UNIVERSIDAD PEDAGOGICA Y TECNOLOGICA DE COLOMBIA

ESCUELA DE FISICA

ESTUDIO MÖSSBAUER DE CARBÓN Y CENIZA VOLÁTIL PRODUCIDA EN UNA PLANTA TERMOELECTRICA

Maricel Moreno Gutiérrez

Director Ph.D S. Agustin Martinez Ovalle

Trabajo para optar al grado de Magister en Ciencias Física

Programa de Maestría:
Ciencias Física

Tunja, 2015

Índice general

Introducción **3**

1. Marco Teorico **7**
1.1. Producción de energía eléctrica en Colombia. 8
1.2. Ubicación y generalidades de la termoeléctrica. 9
1.3. Proceso termoeléctrico 10
1.4. Composición del carbón 11
1.5. Minerales con contenido de Fe en el carbón 12
1.6. Ceniza de carbón 15
1.6.1. Cenizas de fondo (Bottom Ash) 16
1.6.2. Cenizas volatiles (Fly Ash) 16
1.6.3. Usos y potencial económico de la ceniza volátil 17
1.7. Espectroscopía Mössbauer de Transmisión con ^{57}Fe 18
1.7.1. Efecto Mössbauer 18
1.7.2. Arreglo experimental 20
1.7.3. Interacciones hiperfinas 24
1.8. Técnica de cenizado estandar 28

2. Metodología **29**
2.1. Obtención y selección de muestras 31
2.2. Cuarteo y tamizado del carbón pulverizado 32
2.3. Normas ASTM 33
2.3.1. Análisis por cenizado estándar 33
2.4. Análisis Mössbauer 34
2.4.1. Preparación del absorbedor. 34
2.4.2. Toma de espectros Mössbauer 35
2.4.3. Software de ajuste. 35

3. Análisis y Resultados **36**
3.1. Carbón de alimentación 36
3.2. Análisis cualitativo en el carbón de alimentación por fluorescencia de rayos X (FRX) 37
3.3. Identificación de minerales en el carbón de alimentación por Difracción de Rayos X (DRX) 38
3.4. Identificación de minerales en el carbón de alimentación por Espectroscopía Mössbauer de Transmisión (TEM) 40
3.5. Análisis de las muestras de ceniza de carbón, obtenidas a distinta temperatura. 45
3.6. Análisis de la ceniza volátil 55
3.7. Análisis cualitativo de la ceniza volátil por FRX 56
3.8. Identificación de minerales en la ceniza volátil por DRX 56
3.9. Identificación de minerales en la ceniza volátil por Espectroscopía Mössbauer de Transmisión (TEM) 58

Conclusiones **64**

Introducción

En 1957 el físico alemán Rudolf Ludwig Mössbauer descubrió el fenómeno de la emisión y absorción de fotones gamma sin pérdida de energía por retroceso nuclear, por lo cual, se le concedió en el año de 1.961 el Premio Nobel en Física [1]. Este efecto dió lugar al desarrollo de una técnica espectroscópica, conocida hoy día como, Espectroscopía Mössbauer de Trasmisión con ^{57}Fe, que permite estudiar las interacciones nucleares hiperfinas y es aplicable al análisis para la identificación de fases con contenido de Fe en diversos materiales que pueden ser estudiados, en disciplinas como la física nuclear, física del estado sólido, la química, la geología, la biología entre otros campos de las ciencias.
En los últimos años el desarrollo de la industria carbonífera en Colombia ha aumentado considerablemente, ya que el carbón es uno de los recursos naturales usados para la producción de electricidad tanto en nuestro país como en otros [2, 3]. Las estimaciones actuales muestran que el 37 % de la electricidad mundial se genera a partir de la utilización del carbón [4].

Más de cincuenta diferentes minerales se pueden encontrar en el carbón, aunque solo unos pocos aparecen en una proporción significativa, la identificación de estos es uno de los aspectos importantes en los estudios sobre carbón. Los minerales que contienen Fe son los principales constituyentes de la materia mineral del carbón, la más conocida es la pirita que junto con sus transformaciones son responsables de muchos problemas asociados a su utilización [5]. Es por esto que, desde hace decadas, la comunidad científica busca implementar métodos de estudio en la identificación de fases con contenido de hierro en el carbón, estos estudios pueden ser adelantados con la técnica no destructiva, Espectroscopía Mössbauer como se presentará en este trabajo.

Esta es una técnica la cual se puede modelar en programas de simulación teórica, ya que procesos, como la absorción de radiación gamma en materiales como el acero, el carbón y las escorias son temas ampliamente estudiados y conocidos, permitiendo contar con información útil para la programación del efecto mössbauer. En estos

estudios se tiene la versatilidad de contar con fuentes inagotables y susceptibles a dopamientos hechos en la programación que mejoran el proceso de la interacción radiación-materia simulado entre la fuente y el absorbedor [6], haciendo de este tema un campo de estudio factible, para muchos laboratorios de investigación en el país.

El carbón de alimentación (Feed Coal), usado en la planta termoeléctrica, corresponde a una mezcla de carbones provenientes principalmente del departamento de Boyacá. Este carbón es una mezcla tanto de materia orgánica como inorgánica, en mayor proporción la materia orgánica, es por esto, que se usa como combustible. De otra parte, la composición de la ceniza volátil producto de la combustión del carbón por el contrario, tiene una proporción mayor de materia inorgánica, del orden del 98 % y una mínima proporción de materia orgánica, resultado de la materia orgánica que no se quema por completo. Por lo tanto, puede decirse que la naturaleza de la materia inorgánica presente en la ceniza volátil depende de la composición de los minerales presentes en el carbón de alimentación. Entre los minerales presentes en la materia inorgánica tanto del carbón de alimentación como de la ceniza volátil, se encuentra comúnmente los minerales con contenido de Fe, que pueden ser identificados por espectroscopía Mössbauer, ya que debido a su pequeña proporción en peso en el carbón, se hace difícil su identificación por otras técnicas.

En el proceso de la combustión del carbón al interior de las plantas termoeléctricas, juega un rol importante la concentración de pirita FeS_2 en el carbón de alimentación, pues su quema da lugar a problemas ambientales, debido a la liberación de óxidos de azufre [7]. Por otro lado, la pirita se ve afectada por el oxígeno atmosférico, el cual la oxida generando así consecuencias adversas en cualquier proceso en el que se utilice este carbón [8]. Sin embargo, la pirita puede mejorar las propiedades del carbón según la necesidad, esto se logra implementando técnicas que disminuyan el contenido de los sulfuros consiguiendo transformarlos en otros compuestos que tengan una opción para su reutilización [9]. Estas transformaciones se pueden lograr, mostrando beneficios notorios en los procesos de combustión del carbón ya que se ven involucradas las diferentes fases de Fe que lo constituyen, las cuales son aproximadamente un 70 % del contenido mineral total.

Estudios particulares sobre la composición mineralógica de diferentes clases de carbón han sido desarrollados [10, 11], con el fin de comprender la naturaleza de la presencia mayoritaria de algunas fases más que otras, ya que estas cualidades son intrínsecas de la génesis del carbón puesto que las condiciones de formación no son replicables de un lugar a otro.

Es por esto, que se hace necesario que cada región, donde se extrae carbón cuente con estudios que permitan tener conocimiento de las propiedades de dicho mineral. Características partículares como: fases minerales, humedad y concentración de materia con contenido de hierro (sulfuros), caracterizan el carbón y ayudan a propender por un mejor uso del mismo, aportando al desarrollo tecnológico y ambiental de la región.

Se mencionó anteriormente que durante la combustión del carbón se genera un producto no deseado (ceniza volátil), el contenido y naturaleza de los minerales de Fe que hay en estas, hacen parte del interés de nuestro estudio, ya que estos minerales influyen drásticamente en las características evaluadas para su reutilización evitando así, formas inadecuadas de desecho [12]. Es por esto, que el estudio de las cenizas se ha convertido en un tópico de interés científico, por cuanto en Colombia existen plantas termoeléctricas, específicamente en Boyacá se tiene la planta termoeléctrica a base de carbón, más grande del país.

Para caracterizar tanto carbones como cenizas volátiles, se utilizan diversas técnicas. Además de la Espectroscopía Mössbauer de transmisión está la Difracción de Rayos X, que en adelante se llamaran TEM y DRX respectivamente.

Un compendio de los primeros trabajos acerca de la mineralogía de rocas hechos con TEM con resultados importantes fue realizado por Tuttle, Goldhaber y Williamson en la década de los 80 [13]. Con este trabajo se impulsó aún más la versatilidad de la técnica y empezaron a surgir nuevas investigaciones sobre el carbón, especificamente el utilizado en plantas térmicas, con esto se intentaba estudiar la composición de minerales contenidos en los productos generados debido a la quema del carbón (ceniza volátil).

En la India se cuenta con grandes depositos de este residuo, ya que la mayoria de la producción eléctrica es a base de carbón. Esto hizo que los reportes del tema fuesen muy bien estructurados y completos, ya que muestran un panorama de los distintos carbones que entran a las distintas plantas termoeléctricas las cuales con procesos internos distintos, hacen que sus cenizas tengan propiedades singulares, como la alta concentración de minerales de Fe y Carbono, lo cual denota la baja calidad en los carbones de alimentación o procesos equivocos de combustión [14,15]. Esto dio lugar a que la comunidad científica se interesará en realizar estudios más específicos, donde se utilizaran técnicas alternativas, como la TEM, ya que esta permite, no solo hacer un estudio cualitativo de identificación de fases, sino también sirve como un instrumento de medida cuantitativa [16].

De forma general los estudios que se tienen en cuenta en este trabajo logran determinar el contenido de la materia mineral tanto del carbón natural como de la ceniza volátil, mostrando que la TEM resulta ser una técnica adecuada en este tipo de estudios, presentando ventajas frente a otras técnicas espectroscópicas [17–19].

Es de resaltar que pocos trabajos se encuentran hechos a compuestos de carbón colombiano con DRX y TEM, siendo complementarias estas técnicas. Estos estudios arrojan resultados de interés dada la diversidad de yacimientos de carbón con que cuenta el país [20, 21]. La TEM permite además caracterizar y calcular el contenido de sulfuros de hierro FeS, FeS_2 y la eficiencia de la combustión del carbón [22, 23]. Trabajos de investigación relacionados con el estudio presentado aquí, son hechos por Bhattacharjee, Taneja y colaboradores [24,25], en los que determinan las características físicas de la ceniza volátil de distintas plantas térmicas de forma cuantitativa y cualitativa.

De acuerdo a lo reportado en la literatura, la TEM se presenta como una técnica fundamental para obtener resultados satisfactorios en este tipo de estudios, es por esto que será usada en este trabajo, para las diferentes muestras de carbón de alimentación y ceniza volátil que fueron adquiridas en una planta termoeléctrica de la región (Termopaipa IV).

El propósito de este trabajo es identificar los minerales con contenido de Fe en carbón de alimentación (Feed Coal) y cenizas volátiles (Fly Ashes) producidas en la combustión del carbón de una planta termoeléctrica. La estructura de este trabajo se ha organizado de la siguiente manera:
En el capítulo 1 se presenta una breve descripción de los aspectos principales de una planta termoeléctrica y del proceso al cual es sometido el carbón de alimentación en cada una de las etapas del proceso de combustión del mismo, para luego revisar el contenido mineral del carbón y la cenizas volátiles presentando los principios físicos de las tecnicas experimentales utilizadas en el desarrollo de este trabajo.
En el capítulo 2 se presenta la metodología seguida para la obtención, selección y preparación de las muestras de estudio, parámetros de trabajo del espectrometro Mössbauer, programa de ajuste para los espectros obtenidos, y datos técnicos del proceso de cenizado estandar al cual se sometieron las muestras mencionadas.
En el capítulo 3 se desarrolla la discusión y presentación de los resultados obtenidos, y finalmente se presentan las conclusiones.

Capítulo 1

Marco Teórico

1.1. Producción de energía eléctrica en Colombia.

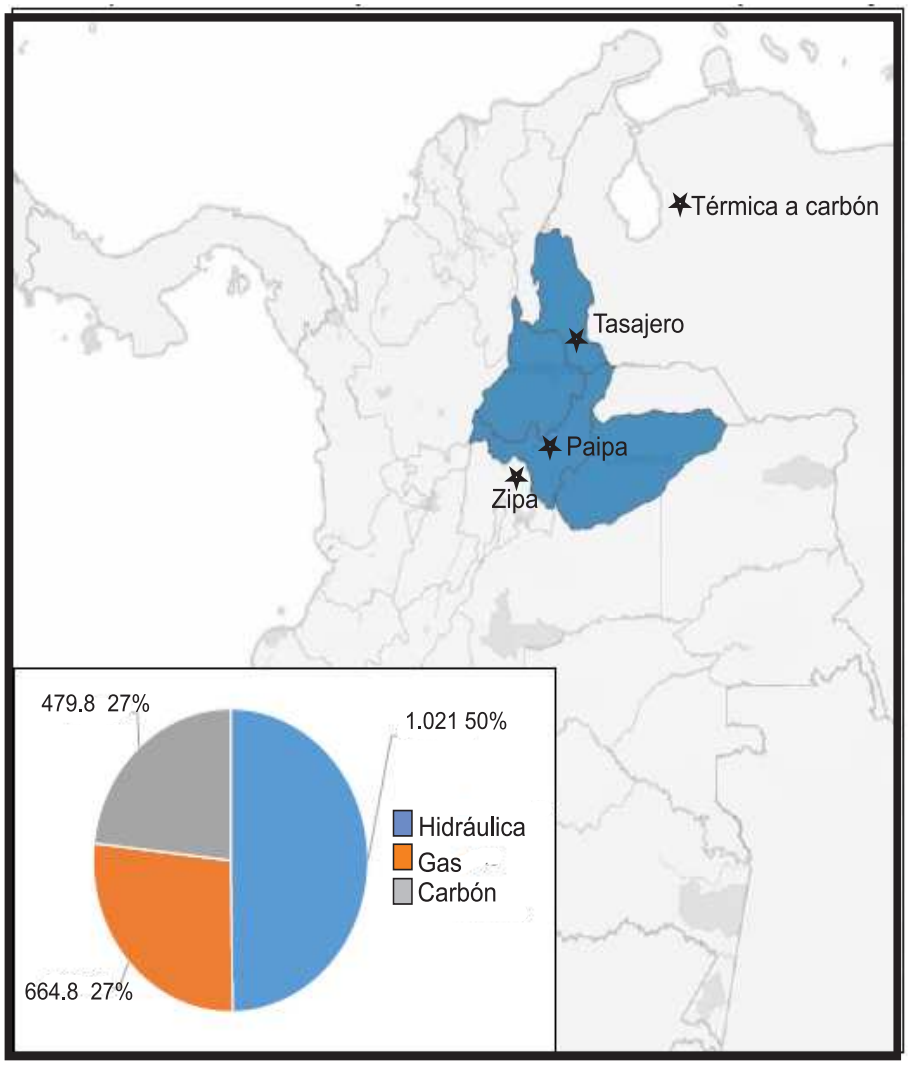


Figura 1.1: Capacidad instalada en Boyacá, Casanare, Santander es [2].

En el informe mensual de la subdirección de la energía eléctrica del mes de junio de 2014, se establece la participación por tecnología de la región, en la matriz eléctrica de generación del país, en la cual aparece el carbón utilizado en plantas termoeléctricas con una participación del 4.8 %, tras la tecnología hidráulica (67.8 %) y la térmica a gas (26.7 %). Sin embargo, la participación del carbón es más significativa al evaluarla en la región, como se muestra en la Figura 1.1, Boyacá cuenta con plantas termoelectricas a carbón, por lo que fue nuestro interés estudiar la materia prima de la planta termoeléctrica más grande de la región.

1.2. Ubicación y generalidades de la termoeléctrica.

Termopaipa está ubicada en la planicie central de la cordillera oriental, en el departamento de Boyacá a 2.576 metros de altura sobre el nivel del mar, a 2.8 km del municipio de Paipa, sobre el lado izquierdo del rio Chicamocha Figura 1.2

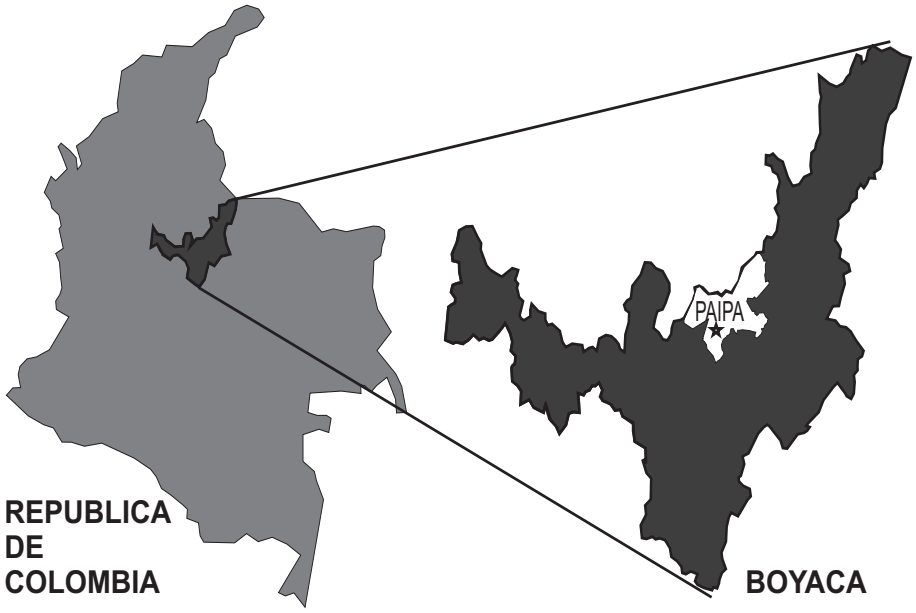


Figura 1.2: Localización Termopaipa

Esta central termoeléctrica utiliza el carbón como su principal combustible, posee cuatro estaciones de generación con: 33, 66, 74 y 150 MW, respectivamente.

Las muestras fueron recolectadas de la estación IV, que posee una mayor capacidad instalada de producción.

1.3. Proceso termoeléctrico

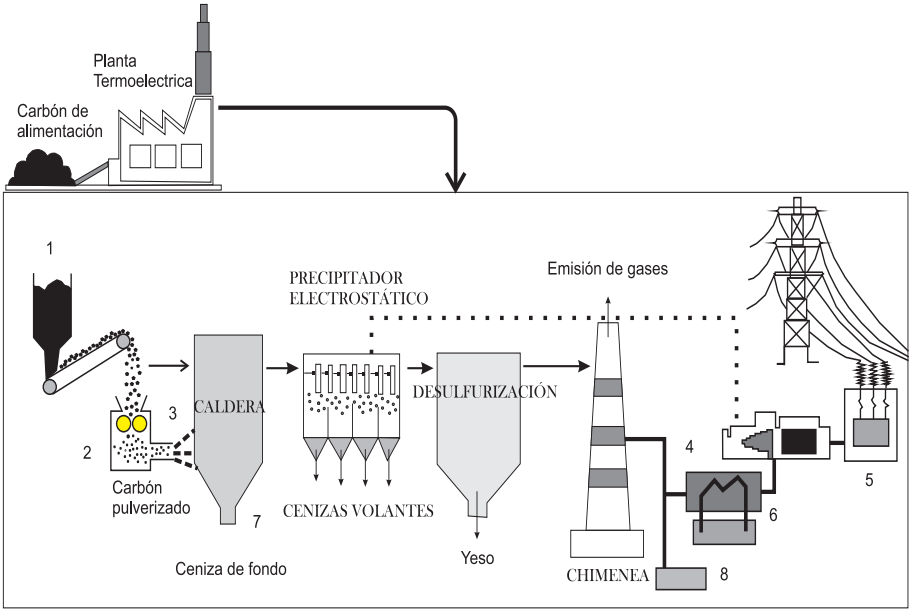


Figura 1.3: Proceso Termoeléctrico

El carbón térmico es utilizado en las centrales eléctricas para generar la electricidad. En la Figura 1.3 se muestra el diagrama del proceso que se lleva a cabo dentro de una planta termoeléctrica convencional. El carbón es almacenado en una pila general (1), de este punto es conducido por medio de una banda mecánica a los molinos (2), para dar paso a su pulverización. Este es el primer paso dentro del proceso para su combustión, en este punto del proceso son recolectadas las primeras muestras de carbón pulverizado de los distintos molinos para el desarrollo del trabajo. En estos molinos lo que se quiere es aumentar el área de superficie y tener una quema más rápida y eficaz.
Una vez se ha pulverizado el carbón, es dirigido a la cámara de combustión (3) de una caldera donde se quema a alta temperatura, en la parte inferior de esta se ubican dos mecanismos que recolectan los residuos de la combustión, la primera es una tolva (7) donde se recoge la ceniza de carbón (bed ash) y un segundo mecanismo se ubica en (8), el cual se conforma por ductos que conducen las cenizas volátiles (fly

ash) a un precipitador electrostático que tiene como función evitar que llegue al aire del medio ambiente circundante. Este material particulado contamina el medio, por ello se desea manipular cuantificar y desechar de forma adecuada, es de esta tolva que se tomaron las muestras de ceniza volátil, usadas en este estudio.
La combustión completa del carbón, genera energía calorífica y gases que calientan a su vez el agua que pasa por tubos alrededor de la caldera, esta agua caliente se convierte en vapor, la cual es conducida hasta una turbina (4), en la que se dará paso a la producción de la energía eléctrica. La turbina cuenta con aspas que al girar provocan energía mecanica que logra mover el extremo de un generador (5) conectado a la turbina, este generador cuenta con bobinas que al ser movidas dentro de un campo magnético, generan una corriente eléctrica. Finalmente el vapor de agua, después de pasar por la turbina es condensado y regresado a la caldera para iniciar un nuevo ciclo. En este proceso no solo se genera electricidad, también se producen residuos sólidos y gaseosos, las cenizas volátiles son un residuo sólido, que puede causar graves desastres ecológicos, si no son hábilmente utilizadas.
Hoy día se desarrollan a nivel mundial un gran número de investigaciones con el ánimo de encontrar aplicaciones de las cenizas volátiles en la fabricación de distintos productos comerciales, como cementos, cosméticos, fertilizantes, lo cual hace que las cenizas ya no sean consideradas como desechos sólidos, sino que son tratadas como materia prima en la elaboración de distintos productos.
En la combustión del carbón se generan: las cenizas livianas (fly ash) y las cenizas de fondo (bed ash). Las cenizas livianas son partículas residuales no combustibles que son tratadas para no ser expulsadas junto con los gases de chimenea, las cenizas de fondo, son aquellas que caen al fondo de la caldera, donde son recolectadas y almacenadas para posteriores aplicaciones y pruebas, en las que miden la eficacia de la combustión del carbón.

