



Escuela  
Universitaria  
Ingeniería  
Técnica  
Industrial  
ZARAGOZA

# CARACTERIZACIÓN DE LOS COMBUSTIBLES SÓLIDOS

**Autora:**

Elena Subero Pérez

**Director del proyecto:**

Javier Pallarés Ranz

**Especialidad:**

Mecánica

**Convocatoria:**

Diciembre 2010



*A mi madre*

# ÍNDICE

---

1_ Presentación y objetivos.....	1
1.1_ Estructura del proyecto y contenido de los capítulos.....	3
2_ Introducción de los combustibles sólidos .....	4
2.1_ Carbón como combustible sólido .....	6
2.2_ Biomasa como combustible sólido.....	7
3_ Justificación de las caracterizaciones de los combustibles sólidos .....	9
3.1_ Pretratamientos de los combustibles sólidos.....	10
3.2_ Proceso de combustión.....	11
3.3_ Postratamientos destinados a la limpieza de los gases de combustión .....	12
4_ Tipos de análisis de los combustibles sólidos .....	13
4.1_ Introducción y objetivos .....	14
4.2_ Caracterizaciones primarias .....	14
4.2.1_ Análisis elemental .....	14
4.2.2_ Análisis inmediato .....	17
4.2.3_ Análisis petrográfico .....	21
4.2.4_ Poder calorífico.....	23
4.3_ Caracterizaciones secundarias.....	24
4.3.1_ Análisis granulométrico .....	24
4.3.2_ Densidad aparente.....	25
4.3.3_ Índice de grindabilidad (molturabilidad) .....	26
4.3.4_ Índice de abrasividad.....	28
4.3.5_ Porosidad .....	28

4.3.6_ Índice de hinchamiento .....	31
4.3.7_ Análisis termogravimétrico .....	31
4.3.8_ Análisis de la composición de las cenizas .....	34
4.3.9_ Análisis de fusibilidad de las cenizas.....	36
5_ Resumen y conclusiones generales.....	38
Anexos .....	41
Anexo I: Dependencia energética en la Unión Europea .....	42
Anexo II: Tipos de biomasa para la generación de energía .....	42
Anexo III: Ejemplos seleccionados de medidas y opciones técnicas para mitigar las emisiones de GEI en la generación de electricidad .....	45
Anexo IV: Tecnologías para la transformación física de la biomasa.....	46
Anexo V: Clasificación ASTM de los carbones según su rango .....	48
Anexo VI: Fórmulas Parr .....	49
Anexo VII: Equipos de limpieza de partículas .....	49
Referencias bibliográficas .....	52

## ACRÓNIMOS Y ABREVIATURAS

---

AAS	Atomic Absorption Spectroscopy
AFT	Ash Fusion Temperatures
AIE	Agencia Internacional de Energía
ASTM	American Society for Testing Materials
CDR	Combustible Derivado de Residuo
CECA	Comunidad Europea del Carbón y del Acero
CEN	Comité Europeo de Normalización
CSN	Crucible Swelling Number
DTA	Differential Thermal Analysis
DTG	Derivate (or differential) Thermogravimetric Analysis
EDXRF	Energy Dispersive X-ray Fluorescence
FSI	Free Swelling Index
GEI	Gases Efecto Invernadero
ICP-AES	Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy
IGCC	Integrated Gasification Combined Cycle
INCAR	Instituto Nacional del Carbon
I+D	Investigación y Desarrollo
ISO	International Organization for Standardization
IUPAC	Unión Internacional de Química Pura y Aplicada
LIBS	Laser-Induced Breakdown Spectroscopy
PANER	Plan de Acción Nacional de Energías Renovables
PCI	Poder Calorífico Inferior
PCS	Poder Calorífico Superior
PFBC	Pressurized fluidized bed combustion
PFC	Proyecto Fin de Carrera
PIB	Producto Interior Bruto
RSU	Residuo Sólido Urbano
SEM	Scanning Electron Microscopy
TEM	Transmission Electron Microscopy
TG	Thermogravimetric Analysis
UE	Unión Europea
UNE	Unificación de Normativas Españolas
UNESA	Asociación Española de la Industria Eléctrica



# **CAPÍTULO 1.**

## **PRESENTACIÓN Y OBJETIVOS**



La demanda de energía de la Unión Europea ha aumentado desde 1986 a un ritmo del 1 % o 2 % anual, y en el caso de la producción eléctrica, su demanda ha crecido más rápidamente que todas las demás formas de energía en los últimos años, siendo su previsión de desarrollo a un ritmo sostenido y similar al del PIB hasta el año 2020 [1]. Esto ha provocado un incremento considerable del aprovechamiento energético en nuestro país, y sobretodo, de los combustibles sólidos, representando en la actualidad, el 13,9 % de la generación eléctrica consumida. Este alto porcentaje se debe en gran medida al carbón, que es el recurso con más reservas del mundo e imprescindible en la generación de energía eléctrica (12,6 %) [2]. Si bien no hay, a corto y medio plazo, problemas importantes de seguridad del abastecimiento de combustibles sólidos, el futuro del carbón depende en gran medida del desarrollo de técnicas que faciliten su empleo y reduzcan su impacto ambiental en términos de emisiones contaminantes mediante tecnologías de combustión limpias y de captura del CO<sub>2</sub>. Es decir, bajo la presión de las preocupaciones ecológicas, los combustibles sólidos inician un declive en la producción de electricidad. A esto se puede sumar la preocupación en el estado actual, de las instalaciones y las tecnologías, de causar tensiones económicas y de abastecimiento a falta de una política voluntarista de gestión de la demanda.

Por ello, la industria energética de los combustibles sólidos ha potenciado la mejora de las propiedades del combustible, así como la eficiencia del proceso de combustión y de los equipos de limpieza de gases de combustión. Estas causas tienen como finalidad garantizar un mayor perfeccionamiento de la instalación, pudiendo así mitigar dichas emisiones contaminantes y disminuir los costes de la misma.

Otros factores externos como el incremento de precios de las materias primas, la fuerte dependencia energética que sufre España y la aparición de nuevas legislaciones favorables al desarrollo de las energías renovables ha extendido, en los últimos años, el aprovechamiento energético de la biomasa. Aunque actualmente produzca el 1,3 % de la energía eléctrica en España y ocupe un modesto lugar en nuestras economías [2], es el combustible sólido con más capacidad de desarrollo que podría contribuir de forma significativa a reforzar la seguridad del abastecimiento sostenible. Estas fuentes de suministro de bioenergía lo comprenden los residuos agrícolas, los desechos forestales, los flujos de residuos y nuevos cultivos energéticos. Hoy en día, para su instauración en el mercado energético se utiliza mediante la co-combustión con combustibles fósiles o mediante la combustión conjunta de diversos combustibles de biomasa en una única instalación.

Por este motivo, el aprovechamiento energético del carbón y la biomasa a nivel internacional ha impulsado la adaptación y creación de métodos estandarizados que facilitan el estudio de los combustibles sólidos para lograr una mejor caracterización, y así, poder conseguir un máximo rendimiento del combustible y de los equipos necesarios de la instalación.

El objetivo principal de este proyecto es el estudio de los análisis, equipos y normativas de los combustibles sólidos, con el fin de poder determinar unas mejores propiedades del combustible y alcanzar unas condiciones más eficientes de combustión, minimizando las emisiones de gases y partículas.

El alcance de este objetivo ha requerido el estudio de las siguientes temáticas mencionadas en el proyecto:

- Evaluar desde los puntos de vista tecno-económico y socio-político el aprovechamiento energético de los combustibles sólidos.
- Cuantificar los recursos de carbón y biomasa disponibles para la producción de energía eléctrica en España.
- Estudio de las nuevas legislaciones que promueven la implantación de las energías renovables, y en concreto, la de la biomasa.
- Estudio del carbón y la biomasa como combustible sólido.
- Análisis de la viabilidad de los combustibles sólidos.

- Análisis en detalle de la influencia de las características del combustible en su aprovechamiento térmico.

A continuación se describen brevemente los contenidos de los capítulos que forman parte del presente proyecto.

### 1.1. ESTRUCTURA DEL PROYECTO Y CONTENIDO DE LOS CAPÍTULOS

El presente proyecto se divide en 5 capítulos. Los contenidos que se incluyen en cada capítulo son los siguientes:

#### CAPITULO 1. Presentación y objetivos

Es el presente capítulo, en el que se realiza una breve presentación del trabajo realizado, la descripción de los objetivos a alcanzar en el PFC y la estructura de la misma.

#### CAPITULO 2. Introducción de los combustibles sólidos

En el Capítulo 2 se realiza una breve introducción de los combustibles sólidos analizando sus orígenes y el papel que representa en la actualidad. También, presenta una revisión de su producción eléctrica y un estudio de las nuevas legislaciones, analizando cómo se han implantado en España. Finalmente, se analizan los combustibles sólidos más utilizados: (a) carbón como combustible sólido, y (b) biomasa como combustible sólido.

#### CAPITULO 3. Justificación de las caracterizaciones de los combustibles sólidos

En el capítulo 3 se realiza una revisión de los motivos por lo que se justifica el estudio realizado en el presente proyecto. En concreto, se describe en detalle la influencia de las características del combustible en su aprovechamiento térmico, dividiendo este análisis en el recorrido del combustible en una planta: (a) pretratamientos de los combustibles sólidos, (b) proceso de combustión, y (c) postratamientos destinados a la limpieza de los gases de combustión producidos.

#### CAPITULO 4. Tipos de análisis de los combustibles sólidos

El capítulo 4 presenta el estudio y desarrollo de los análisis necesarios para tener una caracterización completa del comportamiento de los combustibles sólidos en una instalación de combustión. También, se describen los equipos y las normativas necesarias para su determinación. Por la importancia de estos análisis, el capítulo 4 se divide en dos grandes bloques, según el conjunto de técnicas utilizadas: (a) caracterización primaria o química, y (b) secundaria o física.

#### CAPITULO 5. Resumen y conclusiones generales

En el capítulo 5 se realiza un resumen general de todos los conceptos analizados en los capítulos anteriores, además de exponer las principales conclusiones extraídas del proyecto.

#### Anexos

Se adjuntan los documentos que pueden ser de interés para ampliar información sobre los datos o análisis que se exponen en el proyecto. Los anexos que se incluyen son los siguientes: (a) dependencia energética de la UE, (b) tipos de biomasa para la generación de energía, (c) ejemplos de medidas y opciones técnicas para mitigar las emisiones de GEI para la generación de electricidad, (d) tecnologías para la transformación física de la biomasa como combustible, (e) clasificación ASTM de los carbones según su rango, (f) fórmulas Parr, y (g) equipos de limpieza de partículas.

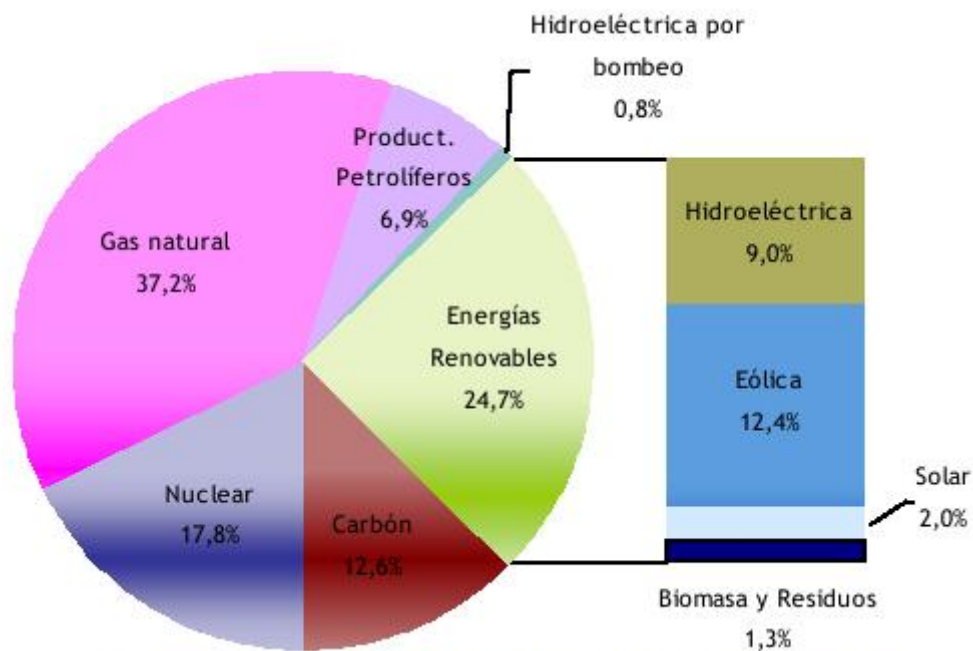
**CAPÍTULO 2:**  
**INTRODUCCIÓN DE LOS**  
**COMBUSTIBLES SÓLIDOS**

Se denomina combustible a cualquier sustancia que reacciona químicamente con un agente oxidante para obtener fundamentalmente energía en forma de calor. Esta definición no incluye a los combustibles nucleares, cuyo fundamento para la obtención de calor obedece a otras causas que quedan fuera del alcance de este proyecto. Según sea el estado físico de esas sustancias los combustibles se clasifican en sólidos, líquidos y gaseosos. Y por su origen, se clasifican en naturales y artificiales.

Centrándonos en los combustibles sólidos, los podemos definir como los combustibles que se encuentran en estado sólido en la naturaleza y se utilizan para producir energía mediante su combustión. Los combustibles sólidos más utilizados son el carbón y la biomasa.

Los procesos de transformación (generalmente por combustión) de los combustibles en calor y posteriormente en trabajo son fundamentales para entender las necesidades energéticas del mundo actual y la tecnología energética en todos sus aspectos: diseño, mejora y evaluación económica de procesos y su impacto medioambiental. Una parte importante de los combustibles sólidos se utiliza para la producción de energía eléctrica, demanda que ha aumentado más rápidamente que todas las demás formas de energía en los últimos años.

