



AE-COFIS. Energías de Futuro. Organizada por el Colegio Oficial de Físicos.

FACTORES DE INFLUENCIA EN LA FORMACIÓN DE EMISIONES DE METALES TRAZA DURANTE LOS PROCESOS DE CO-COMBUSTIÓN DE CARBÓN Y RESIDUOS BIOMÁSICOS

M^aLuisa Contreras
J. Miguel Arostegui
Lourdes Armesto

Unidad de Valorización Energética, Combustibles y Residuos
Dpto. Energía. Ciemat

FACTORES DE INFLUENCIA EN LA FORMACIÓN DE EMISIONES DE METALES TRAZA DURANTE LOS PROCESOS DE CO-COMBUSTIÓN DE CARBÓN Y RESIDUOS BIOMÁSICOS

M^a Luisa Contreras, J.Miguel Arostegui , Lourdes Armesto.

mluisa.contreras@ciemat.es

Unidad de Valorización Energética, Combustibles y Residuos.

Dpto. Energía. Ciemat.



“Energías de Futuro”

5 de diciembre de 2008

ÍNDICE

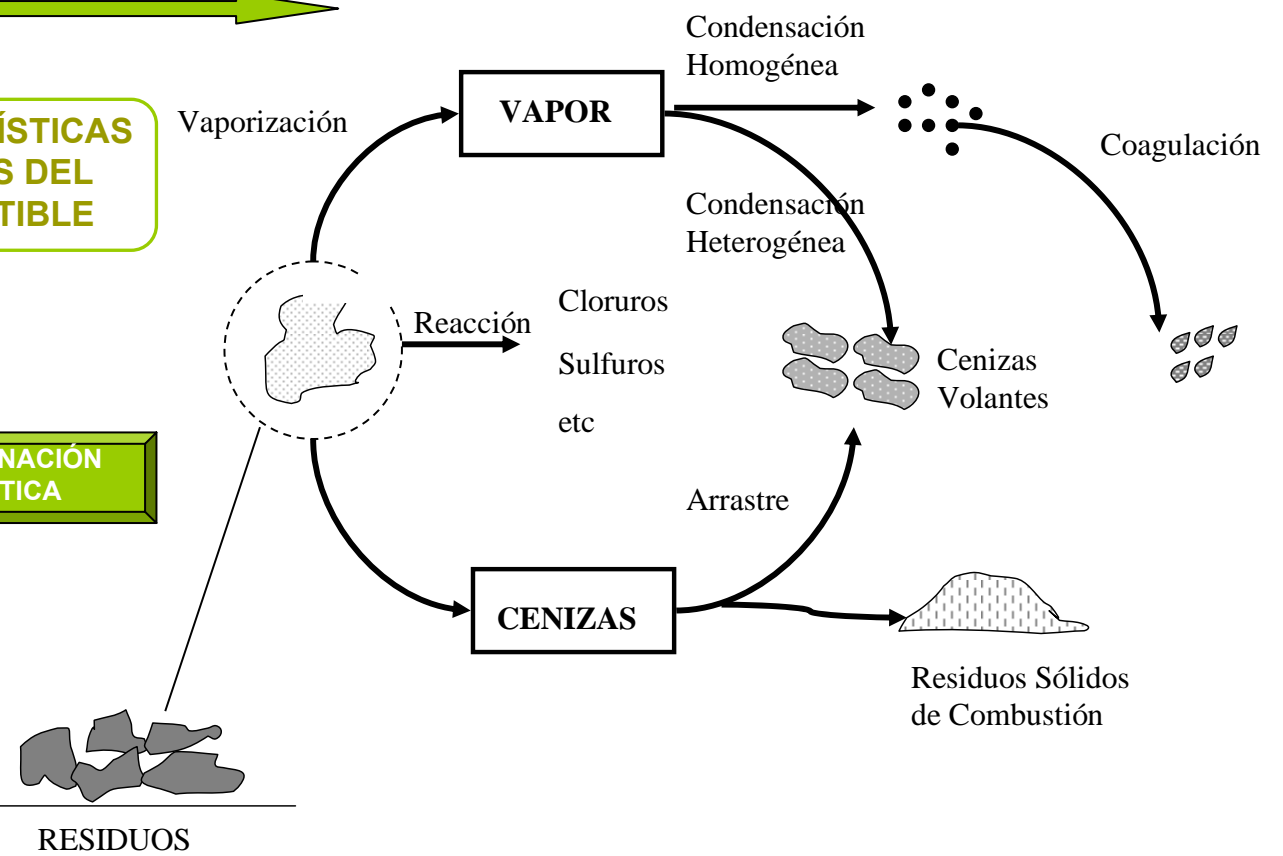
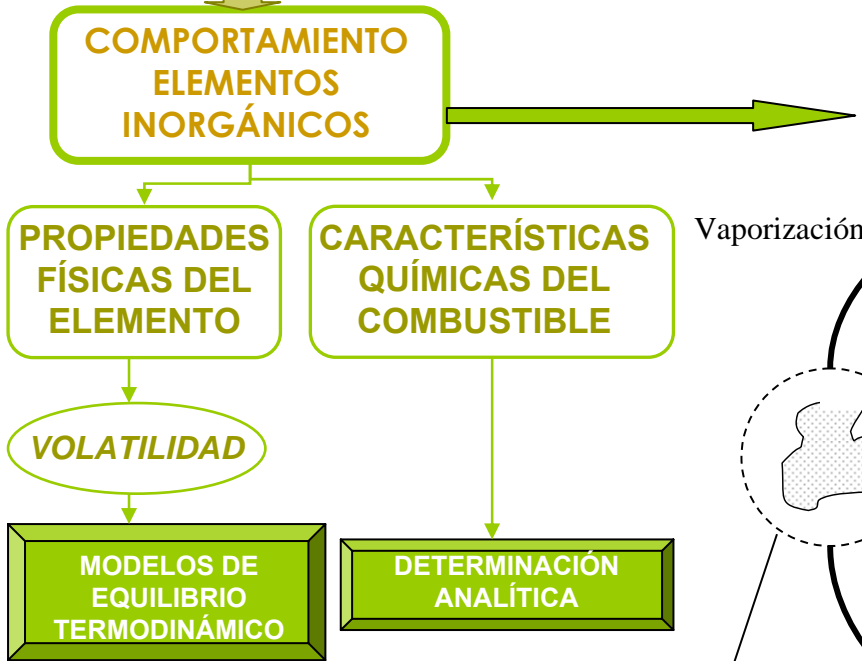
1. INTRODUCCIÓN. LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN.
2. OBJETIVOS.
3. DESARROLLO DE EQUILIBRIOS TERMODINÁMICOS.
 - PREDICCIÓN TERMODINÁMICA DEL COMPORTAMIENTO DE METALES TRAZA.
 - FACTORES DE INFLUENCIA EN EL COMPORTAMIENTO DE METALES TRAZA:
 - PRESIÓN
 - CONCENTRACIÓN
 - FORMA QUÍMICA
 - COMPOSICIÓN CENIZAS
 - OXÍGENO
 - AZUFRE
 - CALCIO
 - INTERACCIÓN ENTRE METALES TRAZA
5. CONCLUSIONES.



LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN



- Aumento del rendimiento energético.
- Estudio de los problemas de operación (ensuciamiento, escorificación, corrosión).
- Minimización del impacto ambiental del proceso (partículas submicrónicas, "metales traza").



OBJETIVOS

* **Estudio del Comportamiento de Metales Traza en procesos de co- combustión de mezclas de carbón y residuos biomásicos.**

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- **Puesta a punto de la metodología de determinación de metales traza (Hg, As, Cd y Sb) en muestras sólidas (biomasas, carbones y cenizas).**
- **Estudios teóricos del efecto de distintas variables de operación y composición de los combustibles sobre el comportamiento de metales traza en combustión.**
- **Estudios previos de enriquecimiento de metales traza en residuos sólidos procedentes de co-combustión de carbón y residuos biomásicos en lecho fluidizado.**
- **Desarrollo y puesta a punto de la metodología de toma de muestras y análisis de de metales traza en fase gas : EPA 29, ONTARIO HYDRO**



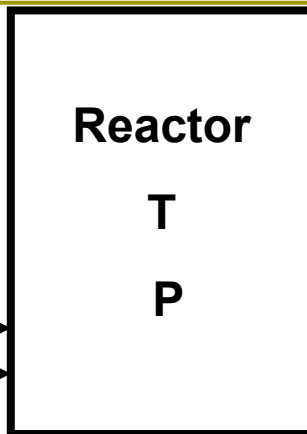
Desarrollo de Equilibrios Termodinámicos

*HSC Chemistry 5.0: Cálculo de Equilibrio químico

Minimización de la Energía Libre de Gibbs

Combustible y Atmósfera:

- ✓ C, H, O, N, S, Cl.
- ✓ Si, Al, Ca, Fe, Mg, Na, K.
- ✓ Hg, As, Cd, Sb.



