

Identificación de Radicales y Obtención de Temperatura en Calentadores de Agua Domésticos

¹P. Sánchez, ¹C. Mendoza, ²C. Romero

¹Facultad de Ingeniería Mecánica, UMSNH, Francisco J. Mújica S/N, Ciudad Universitaria

Col. Felicitas del Río, C.P. 58030. Morelia, Mich. México. paonja3@gmail.com

²Energy Research Center, Lehigh University, Bethlehem, PA 18015, USA.

Resumen

En este trabajo se hace un estudio orientado a la detección de los radicales presentes en la reacción de combustión de gas LP en quemadores de los calentadores de agua domésticos, seguido del cálculo de las temperaturas de la flama. Para esto se usan datos de la radiación que emite la flama utilizando la teoría de radiación electromagnética y correlaciones usando una lámpara de Halógeno. Se analizó el comportamiento en quemadores para distintos calentadores, en cada uno se compararon los radicales que se forman encontrándose que en cada uno hay distintos valores de estos, esto debido a la operación del quemador que puede ser ocasionado por la distribución del aire y del gas, o bien por tiempo de uso del quemador. Esto puede ser usado para relacionar la cantidad de radicales contaminantes formados y emitidos a la atmósfera.

Abstract

This work report a study oriented to the detected of radicals originated from the reactions that take place in the combustion of LP gas from burns in domestic heaters. Calculations for those temperatures were also performance. This was done using data from the flame radiation evil the all of electromagnetic theory.

The behavior of the different burns was determinate by comparing the radicals in the spectral finding that the manufacture of the radicals is related to the constants conditions and length of operation of equipment. This can be used to relate the environment imperfect of the flames.

Palabras clave:

Espectroscopia, monitoreo de flamas, calentadores de agua.

Key words:

Spectroscopy, flame monitoring, water heaters

Nomenclatura

c	velocidad de la luz.
C_1	$2\pi hc^2$
C_2	hc/k
$\text{CH}, \text{C}_2\text{H}, \text{CH}_2$	hidrocarburos.
CN	cianuro.
h	constante de Planck.
I_i	intensidad de la radiación de la flama
k	constante de Boltzmann.
NH	amonio.
OH	hidroxilo o hidróxido.
T	temperatura.
λ	longitud de onda.
I'_i	intensidad corregida.
A_i	factor de corrección.

Introducción

Un área de interés medioambiental, es la reducción de la emisión de gases no condensables volátiles, tal como los óxidos de nitrógeno (NO_x), con el propósito de disminuir las emisiones aéreas. Las emisiones de NO_x están ligadas al proceso

de combustión, una mala relación aire/combustible usada en el proceso de la combustión en quemadores tiene un impacto en el consumo de aire y combustible (eficiencia del proceso). Todo esto originando un aumento de emisiones de NO_x . Algunas investigaciones, Romero, Li, Keyvan, Rossow (2004) y Obertacke, Wintrich, et al.(1996), han demostrado que usar las emisiones espectrales electromagnéticas de la flama da buen resultado para supervisar la calidad de la flama en tiempo real, Wehmeyer, Boll, Smith (2009), Adamson, Padmanabhan, Godfrey, Rehse (1996) and Khesin, Senior, Romero, et al (1996). Esto puede ayudar a controlar el NO_x generado en quemadores industriales domésticos. El espectro de la radiación emitido por el proceso de la combustión contiene líneas de emisión de las especies que participan en los procesos químicos de la combustión.

Los detectores por medio de espectroscopía como el ultravioleta (UV), la banda espectral visible (VIS) y los detectores infrarrojos (IR), se utilizan en sistemas de detección de la flama. Estos detectores son principalmente usados como sistema de seguridad del quemador cuando hay un problema de extinción de la flama. Los detectores ultravioleta tienen la ventaja de detectar la emisión espectral dentro de la flama.

Los radicales libres y las especies intermedias de la combustión tales como el radical hidroxilo (OH), las fracciones de hidrocarburo, como el radical CH y cianuros (CN), se producen en la región flama-delantera que se manifiestan en estados electrónicos, excitados dando como resultado que el proceso químico pueda que sea caracterizado por los espectros visibles y ultravioletas fuertes.