Figura 1. Estructura de la producción eléctrica según la utilización de los distintos combustibles. Año 2009. [2]



\*En el gráfico no se incluye el saldo eléctrico.

Se prevé que este crecimiento de demanda de energía eléctrica se desarrollará a un ritmo sostenido y similar al del PIB hasta el año 2020, aumentando probablemente un 3 % anual de aquí al 2020 [1]. Dicho cambio ha motivado la producción de energía eléctrica mediante energías renovables, siendo necesaria una regulación y renovación de las legislaciones en Europa y en España. Sin embargo, esta evolución reciente de los mercados energéticos y de las políticas que guardan alguna relación con la energía (medioambiental, económica, etc.) está creando nuevos condicionamientos y tensiones para los gobiernos y las administraciones.

Otro problema añadido, es la falta de autoabastecimiento energético en España, es decir, la escasa presencia de yacimientos de energía primaria fósil. Esta mayor dependencia introduce fuentes de riesgo adicionales sobre los procesos productivos, como los relacionados con la garantía del suministro energético o con la volatilidad de los precios de

los mercados internacionales. Hoy en día, España se autoabastece con apenas el 20% [3] de la energía que consume, debido a su baja producción interior de energía, prácticamente centrada en los recursos energéticos renovables, en la producción nuclear y en la pequeña contribución de carbón nacional. Los datos de dependencia de la Unión Europea los podemos comparar en la gráfica del Anexo I.

A primera vista, los objetivos de seguridad del abastecimiento energético, competitividad, protección del medio ambiente y liberalización no siempre son totalmente compatibles. Sin embargo, conciliar estos objetivos puede garantizar los suministros energéticos, así como elaborar políticas, incentivos e instrumentos tales como la eficiencia energética, la gestión de la demanda, la diversificación de las fuentes de combustible y nuevas tecnologías, que sirvan para alcanzar metas comunes.

## 2.1. CARBÓN COMO COMBUSTIBLE SÓLIDO

El carbón es el recurso energético más abundante en el mundo, siendo mayoritariamente utilizado en la producción de energía eléctrica. Se trata de una roca formada a partir de la acumulación y enterramiento de materia vegetal desde las primitivas eras geológicas. Estos depósitos se convierten en carbón a través de unos cambios biológicos iniciales y posteriores efectos mecánicos de presión y temperatura en el seno de los sedimentos.

Con la revolución industrial, el carbón se convirtió en la fuente principal para la generación de electricidad debido a su diversidad y abundancia, además de poseer buenas características como combustible. Sin embargo, hoy en día, ha sido desplazado por otros combustibles como el gas natural, especialmente con el desarrollo de las tecnologías de ciclo combinado, que alcanzan unos rendimientos muy superiores respecto al ciclo convencional y son menos agresivos al medioambiente en cuanto a emisiones de partículas, óxidos de nitrógeno y óxidos de azufre. No obstante, desde un punto de vista económico y de abastecimiento energético, el carbón sigue siendo interesante. Así, los expertos aseguran que en los próximos 25 años el consumo de carbón se triplicará a nivel mundial, ante el encarecimiento del gas. La Asociación Española de la Industria Eléctrica (UNESA) ha calculado que en 2030 las centrales térmicas seguirán siendo las principales productoras de energía, por lo que el carbón será cada vez más importante. Esta estimación está vinculada con el dato que proporciona el Instituto Nacional del Carbón (INCAR) indicando que las reservas que quedan de gas natural son de unos 60 años, mientras que el carbón podría seguir consumiéndose durante más de dos siglos. Además, el mercado mundial del carbón representa un mercado estable, caracterizado por la abundancia de recursos y una oferta muy diversificada desde el punto de vista geopolítico. Por lo que se refiere a la Comunidad Europea, los flujos de importación de carbón proceden sobre todo de sus socios en la Agencia Internacional de Energía (AIE) o de países con los que la Comunidad o sus Estados miembros han firmado acuerdos comerciales, siendo unos proveedores seguros.

Por otro lado, desde la década de los 80, algunos gobiernos emprendieron programas de colaboración con la industria privada para fomentar el desarrollo de nuevas tecnologías de aprovechamiento del carbón, denominadas comúnmente Tecnologías de Uso Limpio del Carbón. Estas tecnologías, la mayoría en fase de demostración, tienen como objetivo mejorar tanto la eficiencia energética como la tolerancia ambiental en la extracción, preparación y uso del carbón, y conseguir así una reducción de las emisiones contaminantes de NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub> y partículas. Además, estas tecnologías comprenden diversos sistemas avanzados de combustión, que permiten consumir carbones de alto contenido en azufre y de baja calidad disminuyendo las emisiones por debajo de los límites establecidos y aumentando considerablemente la eficiencia de la planta. Las diversas tecnologías "limpias" que existen están en pleno desarrollo y a pesar de caracterizarse por necesitar una fuerte inversión inicial, son consideradas como sistemas de gran eficacia energética. Actualmente, las más utilizadas son los ciclos supercríticos basados en tecnologías de combustible pulverizado o lechos fluidos, la gasificación integrada en ciclo combinado (IGCC) y la combustión en lecho fluido a presión (PFBC) integrado en un ciclo combinado.

Otro factor importante en el horizonte del carbón, es la expiración del Tratado CECA y de todas las normas adoptadas en su aplicación, dando pie a un debate más amplio sobre el lugar del carbón entre las demás fuentes de energía primarias de la UE. Es preciso, por consiguiente, reflexionar sobre el futuro régimen comunitario, que tendrá que incluir, por ejemplo, un elemento que en los últimos decenios ha resultado ser de gran importancia para este sector: las ayudas estatales. Es decir, definir un régimen de control de las ayudas nacionales a la industria que se ajuste al imperativo de la seguridad del abastecimiento en términos de mantenimiento de un acceso mínimo a las reservas y a las perspectivas sociales y regionales. Es indudable, pues, que el carbón seguirá utilizándose en la generación de electricidad en el futuro en beneficio de la diversidad energética y de la seguridad de abastecimiento.

## 2.2. BIOMASA COMO COMBUSTIBLE SÓLIDO

La biomasa es toda aquella fracción biodegradable de los productos, los desechos y los residuos procedentes de la agricultura, de la silvicultura y de las industrias conexas (incluidas las sustancias de origen animal), así como la fracción biodegradable de los residuos industriales y municipales [4]. Por sus características físico-químicas y caloríficas, la biomasa puede ser un recurso interesante para la producción de energía (calor y electricidad) y biocombustibles.

Los tipos de biomasa más comunes son los siguientes (se explican detalladamente en el Anexo II):

Tabla 1. Categorías de biomasa definidas según su origen.

<b>Categoría (según su origen)</b>	<b>Subcategorías analizadas</b>
Forestal	Residuos generados en la gestión forestal Residuos de industrias forestales
Agrícola	Residuos agrícolas Residuos de la industria agroalimentaria
Cultivos energéticos	
Otras industrias	Residuos de instalaciones agropecuarias Residuos de la industria textil y de la piel Desechos de carne (harinas)
Municipales (Residuos Sólidos Urbanos, RSU)	Fracción orgánica de los RSU Residuos de poda y jardinería Residuos voluminosos Fracción papel de los CDR

Históricamente, la biomasa forestal y los residuos de los cultivos agrícolas, han sido utilizados para la producción de calor a nivel particular (como combustible para hogares residenciales, panaderos, herreros, etc.). Sin embargo, la dependencia energética, el incremento de los precios de las materias primas de origen fósil y la lucha contra el cambio climático ha impulsado la utilización de esta energía renovable a nivel industrial, siendo además interesante porque presenta unas características físico-químicas y energéticas que permiten su mezcla en sistemas de producción de energía descentralizados. Su inmersión en el sector energético se produjo mediante la introducción progresiva de medidas políticas, como la Estrategia de Ahorro y Eficiencia Energética en España 2004-2012, instrumentada a través de sus Planes de Acción 2005-2007 y 2008-2012, y el Plan de energías renovables 2005-2010, que tenían como finalidad la consolidación de las energías renovables.

Sin embargo en España, a diferencia de en otros países europeos, la biomasa no ha sido valorada y explotada del mismo modo que el resto de energías renovables hasta hace muy pocos años. La producción de energía eléctrica a partir de la biomasa y residuos supuso 3865 GWh en el año 2009 (un 4,37% más respecto al año 2008), mientras que otras energías renovables como la hidroeléctrica, la eólica o la solar alcanzaron en el año 2009 una producción de 26626 GWh, 36927GWh y 6049 GWh respectivamente [2]. Estos datos indican

el retraso en el aprovechamiento de la biomasa como fuente de energía en comparación con las demás energías renovables, debido en gran medida a los siguientes factores:

- La falta de un mercado de combustibles de biomasa.
- El requerimiento de importantes inversiones y de una garantía de suministro a medio y largo plazo para la implantación de nuevas experiencias.
- La falta de un consenso entre los diferentes agentes que intervienen en la valorización energética de la biomasa (propietarios forestales, productores de biomasa, empresarios y administración).
- La insuficiencia en los incentivos económicos para el desarrollo de nuevas experiencias de producción de energía con biomasa.
- Insuficiencia en las tarifas eléctricas pagadas por la electricidad producida a partir de biomasa.

Estas causas sumadas a las limitaciones tecnológicas justifican la falta de implantación de la biomasa como un significativo productor de energía eléctrica en el país. Sin embargo, la aprobación del Real Decreto 661/2007 ha supuesto la creación y el desarrollo de nuevos proyectos basados en la producción de energía eléctrica a partir de biomasa y la creación de nuevas empresas especializadas en este sector, basándose en incentivos económicos a medio y largo plazo. Siendo también necesaria para su instauración una planificación estratégica del suministro de biomasa para determinar la viabilidad económica de nuevas experiencias de valoración energética de media y gran envergadura.

Otras maniobras que permiten la adecuación de la biomasa como fuente de energía renovable a nivel nacional y regional en el actual modelo de producción es mediante la combustión conjunta de diversos combustibles de biomasa en una única instalación, la combinación de sistemas energéticos renovables y la sustitución parcial de los combustibles fósiles (co-combustión con biomasa). Estas estrategias se contemplan en el PARNER como un mecanismo necesario para la reducción de la dependencia a los recursos fósiles y de las emisiones de GEI. (En el Anexo III se incluyen ejemplos de medidas y opciones técnicas para mitigar las emisiones GEI en la generación de electricidad).

Por otro lado, la biomasa también es objeto de investigación. La biomasa de ciertas especies vegetales como el ricino (*Ricinus communis*) es actualmente tratada para la extracción de materias primas de interés industrial, alternativas a las obtenidas a partir de recursos no-renovables. Otros tipos de biomasa (lignocelulósica), a partir de la aplicación de tratamientos térmicos y físico-químicos, permiten obtener compuestos que pueden ser la base química de nuevas sustancias. La producción de nuevos bioplásticos y biocombustibles son ejemplos de la investigación actual, en Europa y otros países industrializados.

Se puede concluir por tanto que si bien el uso de la biomasa como fuente renovable de energía es todavía muy limitado, con unas inversiones adecuadas en investigación y desarrollo, este recurso podrá contribuir a resolver de una forma aceptable, desde el punto de vista medioambiental y económico, muchos de los problemas a los que se enfrenta el abastecimiento energético de Europa en el futuro. Además, puede desempeñar un papel muy importante en la reducción de las emisiones de gases de efecto invernadero en la generación de electricidad. No obstante, para ello será preciso introducir rápidamente medidas especiales e incentivos económicos.

**CAPITULO 3:**  
**JUSTIFICACIÓN DE LAS**  
**CARACTERIZACIONES DE LOS**  
**COMBUSTIBLES SÓLIDOS**



La producción de energía a partir de los combustibles sólidos en nuestro país es muy importante, especialmente el carbón, siendo un recurso imprescindible en la generación de energía eléctrica (12,6 %) [2]. Dependiendo del grado de maduración del carbón y de las condiciones del yacimiento, las propiedades del combustible pueden ser muy variables y por lo tanto, los equipos y procesos para su aprovechamiento energético también lo son. En cierta manera se puede decir que las características del combustible determinan el diseño de todos los equipos de una planta térmica, y que por lo tanto, una instalación de combustión estará diseñada y optimizada para un combustible determinado. Al mismo tiempo, muchas de estas propiedades no solo influyen en el proceso y las condiciones de combustión, sino también en otras operaciones relacionadas con la preparación del combustible y con el tratamiento de los residuos y emisiones generadas. De igual manera ocurre con el otro gran subgrupo de combustibles sólidos, la biomasa, donde dependiendo de las condiciones de su emplazamiento y producción pueden presentar características muy diferentes que determinen la necesidad de unos u otros tratamientos para su aprovechamiento. Por este motivo, antes de alimentar un combustible sólido en una instalación es necesario determinar sus propiedades físico-químicas mediante la realización de unos análisis que permitan caracterizar sus propiedades como combustible, y así determinar los pretratamientos necesarios y las condiciones óptimas para su conversión energética.

Antes de centrarnos en el estudio de dichas técnicas de caracterización (capítulo 4), es necesario realizar un repaso de todo el recorrido del combustible sólido, desde que llega a la instalación hasta que es expulsado en forma de gases de combustión por la chimenea. Esto nos permitirá averiguar la influencia de las propiedades del combustible en su aprovechamiento térmico, y por tanto, identificar qué análisis son relevantes para caracterizar su comportamiento.

### 3.1. PRETRATAMIENTOS DE LOS COMBUSTIBLES SÓLIDOS

El carbón, tal y como se extrae de la mina, no se puede llevar directamente al hogar para su combustión, siendo necesarios antes de su ignición una serie de pretratamientos. Estos se clasifican en dos fases: los previos a su transporte y los que se realizan una vez que el combustible ya se encuentra en la central termoeléctrica.