- 1- Considerando los componentes mayoritarios del combustible
- 2- Interacciones con componentes minoritarios
- 3- Interacciones entre elementos traza

- T= 200- 1500°C.

- P= 1 atm.

- Atmósfera de combustión (Ensayos)

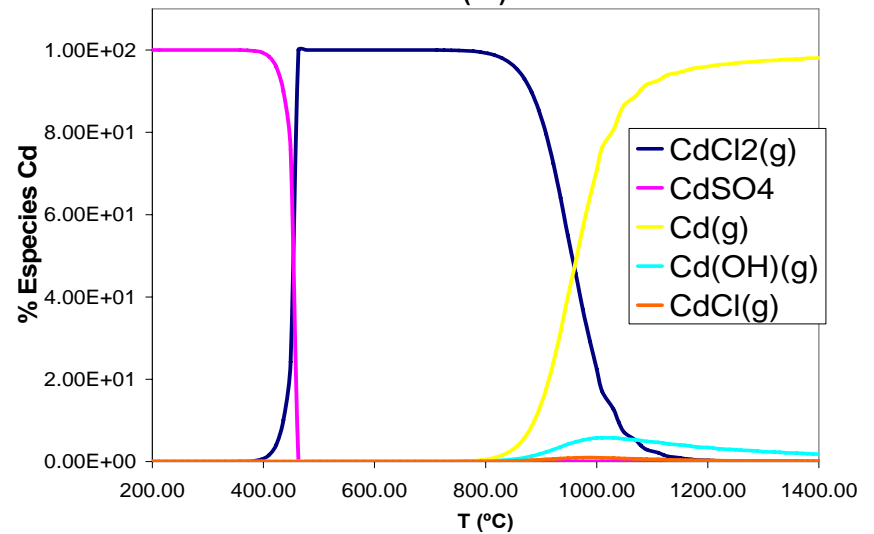
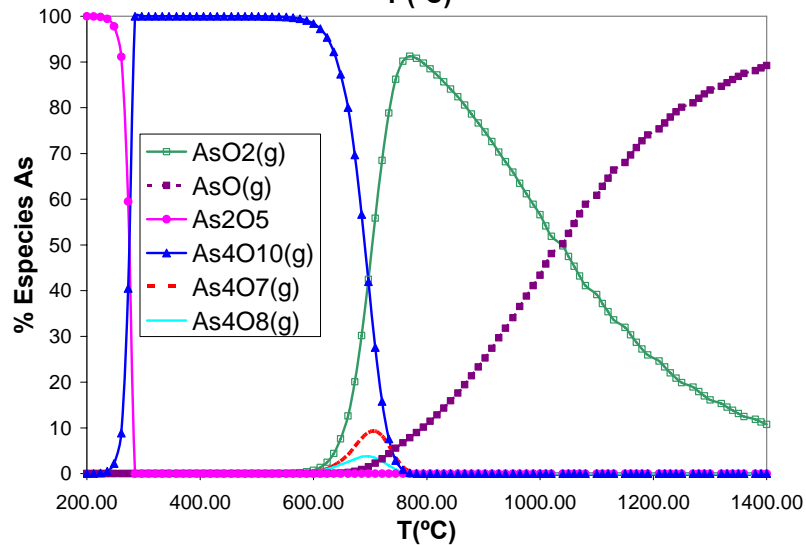
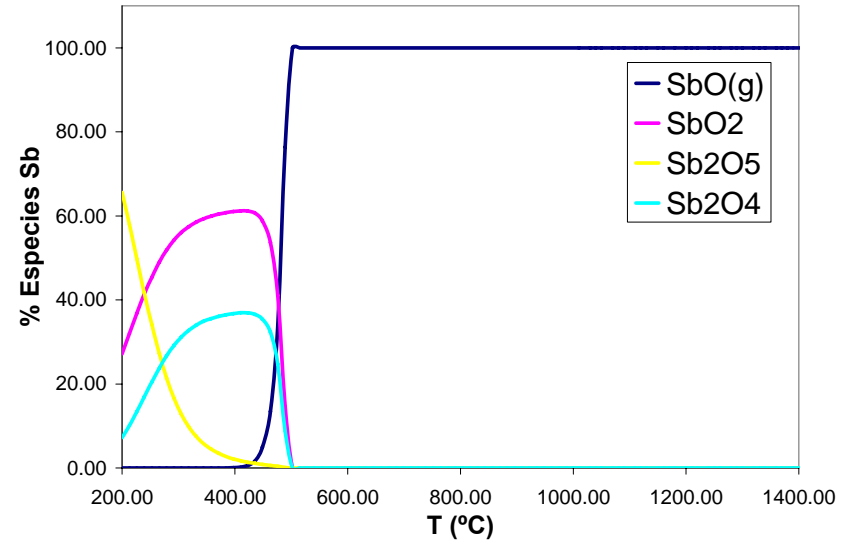
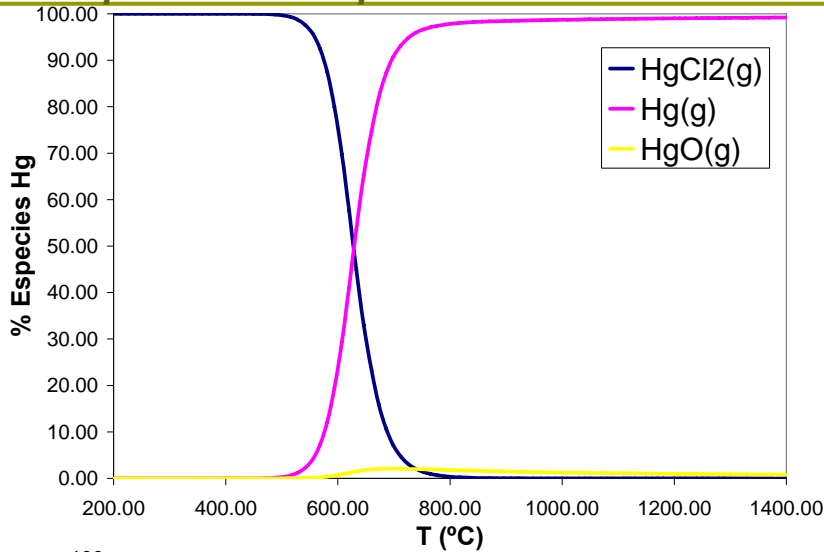
- Composición combustible (carbón/ orujillo, 60/ 40) :

Etapa de Caracterización.

ANÁLISIS INMEDIATO (% en base seca)		ANÁLISIS ELEMENTAL (% en base seca)		ELEMENTOS MAYORITARIOS (g/Kg)		ELEMENTOS TRAZA (µg/Kg)		PODER CALORÍFICO	(MJ/ Kg)	(Mcal/ Kg)
Cenizas (550°C)	10.3	C	49.6	Na	0.84	Hg	161.6	Superior (humedad= 0.0 % b.h)	20.0	4.78
		H	3.9	K	3.81	As	18785			
		N	1.66	Mg	1.9	Cd	316.2	Superior (humedad= 7.8 % b.h)	18.4	4.40
Volátiles	42.3	S	0.58	Ca	5.14	Sb	60060			
		Cl	0.11	Al	22.2			Inferior (humedad= 0.0 % b.h)	19.2	4.58
				Fe	10.					
Carbono fijo	47.4							Inferior (humedad= 7.8 % b.h)	17.5	4.18
HUMEDAD (% base húmeda)	7.8									

