

EL CARBON COMO MATERIA PRIMA

INDICE

1. INTRODUCCION

1.1. LOCALIZACION DE LOS YACIMIENTOS

1.2. PRODUCCION DEL CARBON

1.3. PROPIEDADES DEL CARBON

1.3.1. Poder calorífico de un carbón

1.3.2. Análisis inmediato

1.3.3. Análisis elemental de un carbón

1.3.4. Determinación de la materia mineral

1.3.5. Expresión de los resultados de un análisis en distintas bases

1.3.6. Relación entre el carbono, el hidrógeno, la materia volátil y el poder calorífico.

1.3.7. Propiedades físicas del carbón

1.3.8. Expresión de los resultados del análisis de un carbón.

1.3.9. temperatura de fusión de las cenizas.

1.3.10. Reactividad del carbón.

2. APROVECHAMIENTO TECNOLOGICO DEL CARBON

2.1. METODOS DE APROVECHAMIENTO

3. PIROGENACION DEL CARBON

4. HIDROGENACION DE LA MATERIA CARBONOSA

5. GASIFICACION

5.1. LECHO MÓVIL (Fijo)

5.2. LECHO FLUIDIZADO

5.3. LECHO DE ARRASTRE (Transporte)

5.4. PLANTA DE GASIFICACION INTEGRAL DE CICLO COMBINADO

5.4.1. DESCRIPCIÓN DE LA TECNOLOGÍA GICC

5.4.1.1. Aspectos generales

5.4.1.1.1. El ciclo combinado. Su evolución. Sus ventajas.

6. COMBUSTIÓN

6.1. CONSECUENCIAS DE LA COMBUSTION DEL CARBON

6.2. EFECTOS MEDIO AMBIENTALES DE LA COMBUSTION Y SUS SOLUCIONES

6.3. CALDERA

6.4. LECHO FLUIDIZADO BURBUJEANTE A PRESION ATMOSFERICA

- 6.5. LECHO FLUIDIZADO CIRCULANTE
- 6.6. LECHO FLUIDIZADO A PRESIÓN
- 8. MEZCLAS CAL/CARBON ACTIVO EN LA DEPURACION DE HUMOS DE INCINERADORA
- 9. COMBUSTIBLES DERIVADOS DEL CARBON

1. INTRODUCCION

En eras geológicas remotas, y sobre todo en el periodo carbonífero (que comenzó hace 345 millones de años y duró unos 65 millones), grandes extensiones del planeta estaban cubiertas por una vegetación abundantísima que crecía en pantanos. Muchas de estas plantas eran tipos de helechos, algunos de ellos tan grandes como árboles. Al morir las plantas, quedaban sumergidas por el agua y se descomponían poco a poco. A medida que se producía esa descomposición, la materia vegetal perdía átomos de oxígeno e hidrógeno, con lo que quedaba un depósito con un elevado porcentaje de carbono.

Así se formaron las turberas, donde se origina la turba la cual es un material orgánico compacto, de color pardo oscuro y muy rico en carbono, que se forma como resultado de la putrefacción y carbonización parciales de la vegetación en el agua ácida de las turberas.

En el hemisferio norte, la vegetación formadora de turba está compuesta en su mayoría por musgos. La turba salada es una forma especial de los marjales salados que se produce a partir de fragmentos de plantas del género *Spartina* y otras similares parcialmente descompuestos.

La formación de turba constituye la primera etapa del proceso por el que la vegetación se transforma en carbón. Las turberas están distribuidas por todo el mundo. Hay extensos depósitos en el norte de Estados Unidos, Canadá, Rusia, los países escandinavos, Inglaterra e Irlanda. La turba seca, comprimida en ladrillos, se usa en muchos países de Europa, sobre todo en Irlanda, como combustible, aunque no es tan eficaz como el carbón, debido a su elevado contenido en agua y cenizas.

La turba, y otros preparados comerciales de materia vegetal parcialmente descompuesta y también llamados turba, tiene excelentes propiedades de retención de agua, y se usa mucho en jardinería para cubrir y mejorar suelos. Pero la explotación de las turberas empieza a privar a muchas plantas y animales de su hábitat natural; por ello, muchos conservacionistas defienden el uso en jardinería y horticultura de otros materiales, como bonete, cáscara de cacao y compost de corteza.

Con el paso del tiempo, la arena y lodo del agua fueron acumulándose sobre algunas de

estas turberas. La presión de las capas superiores, así como los movimientos de la corteza terrestre y, en ocasiones, el calor volcánico, comprimieron y endurecieron los depósitos hasta formar carbón.

Los diferentes tipos de carbón se clasifican según su contenido de carbono fijo:

- La **turba**, la primera etapa en la formación de carbón, tiene un bajo contenido de carbono fijo y un alto índice de humedad.
- El **lignito**, variedad de carbón, de calidad intermedia entre el carbón de turba y el bituminoso. Desde el punto de vista geológico, el lignito es de origen reciente pues se encuentra en los estratos del cretácico y del terciario. Suele tener color negro pardo y estructura fibrosa o leñosa. Tiene una capacidad calorífica inferior a la del carbón común debido al gran contenido de agua (43,4%) y bajo de carbono (37,8%); el alto contenido de materia volátil (18,8%) provoca la desintegración rápida del lignito expuesto al aire. El calor del lignito es de 17.200 kJ por kg. Es muy frecuente en los países de Europa del este y España, en especial en la provincia de Teruel y en la cuenca del Llobregat, el carbón de peor calidad, tiene un contenido de carbono mayor.
- El **carbón bituminoso o hulla**, tiene un contenido aún mayor, por lo que su poder calorífico también es superior, según McKenzie-Taylor se formaría a partir de la turba en condiciones alcalinas y anaerobias.
- La **antracita**, carbón duro que tiene el mayor contenido de carbono fijo y el menor contenido de material volátil de todos los tipos de carbón. Contiene aproximadamente un 87,1% de carbono, un 9,3% de cenizas y un 3,6% de materia volátil. Tiene un color negro brillante, una estructura cristalina y una fractura concoidal. Se utiliza sobre todo como combustible y como fuente de carbono industrial. Aunque se inflama con más dificultad que otros carbones, la antracita libera una gran cantidad de energía al quemarse y desprende poco humo y hollín. La antracita se formó principalmente hacia el final del periodo carbonífero como consecuencia de movimientos telúricos que generaron calor y presión que transformaron los materiales carbonosos que existían en la Tierra.

Los principales productores mundiales de antracita son: China, la antigua Unión Soviética, Corea del Norte, Corea del Sur, España, Alemania y Estados Unidos es el carbón con el mayor contenido en carbono y el máximo poder calorífico. La presión y el calor adicionales pueden transformar el carbón en grafito, que es prácticamente

carbono puro. Además de carbono, el carbón contiene hidrocarburos volátiles, azufre y nitrógeno, así como diferentes minerales que quedan como cenizas al quemarlo.

Enlaces:

Procedencia de los carbones:

<http://www.oviedo.es/personales/carbon/matprimas/matprimas.htm>

La estructura de los carbones:

<http://www.oviedo.es/personales/carbon/estructuras/estructuras.htm>

Carbón mineral:

http://www.oviedo.es/personales/carbon/carbon_mineral/carbon%20mineral.htm

Carbón vegetal:

<http://www.oviedo.es/personales/carbon/curiosidades/carbon%20vegetal.htm>

Carbón activado:

<http://www.oviedo.es/personales/carbon/cactivo/impqcatex.htm>

Negro de carbón:

<http://www.oviedo.es/personales/carbon/curiosidades/negro%20de%20carbon.htm>

Coque de petróleo:

<http://www.oviedo.es/personales/carbon/coque/coque%20de%20petroleo.htm>

Carbón tipo vidrio:

<http://www.oviedo.es/personales/carbon/carbon%20vitreo/carbon%20vitreo.htm>

Brea:

<http://www.oviedo.es/personales/carbon/brea/brea.htm>

Diamante:

<http://www.oviedo.es/personales/carbon/curiosidades/diamantes.htm>

Azabache:

<http://www.oviedo.es/personales/carbon/curiosidades/azabache.htm>

Nanoespuma de carbón:

<http://www.oviedo.es/personales/carbon/estructuras/nanoespuma%20de%20carbon.htm>

Los materiales de carbón en la biblia:

<http://www.oviedo.es/personales/carbon/curiosidades/biblia.htm>

Carbones vistos al microscopio:

<http://www.oviedo.es/personales/carbon/fotossem/fotossem.htm>

1.1. LOCALIZACION DE LOS YACIMIENTOS

El carbón se encuentra en casi todas las regiones del mundo, pero en la actualidad los únicos depósitos de importancia comercial están en Europa, Asia, Australia y América del Norte.

En Gran Bretaña, que fue el líder mundial en producción de carbón hasta el siglo XX, existen yacimientos en el sur de Escocia, Inglaterra y Gales. En Europa occidental hay importantes depósitos de carbón en toda la región francesa de Alsacia, en Bélgica y en los valles alemanes del Sarre y el Ruhr. En Centroeuropa hay yacimientos en Polonia, la República Checa y Hungría. El yacimiento de carbón más extenso y valioso de la ex Unión Soviética es el situado en la cuenca de Donets, entre los ríos Dniéper y Don; también se han explotado grandes depósitos de la cuenca carbonera de Kuznetsk, en Siberia occidental. Los yacimientos carboníferos del noroeste de China, que están entre los mayores del mundo, fueron poco explotados hasta el siglo XX.

Las estimaciones de las reservas mundiales de carbón son muy variadas. Según el Consejo Mundial de la Energía, las reservas recuperables de antracita, carbón bituminoso y subbituminoso ascendían a finales de la década de 1980 a más de 1,2 billones de toneladas. De ese carbón recuperable, China tenía alrededor del 43%, Estados Unidos el 17%, la Unión Soviética el 12%, Suráfrica el 5% y Australia el 4%.

1.2. PRODUCCION DEL CARBON

La producción mundial del carbón en 1994 refleja la crisis de la minería en la Unión Europea (la producción bajó un 17,4%) y en Rusia (decajó en un 6,2%). En cambio se produjo un dinamismo en la industria carbonífera de Estados Unidos, China, India, Colombia y Australia entre otros países. La producción total en el mundo ese año fue 2.158,3 millones de toneladas, de las cuales China produjo un 27,4%, Estados Unidos un 5,5% y la República de Suráfrica un 4,8%.

El carbón es la más importante fuente de energía en la Comunidad Europea ya que proporciona casi el 40% de las necesidades de generación eléctrica. Con unas reservas mundiales que se calcula durarán más de 200 años. Son cinco veces superiores a las de gas y las de petróleo, además de estar distribuidas más uniformemente por el planeta y ser más accesibles. En la Comunidad Europea se queman más de 300 millones de toneladas de carbón y 200 millones de toneladas de lignito (o carbón bituminoso) y turba por año. Se prevé que esa cantidad aumentará hasta en un tercio en los próximos años dependiendo de cómo vaya incrementándose el coste del petróleo y gas. En la actualidad en Europa se están desarrollando una serie de tecnologías que convierten el carbón en un combustible más limpio que sus competidores el gas y el petróleo.

1.3. PROPIEDADES DEL CARBON

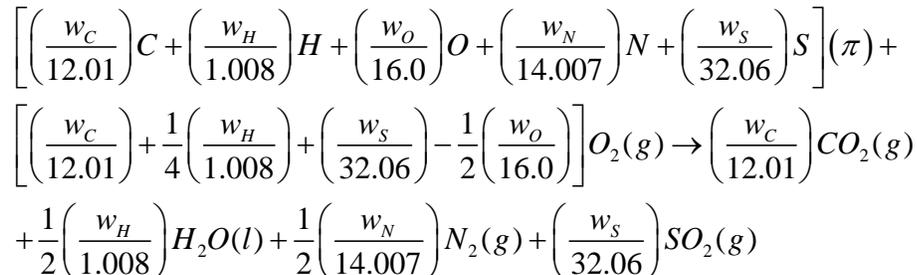
1.3.1. Poder calorífico de un carbón

$$\Delta U = Q \equiv -Q_v$$

$$\Delta H_c^0 = -Q_v * \bar{M} + \Delta(PV)$$

$$\Delta H_c^0 = -Q_v * \bar{M} + RT \sum_{\text{componente gas } s} \sigma_s$$

La ecuación balanceada de combustión para una masa unitaria de combustible, en la fase π , puede expresarse como



El calor de combustión para una masa unitaria del material fósil satará dada ppor

$$\Delta \hat{H}_c^0 = -Q_v + \frac{RT}{2} \left(\frac{w_O}{16.0} + \frac{w_N}{14.007} - \frac{1}{2} \left(\frac{w_H}{1.008} \right) \right)$$

$$\Delta H_c^0 = -Q_v + 33.3w_O + 38.05w_N - 264.3w_H \left(\frac{\text{Btu}}{\text{lb}_m} \right)$$

El poder calorífico de un combustible es su calor de combustión referido a la unidad de masa, que en la práctica industrial suele ser el kilogramo.

La determinación del poder calorífico se lleva a cabo en la bomba calorimétrica.

Como en la bomba calorimétrica los productos de la combustión quedan a temperatura ambiente, el vapor de agua formado se condensará cediendo un calor latente de condensación al agua del calorímetro.

En la práctica industrial el agua no se condensa, por tanto el poder calorífico en estas condiciones será menor que el determinado en el calorímetro.

Por la razón anterior se establece el concepto de **poder calorífico superior** (vapor de agua condensado) y **poder calorífico inferior** (agua en estado de vapor).

El poder calorífico inferior es el que mejor representa las condiciones industriales, es decir el valor real de un combustible.

La diferencia entre el poder calorífico superior e inferior aumenta con el contenido en hidrógeno respecto al peso molecular total del combustible.

El calor cedido al agua en la condensación del vapor es igual a 597,2 kcal/kg de agua formado.

Además debe recordarse que 2 gramos de hidrógeno dan lugar a 18 gramos de H₂O.

Una fórmula que tiene en cuenta el agua contenida en el carbón como humedad es la siguiente:

$$PCI = PCS - 5,85 (9 \times \% H + \% \text{ humedad})$$

O lo que es lo mismo:

$$PCI = PCS - 5,85 (\% H_2O \text{ total})$$

Existen una serie de fórmulas empíricas para determinar el poder calorífico de un carbón, a las que se atribuye un error no superior al 1,5 % y que están basadas en el análisis elemental de combustible, referido a base seca.

La más conocida es la de Dulong:

$$PCS = 80,8 (C) + 344 (H_2 - O_2/8) + 22,2 (S) \frac{kcal}{kg \text{ carbón}}$$

1.3.2. Análisis inmediato

El carbón no es una sustancia pura ni tiene una composición uniforme, por tanto no se le podrá dar una fórmula química definida.

En el análisis inmediato se incluyen los porcentajes en peso de los siguientes componentes:

- Humedad.
- Cenizas (derivadas de las impurezas minerales).
- Materias volátiles (gases y vapores obtenidos por la acción del calor).

- Carbono fijo.

Este análisis se emplea para caracterizar los carbones según sus aplicaciones industriales.

- Humedad

El agua está presente siempre en el carbón. Puede permanecer ocluida en los poros, combinada químicamente o tener un contenido superficial adquirido en el lavado, transporte y almacenamiento.

El agua superficial desaparece mediante secado al aire a la temperatura ambiente; calentando a poco más de 100°C desaparece totalmente. Se suele denominar a esta **agua de imbibición**.

El agua retenida en los poros del carbón no se evapora y es necesaria una temperatura algo mayor para eliminarla (en algunos carbones, ciertas pérdidas de peso entre 100 y 185°C se deben a la pérdida de agua de constitución o higroscópica).

El secado a altas temperaturas debe realizarse en atmósfera de nitrógeno para evitar la autocombustión del carbón.

La relatividad del concepto humedad de un carbón, viene marcada por las dificultades en su determinación y los resultados variables en los distintos métodos para obtenerla.

En la combustión, al evaporarse el agua contenida en el carbón, se produce una pérdida de calor que se escapa con los productos de la misma.

Por ejemplo supongamos que disponemos de una muestra de carbón de 10 kg y después de secada al aire pesa 8 kg. De estos 8 kg de carbón seco tomamos 1,25 gr y los introducimos en una estufa de secado reduciéndose en la misma a 1,22 g. La humedad total del carbón será la suma del agua evaporada al aire, humedad superficial y la eliminada en la estufa, agua contenida en los poros.