Las referencias en la literatura indican que las emisiones características del OH ofrecen una señal fuerte, buena razón señal/ruido o interferencia, se correlacionan bien con la estequiometría del quemador y tienen el potencial de ser un indicador de NO_x , Cessou, Meier, Stepowski (2000), Gaydon, Wolfhard, Romero, Li, Keyvan, Rossow (2004), CRC. Press, Measurement, Instrument, Instrumentation and Sensors, Brown, Sandvik, Fedison, Hibshman and Matocha (2008), De Lucia Jr., Gottfried, Munson, Mizolek (2007), Wehmeyer, Boll, Smith (2000), Adamson, Padmanabhan, Godfrey, Rehse (2007), Khesin, Senior, Romero, et al. (1996), Pohl, Jimenez, Amberger, Bings, Broekaert (2008), Stavropoulosa,b, Michalakoua,b, Skevisb, Courisa (2005), Obertacke, Wintrich, et al (1996).

Las reacciones químicas que producen quimioluminiscencia son pocas, no obstante, algunos de los compuestos que reaccionan dando quimioluminiscencia son componentes importantes de la contaminación del medio ambiente.

La quimioluminiscencia se produce cuando una reacción química genera una especie electrónicamente excitada, que emite luz cuando vuelve a su estado fundamental o que transfiere su energía a otra especie, que después dará lugar a una emisión electromagnética. Los métodos quimioluminiscentes para la determinación de gases, se originaron por la necesidad de encontrar medios muy sensibles para la determinación de contaminantes atmosféricos como el ozono (O_3), los (NO_x) y los compuestos azufrados (SO_x). De estos métodos, uno de los más utilizados es el destinado a la determinación de monóxido del óxido nítrico (NO) y N, 2. A G. Gaydon, H. G. Wolfhard. FLAMES. 4th Edition. London, CRC. Press, Measurement, Instrument, Instrumentation and Sensors and Skoog, Holler, Nieman.

El análisis óptico de flama ofrece un método práctico para investigar las propiedades de la misma. La espectroscopia

de flama se preocupa por las características de la energía electromagnética emitidas por la flama. La espectroscopia de flama es útil para inferir la composición química de la flama, así como su temperatura e intensidad de la radiación. El estudio de espectroscopia de la flama es el propósito de este trabajo.

Metodología

Para el estudio de la espectroscopia de flama reportado en este artículo se utilizó un sistema que consiste de un espectrómetro, de una lente especial de enfoque, y un cable fibra de óptica, (como se muestra en la figura 1). Datos espectrales de la intensidad de la flama se obtuvieron en la parte de las regiones ultravioletas-visibles de la longitud de onda en la flama. El espectrómetro utilizado es el SpectraSuite USB 4000 Ocean Optics, <http://www.oceanoptics.com/technical/gratingcharts.asp#1-14>. Los datos se analizaron para estimar la quimioluminiscencia radical específica y el espectro de emisión electromagnético y para la determinación de la temperatura de la flama. El sistema se conectó a una computadora portátil a través de un cable USB. Esta combinación con el ajuste apropiado permite el muestreo de la flama en los calentadores de uso domésticos que fueron tratados en esta investigación.

Identificaciones de Radicales

Estas pruebas se realizaron en 10 calentadores de agua de casas habitación, en las cuales se tomaron 10 espectros en cada calentador con el funcionamiento habitual de cada casa, esto es, cada vez que se prendía para ser ocupado en el día hasta llegar a 10 espectros. Los espectros obtenidos se analizaron identificando los radicales formados, haciendo una comparación con otros espectros típicos de radiación en combustión, Romero, Li, Keyvan, Rossow (2004), Brown, Sandvik, Fedison, Hibshman and Matocha (2008), De Lucia Jr., Gottfried, Munson, Mizolek (2007), Adamson, Padmanabhan, Godfrey, Rehse (2007), Pohl, Jimenez, Amberger, Bings, Broekaert (2008). Stavropoulosa, Michalakoua, Skevisb, Courisa (2005), Obertacke, Wintrich, et al. (1996). En la tabla 1 se muestran los radicales monitoreados para una determinada longitud de onda



Figura 1. Arreglo del equipo para la toma de los espectros en calentadores de uso doméstico.

Tabla 1. Radicales monitoreados.