Predicción Termodinámica del comportamiento de Metales Trazas

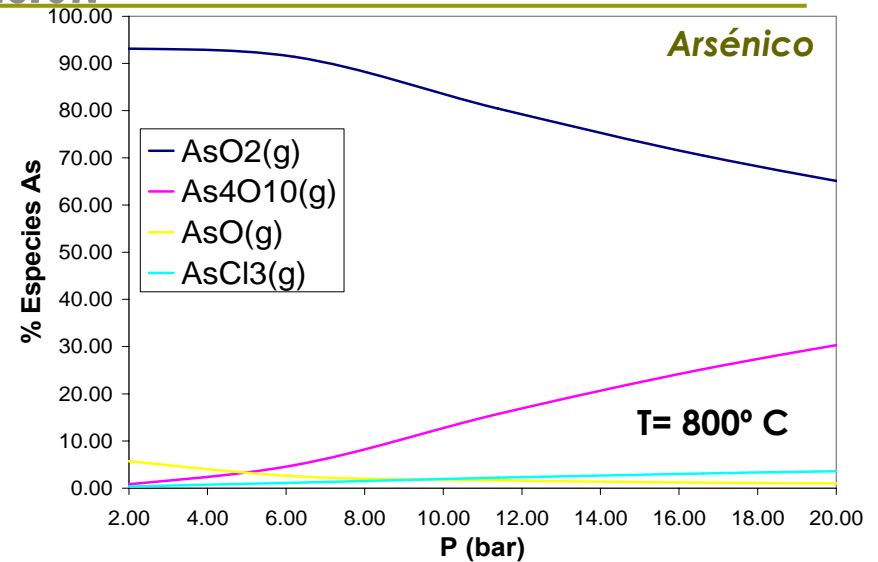
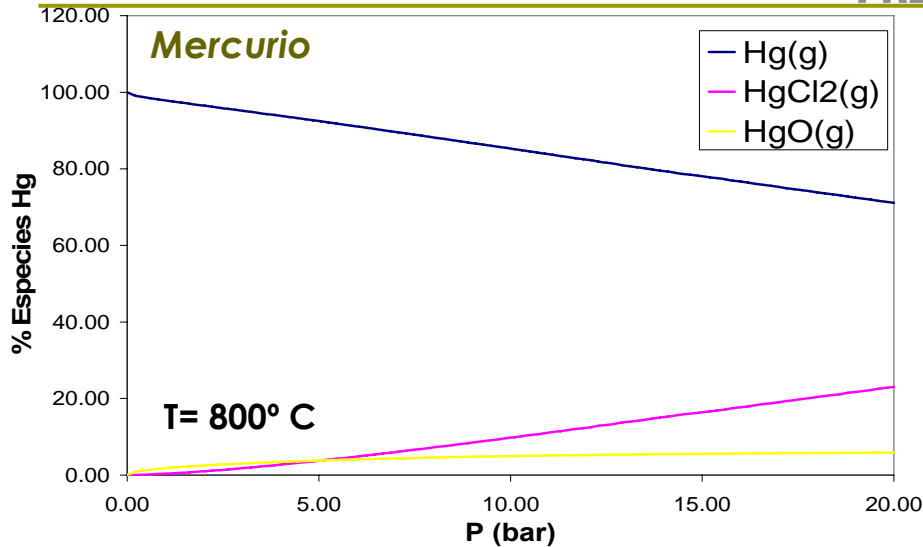
Composición de Equilibrio en una atmósfera de combustión



RESULTADOS

Factores de Influencia en el comportamiento de metales traza:

* PRESIÓN



Cd y Sb → Las variaciones de presión no afectan a la distribución de especies en el equilibrio

* Concentración de Elementos Traza

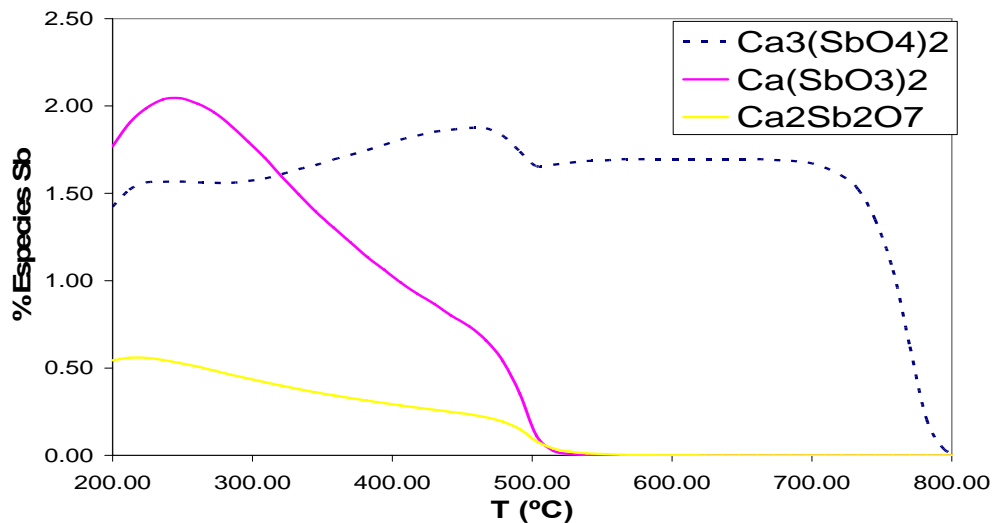
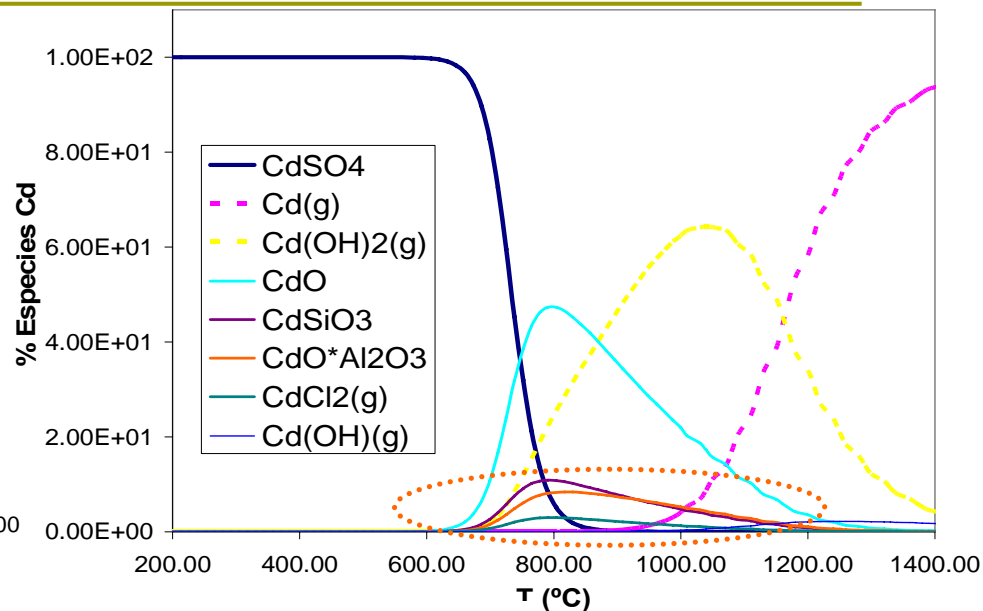
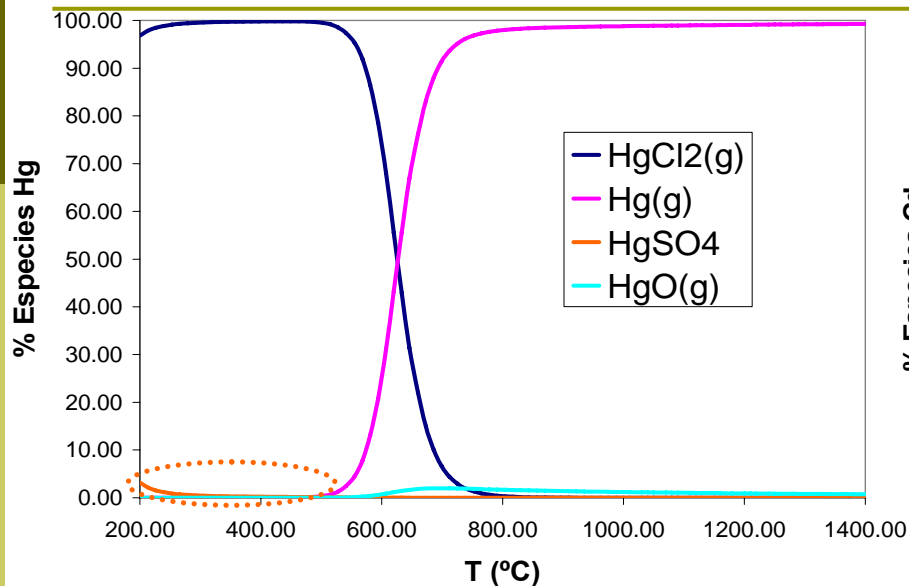
❖ No influye en la **distribución** de especies en el equilibrio