- Agua perdida al secar el aire:

$$10 \text{ kg (carbón húmedo)} - 8 \text{ kg carbón seco al aire} = 2 \text{ kg agua}$$

$$\text{Humedad superficial \%} = \frac{2 \text{ kg agua} * 100}{10 \text{ kg carbón húmedo}} = 20\%$$

- Agua perdida en la estufa:

$$1,25 \text{ g (carbón + humedad en poros)} - 1,22 \text{ carbón seco} = 0,03 \text{ g agua}$$

Humedad en los poros $\% = \frac{0.03 \text{ g} * 100}{1.25} = 2.4 \%$, referido a los 8 kg de carbón secado al aire.

Es necesario hacer constar que el porcentaje de humedad se refiere siempre a la muestra húmeda. Por tanto la humedad en los poros se referirá a los 10 kg de carbón inicial, es decir:

$$\text{Humedad en los poros} = 2.4 \% * \frac{8 \text{ kg carbón secado al aire}}{10 \text{ kg carbón base húmeda}} = 1.92 \%$$

La humedad total será la suma de ambas:

$$\text{Humedad total} = 20 \% + 1,92 \% = 21,92 \%$$

- Cenizas

El carbón contiene siempre unas materias minerales de diversas procedencias: de la roca adyacente, propia del carbón, de las combinaciones orgánicas o inorgánicas de los vegetales, y de la materia mineral formada al mismo tiempo que el carbón.

Las cenizas reducen el poder calorífico del combustible y su eliminación de los hogares resulta costosa. Ambos factores están en relación directa a la cantidad de cenizas existentes.

El rendimiento térmico de un horno o caldera disminuye debido a que las cenizas y escorias dificultan la transmisión de calor, reduciendo la cantidad de calor que podría extraerse de un carbón.

Si las cenizas de un carbón funden a temperaturas relativamente bajas, forman

escorias que son perjudiciales para los refractarios y dan origen a un costo adicional de extracción.

La necesidad de limpieza y mantenimiento de hogares y calderas se verá incrementada con el aumento en el porcentaje de cenizas.

Si se quema el carbón en hogares de parrilla, además de las consideraciones anteriores, las cenizas reducen el tiro, causan una combustión irregular y pueden estropear la parrilla si se producen escorias en cantidad suficiente.

Sólo en ciertos procesos industriales, como la fabricación de cemento, si el carbón es de buena calidad, y aproximadamente con un 15 % de cenizas, no resultan tan perjudiciales, ya que la ceniza es absorbida por la carga y reacciona con ella.

- **Materias volátiles**

Las materias volátiles están constituidas por combinaciones de carbono, hidrógeno y otros gases. El contenido en volátiles se determina calentando la muestra seca sin aire, a 955°C en horno eléctrico de mufla durante 7 minutos. La pérdida en peso se obtiene después de enfriada la muestra y el porcentaje en volátiles se calcula teniendo en cuenta la humedad original del carbón.

El contenido en volátiles determina la longitud de la llama al quemar carbón pulverizado. Por ejemplo, si se quema carbón de hulla en un horno de cemento interesa que el contenido en materias volátiles se sitúe alrededor del 18-22 %, al objeto de tener la longitud de llama necesaria para que se alcance toda la zona de clinquerización.

En principio se podría esperar un aumento del poder calorífico con un incremento en el contenido en volátiles. Esto sucede hasta un contenido en volátiles del 20 % aproximadamente. Para contenidos más elevados el poder calorífico decrece, debido a que una parte de las materias volátiles está formada por combinaciones de oxígeno y nitrógeno no combustibles.

- **Carbono fijo**

Se designa como carbono fijo la fracción residual del carbón, descontadas las cenizas, pirolizado para obtener las materias volátiles.

Se determinará por diferencia a 100 de los porcentajes de humedad, cenizas y materias volátiles. Es decir:

$$\text{Carbono fijo} = 100 - \text{Humedad} - \text{Materias Volátiles} - \text{Cenizas}$$

En el cuadro 1 se recogen los poderes caloríficos inferiores medios de los carbones, y los intervalos de variación de sus componentes en el análisis inmediato.

CUADRO 1. Poder calorífico inferior y composición de los carbones

Combustibles	PCI kcal/kg	Volátiles %	Humedad %	Cenizas %
Carbones				
1. Antracitas				
Antracita	8.450	< 8	2-8	4-12
Magros antracit.	8.500	8-14	2-8	4-12
2. Hullas				
1/4 grasas	8.580	12-16	1-10	4-10
1/2 grasas	8.590	13-20	1-10	4-10
3/4 grasas	8.560	18-27	1-10	4-10
Grasas	8.390	27-40	1-10	4-10
Grasas llama larg.	8.110	30-40	1-10	4-10
Secas llama larg.	7.800	< 34	1-10	4-10
Aglomerados	¹	7-17	5-20	2-25
3. Lignitos				
Bituminosos	6.500	40-50	Poco	< 3
Secos o comun.	5.000	40-50	4-10	4-10
Terrosos	4.800	40-50	5-13	5-10
Fibrosos	3.000	40-50	30-50	5-15
4. Turbas				
Briquetas	3.500 ²	70	20-40 ³	6-50 ⁴
Naturales	1.000/3.000	70	90	6-50 ⁴
5. Cok				
Cok metalúrg. ⁵	6.900	1-3	3-6	7-15
Cok de gas ⁵	6.500	2-5	7-10	9-15
Semicok ⁶	6.950	< 10	2	11-12
6. Carbón de madera				
	8.100			

¹ Se utiliza hulla 1/2 grasa aglomerada con cemento de magnesia, tierra, cal y, sobre todo, brai a 50 ó 60°C y 200 kg/cm² de presión.

² Con 25 por 100 de agua y 8-10 % de cenizas.

³ Después de un largo oreo al aire libre.

⁴ Depende de las circunstancias de su formación: contenido de cal, arena, arcilla; por encima del 25 % la turba es prácticamente inutilizable.

⁵ Tratado a 900°C.

⁶ Tratado a 500/600°C.

Fuente: El Instalador (Monografía n.º 12)

1.3.3. Análisis elemental de un carbón

El análisis elemental trata de determinar el contenido en elementos simples de un carbón, pero solamente aquellos que se gasificarán y/o supondrán un aporte calorífico en las reacciones de combustión. Se₁₂ efectúa en base seca.

Estos elementos se expresan en porcentaje en peso y son:

- Carbono total
- Hidrógeno
- Azufre
- Hidrógeno
- Oxígeno
- Cenizas
- Carbono total

El carbono procede de la sustancia orgánica y de los carbonatos minerales.

Será la suma del carbono fijo y del contenido en las materias volátiles. El carbono fijo, o carbono sin combinar, como ya se ha indicado, es el que no destila cuando se calienta un carbón.

- Hidrógeno

El hidrógeno está presente en la sustancia orgánica en forma de humedad y agua de constitución de los silicatos de la materia mineral. El análisis químico descompone el agua en hidrógeno y oxígeno.

- Azufre

La mayoría de los carbones contendrán azufre, que únicamente puede determinarse por análisis químico.

El azufre está presente en tres formas:

- ❖ Compuestos sulfurados orgánicos
- ❖ Pirita o marcasita
- ❖ Sulfatos inorgánicos

La presencia del azufre en forma de pirita ocasionará problemas en la molienda del carbón, dada la abrasividad de ésta.

El azufre sólo tiene su plena potencia calorífica cuando se encuentra en estado libre.

En porcentajes elevados podrá formar escorias muy perjudiciales.

Durante la combustión, el azufre como impureza forma óxidos, que corroen piezas de hornos y calderas, siendo además sus emisiones a la atmósfera contaminantes .

- Nitrógeno

El nitrógeno se encuentra en todos los carbones, ligado a combinaciones orgánicas, en pequeños porcentajes.

Al ser inerte no produce ningún efecto perjudicial, excepto que obliga en su manipulación a gastar energía. Al igual que las cenizas, disminuye la cantidad de energía disponible por tonelada de combustible .

- Oxígeno

El contenido en oxígeno se estima por diferencia a 100 de la suma de carbono, hidrógeno, nitrógeno, azufre total y cenizas.

El oxígeno rebaja la potencia calorífica del combustible, aunque contribuye a las necesidades del aire de combustión.

El resultado del análisis elemental se presenta de la siguiente forma:

Análisis elemental	Muestra seca %	Carbón puro %
Carbono	83,46	85,86
Hidrógeno	4,73	4,59
Nitrógeno	1,55	1,59
Azufre total	0,58	0,59
Ceniza	2,80	-
Oxígeno	6,88	7,08
Total	100,0	99,71

1.3.4. Determinación de la materia mineral

Para determinar la materia mineral presente en un carbón se calculan los contenidos en cenizas y azufre, haciendo las correcciones debidas o los cambios que tienen lugar en éstos durante la combustión. La fórmula empleada para esto es la de Parro
$$\text{Materia mineral} = \text{humedad} + 1,08 \text{ cenizas} + 0,55 \text{ azufre.}$$
 La humedad, las cenizas y

el azufre representan los porcentajes hallados por análisis del carbón.

1.3.5. Expresión de los resultados de un análisis en distintas bases

La mayoría de las determinaciones de un análisis se realizan en el laboratorio secando la muestra hasta su equilibrio con la atmósfera del laboratorio. En estas condiciones los resultados se dan en base a aire seco.

En ciertos casos puede resultar más conveniente y significativo expresar los resultados corrigiendo a otras bases. Es decir:

- Referido a tal como se recibe
- Referido a base seca
- Referido a base seca y sin cenizas ("daf")
- Referido a base seca y sin materia mineral ("dmmf")

1.3.6. Relación entre el carbono, el hidrógeno, la materia volátil y el poder calorífico

De forma bastante aproximada se puede calcular el poder calorífico de un carbón a partir de los porcentajes de carbono e hidrógeno hallados en el análisis elemental, empleando la fórmula de Dulong a la que ya se ha hecho alusión:

$$P.S.C. = 80.8[\%C] + 344\left([\%H] - \frac{[\%O]}{8}\right) + 22.2[\%S] \quad \frac{\text{kcal}}{\text{kg}}$$

Esta fórmula es suficiente para fines prácticos.

La relación entre materias volátiles y análisis elemental es la siguiente:

$$[\% M.V.] = 10,61 [\% H] - 1,24 [\% C] + 84,15$$

A partir de las materias volátiles y el poder calorífico se puede determinar los porcentajes de hidrógeno y carbono

$$[\% H] = 0.069 \left(\frac{P.C.S.}{100} + [\% M.V.] \right) - 2.86$$

$$[\% C] = 0.59 \left(\frac{P.C.S.}{100} - \frac{1.1[\% M.V.]}{3} \right) + 43.4$$

1.3.7. Propiedades físicas del carbón

- Abrasividad

La abrasividad viene marcada por las impurezas más que por el carbón mismo. Como elementos más abrasivos se encuentran la piritita, sílice y arenisca, que podrán acompañar al carbón según su naturaleza.

Es una propiedad que tiene una gran significación económica, ya que los elementos abrasivos que acompañan al carbón pueden influir notoriamente en el desgaste de las piezas metálicas de tolvas, molinos, conductos, quemadores, etc.

- Cohesión, friabilidad y fragilidad

Marcan la degradación, es decir paso a granulometrías menores por impacto o rozamiento .

- Molturabilidad o grindabilidad

Es una propiedad que marca la facilidad con la cual puede pulverizarse un carbón, para su uso en quemadores.

La Ley de Rittinger es la medida de la triturabilidad («el aumento de superficie al moler es directamente proporcional a la energía empleada»).

En general, la molturabilidad depende básicamente del contenido en volátiles del carbón. En la figura 3.1 se recoge la relación entre contenido en volátiles y molturabilidad.

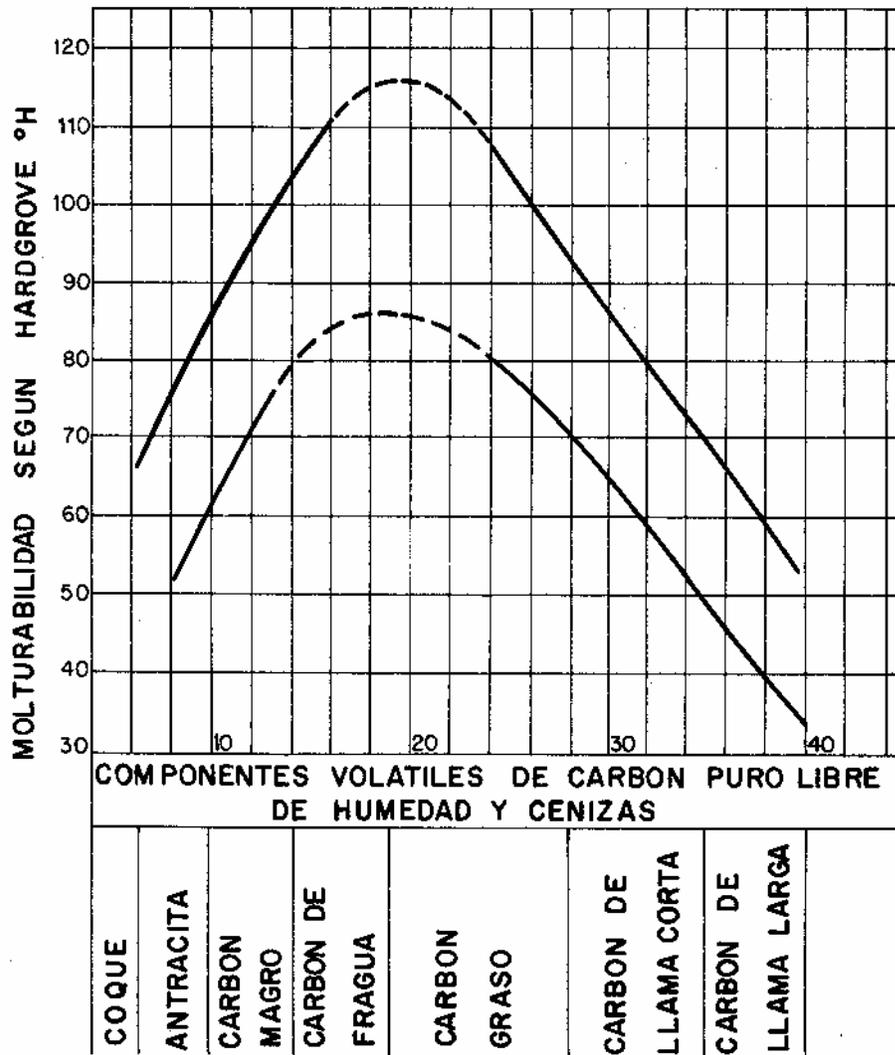
- Finura de molienda

La finura de molienda se valora haciendo pasar una muestra de carbón pulverizado por un tamiz de un determinado ancho de malla. El residuo retenido en el tamiz se denomina rechazo y se expresa en tanto por ciento del peso total de la muestra. La

finura óptima de molienda depende del contenido en materias volátiles del carbón.

El tamiz normalmente usado en España para el carbón pulverizado es el DIN 0,09, que tiene un ancho de malla interior de 90 micras.

FIGURA 3.1. Relación entre el contenido en volátiles y la molturabilidad



1.3.8. Expresión de los resultados del análisis de un carbón

Por último se da un formato para la comunicación de los resultados del análisis de un

suministro de carbón:

Análisis del carbón recibido						
Denominación del carbón			Fecha			
Suministrador			N.º de muestra			
Análisis:						
			Tal como se recibe		Seco	
Humedad:						
Libre				%		
Higroscópica				%		
Total				%	Nada	
Materias volátiles				%		%
Carbono fijo				%		%
Cenizas				%		%
Total			100,0		100,0	
Azufre				%		%
Poder calórico			kcal/kg		kcal/kg	
Granulometría:						
Tamaño	Mayor de 25 mm	25-12,5 mm	12,5-9,5 mm	9,5-6,5 mm	6,5-3 mm	Menor de 3 mm
Porcentaje						
Naturaleza de las cenizas		{ Color Punto de fusión				
Características de combustión.						
Observaciones.						
Firmado						

Fuente: La utilización eficiente de los combustibles. Ministerio Británico de Combustibles y Energía.

2. APROVECHAMIENTO TECNOLÓGICO DEL CARBÓN

El carbón sale de la mina en trozos de diferente tamaño mezclados con una buena cantidad de otros productos minerales y con un contenido variable de agua. Será necesario eliminar la ganga y el agua, para evitar en transporte de materia inútil hasta el lugar de empleo y también se realizará una separación por tamaños para que elimine materias estériles y facilite las labores posteriores. En la separación por tamaños aparecen unos *finos*, de difícil manejo, que se pueden mejorar por aglomeración, y un *cribado*, que es el producto de mejor calidad.