1.4. Composición del carbón

El carbón es un material formado por diversos minerales, utilizado como combustible fósil, su aspecto es oscuro, ya que es el resultado de la acumulación y enterramiento de materia vegetal en lugares pantanosos o cuencas de poca profundidad. Estos depósitos sin cámaras de aire se convierten en carbón a través de cambios biológicos inicialmente y posteriores efectos mecánicos de presión y temperatura en el seno de los sedimentos [26]. El proceso descrito anteriormente de forma breve, es la razón por la cual, el carbón no es una sustancia homogénea, sino que es constituida por varios componentes microscópicos de origen orgánico e inorgánico, de tal

manera que su estudio se torna complejo.
El tipo de utilización que se le dé al carbón una vez se ha extraído de la mina, depende en gran medida de su composición, de allí que tenga gran importancia su caracterización, pero la materia mineral presente en él, no solo se incorpora en el carbón en su proceso de formación (génesis), sino también en los procesos alternos de manipulación, almacenamiento y uso [27]. En estos procesos tiene lugar la contaminación del carbón, lo que hace aún más necesaria, su caracterización en el estado de ingreso a la industria empleadora, donde recibe generalmente el nombre de carbón de alimentación, ya sea en una planta termoeléctrica, siderúrgica y demás industrias del consumo del carbón [28]. Existen variados métodos para la determinación de la materia mineral en el carbón, sin embargo es relevante aquí aclarar que este estudio está encaminado exclusivamente a determinar la materia mineral con contenido de hierro en los carbones y cenizas volátiles de un planta termoeléctrica, por lo que se hace uso único de la TEM con ^{57} Fe.

1.5. Minerales con contenido de Fe en el carbón

La mayor parte del Fe que contienen los carbones esta en forma de sulfuros, carbonatos y minerales arcillosos, entre otros. Aunque el mineral más común en el carbón es el cuarzo, los minerales que son de nuestro interés son algunos minerales de arcilla como las ilitas, carbonatos como la siderita, sulfuros como la pirita, FeS_2 y marcasita, FeS_2. Estas dos últimas son las más comúnmente encontradas en carbones de procedencia colombiana. En la Tabla 1.1, se presenta una lista de los minerales reportados que han sido encontrados en carbones de diferente procedencia a nivel mundial [22].

Clase	**Nombre**	**Fórmula Química**
Alumino-Silicatos:Arcillas, esquistos y otros	Caolinita	$Al_2O_32SiO_2H_2O$
	Ilita	$K_2O3Al_2O_36SiO_22H_2O$
	Montmorilonita	$Na_2(AlMg)Si_4O_{10}(OH)_2$
	Proclorita	$2FeO_2MgOAl_2O_32SiO_22H_2O$
	Peninita	$5MgOAl_2O_33SiO_22H_2O$
	Clorita	$(MgFeAl)_6(SiAl)_4O_10(OH)_8$
	Halosita	$Al_4Si_4O_10(OH)_8$

Clase	Nombre	Fórmula Química
	Albita	$NaAlSi_3O_8$
	Ortoclase	$KAlSi_3O_8$
	Sanidine	$KAlSi_3O_8$
	Biotita (Mica)	$K_2OMgOAl_2O_33SiO_2H_2O$
	Circón	$ZrSiO_4$
	Ilita-sericita	$Kal_2(AlSi_3O_10)(OH)_2$
	Hidromoscovita	$(Al,Si)_8O_20(OH,F)_4$
	Muscovita (Mica)	$K_2O3Al_2O_36SiO_22H_2O$
	Feldespato	$(K,Na)_2OAl_2O_36SiO_2$
	Turmalina	$Na(Mg,Fe)_3Al_6(BO_3)_3(Si_6O_{18})(OH)_4$
	Garnet	$(Fe,Ca,Mg)_3(Al,Fe)_2(SiO_4)_3$
	Cianita	Al_2SiO_5
	Estaurolita	$Al_4FeSi_2O_10(OH)_2$
	Epidote	$Ca_2(Al,Fe)_3Si_3O_12(OH)$
	Augita	$Ca(Mg,Fe,Al)(Al,Si)_2O_6$
	Esmectita	$Na_{0,33}(Al_{1,67}Mg_{0,33})Si_4O_10(OH)_2$
	Analcime	$NaAlSi_2O_6H_2O$
	Clinoptilolite	$(NaK)_6(SiAl)_{36}O_{72}20H_2O$
	Heulandita	$CaAl_2Si_7O_186H_2O$
Sulfuros	Pirita	FeS_2
	Marcasita	FeS_2
	Dimorfos de FeS_x	Difiere en ambiente cristalino
	Esfalerita	$(Zn,Fe)S$
	Calcopirita	$Cu\ FeS_2$
	Galena	PbS
	Pirrotita	$Fe_{1-x}S$
	Troilita	FeS
	Arsenopirita	$FeAsS_2$
	Milerita	NiS
	Estribnita	SbS
Sulfatos	Yeso	$CaSO_42H_2O$
	Anidrita	$CaSO_4$
	Barita	$BaSO_4$
	Basanita	$CaSO_41/2H_2O$
	Jarosita	$XFe_3(OH)_6(SO_4)_2$
		$X = K^+, Na^+, H_3O^+, NH_41/2Pb^{2+}$
	Mezcla Na*K*Fe Sulfato Jarosita	
	Kieserita	$MgSO_4H_2O$

Clase	Nombre	Fórmula Química
	Mirabilita	$Na_2SO_4 10H_2O$
	Tenardita	Na_2SO_4
	Melanterita	$FeSO_4 7H_2O$
	Rozenita	$FeSO_4 4H_2O$
	Szomolnokite	$FeSO_4 H_2O$
	Sulfato Ferroso	$FeSO_4$
	Varios sulfatos hidratados de Fe	$FeSO_4 * H_2O$
	Roemerita	$FeSO_4 Fe_2(SO_4)_3 14H_2O$
	Coquimbita	$Fe_2(SO_4)_3 9H_2O$
	Kornelita	$Fe_2(SO_4)_3 9H_2O$
	Butlerita	$Fe(OH)\ SO_4 2H_2O$
	Sideronatrita	$2Na_2OFe_2O_3 4SO_3 7H_2O$
	Natrojarosita	$NaFe_3(SO_4)_2(OH)_6$
	Glauberita	$Na_2Ca(SO_4)_2$
	Tschermigite	$NH_4Al(SO_4)_2 12H_2O$
	Hexahidrita	$MgSO_4 6H_2O$
Carbonatos	Calcita	$CaCO_3$
	Siderita	$FeCO_3$
	Dolomita	$CaCO_3 Mg\ CO_3$
	Ankerita	$CaCO_3(Mg, Fe, Mn)\ CO_3$
	Aragonita	$CaCO_3$
	Dawsonita	$NaAlCO_3(OH)_2$
	Estrontianita	$SrCO_3$
	Witerita	$BaCO_3$
	Alsonita	$BaCa(CO_3)_2$
	Compuestos Mezclados	Carbonatos de Ca, Mg, Mn y Fe
Óxidos y Hidróxidos	Cuarzo	SiO_2
	Hematita	$A\text{-}Fe_2O_3$
	Chalcedony	SiO_2
	Magnetita	Fe_3O_4
	Rutilo	TiO_2
	Diaspora	$AlO\ OH$
	Goetita	$A\text{-}FeOOH$
	Limonita	$FeO\ OH\ x\ H_2O$
	Magemita	$\gamma - Fe_2O_3$
	Wustita	$Fe_{1-x}O$
	Anatase	TiO_2
	Lepidocrocita	$Fe_2O_3H_2O$
	Bohemita	$Al\ O\ OH$

Clase	Nombre	Fórmula Química
	Crocoita	$PbCrO_4$
	Cromita	$(Fe,Mg)Cr_2O_4$
	Claustalita	PbSe
Cloruros	Halita	NaCl
	Bischofita	$MgCl_26H_2O$
	Silvita	KCl
Fosfatos	Apatita	$Ca_5(PO_4)_3(F,Cl,OH)$
	Crandalita	$CaAl_3(PO_4)_2(OH)_5H_2O$
	Gorceisita	$BaAl_3(PO_4)_2(OH)5H_2O$
	Goyazita	$SrAl_3(PO_4)_2(OH)_5H_2O$
	Monazita	$(Ce,La,Th,Nd)PO_4$
	Xenotime	$(Y,Er)PO_4$
	Fluorapatita	$3Ca_3(PO_4)_2.CaF_2$

Tabla 1.1: Minerales encontrados en carbones de diferente procedencia [22]

1.6. Ceniza de carbón

La ceniza es una materia prima que se origina a partir de la combustión completa del carbón, las sustancias que la componen mayoritariamente son inorgánicas por lo tanto no combustibles, estas pueden tener dos aspectos principalmente, uno grueso en forma de pequeñas rocas y otro el de un polvo muy fino, dando lugar a una clasificación general de está en dos: las cenizas de fondo y las cenizas volátiles. Estas dos son objeto de estudio en la siguiente sección debido a que las múltiples reacciones químicas que intervienen en la combustión del carbón, hacen que la deshidratación de los minerales de arcilla que la componen, la disociación de los carbonatos presentes junto con la oxidación de las piritas que inicialmente se hallan en el carbón, den como resultado, el poder resolutivo de evaluar en ellas la calidad de la combustión del carbón, al ser determinado el contenido de materia incombustible presente en ellas. Es por esto que se da la importancia de identificar los constituyentes en las cenizas, ya que esto ofrece información acerca del rendimiento de la caldera, los procesos de ensuciamiento, escoriación y corrosión de las superficies calientes por las que circula el carbón pulverizado y la ceniza volátil [29].

1.6.1. Cenizas de fondo (Bottom Ash)

La ceniza de fondo es el residuo sólido grueso que resulta tras una combustión completa del carbón pulverizado que alimenta la caldera de la planta termoeléctrica, esta es colectada en una tolva situada en la parte inferior de la caldera. Generalmente las fases identificadas en estas no presentan el mismo contenido encontrado inicialmente en el carbón, pues estas modifican sus formas de combinación en el proceso de combustión. Ya que los silicatos, sulfuros y otros minerales que forman el carbón se descomponen al alcanzar altas temperaturas [23].

1.6.2. Cenizas volatiles (Fly Ash)

Este tipo de cenizas hacen parte de un gran grupo de residuos sólidos, generados en una planta termoeléctrica, sin embargo, es de resaltar que es el único que se genera en una proporción muy alta. A diferencia de las cenizas de fondo estas tienen un aspecto muy partícular en cuanto a su color y su textura, pues a simple vista se pueden identificar como "polvos finos de color grisáceo" su color depende de la cantidad de hierro pues al tener más de este, su tono grisáceo, cambia a un color más pardo. Este tipo de cenizas, son recolectadas en un proceso de captación mecánica dentro del precipitador electrostático que se encuentra cerca de las calderas, en el cual se mezclan, los gases de la combustión con este polvillo fino, fruto de la combustión del carbón molido.
La composición de estas cenizas está ligada directamente con el tipo de carbón utilizado, sin embargo, los componentes que se encuentran de forma general son los registrados en la tabla 1.2.

Nombre	**Fórmula Química**	**%**
Sílice	SiO_2	30 - 55
Alúmina	Al_2O_3	15 - 35
Óxidos de hierro	Fe_2O_3	2 - 20
Óxidos de calcio	CaO	2 - 15
Óxidos de magnesio	MgO	1 - 4
Álcalis	$K_2O^+Na_2O$	1 - 4
Sulfatos	SO_3	1 - 3
Óxido de titanio	TiO_2	0.5 - 2

Tabla 1.2: Componentes elementales de la ceniza volátil de carbón

La gran mayoría de estos óxidos se encuentran en fases cristalinas, tales como la mullita, anhidrita, calcita, hematita y magnetita, algunas de estas pueden ser identificadas por TEM y otras por DRX.

1.6.3. Usos y potencial económico de la ceniza volátil

Al considerar que por cada tonelada de carbón quemado se generan alrededor de 200 kg de ceniza volátil [6], es importante reconocer las distintas formas en las que se reutilizan estos materiales haciéndolos parte de una cadena de reutilización para así evitar la contaminación por estas. Las cenizas volátiles de las plantas termoeléctricas, son empleadas en algunos casos como un aditivo mineral, que por sus propiedades físicas y químicas son apropiadas en la producción de cemento, pavimentos, bloques, selladores de juntas, pinturas, adhesivos, impermeabilizantes, rellenos y productos tanto para la ingeniería como para la construcción.
Nikhil Gupta del Instituto Politécnico de la Universidad de Nueva York y Pradeep Rohatgi [30], en la Universidad de Wisconsin -Milwaukee han desarrollado y realizado pruebas de estrés en metales compuestos hasta en un 50 % de cenizas volátiles substituyendo al aluminio y otros insumos, a partir de esto crearon un compuesto metálico que era igual de fuerte que el original pero mucho más ligero. Se está explorando la posibilidad, de que estos materiales puedan usarse para fabricar vehículos blindados o barcos más ligeros.
Otro uso no tan conocido, es el que se le puede dar, como un limpiador en derrames de crudo, debido a que las partículas de la ceniza del carbón tienen una estructura química que puede ser manipulada fácilmente para absorber crudo. Sudipta Seal de la Universidad de Florida Central [30], ha creado partículas de ceniza "funcionalizadas" a las que llama OOPS (en inglés), de Partículas con Superficies Optimizadas para el Petróleo, permitiendo que estas absorban el petróleo y repelan el agua, de tal manera que estas pueden ser reutilizadas al ser devueltas a las centrales termoeléctricas para ser quemadas de nuevo [30].
Sí realizará una lista de las distintas aplicaciones para las cenizas volátiles tal vez, tendría que dedicar todo un capítulo, pero no sobra mencionar una última aplicación que tiene este material, la síntesis de zeolitas a partir de ceniza volátil, este puede ser un proyecto asequible a las capacidades tecnológicas del país y la región. Las aplicaciones reportadas en la literatura acerca de este material son muy amplias, todo depende de generar una cultura de reutilización (reciclaje) en la industria y ver este material no como un problema sino como una materia prima.
Al estudiar la composición de las cenizas volátiles y del carbón aparecen variadas fases minerales con contenido de Fe, las que requieren su identificación.
A continuación se describe la técnica usada para el estudio y caracterización de estos

materiales, una técnica no destructiva y altamente sensible y resolutiva.

1.7. Espectroscopía Mössbauer de Transmisión con ^{57}Fe

La espectroscopia Mössbauer de trasmisión hecha a temperatura ambiente, es una técnica versátil en el estudio de carbones y cenizas, que no requiere de instrumentación especializada para la preparación de las muestras y permite además conservarlas para posteriores usos. Esta técnica comose mostrará en el capítulo siguiente, revela con precisión fases minerales con contenido de hierro en el carbón, que no habían sido identificadas en estudios previos hechos por otras técnicas. El poder de esta técnica se debe a su sencilla pero ingeniosa instrumentación, que en 1.957 le permitió a Rudolf L. Mössbauer introducirse en la intimidad nuclear del ^{191}Iridio, dándole paso al descubrimiento de una técnica que proporciona información única del comportamiento nuclear de los átomos en estudio.
A continuación se hace una breve descripción de los fundamentos, arreglo experimental e interacciones nucleares que pueden exhibir los núcleos en estudio con sus vecindades; de esta forma se pretende clarificar los parámetros Mössbauer, que son las cantidades a determinar experimentalmente y con los cuales se coteja la identificación de las fases encontradas tanto en carbones como en cenizas volátiles, materiles de interés partícular en este trabajo.

1.7.1. Efecto Mössbauer

El efecto Mössbauer es un proceso nuclear, que consiste en la emisión y absorción resonante de radiación gamma por núcleos atómicos del mismo tipo, sin pérdida de energía por retroceso. Este efecto se presenta debido a que los núcleos implicados se encuentran inmersos en matrices sólidas, permitiendo así que se dé un proceso cero fonón.
El tratamiento para la absorción de fotones gamma, se presenta en núcleos de elevado Z como Fe, Cu y Pb. El isótopo de ^{57}Fe es el elemento más común para la aplicación del efecto Mössbauer, debido a la baja energía de su primer estado excitado, lo que permite un uso adecuado para el análisis de cambios de energía del orden de 10^{-13} eV, magnitud que tienen también los enlaces químicos de los compuestos que contienen Fe. Además, al ser un elemento abundante en la corteza terrestre, hace que sea acertada su utilización en el estudio mineralógico de suelos y diversos materiales.

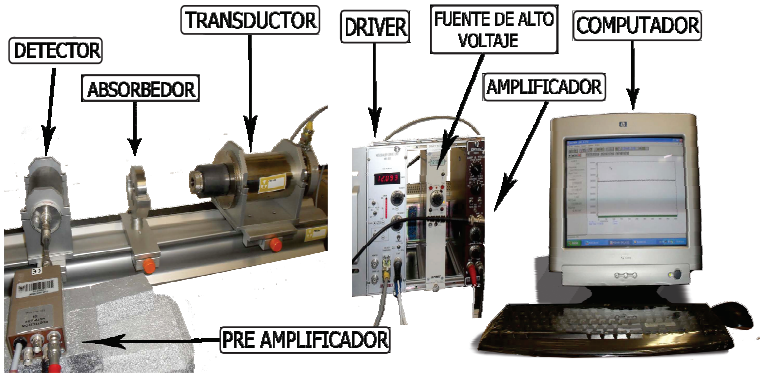


Figura 1.4: Montaje experimental de la Espectroscopía Mössbauer de ^{57}Fe en LRN.