* Modo de aparición de Elementos Traza en el combustible

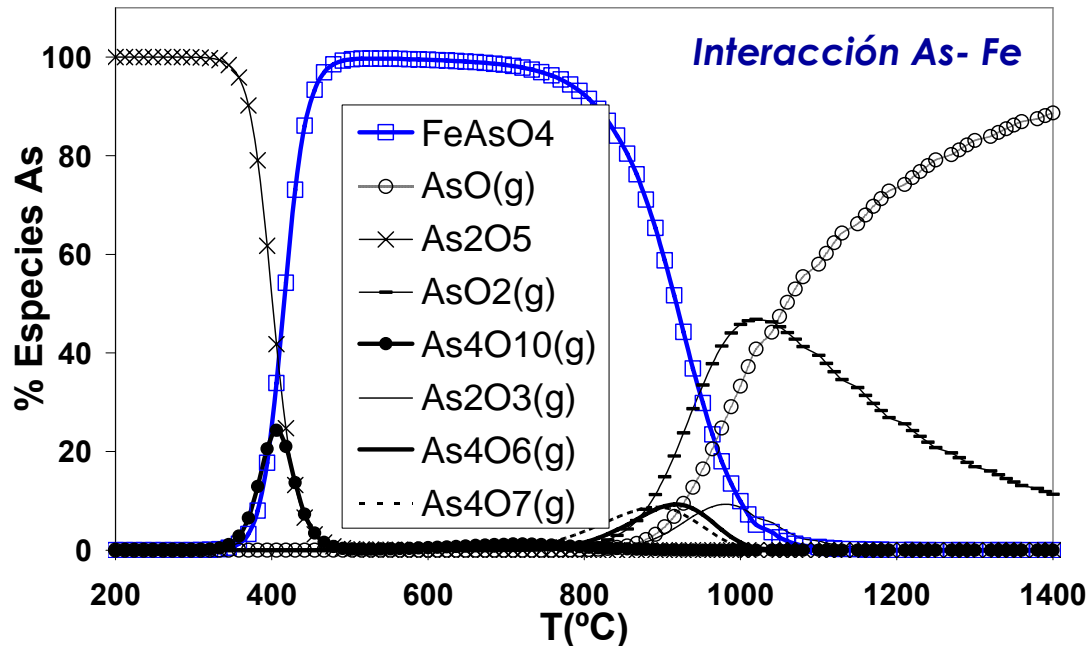
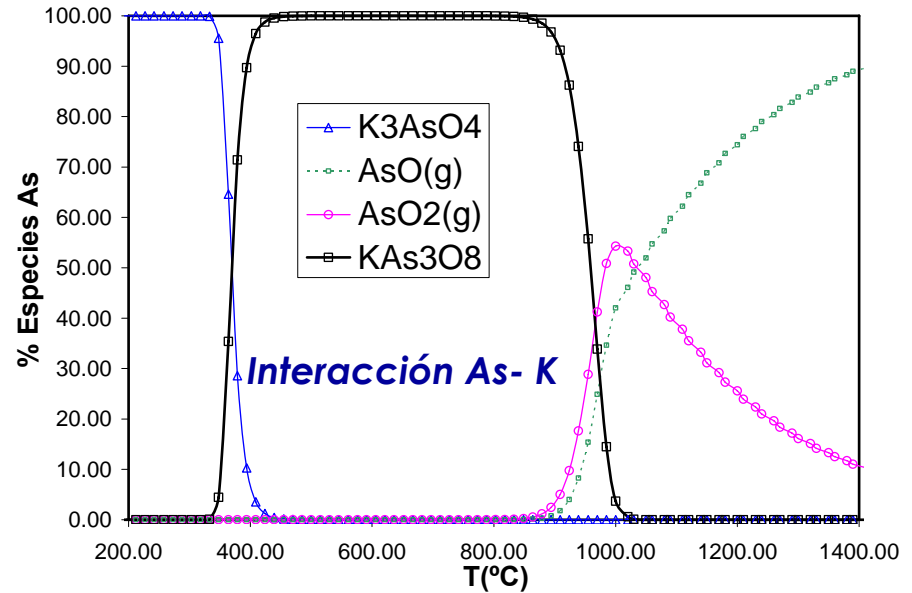
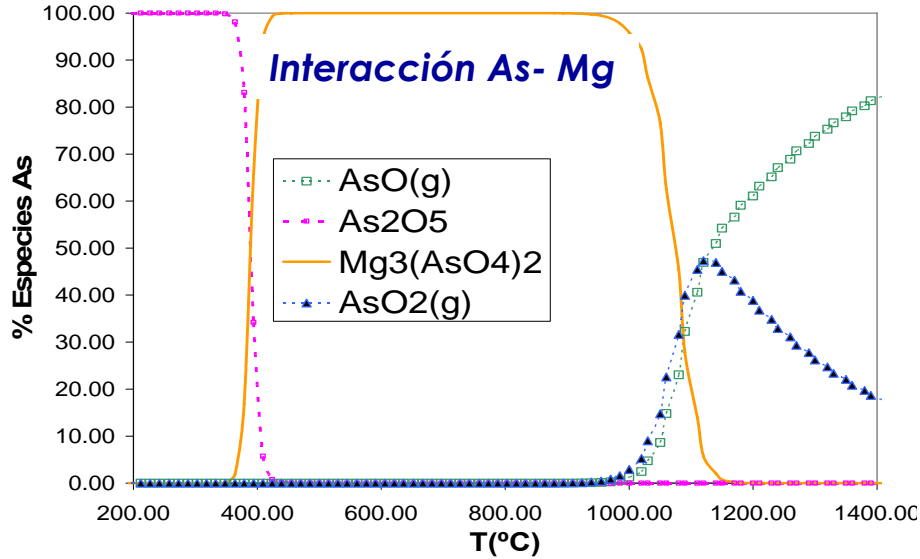
❖ La forma química puede limitar la volatilización

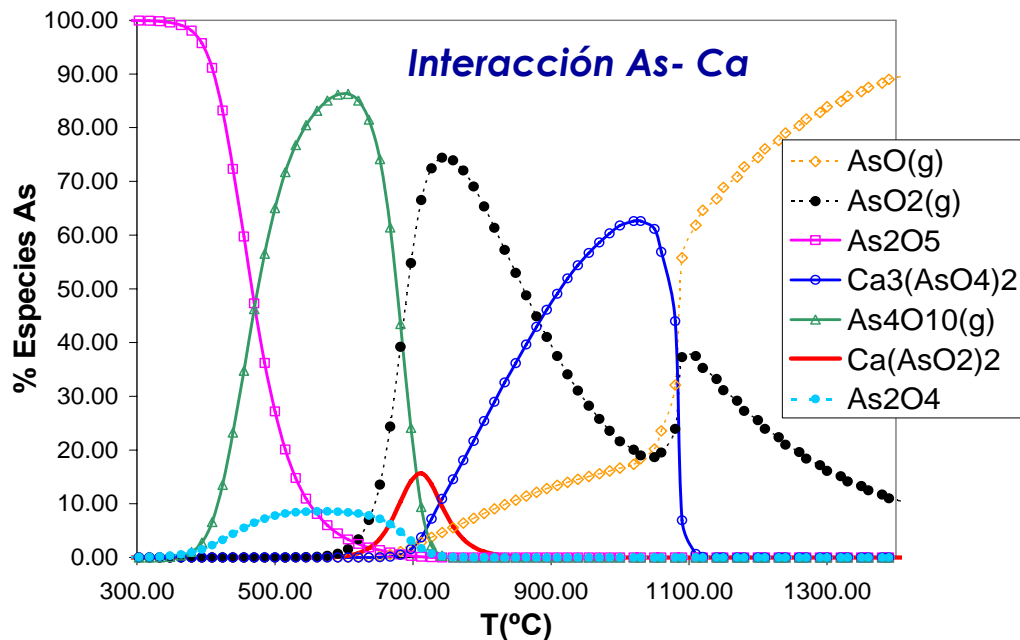
Factores de Influencia en el comportamiento de metales traza