Radical	Longitud de onda, λ (nm)
N	810 a 850
C	530 a 550
CO	470
OH	320
CN	420

Calculo de la Temperatura

La temperatura de la flama en el punto focal del sistema de medición fue calculada con ayuda de la ecuación de intensidad de onda, dada por la siguiente expresión:

$$I_{\lambda,T} = \frac{2\pi hc^2}{\lambda^5 (\exp(hc/\lambda kT) - 1)} \quad (1)$$

donde h es la constante de Planck, c la velocidad de la luz y k la constante de Boltzmann.

Esta ecuación es para cuerpos negros y dado que este trabajo se realizó para calentadores de agua domésticos de gas LP, los cuales no son cuerpos negros, estos se consideran como cuerpos grises; por lo tanto se usó una ecuación de corrección, esto con el fin de eliminar las perdidas de atenuación de los gases, errores del cable de fibra óptica u otros factores externos.

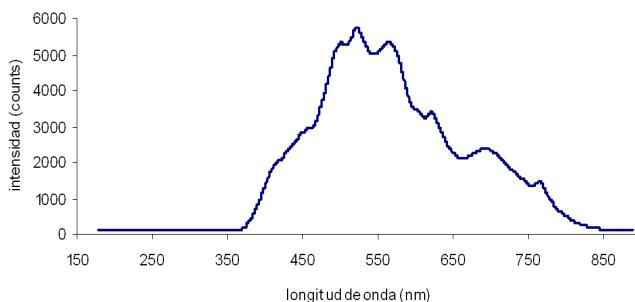
Las correcciones se llevaron a cabo usando una lámpara de halógeno, la cual tiene una temperatura conocida de 3100 K. la ecuación del factor de corrección fue estimada por medio de:

$$A_i = \frac{I_{iH}}{I_{iP}} = \frac{I_{iH} \lambda_i^5 (\exp(C_2 / \lambda_i * 3100) - 1)}{C_1} \quad (2)$$

La intensidad obtenida en los espectros tomados en este trabajo se corrigió de la siguiente forma:

$$I'_i = \frac{I_i}{A_i} \quad (3)$$

El espectro característico de la lámpara de halógeno se muestra en la Figura 2, se capturaron cinco perfiles espectrográficos por un espacio de 2 ms cada uno.

**Figura 2** Espectro de la lámpara de halógeno

Una vez obtenidas las intensidades corregidas se puede calcular la temperatura por medio de esta ecuación:

$$T_{i,j} = \frac{C_2 (1/\lambda_j - 1/\lambda_i)}{\left(\ln(I'_i / I'_j) + 5 \ln(\lambda_i / \lambda_j) \right)} \quad (4)$$

Para la obtención de temperatura se seleccionaron las longitudes de onda de los radicales que fueron detectados en los espectros, se tomaron 32 longitudes de onda con sus respectivas intensidades corregidas.

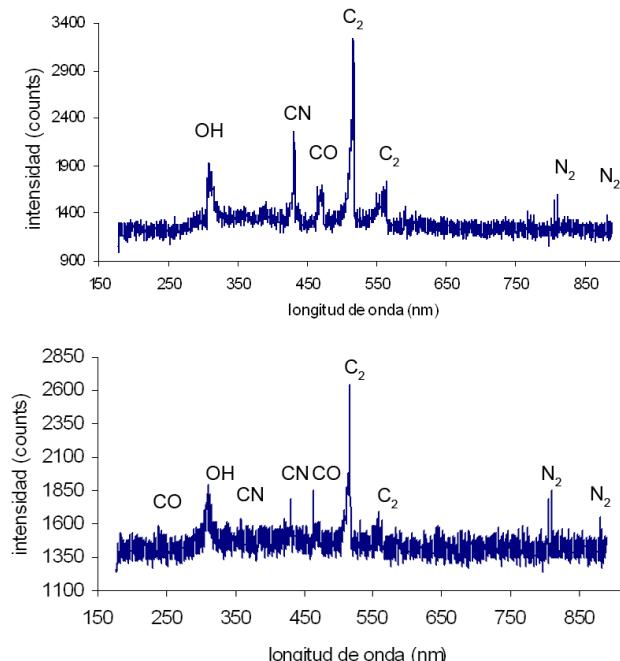
Para obtener la solución de las ecuaciones se uso el resolutor de ecuaciones llamado EES® versión 6.8, EES Engineering Equation Solver® version 6.8.