Para la preparación previa del carbón hay que hacer unas operaciones mecánicas de clasificación, lavado y secado y en algunas circunstancias la de aglomeración (briqueteado).

La clasificación se realizará en seco. La primera separación nos proporcionará el producto *cribado*, el *menudo* y el *polvo*.

En la fase de lavado el *cribado* se somete a una corriente de agua que hace una nueva separación por densidades o por tamaño.

El secado mejora las condiciones de utilización del carbón en todos los procesos.

El briqueteado se realiza mezclando los finos con un aglomerante y calentando hasta plasticidad para después prensar la mezcla, debiendo reunir unas condiciones definidas de poder calorífico y resistencia.

2.1. METODOS DE APROVECHAMIENTO DEL CARBON

Las técnicas posibles para el aprovechamiento con fines químicos son:

La destilación, pirogenación o coquización, calentando el carbón en recipientes cerrados, hasta unos 1000°C, con lo que el carbón se descompone en gases y líquidos que destilan; en este proceso queda un residuo sólido, el coque, en proporción de un 65-80%.

La hidrogenación (licuefacción) consiste en hacer reaccionar en caliente carbón con H₂ para romper su estructura y obtener hidrocarburos líquidos que se podrán beneficiar como petróleos artificiales.

La gasificación consiste en transformar en gases toda la materia carbonosa, mediante reacción del carbón con O₂, aire, vapor de agua, SO₂, CO etc., con lo que, según el agente gasificante, aparecen gases de composición diversa que pueden utilizarse como combustible, en unos casos, y como materia prima química en otros.

La combustión que consiste en obtener energía.

3. PIROGENACION DEL CARBON

El calentamiento del carbón origina en la materia carbonosa una serie de fenómenos que son función de la temperatura de calefacción.

- Hasta 100°C: se desorben oxígeno, nitrógeno, metano, aire y vapor de agua retenidos en las partículas de carbón.
- Entre 100-300°C: continúa la desorción de gases ya exentos de vapor de agua; abunda SH₂, CO, CO₂ y oleofinas de molécula corta.
- Alrededor de los 310°C: empiezan a aparecer las primeras porciones líquidas.
- Entre 400-450°C: se inicia la fusión acompañada de una contracción de volumen.
- 550°C: acaba la fusión, dejando el carbón de ser plástico; se produce una dilatación que en los carbones que proporcionan coque metalúrgico alcanza el 85%.
- Entre 500-600°C: se inicia la despolimerización, para producir partículas independientes formada por 12 carbonos (partícula C₁₂), con desprendimiento abundante de hidrógeno que acompaña a los gases hidrocarbureados ya poco abundantes.
- De 700-1000°C: ya no hay combinados esenciales, excepto craqueo. El componente fundamental de los gases es el hidrógeno que, por su pequeño volumen, escapa a través de los poros que deja la estructura del coque proporcionándole gran esponjosidad sin disminuir su resistencia mecánica. Disminuye la proporción de líquidos destilados, porque los destruye y transforma en gases que el propio craqueo deshidrogena convirtiéndolos en productos insaturados en incluso en carbono libre.
- Por encima de 1000°C: la temperatura del coque se grafita.

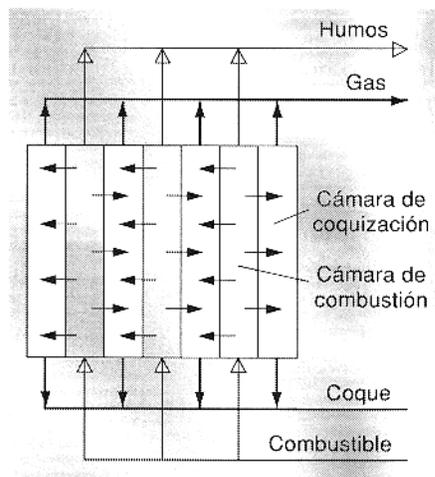
El rendimiento en productos sólidos (coque), líquidos (alquitrán) y gases varía con la temperatura.

El rendimiento en coque se puede calcular por diferencias (un 5% es agua). En la coquerías se suele obtener un 73% de coque, del que un 88% es de tamaño siderúrgico y otro 12% es "fino".

Cuando en la pirogenación del carbón interesa sólo el coque, todo se subordina a las mejores propiedades de este producto. La temperatura ha de ser lo suficientemente alta para sobrepasar la zona de plasticidad de coque (>700°C) y para eliminar los volátiles completamente, pues los que queden en el coque se perderán en el alto

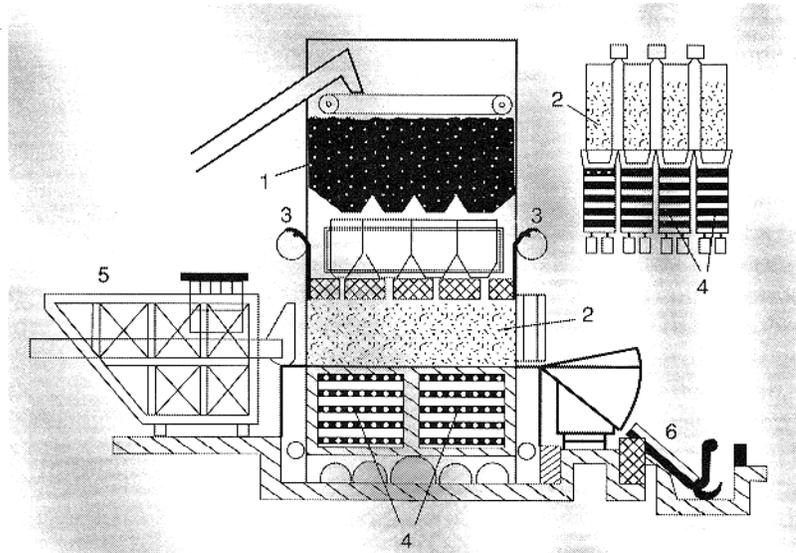
horno. No se deben sobrepasar los 1000°C para evitar la grafitación del coque y la consiguiente pérdida de su reactividad para con el O_2 del aire. Esta destilación se llama a alta temperatura y la instalación industrial se llama coquería. El carbón de partida debe ser una mezcla de muy buenas características coquizantes, ya que en la producción de coque siderúrgico tiene más importancia la calidad que el rendimiento. En la coquería, la coquización se practica en cámaras de ladrillo refractario, que se agrupan formando baterías de hasta 500 cámaras en paralelo. La alimentación de estas cámaras de coquización se realiza por la parte superior, mediante tolvas. Después de varias horas de coquización se saca de cada cámara el coque empujándolo longitudinalmente y se apaga en seguida con lluvia de agua. Se le lleva finalmente a las instalaciones de cribado, trituración y clasificación por tamaños; ya que la fábrica siderúrgica los aprovecha por separado. La calefacción se efectúa interponiendo cámaras de combustión a los flancos de las de coquización. El calor pasa a través de los ladrillos silíceos que separan ambos tipos de cámaras.

La coquización se inicia en las porciones de hulla en contacto con las paredes de calcio, y desde ellas avanza progresivamente hacia el interior. Por ello, y como el carbón es mal conductor, se produce un importante gradiente de temperatura y cuando los trozos junto a la pared ya estén coquizados los del centro de la cámara pueden permanecer aún inalterados, si la anchura de la cámara de coquización fuera grande. Por eso, para evitar un producto muy heterogéneo, se limita el ancho de las cámaras.



(Figura 2) Vista esquemática, en planta, de una batería de coquización.

El coque, en general, puede ser utilizado como combustible, como reductor metalúrgico, como materia prima de gasificación o como materia prima para síntesis química.



(Figura 3) Batería de hornos de cámara para coquización en fábricas siderúrgicas.

Como combustible se emplea en hornos para tratamientos metalúrgicos formando lechos de espesor suficiente para que la combustión no se interrumpa por la posible llegada de comburente frío. La principal ventaja que ofrece este combustible deriva de la ausencia de humos, por estar exento de materias volátiles.

El empleo del coque como reductor metalúrgico, en la obtención de metales como el hierro, el estaño, el cobre o el cinc, utiliza conjuntamente sus propiedades de combustible y de reductor de acción directa o indirecta por el CO formado en la combustión incompleta, lo que implica la previa gasificación de C a CO.

El empleo de coque para síntesis química se dirigió a la fabricación de carburo cálcico (C_2Ca) y cianamida cálcica (CN_2Ca), ambos productos ahora obsoletos.

4. HIDROGENACION DE LA MATERIA CARBONOSA

Comparando las composiciones cuantitativas de distintas materias primas hidrocarbonadas frente algunos hidrocarburos producto de fraccionamiento de petróleos se observó que la diferencias entre ambos grupos de productos son:

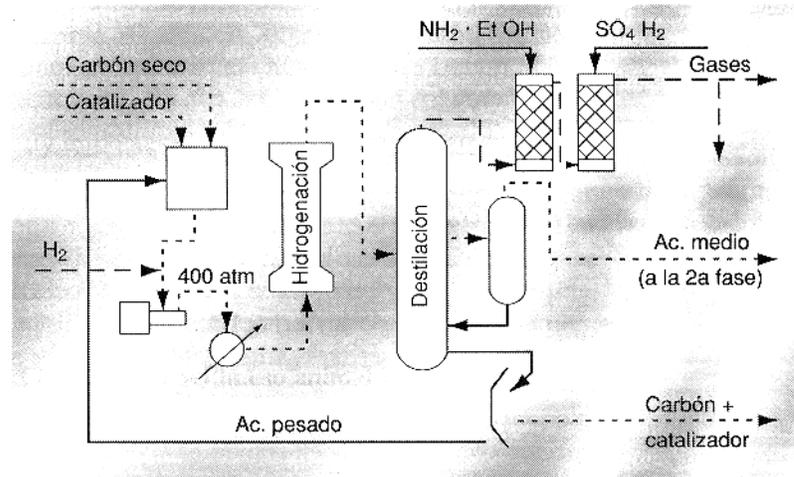
- a) Los primeros tienen pequeñas cantidades de N, O y S
- b) Tienen más proporción H/C
- c) Tienen pesos moleculares mucho menores

Se pensó que por craqueo térmico e hidrogenación simultánea se degradarían

los edificios moleculares hasta el tamaño deseado, se saturarían con H_2 la moléculas producidas y el N, O y S pasarían a la fase gaseosa en forma de NH_3 , H_2O y SH_2 , fácilmente separables.

Las materias primas válidas para hidrogenación son: los carbones de cualquier tipo, los aceites destilados de pizarras bituminosas, los alquitranes los aceites que constituyen el extracto de materia carbonosa e incluso los petróleos naturales brutos o sus fracciones pesadas de destilación, que así pueden, además, reformar su estructura.

Para favorecer la hidrogenación de carbón interesa que un vehículo mantenga en suspensión las partículas. Con este fin se utilizan aceites que, a su vez, actúan a las temperaturas de trabajo como disolventes de los productos primarios de despolimerización de la materia prima y del H_2 . Se prefieren aceites de carácter polar, como fenoles y aminas, habiéndose obtenido los mejores resultados con mezclas de tetrahidronaftaleno con naftaleno, toluidina, cresol o quinoleína.



(Figura 4) Hidrogenación de carbones. Fase primaria.

En esta figura se representa el diagrama de flujo de una instalación industrial de hidrogenación en primera etapa. El carbón se pulveriza finamente y se amasa con el catalizador, también pulverizado, y el vehículo (aceite pesado). A la mezcla homogénea anterior se incorpora el hidrógeno y el conjunto se comprime hasta 400 atm y se calienta $500^{\circ}C$, que se mantiene durante todo el tiempo de residencia en la columna de hidrogenación. El producto de reacción se somete a destilación, de la que salen unos productos de cola (masa carbon, aceite y catalizador) de la que se separa el aceite por centrifugación y se recircula. El carbón sin reaccionar y el catalizador envenenado se desechan. Los productos de cabeza son hidrocarburos de baja magnitud molecular que, antes de beneficiarse por separado, pasan por dos

columnas regadas con etanolaminas y ácido sulfúrico diluido, respectivamente, para separar los componentes ácidos y básicos que contienen. La fracción media pasa a otra columna de fraccionamiento cuyos productos de cola refluyen a la columna relámpado, y los de cabeza son la materia que se lleva a hidrogenar en la segunda etapa, en la que se produce el reformado catalítico en presencia de los óxidos o sulfuros, a temperatura superior a la de la fase pastosa.

En condiciones más suaves de temperatura en la segunda etapa, se consigue elevar los rendimientos de aceites (lubricantes) respecto a los de gasolina. El aumento de presión favorece esta variante.

Es característico de los productos de hidrogenación su elevada pureza que hace innecesario su refinado y el alto índice de octano de las gasolinas, con estructura isoparafínica-aromática.

5. GASIFICACION

En un principio el objetivo era producir un gas natural que pudiese transformarse en productos químicos (incluyendo combustibles líquidos).

En los últimos tiempos, ha aumentado la disponibilidad del gas natural. La gasificación del carbón, se ha centrado en el suministro de un combustible gaseoso limpio y flexible para la alimentación de plantas industriales, aisladas de suministros de gas natural y para centrales generadoras de energía de ciclo combinado.

Aunque se hayan desarrollado una gama de pequeños gasificadores de lecho fijo y lecho fluidizado con inyección de aire, su explotación se ha visto limitada por el precio relativamente bajo de los combustibles alternativos líquidos y gaseosos que se ofrecen en la actualidad.

La gasificación es un proceso termoquímico por el que se transforma el carbón en un gas combustible (gas de síntesis), mediante oxidación parcial con aire, oxígeno o vapor de agua.

A diferencia de los procesos de combustión del carbón, la gasificación se realiza con defecto de oxígeno. De esta forma, el gas combustible obtenido está compuesto principalmente de monóxido de carbono (CO) e hidrógeno (H_2), y conserva la mayor parte de la energía del combustible inicial.

A nivel industrial, la gasificación de carbón no es un proceso novedoso, sino largamente conocido y empleado. A comienzos del Siglo XIX ya era usado para la producción del gas ciudad, empleado para calefacción e iluminación.

Posteriormente la gasificación ha sido ampliamente utilizada para la síntesis de productos químicos como amoníaco, urea, metanol y gasolinas.

Recientemente, ha cobrado un gran interés la aplicación de la gasificación a la generación de electricidad en ciclos combinados. Esto es debido a que esta tecnología posibilita el uso de carbón como combustible en las modernas centrales de ciclo combinado, de forma limpia y eficiente.

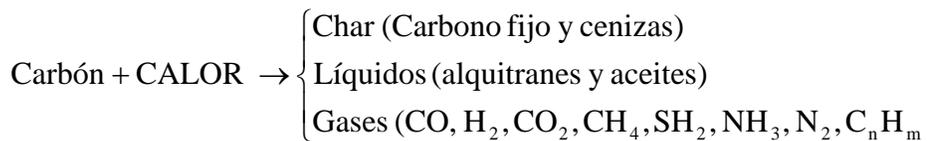
Fundamentos de la gasificación

Química de la gasificación

En el proceso de gasificación se producen simultáneamente un gran número de reacciones químicas en serie y en paralelo, pudiéndose distinguir tres etapas fundamentales:

- Pirólisis

Tras el secado y calentamiento, en el que se desprenden volátiles, se produce la pirólisis o descomposición térmica del carbón. En este proceso, se origina una fracción gaseosa rica en H_2 , y un residuo carbonoso ('Char').



Esta distribución para un mismo carbón no siempre es la misma, depende de las condiciones: tamaño de partícula (dp), temperatura y velocidad de calentamiento.

- Combustión

Los gases originados se queman, consumiéndose la mayor parte del oxígeno alimentado al gasificador. Las reacciones son exotérmicas, y desprenden el calor necesario para producir las reacciones de gasificación.

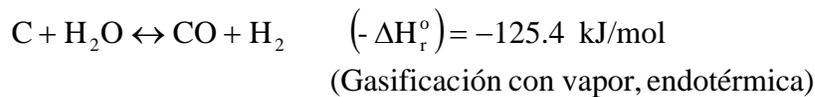
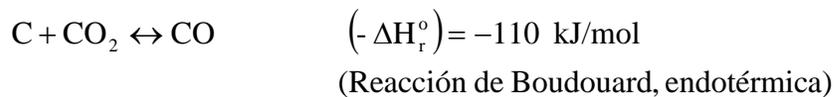


A su vez, el residuo carbonoso reacciona parcialmente con el oxígeno no consumido, hasta que éste se agota.