* Presencia de elementos formadores de cenizas



Presencia de elementos formadores de cenizas- As

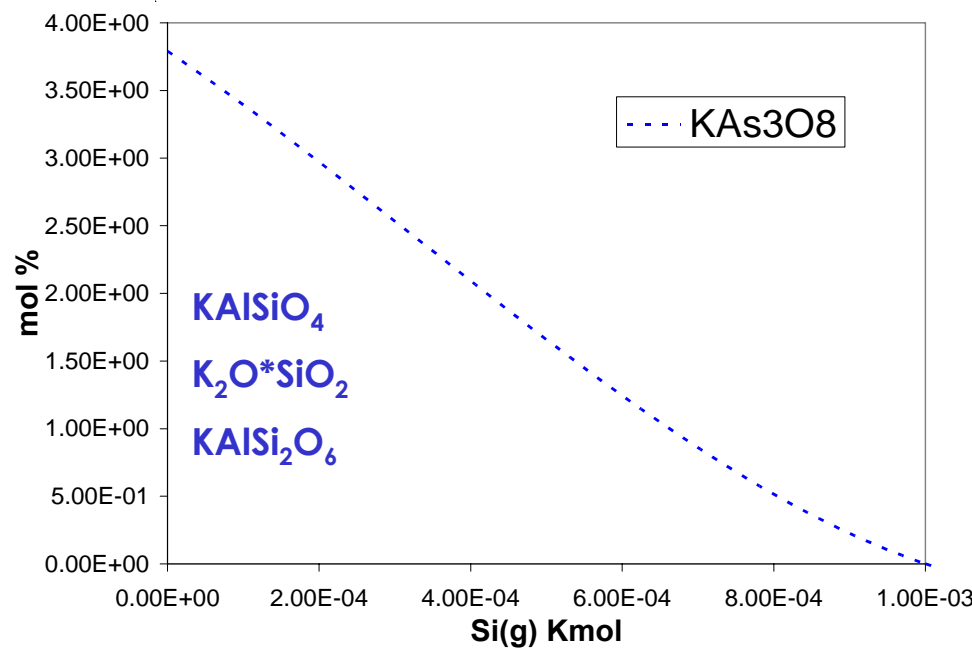


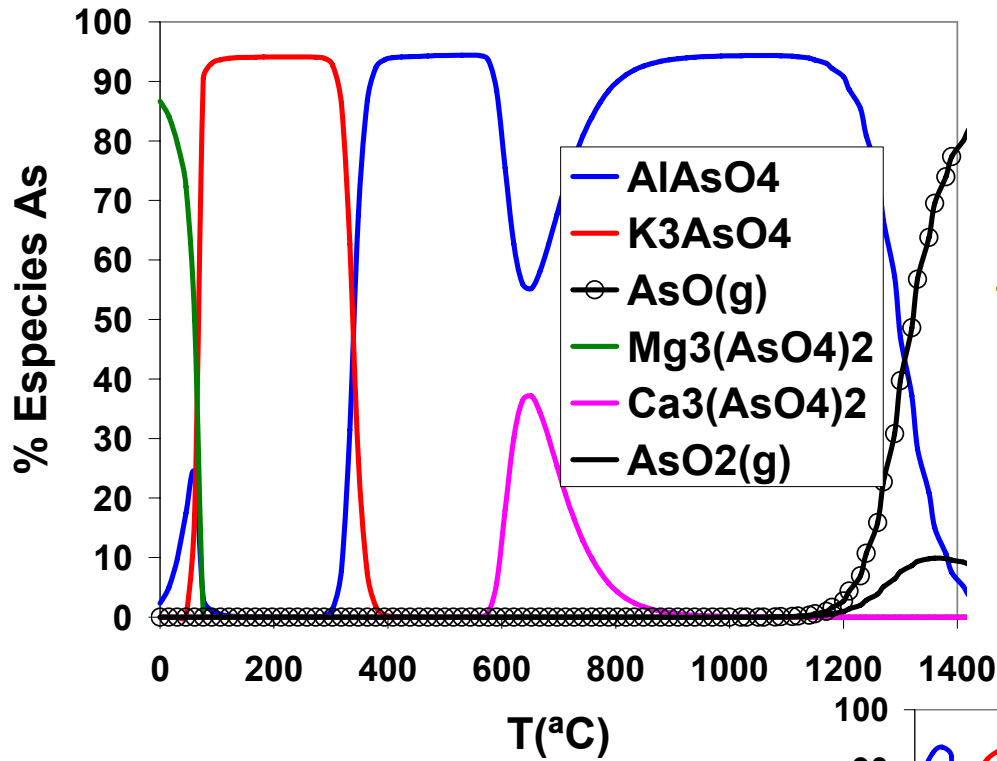


Presencia de elementos formadores de cenizas- As

Otras Interacciones

- **Interacción As- Al:** $AlAsO_4 \rightarrow a T < 1400^\circ C.$
- **Interacción As- Na:** $NaAs_3O_8 \rightarrow a T < 900^\circ C.$



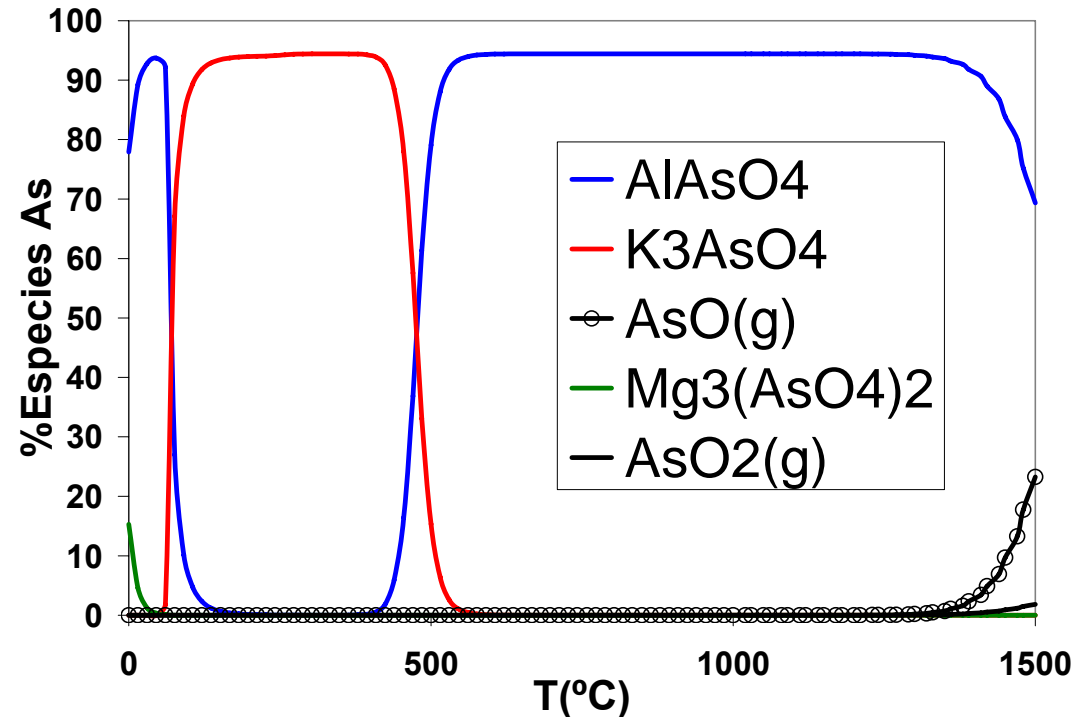


Presencia de elementos formadores de cenizas- As

Interacción global

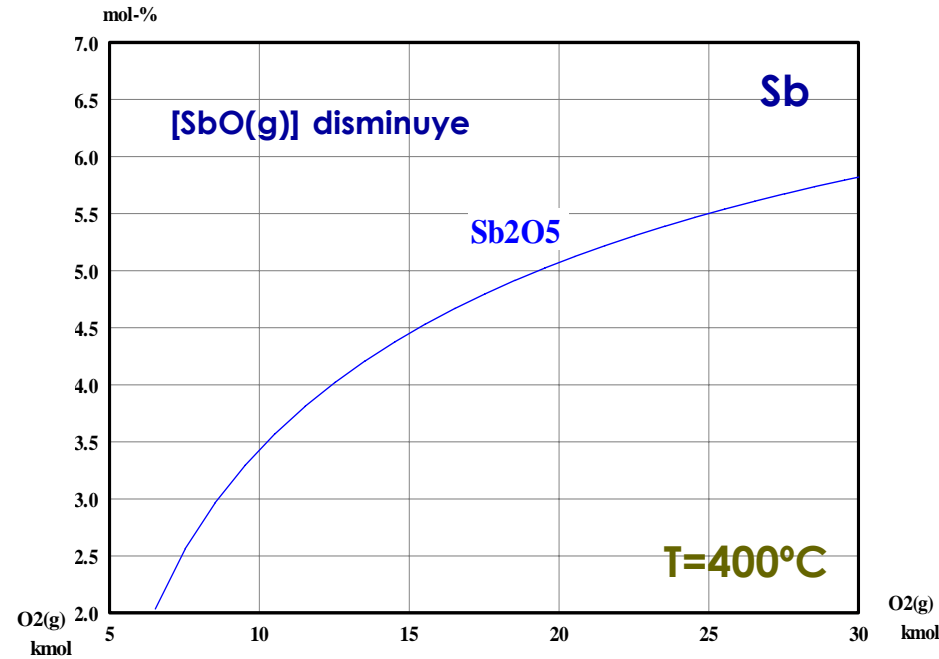
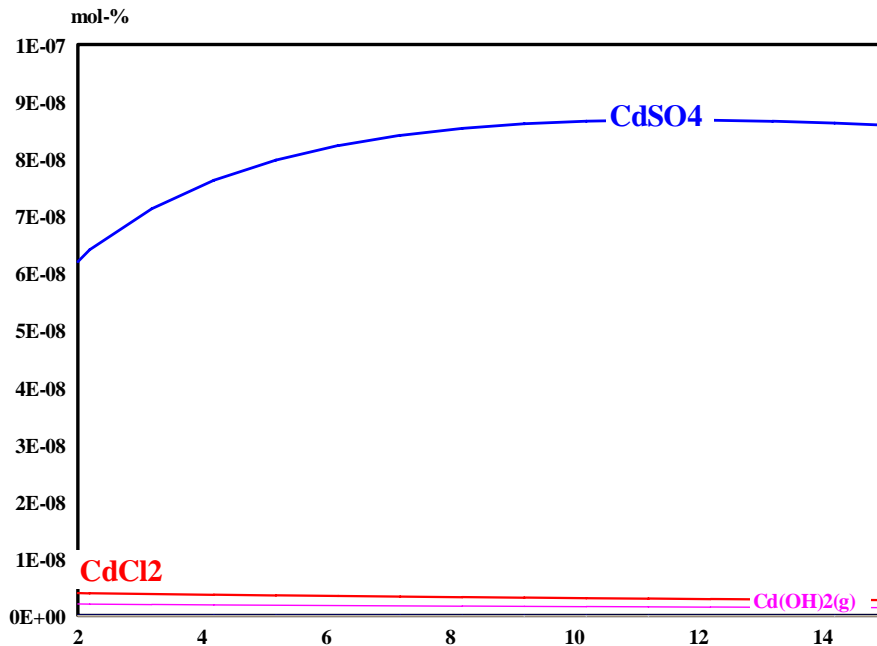
Considerando igual concentración de los elementos minoritarios