Además de la importancia que tiene el isótopo utilizado, es relevante mencionar que el ancho de línea que tienen los espectros de emisión y absorción de la radiación gamma, juegan un papel notable en el desarrollo de esta técnica espectroscópica, pues denotan la alta resolución que tiene la TEM, al recordar que el valor de la incertidumbre del tiempo de vida media de un estado excitado, esta correlacionado con el ancho natural de la línea (Γ) que es del orden de 10^{-8} eV. Como las transiciones que se dan entre niveles son del orden de los KeV, la precisión con la que detecta los cambios dados en las transiciones atómicas por la TEM es de 1 en 10^{-12}, un valor realmente sorprendente para una técnica de naturaleza nuclear; si bien es cierto que la técnica depende del valor del ancho de línea natural del Fe, es cierto también, que se presenta pérdida de energía por retroceso. En el caso de que los átomos fueran libres, lo que sería un corrimiento en la línea de emisión y de absorción que rompería el proceso de resonancia, haciendo imposible la absorción de los fotones, proceso fundamental en la generación del espectro, el cual se genera a partir de la superposición de las líneas de emisión y absorción de los átomos que conforman la fuente y así mismo los de la muestra.
Una característica aún no mencionada, es la utilización del efecto Doppler para aumentar o disminuir la energía del haz de fotones, favoreciendo el proceso de absorción resonante, ya que las líneas de emisión y absorción se solapan. Para comprender mejor la aplicación de este efecto, se describe la funcionalidad que tiene el transductor de velocidad en el arreglo experimental de la técnica.

1.7.2. Arreglo experimental

El montaje experimental utilizado en la TEM de ^{57}Fe es el mostrado en la Figura 1.4 y consta de:

1. Fuente Mössbauer de ^{57}Co (Ubicada dentro del transductor).
2. Transductor de velocidad.
3. Absorbedor (muestra).
4. Detector.
5. Amplificador de señal.
6. Fuente de alto voltaje.
7. Tarjeta multicanal (Ubicada en la CPU del équipo de computó).
8. Computador de adquisición de datos.

- **Fuente Mössbauer.** La fuente de radiación esta ubicada, entre el transductor y el absorbedor, como lo indica la Figura 1.8. Esta fuente de radiación contiene radionuclidos de ^{57}Co con un tiempo de semivida de 270 dias, esta es electrodepositada sobre una lámina de Rodio difundida sobre una lámina de aluminio, por un proceso de recocido controlado. La parte activa está sellada en una cápsula de aleación de titanio, con una ventana de berilio soldada mediante soldadura de arco. La actividad inicial fue de 50 mCi (Ver Figura 1.5).

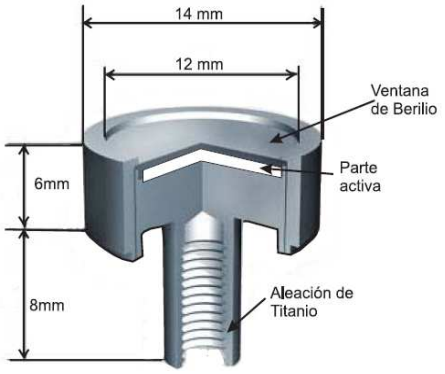


Figura 1.5: Diagrama de la fuente de ^{57}Co.

El ^{57}Co, decae por captura electrónica a ^{57}Fe, este proceso sucede cuando un electrón de la capa K, se recombina con un protón del núcleo para formar un neutrón y un neutrino, este proceso sucede generalmente cuando la energía disponible para la emisión radioactiva es inferior a 1.022 MeV, este decaimiento llega a el segundo estado excitado de ^{57}Fe de espín $I = 5/2$, para alcanzar su estado fundamental, emite rayos gamma, con dos posibilidades de decaimiento: una directa con la emisión de un fotón de 136 KeV y otra, que pasa por un estado intermedio metaestable, de espín $I = 3/2$, de tal forma que se emiten dos fotones uno de 121.6 KeV para alcanzar su primer estado excitado y otro de 14.4 KeV para alcanzar su estado base, Figura 1.6.

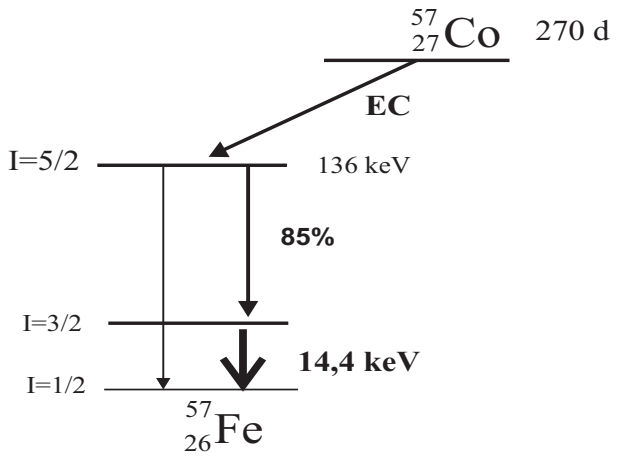


Figura 1.6: Diagrama de decaimiento para el ^{57}Co.

Son los fotones de 14.4 KeV de interés en la TEM ya que son estos, los que pueden o no ser absorbidos por los núcleos de la muestra en estudio, que al contener ^{57}Fe tienen una correspondencia con el espectro de emisión de los átomos de la fuente, por lo tanto, los fotones que no interactúan con la muestra la atraviesan y llegan al detector generando un espectro de transmisión como el de la Figura 1.7, que corresponde a la gráfica de la tasa de conteo del detector en función de la velocidad de la fuente. Generalmente se presenta una disminución de la tasa de conteo para ciertas velocidades o energías debido a los fotones que interactúan con la muestra y que no llegan al detector es decir, se presenta "la absorción resonante". Este espectro corrresponde a una muestra de α- Fe, el cual se utiliza como espectro de calibración, específicamente este espectro corresponde al calibrado tomado para la muestra de ceniza volátil a temperatura ambiente.

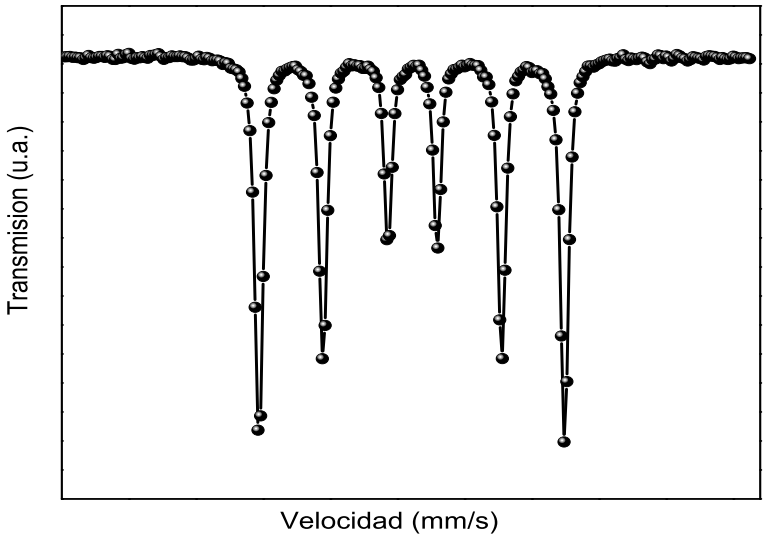


Figura 1.7: Espectro Mössbauer del calibrado, con lamina de ^{57}Fe.

- **Transductor** El transductor de velocidad juega un rol importante, ya que permite generar una modulación en la energía de los fotones emitidos por la fuente, por efecto Doppler. La energía del fotón emitido por los átomos de la fuente, que es movida a una velocidad inferior a la velocidad de la luz está dada por la expresión:

$$E_\gamma = E_0 \left(1 + \frac{v}{c}\right) \tag{1.1}$$

donde E_0 es la energía de un fotón emitido por una fuente en reposo, v es la velocidad de la fuente respecto al absorbedor y c la velocidad de la luz. En esta se puede apreciar que la energía del fotón es proporcional a la variación de la velocidad de la fuente. Por lo tanto, es posible cambiar la velocidad de los fotones con una gran precisión, dentro de un rango que coincide con el del ancho de los niveles atómicos. Dicho transductor de velocidad es ubicado sobre un banco óptico que sirve como eje para la alineación con la muestra y el detector de radiación gamma, Figura 1.8, lo que resulta en velocidades positivas (en dirección del absorbedor) y negativas (en dirección opuesta a la ubicación del absorbedor).

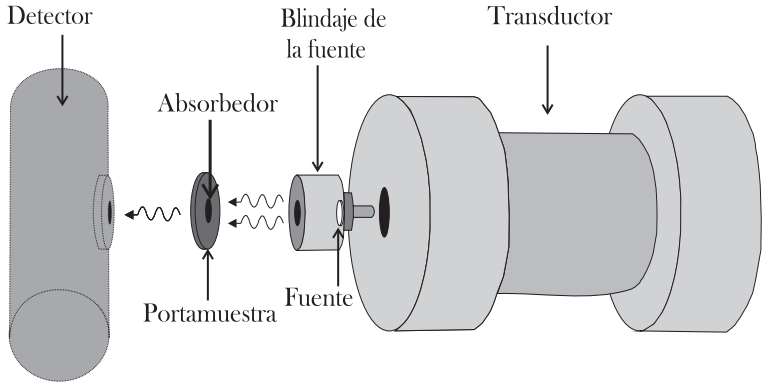


Figura 1.8: Disposición del transductor, fuente, muestra y detector [31].

- **Sistema de detección** El detector junto con el preamplificador, amplificador y discriminador de señal, hacen parte de un módulo o sistema de detección en el equipo el cual se encarga de convertir los fotones detectados en pulsos lógicos que se puedan contar en una etapa posterior de procesamiento de datos. Esta etapa de procesamiento de datos, la realiza un bloque de instrumentos electrónicos conectados posteriormente al bloque de detección y está compuesto por: un analizador monocanal que selecciona los pulsos de interés y un analizador multicanal que hace el conteo de los mismos en canales o localidades de memoria, de tal forma que sea mucho más sencilla la presentación de los datos con un software especializado, Figura 1.9.

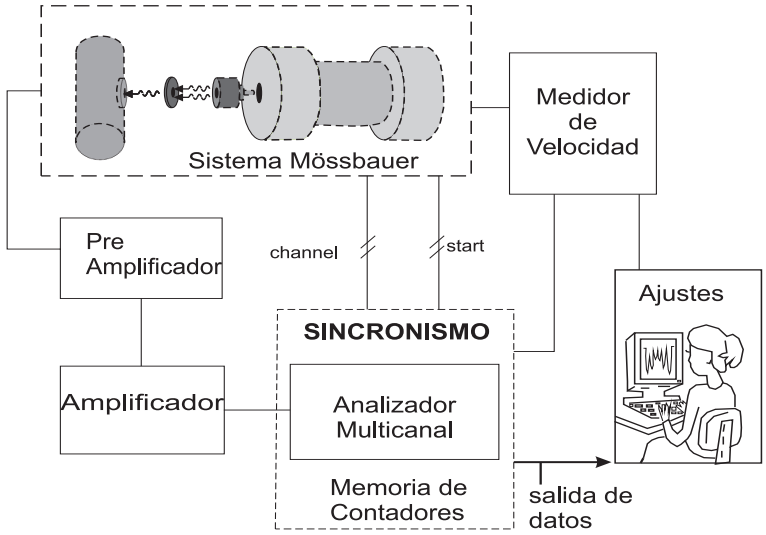


Figura 1.9: Diagrama de bloques de la Espectroscopía Mössbauer de ^{57}Fe [32].

1.7.3. Interacciones hiperfinas

Los niveles nucleares estan influenciados por campos magnéticos y la carga electrónica a través de la interacción de Coulomb, es decir, dependen del entorno en el que se encuentre el núcleo y los cambios relacionados con este entorno. A este tipo de interacciones se les conoce como interacciones hiperfinas, que son: el corrimiento isomérico (IS ó δ), el desdoblamiento cuadrupolar (QS, ΔQ) y el campo hiperfino medio ó desdoblamiento magnético ($H, < H_{hf} >$); que resultan directamente, de la interacción del núcleo y los electrones que lo rodean, bien sean propios o de sus primeros vecinos, además de campos eléctricos y magnéticos externos o generados por la configuración electrónica del mismo.
Estas interacciones son las que se pueden observar en un espectro Mössbauer, entendiéndose por la presencia de picos que representan corrimientos o desdoblamientos en los niveles de energía del núcleo; esto es posible ya que el ancho de los niveles de energía del núcleo son más pequeños que la magnitud de las interacciones dadas (10^{-8} a 10^{-7} eV). Por lo tanto, lo que se tiene es una distribución de energías dada por una curva lorentziana con un ancho de línea que depende de la vida media de los estados excitados $\Gamma_\tau = (\frac{h}{2\pi})$ que alcanza el núcleo del absorbedor.

Interacciones eléctricas

Las interacciones eléctricas se basan en la medida de la energía de interacción electrostática, entre los niveles nucleares y el potencial eléctrico creado por la distribución de carga en su entorno, dada por la siguiente expresión:

$$W = \int_N \rho_N(\overrightarrow{r}) \cdot V(\overrightarrow{r}) d^3r \tag{1.2}$$

donde $\rho_N(\overrightarrow{r})$ es la densidad volumétrica de carga del núcleo en el punto r, $V(\overrightarrow{r})$ es el potencial eléctrico de los electrones más cercanos al núcleo, y d^3r es el diferencial de volumen nuclear. La interacción electrostática entre el núcleo y el potencial eléctrico$V(\overrightarrow{r})$ ocasiona corrimientos y desdoblamientos en los niveles energéticos nucleares, estos efectos se pueden apreciar más fácilmente si se expande la expresión anterior en una serie de Taylor alrededor del núcleo, obteniéndose un desarrollo multipolar de W, como:

$$W \cong W_{mon} + W_{dip} + W_{cuad} = W_{mon} + W_{cuad} \tag{1.3}$$

donde, W_{mon} es el momento monopolar eléctrico, W_{cuad} es el momento cuadrupolar eléctrico y el término W_{dip} es cero ya que el núcleo no presenta momento dipolar eléctrico.

- **Corrimiento Isomérico** (IS).

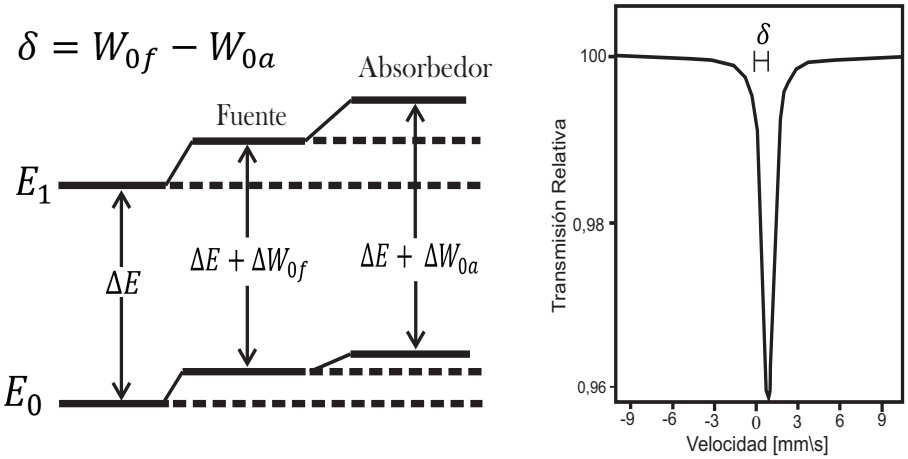


Figura 1.10: Derecha: Representación gráfica del corrimiento Isomérico en el espectro Mössbauer; Izquierda: Desdoblamiento en los niveles energéticos nucleares [33].

El IS es la consecuencia directa de la diferencia entre los niveles energéticos nucleares del emisor y el absorbedor (ver Figura 1.10 panel izquierdo), esto se debe a que los entornos eléctricos de los dos núcleos son diferentes. Estos niveles cambian en función de la interacción que se da entre las cargas nucleares distribuidas en un espacio finito y las cargas eléctricas principalmente de la capa s que son las que tienen una probabilidad más alta de estar dentro del núcleo, esta interacción es conocida como "interacción monopolar eléctrica", que al generar esa discrepancia en la energía de los nucleos Mössbauer de estudio genera un desplazamiento del espectro Mössbauer del absorbedor en relación a la posición de velocidad cero en la que se ubica el espectro del emisor; este desplazamiento es conocido como corrimiento isomérico (δ) (Figura 1.10 panel derecho), el cual disminuye con el aumento de la densidad de electrones "s" alrededor del núcleo, es decir, que cualquier incremento en la densidad de electrones "s" causa un corrimiento del pico de resonancia a valores negativos de velocidad. Para el caso del ^{57}Fe, la magnitud del IS está determinada por la ocupación de los orbitales $3d$ y $4s$, esto significa que por ejemplo, el corrimiento del Fe^{2+} es mayor que el del Fe^{3+}, debido a que los electrones $3s$ están blindados por el electrón adicional de la capa $3d$ del Fe^{2+}. Así, mediante este parámetro se determina el (los) estado(s) de oxidación de la muestra de estudio [34].

- **Desdoblamiento Cuadrupolar Eléctrico** (QS).

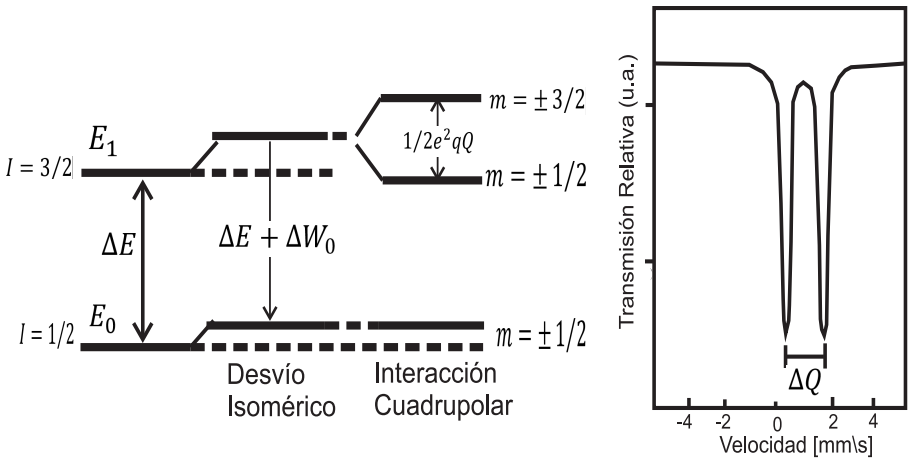


Figura 1.11: Derecha: Representación grafica del desdoblamiento cuadrupolar eléctrico en el espectro Mössbauer; Izquierda: Degeneración parcial en el nivel energético con espín nuclear $\pm 3/2$ en el ^{57}Fe, generada por la interacción cuadrupolar eléctrica [33].

Esta interacción se debe a la forma achatada de los núcleos, la cual genera un momento cuadrupolar nuclear al cambiar su distribución de carga por la presencia de un gradiente de campo eléctrico el cual es producido por el entorno (Figura 1.11 panel izquierdo). El gradiente de campo eléctrico alrededor del núcleo depende de la configuración electrónica del átomo, de su simetría cristalina y de su entorno químico. La información que proporciona este parámetro está relacionada con la simetría alrededor del núcleo del átomo estudiado. El parámetro observado y medible para el caso del ^{57}Fe, se llama separación cuadrupolar (ΔE_Q) y se observa como un doblete, como se muestra en la Figura 1.11 panel derecho.

Interacción magnética hiperfina (H)

Esta interacción hiperfina se da entre el momento magnético nuclear μ_n y el campo magnético total interno **H** experimentado por el núcleo, llamado campo magnético hiperfino el cual se expresa cuánticamente por el Hamiltoniano:

$$\widehat{M_I} = -\widehat{\mu} \cdot \widehat{H} = -g_n \mu_n \widehat{I} \widehat{H} n, \tag{1.4}$$

donde g_n es la razón giromagnética e $\widehat{I}$ el operador de espín nuclear. Los autovalores correspondientes a este Hamiltoniano son:

$$M_I = -g_n \mu_n H_n m_I. \tag{1.5}$$

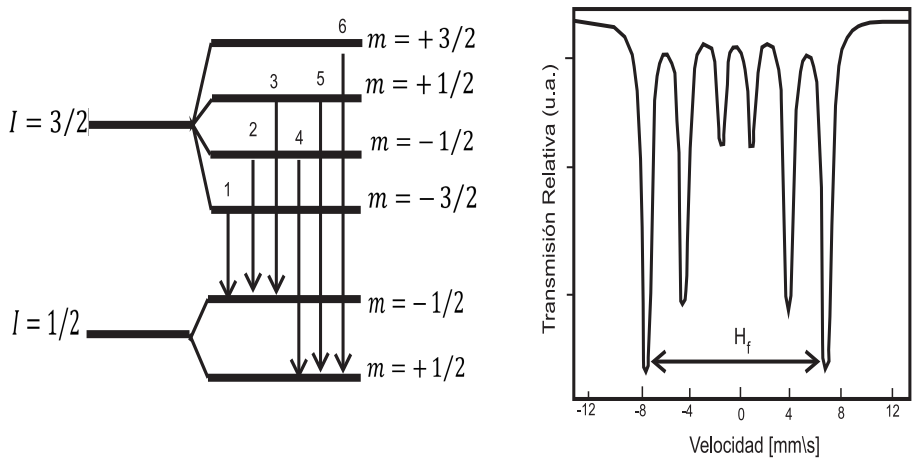


Figura 1.12: Derecha: Espectro Mössbauer en forma de sextete consecuencia de la interacción magnética; Izquierda: Estructura magnética hiperfina del núcleo de ^{57}Fe [33].