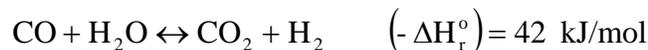


- **Gasificación**

Una vez consumido todo el oxígeno, se producen las reacciones entre los gases de combustión (CO_2 y H_2) y el char, generando CO y H_2 . Las reacciones de gasificación tienen lugar como consecuencia de que se alimenta únicamente entre 1/3 y 1/5 del oxígeno teórico requerido para la combustión total.



La relación en que se van a encontrar CO y H_2 , principales componentes del gas final, está determinada por la reacción de equilibrio agua-gas:



La composición final del gas de síntesis depende de las condiciones de presión y temperatura, que a su vez depende de los diferentes equilibrios que se establecen según el combustible y los agentes gasificantes (aire u oxígeno, vapor de agua) empleados.

A elevadas temperaturas, disminuyen las concentraciones de H_2O y CO_2 , mientras que aumentan las de CO y H_2 . En cambio, al aumentar la presión, disminuyen las concentraciones de CO y H_2 , aumenta la de H_2O , y apenas varía la de CO_2 .

Además, en los procesos a baja temperatura se producen cantidades apreciables de especies como metano (CH_4), alquitranes, aceites y fenoles.

Compuestos contaminantes del carbón

Por las condiciones reductoras en que se produce la gasificación, el azufre del carbón no se convierte en SO_2 , sino en H_2S y COS . De forma similar, el nitrógeno del carbón se transforma en NH_3 y HCN . Estas especies contaminantes se pueden eliminar con facilidad mediante procesos de lavado con agua y absorción con disolventes, obteniéndose así un gas de síntesis limpio.

Balance energético de la gasificación

El valor del gas de síntesis radica en que contiene la mayor parte de la energía química presente en el carbón inicial. En los gasificadores modernos, con elevada conversión del combustible, se puede establecer de forma aproximada este reparto de la energía alimentada con el combustible.

- Poder calorífico del gas de síntesis: 75% del poder calorífico del carbón.
- Calor sensible en el gas de síntesis: 15%. Esta energía se recupera en el enfriamiento del gas, mediante la producción de vapor.
- Calor en el residuo sólido (escoria fundida y ceniza seca), y pérdidas de calor al ambiente: 10%

El primer paso para llevar a cabo la gasificación y la combustión es el mismo. Ambos se llevan a cabo a alta temperatura. El carbón se descompone por efecto de la misma.

La segunda parte del proceso difiere según sea Gasificación o Combustión:

Sólido	+	Gas	"Reacciones Sólido- Gas No catalíticas"
Carbonoso			"Reactores Sólido- Gas"
		O_2 Combustión	
		$H_2O(v)$ Gasificación	

Reacciones Sólido-Gas

- Reactores S-G (gas, siempre continuo)
 - a) Discontinuos para el sólido
 - Lecho Fijo
 - Lecho fluidizado
 - b) Continuos para el sólido
 - Lecho móvil(*lecho fijo). $U < U_{mf}$. dp grande
 - Lecho fluidizado. $U_{mf} \leq U < U_t$. dp intermedio
 - Lecho de arrastre o de transporte. $U > U_t$. dp pequeño
 - Hornos rotatorios

Los a) no suelen utilizarse, pues no son útiles

En algunos libros al lecho móvil lo llaman lecho fijo

Hay distintos tipos de Gasificación en función del gas reactante añadido:

1. Gasificación con aire: vapor de agua y aire (oxígeno).
Problema: obtenemos un gas con bajo contenido energético (debido al nitrógeno)
P.C.= 1500 kcal/m³N
2. Gasificación con oxígeno: vapor de agua y oxígeno.
P.C. = 2500 - 3000 kcal/m³N
3. Gasificación con hidrógeno: vapor de agua e hidrógeno
Importante: $C + 2H_2 \rightarrow CH_4$
Se conoce como "SNG", sustituto del gas natural.
Económicamente no salen las cuentas

Los dos primeros son utilizados industrialmente siendo además muy similares.

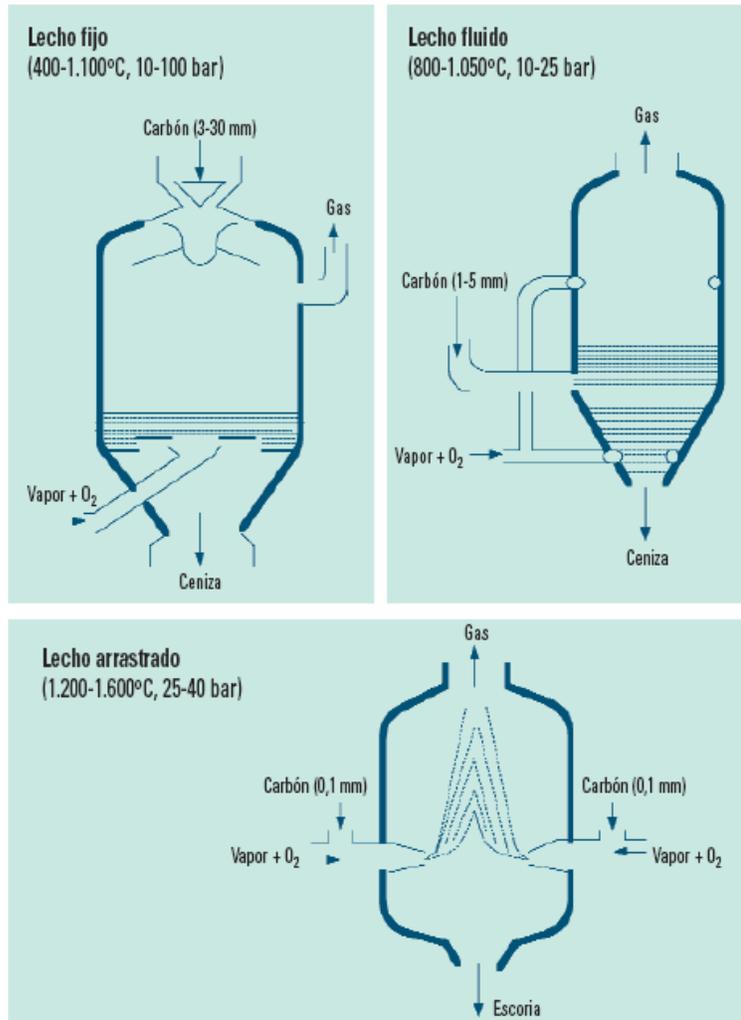
Tecnologías de gasificación

Existe un gran número de sistemas de gasificación diferentes. En función del régimen

de flujo, se puede hablar de tres tipos de gasificadores:

- **Lecho fijo.** El carbón se alimenta seco por la parte superior del reactor, y desciende lentamente reaccionando con los gases que fluyen en contracorriente a través del lecho. En su camino descendente, el carbón experimenta de forma sucesiva los procesos de secado, calentamiento, pirólisis, gasificación y combustión. Las cenizas pueden extraerse secas o fundidas. El gas producto tiene baja temperatura (400-500°C), y contiene cantidades importantes de alquitranes y aceites.
- **Lecho fluidizado.** Las partículas de combustible se introducen en un flujo ascendente de gas, en el que se encuentran suspendidas mientras se produce la reacción. La temperatura de operación es inferior a la de fusión de las cenizas del combustible (800-1050°C), para que estas se puedan descargar en forma seca o aglomerada.
- **Lecho de arrastre.** El carbón y los agentes gasificantes fluyen en la misma dirección, con velocidades muy superiores a las que se dan en el resto de los gasificadores. La alimentación del carbón pulverizado, que puede ser seca (con nitrógeno) o húmeda (en mezcla con agua), se realiza a través de quemadores de oxidación parcial. La temperatura de operación es muy elevada (1200-1600°C), y las cenizas se extraen fundidas por la parte inferior.

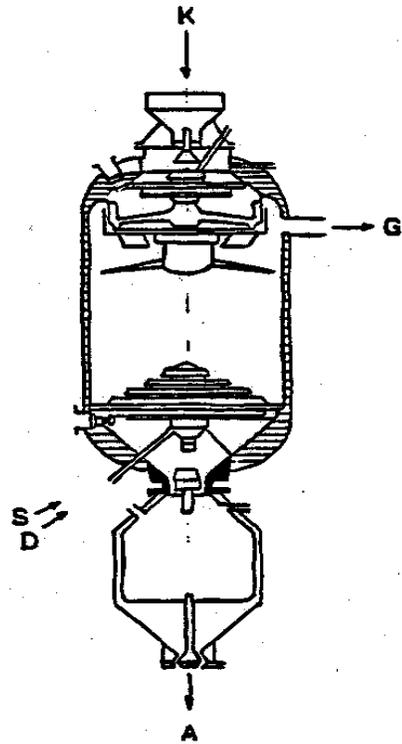
Los tres tipos de gasificadores estaban ya desarrollados en los años 1950. Sin embargo, en los años 1970 y 1980 se adaptaron los diseños para trabajar en condiciones de alta presión, permitiendo aumentar la capacidad de producción y el rango de aplicaciones posibles. En las figuras se puede observar un esquema de los tres tipos de gasificadores.



5.1. LECHO MÓVIL

Combustible en el gasificador	Vertido
Forma del combustible alimentado	Troceado
Granulometría preferida	5 - 30 mm
Relación de los medios de gasificación O_2/H_2O	1/5 - 1/9
Desplazamiento de combustible en relación con los medios de gasificación y gas en el gasificador	Contracorriente
Tiempo de permanencia del combustible en el gasificador	hasta 90 minutos según la granulometría y la clase de combustible

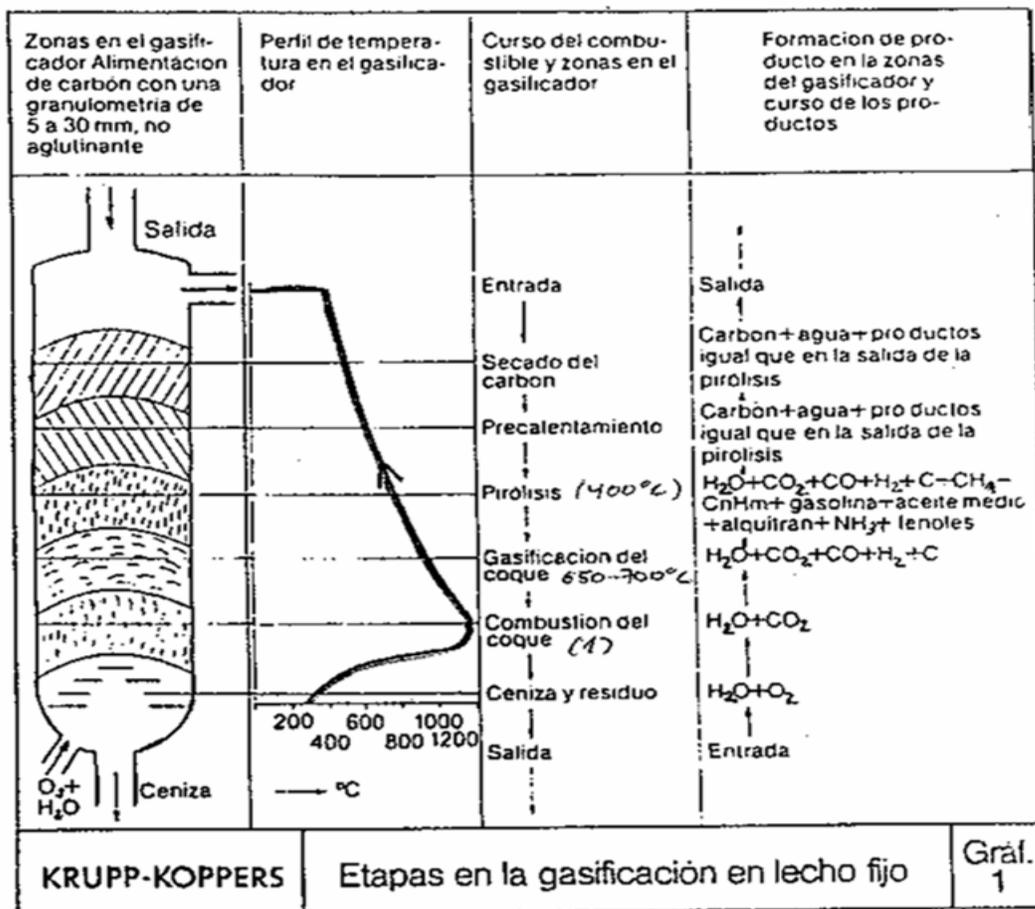
K Carbón
 S Oxígeno
 D Vapor
 G Gas
 A Escoria/Ceniza



KRUPP-KOPPERS

Gasificador de lecho fijo según LURGI

Grat
2



También conocido como LECHO FIJO, continuo para el sólido ($u < u_{mf}$).

En un mismo equipo debido al perfil de temperaturas y a los distintos productos que se forman, tenemos cuatro procesos diferentes.

- Secado
- Pirólisis-Descomposición
- Gasificación
- Combustión

Problemas:

1. Con las cenizas. Tenemos una zona de alta temperatura donde pueden fundir las cenizas y luego, pasada esta zona volver a solidificarse.
¡Es importante conocer la temperatura de fusión de las cenizas!
2. En este tipo de gasificador se forman gran número de productos secundarios (Alquitranes). Hidrocarburos oxigenados que condensan entre 200 y 300 °C.
Son parte de los volátiles.

Que se formen más o menos alquitranes depende de: dp , T , $\frac{\Delta T}{\Delta t}$

- Al aumentar el tamaño de partícula aumenta la tendencia a formar alquitranes, en el sólido tenemos perfiles de temperatura.
- Al disminuir el tamaño de partícula disminuye el contenido de alquitranes.
- Al aumentar $\frac{\Delta T}{\Delta t}$ disminuye el contenido de alquitranes.

En el gasificador de lecho móvil trabajamos con tamaños de partícula grandes, haciendo que los sólidos bajen lentamente para aumentar el tiempo de residencia. La temperatura no es excesivamente alta y la velocidad de calentamiento es lenta y progresiva, lo que implica la formación de alquitranes.

No olvidar pues, que en el lecho móvil hay una gran tendencia a formar alquitranes. Si estos fueran hacia abajo, los craquearíamos en la zona de alta temperatura (se evaporan). En nuestro caso van hacia arriba, hacia zonas de menor temperatura (condensan).

5.2. LECHO FLUIDIZADO

La $u > u_{mf}$, esto se consigue aumentando la u ó disminuyendo el tamaño de partícula (2-8 mm).

El tiempo de residencia del sólido es más bajo que en el caso anterior.

Para el tiempo de residencia hemos de tener en cuenta:

- $\bar{t} = \frac{W}{F_s} = \frac{\text{Peso de sólido en el lecho}}{\text{Flujo de sólido alimentado}}$
- Puede que parte del carbón sea arrastrado por los gases (Elutriación), luego el tiempo de residencia puede ser menor.

TDH: altura suficiente para que el sólido vuelva a caer al lecho.

Debido al empuje de las burbujas se produce el arrastre ($u < u_{Transporte}$).

Para partículas muy pequeñas ($u > u_{Transporte}$) se produce elutriación, la partícula se irá con el gas. Para evitar la elutriación la u tiene que ser menor que la $u_{Transporte}$.

Diferencias con el lecho móvil.