Resultados

Radicales en Calentadores de Agua Domésticos

En seis casas el calentador se encontró en un lugar abierto y los otros cuatro estaban instalados en un lugar cerrado.

De los primeros seis calentadores dos de ellos son de paso, en ellos se presentan picos muy marcados de los radicales N₂, C₂, CO y OH; pero cuando se ha encendido varias veces seguidas se lleva a cabo la formación del radical CN el cual tiene propiedades altamente cancerígenas para el ser humano. Véase la figura 3.

**Figura 3:** Espectros representativos de calentadores de paso en casas habitación.

Los otros cuatro calentadores tienen más tiempo de uso, sus espectros revelan una mayor cantidad de ruido, los picos con mayor intensidad son los de los radicales N₂, OH, C₂, CO, O₂, NH y CN, (figura 4). El mayor uso de estos calentadores y la cámara de combustión pueden tener un impacto en la calidad de las señales detectadas.

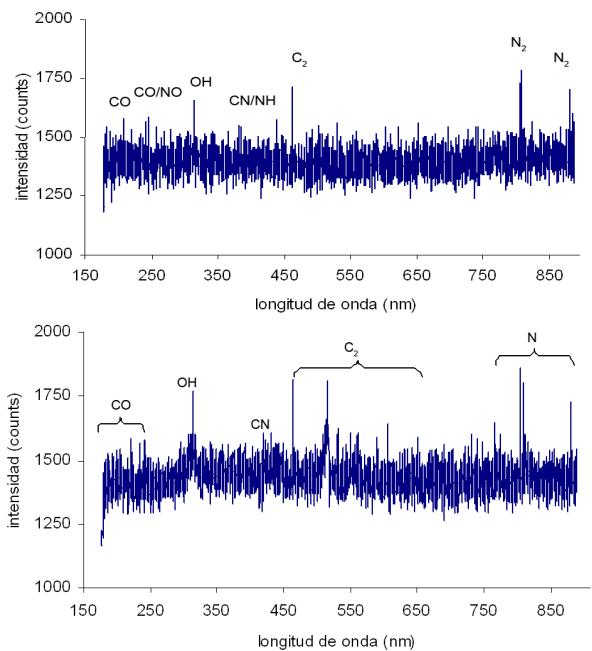


Figura 4: Espectros representativos de calentadores de casa que tienen un mayor tiempo de uso

Se puede observar que para los calentadores instalados en un lugar cerrado la cantidad de N_2 , OH y C_2 formados es mayor que los otros radicales y sus espectros muestran una intensidad mayor. Ha de mencionarse que en todas las casas, el radical OH fue fácilmente identificado, indicando que esta especie pueda ser usada para inferir la razón estequímica actual del quemador y reducir aportes al registro de aire para predecir una mejor utilización del combustible.

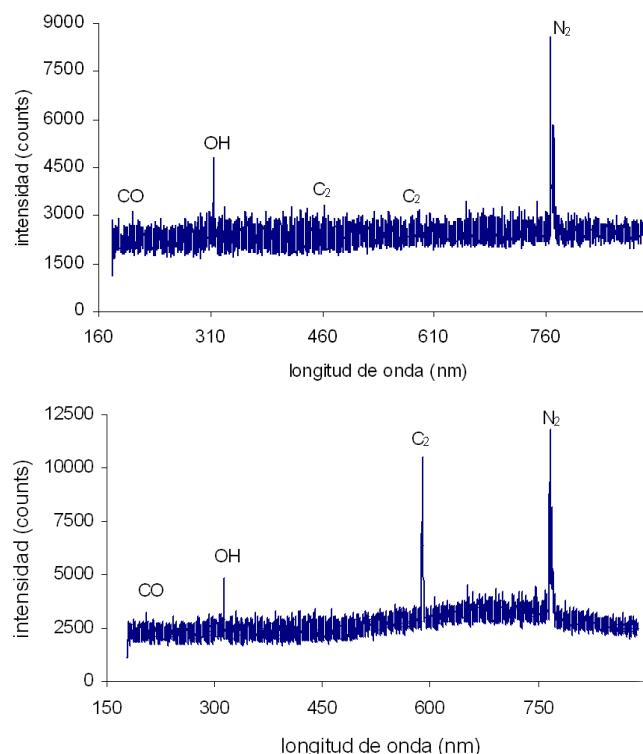


Figura 5 Espectros representativos de calentadores de casa que se encuentran ubicados en un lugar sin ventilación.