Estos valores evidencian el rompimiento total de la degeneración que es de orden $2I + 1$ en los diferentes niveles energéticos nucleares con una separación entre subniveles dada por $g_n \mu_n H_n$, diferente para cada estado con espín I debido a que g_n es diferente para cada valor de I. Las posibles transiciones energéticas entre los diferentes subniveles son gobernadas por las reglas de selección, tales que $\Delta m = 0, \pm 1$ Esta interacción también es conocida como efecto Zeeman nuclear, que se produce cuando existe un campo magnético en el núcleo, lo cual genera el desdoblamiento de los estados degenerados (Figura 1.12 panel izquierdo). En el caso del ^{57}Fe el estado fundamental ($I = 1/2$) y el estado excitado ($I = 3/2$) se desdoblan en dos y cuatro niveles de energía, respectivamente, dando lugar a seis mínimos de transmisión (sextete). La magnitud del desdoblamiento de (H) es proporcional a la magnitud del campo magnético (interno y/o externo). Por tanto, el parámetro observable ó medible es la magnitud del campo magnético efectivo ($B = \Delta E_M$), es decir la distancia entre el primer y sexto pico mostrado en el espectro Mössbauer (Figura 1.12 panel derecho).

Hasta aquí se puede resumir que el desplazamiento isomérico, el cuádruplo eléctrico y la interacción magnética son los responsables de la formación de síngleles, dobletes y sextetos en el espectro Mössbauer. El tipo y número de tales patrones, así como la altura de los picos y el ancho de los mismos, entre otros, permiten extraer información muy valiosa (estado de oxidación, número de coordinación, etc) a la hora de caracterizar materiales, que por su estructura amorfa son de difícil estudio por medio de otras técnicas, este es el caso del carbón y la ceniza volátil.

1.8. Técnica de cenizado estandar

El proceso de cenizado es con el cual conseguimos muestras de ceniza de carbón de alimentación a distintas temperaturas bajo un ambiente controlado para este proceso, se debe tener una muestra de aproximadamente $(25-75)$ g. Para ser vertida en crisoles en porciones de 1 a 2 g para ser introducidas en un horno ó mufla. La temperatura es elevada gradualmente durante una hora hasta alcanzar los 500 °C, una vez llega hasta esta temperatura, se inicia una rampa de dos horas hasta 750 °C manteniendose allí por dos horas más. Para realizar este proceso se introducen varios crisoles de tal manera que cuando alcanza los 500 °C se saca la primera muestra, en el momento que alcanza los 750 °C sale la segunda muestra y una última muestra cuando termina las dos horas en permanecer en esta última temperatura, este proceso se realizará como lo indica la norma ASTM D5865-13.

Capítulo 2

Metodología

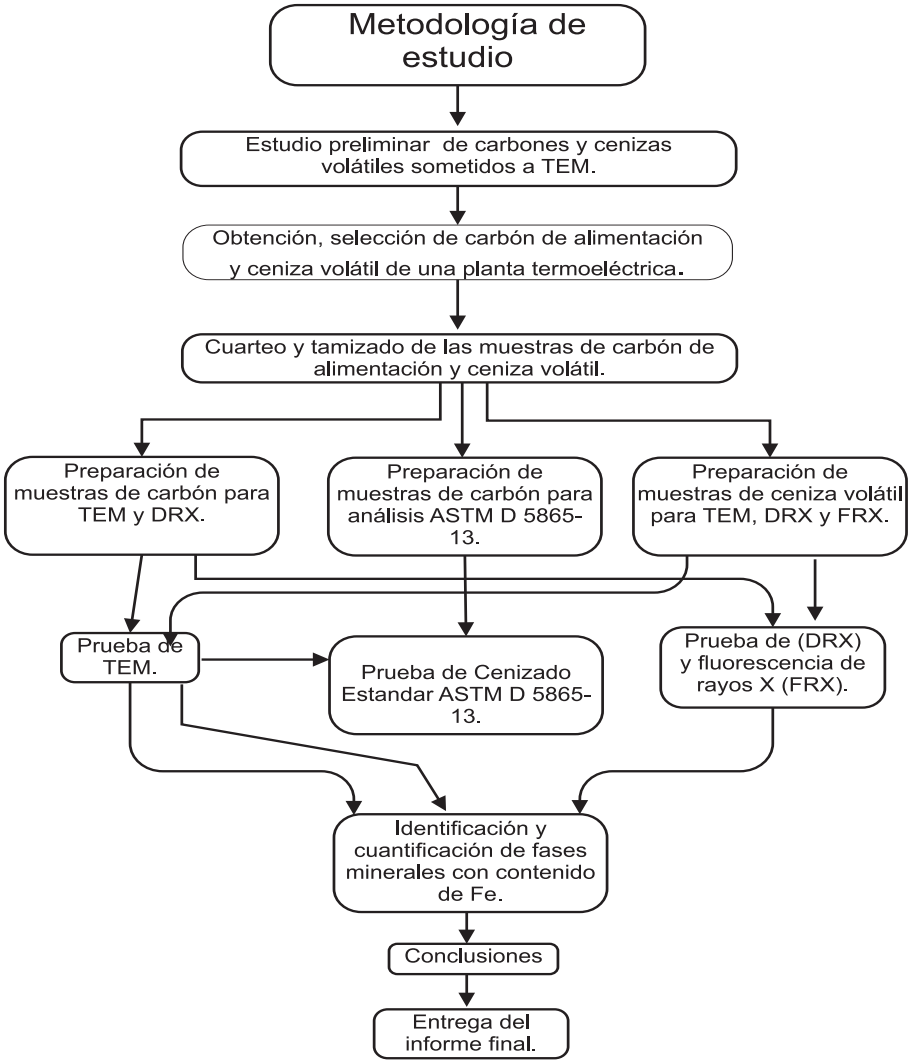


Figura 2.1: Visión global de la metodología en el desarrollo del trabajo.

En la Figura 2.1 se muestra la metodología propuesta y ejecutada en el trabajo. Inicialmente se hizo un estudio preliminar referente al carbón y la ceniza volátil de la planta, lo que condujo a la consolidación del marco teórico expuesto en el capitulo anterior del libro. A continuación se presenta el método de obtención y selección de las muestras de estudio. Una revisión bibliografica de caracterización de carbón y ceniza volátil mediante espectroscopia Mössbauer, fue necesaría para el inicio de este estudio.

2.1. Obtención y selección de muestras

En la planta son usados carbones de diferentes minas de la región, los cuales alimentan la termoeléctrica, estos carbones son combinados y apilados a la intemperie, en las áreas circundantes a la instalación física de la planta, ver Figura 2.2. Estos carbones a pesar de ser de distinta procedencia, cumplen con un solo requisito, su contenido de ceniza, el cual no excede el 23 wt. %. La disposición de los carbones se hace cerca al rio Chicamocha, esta es la razón por la cual tienen lugar procesos de lixiviación, generando el primer factor de contaminación en el carbón dentro de la planta termoeléctrica, este proceso induce a las tranformaciones de las fases presentes en el carbón de alimentación.
Para la utilización del carbón, este es conducido a una pila final de combinación, ubicada frente a la banda transportadora la cual lleva el carbón a una serie de molinos, en los que se pulveriza, hasta tomar un tamaño de partícula cerca de los 50 μm en promedio, en esta etapa del proceso ya se han recolectado cinco muestras, la primera de la pila de carbón natural combinado y las otras cuatro de cada uno de los molinos, como lo indica en la flecha 2 de la Figura 2.2
Una vez el carbón es pulverizado, se dirige a la caldera para su combustión, aquí el proceso es llevado a cabo a una temperatura entre 1400 °C a 1600 °C [35], en esta etapa del proceso se generan residuos, originados de la combustión del carbón pulverizado y de los cuales hacen parte: el polvo del mismo, la escoria, la ceniza de fondo (bottom ash) y la ceniza volátil (Fly Ash). Aunque todos estos residuos son importantes, los más representativos son las cenizas volátiles ya que se producen en gran volumen y constituyen aproximadamente el 80 % del total de residuos generados por la planta, por tanto son de gran interés para este estudio.
De los anteriores residuos mencionados, se tomaron muestras de los campos del precipitador electrostático, estos se encuentran dispuestos en una conexión cerrada de cuatro contenedores ubicados sucesivamente para una eficiencia en la retención del material particulado antes de ser liberado al medio ambiente, de este lugar se obtienen cuatro muestras más una por cada campo del precipitador y una adicional de

la pila final de combinación de las cenizas volátiles, en las posiciones 3 y 4 como lo indica la Figura 2.2

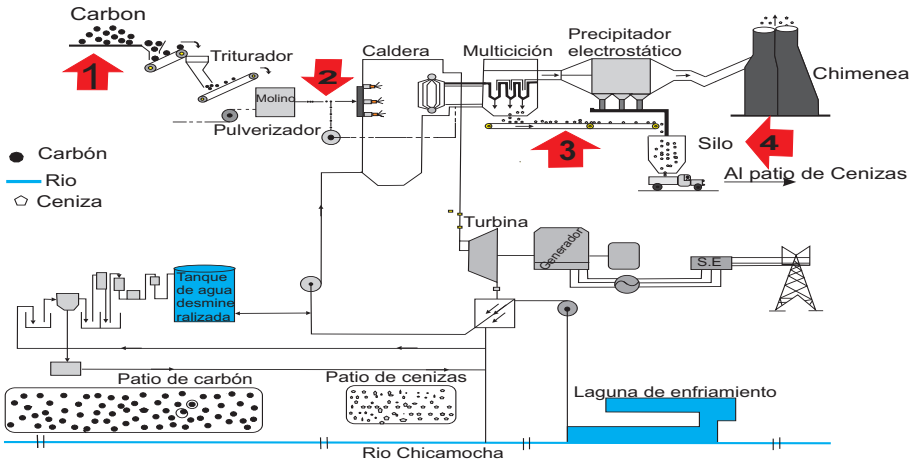


Figura 2.2: Diagrama esquemático de la planta termoeléctrica.

2.2. Cuarteo y tamizado del carbón pulverizado

Cada muestra obtenida, tiene una masa $\approx$ 5 kg. Estas muestras fueron extendidas y cuarteadas en la superficie plana de los mesones del laboratorio, de esta manera se obtuvo una submuestra homogénea y representativa de $\approx$ 250 g cada una, las cuales se almacenaron en recipientes de tapa rosca para su adecuado mantenimiento, evitando su oxidación, Figura 2.3.

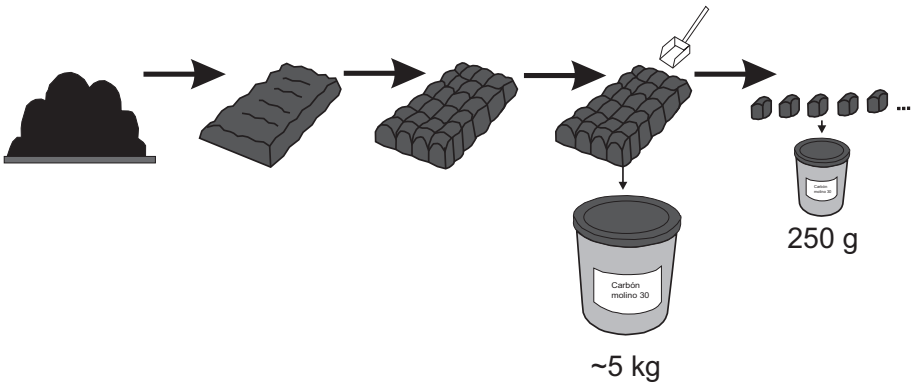


Figura 2.3: Selección y cuarteo de muestras

Las sub-muestras de carbón pulverizado y ceniza volátil, producto del muestreo selección y cuarteo de las mismas, fueron pasadas por un tamiz de malla 250, para asegurarse de unificar el tamaño de partícula a 50 μm, de esta manera se optimiza la preparación de las muestras tanto para los análisis de TEM como para los análisis con DRX en polvo y los de cenizado estándar.

2.3. Normas ASTM

La ASTM (American Society for Testing and Materials) es una sociedad que a través del tiempo ha sido encargada junto con otras organizaciones mundiales de generar pruebas de muestreo estándar aplicables al carbón y diversos materiales. Con este estudio nuestro interés partícular fue la identificación de las fases minerales con contenido de hierro presentes en distintas etapas del proceso de combustión del carbón de alimentación de la planta termoeléctrica. Se utilizó la técnica de cenizado estándar para carbón norma D 5865-13, con la que se obtuvo muestras de ceniza de carbón, logradas a distintas temperaturas siendo calentadas hasta 750 °C.

2.3.1. Análisis por cenizado estándar

En este proceso la muestra de carbón con tamaño de partícula $\leq$ 200 μm, se sometió a un proceso de calentamiento de $\approx$ 4 h. En la primera hora se lleva la muestra hasta una temperatura de 500 °C, a una rata de 8 °C/min., luego hasta 750 °C en una hora, a una rata de 3 °C/min. y por último dos horas a la temperatura de 750 °C manteniendo la isoterma con peso constante (Figura 2.4). Posteriormente se deja enfriar en un desecado, quedando de este modo una muestra libre de materia orgánica y concentrada en materia mineral. El equipo utilizado fue el TGA 601 de la marca Leco. En el equipo se pueden analizar de manera simultánea hasta 19 muestras. La atmósfera utilizada fue oxígeno super seco. El método utilizado es el instrumental, definido en la norma ASTM D 5865, el procedimiento fue llevado a cabo por el director técnico del laboratorio de combustión de combustibles de la Universidad del Valle.

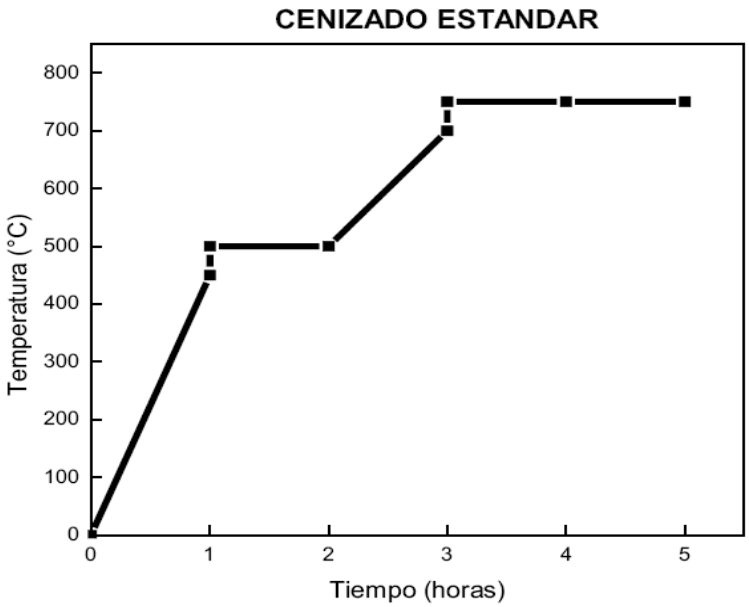


Figura 2.4: Rampa de temperatura para el cenizado estandar

2.4. Análisis Mössbauer

2.4.1. Preparación del absorbedor.

Se realizó un estudio preliminar de las diez muestras obtenidas de la central termoeléctrica, las cinco muestras de carbón fueron adecuadas en sándwich de polvo ($\sim$ 50 mg) entre dos láminas de papel en portamuestras rectangulares (14 mm de alto, 25 mm de ancho, 2 mm de espesor) como muestra la Figura 2.5 panel izquierdo. Las cinco muestras de ceniza volátil se prepararon en portamuestras circulares, Figura 2.5 panel derecho, debido a su mejor adherencia en los bordes y por tener la forma del portamuestra original del equipo. En ambos casos se tuvo el cuidado de mantener constante el espesor de la muestra para garantizar uniformidad sin permitir espacios de traslucidez en el área del sándwich.

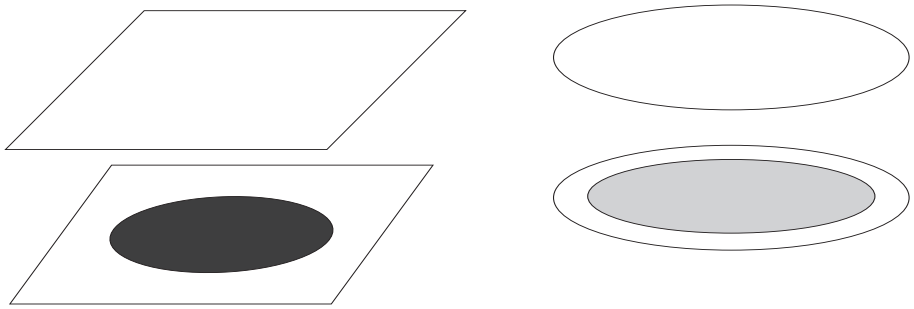


Figura 2.5: Forma de los absorbedores para TEM

2.4.2. Toma de espectros Mössbauer

Los espectros Mössbauer fueron tomados a temperatura ambiente, utilizando un espectrómetro convencional en modo de transmisión con una fuente de ^{57}Co/Rh que tuvo una actividad inicial de 50 mCi. La geometría del espectrómetro se mantuvo constante durante todo el proceso. Para empezar, se hizo un paneo a velocidad de 10 mm/s de las 10 muestras, para luego refinar los espectros a una velocidad de 4 mm/s para los carbones y 12 mm/s para las cenizas volátiles, solo para aquellos espectros que mejor se presentaron en la primera inspección. Cabe mencionar que para cada una de estas mediciones se hizo, la elaboración del espectro de calibrado con aproximadamente 10 mg de polvo de ^{56}Fe (calibrador interno).

2.4.3. Software de ajuste.

Los espectros Mössbauer fueron ajustados con el software MOSSFIT, que junto con GNUPLOT y una carpeta llamada VARF 512 conforman la herramienta informática, que permite ajustar los espectros tomados. En la carpeta VARF 512 se tienen otros programas pequeños para "foldear" o doblar el espectro y cambiar el formato al archivo de tal manera que pueda ser leído por MOSSFIT (este es un software desarrollado por el profesor francés Jean March Greneche [36]). Este software asume que las líneas espectrales tienen forma Lorentziana, utiliza la técnica de mínimos cuadrados como evaluación de los ajustes hechos.
Las fases minerales que se identifican en el ajuste, muestran valores específicos en los parámetros Mössbauer, estos son comparados con los valores de los parámetros hiperfinos reportados tanto en la literatura para carbón y ceniza volátil [36–38], como en el Handbook Mineralogy, buscando asi una correspondencia en los valores u identificación por el método de la huella digital.