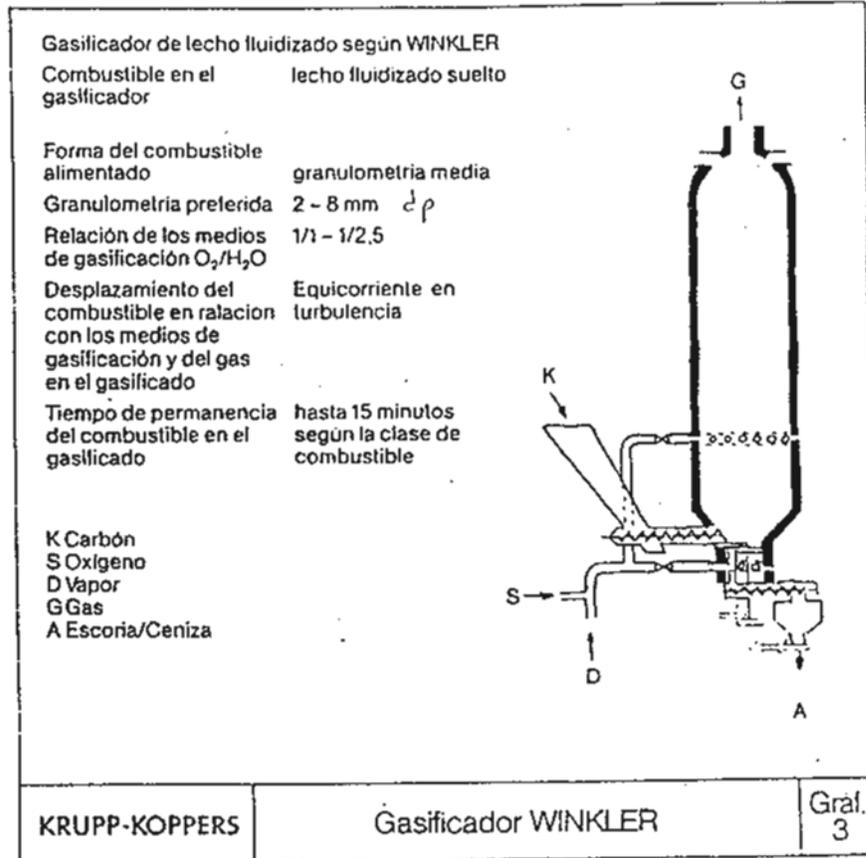
- Podemos considerar la temperatura constante, no tenemos zonas diferenciadas.
- La formación de alquitranes es menor, ya que tenemos un menor tamaño de partícula, una mayor temperatura (900 °C) y una mayor $\frac{\Delta T}{\Delta t}$ velocidad de calentamiento.

¿Por donde es mejor alimentar el sólido, por arriba o por abajo?

Si lo introducimos por arriba el sólido se va calentando más lentamente. Se descompone a menor velocidad y a menor temperatura lo que implica más alquitranes.

Si lo introducimos por abajo, en el lecho todo va a ser más rápido, con lo cual se formarán menos alquitranes.

Hemos de trabajar por debajo de la temperatura de fusión de las cenizas.



5.3. LECHO DE ARRASTRE

Los tiempos de residencia del sólido son muy pequeños, es de segundos

$$\bar{t} = \frac{L}{u}, \quad u: \text{velocidad del gas (5 m/s)}$$

Si el \bar{t} es pequeño, para que el sólido reaccione, ¿qué variables hemos de modificar?

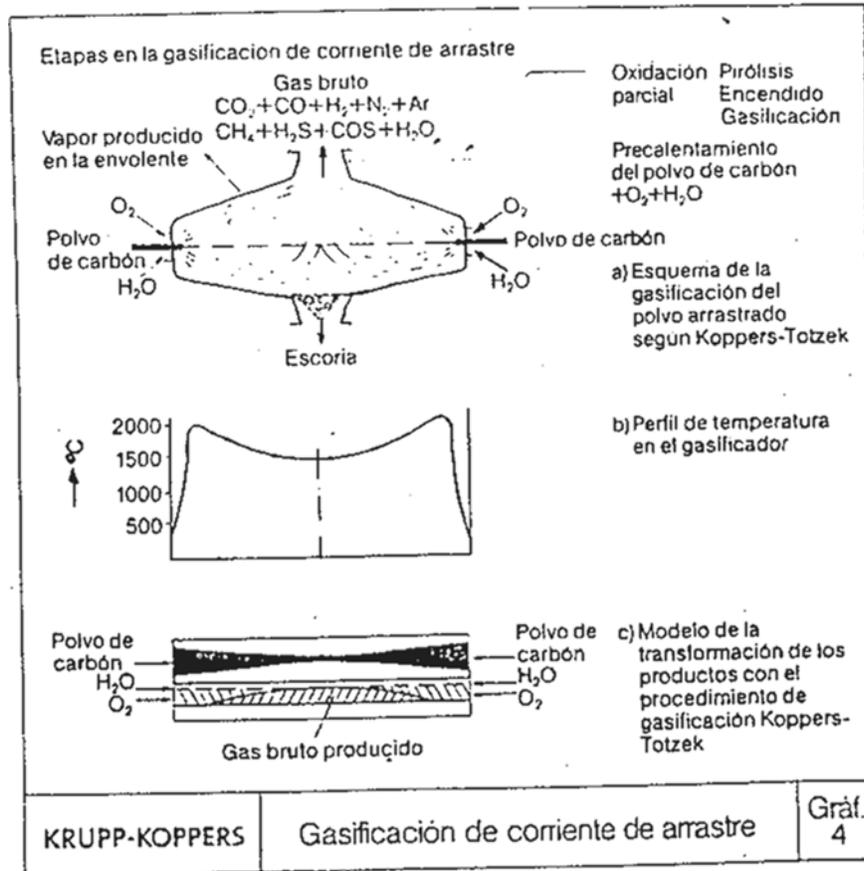
- Aumentar la temperatura, para que la cinética aumente.
- Disminuir el tamaño de partícula ($d_p < 10 \mu\text{m}$)

En sólidos las variables más importantes son T, d_p y \bar{t} .

Así, aunque el \bar{t} sea pequeño, obtenemos conversiones importantes.

La formación de alquitranes son despreciables, por trabajar con dp pequeños y a alta temperatura.

En este tipo de gasificador no nos tenemos que preocupar por las cenizas. Seguro que se van a fundir (2000 °C) pero no se han de enfriar dentro.



Gasificación de corriente de arrastre según KOPPERS-TOTZEK

Combustible en el gasificador: nube de polvo

Forma del combustible alimentado: en polvo

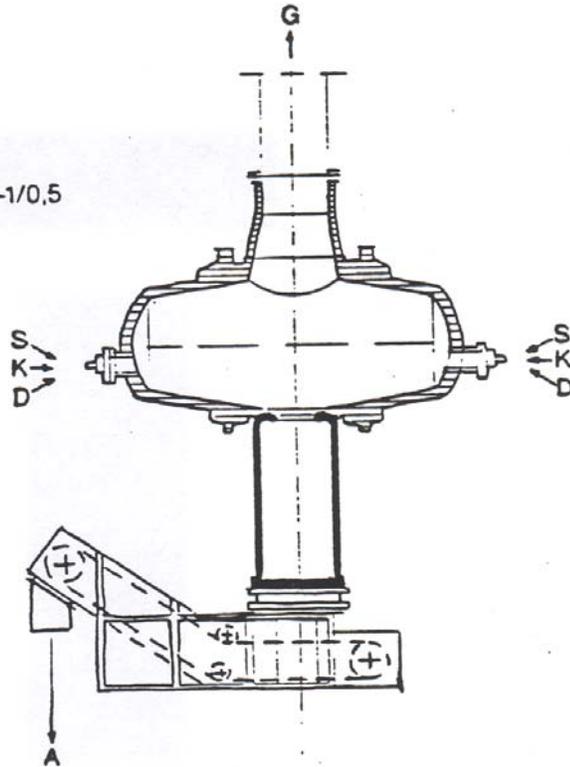
Granulometría preferida: inferior a 0,1 mm

Relación de los medios de gasificación O_2/H_2O : 1/0,02-1/0,5

Movimiento del combustible en relación con los medios de gasificación y el gas en el gasificador: equicorriente

Tiempo de permanencia del combustible en el gasificador: menos de 1 segundo

K Carbón
S Oxígeno
D Vapor
G Gas
A Escoria/Ceniza



KRUPP-KOPPERS

Gasificación de corriente de arrastre

Graf.
5

Comparación de los distintos tipos de reactores

Procesos de gasificación	Lecho fijo	Lecho fluidizado	Corriente de arrastre
Presión de servicio bares	hasta 30	1,05	1,05
Temperatura del gas °C			
Salida del gasificador	400-600	800-900	1400-1600
Requisitos del combustible: granulometría mm	5-30	2-8	inferior a 0,1
comportamiento a la aglomeración	se debe aglomerar	no debe aglomerar	sin limitación
- comportamiento a elevadas temperaturas	no debe degradarse	no debe degradarse	sin límites
- comportamiento de la fusión de las cenizas	punto de ablandamiento 1000°C	punto de ablandamiento 1000°C	sin limitación
Productos secundarios producidos	>1000 gasolina, aceite, alquitran, fenol-agua residual amoniacal	>1000 ningunos	ningunos
Consumo: Oxígeno m ³ /10000 kJ de carbón	0,095-0,13	0,16-0,19	0,19-0,24
Vapor kg/10000 kJ de carbón	0,48-0,71	0,19-0,24	hasta 0,048
Producción: Gas m ³ /10000 kJ de carbón	0,69-0,74	0,66-0,72	0,66-0,72
Vapor de recuperación de calor kg/10000 kJ de carbón	0,36-0,41	0,36-0,43	0,72-0,79
KRUPP-KOPPERS	Valores característicos de procesos		Gráf. 3

El O₂ se utiliza para aportar energía (cuanto menos mejor).

- En el reactor de transporte la temperatura es muy alta. Esta la aporta el O₂ luego necesitaremos mayor cantidad de O₂.
- Entre el lecho fluidizado y un lecho móvil, se tiene mayor temperatura en un lecho fluidizado, luego necesita más O₂. En un lecho móvil tenemos más zona de temperaturas menores, luego necesita menos O₂.

El vapor de agua es el reactante. Nos permite obtener los gases valiosos.

Hemos de tener en cuenta cual va a ser la temperatura de gasificación y si aprovechamos o no el agua del carbón.

En algunos gasificadores no se aprovecha.

En un lecho móvil, el carbón se seca antes de alcanzar la zona de gasificación. La gasificación comienza a baja temperatura (700 °C).

Introducimos gran cantidad de vapor de agua pues:

- La temperatura de gasificación es baja.
- No aprovechamos el agua del carbón.

En un lecho fluidizado, trabajamos a altas temperaturas e incorporamos agua con el carbón, luego la cantidad de vapor de agua que hemos de alimentar es menor.

Rendimientos de Gasificadores

Procesos de gasificación	Lecho fijo	Lecho fluidizado	Corriente de arrastre
1/gasificación de carbono C en el gas/C en el combustible alimentado	de 88%-95%	de aprox. 68% con hulla a aprox. 80% con lignito	de aprox. 80% con antracita; hasta aprox. 98% con lignito
2/E1 Calor químico en el gas de gasificación/ Calor químico en el combustible alimentado	75%-80%	58%-65%	69%-75%
3/E2 Calor químico en el gas de gasificación/ Calor químico en el combustible + cantidad de calor del vapor de gasificación	70%-76%	55%-62%	68%-74%
4/E3 Calor químico en el gas de gasificación + cantidad de calor del vapor de recuperación de calor producido/Calor químico en el combustible + cantidad de calor del agua de alimentación + cantidad de calor del vapor de gasificación	78%-80%	68%-72%	86%-92%
5/transformación del carbono C en el gas + productos secundarios/ C en el combustible	93%-97%		
KRUPP-KOPPERS	Rendimientos de los procesos		Gráf. 4

Cuidado con el Rendimiento hay muchas definiciones.

Fundamentalmente hay tres:

1. Rendimiento en materia (masa)

Rendimiento en C: ¿Cuánto carbón se nos ha gasificado?
Para estandarizar en lugar de carbón usamos el carbono.

$$\frac{\text{Cantidad de C en el Gas}}{\text{Cantidad de C en el Carbón}}$$

¿En qué gasificador tenemos más rendimiento?

Dependerá de:

- La reactividad (velocidad de reacción) del carbón: que es función de (d_p , tipo de carbón).
- La temperatura.
- Tiempo de residencia. (Distribución), es decir el tipo de flujo.
- La presión (al aumentar la P se aumenta la cinética). Afecta poco.

Veamos según esto en que gasificador se obtiene menos rendimiento.

En el lecho fluidizado el flujo de sólido es de mezcla perfecta y además hay elutriación (cuando las partículas disminuyen su d_p se van del lecho y no reaccionan). El valor concreto, depende del tipo de carbón, así tendremos mayor rendimiento con el lignito (es más reactivo).

Hulla : 0.7

Lignito: 0.85

En el de transporte se obtienen rendimientos diferentes dependiendo del tipo de carbón.

Lignito: 0.98-0.99

Antracita: 0.80

Aquí predomina el efecto de la reactividad

En el lecho móvil podemos controlar el tiempo de residencia. Hemos de tener cuidado con los productos secundarios (alquitranes).

En este caso el tipo de carbón no es un problema. Si tenemos un carbón poco reactivo, lo tenemos más rato en el gasificador.

Los rendimientos están en torno al 0.90-0.94.

2. Rendimientos basados en la energía.

$$\frac{\text{Calor Químico en el Gas}}{\text{Calor Químico en el Carbón}} \cong \frac{\text{m}^3\text{N gas} \times \text{PCI gas a } 25^\circ\text{C}}{\text{kg carbón} \times \text{PCI carbón a } 25^\circ\text{C}}$$

¿Cuánto del calor de combustión del carbón pasa a los gases?

1 kg de carbón con PCI = 4000 kcal/kg se somete a gasificación obteniendo:

$$2 \text{ m}^3\text{N Gas} \left\{ \begin{array}{l} x \% \text{ CO} \\ y \% \text{ CO}_2 \\ z \% \text{ H}_2 \\ u \% \text{ N}_2 \end{array} \right\} . \text{ Calcula el PCI del gas.}$$

Si el volumen del gas no está en c.n. se pasa:

$$\text{C.N. } 1 \text{ atm. } V_N = n R 273$$

$$\text{otra } P. V_x = n R T$$

$$V_N = \frac{273 P V}{T}$$

x, y, z, u en tanto por uno

$$\text{PCI del Gas a } 25^\circ\text{C} = x * \Delta H_{c(\text{CO}_g)}^o + y * \Delta H_{c(\text{CO}_{2g})}^o + z * \Delta H_{c(\text{H}_{2g})}^o + u * \Delta H_{c(\text{N}_{2g})}^o$$

El CO₂ y el N₂ no tienen calor de combustión.

¿En qué gasificador se obtiene mayor rendimiento?

Cuanto más CO₂ tengamos el poder calorífico va a ser más bajo.

En un lecho móvil, pues, mucho carbono esta como gas y tenemos poco CO₂, introducimos muy poco O₂, implica poco poder calorífico.

Si el 95 % del C esta como gas, en el de transporte, tendremos mayor cantidad de CO₂, introducimos más O₂ que en un lecho móvil.

En el lecho móvil y el de transporte tienen similar rendimiento en C.

Lecho móvil: 0.75 - 0.80

Transporte: 0.69 - 0.75

En un lecho fluidizado, que tiene menor rendimiento en C, el rendimiento es menor, suele estar entre 0.60 - 0.67.

Esto se debe a que por un lado, el rendimiento en C es bajo y por otro lado obtenemos mucho CO₂ ya que introducimos mucho O₂.

Con esta definición, no tenemos en cuenta la temperatura de salida de los gases. (Calor sensible).

Para comparar nos interesa un rendimiento que considere todo lo que entra y todo lo que sale.

3. Rendimientos que consideran todo.

$$\frac{\text{Energía de Salida Disponible}}{\text{Energía de Entrada}} \cong \frac{m^3 N \times \text{PCI} + m_g c_p (T - 25)}{\text{kg carbón} \times \text{PCI} + H_{\text{vapor de agua}}}$$

La entrada de energía con el aire es despreciable.

El mejor gasificador va a ser ahora el de transporte, ya que tiene mayor temperatura de salida del gas.

Rendimiento	L.Móvil	L. Fluidizado	L. Transporte
Calor Químico	0.75-0.80	0.60-0.67	0.69-0.75
Energía	0.78-0.83	0.68-0.73	0.86-0.92
Carbono	0.90-0.94	Hulla: 0.70 Lignito: 0.85 Sólido: M.P.	Antracita: 0.80 Lignito: 0.98-0.99

En la actualidad el aprovechamiento de los gases está en la obtención de electricidad. Esto está basado en los ciclos combinados.

Cogeneración: Se produce vapor que necesitamos y además se produce electricidad que aprovechamos o vendemos.

5.4. GICC

En un ciclo combinado se produce electricidad utilizando una turbina de gas (expansión) y una turbina de vapor (combustión del gas).

Así se obtienen mayores rendimientos (Fig. 2).

Diferencias desde el punto de vista medioambiental entre gasificación/combustión.

En la combustión obtenemos SO_2 y NO_x que nos dan problemas.

En la gasificación obtenemos H_2S y NH_3 , que se eliminan fácilmente, por combustión del gas obtendríamos SO_2 y NO_x , por lo tanto hemos de eliminar el H_2S y NH_3 antes de la combustión.

