será:

$$2.667 + 8.84 = 11.5 \text{ kg aire / kg carbono}$$

La relación estequiométrica de combustión del hidrógeno en el aire es:



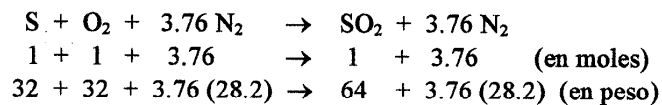
Dividiendo entre 4:



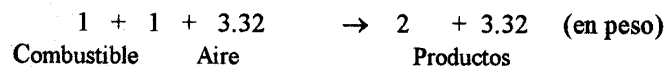
Por lo que el aire requerido será:

$$8 + 26.5 = 34.5 \text{ kg de aire / kg de hidrógeno}$$

La combustión del azufre en el aire queda representada por la siguiente relación:



Dividiendo entre 32:



El aire requerido por kg de azufre es:

$$1 + 3.32 = 4.32 \text{ kg aire / kg azufre}$$

Una vez que ha iniciado la combustión, luego de que se alcanzó la temperatura de ignición, el calor que se desprende es suficiente para mantener la ignición.

3.6 CALCULO DEL AIRE TEORICO NECESARIO

En la sección anterior se calcularon las siguientes relaciones de aire-elemento:

$$\begin{aligned} \text{aire/carbono} &= 11.5 \\ \text{aire/hidrógeno} &= 34.5 \\ \text{aire/azufre} &= 4.325 \end{aligned}$$

En base a estas relaciones, se calcula el peso de aire teórico necesario para quemar un kilogramo de combustible de composición conocida, por medio de la siguiente relación:

$$m_{ta} = 11.5 C + 34.5 (H - O/8) + 4.325 S$$

donde C, H, O y S representan el por ciento en peso de carbono, hidrógeno, oxígeno y azufre por kg de combustible.

Se supone que el peso neto del hidrógeno que se quema es el del hidrógeno que no está combinado con el oxígeno formando agua. El análisis químico proporciona la humedad permanente del carbón como hidrógeno y oxígeno y supone que todo el oxígeno está combinado con el hidrógeno. La relación de combinación del H₂ al O₂ es de 1 a 8 en peso, así que el peso neto de hidrógeno disponible a oxidarse es (H - O/8).

Ejemplo. Calcular el peso de aire teórico necesario para la combustión de un carbón cuyo análisis elemental en % en peso es:
S = 0.80, C = 85.38, H₂ = 2.98, O₂ = 1.19, N₂ = 1.12 y humedad = 2.70.

Solución:

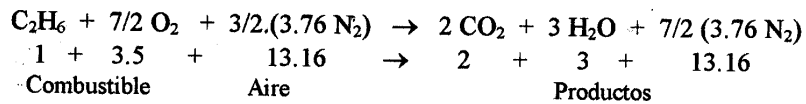
$$\begin{aligned} m_{ta} &= 11.5 C + 34.5 (H - O/8) + 4.32 S \\ m_{ta} &= (11.5 \times 0.8538) + 34.5 (0.0298 - 0.0119/8) + (4.32 \times 0.0080) \\ &= 10.83 \text{ kg de aire / kg de carbón} \end{aligned}$$

Ejemplo. Encontrar el volumen teórico de aire necesario por metro cúbico de gas natural, para el cual un análisis da los siguientes porcentajes en volumen:
Metano = 93.16; etano = 4.97; anhídrido carbónico = 0.29, y nitrógeno = 1.58.
Tanto el aire como el gas se encuentran a condiciones estándar, 15 °C y 760 mmHg.

Solución:

En este gas las únicas materias combustibles son el etano (C_2H_6) y el metano (CH_4).

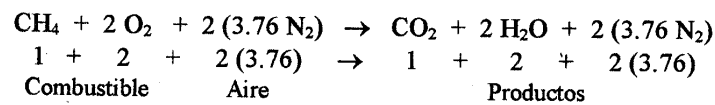
Para el etano:



$$(3.5 + 13.16) = 16.66 \text{ relación aire/combustible en vol. o en mol}$$

$$0.0497 \times 16.66 = 0.828 \text{ m}^3 \text{ de aire}$$

Para el metano:



$$(2 + 2 (3.76)) = 9.52 \text{ relación aire/combustible en vol. o en mol}$$

$$0.9316 \times 9.52 = 8.869 \text{ m}^3 \text{ de aire}$$

Por lo tanto:

$$\text{Aire total/m}^3 \text{ de gas} = 0.828 + 8.869 = 9.697 \text{ m}^3$$

3.7 COMBUSTION CON EXCESO DE AIRE

En la realidad, las proporciones estequiométricas no producen la combustión completa, ya que es muy difícil que todas las moléculas del combustible entren en contacto con las moléculas de oxígeno. Es por esta razón que se requiere utilizar una mezcla que contenga una cantidad mayor que la calculada estequiométricamente, a fin de lograr la oxidación total del combustible.