Composición real: Carbón/orujillo: 60/40



Factores de Influencia en el comportamiento de metales traza

Efecto del Oxígeno

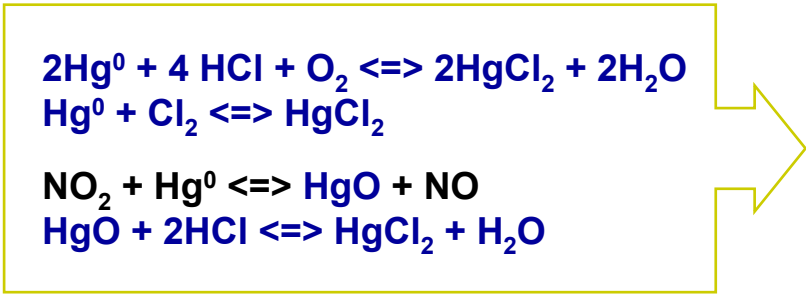
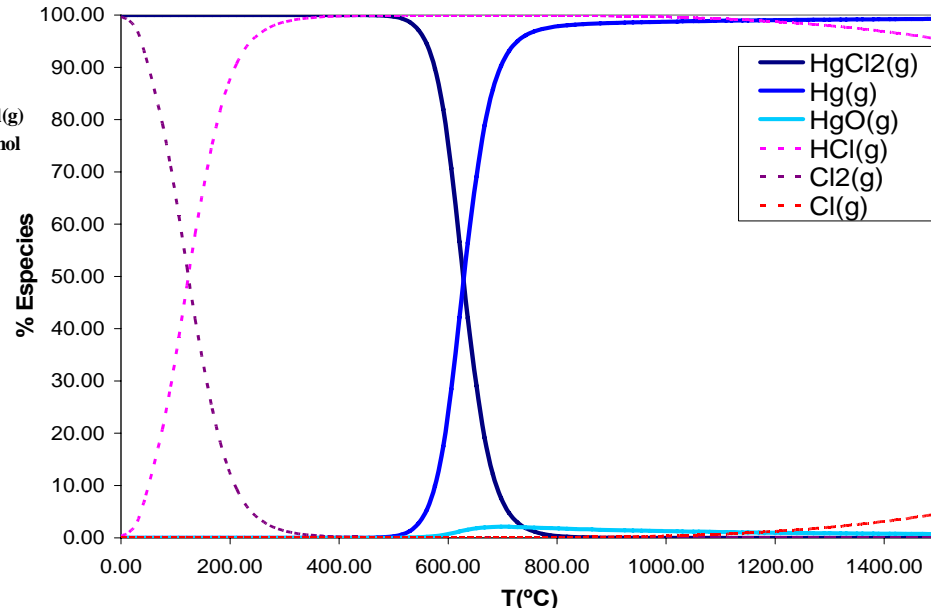
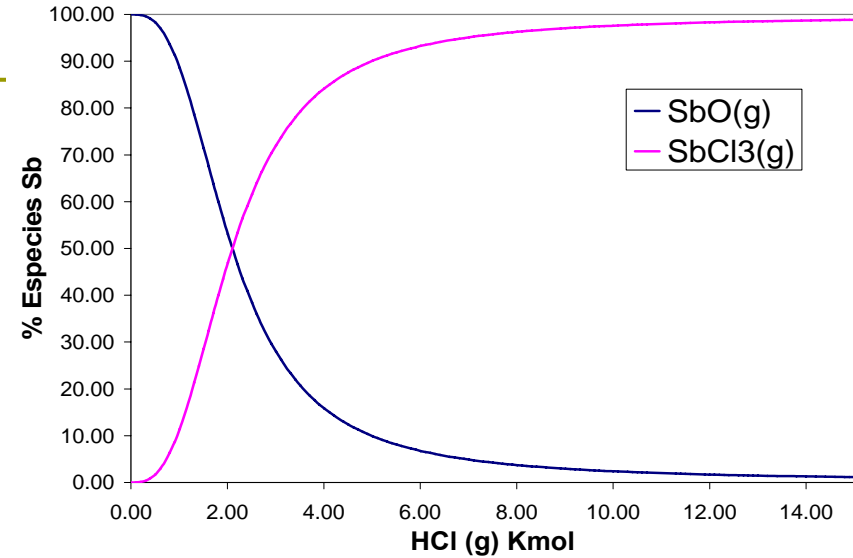
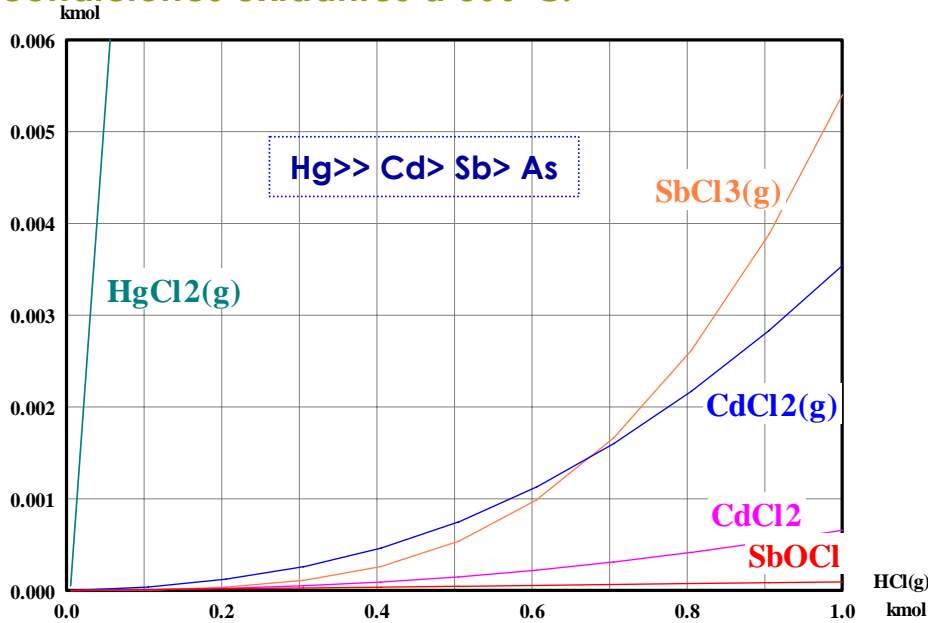


Hg → Incrementa la concentración de HgO(g), en decremento de la especie Hg(g).

As → Favorece la formación de la especie dominante (AsO₂(g))