Las figuras 6, 7 y 8 muestran la longitud de onda contra la temperatura, pudiéndose observar que la tendencia de la temperatura es muy parecida para todos los calentadores. Por otro lado por lo que respecta a la formación de radicales.

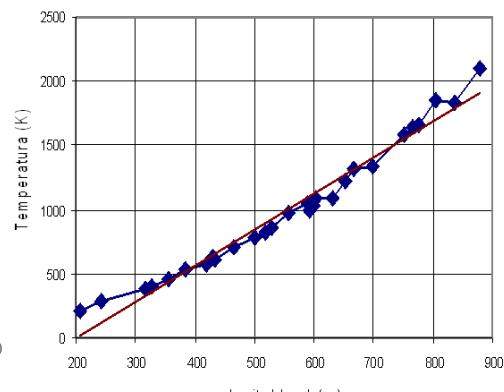
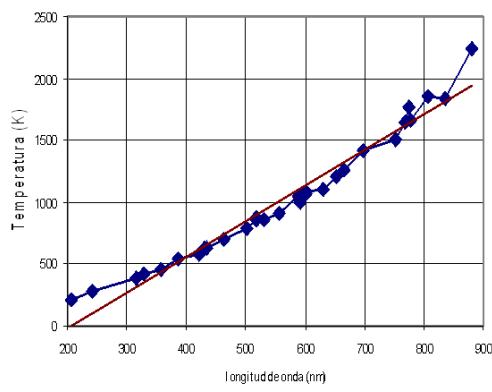
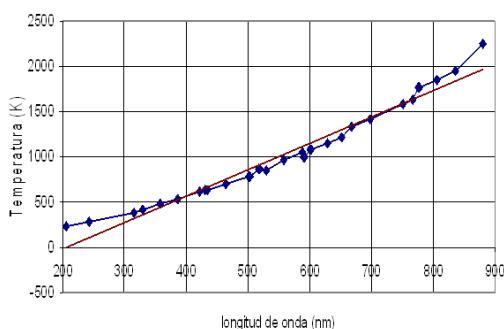
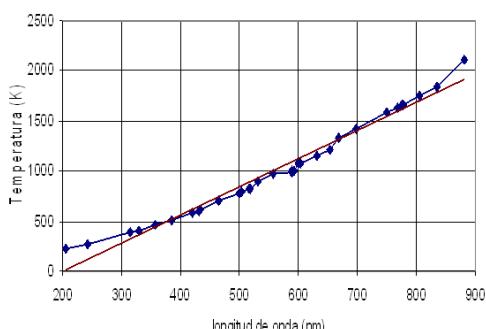
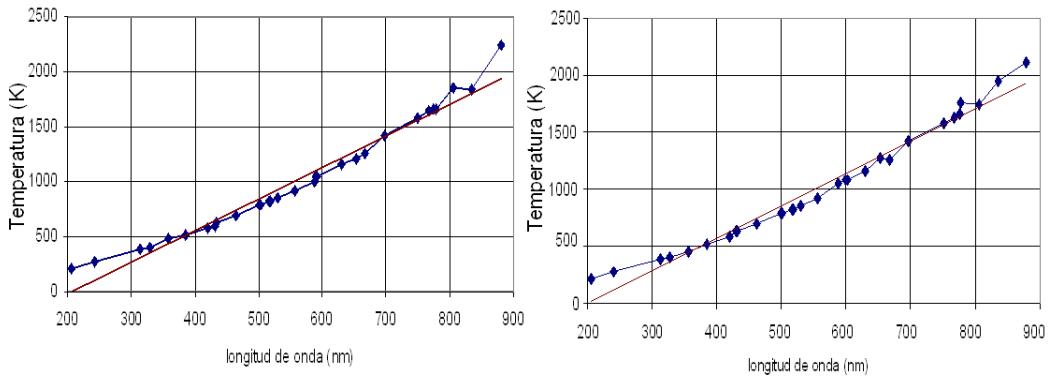
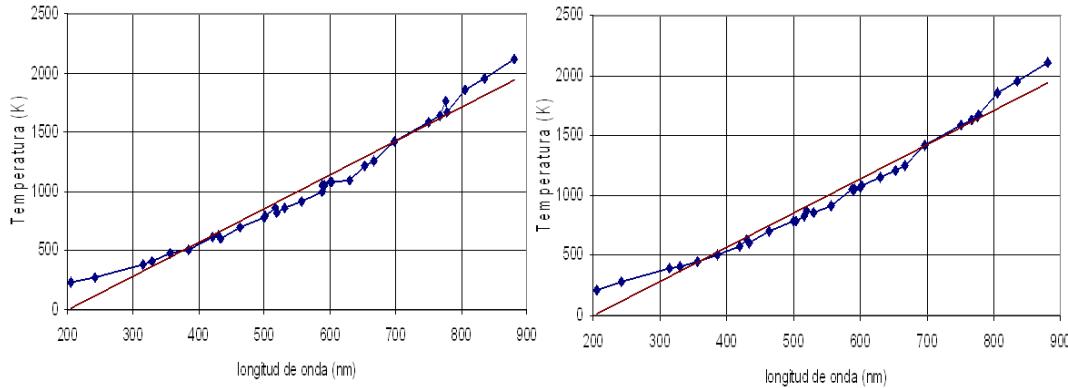