Los pretratamientos previos al transporte del carbón se basan en la realización de unas operaciones mecánicas que tienen como objetivo evitar el traslado de materia inútil hasta el lugar de empleo, y constan de las siguientes etapas: clasificación, lavado y secado; y en algunas circunstancias aglomeración (briqueteado). En el caso de la biomasa, las tecnologías para su preparación física se basan en procesos estandarizados de densificación/compactación (astillado, peletizado, briqueteado y empaçado), que además de facilitar su transporte, tienen la finalidad de homogeneizar las propiedades físicas del material, incrementar la densidad calorífica y estandarizar el formato de la biomasa (Anexo IV).

Una vez que el carbón ya se encuentra en planta, éste permanece almacenado en el parque de carbones a la espera de su combustión. Las condiciones de almacenamiento del combustible, dependen principalmente de su composición y de su densidad aparente. Conocer su composición permite valorar posibles problemas de oxidación superficial del combustible al contacto con el aire, y en casos extremos evitar su combustión espontánea. Con este fin, y con el de garantizar que el combustible recibido cumple con las especificaciones de diseño de la planta, relacionadas con los pretratamientos necesarios y el proceso de combustión en la caldera, a cada partida de carbón que llega al parque se le realizan dos tipos de análisis de su composición: elemental e inmediato.

También relacionado con las necesidades de almacenamiento del combustible, es aconsejable determinar su densidad aparente, debido a que un combustible con baja densidad aparente necesita un mayor volumen de almacenamiento, incrementando los

costes de operación de la planta. Esta determinación es especialmente importante para la biomasa, ya que presenta densidades aparentes y energéticas muy bajas. En consecuencia, en muchos casos es necesario llevar a cabo pretratamientos de compactación (astillado, peletizado, briqueteado y empacado), para, además de reducir las necesidades de almacenamiento, asegurar una densificación suficiente que permita que el proceso de combustión se desarrolle normalmente.

El carbón que cumple las condiciones de calidad requeridas por la central se conduce del parque de carbones a unas tolvas de almacenamiento, lugar desde donde se alimenta el sistema de molienda. En los molinos se somete a un proceso de molienda y secado simultáneos, necesarios para tener un control de tamaño y humedad de partícula determinados [5]. En el caso de la biomasa, debido a su alto contenido en humedad, las etapas de secado y molienda son independientes, ya que un exceso de humedad durante la molienda produciría aglomeraciones que provocarían atascos en los molinos. El tamaño final del combustible dependerá del tipo de tecnología empleada (pulverizado, lechos fluidos, parrilla), en el que se busca un compromiso entre el menor tamaño adecuado para la combustión (menor tamaño, más superficie útil) y el gasto en la molienda que esto supone. En cualquier caso, para una tecnología determinada y dependiendo de las condiciones reactivas del combustible (definidas por su composición) es necesario un tamaño de partícula preciso, que debe ser controlado mediante un análisis granulométrico.

Para optimizar el proceso de molienda, además de controlar la humedad del combustible, determinada a partir de su análisis inmediato, si se sospecha que su dureza y abrasividad es elevada, es conveniente realizar previamente ensayos de grindabilidad y de abrasividad. El primero muestra la facilidad con la que se va a llevar a cabo este proceso de molienda, y por tanto, el consumo eléctrico necesario. El segundo, especialmente en carbones que tienen un alto contenido en cuarzo, permite prever el desgaste y erosión que se ocasionarían en los equipos de la planta.

### **3.2. PROCESO DE COMBUSTIÓN**

Después de realizar los análisis de caracterización necesarios para garantizar un buen transporte y almacenaje del combustible, y unos pretratamientos adecuados antes de alimentarlo en la caldera (secado y molienda principalmente), es necesario analizar cómo influyen las propiedades del combustible en el proceso de combustión.

Una característica fundamental en todo proceso de combustión es la cantidad de calor liberada durante la oxidación del combustible. Conocer esta energía nos permitirá evaluar la operación y el rendimiento térmico de la caldera. Para tener una estimación de esta energía producida, se realizan análisis del poder calorífico al combustible determinando así el calor liberado por unidad de masa en condiciones normalizadas.

Otra característica fundamental para caracterizar un proceso de combustión es conocer cómo y en qué grado se va a producir la combustión de la partícula para las condiciones de operación de la caldera (presión, temperatura y concentración de oxidante). Estas condiciones, y las propias características del combustible, determinarán la eficiencia de conversión y por tanto el nivel de inquemados producidos. Para ello, se pueden realizar distintos análisis que nos van a dar información sobre estos aspectos.

En primer lugar, los análisis de la composición realizados a la recepción del combustible en la planta, nos dan una idea sobre su reactividad y su facilidad para la ignición y la combustión a partir de su contenido en humedad, volátiles y cenizas. También, a partir del análisis elemental vamos a poder estimar la composición y volumen de los gases generados en la combustión, y por tanto seleccionar y dimensionar los equipos de limpieza de gases necesarios para cumplir con las legislaciones medioambientales.

Otros aspectos como la porosidad del combustible y el hinchamiento que sufre la partícula durante la combustión, que si bien no son menos relevantes sí que sus ensayos están menos extendidos industrialmente, también nos proporcionan información para predecir la combustión de la partícula. Durante la ignición, el combustible tiende a hincharse y se quema desde diferentes frentes, aumentando así su porosidad (mayor superficie efectiva para que tengan lugar las reacciones de oxidación, lo que produce una mejor combustión).

No obstante, hay que indicar que el proceso de combustión de una partícula es muy complejo y depende de muchos factores, no solo inherentes a la composición y morfología del combustible, de manera que los análisis mencionados anteriormente nos darán únicamente una idea cualitativa de la adecuación de un combustible para las condiciones de operación de la caldera. Si queremos estudiar el proceso detallado y la evolución de la partícula durante el proceso de combustión, tendremos que recurrir a ensayos en los que se reproduzcan las condiciones que vamos a tener en la caldera, y aún en estos casos, la reproductibilidad no será exacta. Para esto, se pueden utilizar análisis termogravimétricos (TGA) que permiten estudiar y simular el proceso de combustión.

### **3.3. POSTRATAMIENTOS DESTINADOS A LA LIMPIEZA DE LOS GASES DE COMBUSTIÓN PRODUCIDOS.**

Como ya se ha comentado en el apartado anterior, el análisis elemental del combustible, junto con las condiciones oxidantes que existan en la caldera, nos permite predecir de una manera aproximada la composición y volumen de los gases de combustión generados, y por tanto, seleccionar y dimensionar los equipos de limpieza de gases necesarios para cumplir las directivas medioambientales en cuanto a emisiones de óxidos de nitrógeno, dióxidos de azufre, dióxido de carbono y partículas.

Una característica que requiere una mención especial, y que es particular de los combustibles sólidos son las cenizas (material incombustible) que quedan tras la combustión. Las cenizas originadas tienen un efecto negativo sobre el hogar y los equipos, además de sobre el propio proceso de combustión ya que absorben parte del calor generado e interfieren el contacto entre combustible y oxidante. Según sea su composición, tienen mayor o menor tendencia a fundirse y formar escorias cuando están sometidas a altas temperaturas. Estas cenizas pueden depositarse sobre las paredes de la caldera y dificultar la transferencia de calor con la consiguiente disminución de rendimiento térmico de la planta, y en algunos casos reaccionar produciendo fenómenos de corrosión en los tubos. Por ello, es habitual realizar análisis de la composición de las cenizas y de su punto de fusión para poder prever estos problemas.

Además de estos fenómenos de ensuciamiento y corrosión, la parte de las cenizas que es arrastrada por el flujo de gases, denominadas comúnmente cenizas volantes, debe de ser reducida por debajo de los niveles impuestos en la legislación, para lo que se instalan equipos de limpieza de partículas. La eficiencia de captación de estos equipos depende de las propiedades morfológicas y físicas de las cenizas, de manera que suele ser necesario realizar esta evaluación.

Como conclusión del capítulo presentado, se puede destacar que las propiedades del combustible tienen una gran influencia en todo el proceso de transformación del combustible en energía, incluyendo los pre y post tratamientos. Por lo tanto, realizar los análisis oportunos que se presentan en el siguiente capítulo, nos van a dar una información fiable y cualitativa de la adecuación de un combustible a los equipos y condiciones de operación de una instalación de combustión determinada.

**CAPITULO 4:**  
**TIPOS DE ANÁLISIS DE LOS**  
**COMBUSTIBLES SÓLIDOS**

#### 4.1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

El aprovechamiento energético del carbón y la biomasa a nivel internacional ha impulsado la adaptación y creación de métodos estandarizados que facilitan la caracterización de los combustibles sólidos, en muchos casos adaptando los métodos de análisis físico-químico del carbón a la biomasa. En el camino de una estandarización global, algunos de estos métodos han sido publicados como normas ASTM y/o UNE.

Estos análisis tienen como objetivo:

- Realizar los análisis mediante unas normas estandarizadas.
- Mejorar el rendimiento energético de los combustibles sólidos en las centrales.
- Aprovechar al máximo el rendimiento y la eficiencia de la planta.
- Garantizar unas condiciones más eficientes de la combustión, utilizando un combustible más barato y menos contaminante.
- Ayudar a fomentar una mayor utilización de los combustibles sólidos renovables.
- Ayuda a la competitividad de los combustibles sólidos en el mercado.
- Estimular el uso más limpio de los combustibles sólidos.

En el capítulo 3 se ha estudiado el proceso de combustión del carbón y la biomasa, así como los pretratamientos necesarios y los residuos en forma de gases y cenizas generados tras la combustión; entendiendo de esta manera qué propiedades del combustible son relevantes analizar para caracterizar su comportamiento en la instalación. En este capítulo se lleva a cabo una recopilación de los análisis necesarios para realizar esta caracterización, analizando qué métodos y técnicas se deben llevar a cabo para determinar estas propiedades. Como se verá a lo largo del capítulo, los métodos de análisis más habituales están normalizados y recogidos en las normas ASTM o UNE. Sin embargo, otros métodos que por su naturaleza no son tan primordiales para el proceso de combustión en sí no se encuentran publicados en estas normas, siendo necesario indagar en publicaciones específicas qué técnicas se emplean habitualmente. Finalmente, se ha procedido a describir el método de análisis así como los equipos necesarios para su determinación.

A continuación, se presenta el estudio y desarrollo de estas técnicas conducentes a la caracterización de los combustibles sólidos. Por su importancia, se han dividido el conjunto de técnicas en dos grandes grupos: caracterización primaria o química y caracterización secundaria o física. En la caracterización primaria se recogen el conjunto de técnicas disponibles para determinar la composición y naturaleza del combustible. Como en la mayoría de normativas además de la composición del combustible es necesario su poder calorífico para su clasificación (Ver Anexos V y VI sobre clasificación ASTM de carbones y fórmulas de Parr), y su determinación también se ha incluido dentro de este grupo. Finalmente, en la caracterización secundaria se analizan otras propiedades relacionadas con la preparación y el proceso de combustión del sólido combustible.

#### 4.2. CARACTERIZACIONES PRIMARIAS

##### 4.2.1. Análisis Elemental

Es un tipo de técnica que determina la composición química del combustible, y en dicho análisis se obtiene el contenido en peso de cada elemento químico que entra en su composición. Es muy utilizada, ya que conocer esta información es de gran ayuda para prever el comportamiento del combustible sólido en los pretratamientos (condiciones de almacenamiento, dificultad de molienda, abrasividad), saber cómo se va a comportar en el proceso de combustión (facilidad de ignición, especies gaseosas producidas, formación de inquemados) o conocer su propensión a convertirse en escoria y suciedad. Hoy en día, muchos laboratorios disponen de equipos de ensayo modernos y caros que realizan el análisis elemental de forma fácil, fiable y rápida.

En el caso del carbón esta técnica es especialmente importante, ya que apenas sufre un pretratamiento desde la mina hasta el lugar de consumo y no se pueden diferenciar sus características visualmente, debido a la gran variabilidad de su composición (macerales).

Este análisis se emplea para la determinación rápida del Carbono (C), Hidrógeno (H), Nitrógeno (N) y Azufre elemental (S), en muestras orgánicas e inorgánicas, sólidas o líquidas, volátiles y no volátiles, medidos en porcentaje respecto al peso. Siendo esta técnica muy necesaria para completar los balances de materia y energía de la combustión, así como para realizar una aproximación del poder calorífico del combustible.

A continuación se hace una breve descripción de la importancia que tiene en aplicaciones de combustión la realización del análisis elemental (C, H, N y S) de la muestra:

- Carbono e hidrogeno (C y H): Permite estimar la cantidad de  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  que se va a formar como resultado de su combustión. El carbono procede de la fracción orgánica e inorgánica del combustible, mientras que el hidrógeno, está presente en la fracción orgánica en forma de humedad y agua de deshidratación o en la constitución de silicatos de la materia mineral.

La regularización del mercado de emisiones de  $\text{CO}_2$ , ha hecho necesario la estimación de estas emisiones con el fin de cumplir las nuevas directivas medioambientales que imponen un pago por derechos de emisión o bien la instalación de medidas de reducción y captura de  $\text{CO}_2$ .

- Nitrógeno (N): Influye en la formación de óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x$ ), regulados también por las directivas medioambientales al contribuir al efecto invernadero, destruir la capa de ozono y provocar lluvia ácida. De los óxidos de nitrógeno que se emiten a la atmósfera en las instalaciones de combustión, aproximadamente el 80 % son debidos al nitrógeno elemental contenido en el combustible que se oxida a  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}_3$  o  $\text{N}_2\text{O}$ . Sin embargo, no existe una correlación simple entre el nitrógeno constituyente del combustible y los óxidos de nitrógeno emitidos en los gases de combustión, dependiendo fuertemente de la concentración de oxidante y la temperatura alcanzada durante su combustión.