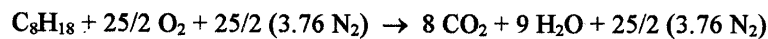
Si no se tiene la cantidad suficiente de aire, se generan óxido de carbono, hidrógeno libre e hidrocarburos destilados. El fin que se busca es utilizar el mínimo exceso de aire que produzca una combustión completa, ya que el empleo de excesos de aire

elevados disminuye la eficiencia del equipo, debido a que el exceso de aire debe calentarse a expensas del calor de combustión, lo que baja la temperatura de flama y aumenta la masa de los gases de combustión, perdiéndose más calor con los gases de escape.

Ejemplo. Se quema gasolina típica (C_8H_{18}), con un exceso de aire de 20 % en peso. Calcular: a) la ecuación de combustión; b) la relación de aire-combustible; c) el % de CO_2 en volumen de los gases de escape secos; d) los kilogramos de vapor de agua formados por kg de combustible; y e) el volumen de los gases de escape secos por kilogramo de combustible, si la temperatura es de $15.6^\circ C$ y la presión es de 1.0336 kg/cm^2 .

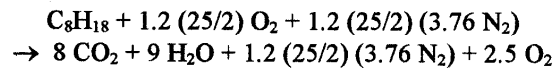
Solución:

Para la combustión sin exceso de aire se tiene:



Con el 20 % de exceso de aire:

a)



b)

$$\frac{A}{F} = \frac{1.2 (12.5) 32 + 1.2 (12.5) (3.76) 28.2}{12 (8) + 18}$$

$$A / F = 18.05 \text{ kg de aire / kg de combustible}$$

c)

$$\% CO_2 \text{ gas seco} = 8 / (8 + 1.2 (12.5) 3.76 + 2.5) \\ = 0.1195, \text{ o bien } 11.95 \%$$

d)

$$\text{kg } H_2O / \text{kg combustible} = 9 (2 + 16) / (12 (8) + 18) \\ = 1.42 \text{ kg } H_2O / \text{kg combustible}$$

e)

De la ley de los gases ideales:

$$PV = nRT,$$

$$V/m_f = nRT / (P m_f)$$

$$V/m_f = (8 + 1.2 (12.5) 3.76 + 2.5) (848.2) (288.6) / ((10336) (114)) \\ = 13.9 \text{ m}^3 \text{ gas seco / kg de combustible}$$

3.8 PRODUCTOS DE LA COMBUSTION

Los productos obtenidos de la combustión de cualquier combustible se denominan productos de combustión. La composición de estos productos depende del tipo de combustible utilizado, de la relación aire combustible, del estado de operación del equipo y de las condiciones en que se efectúa la combustión. Los productos de la combustión generalmente contienen anhídrido carbónico (CO₂); óxido de carbono (CO); oxígeno, nitrógeno, carbono libre, vapor de agua, anhídrido sulfuroso (SO₂); cenizas y compuestos hidrocarbonados. La mayor parte de estos productos son invisibles, y la aparición de humos oscuros es señal de que se opera a baja temperatura o con insuficiencia de oxígeno. En el Apéndice Q se muestran datos de los productos de la combustión de un combustible, proporcionados por la central de la C.F.E. Puerto Libertad.

3.8.1 PRODUCTOS DE COMBUSTION DEL CARBONO

El monóxido de carbono se produce en las primeras etapas de la combustión como resultado de una combustión incompleta del carbono combustible, de acuerdo a la siguiente reacción:



Casi inmediatamente, el monóxido de carbono reacciona con oxígeno para formar CO₂, siempre que la temperatura sea mayor a 1 000 °C, según la reacción:



El monóxido de carbono se une a una cantidad adicional de oxígeno para formar CO₂, y de esta manera el carbono original queda completamente oxidado. Para que esta oxidación se realice antes de que los gases salgan de la región reactiva de la flama, se requiere un buen mezclado aire-combustible.