Capítulo 3

Análisis y Resultados

3.1. Carbón de alimentación

Se le llama carbón de alimentación al carbón utilizado al interior de plantas termoeléctricas a base de este combustible. El papel desarrollado por el Fe existente en el carbón de alimentación, es uno de los factores más importantes utilizados por la industria para la valoración de la calidad del carbón y su potencial de encostramiento en la caldera y demás equipamento al interior de la planta termoeléctrica [39]. Sin embargo, la cantidad de Fe dentro de la matriz carbonosa puede ser una característica evaluada, poco fiable dependiento de la técnica utilizada para hacerlo. A través de los años se ha mostrado que la técnica mas acertada en la identificación de fases minerales con contenido de Fe es la TEM. Para nuestro caso partícular es importante resaltar, que la distribución de la materia mineral dentro de la matriz del carbón y el tipo de minerales adicionales que se encuentren en ella, pueden tener una reacción favorable o desfavorable con el Fe, ya que estos pueden acelerar o disminuir los procesos de deposición de escoria y cenizas. Por tanto, conocer el entorno atómico del Fe es de crucial interés para un conocimiento básico del tipo de enlaces y reacciones dadas en la manipulación y combustión del carbón dentro de la planta termoeléctrica. Además con la identificación de las fases en el carbón, se puede proponer anticipadamente las posibles fases a a encontrar en la ceniza volátil producto de la combustión del carbón de alimentación, de esta forma se logra conocer mejor la naturaleza de la cual proceden las fases presentes en la ceniza volátil.
El Fe dentro del carbón se presenta frecuentemente como pirita (FeS), carbonatos ($FeCO_3$) y/o como impurezas en la calcita y dolomita y con frecuencia como proclorita $(Mg,Fe,Al)_6(AlSi)_4O_{10}(OH)_8$, horblenda ($CaFe3Si_4O_12$), hematita ($Fe_2O_3$), y otros [18]. Todas estas fases están sujetas a cambios tanto físicos como químicos, una vez ingresan el carbón de alimentación a la planta, este cambio se debe a que al

interior de la planta los procesos que se adelantan no son hechos de forma regular, en algunas temporadas hay mayor actividad que en otras, lo que genera largos o cortos periodos de almacenamiento del carbón en los patios de acopío, de tal forma que se imposibilita la realización de estudios estandarizados para el control de las fases minerales con contenido de Fe, responsables del grado de ensuciamiento del carbón de alimentación. Es por esto que la TEM se podría presentar a la industria como una técnica alternativa para el análisis del carbón con el que trabaja la planta, además de servir para realizar seguimiento a muestras tratadas térmicamente para así una vez hayan sido identificadas las fases en el carbón de alimentación de la central se obtenga de forma fácil y rápida la identificación de las fases con contenido de Fe presentes en la ceniza volátil. Es por esto que se pueda identificar causas y efectos del ensuciamiemto del carbón dentro de los distintos estadios de la combustión del carbón de alimentación de la planta termoeléctrica.

3.2. Análisis cualitativo en el carbón de alimentación por fluorescencia de rayos X (FRX)

Elemento	Composición %
SiO	13.11
Al	6.50
Fe	3.70
K	1.87
Ti	1.11
Ca	0.53
Mg	0.50
P	0.50
Na	0.29
Ba	0.11
Sr	0.07
V	0.06
Zn	0.03
Perdida por ignición	3.44

Tabla 3.1: Composición elemental del carbón de alimentación obtenida por FRX.

La fluorescencia de rayos X (FRX), es una tećnica que permite identificar la composición elemental de la muestra de estudio y facilita la identificación de las fases halladas por DRX. Se consideró pertinente realizar este estudio previo al análisis de DRX, del cual se obtuvó la información de la Tabla 3.1.
Del análisis elemental hecho por FRX obtenido para una muestra representativa de carbón de alimentación, se confirma que los elementos predominantes en la muestra son: Si, Al, Fe, K, ademas de ser los constituyentes principales de los aluminosilicatos y la pirita que se espera encontrar en el patrón de difracción del carbón de alimentación del molino 30.

3.3. Identificación de minerales en el carbón de alimentación por Difracción de Rayos X (DRX)

En la Figura 3.1 se presenta el patrón de difracción de rayos X en polvo, obtenido de la muestra representativa de carbón de alimentación pulverizado del molino 30. Se presenta el rango entre 2θ de 10°a 90°.

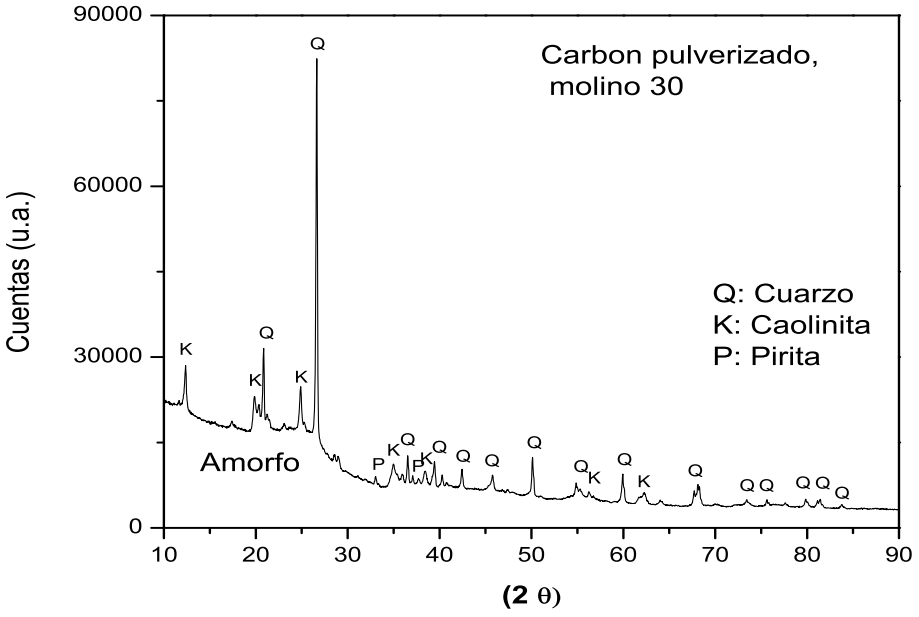


Figura 3.1: Patrón de difracción de la muestra de carbón de alimentación del molino 30 de la planta termoeléctrica.

Los resultados permitieron identificar el mineral mayoritario presente en la muestra, que es el cuarzo SiO_2. Aparece adicionalmente, Caolinita $Al_2O_32SiO_2H_2O$. Además se identificó la presencia minoritaria de pirita FeS_2. De forma general dentro de los distintos usos que se le da al carbón, es preciso obtener el conocimiento sobre la cantidad de materia orgánica que contiene el carbón, para así definir su naturaleza: rango y tipo. Información que permite realizar una valoración de la energía generada en combustión, factibilidad para su coquización, gasificación o licuefacción. Estudios previos probaron la hipótesis acerca de la relación entre, el tamaño de la cresta orgánica (llamada "organic hump") y la concentración de material orgánico amorfo presente en distintas muestras de estudio [40]. En la Figura 3.1 se observa un levantamiento en la línea base del espectro en la región comprendidad entre 10°a 40°en 2θ esto se debe a la concentración de materia amorfa típica en los carbones. De otra parte se conoce que la formación de crestas de este tipo también son atribuidas a la alta radiación de fondo presente, la cual tiene una relación directamente proporcional con la concentración de material orgánico presente en la muestra, es justamente similar a la relación que existe entre la intensidad de un pico de difracción y la abundancia de la fase mineral correspondiente a ese pico. Por tanto, esta cresta de material amorfo, indica una proporción grande de materia orgánica que en su mayoría presenta fases no cristalizadas, esta es una característica común en patrones de difracción de carbones ricos en materia orgánica, utilizados para la generación de energía eléctrica. La fracción de masa porcentual (wt %) para cada una de las fases minerales cristalinas obtenidas a partir de los resultados de identificación de fases, es presentada en la Tabla 3.2.

Fase	Fórmula	wt. %
Cuarzo	SiO_2	40
Caolinita	$Al_2O_32SiO_2H_2O$	55
Pirita	FeS_2	5

Tabla 3.2: Fracción de masa porcentual total de materia mineral en el carbón de alimentación, muestra representativa del molino 30.

3.4. Identificación de minerales en el carbón de alimentación por Espectroscopía Mössbauer de Transmisión (TEM)

Con las muestras colectadas en la planta de Termopaipa estación IV, como se índico en la Figura 2.2, se procedió a realizar los análisis por TEM, a las cuatro muestras de carbón pulverizado que corresponden a los cuatro molinos con los que cuenta la planta, además de la muestra de carbón de la pila general que hace parte del patio central de la planta. Todas estas muestras fueron seleccionadas, cuarteadas y tamizadas, con el fin de lograr una muestra homogénea y representativa, para el portamuestra del espectrómetro Mössbauer. El primer estudio Mössbauer es hecho a 4 muestras cada una corresponde a los distintos molinos con que cuenta la planta. El espectro obtenido en cada caso se muestra en la Figura 3.2.

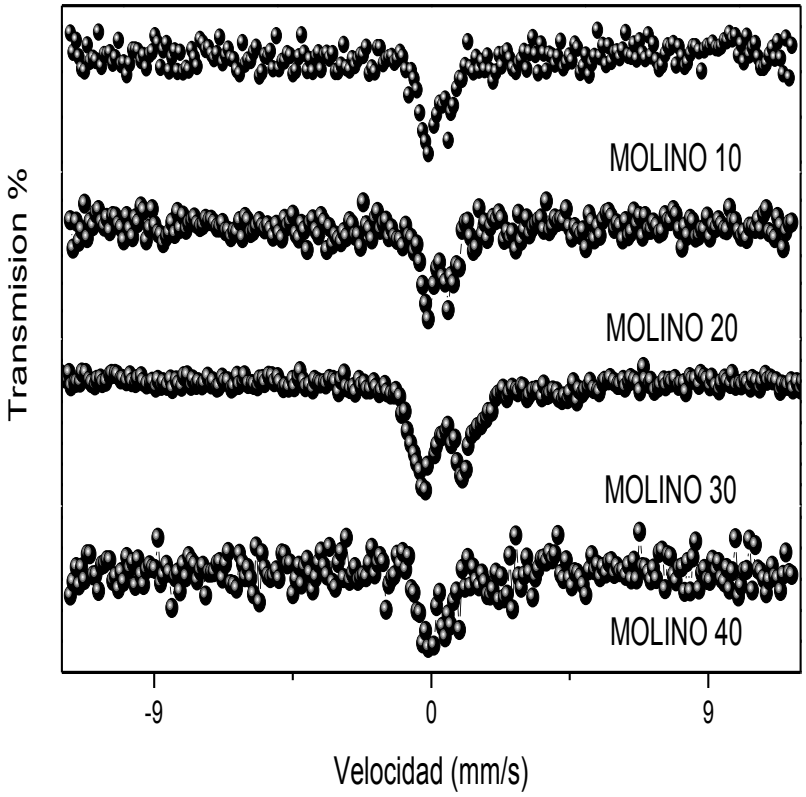


Figura 3.2: Paneo Mössbauer muestras de carbón

La última muestra de carbón de alimentación, extraída de la pila general de carbón no muestra respuesta alguna, por lo tanto no fue relacionada en las figuras de este previo análisis. Este fenómeno es atribuido a dos causas principalmente, la primera es una ineficiencia de los molinos pulverizadores y una segunda al vertimento inhomogéneo de las muestra de carbón en los molinos.
La molienda del carbón de alimentación es una proceso que influye en la operación de las centrales térmicas de forma significativa debido a que cambia las propiedades del carbón, por ejemplo: el desgaste de alguno de los molinos hace que los tamaños de materia mineral: % de cuarzo SiO_2 y pirita FeS_2 incrementen o disminuyan, al aumentar su tamaño se provoca acumulación de particulado relativamente grande como para su combustión, haciendo que se deba hacer frecuentemente el mantenimiento preventivo o de limpieza que se hace a los molinos. Por otra parte si el tamaño del carbón disminuye por el alto poder molturador de los molinos, se tiene la pérdida de material volátil por el aumento en el grado de pulvurulentidad del carbón. Estos dos casos hacen que las distintas muestras obtenidas para este estudio contengan distintas proporciones de materia mineral con contenido de Fe, lo que explica el porqué de la ausencia de materia mineral con contenido de Fe en la muestra de la pila general de carbón pulverizado.
De la Figura 3.2 se observa que, la concentración de la materia mineral con contenido de Fe varía de acuerdo a la procedencia de la muestra, sin descartar que los procesos de transporte y almacenamiento afecten también estos resultados, sin embargo la presencia de la materia mineral es clara en las muestras de los molinos 10, 20 y 30 de las cuales solo la muestra del molino 30 tiene una intensidad de pico apropiada, por lo tanto se seleccionó para continuar con el desarrollo de este estudio.
En este sentido se deduce que, la eficacia del molino influye en la concentración de la materia mineral con contenido de Fe, es decir, si el molino presenta algún tipo de daño o desgaste, lo que hace que la muestra aumente o disminuya su contenido de materia mineral, esto se debe a que existe una presencia significativa de rocas de cuarzo, con tamaños iguales o superiores al del espesor de la capa de molienda, generando abundancia en la cantidad de materia mineral en un molino que en otro, esto afectará directamente el proceso de combustión, ya que este contenido de material mineral es directamente proporcional a la cantidad de desechos (cenizas) producidas por la combustión.
La contaminación y deficiencia de los molinos genera paralelamente al incremento o disminución de los productos de la combustión del carbón, también provoca la conformación de particulado de tamaños no uniformes, lo suficientemente grandes como para dificultar el proceso de combustión al reducir la velocidad de calentamiento del carbón de alimentación, dando lugar a una disminución en la velocidad del aire que transporta el carbón pulverizado hacia la caldera, representando un aumento en la

cantidad de ceniza de fondo con pérdidas de materia orgánica e inorgánica, lo que hace que la identificación de las especies contenidas en estos carbones pulverizados, se torne en una tarea complicada, ya que los procesos no presentan una regularidad .
El muestreo inicial hizo posible la identificación de fases mayoritariamente no magnéticas, por cuanto no se observó en ningún espectro sextete alguno, que de respuesta magnética de alguna fase presente en la muestra, sin embargo no se descarta la posibilidad de fases magnéticas en una proporción muy pequeña, ya que la falta de resolución de la línea base del espectro del molino 40, indica que a pesar de tener cerca de dos millones de cuentas, no se alcanzó a resolver una fase magnética minoritaria por su bajo contenido y el ruido que se pudo haber dado en la toma del espectro. Es por esto que se determinó escoger la muestra del molino 30, que permite identificar a simple vista la presencia de fases con contenido de Fe con un contenido proporcional a la intensidad del pico mas profundo, con esto se evita realizar procesos de enriquecimiento en la muestra, evitando así la manipulación innecesaria de la muestra, con lo que se podría desencadenar una contaminación de la misma por agentes externos. Las ventajas que presenta la muestra del molino 30 frente a las otras 3, son que al evaluar el porcentaje de efecto de absorción que tiene la muestra, un factor importante en el momento en el que se hace la toma del espectro, la definición de su línea base y la claridad de los picos formados en el espectro permiten validar su elección.
Como en el estudio previo se observó la presencia de fases no magnéticas, la velocidad a la que el espectro de la muestra del molino 30, se modifica a 5 mm/s, con lo que se logra tener mayor resolución de los picos internos (dobletes y singletes).
La muestra seleccionada, una vez hecho el paneo inicial, fue nuevamente sometida a TEM, se obtuvo el espectro mostrado en la Figura 3.3, ajustado con dos dobletes los parámetros hiperfinos se registran en la Tabla 3.3. Los dobletes corresponden a fases de Pirita FeS_2 y Jarosita en estados no magnéticos. Estos estados no magnéticos se caracterizan por dos parámetros hiperfinos, el corrimiento isomérico (δ) y el desdoblamiento cuadrupolar (ΔQ).
La pirita es una especie muy común en los carbones, ya que en la descomposición de los restos vegetales que posteriormente conforman la materia mineral del carbón se encuentran en gran medida el S y el Fe lo que forma un sulfuro de fórmula química FeS_2 (Pirita) [22]. El valor de 0.30 mm/s en su corrimiento isomérico indica un corrimiento del espectro debido a las contribuciones electrónicas del entorno, se puede mencionar que este obedece a un número de coordinación entre 4 y 6, el 5 se ajusta muy bien para el átomo de hierro absorbente, en un estado de oxidación 3+, (Fe^{3+}) [41].

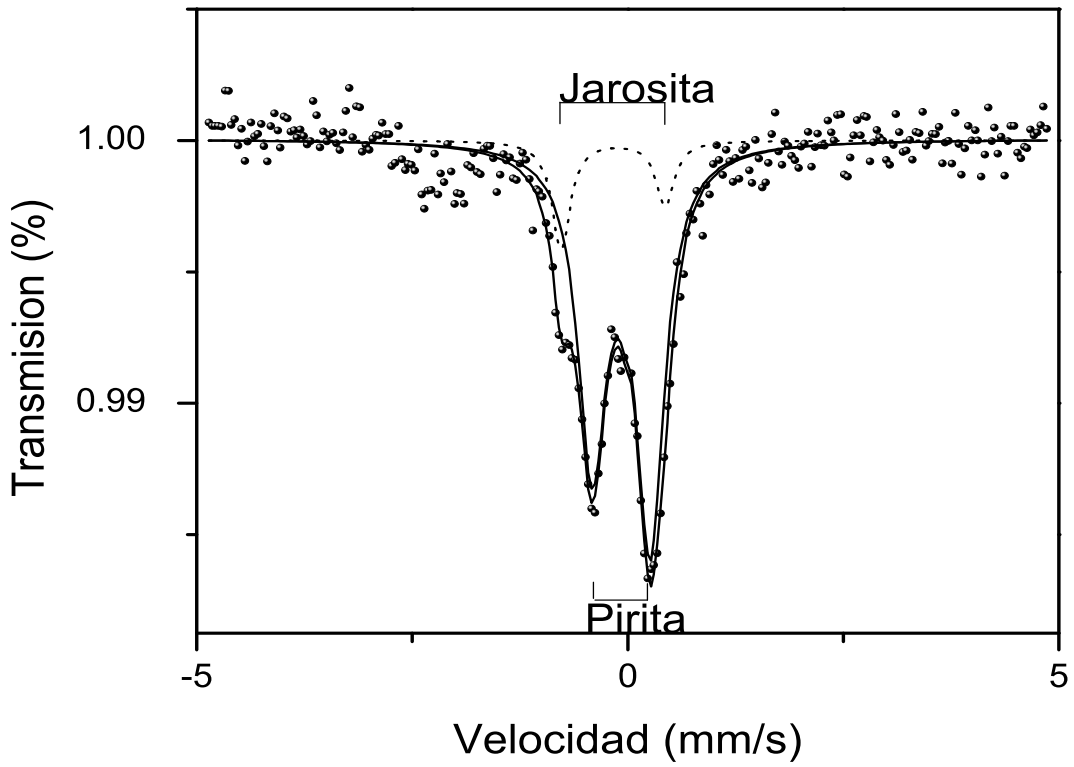


Figura 3.3: Espectro Mössbauer de carbón pulverizado (molino 30).

Muestra	IS ±0,01mm/s	QS ±0,01mm/s	H ±1KOe	$\Gamma_{\frac{1}{2}}$ ±0,01mm/s	A ± %	Fase
Carbón de alimentación	0.30	0.61	0	0.19	76	Pirita
	0.41	1.12	0	0.16	24	Jarosita

Tabla 3.3: Minerales encontrados en el carbón de alimentación del molino 30

El valor del ΔQ indica un ordenamiento preferencial en octaedros o piritoedros (doce caras pentagonales), estructuras cristalinas difícilmente detectadas por un DRX, debido a su baja concentración (0.5−1 %), ya que la concentración de S es de 0.25−5 % de la totalidad de especies conformadas en la génesis del carbón [42]. La Figura 3.4,

muestra la estructura cristalina de la pirita identificada en el DRX, que resulta ser la misma identificada por TEM, con cuatro vecinos de Si y un posible vecino de Al, debido a su abundante presencia en el cuarzo en el que esta embebida la pirita.

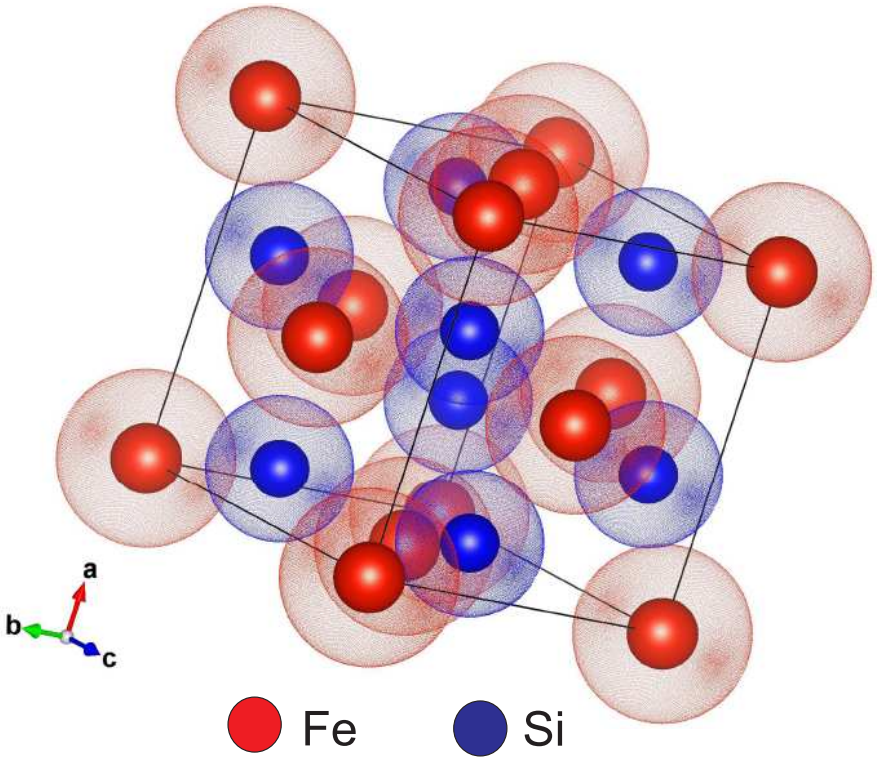


Figura 3.4: Estructura cristalina de la Pirita (FeS_2).