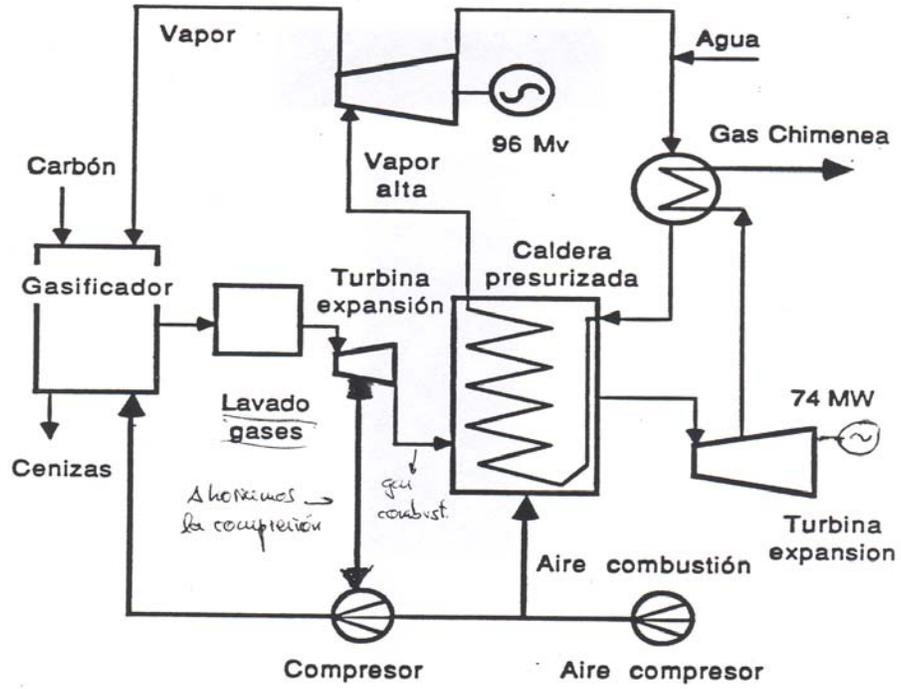
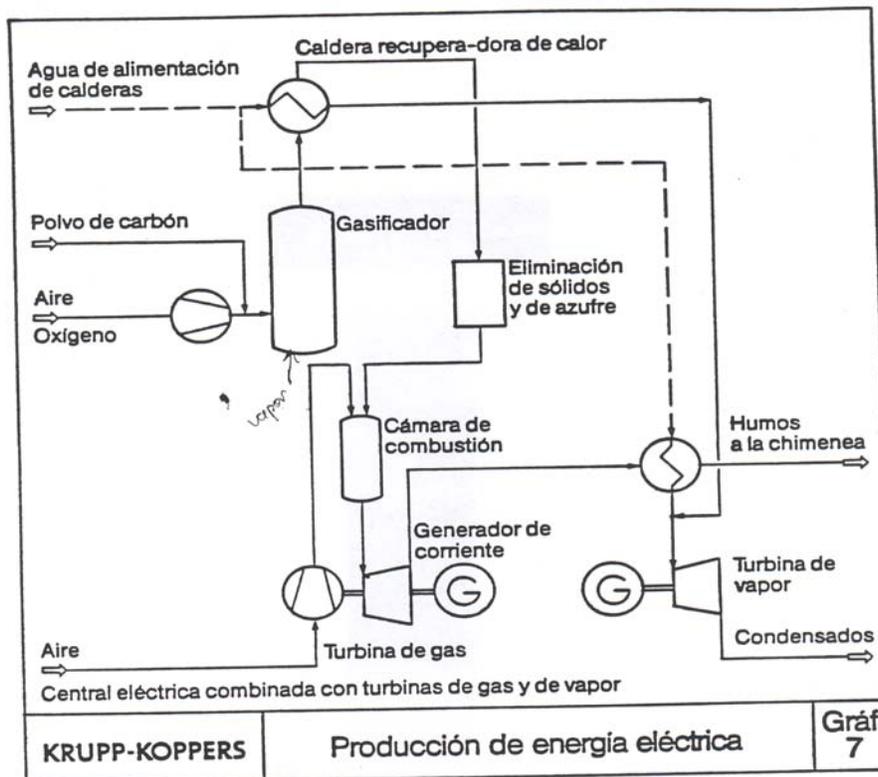


Figura 2. Gasificación de carbón a presión con ciclo combinado utilizando aire (Lunen).



5.4.1. DESCRIPCIÓN DE LA TECNOLOGÍA GICC

5.4.1.1. Aspectos generales

5.4.1.1.1. El ciclo combinado. Su evolución. Sus ventajas.

Uno de los parámetros fundamentales en una central termoeléctrica es la eficiencia o rendimiento, que indica la parte de la energía del combustible que se transforma de forma efectiva en energía eléctrica. La importancia de desarrollar centrales con una mayor eficiencia se fundamenta en:

- **Reducir costes**, por un menor consumo específico de combustible.
- **Reducir el impacto medioambiental**, puesto que se minimiza la emisión de contaminantes por kWh producido.
- **Preservar recursos** de combustibles limitados (gas natural, petróleo, carbón).

En las centrales térmicas la electricidad se genera por la expansión de un fluido a alta presión y temperatura en turbinas, que transmiten su movimiento a los

generadores de corriente eléctrica. De esta forma el rendimiento viene determinado por la relación entre las temperaturas máxima y mínima en el proceso o ciclo termodinámico, de manera que cuanto más extensas sean estas condiciones mayor es el rendimiento.

Centrales de turbina de vapor, ciclo de Rankine

En las centrales clásicas la energía de la combustión se transfiere a un circuito cerrado agua-vapor, en el que la temperatura superior del ciclo corresponde a la temperatura del vapor sobrecalentado a la entrada de la turbina (530-600°C), y la temperatura inferior viene dada por la temperatura ambiente del agua de refrigeración empleada en el condensador. Los rendimientos netos actuales son del 35-37%, con un limitado potencial de mejora, que se base en el desarrollo de materiales especiales que soporten condiciones más extremas del vapor. Estas centrales, llamadas supercríticas y ultrasupercríticas, tienen rendimientos netos actuales del 37-40% y potenciales del 42-45%, pero con elevados costes.

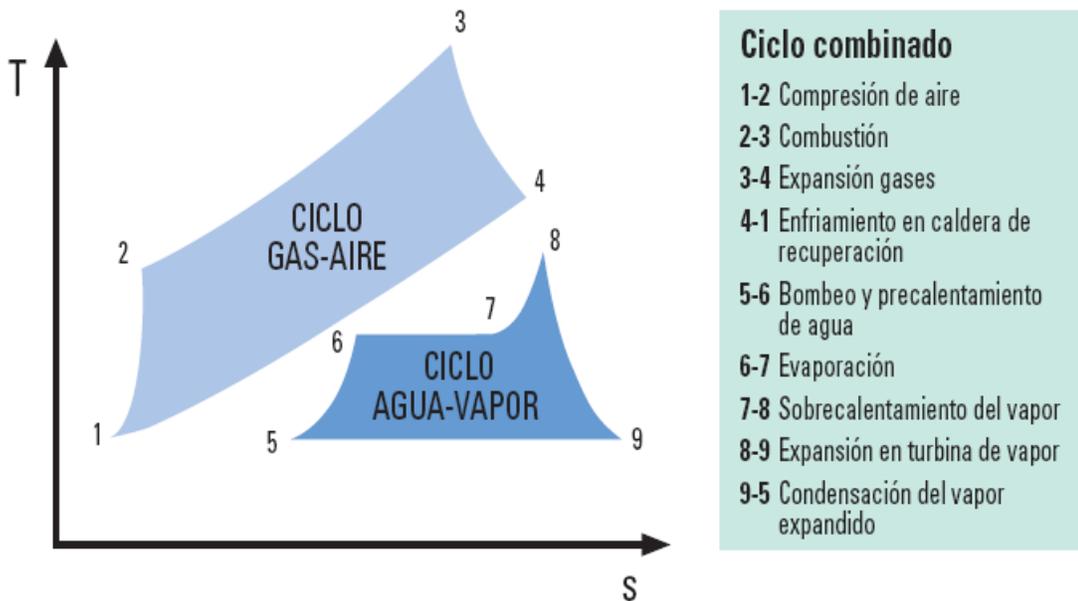
Centrales de turbina de gas, ciclo de Brayton

Estas centrales operan según un ciclo de compresión de aire, combustión interna de un combustible líquido o gaseoso, y expansión de los gases de combustión a alta temperatura (ciclo Brayton). Las turbinas de gases operan con una temperatura de entrada muy elevada, hasta 1200 °C, pero al mismo tiempo las temperaturas de los gases de escape son muy altas, de 500-600 °C, de forma que el proceso no está optimizado desde el punto de vista del rendimiento. Para las unidades más moderna el rendimiento es del 35-38 %.

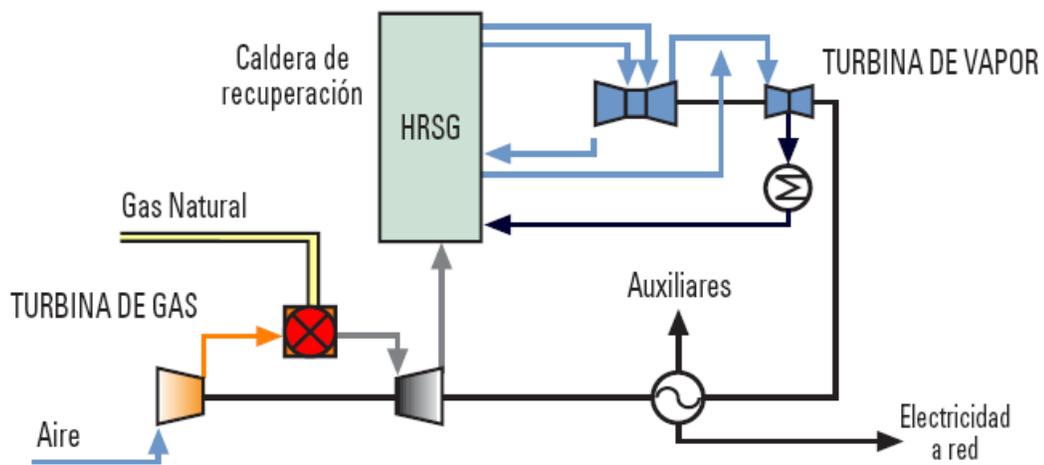
El ciclo Combinado

Consiste en la combinación de turbinas de gas con turbinas de vapor. En este proceso las altas temperaturas de los gases de escape de la turbina de gas se aprovechan, mediante una Caldera de Recuperación (HRSG), para generar el vapor de agua que se expande en la turbina de vapor.

Se conjugan así las ventajas de los ciclos termodinámicos de gas y de vapor, ya que se logra una alta temperatura de absorción en el ciclo de la turbina de gas y una baja temperatura de cesión en el ciclo de vapor, logrando elevar el rendimiento hasta valores superiores al 55 %. El ciclo termodinámico se representa el Figura.



La relación de potencia entre turbina de gas y turbina de vapor suele ser de 2 a 1. En cuanto a la configuración del ciclo, es posible una disposición de eje único, en la que ambas turbinas se sitúan sobre el mismo eje, accionando un alternador común. En la Figura se muestra el esquema de un ciclo combinado

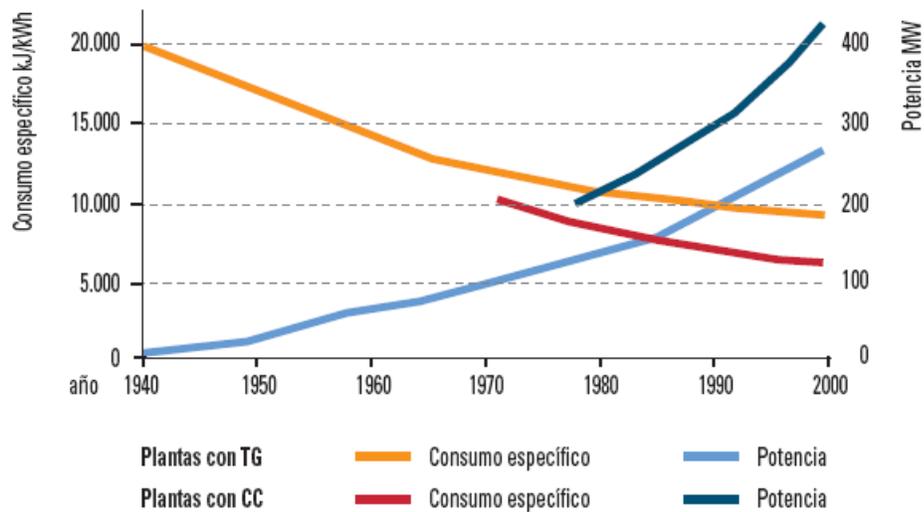


Desarrollo tecnológico del Ciclo Combinado

El desarrollo tecnológico del ciclo combinado ha venido marcado por los avances en la tecnología de turbinas de gas. Resumidos en la tabla siguiente:

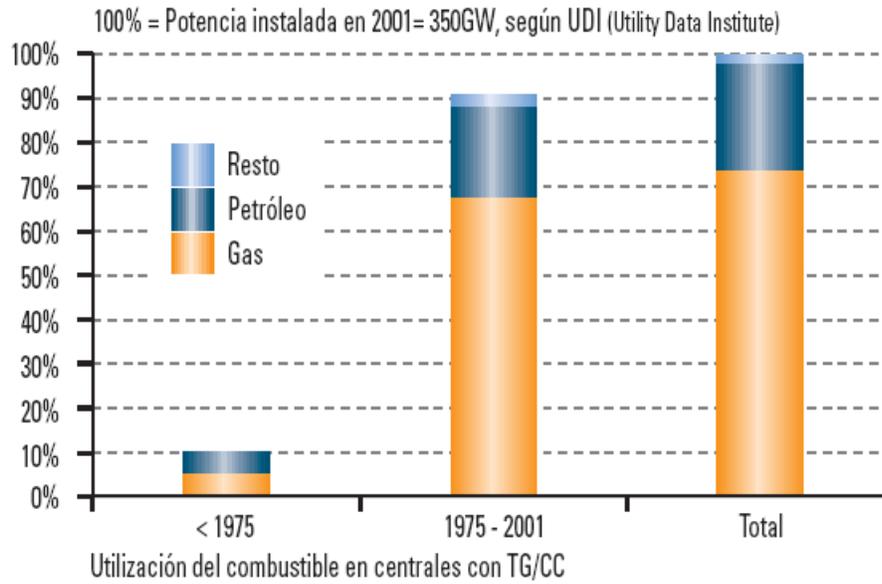
1954:	Primeras turbinas de gas para aviación comercial, rendimiento 15%.
1970:	Turbinas aeroderivadas para generación eléctrica, rendimiento 25%, potencia <100 MW.
1980-1990:	Turbinas de gas industriales (<i>heavy duty</i>), aplicación en ciclo simple y cogeneración. <ul style="list-style-type: none"> • Primeros álabes de un solo cristal. • Primeros recubrimientos cerámicos de álabes.
1990-1998:	Turbinas de gas avanzadas (tecnología "F") para ciclos combinados de gran potencia. <ul style="list-style-type: none"> • Mayores potencias unitarias, hasta 250 MW en TG y 400 MW en CC, gracias a un gran desarrollo de los compresores axiales. • Mayores rendimientos: 35-36% en ciclo simple y 55-57% en ciclo combinado. <ul style="list-style-type: none"> - Aumento de la relación de compresión en el compresor. - Nuevos materiales y diseño de álabes, permitiendo mayores temperaturas de entrada. • Menores emisiones de NOx, 25ppm al 15% de O₂, con quemadores especiales de bajo NOx.
1998-2003:	Tecnologías "G" y "H" de Turbina de Gas. <ul style="list-style-type: none"> • Refrigeración de álabes mediante ciclo agua/vapor integrado en el Ciclo Combinado. • Potencia hasta 330 MW en TG y 480 MW en CC. • Rendimiento hasta 60% en ciclo combinado.

En la figura se muestra la evolución de la potencia unitaria y el consumo específico (inverso al rendimiento) de turbinas de gas, y la consiguiente en los ciclos combinados.



Desarrollo comercial del Ciclo Combinado

Actualmente, se están construyendo gran cantidad de centrales de ciclo combinado en todo el mundo, especialmente en los países desarrollados. En la figura adjunta, se puede observar la progresión comercial de esta tecnología, según el combustible empleado.



A escala mundial, la potencia instalada conjunta de turbinas de gas y ciclos combinados es de 350 GW (año 2001), con un aumento de 25-30 GW/año de nuevas plantas.