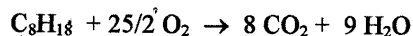
Si no se propicia esta mezcla, los gases de salida contendrán altas concentraciones de CO y de oxígeno sin reaccionar; lo cual es inconveniente, ya que por el elevado calor de combustión de la reacción de combustión del CO, su producción implica una disminución considerable en la eficiencia del generador de vapor.

Es por lo anterior que resulta necesario quemar al combustible en presencia de exceso de aire, a fin de evitar la aparición de CO y lograr la combustión completa.

El hollín y las cenósferas también son productos de la combustión incompleta del carbono. El hollín está formado por carbón, y las cenósferas, con una estructura carbonosa

que contiene óxidos y sulfatos provenientes de los metales incluidos en el combustible. La presencia de estas partículas sólidas en los productos de combustión indican un mezclado deficiente o un defecto de oxígeno.

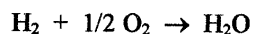
La presencia de hidrocarburos en el aire se debe a la combustión incompleta de combustibles fósiles. En la combustión de hidrocarburos los productos de la reacción son dióxido de carbono y vapor de agua:



Debido a que esta reacción no ocurre completa, se desprenden a la atmósfera hidrocarburos saturados y no saturados, los cuales reaccionan a su vez con el ozono, oxígeno o con los óxidos de nitrógeno, produciendo aldehídos, radicales acilo y peroxiacilo. Estos productos son altamente reactivos, por lo que una pequeña cantidad de hidrocarburo produce una alta cantidad de radicales libres, con el consecuente aumento de contaminantes.

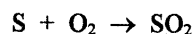
3.8.2 PRODUCTOS DE LA COMBUSTION DEL HIDROGENO

La oxidación del hidrógeno forma agua siguiendo esta reacción:

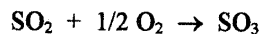


3.8.3 PRODUCTOS DE LA COMBUSTION DEL AZUFRE

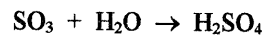
El azufre del combustible se oxida a bióxido de azufre, en las primeras etapas del proceso de combustión principalmente de los combustibles fósiles, por la siguiente reacción:



En las últimas etapas de combustión, una cantidad muy pequeña de dióxido de azufre (menor al 3 %), se oxida a trióxido de azufre, siguiendo diversos mecanismos de reacción; pero la reacción general está representada por:



Este SO_3 es susceptible de descomponerse al combinarse con el vapor de agua de los gases de combustión, para formar ácido sulfúrico, el cual puede depositarse y causar problemas de corrosión:



El ácido sulfúrico formado en esta última reacción cae en forma de lluvia ácida sobre la corteza terrestre, provocando un fuerte impacto en el medio ambiente.

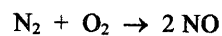
Independientemente del mecanismo de reacción, siempre será necesario el oxígeno para transformar al SO_2 en SO_3 , razón por la que resulta muy conveniente realizar la combustión con el menor exceso de aire y así minimizar esta conversión.

3.8.4 PRODUCTOS DE LA COMBUSTION DEL NITROGENO

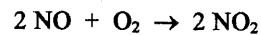
El nitrógeno está considerado como elemento inerte, pero a muy altas temperaturas, parte del volumen de nitrógeno contenido en el aire, reacciona con el oxígeno junto con el nitrógeno propio del combustible, formando diversos óxidos (NO_x) que se agregan a los productos de combustión. La composición de los NO_x depende del tipo de combustible, de la relación aire-combustible y de las condiciones en que se lleve a cabo la combustión (turbulencia, grado y tiempo de mezclado).

El mecanismo de reacción del nitrógeno con el oxígeno es complejo, ya que se pueden formar varios óxidos de nitrógeno.

Cuando se queman combustibles fósiles el nitrógeno y el oxígeno se combinan para formar principalmente óxido nítrico, llamado también monóxido de nitrógeno:



Gran parte del óxido nítrico reacciona con el oxígeno formando dióxido de nitrógeno:

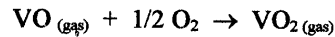


El monóxido de nitrógeno es un gas de toxicidad baja a la concentración que se encuentra en la atmósfera, mientras que el dióxido de nitrógeno es un gas de olor fuertemente irritante y asfixiante.

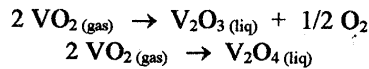
Cuando el dióxido de nitrógeno reacciona con la humedad del aire se forman ácidos nítrico y nitroso, los cuales caerán en forma de lluvia ácida, afectando a los organismos vivos, disminuyendo los minerales del suelo y deteriorando los materiales e instalaciones.