El agente oxidante más común para los minerales con contenido de Fe presentes en el carbón de alimentación, es el aire atmosférico. De este proceso aparece, la jarosita $XFe_3(OH)_6(SO_4)_2$ el valor de X puede ser ocupado por distintos elementos tales como $X = K^+, Na^+, H_3O^+, NH_41/2Pb^{2+}$. Esta fase es formada a partir de la oxidación de los minerales de sulfuro contenidos inicialmente en la pirita FeS_2, es decir que el progenitor de la jarosita es la pirita. [43]. Esta jarosita $XFe_3(OH)_6(SO_4)_2$ es conocida como una clase de sulfato anhidro, es decir que no contiene agua y es de difícil solubilidad, de esta se pueden exponer cualidades particulares, con base en los valores tomados del corrimiento isomérico y desdoblamiento cuadrupolar, correspondientes al ajuste hecho para el espectro Mössbauer del carbón de alimentación, como: su número de coordinación que ajusta en un valor de 6 y el estado de oxidación de Fe^{3+} muy cercano al valor del Fe^{2+}, lo que lleva a pensar que se pueda dar una

dislocación de uno de los sitios próximos al Fe, si llegará aumentar simultáneamente el valor del δ y ΔQ [41]. La jarosita $XFe_3(OH)_6(SO_4)_2$, es un mineral secundario que aparece en proporciones similares a las de la pirita FeS_2, es común su presencia en lugares con bajas temperaturas que tengan incluso depósitos cercanos de aguas termales. Por lo anterior y debido a la localización de la planta termoeléctrica de termopaipa estación IV, la ocurrencia de esta fase $XFe_3(OH)_6(SO_4)_2$ en el estudio realizado a estos carbones de alimentación era de esperar.

3.5. Análisis de las muestras de ceniza de carbón, obtenidas a distinta temperatura.

El carbón pulverizado se caracteriza por tener una apariencia de polvo muy fino y de fácil contaminación por su alto grado de volatilidad, lo que hace que su molienda se deba realizar un momento antes de su inyección en la caldera. Esta pulverización libera grandes cantidades de especies piríticas independientes [44].
Cuando las partículas del carbón de alimentación pulverizado, son inyectadas dentro de la caldera, la cual provee una base fluidizada que favorece la combustión, se alcanza una velocidad de calentamiento que puede ser de 100 °C/s a más de 1000 °C/s, hasta alcanzar temperaturas máximas de $1600 - 1800$ °C.
La combustión del carbón, involucra de forma general hidrocarburos combustibles y una sustancia oxidante como el aire u oxígeno, que hace parte del lecho fluidizado de la caldera, y que es el responsable de la efectividad de la combustión dentro de la caldera. Las reacciones que se dan en el proceso de combustión liberan grandes cantidades de energía, razón por la cual se les llama exotérmicas, este el motivo por el cual el carbón hace parte importante de la industria generadora de electricidad en todo el mundo, generando energía eléctrica a bajo costo y con un impacto medio ambiental bajo, que beneficia la comunidad que habita cerca a los linderos de la planta.
Puesto que las plantas hoy día en la región, han logrado optimizar sus procesos de combustión a tal punto, que a pesar de la agresividad de las reacciones químicas y físicas que se dan en el proceso de la combustión, la planta física dispuesta para esta tarea no sufre daños por acumulación de residuos o encostramientos en sus paredes, lo que hace que el proceso sea limpio y eficaz. Sin embargo esto no quita la presencia de eventos importantes en el proceso de la combustión del carbón de alimentación.
Para comprender mejor la presencia de algunas fases y sus correspondientes transformaciones es necesario estudiar estos sucesos que suelen presentarse de forma general en el calentamiento del carbón sin importar las especificaciones procedimentales de

la planta termoeléctrica, por consiguiente el estudio de estos eventos es en cierta medida predecible debido a que las características generales de estos procesos son muy generalizadas y se enlistan a continuación:

- Calentamiento y secado.
- Desvolatilización y combustión de volátiles
- Hinchamiento y fragmentación primaria
- Combustión del carbón con fragmentación secundaria y atrición.

El secado del carbón de alimentación es un suceso rápido y se realiza a bajas temperaturas. Por ello, esta no es una etapa muy importante del proceso de combustión. La pérdida de la materia volátil o desvolatilización y la combustión de la misma es también una etapa rápida; pero es importante en el proceso de combustión debido a que los volátiles son responsables de aproximadamente el 40 % del calor liberado en la caldera. El proceso de combustión del carbón es el más lento y es importante para conocer la eficiencia del proceso de combustión.
Unos de los productos importantes en la combustión del carbón son el CO_2 y H_2O, ya que estos brindan en gran medida una idea clara de la eficiencia de la combustión del carbón en las calderas de la planta. Sin embargo, es necesario para este trabajo, recrear el proceso de combustión del carbón de alimentación de la central térmica, con el fin de entender el comportamiento de las fases con contenido de hierro y su rol dentro de la combustión, por ello se decide realizar cenizado estándar a la muestra del molino 30, a la cual se estudio previamente con espectroscopía Mössbauer.
El cenizado estándar es proceso completamente controlado que permite obtener submuestras de estudio que han alcanzado distintas temperaturas, en la Figura 3.5, se observan los espectros Mössbauer, producto de las submuestra de carbón pulverizado del molino 30, conseguidas a distinta temperatura. Se tiene muestra de carbón que alcanzó los 500 °C, otra a 750 °C durante 2 horas y una última a 750 °C por 4 horas.
En estos espectros se evidencia que los minerales con contenido de hierro presentes en el carbón de alimentación, sufren cambios físicos y químicos debidos al calentamiento, generando cambios notorios en sus propiedades fisicas, además de su transformación en otras especies. En la tabla 3.5 se ilustran los parámetros Mössbauer de ajuste para las distintas fases identificadas en los espectros del cenizado estándar.

Análisis de la muestra calentada a 500 °C.

En la Figura 3.5, el espectro de la muestra a 500°C, se ajustó con un sexteto y dos dobletes atribuidos a fases de Hematita (línea de color rojo), hematita superparamagnetica (línea de color verde) y Fe^{2+} (línea de color azul).

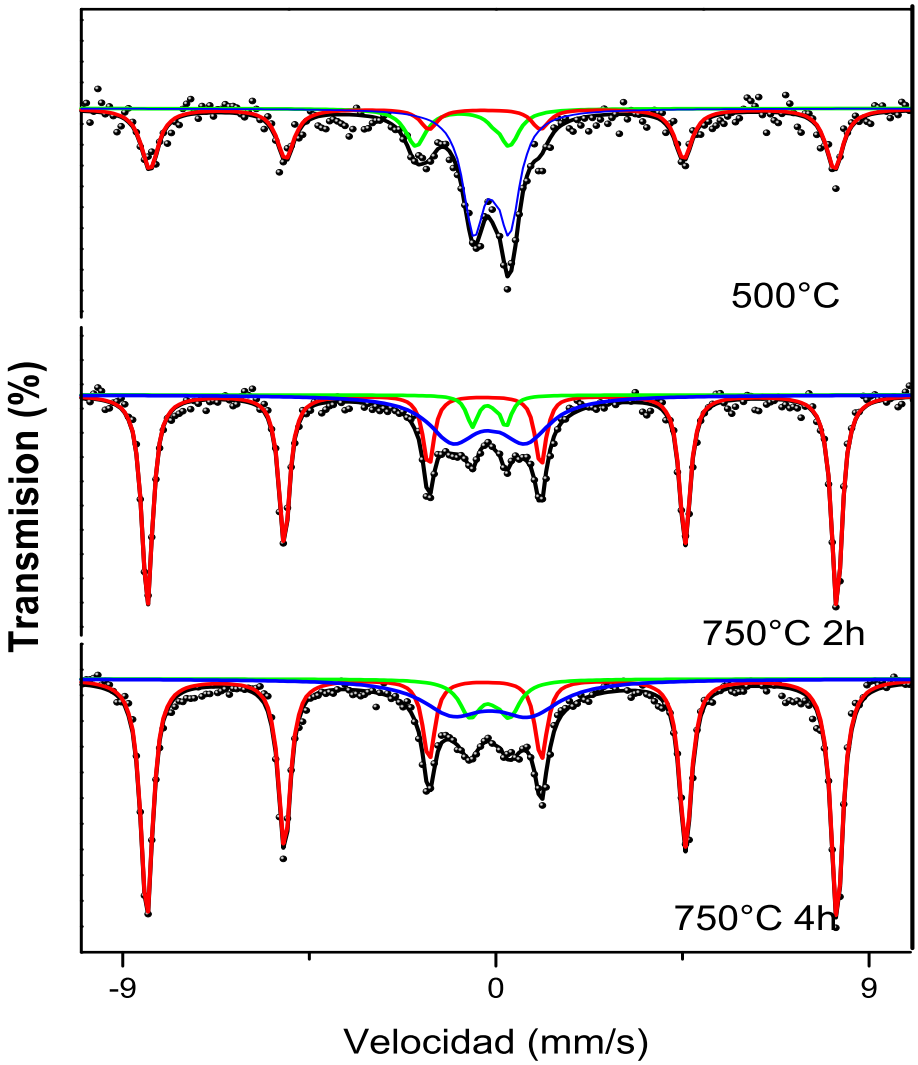


Figura 3.5: Espectro Mössbauer de ceniza de carbón obtenida a 500 °C, a 750 °C por 2 h y 750 °C durante 4 h (muestras 500 °C, 750 °C 2 h y 750 °C 4 h respectivamente). Hematita (línea de color rojo); Hematita superparamagnética (línea de color verde); Fe^{2+} y Fe^{3+} (línea de color azul).

Muestra	IS ±0,01 mm/s	QS ±0,01 mm/s	H ±1 KOe	$\Gamma_{\frac{1}{2}}$ ±0,01 mm/s	A ± %	Fase
Ceniza a 500°	0.37	0.18	510	0.25	41	Hematita
	0.35	0.73	0	0.31	44	Hematita superpara-magnética
	0.94	2.29	0	0.30	15	Fe^{2+}
Ceniza a 750°−2h	0.37	0.18	514	0.16	66	Hematita
	0.35	0.71	0	0.17	5	Hematita superpara-magnética
	0.34	1.66	0	0.71	29	Fe^{3+}
Ceniza a 750°−4h	0.37	0.17	514	0.17	69	Hematita
	0.34	0.82	0	0.31	8	Hematita superpara-magnética
	0.27	1.72	0	0.91	23	Fe^{3+}

Tabla 3.4: Minerales encontrados en la ceniza de carbón a distintas temperaturas

Entender la aparición de estas fases en la muestra de carbón calentada implica que se deban tener en cuentan muchos factores que afectan la combustión del carbón. Uno de ellos es, la temperatura a la cual se da la pirólisis de las partículas de carbón, la cual está entre los ($50 - 300$ °C), en este rango de temperatura se da el inicio de una gran pérdida de materia volátil o lo que se conoce en el lenguaje técnico como, desvolatilización. Este proceso es muy rápido y tiene cuatro etapas principales:

- Remoción del agua adsorbida (150 °C)
- Evolución del agua formada durante la pirólisis ($300 - 400$ °C).
- Ablandamiento del carbón acompañado por producción de alquitranes e hidrogeno ($400 - 900$ °C)
- Producción de monóxido de carbono e hidrógeno (> 900 °C).

Es así que la primera muestra obtenida del cenizado estándar muestra una disminución en la cantidad de area espectral identificada para la pirita en el carbón de alimentación, este tipo de procesos, tal como el cenizado estándar se hace importante en la medida que permite identificar los primeros cambios en las fases halladas de la muestra origen del estudio, que no tiene tratamiento térmico, esta muestra inicial es la de carbón de alimentación del molino 30.
La reducción de la pirita FeS_2 a 282 °C (540 °F) forma un FeS derretido parcialmente. Por lo tanto el sexteto y el primer doblete se pueden atribuir a fases en transición debidas a reacciones redox de la pirita FeS_2 y la jarosita, el proceso de oxidación es muy complejo e incluye varios tipos de reacciones (óxido-reducción, hidrólisis, formación de complejos iónicos, solución-precipitación, etc.) de cuyo conjunto se origina alguna forma oxidada de hierro, aniones de sulfato y una fuerte acidez [45]. La oxidación con oxígeno del FeS_2 a un intervalo de $400 - 500$ °C ($752 - 932$ °F) se muestra en las siguientes reacciones, en una forma aproximada:

$$4FeS_2 + 11O_2 \longrightarrow 2Fe_2O_3 + 8SO_2 \tag{3.1}$$

$$2FeS_2 + 7O_2 \longrightarrow Fe_2(SO_4)_3 + SO_2 \tag{3.2}$$

El segundo doblete del espectro a 500 °C, es atribuido a la presencia de arcillas con contenido de Fe en estado 2+ (Fe^{2+}) [46]. Esta especie no es identificada comunmente en el carbón de alimentación, ya que su presencia es esporádica y su proporción en el contenido total de las fases halladas en el carbón es baja. Sin embargo su aparición se atribuye al proceso de combustión en sus primeras etapas, en las cuales tienen lugar procesos de disociación de las especies presentes inicialmente en el carbón de alimentación, esto se debe a la perdida de humedad y material volátil, por cuanto

el Fe se recombina con elementos del entorno y esto da paso a la conformación de nuevas especies que generalmente se encuentran en un estado de poca cristalinidad ó en un estado de transición de fase por lo que atribuir este doblete a una fase en partícular permite incurrir en un error.
El proceso de combustión del carbón depende en gran medida de condiciones instrumentales y de la constitución del carbón de alimentación, sin embargo procesos como la oxidación de ciertas fases es conocida, lo que se busca es clarificar como se da la transformación de una fase en otra. La oxidación con aire de la pirita y el ajuste de la espectroscopia "Mössbauer"muestran que el primer producto de la oxidación es: $\alpha - Fe_2O_3$. La oxidación procede de la siguiente manera:

$$FeS_2 + FeSO_4 * 7H_2O \longrightarrow \alpha - Fe_2O_3 \tag{3.3}$$

También, el $Fe_2(SO_4)_3$ puede ser convertido a α-Fe_2O_3.
Otro factor importante en la oxidación de la pirita FeS_2, es la velocidad con la que sucede, esta depende directamente del incremento de la temperatura e incluso del tamaño de partícula puesto que a menor tamaño de partícula mayor área superfical de reacción, por tanto mayor velocidad de oxidación, sin embargo los productos de la combustión no se ven afectados en forma drástica.

Análisis de la muestra calentada a 750 °C durante 2 h

El espectro de la Figura 3.5 de la muestra 750 °C 2 h, se ajustó con un sexteto y dos dobletes atribuidos a fases de Hematita (línea de color rojo), hematita superparamagnética (línea de color verde) y Fe^{3+} (línea de color azul). Cuando el carbón alcanza la temperatura de 750 °C y se mantiene por dos horas, las reacciones de los compuestos de Fe, como la pirita FeS_2, muestran fases predominantes en las cenizas del carbón obtenidas, estas son a base de compuestos de Fe en estado de oxidación III (Fe^{+3}). La reducción del FeS_2 a FeS se da aproximadamente a los 600 °C (1112 °F), por lo que a los 750 °C las fases se pueden identificar mas fácilmente ya que no se encuentra sobre un punto crítico de temperatura es decir que sucede una transción de fase, como en el caso anterior del espectro a 500 °C. Para este espectro se puede evidenciar el estado preferencial del Fe durante el calentamiento, donde el estado de oxidación pasa de Fe^{2+} a Fe^{3+}. Los cambios en el desplazamiento isomérico y desdoblamiento cuadrupolar pueden ser atribuidos a los bien conocidos procesos de pérdida y evolución del agua dados durante la pirólisis junto con la constitución de minerales de arcilla (a temperaturas de 300 a 600 °C), además del colapso de la estructura cristalina de las fases identificadas previamente al calentamiento (a temperaturas $>$ 600 °C). Esta es una consecuencia del proceso de calentamiento,

que se conoce por la correlación entre los porcentajes de contenido de Fe^{3+} y Fe^{2+} en el carbón calentado y el carbón de alimentación respectivamente. Es decir las fases paramagnéticas (poco cristalinas, con un gran ancho de línea) son originadas a partir del contenido de Fe^{2+} hallado en los carbones padres.

Análisis de la muestra calentada a 750 °C durante 4 h

Finalmente en el espectro de la Figura 3.5 de la muestra 750 °C 4 h, se ajustó con un sexteto y dos dobletes atribuidos a fases de hematita (línea de color rojo), hematita superparamagnética (línea de color verde) y Fe^{3+} (línea de color azul). En este espectro se observa que las fases encontradas en la muestra 750 °C 2 h se mantienen, con la diferencia en que la pronuciación de los picos es mayor, hecho el cual se puede verificar en los parámetos que se muestran en la Tabla 3.4, donde los porcentajes de área espectral aumenta.