Figura 6: Calentadores de paso



**Figura 7** Calentadores con mayor tiempo de uso.

El radical N, que se da a un rango de temperatura de 1573 a 2772 K, para longitudes de onda que van aproximadamente de 800 a 850 nm, concordando estos valores con los que se reportan en la literatura. La formación del radical C, se da en un intervalo de longitud de onda entre 460-620 nm y se encuentra a temperaturas que van de los 800 a los 1000 K, aproximadamente. Otros radicales observados son OH, que se encuentra en un rango de longitudes de onda aproximadamente de 280 a 320 nm y el CO que va de 450 a 480 nm.

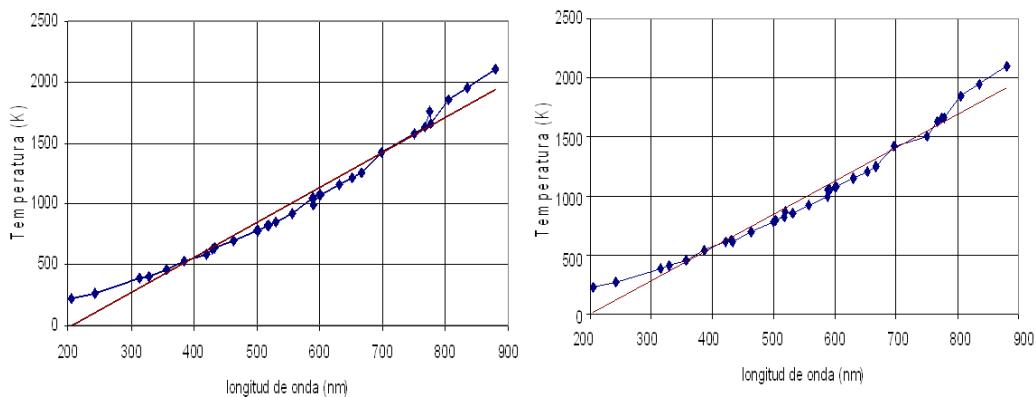
Conclusiones

Es muy importante el estudio del radical OH ya que cuando hay un exceso de oxígeno en una caldera u calentador habrá

una mayor cantidad de gases NO_x y de OH, este radical es el que inicia la oxidación de los compuestos orgánicos volátiles para formar peróxidos.

En todos los espectros se identifican también la formación de los radicales N, CN, NH. Estos radicales están presentes en los mecanismos que producen NO y su presencia nos podrá indicar la formación de NO_x .