3.8.5 PRODUCTOS DE LA COMBUSTION DEL VANADIO

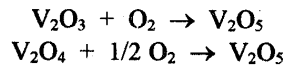
Durante las etapas iniciales de la combustión, el vanadio se transforma en VO y VO₂, en proporciones determinadas por la temperatura y la concentración de oxígeno en los gases, de acuerdo al siguiente mecanismo:



Debido a que estos óxidos poseen una presión de vapor muy baja, en la flama aparecen partículas sólidas o semisólidas de V₂O₃ y V₂O₄, con las siguientes reacciones:



Conforme va disminuyendo la temperatura de los gases, las partículas de trióxido y tetraóxido de vanadio son capaces de absorber oxígeno y transformarse en pentóxido de vanadio, de la siguiente manera:



El V₂O₅ tiene un bajo punto de fusión (667 °C) y una gran agresividad química, por lo cual propicia la corrosión en zonas de alta temperatura del generador de vapor.

La manera más sencilla de evitar la formación de V₂O₅ es, al igual que para el SO₃, reducir al mínimo necesario el exceso de aire de combustión.

3.9 ANALISIS DE LOS PRODUCTOS DE ESCAPE

En un análisis de los productos de combustión se determina principalmente el CO₂, CO y O₂, con la finalidad de establecer si la combustión se está realizando de manera completa y conocer el exceso de aire empleado. El análisis de cualquier gas debe hacerse sobre una muestra típica, teniendo cuidado de que la mezcla no se diluya con aire. Esta muestra debe ser característica de los gases generados en el momento mismo de efectuar la toma. Cuando se requiere una gran exactitud en el análisis, se realiza la medición real del flujo de combustible y del aire, pero la medición de éste último resulta difícil y costosa. La forma más sencilla es obtener una muestra de los productos de combustión y determinar el porcentaje en volumen de cada componente gaseoso. Puesto que el nitrógeno es inerte, las moles contenidas en el combustible y el aire serán las mismas que resulten en los productos de escape. Por medio de este nitrógeno se puede calcular la cantidad de aire que entra, dada la relación de que en el aire, por cada mol de oxígeno

existen 3.76 moles de nitrógeno. De manera similar, el carbono existente en los gases de escape representa un índice del contenido en combustible.

3.9.1 ANALIZADOR ORSAT

Por medio del aparato de Orsat es posible realizar análisis de los productos de combustión y además, calcular la relación aire/combustible, y ajustarla de modo conveniente, así como determinar la efectividad de la combustión, a fin de controlar la buena marcha de la operación. El análisis es igual al efectuado sobre los gases secos, pues el agua no entra en el análisis, ya que en los gases de combustión el vapor de agua se condensa, licúa y posteriormente forma parte del fluido succionante del aparato de Orsat. El funcionamiento del aparato de Orsat (Figura No. 1) se basa en la absorción sucesiva de CO_2 , O_2 y CO . Las partes fundamentales de dicho aparato son: una bureta de medida A; un frasco nivelador F; un filtro de gas H y las pipetas de absorción B, C, D y E, conectadas entre sí por las válvulas I. Primero se absorbe el CO_2 en la pipeta B, la cual contiene potasa cáustica KOH; posteriormente, en la pipeta C se retiene al oxígeno con una solución alcalina de ácido pirogálico; y finalmente, el CO se absorbe en las pipetas D y E, por una solución ácida de cloruro cuproso. En la bureta graduada se mide la muestra del gas y se hacen mediciones sucesivas después de cada absorción. Por medio de las válvulas se hace fluir el gas, haciendo bajar el líquido de la pipeta hasta una caja que contiene el volumen total de la solución. En la parte inferior de las pipetas está una columna de agua que se eleva por medio del frasco nivelador. Esta columna de agua somete el gas a presión para introducirlo a las pipetas y sacarlo después de cada prueba de absorción.

En el siguiente capítulo, Gases de Combustión, se realiza la determinación del exceso de aire mediante el análisis de Orsat, a partir del análisis del combustible empleado.

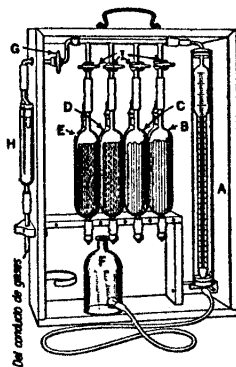


Fig. 1 Aparato de Orsat (Severns; 1976).