Análisis de los parámetros Mössbauer en el proceso de cenizado estándar

Para hacer mas comprensible y notorios estos cambios que se dieron en los parametros hiperfinos de las fases halladas de los espectros tomados a las submuestras del proceso de cenizado estándar, se muestran en la Figura 3.6 la comparación del área espectral, que tiene la hematita en las 3 temperaturas alcanzadas durante el proceso. En la Figura 3.6 se puede observar que el contenido de la hematita aumenta levemente al mismo tiempo que aumenta la temperatura, incluso se puede decir que crecen en la misma proporción, dado que al aumentar la temperatura a 200 °C inicia la deshidratación de la hematita hasta los 600 °C, en algunos casos este proceso puede terminar sobre los 1000 °C pero esto va depender direcamente de la cantidad de agua (humedad relativa) que poseé el carbón de alimentación con el que se da el proceso inicialmente.
Con la Hematita superparamagnética no sucede lo mismo, al aumentar la temperatura se presenta una disminución en el area espectral tal como muestra la Figura 3.7, esto se debe a los efectos de inperfección cristalina que son muy comunes en este tipo de especies, esta característica se debe a la incrustación de elementos extraños en el crecimiento cristalino de la fase debido a que esta tiene lugar a la intemperie. En conclusión al aumentar la temperatura, la hematita superparamagnetica se recristaliza, por lo tanto se tiene un nuevo ordenamiento magnético y desaparece por completo la fase a altas temperaturas.
Además, el área espectral del sexteto que representa la hematita indica que, el producto final de la oxidación completa de la pirita es la hematita, tras pasar por

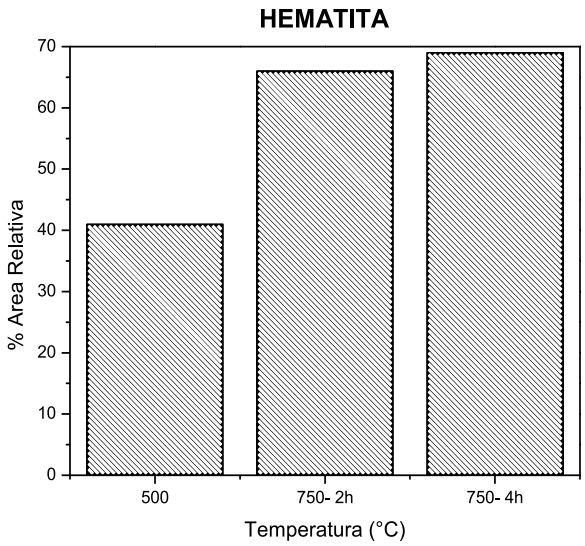


Figura 3.6: Area espectral del contenido de hematita durante el proceso de cenizado estándar

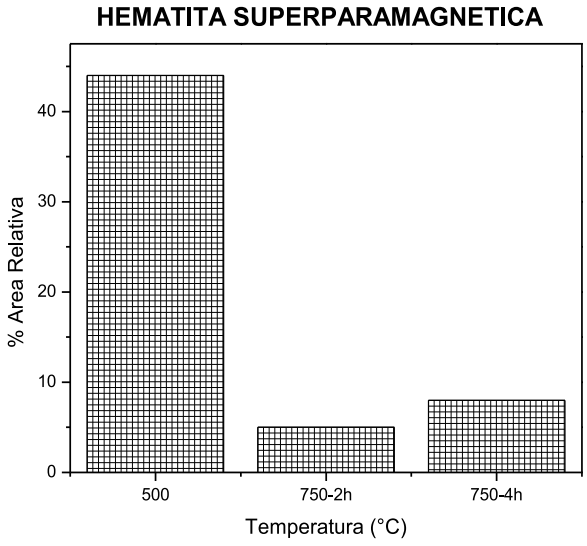
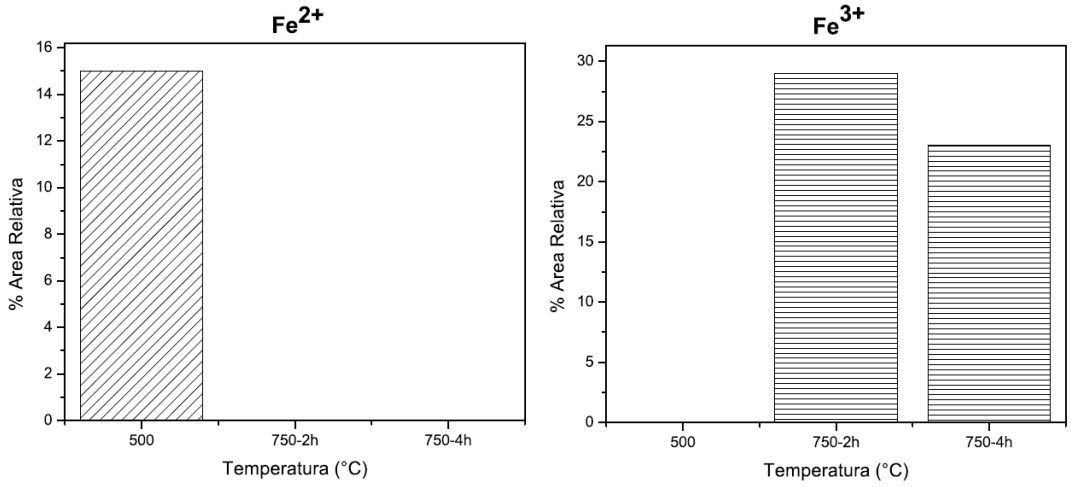


Figura 3.7: Area espectral del contenido de hematita durante el proceso de cenizado estándar

fases intermedias como la de la hematita superparamagnética que es menos estable dentro del proceso de combustión.
El comportamiento del area espectral para el Fe^{3+} y Fe^{2+} durante el cenizado estándar se puede ver en la Figura 3.8, en esta se observa que desaparece la fase del Fe^{2+} a 750 °C, dando paso a la aparición del Fe^{3+} en esa misma temperatura, es decir se dio una conversión completa de la fase debido a las impurezas presentes en el carbón y compuestos arcillosos de menor concentración, donde se evidencia que los compuestos de hierro III predominan a la temperatura de 750 °C y los compuestos de hierro II predominan a 500 °C. Esta característica que exhibe la ceniza de carbón de alimentación obtenida por cenizado estándar tiene una relación directa con el contenido la fases cristalinas y no cristalinas, que tal como se observó en el DRX del carbón de alimentación contiene una proporción significativa de materia amorfa.
Además, las impurezas del carbón y compuestos de hierro arcillosos de menor concentración, muestran su transformación y el dominio mayoritario de estas fases amorfas en estado Fe^{3+}. A pesar de que no es la fase más estable parece lógico considerar este producto como el que controla la concentración de Fe^{3+} ya que se ha demostrado experimentalmente que se forma en las fases iniciales de la oxidación del carbón, es decir, en el principio del proceso de combustión.
Las reacciones químicas, que se dan en los distintos procesos que tienen lugar en

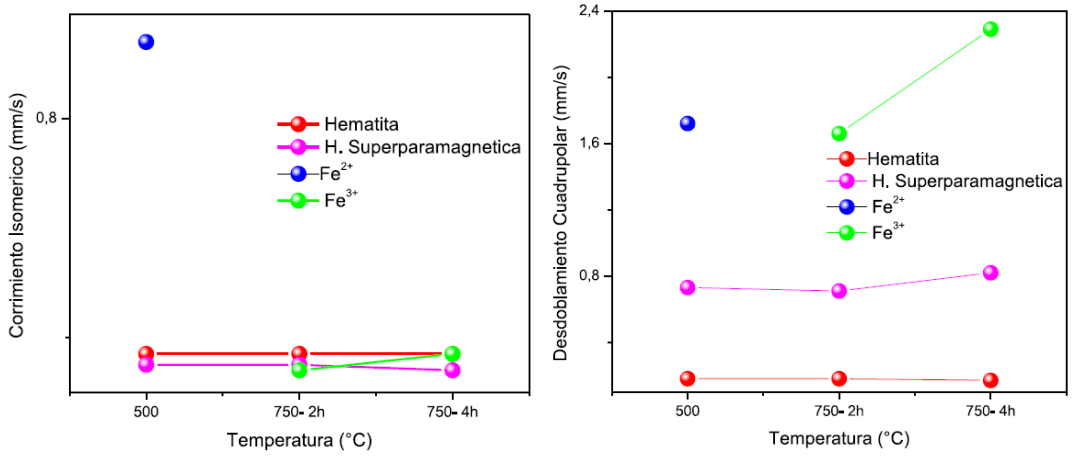


(a) (b)

Figura 3.8: Area espectral del contenido de Fe^{2+} y Fe^{3+} durante el proceso de cenizado estándar

la combustión del carbón, son verificables en el estudio Mössbauer, observando la

variación en los parámetros δ y ΔQ, que indican cambios estructurales y eléctricos, ya que los vecinos del Fe cambian constantemente, generando gradientes de campo debidos a la redistribución asimétrica de la carga electrónica en el atomo de Fe y sus vecindades. En la Figura 3.9, se puede observar la tendencia creciente que tiene el desdoblamiento cuadrupolar (ΔQ), hecho que implica una redistribución completamente asimétrica, es decir aumenta el desorden en la estructura al mismo tiempo que la temperatura, sin afectar el sitio que ocupa el Fe en la estructura cristalina dada, todo esto como consecuencias del calentamiento del carbón de alimentación, mientras que los valores de corrimiento isomérico (δ) se mantienen casi constantes, con el aumento de la temperatura, es decir que no hay penetramiento de los electrones de la capa s en el volumen nuclear. En la combustion del carbón, aún en



(a) (b)

Figura 3.9: Variación del desvió isomérico y desdoblamiento cuadrupolar durante el proceso de cenizado estándar

forma pulverizada, no es posible quemar por completo este, es por esto que los constituyentes de las cenizas del carbón, tienen especies en común con las identificadas inicialmente en el carbón progenitor. Es así que se abre un último campo de estudio, para la identificación de las fases que se puedan hallar en la ceniza volátil formada a partir de la combustión del carbón de alimentación a una tempertatura de 1600 °C.

3.6. Análisis de la ceniza volátil

Las cenizas del carbón son compuestos formados en su mayoria con la materia mineral que posee el carbón desde su extracción y que lo acompañan durante todo el proceso de extracción, transporte y combustión, para luego hacer parte de los residuos no quemados del carbón de alimentación o lo que se conoce como ceniza de combustión. Las fases minerales identificadas en el carbón de alimentación fueron pirita FeS_2 y jarosita $XFe_3(OH)_6(SO_4)_2$, estas dos fases se han transformado en su totalidad en distintas fases, estas tranformaciones obedecen a cambios físicos y químicos debidos al proceso de combustión, este proceso hace cambiar el entorno del Fe por el cual fueron identificadas la pirita y la jarosita, lo que genera que la cantidad de elementos con los que pueda reaccionar el Fe disminuyan, esto a su vez preveé la aparición de especies que en su mayoría son estructuralmente cristalinas y su identificación es sencilla mediante DRX, estas fases corresponden a fases inorgánicas que no se han perdido tras el proceso de combustión, es decir son el remanente de las fases presentes en el carbón de alimentación una vez ha sido sometido a su combutión.

Las ceniza de combustión puede ser de distinta clase: ceniza de fondo (bottom ash) y la ceniza volátil (fly ash), esta clasificación se da dependiendo del lugar donde se haga su extracción. Para nuestro caso particular, como se explicó en la metodología del trabajo, las zonas donde fueron colectadas las muestras de ceniza son ubicadas en la parte baja del precipitador electrostático y son llamadas cenizas volátiles por sus características físicas, químicas y morfológicas, entre otras [47].

La planta termoeléctrica donde fueron tomadas las muestras, cuenta con un precipitador electrostático de cuatro campos, permitiendo tomar cinco muestras distintas, una por cada campo del precipitador y otra de la pila final de acopio de ceniza volátil.

El estudio inició con la toma de los espectros Mössbauer a las cinco muestras para lograr una primera inspección. En este paneo se observó que, a diferencia de los carbones de alimentación de los distintos molinos, la resolución de los espectros de ceniza volátil es uniforme, no existen diferencias notorias en la posición de picos, intensidad y porcentaje de efecto que tiene la muestra del campo 1, 2, 3 ó 4, por lo tanto para ser consecuentes con el trabajo hecho a los carbones de alimentación se escogió una muestra de las cinco obtenidas de la planta termoeléctrica. La muestra escogida para ser la muestra representativa del estudio fue la del campo 2.

3.7. Análisis cualitativo de la ceniza volátil por FRX

El primer estudio realizado a la ceniza volátil fue FRX, de este se obtuvo la Tabla 3.5. Se observa que los elementos mayoritarios son: Si, Al, Fe y K; el porcentaje de cada uno de estos elementos aumenta de forma notoria respecto a la composición porcentuada que se dio para el carbón de alimentación reportada en la Tabla 3.1.

Elemento	Composición %
Si	62.11
Al	25.66
Fe	3.70
K	1.87
Ti	1.11
Ca	0.53
Mg	0.50
P	0.50
Na	0.29
Ba	0.11
Sr	0.07
V	0.06
Zn	0.03
Perdida por ignición	3.44

Tabla 3.5: Composición elemental de la ceniza volátil.

3.8. Identificación de minerales en la ceniza volátil por DRX

Del estudio de DRX a la ceniza volátil, se obtuvó el espectro mostrado en la Figura 3.10 en esta, se evidencia que el mineral mayoritariamente presente, es la mullita, $Al_6Si_2O_{13}$, adicionalmente aparece el cuarzo, SiO_2. De igual manera que en el DRX del carbón de alimentación se tiene una cresta en el background que se adjudica a la materia orgánica inquemada en el proceso de combustión.

La Tabla 3.6 muestra la fracción de masa porcentual de la materia mineral identificadas por DRX.

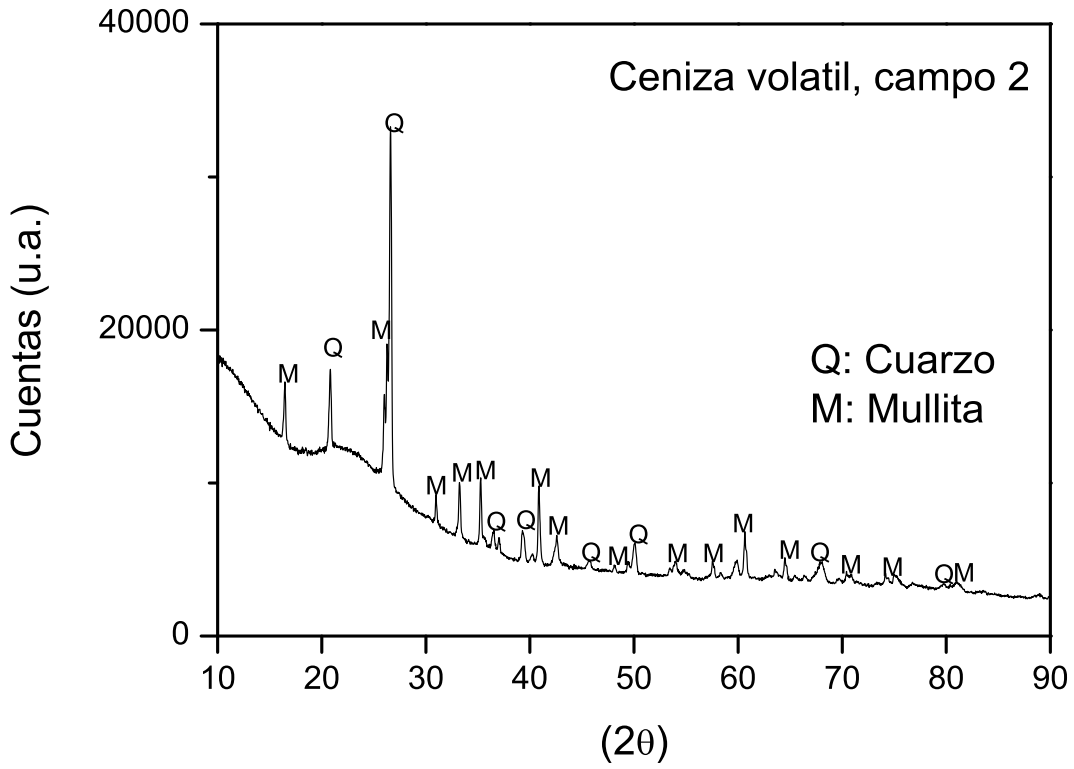


Figura 3.10: Patrón de difracción de la muestra de ceniza volátil campo 2.

Fase	Fórmula	wt. %
Cuarzo	SiO_2	60
Mullita	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	40

Tabla 3.6: Fracción de masa porcentual total de materia mineral en el carbón de alimentación, muestra representativa del molino 30.

3.9. Identificación de minerales en la ceniza volátil por Espectroscopía Mössbauer de Transmisión (TEM)

De los estudios de DRX y FRX, se procedió a someter de nuevo la muestra de ceniza volátil a la radiación emitida por el espectrómetro Mössbauer. Se obtuvo el espectro de la Figura 3.11, en el cual se identifican las fases reportadas en la Tabla 3.5.

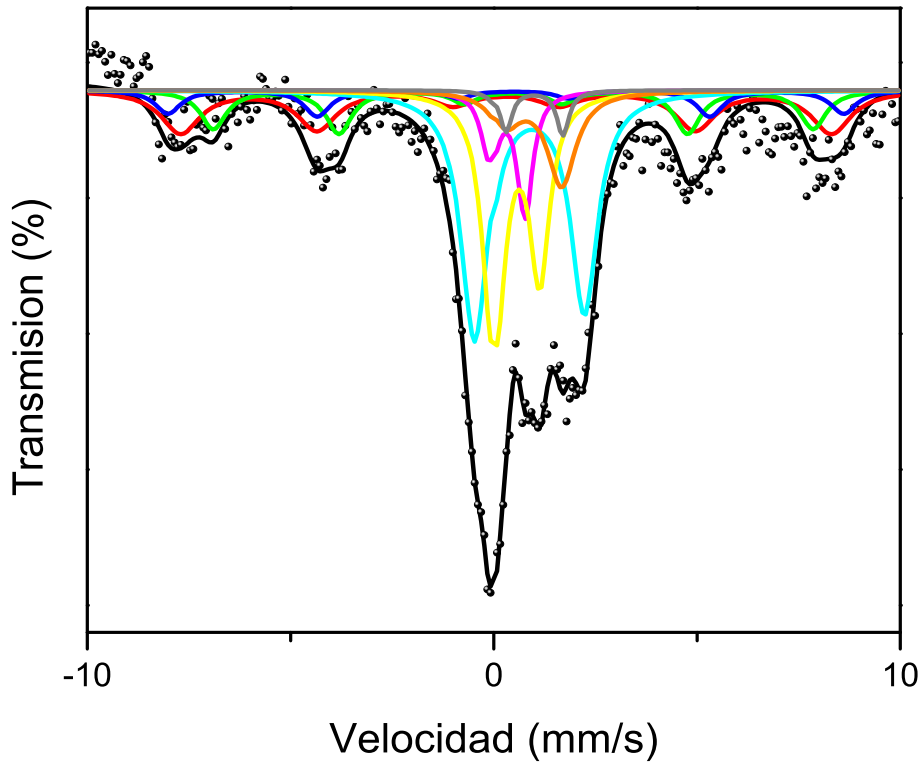


Figura 3.11: Espectro Mössbauer de ceniza volátil a temperatura ambiente. Hematita (azul); magnetita (verde); magnetita (roja); Fe^{2+} (amarillo, fucsia, cyan) y Fe^{3+} (gris, naranja).

El espectro de la ceniza volátil fue ajustado con tres sextetos y cinco dobletes. Los sextetos son asignados a fases magnéticas, magnetita (Fe_3O_4) y hematita (Fe_2O_3), la aparición de estas fases se debe a la transformación por completo que tienen las fases de pirita y jarosita presentes en el carbón de alimentación. Esta transformación se da en función de una concentración de la materia mineral presente en las

Muestra	IS ±0,01mm/s	QS ±0,01mm/s	H ±1KOe	$\Gamma_{\frac{1}{2}}$ ±0,01mm/s	A %	Fase
Ceniza Volátil	0.28	0.0	495	0.58	15	Magnetita
	0.50	0.0	456	0.38	9	Magnetita
	0.41	-0.19	514	0.38	3	Hematita
	0.91	2.62	0	0.40	34	Fe^{2+}
	0.36	0.89	0	0.23	11	Fe^{3+}
	0.61	1.04	0	0.30	17	Fe^{3+}
	0.97	1.36	0	0.42	8	Fe^{2+}
	0.98	1.40	0	0.18	3	Fe^{2+}

Tabla 3.7: Fases minerales con contenido de Fe identificadas en la ceniza volátil de carbón.

fases identificadas en el carbón de alimentación es decir, la pérdida de humedad seguida de la volatilización de hidrocarburos livianos hace que durante el proceso de combustión se pueda dar la recombinación del Fe con elementos pesados, de poca volatilidad e inherentes al carbón, por lo tanto se tiene la aparición de fases tanto cristalinas como no cristalinas. Los cinco dobletes son asociados a fases paramagneticas cristalinas y no cristalinas, el Fe^{3+} es atribuido a fases de mullita formadas a partir de la fusión de la pirita, jarosita, cuarzo y minerales de arcilla, mientras que las fases de Fe^{2+} son asignadas a los residuos de la arcilla con contenido de Fe que fueron evidenciadas en los primeros estados de calentamiento del carbón de alimentación. Con los parámetros Mössbauer se puede identificar adicionalmente la presencia de pirrotita y wustita, minerales de arcilla pobremente cristalizados, estos últimos minerales poseen esta característica singular debido a su pequeño tamaño de grano por eso son llamadas fases amorfas.
Los valores de corrimiento isomérico y desdoblamiento cuadrupolar muestran el dominio del Fe^{2+}, fase que corresponde a residuos originados de las arcillas presentes en el carbón de alimentación y que permanecen invariantes durante el proceso de combustión del carbón, la presencia de wustita hace parte de estos hierros en estado de oxidación Fe^{2+}. La wustita es uno de los óxidos de Fe mas común en muestras donde el Fe suele escasear generando vacancias por tanto, esta fase es una especie metaestable que se presenta a altas temperaturas y tiene un comportamiento no estequiométrico. El último doblete es asignado a minerales de arcilla pobremente cristalizados [46].
Los anchos de linea son bastante grandes indicando una distribución de parámetros

de igual valor cerca al sitio del hierro. En menor proporción se encuentra la mullita en estado de oxidación Fe^{3+} y la pirrotita. Normalmente estos materiales estan en un estado amorfo, presentan una variación en sus parámetros y además exiben anchos de líneas muy grandes, pues todas estas características son propias de muestras sometidas a procesos de calentamientos muy rápidos y excesivos.
Es importante aclarar que como el proceso de combustión del carbón de alimentación propicia la conformación de algunas especies mas que otras. Se estudia como interviene este proceso en la formación de las fases identificadas con TEM. La mayor parte de la materia mineral hallada en el carbón termina en los residuos de la combustión, una vez sufre una serie de procesos para llegar a convertirse en cenizas volátiles como se indica en la Figura 3.12. Uno de los procedimientos comúnmente conocido es la coalescencia que se da entre las impurezas o inclusiones minoritarias fundidas durante el proceso de apagado del carbón incandescente. Generalmente las partículas de carbón de alimentación se fragmentan durante el proceso de combustión y cada fragmento puede o no formar una partícula de ceniza. La coalescencia es un fenómeno, en el cual las cenizas volátiles se unen para formar partículas de mayor tamaño que posteriormente podrían precipitarse hacia el fondo del horno. Lo anterior se logra gracias a los constituyentes impuros orgánicos de las cenizas, tanto los que reaccionan como los que no lo hacen.