Los radicales C, O_2 , son precursores a la formación de CO. Se observa que en los calentadores instalados en lugares abiertos hay una formación de OH con la intensidad mínima y en los de lugares cerrados con una intensidad mayor esto puede ser debido al tamaño de la flama y la cantidad de combustible que es quemado durante la combustión ya que

**Figura 8** Calentador ubicados en lugar cerrado.

el proceso de la combustión es menos vigoroso cuando el exceso de oxígeno está presente y que para los calentadores que tienen un tiempo de uso mayor los radicales OH, N₂ y C₂ presentan una mayor intensidad en sus picos cuando llevan un aproximado de 10 a 12 minutos de encendido.

Las temperaturas mayores para los calentadores oscilan entre los 2000 K.

No se presentaron inconvenientes en la instalación del equipo en los calentadores domésticos ya que el equipo es muy práctico y en cualquier lugar se acomoda. Tampoco fue necesaria la instalación de un equipo de enfriamiento para el espectro y la fibra óptica.

Un dilema fue en la propuesta de los pares de intensidades y longitudes de onda para utilizarse en el cálculo de las temperaturas; y se pensó que la mejor opción fue la de usar las longitudes de los radicales que tenían mayor formación en las muestras ya anteriormente analizadas.

Creemos que el estudio en los calentadores domésticos es un tópico de estudio que se debe de ampliar ya que mayoría de la población los tiene en su hogar.

En estos calentadores la supervisión de la combustión en tiempo real de los calentadores podrá servir como diagnóstico para indicar cuando es necesario darle mantenimiento y poder disminuir la emisión de contaminantes.

Referencias

A Cessou, U. Meier, D. Stepowski, Applications of planar laser induced fluorescence in turbulent reacting flows, *Meas. Sci. Technol.*, 887-901, (2000).

A G. Gaydon, H. G. Wolfhard. *FLAMES*. 4th Edition. London.

Carlos Romero, Xianchang Li, Shahla Keyvan, Rodney Rossow. Spectrometer-based combustion monitoring for flame stoichiometry and temperature control. 2004.

CRC. Press, Measurement, Instrument, Instrumentation and Sensors.

Dale M. Brown, Peter M. Sandvik, Jeffrey B. Fedison, Joell Hishman, and Kevin S. Matocha, Determination of Lean Burn Combustion Temperature Using Ultraviolet Emission, *IEEE Sensors Journal*, 255-260,(2008).

Frank C. De Lucia Jr., Jennifer L. Gottfried, Chase A. Munson, Andrzej W. Mizolek; Double pulse laser-induced breakdown spectroscopy of explosives: Initial study towards improved discrimination, 1399-1404, (2007).

J. Wehmeyer, D. Boll, R. Smith, "Development of emission spectroscopy techniques for coal-fired cyclone furnace diagnostics," in: Proceedings of the 26th International Coal Utilization Conference, Clearwater, FL, 2000.

M. Adamson, A. Padmanabhan, G.J. Godfrey, S.J. Rehse; Laser-induced breakdown spectroscopy at a water/gas interface: A study of bath gas-dependent molecular species, 1348-1360, (2007).

M. Khesin, C. Senior, C. Romero, et al., "Application of a flame spectra analyzer for burner balancing", in: Proceedings of the Sixth International ISA POWID/EPRI Controls and Instruments Conference, Baltimore, MD, June 1996.

Pawel Pohl, Israel Jimenez, Martin A. Amberger, Nicolas H. Bings, Jose A.C. Broekaert; Characterization of a microwave microstrip helium plasma with gas-phase sample introduction for the optical emission spectrometric determination of bromine, chlorine, sulfur and carbon using a miniaturized optical fiber spectrometer, *Spectrochimica Acta Part B*, 415-421, (2008).

P. Stavropoulosa,b, A. Michalakoua,b, G. Skevisb, S. Courisa, b, Laser-induced breakdown spectroscopy as an analytical tool for equivalence ratio measurement in methane-air premixed flames, *Spectrochimica Acta Part B*, 1092-1097, (2005).

R. Oberfacke, H. Winrich, et al., A new sensor system for industrial combustion monitoring and control using UV emission spectroscopy and tomography, *Combust. Sci. Technol.*, 133-151, (1996).

Skoog, Holler, Nieman. *Principios de Análisis Instrumental*. McGraw-Hill.

EES Engineering Equation Solver® version 6.8. <http://www.fchart.com/>

<http://www.oceanoptics.com/technical/gratingcharts.asp#1-14>