En menor medida, el nitrógeno que no reacciona, absorbe calor disminuyendo la cantidad de energía disponible por unidad de masa de combustible.

- Azufre (S): El contenido en azufre del combustible es responsable de la formación de óxidos ( $\text{SO}_2$  y  $\text{SO}_3$ ) muy contaminantes para la atmosfera (lluvia ácida) y puede producir problemas de operación en las calderas (corrosión y ensuciamiento).

Durante el proceso de combustión el azufre del combustible se oxida a  $\text{SO}_2$ , contaminante limitado en las directivas de la Unión Europea en función de la potencia térmica de la planta. Una fracción del  $\text{SO}_2$ , normalmente menos del 2%, se convierte a  $\text{SO}_3$ , y a su vez, una gran parte de éste se transforma en sulfatos tras reabsorberse con los metales alcalinos de las cenizas. Estos sulfatos incrementan la tendencia al ensuciamiento y la corrosión de las superficies de transferencia de calor. Al mismo tiempo, si se alcanzan temperaturas inferiores al punto de rocío ácido, el  $\text{SO}_3$  se combina con el vapor de agua de los gases de combustión, generando ácido sulfúrico que provoca problemas graves de corrosión en las zonas frías de la caldera, principalmente en los conductos de gases de combustión y sistemas de tratamiento de éstos. Finalmente, cabe también mencionar que la presencia del azufre puede ocasionar problemas en la molienda dada su abrasividad.

- Oxígeno (O): El contenido en oxígeno tradicionalmente se calcula por diferencia de la suma de los porcentajes de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre, aunque existen métodos para su determinación directa.

El oxígeno rebaja la potencia calorífica del combustible, aunque contribuye a las necesidades del aire de combustión. Este parámetro puede ser utilizado como indicador del rango del carbón, siendo además una medida de su grado de oxidación.

La técnica para llevar a cabo el análisis elemental de un combustible sólido se basa en la combustión completa de una muestra colocada en una cápsula de estaño mediante una corriente de helio enriquecido con oxígeno (Temperatura entre 950 y 1200°C). La oxidación se consigue mediante la circulación de la mezcla de gases a través de una zona con un catalizador oxidante ( $WO_3$ ) y otra zona con cobre puro. Los catalizadores reducen los óxidos de nitrógeno ( $NO_x$ ) y el anhídrido sulfúrico ( $SO_3$ ) formados en la combustión. Los compuestos oxidados formados ( $CO_2$ ,  $H_2O$ ,  $N_2$ ,  $SO_2$ ) son arrastrados por una corriente de gas inerte o gas portador (He) a través de un horno de reducción hasta el valorador, que nos indica la concentración de cada uno de los componentes individuales de la mezcla.

En el caso de la biomasa, especialmente las provenientes de plantas herbáceas, es necesario determinar también su contenido en cloro por los efectos de corrosión asociados. En este caso, hay que utilizar otra técnica analítica diferente al análisis elemental básico expuesto anteriormente. Un ejemplo para su determinación se lleva a cabo por la combustión de una muestra del combustible en una bomba calorimétrica con disolución de carbonato sódico en el fondo del obús, y posterior recogida de las aguas de lavado del interior de la bomba y medida de la concentración del cloro por cromatografía iónica en estas aguas.



Figura 2. Analizador elemental (C, H, N y S), Europea Elemental Analyzer.



Figura 3. Analizador Carlo Erba 1108 y un analizador Termo Flash 1112 para la determinación de (C, H, N, S y O) con un rango de detección desde 0,05% hasta 99,95%.

Los resultados se expresan habitualmente en base seca exenta de cenizas, aunque también puede expresarse según llega la muestra en recepción o en base seca:

En recepción (ar):	$C+H+O+N+S+(CL)+M+Z=100$
En base seca (db):	$C+H+O+N+S+(Cl)+Z=100$
En base seca sin cenizas (daf):	$C+H+O+N+S+(Cl)=100$

siendo:

- C = Carbono
- H = Hidrógeno
- O = Oxígeno
- N = Nitrógeno
- S = Azufre
- M = humedad
- Z = cenizas

El análisis elemental se indica en las normativas:

- En el caso del carbón [6]:
  - ASTM D5373-08 – Standard Test Methods for Instrumental Determination of Carbon, Hydrogen and Nitrogen in Laboratory Samples of Coal.
  - ASTM D3176/09 – Standard Practice for Ultimate Analysis of Coal and Coke.
- En el caso de la biomasa (solid biofuels):
  - CEN/TS 15104:2005 – Determination of total content of carbon, hydrogen and nitrogen -Instrumental methods.
  - CEN/TS 15289:2006– Determination of total content of sulphur and chlorine.

#### 4.2.2. Análisis Inmediato

Antiguamente, realizar el análisis elemental de una muestra no era tan sencillo como ahora que está prácticamente automatizado, y por cuestiones de rapidez a nivel industrial, se realizaba con frecuencia el llamado análisis inmediato. Actualmente, sólo se utiliza el análisis inmediato como análisis simplificado o cuando no se disponen de estos modernos y caros equipos de laboratorio que realizan el análisis elemental de forma fácil y rápida.

El análisis inmediato consiste en calentar, pesar y quemar una muestra de combustible pulverizado, para determinar su contenido en humedad, volátiles, cenizas y carbono fijo. Naturalmente, la determinación de algunos de estos componentes dependen de las condiciones del experimento (presión, atmósfera oxidante, temperatura, rampa de calentamiento, tiempo de combustión), por lo que es preciso normalizar el ensayo para que este análisis sea repetitivo y tenga valor industrial. En el caso del carbón, que no es un compuesto químico bien definido, es aconsejable determinar este análisis como complemento al análisis elemental, ya que carbones con un análisis elemental muy parecido pueden comportarse de formas muy diferentes durante el proceso de combustión.

Tabla 2. Relaciones análisis inmediato – análisis elemental.

		Análisis inmediato	Análisis elemental
Humedad total	Humedad superficial	Humedad total (M)	Humedad total (M)
	Humedad inherente		
Materia mineral	Cenizas	Cenizas (Z)	Cenizas (Z)
	Materia mineral volátil	Volátiles (V)	Carbono (C)
Materia orgánica volátil	Hidrógeno (H)		
Matriz carbonosa	Carbono fijo	Carbono fijo (Cf)	Nitrógeno (N)
			Oxígeno (O)
			Azufre (S)

Para determinar la composición de la muestra, el análisis inmediato realiza su estudio separando los productos en cuatro grupos:

##### A. Humedad total (superficial e intersticial):

Se determina generalmente por porcentaje de pérdida de peso al calentar una muestra en estufa a 105°C durante 2 o 3 horas. En el caso de los carbones, por encima de esta temperatura aparecerían las pérdidas de agua quimisorbida, poco importantes para la mayoría de los carbones, pero apreciables para los lignitos y, de forma general, mayores cuanto menor sea el rango del combustible. A medida que aumenta la temperatura de calentamiento, se desprende el agua ligada con motivo del inicio de las reacciones de pirólisis.



El agua está presente siempre en los combustibles sólidos, así, puede constituir un contenido superficial adquirido en el lavado, transporte y almacenamiento, o puede permanecer ocluida en los poros o combinada químicamente. La humedad contenida en los combustibles sólidos, puede considerarse integrada por dos tipos diferentes:

- o *Primera fracción de humedad o humedad libre*: Es el agua superficial retenida por las fuerzas de tensión superficial que empapa la masa del combustible, también denominada humedad libre, superficial o añadida. Desaparece mediante secado al aire a la temperatura ambiente ( $\leq 45^{\circ}\text{C}$ ), en un local seco y ventilado.
- o *Segunda fracción de humedad o humedad intersticial, higroscópica, también llamada humedad en los poros*: Es el agua retenida en los poros, o contenida en el combustible en equilibrio con la humedad del aire ambiente, o que forma parte de la estructura sólido-cristalina del combustible. No se evapora mediante secado al aire ambiente y es necesaria una temperatura algo mayor (entre  $105\text{-}110^{\circ}\text{C}$ ) para eliminarla.

En algunos carbones, ciertas pérdidas de peso entre  $100$  y  $185^{\circ}\text{C}$  se deben a la pérdida de agua de hidratación (combinada). El secado a altas temperaturas puede realizarse en atmósfera de  $\text{N}_2$  para evitar la autocombustión.

El contenido de humedad del combustible tiene un efecto importante sobre los pretratamientos y el proceso de combustión en sí:

- Altos contenidos de humedad  $\rightarrow$  aumentan los costes del transporte.
- Dificulta el proceso de molienda pudiendo dar lugar a aglomeraciones.
- Si es necesario secar el combustible, a mayor humedad mayores gastos en el secado.
- Disminuye el rendimiento de la combustión (menores temperaturas en llama y absorbe parte de la energía liberada en la combustión).

Para la determinación del contenido en humedad de una muestra, se indican las normativas siguientes:

- En el caso del carbón [6]:
  - ASTM D3173/03 – Standard Test Method for Moisture in the Analysis Sample of Coal and Coke.
  - ASTM D3302/D3302M-10 – Standard Test Method for Total Moisture in Coal.
- En el caso de la biomasa (solid biofuels):
  - CEN/TS 14774-1:2007 – Métodos para la determinación del contenido en humedad. Método de secado en estufa. Parte 1: Humedad total. Método de referencia.
  - CEN/TS 14774-2:2007 – Métodos para la determinación del contenido en humedad. Método de secado en estufa. Parte 2: Humedad total. Método simplificado.
  - CEN/TS 14774-3:2007 – Métodos para la determinación del contenido en humedad. Método de secado en estufa. Parte 3: Humedad de la muestra para análisis general.

#### B. Materias volátiles:

Durante la fase inicial del proceso de combustión se desprenden volátiles de la muestra, que están constituidas por combinaciones de carbono, hidrógeno y otros gases. El contenido en volátiles constituye una importante propiedad de la muestra, proporcionando una indicación de su reactividad y facilidad de ignición. La medida de

la cantidad de volátiles emitida es, en la práctica, una función de las características de la muestra y del proceso de combustión seleccionados.

Este ensayo se basa en la pérdida de peso que experimenta la muestra al calentarla en ausencia de oxígeno en un horno de mufla, durante 7 minutos a 900 °C. La pérdida de peso se obtiene después de enfriada la muestra y el porcentaje en volátiles se calcula teniendo en cuenta la humedad original del combustible sólido.

El contenido de volátiles tiene una gran influencia sobre el proceso de combustión y en menor medida sobre el proceso de molienda:

- Condiciona la reactividad y la facilidad de ignición.
- Favorece la estabilidad de la llama.
- Condiciona la velocidad de la combustión → en combustibles ricos en volátiles, éstos se desprenden rápidamente, produciendo una disminución de masa en la partícula y además el calor liberado en la combustión de estos volátiles revierte sobre el residuo carbonoso resultante disminuyendo la formación de inquemados, mientras que los combustibles pobres en volátiles requieren tiempos de combustión más elevados.
- Determina indirectamente el tamaño de la partícula necesario para la combustión estable → podrá ser mayor cuanto mayor sea el porcentaje en volátiles.
- Un contenido excesivamente alto puede provocar problemas de seguridad en la molienda → igniciones espontáneas.

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 la materia volátil está formada por combinaciones de oxígeno y nitrógeno, que no son combustibles.

Para la determinación del contenido en volátiles de una muestra, se indican las normativas siguientes:

- En el caso del carbón [6]:
  - ASTM D3175-07 – Standard Test Method for Volatile Matter in the Analysis Sample of Coal and Coke.
- En el caso de la biomasa (solid biofuels):
  - CEN/TS 15148:2005 – Method for the determination of the content of volatile matter.

#### C. Ceniza, residuo inorgánico que se queda después de la combustión completa:

Es el residuo sólido que queda tras una combustión completa de toda la materia orgánica presente en una muestra de combustible. A pesar de lo que habitualmente suele pensarse, no es nunca igual al contenido en sustancias minerales del combustible antes de la combustión, pues éstas modifican sus formas de combinación.

Las cenizas reducen el poder calorífico del combustible y el rendimiento térmico de la caldera ya que bajan la temperatura de combustión al absorber calor e interferir en el contacto entre combustible y comburente. Además, cuando estas cenizas tienen un punto de fusión bajo, se depositan y funden en las paredes del hogar formando escorias y reduciendo la cantidad de calor transferido en los tubos para la generación de vapor.

Cuanto mayor es su fracción másica en el combustible más se encarece el proceso de combustión porque aumenta la formación de inquemados, el ensuciamiento del hogar, el desgaste de haces tubulares, molinos y ventiladores, y es necesario incorporar en la

planta sistemas de limpieza de partículas (cámaras de sedimentación, ciclones, filtros, precipitadores electrostáticos) para reducir sus emisiones por debajo de los límites establecidos en las directivas medioambientales. Además, la gestión del residuo mineral producido tras la combustión (almacenamiento, transporte, venta a cementeras) también se encarece y complica cuanto mayor sea su presencia.

El estudio de las cenizas es muy importante para predecir el comportamiento de combustión de un combustible. Además de la fracción de cenizas presente en el combustible, como se verá en el apartado de caracterización secundaria, su composición y otras propiedades térmicas y eléctricas tienen una gran importancia en el funcionamiento de una instalación de combustión.

Por lo tanto, el contenido de cenizas tiene influencia sobre el proceso de combustión y especialmente está relacionada con problemas de operación en la caldera y con la elección de los sistemas de limpieza de gases:

- A mayor contenido en cenizas menor PCS.
- Mayores costes de manipulación, transporte y tratamiento.
- Mayores problemas de erosión en equipos de transporte y combustión.
- Necesidad de mayor eficacia en equipos de limpieza de gases y depuración de partículas (filtros, precipitadores).
- Problemas asociados a la escoriación (slagging), ensuciamiento (fouling) y corrosión de las superficies calientes.