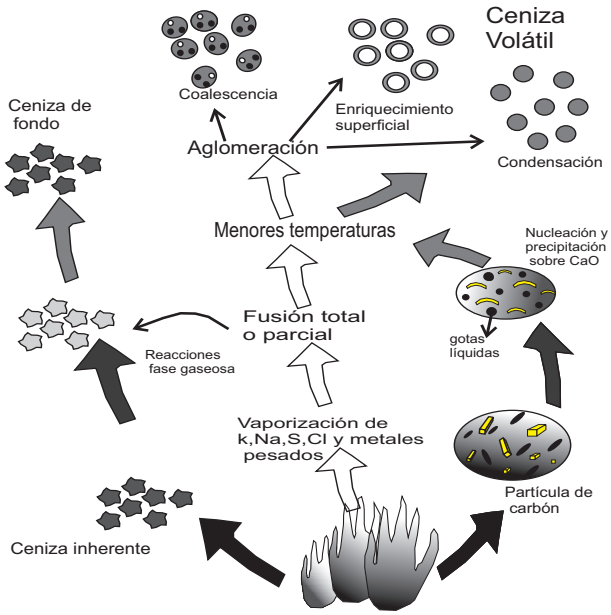


Figura 3.12: Transformación general de la materia mineral del carbón durante la combustión.

El tamaño de las partículas de ceniza sus propiedades físicas y químicas van a depender del tamaño de la partícula inicial del carbón, de su contenido de materia mineral y de la cantidad de fragmentos que se produzcan dentro del proceso de combustión.
Con la excepción de unos pocos cúmulos o aglomeraciones de partículas en forma esférica, consecuencia de procesos como la aglomeración, condensación y vaporización de compuestos orgánicos e inorgánicos, la mayor parte de las partículas de ceniza son obviamente de un tamaño menor que del tamaño de partícula de carbón. Aunque no es tan razonable el tamaño esperado de estas partículas, el rango esta entre 1 a 200 μm y depende de la temperatura de combustión junto con la rata de enfriamiento [48].
Es importante mostrar que tanto la FRX como el DRX evidencian formas estables y representativas de impurezas que están incrustadas en el carbón padre de la ceniza volátil, tales compuestos son los comúnmente mencionados como minerales arcillosos y esquistosos, los cuales permanecen relativamente inertes durante la combustión, lo que hace muy probable encontrarlos en la materia mineral con contenido de Fe de las cenizas volátiles y por lo tanto su influencia es transcendental en la labor de identificación de las fases contenidas en los carbones progenitores.
Estos minerales arcillosos son de dos tipos activos e inactivos. Dentro de los activos hacen parte sales orgánicas simples que durante la combustión pueden ser vaporizadas o reaccionar con algún otro compuesto y condensarse. Mientras que dentro de los minerales arcillosos inactivos se tienen los complejos de silicato de aluminio que durante la combustión permanecen inalterados.
La tendencia de ensuciamiento severo por parte de la ceniza en los equipamientos del combustor, están relacionados directamente con estos minerales arcillosos activos, particularmente con el Na que hace mucho más solubles (adherentes) las cenizas en las paredes del sistema combustor.
El espectro Mössbauer de la ceniza volátil muestra que su constitución esta dada tanto por materia volátil orgánica como materia volátil no orgánica. Pues el ancho de línea de los picos de las fases no magnéticas se ensancha debido a la presencia de esa falta de cristalinidad en el entorno del núcleo de Fe, así que el proceso de formación de la ceniza caracteriza los valores que toman los parámetros Mössbauer identificados para la ceniza. Las 4 etapas que suelen darse a temperaturas altas:

- **Etapa I**: A temperaturas por debajo de los 150 °C hay desorción de agua y gases adsorbidos.

- **Etapa II**: Entre 150 y 475 °C se liberan especies livianas. Las reacciones principales de esta etapa son la ruptura de enlaces de hidrógeno, vaporización y transporte de fases moleculares covalentemente no enlazadas.

- **Etapa III**: Conocida como pirólisis primaria, ocurre entre 475 y 700 °C, aunque depende de la naturaleza del carbón. En esta etapa se produce el rompimiento de puentes, fragmentando la red macromolecular, al igual que hay utilización de hidrógeno para establecer radicales libres, y se presenta la descomposición de grupos funcionales. La degradación de la matriz del carbón comienza con la producción de CO_2, agua de pirólisis y compuestos aromáticos. Se inicia la etapa plástica del carbón.

- **Etapa IV**: Llamada también pirólisis secundaria. Ocurre a temperaturas mayores de los 700 °C. Se producen alquitranes aromáticos y gases, que experimentan condensación conduciendo a la formación de carbonizado. Hay formación de CO, H_2 y CH_4 . Durante el proceso de desvolatilización, la boca de algunos poros en carbones fundibles se bloquea al comienzo de la etapa plástica debido a la alta fluidez del carbón fundido, atrapando de esta manera las especies volátiles, las cuales se agrupan para formar burbujas. La liberación de la materia volátil y la estructura final del carbonizado estarán en gran parte determinadas por el comportamiento de estas burbujas, al igual que por la estructura porosa original del carbón. La forma de liberación de estas especies volátiles lleva a la formulación de dos teorías: la de la simple burbuja y la de multiburbujas.

- **Etapa V**: Esta etapa ocurre a temperaturas sobre los 1300 a 1600 °C, en este paso se completa la fusión total o parcial del material partículado presente e inicia el descenso de la temperatura seguido de procesos de aglomeración, por vías de condensación, coalescencia o enriquecimiento superficial, lo que termina determinando la morfología de las partículas de ceniza en cenosferas o esferas huecas [49].

Adicionalmente, es importante comprender como el Fe se transforma químicamente, es decir como reacciona con la elevación de la temperatura. Las etapas iniciales de la reacción de la materia mineral en la llama, pueden influir en la deposición de las cenizas. Las diferencias físicas, como son la densidad el tamaño y las más importantes, la temperatura de fusión y las formas de las partículas, están determinadas por los productos de las reacciones de transición en la llama dependiendo del tipo de mineral. Las reacciones para los compuestos de Fe son:
oxidación

$$FeS_2(c) + O_2 \longrightarrow FeS(l) + SO_2(g) \tag{3.4}$$

Inicial
Reacción

$$FeCO_3(c) \longrightarrow FeO(c, l) + CO_2(g) \tag{3.5}$$

Inicial
Donde:
c: Cristalino.
g: Gaseoso.
l: Líquido.

La primera reacción, muestra la oxidación del hierro de la pirita inicialmente a pirotita y SO_2. Esta es una de las reacciones más significativas de la materia mineral en la zona de combustión. El producto FeS forma esferas fundidas las cuales gracias al menor coeficiente de arrastre y a la alta densidad son más factibles a tener contacto con las paredes del horno. Los depósitos de las cenizas sobre las paredes del horno dependen de la composición de las mismas, subsecuentemente las reacciones que involucran FeS pueden formar un material que se derrite a temperaturas relativamente bajas. Las reacciones indicadas en las ecuaciones (3.5), (3.6) y (3.7) ilustran dos posibles productos con diferencias significativas en las temperaturas de fusión. La reacción (3.5) muestra la formación de magnétita (Fe_3O_4), la cual tolera temperaturas de fusión relativamente altas antes de la descomposición en FeO y O_2 , la presencia de Fe_3O_4 en los depósitos contribuirá a un depósito "seco". La reacción [3.6] muestra la formación de FeO como un producto intermedio, el cual puede reaccionar con silice para formar un silicato de hierro que funde a baja temperatura, llamada también temperatura de ablandamiento: 1400°C, mostrado en la reacción [3.7].

$$\mathrm{FeS}(l) + \mathrm{Fe_2O_3}(c,l) + 3/2\mathrm{O_2}(g) \longrightarrow \mathrm{Fe_3O_4}(c,l) + \mathrm{SO_2}(g) \tag{3.6}$$

$$2\mathrm{FeS}(l) + 3\mathrm{O_2}(g) \longrightarrow 2\mathrm{FeO}(c,l) + \mathrm{S0_2}(g) \tag{3.7}$$

$$\mathrm{FeO}(l) + \mathrm{SiO_2}(c,l) \longrightarrow \mathrm{FeSiO_3}(c,l) \tag{3.8}$$

Conclusiones

1. De los estudios realizados al carbón colectado en la planta termoeléctrica Termopaipa estación IV, se evidencia la presencia de pirita y jarosita y de pequeñas cantidades de minerales de arcilla con contenido de Fe. La presencia de minerales con contenido de Fe en la ceniza volátil se puede dar en función de los siguientes procesos químicos ocurridos al interior de la caldera de la planta termoeléctrica.

$$\text{Pirita, } FeS_2 \longrightarrow \text{hematita}, \alpha Fe_2O_3 \tag{3.9}$$

$$\text{Jarosita,} \longrightarrow \text{hematita}, \alpha Fe_2O_3 \tag{3.10}$$

$$\text{Arcillas con contenido de Fe} \longrightarrow Fe^{+2}/Fe^{+3}\text{fases (mullita, fases amorfas)} \tag{3.11}$$

   Estos procesos dan como resultado la identificación de las fases en el carbón de alimentación de la planta termoeléctrica de pirita y la jarosita especies no magnéticas las cuales se transforman por completo dando paso a nuevas fases. Estas dos fases son las precursoras de las fases encontradas en la ceniza volátil, que fueron fases tanto magnéticas como no magnéticas, entre ellas se tiene la pirrotita, wustita, y Fe^{+2}, Fe^{+3} asociados a fases poco cristalinas de los minerales de arcilla con contenido de Fe.

2. Las áreas bajo la curva de los respectivos picos de absorción de las diferentes fases observadas en los espectros de la ceniza volátil permiten establecer que predominan las fases no magnéticas.

3. La caracterización de los minerales con contenido de Fe en el carbón son de gran ayuda en la identificación de las fases halladas en la ceniza volátil. Es importante resaltar que la identificación de las fases con contenido de Fe en la ceniza volátil mediante TEM es una técnica apropiada, puesto que el DRX y FRX son técnicas que proporcionan información complementaria, por cuanto la conformación del carbón se da en gran parte en especies amorfas de difícil

identificación por DRX.

4. La presencia de las especies identificadas en el carbón de alimentación depende directamente de dos factores principalmente, el primero del tipo de carbón que se tenga y el segundo de la eficiencia de los molinos de pulverizado. A su vez la eficiencia de la caldera depende directamente del estado de los molinos ya que con partículas de carbón sin uniformidad en su tamaño se genera una cantidad mayor de ceniza de fondo la cual es menos aprovechable que la ceniza volátil del estudio.

5. La variedad y cantidad de S en el carbón de alimentación determina la cantidad de Fe presente en la ceniza volátil.

6. La eficiencia del proceso de combustión del carbón de alimentación es una variable que se evalúa facilmente con espectroscopia Mössbauer, ya que con esta se obtiene información cualitativa y semicuantitativa de las fases con contenido de Fe sin importar su cristalinidad lo que da cuenta de información útil acerca de tamaño de partícula que generan los molinos.

7. La aparición de fases superparamagnéticas evidencia la generación de patículado de ceniza de carbón de tamaños relativamente pequeños 4 - 6 nm como para tener un aprovechamiento óptimo del carbón de alimentación.

Bibliografía

[1] http://www.fisicanet.com.ar/biografias/nobelfisica/nobel_fisica_1961_1980.php.html.

[2] http://www.upme1.gov.co/.html.

[3] http://www.siel.gov.co/.html.

[4] http://www.worldcoal.org/.html.

[5] C.R. Ward. Analysis and significance of mineral matter in coal seams. *International Journal of Coal Geology*, 50:135, 2002.

[6] F.E. Huggins and G.P. Huffman. Rapid Mössbauer based methods for the determination of iron bearing phases. *Journal Applications Physics*, 55:1404, 1984.

[7] C.M. Martinez Mora. Diagnóstico ambiental preliminar de la central termoeléctrica de Paipa. *Ingeniería e investigación*, 1:23, 1989.

[8] F. Reyes, G.A. Pérez Alcazar, J.M. Barraza, A. Bohórquez and J.A. Tabares. Quantification of pyritic sulfur of one colombian coal by Mössbauer spectroscopy. *Hyperfine Interaction*, 148:31, 2007.

[9] F. Reyes Caballero and S.A. Martinez Ovalle. Mössbauer study of the inorganic sulfur removal from coals. *Hyperfine Interaction*, 148:31, 2014.

[10] M. Gracia, J.F. Marco and J.R. Gancedo. Uses and perspectivas of Mössbauer spectroscopic studies of iron minerals in coal. *Hyperfine Interactión*, 122:97, 1999.

[11] M.R. Martinez-Tarazona, D.A. Spears, J.M. Palacios, A. Martinez-Alonso and J. M.D. Tascón. Mineral matter in coals of different rank from the Asturian central basin. *Fuel*, 71:367, 1992.

[12] G.P. Huffman and F.E. Huggins. *Analytical Methods for Coal and coal products.* Academic Press, Inc., 1979.

[13] M.L. Tuttle, M.B. Goldhaber, D.L. Williamson. An analytical scheme for determining forms of sulphur in oils shales and associated rocks. *Talanta*, 33:953, 1986.

[14] S.P. Taneja. Mössbauer studies of thermal power plant coal and fly ash. *Hyperfine Interaction*, 153:89, 2004.

[15] L.J. Brown, J.D. Cashion and R.C. Ledger. Coal ash composition of Australian low rank coals. *Hyperfine Interaction*, 71:1411, 1992.

[16] C.I. Wynter, L. May, F.W. Oliver, J.A. Hall, E.J. Hoffman, A. Kumar and L. Christopher. Correlation of coal calorific value and sulphur content with ^{57}Fe Mössbauer spectral absortion. *Hyperfine Interaction*, 153:147, 2004.

[17] K.S. Harchand, S.P. Taneja, D. Raj and P. Sharma. Mössbauer studies of coal ash. *Fuel Processing Technology*, 21:19, 1989.

[18] M. Gracia. Aplicaciones de la Espectroscopía Mössbauer al estudio de carbones. 2 curso sobre Espectroscopía Mössbauer. *Univalle*, 2:1, 1993.

[19] V.P. Gupta, K.Chandra, V.K.Srivastava. Investigación on pyrite FeS^2 thin films. *Materials Science Letters*, 5:165, 1986.

[20] G. Medina, J.A. Tabares, G.A. Pérez Alcázar and J.M. Barraza. A methodology to evaluate coal ash content using siderite Mössbauer spectral área. *Fuel*, 85:871, 2006.

[21] F. Reyes, G.A. Pérez Alcázar, J.M. Barraza, A. Bohorquez, J.A. Tabares and N.L. Speziali. Mössbauer and XDR characterization of the mineral matter of coal from the Guachinte mine in Colombia. *Hyperfine Interaction*, 148:39, 2003.

[22] F. Reyes. *Calculo de Parámetros de calidad de los carbones de la mina* Guachinte utilizando PGNAA, MS y XRD. PhD thesis, Universidad del Valle, 2006.

[23] N. Moreno. *Valoración de cenizas volantes para la síntesis de zeolitas mediante extracción de sílice y conversión directa, aplicaciones ambientales.* PhD thesis, Universidad Politecnica de Catalunya, 2002.

[24] A. Bhattacharjee, H. Mandal, M. Roy, J. Kusz and W. Hofmeister. Physical characteristics of fly ashes from three thermal power plants in west Bengal. *ChemTech Research*, 5:836, 2013.

[25] S.P. Taneja, K.S. Harchand, D. Raj and K. Chandra. Characterization of iron phases in coal ash from thermal power plant. *Fuel Processing Technology*, 29:209, 1991.

[26] `http://www.factoria3.com/documentos/CARBON.pdf`.

[27] `http://www.worldcoal.org/Elcarboncomorecursounavisiongeneraldelcarbon.pdf`.

[28] T.L.H. Aikin, J.D. Cashion and A.L. Ottrey. Mössbauer analysis of iron phases in brown coal ash and fireside deposits. *Fuel*, 63:1269, 1984.

[29] J.F. Lefelhocz, R. A. Friedel and T. P. Kohman. Mössbauer spectroscopy of iron in coal. *Geochimica et Cosmochimica*, 31:2261, 1967.

[30] `http://news.nationalgeographic.com/news/energy/2011/08/110815-safer-ways-to-reycle-fly-ash-from-coal/`.

[31] A.L. Veiga. *Avances en Espectroscopia Mössbauer: Nuevas Estrategias para Experimentos de Velocidad Programable*. PhD thesis, Universidad Nacional de la Plata, 2010.

[32] `http://sistemas.fciencias.unam.mx/~fam/EsMossb.pdf`.

[33] `http://www.ak-guetlich.chemie.uni-mainz.de/Dateien/Moessbauer_Lectures.pdf`.

[34] `http://www.quimicanuclear.org/pdf_memorias2003/pdf_simposium/aplicaciones%20Mossbauerrevista.pdf`.

[35] H.S. Pietersen. *Reactivity of fly ash and slag in cement*. PhD thesis, Materials Science Section, Faculty of Civil Engineering Delft University of Technology, Delft, The Netherlands., 1993.

[36] J.W. Miller H. Pollak J.G. Stevens, A.M. Khasanov and Z. Li. *Mössbauer Mineral Handbook*. Baltimore Press, North Carolina, USA., 1998.

[37] O.A. Bayukov, N. N. Anshits, A.D. Balaev, O.M. Sharonova, E.V. Rabchevski, M.I. Petrov and A. G. Anshits. Mössbauer Study of Magnetic Microspheres Isolated from Power Plant Fly Ash. *Inorganic Materials*, 45:50, 2005.

[38] C.C. Hinckey, G. V. Smith, H.T. Mykda Saporoschenko, R.H. Shiley and R.A. Griffen. Mössbauer studies of iron in lurgi gasificatión ashes and power plant fly and bottom ash. *Fuel*, 59:161, 1980.

[39] T. Szumiata, K.Brzozka, B. Gorka, M. Gawronski, M. Gzik-Szumiata, R. Swietlik and M. Trojanowska. Iron speciation in coal fly ash-chemical and Mössbauer analysis. *Hyperfine Interaction*, 226:483, 2014.

[40] A.J. Mandile and A.C. Hutton. Quantitative x-ray diffraction analysis of mineral and organic phases in organic-rich rocks. *Coal Geology*, 28:51, 1995.

[41] M.D. Dyar, D. G. Agresti, M.W. Schaefer, C.A. Grant and E.C. Sklute. Mössbauer spectroscopy of earth and planetary materials. *Earth Planet Science*, 34:83, 2006.

[42] B.C. Parks. *Coal*, chapter Origin, Petrography and Classification of Coal. National Academy of Sciences-National Research Council Wilmerding, Pennsylvania.

[43] `http://speclab.cr.usgs.gov/PAPERS/jarosite_circular08/usgs_circular_1328_jarosite_chapterB.pdf`.

[44] C.A. Londoño Giraldo. *Combustión del carbón*. Universidad Nacional, 2002.

[45] M. Urrutia, J. Graña, E. García-Rodeja, F. Macías. Procesos de oxidación de pirita en medios superficiales: potencial de acidificante e interés para la recuperación de suelos de mina. *Cuaderno do laboratorio Xeolóxico de laxe*, 11:131, 1987.

[46] F. Reyes, S.A. Martínez Ovalle, M. Moreno Gutiérrez. Mössbauer characterization of feed coal, ash and fly ash from a thermal power plant. *Hyperfine Interactions*, 254:34, 2015.

[47] L. Baxter R.P. Gupta, T.F. Wall. *Impact of Mineral Impurities in solid Fuel Combustion*. Kluwer Academic Publishers, 2002.

[48] B.G. Kutchko and A.G. Kim. Fly ash characterization by sem–eds. *Fuel*, 85:2537, 2006.

[49] A.F. Rojas and J. Barraza. Caracterización morfológica del carbonizado de carbones pulverizados: estado del arte. *Revista de la Facultad de Ingenieria de la Universidad de Antioquia*, 41:84, 2007.