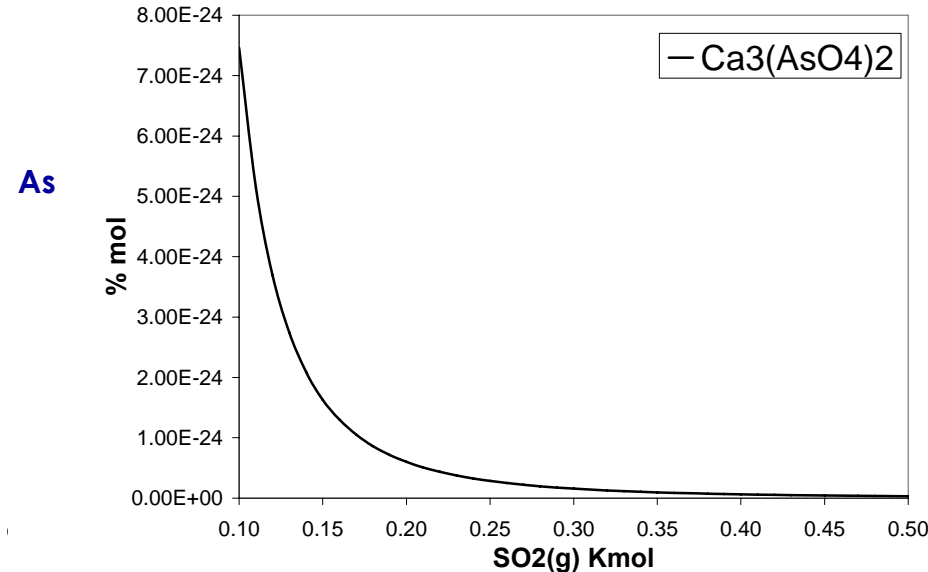
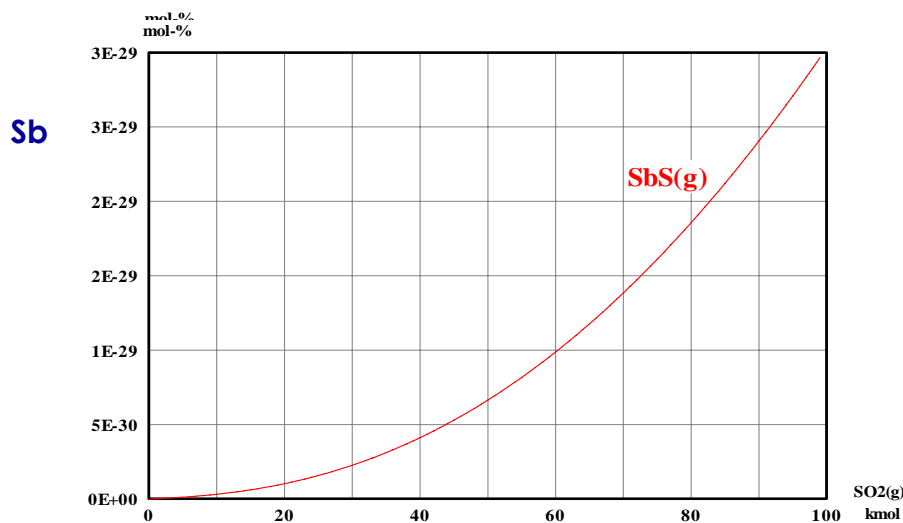
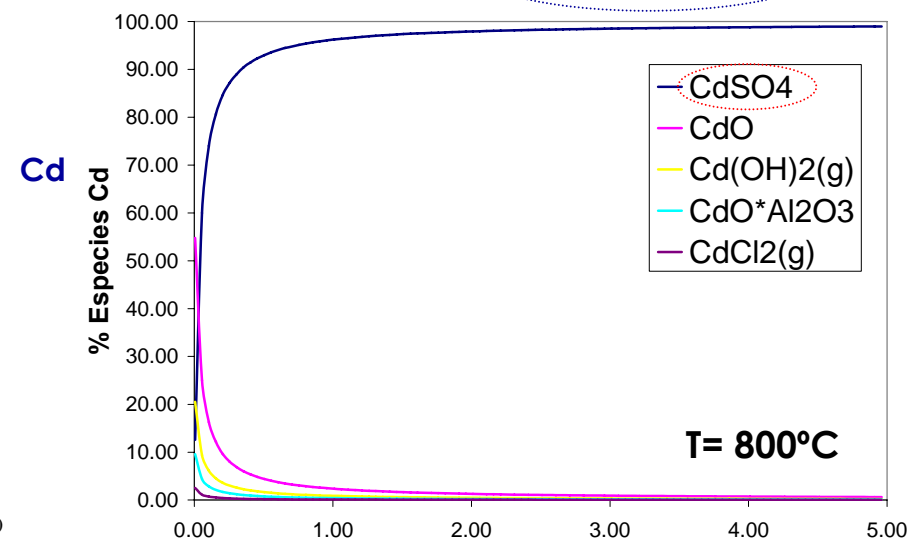
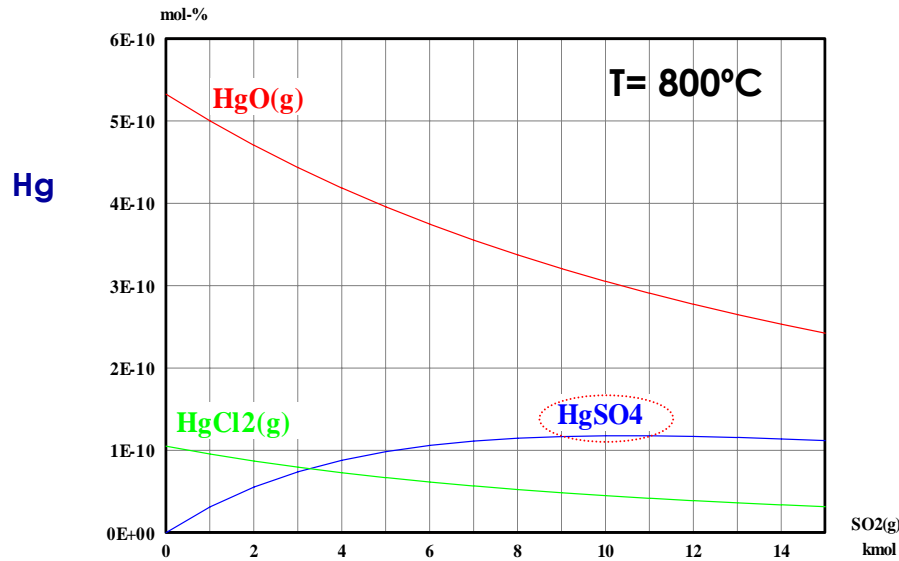
Factores de Influencia en el comportamiento de metales traza: Presencia de Cloro

***Afinidades de los elementos traza por el cloro bajo condiciones oxidantes a 800°C.**

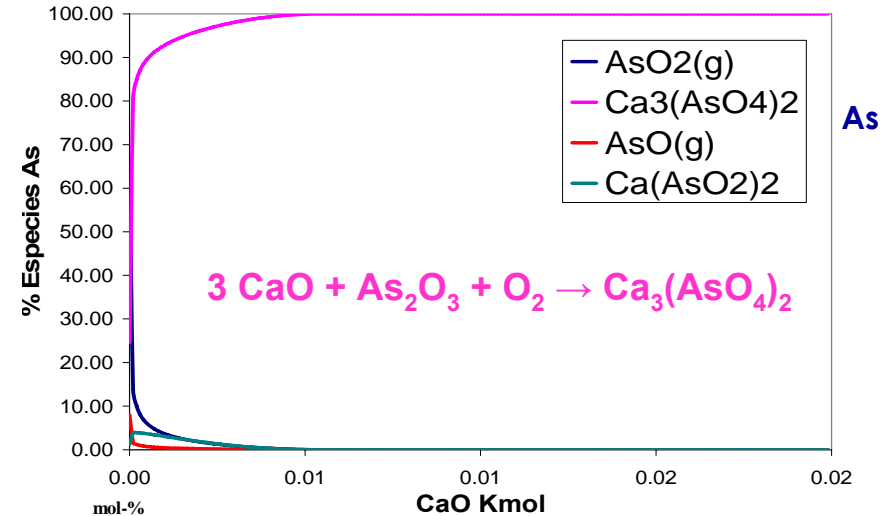
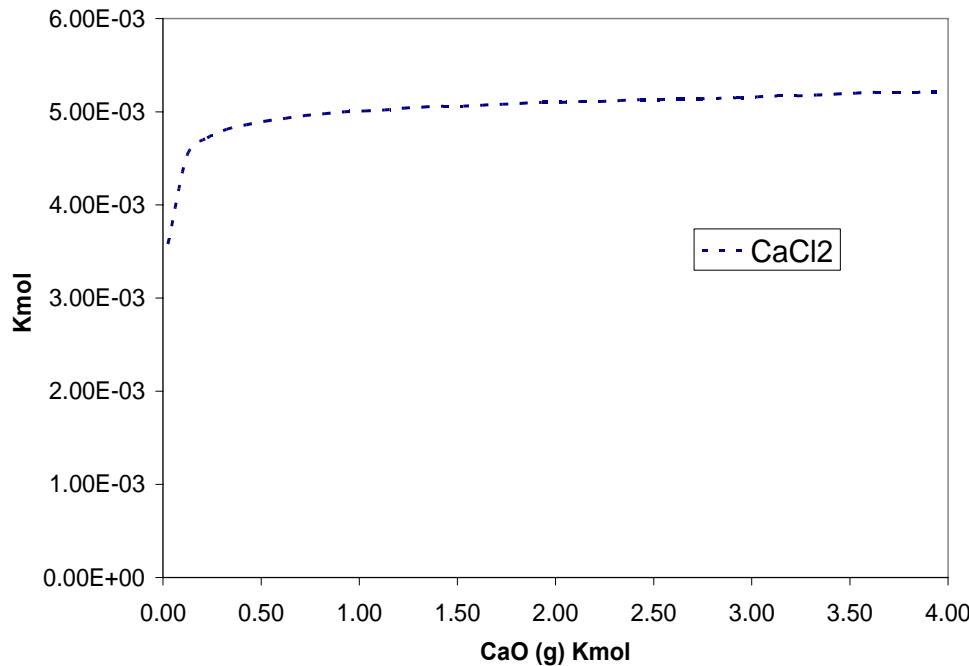


Factores de Influencia en el comportamiento de metales traza: Presencia de Azufre