Para la determinación del contenido en cenizas de una muestra, se indican las normativas siguientes:

- En el caso del carbón [6]:
  - ASTM D3174/04 – Standard Test Method for Ash the Analysis Sample of Coal and Coke from Coal.
- En el caso de la biomasa (solid biofuels):
  - CEN/TS 14775:2007 – Método para la determinación del contenido en cenizas.

#### D. Carbono fijo (parte del carbono que no se libera durante la devolatilización):

Es la parte del carbono del combustible que queda tras el proceso de devolatilización. El carbono fijo no coincide con el carbono elemental de la muestra determinado a partir del análisis elemental, ya que una pequeña parte del carbono elemental se libera durante la devolatilización. En este caso no se realiza un ensayo normalizado para su determinación ya que se obtiene por diferencia de la suma de los porcentajes de humedad, cenizas y volátiles.

El contenido de carbono fijo influye en el proceso de combustión:

- Permite estimar la cantidad de residuo carbonoso (char: productos de combustión intermedios) que queda tras la etapa de devolatilización de la partícula, y por tanto nos da una idea del tiempo de residencia necesario para obtener una combustión completa.

Completar el análisis inmediato de una muestra requiere realizar los tres ensayos normalizados dirigidos a la determinación de la humedad, material volátil y cenizas, obteniéndose el carbono fijo por diferencia. Habitualmente, para la determinación de la humedad se utilizan estufas de ventilación forzada o de atmósfera inerte, mientras que la determinación de los volátiles y las cenizas se realiza en hornos de mufla, ya que se requieren temperaturas mayores en el ensayo.

El análisis inmediato puede expresarse según llega la muestra en recepción, en base seca o en base seca y sin cenizas:

En recepción (ar):  $CF + VM + M + Z = 100$   
En base seca (db):  $CF + VM + Z = 100$   
En base seca sin cenizas (daf):  $CF + VM = 100$

siendo: CF = carbono fijo  
VM = materia volátil  
M = humedad  
Z = cenizas

Un ejemplo de los equipos utilizados para el análisis inmediato son:



Figura 4. Equipo de análisis inmediato.



Figura 5. Horno de mufla.

#### 4.2.3. Análisis Petrográfico

Hasta el siglo XIX, las clasificaciones de los carbones se efectuaban en función de las apariencias visuales: carbones brillantes, negros, marrones, lampantes de llama corta, de llama larga, etc. El incremento del carbón en los usos industriales hizo necesaria una clasificación más detallada, por lo que se desarrollaron numerosos sistemas basados en combinaciones de las características visuales y microscópicas, así como de las propiedades físicas y químicas.

El análisis petrográfico es el único procedimiento disponible en la actualidad para la identificación de los componentes macerales (conjuntos litotípicos con origen y propiedades similares) presentes en un carbón: vitrinita, liptinita, e inertinita. Su determinación se realiza a través de la reflectancia de pequeñas muestras pulimentadas de carbón, donde cada tipo de maceral refleja una proporción de luz distinta al utilizar una fuente de luz monocromática. Esta reflectancia aumenta con el incremento de la aromaticidad y el tamaño de las estructuras moleculares también sirve para determinar el rango del carbón (grado de carbonificación). Finalmente, este análisis también se puede utilizar para determinar si hay contaminantes presentes en el carbón y para detectar carbón oxidado en la muestra.

A nivel industrial, el análisis petrográfico puede servir de indicativo para establecer la facilidad de combustión de un carbón, a partir de las distintas fracciones de macerales que lo componen. Su relación se establece a partir del hecho de que los carbones con mayor contenido en inertinita (alta reflectancia) necesitan mayores tiempos de combustión que los

ricos en liptinita y vitrinita (baja y media reflectancia respectivamente). De esta manera, en términos generales, un carbón será más difícil de quemar si tiene una elevada proporción del maceral inertinita o si su rango es elevado.

Aun así, los análisis petrográficos son difíciles y requieren un operario experto, por lo que son poco utilizados en la industria. El equipo utilizado para llevar a cabo este análisis está basado en un microscopio motorizado, que realiza automáticamente la captura y el análisis de imágenes de una muestra pulimentada de carbón.

Su aplicación industrial se dirige especialmente a las mezclas de carbones de tipos y orígenes diversos, permitiendo estimar el porcentaje de de cada uno de los carbones que integran la mezcla, así como la composición maceral de cada uno de ellos (que indica el rango y orienta sobre su reactividad).



Figura 6: Microscopio motorizado con cámara digital.

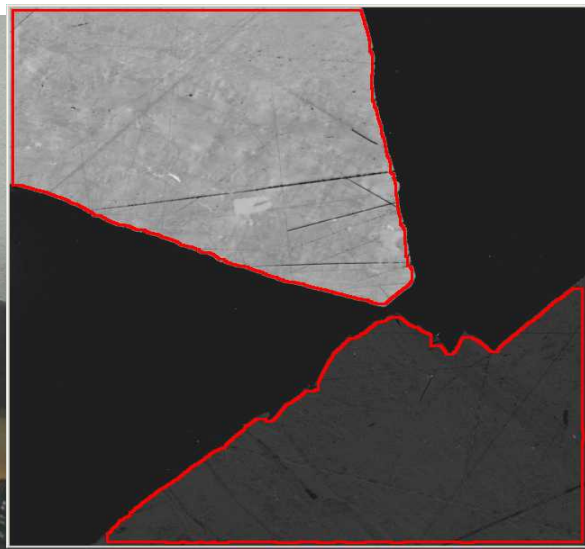


Figura 7: Segmentación de granos en una imagen.

Para la determinación del análisis petrográfico de una muestra, se indican las siguientes normativas [6]:

- ASTM D2797/D2797M-09 – Standard Practice for Preparing Coal Samples for Microscopical Analysis by Reflected Light.
- ASTM D2798-09a – Standard Test Method for Microscopical Determination of the Vitrinite Reflectance of Coal.
- ASTM D2799-10 – Standard Test Method for Microscopical Determination of the Maceral Composition of Coal.
- ASTM D3997/D3997M-97 (2009) – Standard Practice for Preparing Coke Samples for Microscopical Analysis by Reflected Light.
- ASTM D5671-95 (2005) – Standard Practice for Polishing and Etching Coal Samples for Microscopical Analysis by Reflected Light.

#### 4.2.4. Poder Calorífico

El poder calorífico representa la característica más importante en la selección y utilización de un combustible, ya que indica la cantidad de calor que se libera cuando se quema la unidad de masa en condiciones normalizadas.

Es un tipo de caracterización fundamental en la fase de la combustión del combustible sólido. El dispositivo que generalmente se utiliza para determinar dicho poder calorífico es la bomba calorimétrica. La función de este dispositivo es medir las diferencias de temperatura en un fluido en el que se sumerge la bomba antes y después de que se produzca la combustión de la muestra, pudiendo así determinar la energía liberada. La combustión de la muestra se realiza en atmósfera de oxígeno a elevada presión (30 bar). El calor liberado es absorbido por el agua contenida en una camisa adiabática en la que se sumerge la bomba. No obstante, el calor que absorbe el agua no es directamente el poder calorífico del combustible, y es necesario realizar algunas correcciones con el fin de considerar la absorción de calor por la propia bomba y la liberación del calor del hilo de algodón iniciador de la combustión de la muestra.

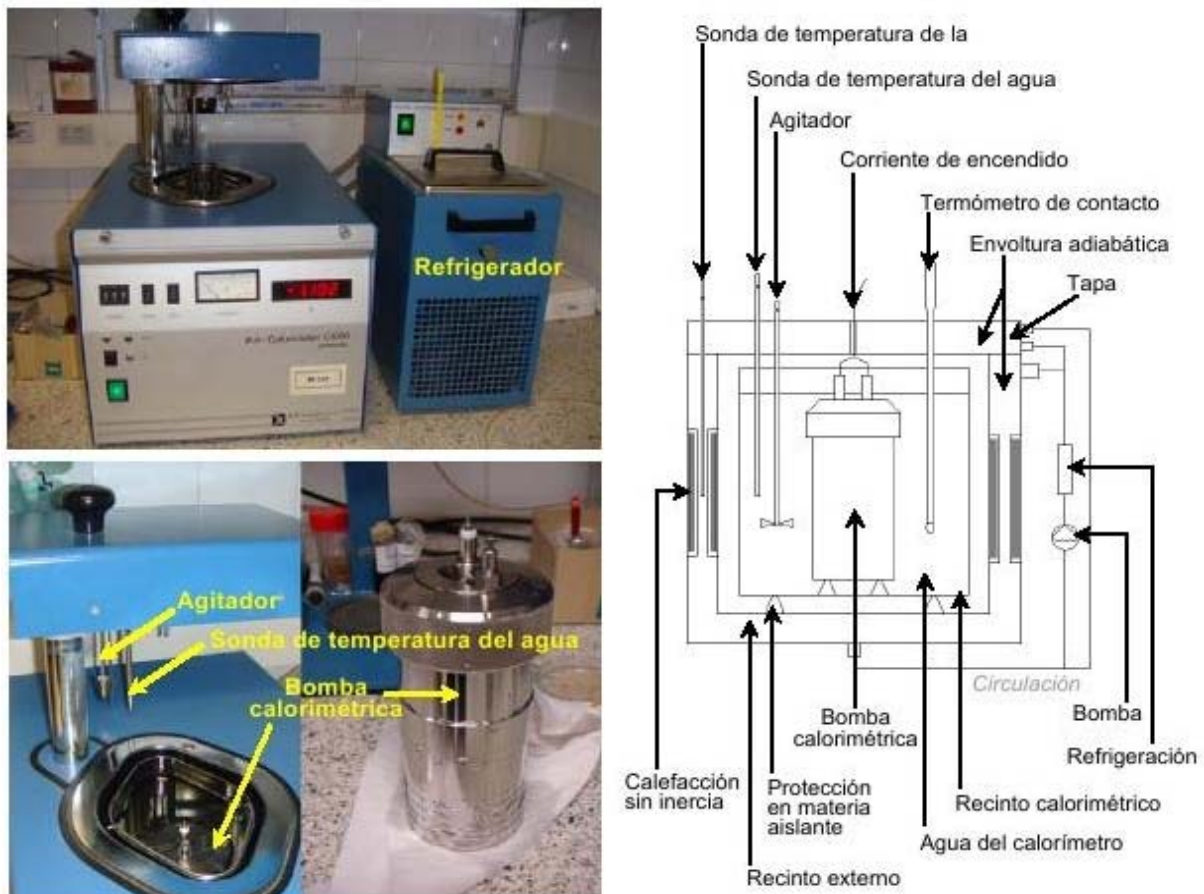


Figura 8. Bomba Calorimétrica Adiabática (IKA C4000).

Atendiendo al estado final de los gases producidos durante la combustión, el poder calorífico lo podemos clasificar en:

- o PCS (Poder Calorífico Superior): si se considera que el agua de los gases de combustión lo hace como líquido saturado a la temperatura de referencia.
- o PCI (Poder Calorífico Inferior): si se considera que el agua de los gases de combustión lo hace como vapor saturado a la temperatura de referencia.

Cuanto más altas sean las fracciones de humedad y de hidrogeno del combustible, mayor será la diferencia en la PCS y la PCI. Para combustibles con alto contenido en humedad o hidrogeno, la diferencia entre el PCS y el PCI puede ser del orden del 10%.

En el laboratorio, debido a que los gases producidos durante la combustión se encuentran a temperaturas bastante bajas y a que el ensayo se lleva a cabo a alta presión, la mayor parte del agua presente en los productos condensa, por lo cual el poder calorífico que se está determinando es el PCS.

Para la determinación del poder calorífico de una muestra, se indican las normativas siguientes:

- En el caso del carbón [6]:
  - ASTM D5865-10a – Standard Test Method for Gross Calorific Value of Coal and Coke.
- En el caso de la biomasa (solid biofuels):
  - CEN/TS 164001:2005 ERRATUM:2008 – Método para la determinación del poder calorífico.

### 4.3. CARACTERIZACIONES SECUNDARIAS

#### 4.3.1. Análisis Granulométrico

La reducción granulométrica forma parte del proceso de preparación del combustible sólido y consiste en conseguir un tamaño de partícula óptimo para la combustión mediante la trituración y posterior separación de las partículas con el tamaño deseado. El tamaño final alcanzado dependerá del tipo de tecnología de combustión que se vaya a utilizar. En calderas de combustible pulverizado o de lecho fluido esta reducción de tamaño es especialmente crítica, alcanzándose tamaños medios inferiores a las 500 micras, para conseguir una buena conversión de la partícula. En cambio, en otras tecnologías como los quemadores de parrilla donde el tamaño medio que se alimenta es mucho mayor, aunque también es necesario un proceso de molienda, ésta es mucho menos selectiva. En general, la elección de la granulometría final de las partículas debe buscar el equilibrio entre obtener tamaños de partícula pequeños, que favorezcan su combustión (ya que habrá mayor superficie útil sobre la que se puedan producir las reacciones de oxidación), y el consumo eléctrico que esto supone para la planta. Una elección inadecuada de la granulometría del combustible bien puede generar bastantes inquemados si el tamaño elegido es demasiado grande y no permite su combustión completa en el tiempo de residencia asociado al reactor, o bien puede aumentar innecesariamente el consumo eléctrico de los molinos si el tamaño es demasiado pequeño.