En particular, en España se prevé que en el año 2010 un 28 % de la generación eléctrica se produzca mediante ciclos combinados, con 14800 MW de potencia instalada.

Ventajas de los Ciclo Combinados

En la Tabla se han resumido las ventajas que presentan los Ciclos Combinados, frente a las Centrales Térmicas clásicas:

Ventajas de los Ciclos Combinados	Ciclos Combinados	Centrales clásicas de ciclo agua/vapor
Mayor eficiencia energética. (Neta, %PCI)	55-57%	35-40%
Menores emisiones atmosféricas, en especial de CO ₂	350 g CO ₂ /kWh	850 g CO ₂ /kWh
Menor consumo de agua, por ser menor la necesidad de refrigeración	435 m ³ /h (400 MW)	875 m ³ /h (400 MW)
Bajo coste de inversión específico	400-600 €/kW	>1000 €/kW
Menor plazo de construcción	2 años	3-4 años
Alto grado de automatización: bajo coste fijo de operación	5 €/kW-año	27 €/kW-año
Mayor aceptación social, bajo requerimiento de espacio: facilidad de ubicación próxima al consumo	100.000 m ² (400 MW)	260.000 m ² (400 MW)

5.4.1.2. Valores de la tecnología GICC

5.4.1.2.1. Eficiencia

5.4.1.2.2. Medioambiente

5.4.1.2.3. Disponibilidad de combustibles

5.4.1.3. Tecnología GICC para uso limpio del carbón

5.4.1.3.1. El carbón como combustible para ciclos combinados

Para alimentar la turbina de gas de un ciclo combinado, se requiere un gas de síntesis con alta presión (entre 15 y 20 bar), y que se encuentre prácticamente exento de partículas y contaminantes.

Por ello, para la aplicación GICC se requiere generalmente:

- Gasificación a presión, para reducir las dimensiones de los sistemas de gasificación y tratamiento de gas sintético, y evitar el excesivo consumo auxiliar eléctrico que supondría comprimir el gas de síntesis hasta la presión requerida por la turbina de gas.
- Gasificación con oxígeno puro, o al menos aire enriquecido, para reducir el coste de las unidades de enfriamiento y limpieza de gas, y tener rendimientos superiores.

Los tres tipos de gasificadores presentados: lecho fijo, lecho fluidizado

y lecho arrastrado, pueden operar en las anteriores condiciones, permitiendo la producción de un gas de síntesis apto para GICC a partir de prácticamente cualquier tipo de carbón.

Sin embargo, dentro de esa flexibilidad general, las características particulares de cada carbón, junto con la escala de la planta, hacen preferible la elección de una determinada tecnología para su gasificación, como se refleja en la Tabla.

Tipo de gasificador	Combustible y aplicación más indicada
<p>Lecho fijo</p> <ul style="list-style-type: none"> • Alto tiempo de residencia 15-60 min • Combustible grueso, 5-30 mm • Alta eficiencia • Baja temperatura del gas (400-500°C), se producen alquitranes e hidrocarburos • Elevado contenido de CH₄ en el gas sintético. <p>Lecho fluidizado</p> <ul style="list-style-type: none"> • Temperatura 800-1050 °C • Combustible tamizado, < 5 mm • Baja eficiencia, inquemados • Tiempos de residencia medios, 10-100 s <p>Lecho arrastrado</p> <ul style="list-style-type: none"> • Las cenizas se extraen como escoria fundida. • Combustible pulverizado, < 100 µm. • Alta temperatura del gas 1000-1600°C • Bajo tiempo de residencia, 1-5 s. • Elevada eficacia • No produce alquitranes ni hidrocarburos 	<ul style="list-style-type: none"> • Flexible, amplio rango de carbones, excepto aquellos con tendencia a producir finos. • Indicado para combustibles difícilmente pulverizables: biomasa, residuos. • Mejor en aplicaciones de síntesis química, en las que los hidrocarburos producidos sean útiles. • Limita las opciones de co-producir H₂. • Requiere carbones muy reactivos (lignitos), y biomasa. Indicado para utilizar carbones con alto contenido en cenizas, o con cenizas de alto punto de fusión. (India, Australia, Sudáfrica). • Más indicado para GICC a escala pequeña-mediana • El más versátil, aunque no son recomendables carbones con estas características: <ul style="list-style-type: none"> - Con cenizas de alto punto de fusión (ej: Australia). - Muy alto contenido en cenizas (> 25 %, ej: India). Son gasificables, pero impiden menor eficiencia y mayores costes. - Alto % de cloro (mayor de 0.5%) • Gran capacidad unitaria y eficiencia, por lo que es el más recomendado para grandes centrales GICC

5.4.1.3.2. Procesos existentes. Descripción

5.4.1.3.2.1. Gasificación en lecho arrastrado a presión con alimentación seca

Este proceso de gasificación, empleado por ELCOGAS en la central GICC de Puertollano, consiste en un lecho arrastrado con oxígeno y flujo ascendente. La alimentación al gasificador es de tipo seco, mediante transporte neumático con nitrógeno de alta presión, y se realiza a través de cuatro quemadores horizontales, situados al mismo nivel. La alimentación seca requiere nitrógeno puro y supone cierta complejidad de operación, pero tiene importantes ventajas frente a la alimentación húmeda (en mezcla con agua):

- La eficiencia del proceso de gasificación es superior, puesto que no se pierde calor en evaporar el agua alimentada, como sucede en los sistemas de tipo húmedo.
- El gas producido tiene un menor contenido de CO_2 (3 % frente a 14 % con alimentación húmeda), lo cual implica una mayor eficacia en la desulfuración y, por consiguiente, menores emisiones de SO_2 .
- No es necesaria la sustitución periódica de los quemadores y el refractario del gasificador.

El proceso se realiza en una cámara cilíndrica de 3.8 m de diámetro, a una presión de 25 bar y 1200-1600 °C de temperatura. Las paredes de la cámara están formadas por una membrana de tubos de acero refrigerados por agua, y están protegidas por un recubrimiento refractario. Además, durante la operación dichas paredes permanecen cubiertas por una capa de escoria, que actúa como aislante.

La escoria producida se separa en estado fundido por la parte inferior del gasificador, donde se enfría en un baño de agua y se extrae mediante un sistema de depósitos a presión (lock hoppers).

El enfriamiento del gas a la salida de la cámara de reacción, desde 1500 a 800 °C, se realiza mediante mezcla directa con gas frío recirculado, y posterior enfriamiento desde 800 a 250 °C, en dos calderas convectivas en las que se produce vapor saturado de alta y media presión.

Una vez se ha enfriado el gas a 250 °C, se separan las partículas de ceniza mediante filtración con elementos cerámicos. Frente a la separación de partículas por lavado con agua, la filtración ofrece una mayor eficacia, eliminando además el consumo de agua y necesidad de depurarla. La recirculación de las cenizas separadas al gasificador es innecesaria, dada la alta conversión en el proceso de

gasificación, que se debe a la alta temperatura y a la alimentación en seco.

Tras la filtración 2/3 del gas se recirculan como gas de enfriamiento, y el resto se somete a un lavado húmedo para separar compuestos halógenos (HCl, HF) y amoníaco.

Como último proceso de limpieza del gas, se separan los compuestos de azufre en la unidad de desulfuración. Este sistema consiste en un reactor de hidrólisis del COS, según la reacción $\text{COS} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$, y una torre para absorción de H_2S con el disolvente MDEA. El gas limpio obtenido se satura de agua y se envía al ciclo combinado.

El gas ácido resultante de la desulfuración, con alto contenido en H_2S , se envía a una Planta Claus de recuperación de azufre, obteniéndose azufre sólido puro apto para su venta. El gas de cola de la Claus se recircula al proceso, permitiendo una recuperación del azufre del gas del 99.8 %.

Esta tecnología de gasificación se encuentra actualmente en operación en la Central GICC de ELCOGAS (Puertollano, España) y, con ligeras variaciones, en el GICC de NUON (Buggenum, Holanda).

La Central GICC de ELCOGAS tiene 300 MW de potencia en condiciones ISO, y emplea una mezcla combustible al 50 % en peso entre carbón y coque de petróleo, con un consumo de 2600 t/día. Además del sistema de gasificación ya descrito, suministrado por Krupp Koppers (Uhde), la central cuenta con una planta ASU (planta de fraccionamiento de aire) de alta presión, suministrada por Air Liquide, y un ciclo combinado de Siemens, con turbina de gas V94.3, con dos cámaras de combustión laterales de tipo silo horizontal.

La característica principal del diseño de esta central es la integración total entre ASU y ciclo combinado. Esto reduce la flexibilidad de operación, pero permite una eficiencia neta muy elevada: 42.3 % (PCI).

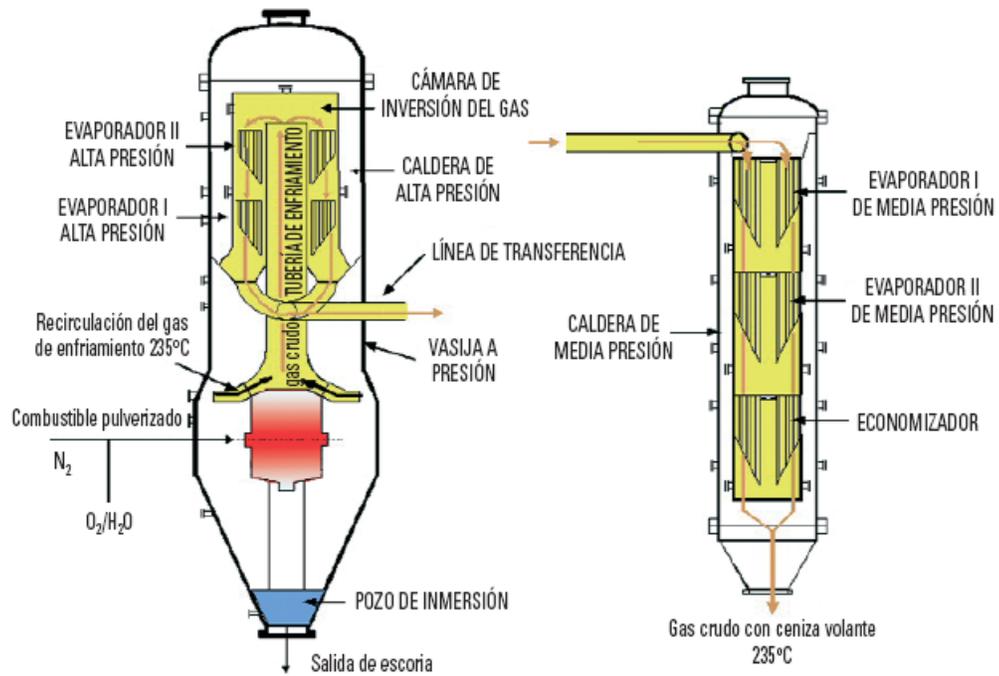
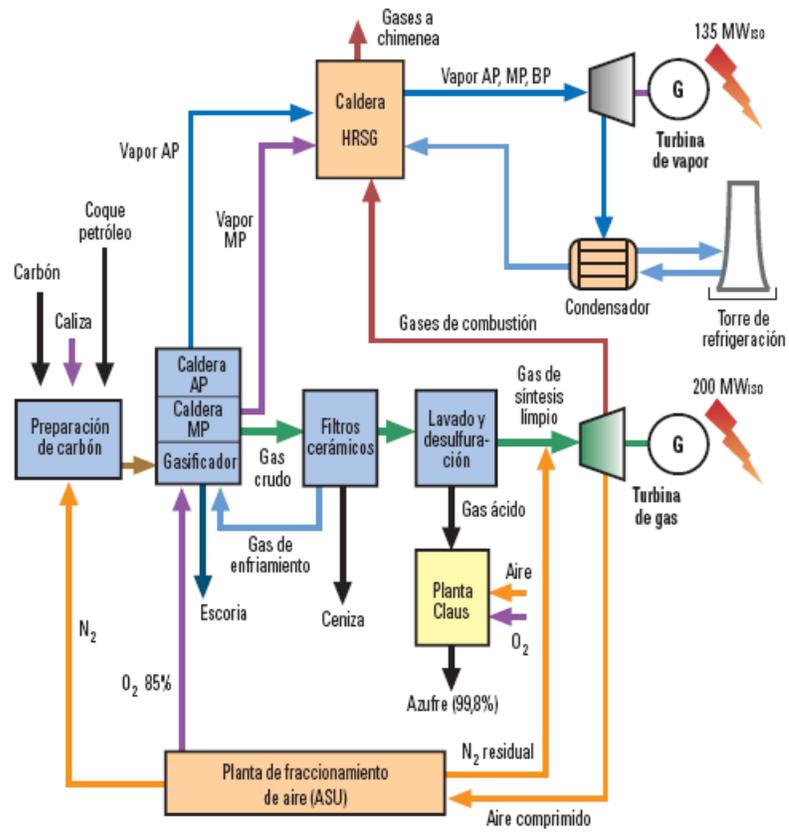


Diagrama de bloques del proceso de la central GICC de ELCOGAS



6. COMBUSTIÓN

6.1. CONSECUENCIAS DE LA COMBUSTIÓN DEL CARBÓN

El carbón se quema en un lecho de ceniza caliente o de arena aportada a través del cual se insufla aire.

El lecho se comporta como un líquido en ebullición y el calor se transfiere rápidamente a las paredes. Debido a altas velocidades de reacción, los lechos fluidizados funcionan a temperaturas, por lo general 800-900°C, inferiores a temperaturas en que las partículas de ceniza comienzan a aglomerarse. A estas temperaturas, si se añade caliza al lecho ésta reacciona con el azufre de carbón y forma compuestos sólidos que se eliminan con la ceniza. La temperatura relativamente baja de lecho también reduce la cantidad de óxidos de nitrógeno que se forman en el mismo, en especial si se puede inyectar el aire por etapas según vaya teniendo lugar la combustión.

(Figura 5) Pequeña caldera de lecho fluidizado para uso industrial.

Se han desarrollado calderas que incorporan "lechos circulantes", es decir, se utilizan altas velocidades en los gases para arrastrar las partículas calientes y los gases desde el lecho fluidizado y zonas de combustión hasta intercambiadores de calor instalados en una zona aparte, lo cual añade un mejor control y una suspensión más eficaz de óxidos de nitrógeno y azufre.

(Figura 6) Proceso de lecho fluidizado circulante en calderas.

con la humedad atmosférica para formar ácidos sulfúrico y nítrico, que pueden ser arrastrados a grandes distancias de su lugar de origen antes de depositarse en forma de lluvia. Adopta también a veces la forma de nieve o niebla, o precipitarse en forma sólida. De hecho, aunque el término lluvia ácida viene usándose desde hace más de un siglo —procede de unos estudios atmosféricos realizados en la región de Manchester, Inglaterra—, un término científico más apropiado sería deposición ácida. La forma seca de la deposición es tan dañina para el medio ambiente como la líquida.

Efecto invernadero, término que se aplica al papel que desempeña la atmósfera en el calentamiento de la superficie terrestre. La atmósfera es prácticamente transparente a la radiación solar de onda corta, absorbida por la superficie de la

Tierra. Gran parte de esta radiación se vuelve a emitir hacia el espacio exterior con una longitud de onda correspondiente a los rayos infrarrojos, pero es reflejada de vuelta por gases como el dióxido de carbono, el metano, el óxido nitroso, los halocarbonos y el ozono, presentes en la atmósfera. Este efecto de calentamiento es la base de las teorías relacionadas con el calentamiento global.

El contenido en dióxido de carbono de la atmósfera ha venido aumentando un 0,4% cada año como consecuencia del uso de combustibles fósiles como el petróleo, el gas y el carbón; la destrucción de bosques tropicales por el método de cortar y quemar también ha sido un factor relevante que ha influido en el ciclo del carbono. La concentración de otros gases que contribuyen al efecto invernadero, como el metano y los clorofluorocarbonos, está aumentando todavía más rápido. El efecto neto de estos incrementos podría ser un aumento global de la temperatura, estimado en 2 a 6 °C en los próximos 100 años. (Un calentamiento de esta magnitud alteraría el clima en todo el mundo, afectaría a las cosechas y haría que el nivel del mar subiera significativamente. De ocurrir esto, millones de personas se verían afectadas por las inundaciones).

Como tipos de contaminantes tenemos los sólidos y los gases. Dentro de los sólidos están las cenizas. Estas si es posible se incorporan a la conformación de firmes de carretera y / o a la preparación de materiales cerámicos de construcción. Dentro de los gaseosos se encuentran el NOX, SO₂, CO₂, CO y N₂.