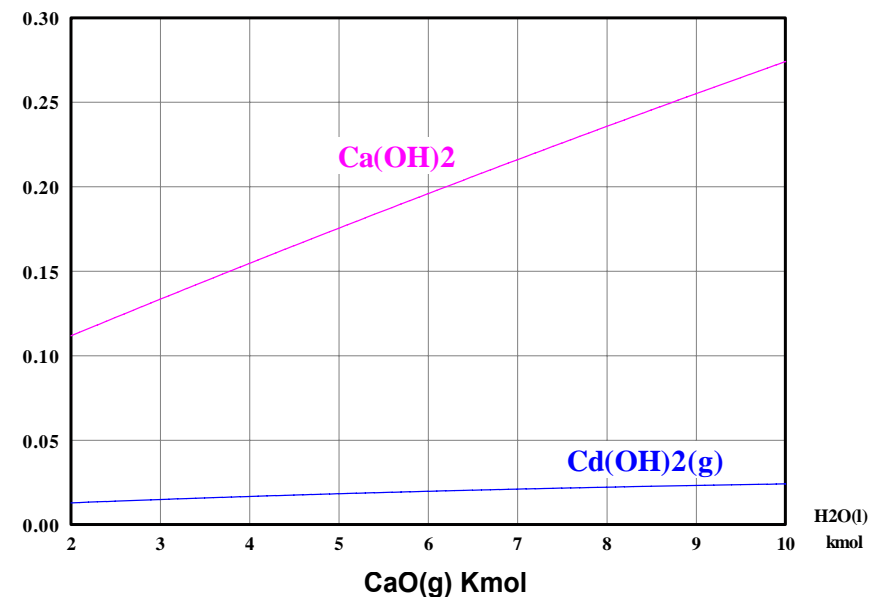
*Afinidades de los elementos traza por el azufre bajo condiciones oxidantes a 800°C: **Cd > Hg > Sb > As**



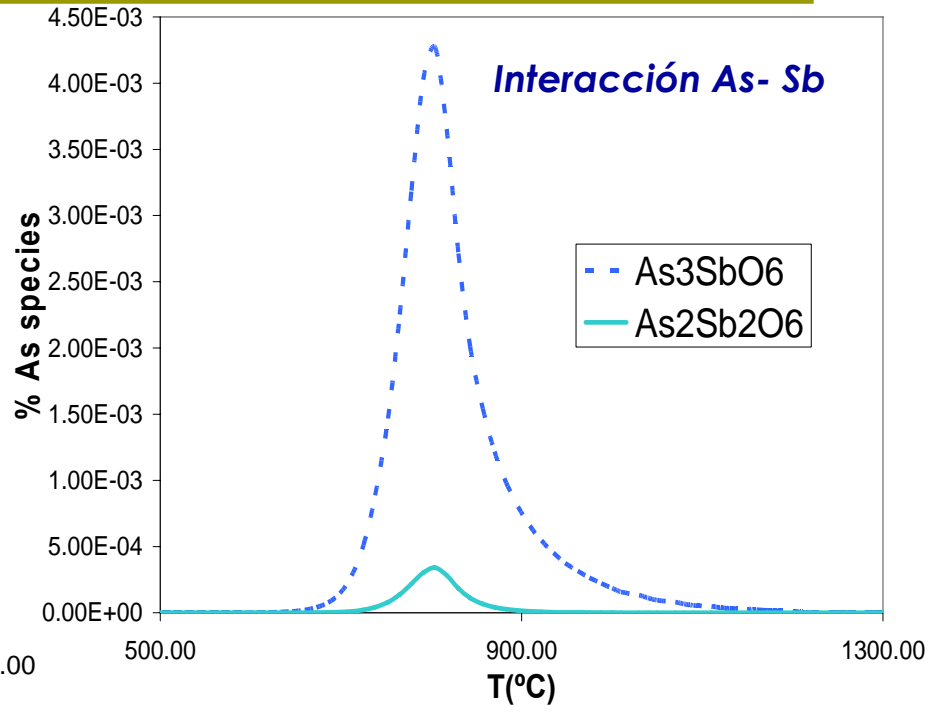
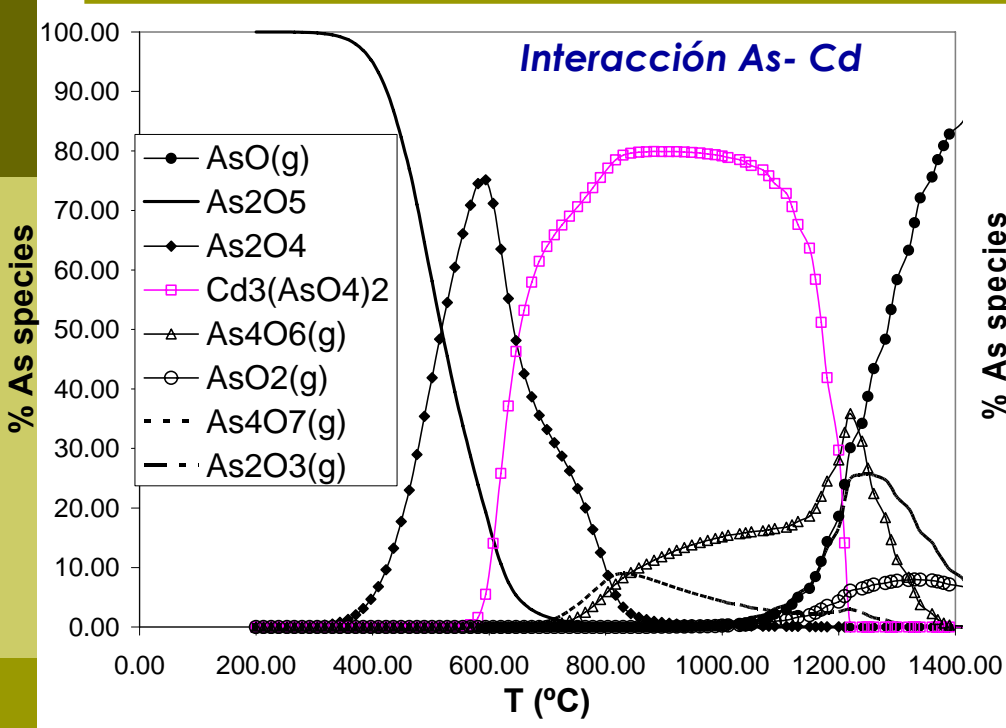
Factores de Influencia en el comportamiento de metales traza: Presencia de Calcio



Sb → El aumento del contenido de calcio del combustible, induce un incremento de la concentración de la especie $\text{Ca}_3(\text{SbO}_4)_2$



Factores de Influencia en el comportamiento de metales traza: *Interacción entre elementos traza*



MERCURIO

- El equilibrio no varía.
- Reducción del porcentaje de la especie clorada HgCl₂(g)

CONCLUSIONES

Sin Interacciones	Fase gas. → Hg y Cd
Presión	Incrementa la retención de Hg.
Oxígeno	- Disminuye la volatilidad: Cd (CdSO_4) y Sb (Sb_2O_5). - Favorece la oxidación del Hg (HgO (g)) y As (AsO_2 (g))
Cloro	Incrementa la vaporización de M.T HgCl_2 (g), CdCl_2 (g), AsCl_3 (g), SbCl_3 (g)
Azufre:	- Favorece la formación de HgSO_4 , y CdSO_4 y SbS (g). - En combustibles con alto contenido en calcio, reduce la formación de $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$.
Calcio	- Incrementa la retención de Hg (HgO) y del Cd (CdO). - Enriquecimiento importante de As en las cenizas, principalmente en las fracciones más finas ($\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$). - En el Sb: formación de nuevas especies $\text{Ca}_3(\text{SbO}_4)_2$, $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$, $\text{Ca}(\text{SbO}_3)_2$, y la disminución de la especie gaseosa SbO (g).
Silicio	- Incrementa la volatilidad del As - Interacción con el Cd (CdSiO_3 , (600- 1100°C)).
Otras interacciones: Fe, Al, Na, K, Mg, Ca.	- As: FeAsO_4 (T=400- 1100°C); AlAsO_4 (T<1400°C); NaAs_3O_8 , K_3AsO_4 , KAs_3O_8 , (T<900°C); $\text{Mg}_3(\text{AsO}_4)_2$ (400- 1100°C), $\text{Ca}(\text{AsO}_2)_2$ (650- 750°C). - Cd: Interacción con el <u>Aluminio</u> ($\text{CdO}*\text{Al}_2\text{O}_3$ (600- 1100°C)).
Interacciones entre MT	Formación de nuevas especies (reducción de la volatilidad): - $\text{Cd}_3(\text{AsO}_4)_2$ - $\text{As}_2\text{Sb}_2\text{O}_6$, As_3SbO_6 .

Hg, Cd: retención parcial en cenizas (filtro y economizador)

- HgSO_4 : $150^\circ\text{C} < T < 500^\circ\text{C}$
- CdSO_4 : $T < 700^\circ\text{C}$

Cd: retención en el lecho (850°C):

- CdO
- CdSiO_3
- $\text{CdO}*\text{Al}_2\text{O}_3$

As: alto RE en cenizas.

Filtro (150°C):

- AlAsO_4
- NaAs_3O_8
- K_3AsO_4

Gracias por su atención



DEPARTAMENTO DE ENERGÍA

Unidad de Valorización Energética, Combustibles y Residuos.