Evidentemente, aunque se ha hablado de un tamaño de partícula asociado al combustible, en realidad no todas las partículas tienen el mismo diámetro, sino que tras el proceso de molienda se obtiene una distribución de tamaños por debajo del tamiz de menor luz de malla que se utilice como clasificador. En las instalaciones donde se realiza el acondicionamiento del combustible tras la etapa de molienda, se dispone de uno o varios tamices clasificadores que criban las partículas que cumplen con las exigencias de tamaño necesarias para el proceso, y devuelven al molino las partículas de mayor tamaño para continuar con su molienda. De este modo, la selección granulométrica necesaria para la combustión se realiza de forma automatizada. No obstante, cuando se recibe una partida de combustible en la planta es necesario realizar un estudio de granulometría para determinar las necesidades de molienda que serán requeridas antes de alimentarlo en el hogar.

Para realizar este ensayo, el equipo más utilizado es un tamizador. Este aparato consta de varios tamices con diferentes tamaños de paso apilados entre sí en orden de luz de malla decreciente. Una vez alimentada la muestra en el tamiz superior (luz de malla mayor), el conjunto se mueve por medios mecánicos (tamizador rotatorio, vibrotamizador) o manuales en un plano horizontal, clasificando las partículas en los distintos tamices siguiendo un orden de tamaño decreciente.

Para la determinación del análisis granulométrico de una muestra, se indican las normativas siguientes:

- En el caso del carbón [6]:
  - ASTM D4749/87 (2007) – *Standard Test Method for Performing the Sieve Analysis of Coal and Designating Coal Size.*
- En el caso de la biomasa (solid fuels):
  - CEN/TS 15149-1 – *Métodos para la determinación de la distribución de tamaño de partícula. Parte 1: Método del tamiz oscilante con apertura de malla igual o superior a 3,15 mm.*
  - CEN/TS 15149-2 – *Métodos para la determinación de la distribución de tamaño de partícula. Parte 2: Método del tamiz oscilante con apertura de malla inferior o igual a 3,15 mm.*
  - CEN/TS 15149-2 – *Métodos para la determinación de la distribución de tamaño de partícula. Parte 3: Método del tamiz rotatorio.*



Figura 9: Tamizadora analítica AS 300 control.

#### 4.3.2. Densidad Aparente

La densidad de una sustancia es una magnitud referida a la cantidad de masa contenida en un determinado volumen. Sin embargo, un sistema heterogéneo como es combustible sólido no presenta la misma densidad en las diferentes partes del mismo, y por ello, necesitamos determinar su densidad aparente.

La densidad aparente es una magnitud que está muy relacionada con la porosidad de los materiales, y al igual que el análisis granulométrico, también es un parámetro importante para los suministros de combustibles. Se define como el peso por unidad de volumen del



material incluyendo los huecos y poros que contenga. Los combustibles con alta densidad aparente favorecen la relación de energía por unidad de volumen, requiriéndose equipos de menor tamaño. Por otro lado, los materiales con baja densidad aparente necesitan mayor volumen de almacenamiento y transporte y, algunas veces, presentan problemas para fluir por gravedad, lo cual complica y eleva los costes del proceso.

En el caso de la biomasa este análisis es muy importante, ya que suelen presentar una densidad aparente baja, y por tanto una densidad energética baja, siendo necesario en muchos casos someterlo a procesos de densificación mediante la elaboración de pellets, briquetas o empacados (ver Anexo IV).

En la práctica, el análisis consiste en introducir una muestra del combustible en un recipiente normalizado. La densidad aparente, se calcula a partir del peso neto por volumen normalizado y se informa del contenido de humedad medido. Los equipos que se utilizan para realizar este ensayo son un recipiente normalizado, generalmente cilíndrico, para introducir las muestras y una balanza.

Los análisis se indican en las normativas:

- En el caso del carbón [6]:
  - ASTM D6347/D6347M-05 – *Standard Test Method for Determination of Bulk Density of Coal Using Nuclear Backscatter Depth Density Methods.*
- En el caso de la biomasa (solid fuels):
  - CEN/TS 15103 – *Métodos para la determinación de la densidad aparente de pila.*
  - CEN/TS 15150 – *Métodos para la determinación de la densidad de partículas.*

#### **4.3.3. Índice de Grindabilidad (molturabilidad)**

Sobre el año 1930, se creó el índice de grindabilidad que se utilizaba para estimar empíricamente la capacidad, el rendimiento y la energía requerida en el proceso de molienda. Hoy en día, el índice de grindabilidad determina la dificultad que muestra el combustible sólido al ser molido, así como el tamaño de partículas producido, ayudándonos a estimar el consumo eléctrico necesario en dicha molienda.

El uso de este análisis está muy presente en la industria del carbón debido a su gran dureza como combustible, siendo muy utilizado en las industrias cementeras, en las siderúrgicas y las industrias de producción químicas, y en algunos casos, como se indica a continuación, en las plantas de combustión. En el caso de la biomasa, esta propiedad no tiene relevancia dada su naturaleza fibrosa que dificulta su atrición, y por ello no existe la necesidad de realizar este análisis.

Dentro del carbón, su determinación está especialmente indicada en tecnologías de lecho fluido, donde las partículas están continuamente en contacto entre sí y con el material inerte del reactor, facilitando así su atrición en otras partículas más pequeñas. Hay que recordar que en un lecho fluido el tamaño de partícula determina completamente la fluidodinámica del lecho así como el tiempo de residencia de las partículas en el reactor antes de ser arrastradas por la corriente gaseosa ascendente. En otro tipo de tecnologías, aunque menos significativo, es importante conocer esta característica si se desea cambiar o mezclar distintos tipos de carbones con el fin de abaratar costes (por ejemplo, comprando carbón a diferentes proveedores potenciales). Así, si ambos carbones presentan una grindabilidad similar, puede suponerse un tamaño de carbón pulverizado semejante en la instalación de molienda existente. Si la grindabilidad del carbón sustituto (o complementario) fuera menor, el tamaño del carbón pulverizado resultante de la misma instalación de molienda sería mayor, con los consiguientes problemas relacionados con la producción de inquemados.

Este ensayo tiene como fundamento la aplicación de una cantidad definida de energía de molienda a una muestra del carbón a través de un pequeño pulverizador, para posteriormente determinar la variación de tamaño producida mediante tamizado. Para la calibración del sistema se emplean muestras de referencia de distintos índices Hardgrove (HGI), el cual nos proporciona un índice característico.

El equipo normalizado que se utiliza para este ensayo es un pulverizador de unos 50 cm de altura que consta de un molinillo de bolas de características definidas. Al girar un total de 60 vueltas, se desarrolla una cantidad fija de trabajo molturador sobre la muestra de carbón procesada. El producto molido pasa a través de un determinado tamiz normalizado, que es la medida del índice de grindabilidad del carbón considerado, y da como resultado un valor de 0 a 100. Carbones con índices inferiores a 50 presentan dificultad, debido a su dureza, para su pulverización [7].

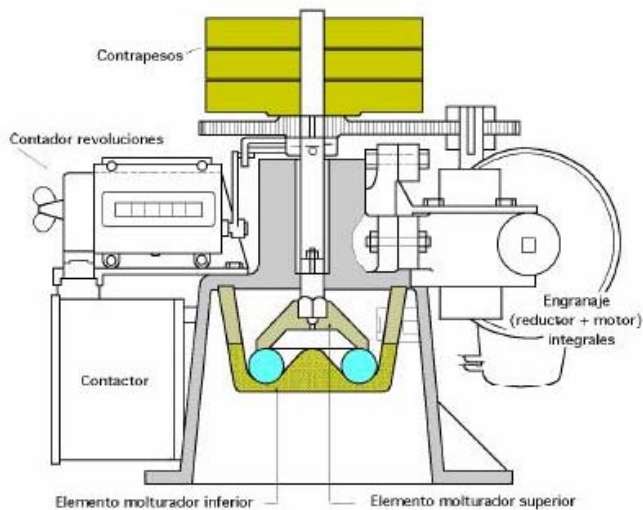


Figura 10. Equipo de ensayo de grindabilidad Hardgrove.



Figura 11. Equipo comercial de grindabilidad Hardgrove (HGI).

Algunas consideraciones importantes a tener en cuenta a la hora de realizar este análisis son [7]:

- Es un ensayo empírico que se ha ido perfeccionando con el tiempo, pero que todavía no está muy implantado a nivel industrial.
- A la hora de comparar los combustibles, no presenta un cambio lineal en la dificultad de moler (se producen desviaciones).
- Cuando la muestra del ensayo es una mezcla de carbones, el HGI final no es necesariamente la media ponderada de los componentes del carbón en la mezcla. Si los componentes de la mezcla tienen HGI similares la diferencia es pequeña. En cambio, cuando sus HGI son muy diferentes, el HGI final está más lejos de la media ponderada de los carbones de la mezcla.

A partir de estas consideraciones se puede concluir que la utilidad de este índice es discutible, ya que las condiciones del ensayo no reproducen la situación real en la instalación. Sin embargo, si se producen mejoras en su perfeccionamiento, se puede convertir en una caracterización importante en el proceso de preparación de los combustibles sólidos.

El índice de grindabilidad se indica en la normativa:

- En el caso del carbón [6]:
  - ASTM D409/D409M-09ae1 – Standard Test Method for Grindability of Coal by the Hardgrove-Machine Method.

#### 4.3.4. Índice de abrasividad

El índice de abrasividad de un combustible permite prever el desgaste y erosión que éste va a ocasionar en los conductos de transporte, en los molinos y en general en las paredes y tubos del hogar. Este ensayo, aunque no está muy extendido, tiene sentido realizarlo sobre combustibles abrasivos como el carbón, que contiene partículas de cuarzo en su estructura que contribuyen de forma significativa a la abrasividad de los equipos. En cambio, en el caso de la biomasa, este ensayo es innecesario ya que no posee propiedades de abrasión suficientes como para producir un desgaste elevado en los equipos durante su vida útil.

Por otro lado, cabe destacar, que no existe ningún ensayo normalizado para la caracterización del índice de abrasividad dentro de las normas UNE-CEN o ASTM, aunque generalmente, se suelen calcular mediante dos métodos:

- A. Determinando la cantidad de cuarzo presente en el carbón: Para ello, se quema la muestra de combustible, recogiendo la ceniza obtenida. Esta ceniza se lava para eliminar todos los componentes solubles en ácidos. Después, el residuo se tamiza para separar las fracciones correspondientes a los diversos tamaños que lo componen. A continuación, cada una de las fracciones correspondientes a cada tamaño se separa en un lote que tenga un total de 1000 partículas y, en cada uno de esos lotes, se determina el número de partículas de cuarzo presentes con la ayuda de un microscopio. Teniendo estos datos, se calcula el valor de la presencia de cuarzo que constituye un indicador de la abrasividad del carbón ensayado.
- B. Se determina mecánicamente: Mediante un equipo, el cual toma una muestra de carbón calibrada y se coloca en contacto directo con cuatro probetas de ensayo metálicas acopladas a un eje de rotación que gira un total de 12000 revoluciones a una velocidad de 24 rev/seg. Tras este proceso se determina la pérdida de peso sufrida por los testigos metálicos del ensayo y, a partir de aquí, se calcula el índice de abrasión para la muestra del carbón ensayada.

#### 4.3.5. Porosidad

Como se ha mencionado anteriormente, la porosidad de un material está muy relacionada con su densidad aparente. Conocer la porosidad de los combustibles sólidos es importante por diversos motivos. En primer lugar, es un parámetro que afecta al proceso de preparación del combustible, ya que la distribución y el tamaño de los poros de éste puede tener más afinidad a retener la humedad absorbida durante su transporte y almacenamiento. En consecuencia también tendrá un efecto sobre el proceso de combustión. Otros efectos sobre el proceso de combustión, más importantes si caben, son los siguientes. Por un lado, a mayor porosidad, mayor superficie efectiva para que el oxígeno penetre en el interior y se produzca una combustión más completa y homogénea en la partícula, disminuyendo la formación de inquemados. Por otro lado, en calderas de combustible pulverizado, una porosidad elevada facilita la fragmentación de la partícula durante la liberación violenta de los volátiles, facilitando la combustión del char resultante y por tanto disminuyendo los inquemados. Por el contrario, el aumento de la porosidad en tecnologías de lecho fluido, fragiliza su estructura y favorece su fragmentación por atrición, aumentando el arrastre de las partículas y generalmente aumentando los inquemados. En ambas tecnologías, la fragmentación en partículas más pequeñas produce un aumento de las cenizas volantes

con tamaños menores, que pueden provocar una disminución de la eficiencia de los equipos de limpieza y un aumento de los fenómenos de ensuciamiento.

La IUPAC (Unión Internacional de Química Pura y Aplicada) establece una clasificación del tamaño de los poros, según sea el valor de su diámetro promedio. Así se señalan los siguientes tres grupos [8]:

- Microporos: poros con diámetros medios inferiores a 2 [nm].
- Mesoporos: Poros con diámetros medios comprendidos entre 2 a 50 [nm].
- Macroporos: poros con diámetros medios superiores a 50 [nm].

En los combustibles sólidos porosos, que no presentan un tamaño uniforme de sus poros, aparte de determinar su porosidad global, puede ser interesante conocer también la contribución volumétrica de los micro, meso y macroporos.

A pesar de la importancia de este parámetro, no existe ningún ensayo normalizado para su caracterización dentro de las normas UNE-CEN o ASTM. No obstante, existen diversas técnicas que permiten obtener información de los volúmenes de los poros y su distribución de tamaño: adsorción de gases, porosimetría de mercurio, medidas de permeabilidad, difracción de rayos X, técnicas cromatográficas, técnicas calorimétricas y microscopía electrónica de transmisión o barrido (TEM y SEM).

Dentro de estas, las técnicas más utilizadas industrialmente son la adsorción de gases, la porosimetría de mercurio y la microscopía electrónica de transmisión o barrido (TEM y SEM).