El carbón sale de la mina en trozos de diferente tamaño mezclados con buena cantidad de otros productos minerales y con un contenido variable en agua. Se hace necesario eliminar la ganga y el agua, para evitar el transporte de materia inútil desde bocamina hasta lugar de empleo, y realizar una separación por tamaños que elimine materias estériles.

La preparación previa del carbón comprende las operaciones mecánicas de clasificación, lavado y secado del mismo y en algunas circunstancias la de aglomeración.

La emisión admitida de partículas sólidas en suspensión en los gases de combustión debe ser inferior a 80 mg/m³ lo que implica la recuperación de al menos el 99,5% de las cenizas arrastradas. Su separación se consigue por los métodos bien conocidos con son los ciclones, filtros de mangas y electrofiltros.

Las emisiones de gases nitrosos, NO, NO₂ y N₂O, se reducen con un buen diseño y

acertada operación en quemadores y calderas, junto a la reducción catalítica selectiva de los gases de combustión mediante la reacción con amoníaco para llegar a nitrógeno y vapor de agua. En el proceso de combustión del carbón, si se quema con defecto de aire, no se dispone de oxígeno suficiente para combinar con el nitrógeno, y así se reduce la formación de óxidos de nitrógeno. Al mismo tiempo se limita la combustión total del carbón, siendo preciso idear los medios para completar la combustión en una fase posterior, a temperaturas inferiores. Babcock Energy Plc., UK (Reino Unido) por ejemplo, consigue ambas fases en un quemador con una zona de llama enriquecida en combustible próxima al mismo, rodeado de una zona en la cual se añade el aire de combustión.

Para cumplir lo legislado en cuanto a la emisión de SO_2 por los gases de chimenea, en las centrales térmicas se queman carbones con el menor contenido en azufre y se instalan sistemas lavadores de gases que llegan a eliminar el 90% del azufre a la vez que gases nitrosos. En la figura 10 se ve un esquema de la desulfuración de gases de combustión por lavado con suspensión cálcica.

(Figura 10) Desulfuración de gases

Existen también otros métodos de desulfuración, como es por ejemplo la inyección de sorbentes en las calderas de carbón. se considera actualmente demostrado que cuando una partícula de sorbente entra en un reactor con gases a alta temperatura que contienen dióxido de azufre, sufre los siguientes procesos simultáneamente:

- Calcinación ($CaCO_3$) o en su caso deshidratación $Ca(OH)_2$. Esta última puede ser prácticamente instantánea, dependiendo del tamaño de partícula.
- Sinterización inmediata de la superficie a medida que se va creando; consiste en una reducción de la superficie activa por coalescencia de los poros más pequeños. Se produce a altas temperaturas y se ve catalizada por la presencia de dióxido de carbono y vapor de agua.
- Sulfatación de la superficie activa. Hay dos posibles mecanismos básicos: la difusión a través de los poros y/o difusión a través de la capa de producto formado.

Los principales factores que mejoran la retención del azufre son el tamaño de la partícula de sorbente (el valor óptimo es 2-2.5 mm), sorbentes de alto contenido en magnesio y sorbentes con impurezas.

El lavado que se le hace al carbón en bocamina nada más salir de la mina además de separar la ganga también elimina un porcentaje de compuestos azufrados.

Por otra parte, se conoce que un tercio del total de las emisiones que originan el efecto invernadero (CO_2 , NO_x , CH_4 y CFC) son producto de combustibles fósiles; de ellos un 10% procede de la combustión del carbón. La cantidad de CO_2 producido a partir del carbón es el doble del producido por la combustión del gas natural y el 20% superior al generado por la combustión del fuelóleo para la generación de un kilowatio/hora de electricidad.

A largo plazo se estudia la retención de CO_2 y su almacenaje bajo el océano o en yacimientos de gas natural agotados. Hoy, todavía, no es solución por el elevado coste energético. El único método eficaz para reducir las emisiones es mejorar el rendimiento de la energía.

En tal sentido, la instalación de lavadores de gases reduce el impacto ambiental pero consumen energía reduciendo en 2-3% la eficacia de la instalación e incrementando del 10-15% la inversión sobre el inmovilizado del procedimiento convencional.

9. MEZCLAS DE CAL/CARBON ACTIVO EN LA DEPURACION DE HUMOS DE INCINERADORA

La planta de incineración de basuras de Hageen, elimina en tres hornos de incineración con una capacidad de 6 toneladas de basuras por hora, unas 120.000 toneladas anuales. Los hornos de incineración están equipados con parrillas de rodillos que, diseñadas originalmente para combustión a contracorriente, fueron reconvertidas para combustión de corriente central entre los años 1986 y 1989.

En el marco de la reducción de emisiones en el lado primario fue posible mejorar la combustión con la instalación de paredes laterales refrigeradas por aire y restricciones en la zona del primer tiro de caldera, hasta tal punto que se cumplieron los requisitos de la TA-Luft 1986.

Los humos que provienen de la combustión son refrigerados en calderas de tubos verticales conectadas a continuación hasta que alcanzan una temperatura de unos 400°C . En las calderas se generan por hora unas 14 toneladas de vapor saturado por línea, con una presión de 13.5 bar y una temperatura aproximada de 190°C , el cual se

utiliza en un 45% para uso de calefacción de distrito.

(Figura 11) Esquema del proceso de depuración de gases de incineradora usando lechada de cal.

En los primeros años de la explotación, la depuración consistió solamente en electrofiltros. En los años 1987 a 1990 estos electrofiltros fueron sustituidos por instalaciones semisecas de depuración de humos según el sistema de Deutsche Babcock Anlagen GmbH (DBA).

Los humos que tiene una temperatura de 400°C, cuando salen de la caldera primero son sometidos a una eliminación de polvo en un ciclón. Por encima del ciclón se halla el pulverizador de absorción. En el pulverizador de absorción se pulveriza muy finamente una lechada de cal en los humos. Para la pulverización se utilizan boquillas de dos materiales desarrolladas especialmente. En este proceso, la temperatura desciende a unos 150°C con la evaporación de las gotas y se eliminan gases ácidos nocivos que forman sales neutras al reaccionar con los iones de calcio disueltos. La dosificación de la lechada de cal se produce en función del contenido de HCl en el gas limpio añadiendo agua adicional conforme a la temperatura existente detrás del pulverizador de absorción.

Las sales producidas en la reacción se eliminan junto con las partículas finas volátiles en un precipitador electrostático de tres campos situado a continuación. Ventiladores dispuestos detrás transportan los humos a través de la planta y los conducen hacia una chimenea común.

Una vez que el Land Nordrhein-Westfalen decretó en 1991 el "Plan de misiones para la reducción de dioxinas en las plantas de incineración de residuos" (EMDA) también la PIB de Hagen se vio obligada a cumplir hasta el 1-12-1995 el límite de emisiones de PCDD/F fijado en 0.1mg/m³ TE.

Los planes para la ampliación para la planta resultaron ser extraordinariamente complicados debido al reducido espacio disponible. Se tomó la decisión de llevar a cabo una ampliación conforme a la 17ª BimSchV con la instalación de un catalizador combinado, seguido de un reactor de capas de filtrado, añadiendo una mezcla de cal/carbón activo.

Carbón activado: Carbón amorfo en forma de polvo, granular o de pequeñas bolitas,

caracterizado por su gran superficie por unidad de volumen, debido a la gran cantidad de finos poros que presenta.

(Figura 12) Esquema del proceso de depuración de gases de incineradora en construcción para cumplir los requisitos de los 17. BimSchV.

Se sabía que se alcanzaba un grado considerable de eliminación de dioxinas a través de la utilización del carbón activo antes de los pulverizadores de absorción. Además, a través de la unión con filtros textiles se había demostrado que utilizando una mezcla de carbón activo e hidrato de cal era posible obtener el nivel de gas limpio de dioxinas previsto en el plan EMDA. Tanto la inyección del carbón activo delante del pulverizador como la instalación de un filtro textil posterior, no eran posibles en esta planta. Delante del pulverizador de absorción hay una temperatura de gas de escape de hasta 400°C, de forma que la temperatura de autoignición del carbón activo puede ser alcanzada rápidamente.

Como el acceso al conducto de humos es muy difícil entre el pulverizador y el precipitador electrostático, tampoco era posible dosificar allí el carbón activo. Por ello era lógico pensar en la utilización de un sustituto de la lechada de cal, compuesto de una mezcla, habitual en el mercado, de carbón activo e hidrato de cal en forma de lechada de cal.

Una vez asegurado que el manejo del hidrato de cal no presentaba problemas, se utilizaron sus mezclas con carbón activo. El contenido de carbón se aumentó inicialmente del 1% al 10%.

- **Eliminación de PCDD/F:** En la configuración original de la planta no existían medidas para reducir las emisiones de PCDD/F, de manera que sus valores en el gas bruto se corresponden a sus valores en gas limpio medidos en la chimenea. Se aprecia que incluso cantidades pequeñas de carbón activo producen la eliminación de PCDD/F. Sin embargo, hasta no tener un 10% de carbón activo no se alcanza el límite de emisión de 0,1 ng/m³.
- **Eliminación del mercurio:** Solo al añadir un 10% de carbón se alcanzan mejoras notables en el grado de eliminación de mercurio en la absorción semiseca. Durante la fase de medición se alcanzaron incluso resultados inferiores al límite de la 17BimSchV faltando los valores del gas bruto para la valoración.

- **Eliminación de polvo:** En el estado original se registraron emisiones de entre 10 y 20 mg/m³. La causa de servicio más tranquilo en el caso de emisiones ligeramente reducidas puede ser la mejor acidificación de la cal por los productos ácidos nocivos eliminados. Las sales resultantes son conductivas en buena medida y mejoran la velocidad de migración del polvo en el campo eléctrico. La mayor superficie de la cal ofrece una mejor cinética de la disolución dentro de las gotas en evaporación del absorbedor, de forma que una cantidad menor de cal puede ligar mas productos reactivos.
- **Eliminación de los componentes ácidos HCl y SO₂:** En este caso, no solo tiene un papel el hecho de la mayor superficie de hidrato de cal, sino también una parte de carbón activo aporta una parte considerable al resultado de eliminación.
- **Emisiones de VOC's:** En comparación con el tipo de servicio con cal fina para las emisiones de VOC's de 1-5mg/m³, con la utilización de hidrato de cal de alta superficie se registra un aumento de las emisiones de VOC's. Esto no es grave, ya que no se supera el límite de 10mg/m³ fijado por la 17BimSchV.

En los primeros ensayos con hidrato de cal de alta superficie, aquí aun sin carbón, se comprobó que la mezcla de producto seco con el agua estaba ligada a una gran formación de espuma. Los estudios realizados condujeron a la deducción de que la espuma era causada por los ligeros contaminantes de la fase líquida y que pueden ser absorbidos añadiendo carbón activo. Se ha demostrado que añadiendo un 1% de carbón activo al hidrato de cal prácticamente se puede eliminar la formación de espuma.

Estos son algunas de las comparaciones de emisiones con CaO, hidrato de cal con 3% de carbón activo y hidrato de cal con 10% de carbón activo.

(Figura 13) Emisiones de mercurio.

(Figura 14) Emisiones de Polvo.

(Figura) Emisiones de polvo.

4. CONSECUENCIAS DE LA COMBUSTION DEL CARBON

El carbón, así como los materiales asociados con el mismo, contienen elementos que pueden ser liberados durante la combustión, gasificación o pirólisis, dando lugar a contaminantes potenciales de la atmósfera. El nivel de emisión de partículas y polvo

en el gas de combustión procedente de todas las calderas y hornos que queman combustibles fósiles, está reglamentado en toda la comunidad. Se han desarrollado equipos, tales como ciclones, precipitadores electrostáticos, filtros húmedos y secos, destinados a atrapar partículas y polvo emitidos en la combustión de carbón y lignito y en plantas de gasificación, los cuales pueden adquirirse fácilmente y son perfectamente capaces de alcanzar los estándares establecidos.

La emisión de CENIZAS: Existe la necesidad de eliminar la ceniza acumulada sin perjudicar al medio ambiente. Ciertas cenizas, en especial las procedentes de centrales térmicas que queman combustibles pulverizados, se utilizan principalmente en aplicaciones de ingeniería civil tales como relleno para la construcción, sustitutivo del cemento en el hormigón o en elementos prefabricados. El uso de piedra caliza añadida a la cámara de combustión en calderas de lecho fluidizado con el fin de retener azufre incrementa el volumen de residuos sólidos a desechar, aunque la propiedad de autofraguado de esta ceniza constituye una ventaja.

La emisión de DIOXIDO DE AZUFRE: Con frecuencia, el carbón y el petróleo contienen compuestos de azufre que, en la combustión, emiten dióxido de azufre a la atmósfera, el cual puede retornar a la superficie terrestre, generalmente en forma de lluvia, dando lugar a la lluvia ácida, la emisión de dióxido de azufre de centrales térmicas de carbón puede reducirse de tres maneras:

- pretratamiento del carbón
- tratamiento durante la combustión
- eliminación del dióxido de azufre del gas de combustión

Se ha descubierto que el pretratamiento del carbón puede eliminar sólo de un 5 a un 30% del azufre. El azufre restante está combinado en la estructura del carbón y no puede eliminarse por medio de procesos físicos tales como el lavado. Los procesos de desulfurización del gas tienen amplia aceptación en centrales térmicas de carbón pulverizado, aunque la inversión y los costes de operación de la planta adicional necesaria aumentan considerablemente el coste de producción de electricidad o calor. Por tanto, los esfuerzos se han concentrado en procesos en los cuales el azufre se elimina con la ceniza en el sistema de combustión u otro reactor.

La emisión de OXIDOS DE NITROGENO: Los óxidos de nitrógeno que se forman al quemar combustibles fósiles, junto con los de los hidrocarburos que proceden principalmente de tubos de escape de los vehículos, pueden propiciar la formación de

ozono con la luz solar. Estos gases también contribuyen a la formación de lluvia ácida. Todos los procesos de combustión tienden a producir óxidos de nitrógeno debido a la reacción entre el nitrógeno presente en el aire y el oxígeno a las temperaturas que se alcanzan durante la combustión. En la combustión del carbón, aumenta la formación de óxidos de nitrógeno a causa de la oxidación de compuestos derivados del nitrógeno presentes en el carbón. La eliminación de óxidos de nitrógeno del gas de combustión es posible pero la mayoría de los métodos se basan en modificaciones de la combustión en la cámara de combustión.

La emisión de DIOXIDO DE CARBONO: Durante la combustión, todos los combustibles fósiles liberan dióxido de carbono, que es responsable de aproximadamente el 50% de cualquier efecto causado por los tan mencionados "gases de invernadero", entre los que también se incluyen el metano, el óxido nitroso y los clorofluorocarbonos, fabricados por el hombre y cuyo efecto sobre el equilibrio de los gases en la atmósfera puede dar lugar a un aumento de las temperaturas, alteración de los regímenes.

En algunas ocasiones se pueden encontrar pequeñas cantidades de elementos tales como plomo, cadmio y arsénico, que pueden ser emanados a la atmósfera durante la combustión.

5. COMBUSTIBLES DERIVADOS DEL CARBON

A partir de 1980, se empezaron las investigaciones para desarrollar gasolina a partir de carbón. El alto coste en la producción de gasolina de este modo, hace que no sea competitivo con el método "tradicional", aunque el hecho de que las reservas petrolíferas estén disminuyendo y que los pozos son cada vez más pequeños e inaccesibles hace que vuelva a estar en auge esta posibilidad.

Se investigan varios métodos, que deberán demostrar su compatibilidad con el medio ambiente. El que más desarrollado está en estos momentos es el llamado proceso de Extracción por Disolvente Líquido, diluye el carbón en un solvente derivado del proceso. A continuación se filtra la ceniza y la materia mineral no disuelta, dando lugar a un material limpio, libre de ceniza y minerales, en estado líquido a la temperatura de proceso. A partir de ahí, este extracto se trata mediante procesos de refinado de petróleo más o menos tradicionales, hidrogenando el material para producir líquidos destilados que pueden refinarse hasta obtener una fracción de gasolina y de gasóleo. Se estima que un 65% de la energía presente en el carbón

podrá utilizarse como combustible para el transporte.

BIBLIOGRAFIA

· INTRODUCCION A LA QUIMICA INDUSTRIAL

Prof. Dr. Angel Vian Ortuño

· Revista "INGENIERIA QUIMICA"

· Folleto "THERMIE"

Dirección General de Energía (DG XVII)

· Enciclopedia "ENCARTA"