#### 1. Adsorción de gases:

La adsorción física de gases constituye una de las técnicas más completas y extendidas para el estudio de la porosidad de los combustibles sólidos. Suele ser la más utilizada, debido a que las demás técnicas suelen tener un elevado coste [9]. Asimismo, la adsorción de gases permite el estudio de todo tipo de porosidad, mientras que las demás técnicas cubren únicamente un intervalo de porosidad más o menos restringido.

Esta técnica consiste en la retención de unos gases para la caracterización de los sólidos porosos, siendo el N<sub>2</sub> a 77 K el adsorativo más utilizado [9].

#### 2. Porosimetría de mercurio:

El análisis de porosimetría por inyección de mercurio es relativamente rápido y sencillo para la determinación de la estructura de los espacios vacíos de los combustibles sólidos. Permite también calcular la distribución de la superficie específica en función del tamaño de acceso a los poros. Además, este ensayo presenta gran utilidad en el análisis de la evolución del sistema poroso de un mismo material sometido a distintos procesos físicos o químicos.

El ensayo porosimétrico por inyección de mercurio consiste en inyectar mercurio a presión y registrar el volumen de mercurio absorbido. Para cada intervalo de presión considerado, el volumen de mercurio absorbido nos indica el volumen de poros de la muestra que tienen un determinado intervalo de tamaño de acceso.

De acuerdo con las características del ensayo debe tenerse en cuenta que [10]:

- Sólo se consideran poros abiertos, accesibles al mercurio.
- Se determina el tamaño de los conductos por los que tienen acceso los poros a partir de la superficie del material, y no el tamaño de los poros situados en su interior.
- Se trabaja con presiones elevadas, lo cual puede alterar la geometría del medio poroso.

- El ensayo precisa usar mercurio (material peligroso), por lo que deben extremarse las normas de seguridad.
- Se trata de un ensayo irreversible, ya que una fracción del mercurio queda atrapada en el sistema poroso.

Cabe destacar en su favor:

- La rapidez con que puede llevarse a cabo el ensayo.
- La simplicidad en el análisis de los resultados.
- El amplio intervalo de tamaños analizados.
- La mayor significación de dichos resultados cuando se trabaja en términos relativos. (Así, cuando se comparan materiales de la misma naturaleza, aunque la distribución de tamaños puede estar más o menos desplazada en valores absolutos, el resultado siempre es correcto en términos relativos).

Las curvas porosimétricas obtenidas tras el ensayo, además del valor cuantitativo que poseen como curvas de distribución, pueden ser contempladas como una radiografía o huella dactilar del sistema poroso, siendo denominadas por algunos autores como "espectro de la porosidad".

En cambio, las limitaciones de la porosimetría de mercurio vienen dadas por el hecho de que no siempre éste es capaz de vencer la tensión superficial para entrar en el interior de los poros estrechos; para ello habría que aplicar altas presiones que en muchos casos el propio material de la membrana no es capaz de soportar. Esto hace que en ocasiones se obtengan valores de la porosidad más bajos que en otras técnicas. Además, este ensayo presenta una limitación importante relacionada con el colapso de la porosidad del material si se aplican presiones demasiado altas, como las requeridas para llenar los microporos. Luego se concluye, que la porosimetría de mercurio sólo es aplicable para obtener una distribución de tamaño de la macroporosidad y parte de la mesoporosidad.



Figura 12. Equipo porosimétrico formado por la unidad "Macropore 120" (izquierda) para la determinación de la macroporosidad, la unidad "Porosimeter 2000 WS" y su módulo de registro (centro) para la microporosidad y un ordenador para el tratamiento y presentación de los datos suministrados por ambas unidades.

### 3. Microscopía electrónica de transmisión o barrido (TEM y SEM)

Esta técnica permite entre otras aplicaciones, observar de manera directa la morfología y textura de los materiales, mediante la emisión de un chorro de electrones a la muestra. Es una técnica cara pero muy efectiva en su uso, por lo que es muy utilizada a nivel industrial si se necesita bastante precisión.

En su versión de barrido (SEM: "Scanning Electron Microscopy") y por sus limitaciones de aumento, sólo es posible observar claramente la macroporosidad. Sin embargo, en su versión de transmisión (TEM: "Transmission Electron Microscopy"), es posible observar hasta los microporos.

#### 4.3.6. Índice de hinchamiento

El índice de hinchamiento (CSN), o también llamado índice de hinchamiento libre (FSI), forma parte del proceso de combustión y nos indica el poder de hinchamiento del combustible sólido al ser calentado, haciendo referencia a las características de carbonización y de producción de especies intermedias (char o coque).

Generalmente, se considera que un combustible tiene características de coquización si su CSN es cuatro, mientras que un CSN de siete o más indica un alto índice de hinchamiento. Esto sugiere que durante la combustión, la partícula del combustible se expandirá para formar residuos porosos de poco peso que serán emitidos con los gases de combustión y podrán contribuir, de esta forma, a unos elevados niveles de inquemados en las cenizas volantes. Es importante saber que el CSN no puede predecir el comportamiento de hinchamiento de los carbones a presiones elevadas, dato relevante para la utilización de los combustibles en los procesos de gasificación.

En el caso de la biomasa, puede ser un análisis interesante para comprobar su comportamiento durante la combustión, sin embargo debido a la escasa implantación que ha tenido la biomasa en la industria, no forma parte de los análisis típicos, ni existe una normativa que defina un análisis normalizado con este tipo de combustible.

El ensayo normalizado para el carbón es relativamente rápido y sencillo. Consiste en calentar una muestra de 1gr. de combustible molido en un crisol de dimensiones específicas, durante un tiempo especificado, hasta una temperatura de unos 820 °C. Después de la combustión se compara el coque residual obtenido con una serie de perfiles normalizados de referencia. Para obtener resultados uniformes, la norma ASTM debe ser seguida exactamente, ya que las diferentes velocidades de calentamiento y la distribución de tamaño de partículas en la muestra de carbón podrían dar resultados diferentes.

El índice de hinchamiento se indica en la normativa:

- En el caso del carbón [6]:
  - ASTM D720-91 (2010) – *Standard Test Method for Free-Swelling Index of Coal*.

#### 4.3.7. Análisis termogravimétrico (TGA)

Un análisis termogravimétrico es un grupo de técnicas que analizan las propiedades físicas de una sustancia y/o de sus productos de reacción en función de la temperatura mientras la sustancia se somete a un programa controlado de temperatura. Se pueden distinguir más de una docena de métodos térmicos, que difieren en las propiedades medidas y en los programas de temperatura. Estos métodos encuentran una amplia aplicación tanto en el control de calidad como en investigación de los combustibles sólidos. Dicho análisis incluye la termogravimetría (TG), el análisis térmico diferencial (DTA) y la calorimetría diferencial de barrido (DSC), entre otros. Estas tres técnicas serán discutidas, así como, la manera en la que

pueden combinarse en un mismo equipo que permitirá una información más extensa de la muestra.

En la industria, los análisis termogravimétricos (TG/DTG) son unos ensayos muy versátiles y ampliamente usadas en laboratorios I+D para estudiar y simular el proceso de combustión. También, se suelen utilizar en algunas centrales termoeléctricas para evaluar el comportamiento de un combustible determinado antes de alimentarlo en la caldera. Además, el TG/DTG puede evitar los problemas potenciales durante la combustión de algunos combustibles en instalaciones industriales, y se puede utilizar para la optimización del diseño del hogar o para analizar el char que queda después de la etapa de pirólisis. Combinada con otras técnicas experimentales, el TG/DTG puede dar información adicional del comportamiento de los combustibles sólidos.

A continuación, se analizan los diferentes métodos termogravimétricos:

- Análisis térmico diferencial (DTA): Es el menos utilizado de los tres. En este ensayo se analiza una pequeña cantidad del combustible en polvo (generalmente 10-20 mg) y de un material térmicamente inactivo, que se calientan separadamente en un horno eléctrico de atmosfera controlada. La diferencia de temperatura entre la muestra y el material inactivo se mide constantemente con un par térmico diferencial en función de la temperatura del horno. La curva obtenida es a veces llamada, curva de combustión [11].

Esta técnica cualitativa indica la temperatura a la cual tiene lugar el cambio energético del estudio y si el proceso es endotérmico o exotérmico. Sin embargo, con un buen calibrado es posible convertirla en semicuantitativa y obtener información del calor involucrado en el proceso [11].

- Análisis termogravimétrico (TG): En este análisis, se calienta una pequeña cantidad de muestra en polvo en un horno de atmosfera controlada, ya sea en modo isoterma (temperatura constante) o en modo no isoterma (temperatura ascendente). El cambio de peso de la muestra es medido en función de la temperatura del horno (modo no isotérmico) o del tiempo (modo isotérmico).
- Análisis termogravimétrico diferencial (DTG): es un análisis similar al TG, excepto que en él, se produce un seguimiento de la velocidad en la pérdida de peso, en el cual el tiempo se controla en función de la temperatura del horno. Cuando el combustible sólido es calentado en una atmosfera controlada con corriente de aire, el gráfico producido es generalmente conocido como "perfil de combustión" [11]. Si un gas inerte como el nitrógeno es utilizado en su lugar, el perfil obtenido es conocido como "perfil de emisión volátil" [11]. Los análisis DTG proporcionan huellas dactilares de un completo proceso de combustión del combustible sólido. El perfil de combustión da información del comportamiento de combustión de una partícula. Además, ajustando los parámetros del ensayo a los que se prevén en una instalación real, permite realizar una evaluación comparativa de cómo se va a comportar el combustible en distintos sistemas de combustión (pulverizado, lechos fluidos o parrilla). El perfil de emisión volátil da información de la descomposición de la sustancia orgánica del carbón cuando es calentada y también da información de la devolatilización del combustible sólido.

El TG, el DTG y el DTA son técnicas empíricas. Consecuentemente, todos los resultados dependen de las condiciones de las pruebas y de los equipos, así como de las características del combustible.

Además de lo expuesto, el DTA/TG/DTG permite determinar:

- El análisis inmediato: utilizando el TG en lugar del ensayo específico para este fin. Las ventajas que tiene son:

- a) Los componentes son determinados como compuestos en vez de elementos o grupos.
- b) No se necesitan tratamientos químicos en la prueba, y por consiguiente, se evitan errores de manipulación.
- c) La prueba se realiza en menos de 30 minutos y se pueden realizar los análisis de manera secuencial.
- d) Se puede automatizar.

Sin embargo, el TG es más caro que obteniéndolo mediante el análisis tradicional.

- Una evaluación comparativa del comportamiento de combustión de los combustibles sólidos.
- Información sobre todo el proceso de combustión.
- Datos cinéticos de la combustión.
- El poder calorífico (mediante el DTA).
- Estudios de gasificación de muestras carbonosas.
- Estudios de descomposición y estabilidad térmica.
- Determinación de impurezas.

Con el análisis de la ceniza volante y de la ceniza de combustión de lechos fluidos, el TG puede indicar:

- La eficacia de la combustión (perdida de combustible no quemado).
- Determinar la mezcla óptima del carbón para la desulfuración.

Además, se puede analizar con la correlación de las curvas DTA, TG y DTG la composición química y mineral de las cenizas volantes, para ayudar a decidir el uso industrial de los combustibles [12].

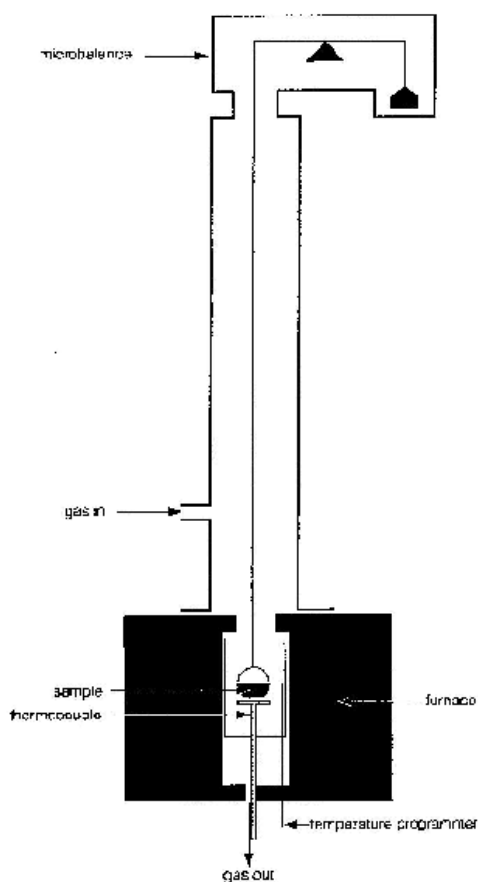


Figura 13. Representación esquemática de un sistema TG [11].



Figura 14. Sistema típico de TGA.



Sin embargo, los análisis TG/DTG tienen como negativo:

- No simula las combustiones en calderas de lecho fluido.
- Se limita a operaciones de combustión con temperaturas relativamente bajas.
- Presenta deficiencias a la hora de analizar los cambios de la estructura física del "char", debido al rápido ritmo de la combustión.
- La interpretación de los resultados puede ser complicada.

Finalmente cabe destacar, que a pesar de su uso industrial no existe ningún ensayo normalizado para la caracterización del análisis termogravimétrico dentro de las normas UNE-CEN o ASTM. Debido a esto, para que los resultados sean reproducibles y comparables, las condiciones experimentales deben estandarizarse. Sin embargo, será difícil establecer una norma que cubra los diferentes tipos de combustibles sólidos, los diferentes equipos de análisis y sus diferentes aplicaciones.

#### **4.3.8. Análisis de composición de las cenizas**

Como se introdujo en la determinación del análisis inmediato, la cantidad y composición de las cenizas del combustible es una de las preocupaciones ambientales y operacionales más importantes en una central termoeléctrica. Por un lado, tienen un efecto negativo en la combustión de la fracción orgánica del combustible, absorbiendo calor y dificultando el contacto entre oxidante y char. Por otro lado, dependiendo de su composición, tienen mayor o menor tendencia a depositarse en forma de escorias sobre las paredes del hogar dificultando la transferencia de calor y aumentando los costes de mantenimiento de los equipos. En los últimos años, diversos estudios han constatado empíricamente la relación entre la composición química de las cenizas con la deposición de las mismas, ya que se puede comprobar que el comportamiento de la ceniza en la planta viene influenciada por su morfología, su tamaño y su composición química. Finalmente, al igual que con los óxidos de nitrógeno y óxidos de azufre su emisión a la atmósfera está limitada por directivas medioambientales en función del tamaño de la planta, siendo necesaria la implantación de equipos de limpieza de partículas, generalmente cámaras de sedimentación, ciclones, filtros y precipitadores electrostáticos (ver Anexo VII). En concreto, en el caso de los precipitadores electrostáticos, su eficiencia de captación viene determinada por las propiedades eléctricas de las cenizas (resistividad), aunque en este trabajo no abordaremos su determinación al no existir un ensayo normalizado y al no quedar totalmente demostrada su relación con otras variables que pueden afectar también a la eficiencia de los precipitadores tales como la morfología y el tamaño de la partícula. Por todo ello, el interés por determinar la composición de las cenizas formadas durante la combustión es fundamental para el diseño de los equipos de una planta de combustión y los postratamientos necesarios para la limpieza de los gases producidos.

Industrialmente, el análisis de composición de las cenizas está estandarizado en las normas ASTM en el caso del carbón. No obstante, debido al constante desarrollo de nuevos equipos y metodologías de análisis, existen diferentes tecnologías de ensayo para determinar su composición y relacionar dichas mediciones a su escorificación. En el caso de la biomasa, no existe todavía ninguna norma estandarizada para este análisis. No obstante, su análisis se puede realizar por las mismas técnicas que las utilizadas para el carbón.

Los sistemas más utilizados para determinar la composición de las cenizas se basan en la excitación de los elementos químicos y son los siguientes:

- **Espectroscopía de Absorción Atómica (AAS)**: se basa en el principio de que los átomos libres en estado fundamental pueden absorber la luz a una cierta longitud de onda. La absorción es específica, por lo que cada elemento absorbe longitudes de onda únicas. Por lo tanto, dicha técnica nos permite diferenciar los distintos elementos de muestras desconocidas. Actualmente, las tecnologías de espectroscopia atómica están tendiendo a emigrar de la "absorción" a la "emisión".

- Espectroscopía de Emisión Atómica (ICP-AES): el fundamento del método es parecido a la técnica AAS y se basa en la emisión sobre la muestra de un espectro de frecuencias electromagnéticas. Esta emisión produce una excitación en la muestra en forma de radiación, siendo única en cada elemento. El ICP-AES permite realizar análisis en solo unos minutos, a diferencia del proceso analítico del AAS que es muy laborioso.
- La fluorescencia de rayos X por energía dispersiva (EDXRF): es una técnica de muestreo versátil, rápida y no destructiva relativamente nueva, que reconoce un gran número de elementos químicos (no compuestos químicos) y presenta los resultados en tiempo real. La técnica EDXRF utiliza la emisión secundaria o fluorescente de radiación X que se genera al excitar una muestra con una fuente emisora de rayos X. La radiación X incidente o primaria expulsa electrones de capas interiores del átomo. Entonces, los electrones de las capas más externas ocupan los lugares vacantes, y el exceso energético resultante de esta transición se disipa en forma de fotones: la llamada radiación X fluorescente o secundaria. Esta radiación de fluorescencia es característica para cada elemento químico. Por lo tanto, es posible identificar un elemento dentro del espectro de la muestra si se conoce la energía entre los orbitales atómicos implicados (longitud de onda). La concentración de cada elemento se detecta midiendo la intensidad de la energía asociada a cada transición de electrones. Es decir, la salida de un análisis EDXRF es un espectro que muestra la intensidad de radiación en función de la energía.
- Láser Electroscópico de Emisión por Inducción (LIBS): es un tipo de emisión atómica con espectroscopía que utiliza una alta energía del láser de pulso como la fuente de excitación. El láser se enfoca para formar un plasma, que atomiza y excita las muestras. Debido a que todos los elementos emiten luz de frecuencias características cuando está excitado a temperaturas suficientemente altas, LIBS puede, en principio, detectar todos los elementos, limitado sólo por la potencia del láser, así como la sensibilidad y la longitud de onda del espectrógrafo y detector. Este sistema de medición es extremadamente rápido, proporcionando la recogida de datos después de su análisis en cuestión de segundos.

Los análisis de composición de las cenizas se indican en las normativas:

- En el caso del carbón [6]:
  - ASTM D3682 - 01 (2006) – Standard Test Method for Major and Minor Elements in Combustion Residues from Coal Utilization Processes.



Figura 15. Equipo de Espectroscopía de Absorción Atómica (AAS).



Figura 16. Un equipo ICP-AES.

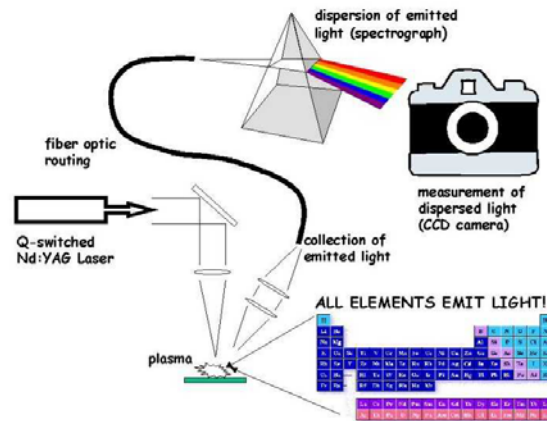


Figura 17. Esquema de un sistema de LIBS.

#### 4.3.9. Análisis de fusibilidad de cenizas

El análisis de fusibilidad de las Cenizas (AFT) se utiliza en el proceso de combustión para predecir la propensión de los combustibles sólidos a convertirse en escoria y suciedad cuando son sometidos a altas temperaturas en los hornos. Además, este análisis es importante en las especificaciones del diseño y operación de hornos y calderas, pues establece los límites de temperaturas máximas permisibles. Las características de fusibilidad de las cenizas de los combustibles sólidos dependen principalmente de la composición química de las cenizas y del tipo de atmósfera utilizada a la cual se somete a las cenizas. Las cenizas que funden fácilmente se aglomeran y obstruyen los pasos de aire, atacan las calderas y envuelven el material combustible que es arrastrado, produciéndose más inquemados. Igualmente es importante para la conservación de los haces tubulares pues las cenizas volantes se adhieren a los tubos si su estado es viscoso dificultando la transferencia de calor para la generación de vapor [13].

El método empírico para determinar el AFT consiste en el calentamiento progresivo en condiciones normalizadas de un cono de cenizas a una velocidad, temperatura y atmósfera controlada (oxidante o reductora). Se definen distintas etapas en la transformación morfológica que la muestra experimenta con el aumento de temperatura:

- Temperatura de deformación inicial
- Temperatura de reblandecimiento
- Temperatura hemisférica
- Temperatura de fluidez

Aunque no todas estas temperaturas se especifican de igual manera en las diversas normas (ASTM, UNE-CEN), su determinación es crítica para el diseño de una caldera. La temperatura de fusión de las cenizas, depende fundamentalmente de su composición, siendo la alúmina la que proporciona un punto de fusión más alto, mientras que otros compuestos como, los óxidos de manganeso o el óxido de hierro lo reducen. Algunos carbones al quemarse muestran una cierta tendencia a producir escorias de gran tamaño, debido básicamente al óxido férrico que contienen y que durante la combustión se reduce a óxido ferroso, que se combina con las cenizas.

Aunque, el análisis de fusibilidad de las cenizas se utilice mucho, no está muy claro hasta qué punto reproduce las condiciones reales que se darán en una caldera. En particular, se ha investigado y se ha puesto en duda, ya que este ensayo difiere bastante del comportamiento real que se produce en las calderas. Además, la prueba no es de suficiente precisión, ya que en las normas estandarizadas no se establecen unas diferencias

significativas en el ensayo dependiendo del tipo de caldera en el que se va a quemar el combustible.

Debido a esto, debemos tener en cuenta que las mediciones son subjetivas y que las pruebas comparativas son bastante pobres, especialmente si analizamos la temperatura de deformación inicial.

Cabe mencionar, que la cantidad y concentración de los elementos hallados en las cenizas varían dependiendo de donde sean recogidas en la propia planta, como se puede comprobar en la siguiente figura.

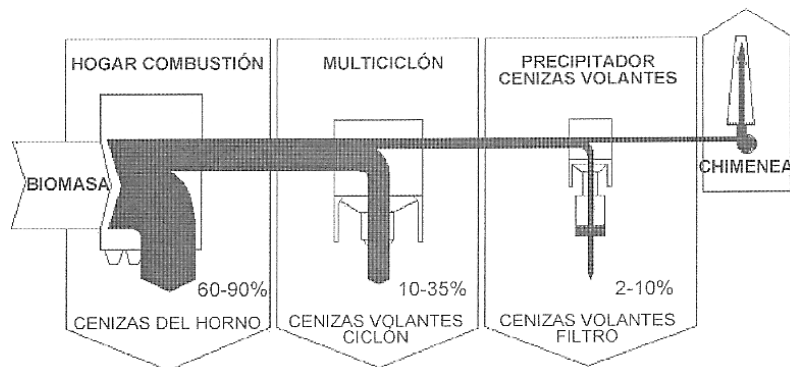


Figura 18. Fracciones de ceniza producidas en plantas de combustión de biomasa.

Los análisis de fusibilidad de las cenizas se indican en las normativas:

- En el caso del carbón [6]:
  - ASTM D1857-04 – *Standard Test Method for Fusibility of Coal and Coke Ash.*
- En el caso de la biomasa (solid fuels):
  - CEN/TS 32109:1995 – *Combustibles minerales sólidos. Métodos para la determinación de la fusibilidad de las cenizas. Método del tubo a alta temperatura.*

**CAPITULO 5:**  
**RESUMEN Y CONCLUSIONES**  
**GENERALES**

El carbón y la biomasa son los aprovechamientos energéticos más representativos de los combustibles sólidos para la producción de energía eléctrica. Se caracterizan por su diversidad y abundancia de recursos, en el caso del carbón; y por su producción no contaminante e inagotable, si nos referimos a la biomasa. Sin embargo, en la actualidad, no sólo basta garantizar un suministro energético, sino que para seguir siendo competitivos frente a otros recursos energéticos como el gas (alcanza muy buenos rendimientos y es menos contaminante que el carbón) es necesario suministrar un abastecimiento energético diverso, seguro, respetuoso del medio ambiente y con una buena relación coste-eficacia. Para ello, deben darse las condiciones políticas, socioeconómicas, empresariales y tecnológicas adecuadas en el mercado.

Esto ha causado en la industria energética un impulso en la mejora de las propiedades de los combustibles sólidos, así como su eficiencia durante el proceso de combustión y los equipos de limpieza de gases y partículas. Tienen como pretexto asegurar un perfeccionamiento de la instalación, disminuyendo las emisiones contaminantes y sus costes. Para lograrlo hay que tener en cuenta que las propiedades de un combustible pueden ser muy variables, y por tanto, también los equipos y procesos para su aprovechamiento energético. Al mismo tiempo, hay que saber que muchas de estas propiedades no solo influyen en el proceso de combustión, sino también en otras operaciones relacionadas con la preparación del combustible y con el tratamiento de los residuos y emisiones generadas. Por este motivo, antes de alimentar un combustible sólido en una instalación es necesario determinar sus propiedades físico-químicas mediante la realización de unos análisis que permitan caracterizar sus propiedades como combustible, y así determinar los pretratamientos necesarios y las condiciones óptimas para dar una información fiable y cualitativa de la adecuación de un combustible a los equipos y condiciones de operación de una instalación de combustión determinada.

Por ello, en el presente proyecto se ha estudiado los diferentes análisis, equipos y normativas normalizadas de los combustibles sólidos con el objetivo de determinar unas mejores propiedades del combustible y alcanzar así unas condiciones más eficientes de combustión, minimizando las emisiones de gases y partículas.

Las conclusiones generales que se extraen del trabajo realizado son las siguientes:

- Los análisis de caracterización son muy necesarios en las plantas de combustión, ya que nos permiten determinar las propiedades físico-químicas óptimas de los combustibles sólidos, y así, obtener el máximo rendimiento de la instalación de combustión.
- La falta de una buena caracterización del combustible puede ser un factor que contribuya a producir graves daños en la maquinaria de la instalación de combustión y en el medioambiente.
- La investigación ha permitido solucionar los problemas que se producían hace décadas a cerca de la dificultad, inexactitud y tiempo de diversos análisis. Este avance ha permitido también la automatización de los análisis, llegando hasta tal punto que se pueden realizar varios análisis en un mismo equipo (TGA), facilitando en gran medida el estudio de la caracterización de los combustibles sólidos.
- Es necesario la creación de unas normativas estandarizadas en todos los análisis de caracterización de los combustibles sólidos, porque si no se normalizan, se corre el riesgo a cometer errores.
- Con la implantación de nuevas legislaciones que promueven las energías renovables, dichas técnicas analíticas, han tenido un nuevo auge de uso debido al aumento de producción de energía eléctrica a partir de biomasa. Gracias a su combustión o a la co-combustión con el carbón, la implantación de la biomasa

como energía renovable necesita la realización de ensayos para comprobar su viabilidad, y así, producir mejoras en los análisis de caracterización que han quedado obsoletos.