

Indice

Editorial	1
¿Es cierto que una central térmica de carbón da lugar a más emisiones radiactivas que una central nuclear?.....	2
Reseña. IV Conference Clean Coal Technologies.....	4
Reseña. Premios Universidad de Granada a Trabajos de Investigación de Excelencia 2008.....	5
Reseña. Bolsas de Investigación L'Oréal-Unesco "Por las Mujeres en la Ciencia" 2008-2009.....	5
Reseña Tesis Doctoral. Formación y eliminación de contaminantes procedentes de la combustión de lodos de depuradora.....	5
Reseña Tesis Doctoral. Nuevos adsorbentes carbonosos a partir del polímero PPTA.....	6
Reseña Tesis Doctoral. Depuración de efluentes contaminados por hidrocarburos aromáticos policíclicos mediante carbonos activados: evaluación del proceso de adsorción.....	6
Reseña Tesis Doctoral. Desarrollo de nuevos materiales de carbono dopados con níquel para el almacenamiento de hidrógeno.....	7
Reseña Tesis Doctoral. Materiales porosos de carbono en supercondensadores.....	7
Reseña Tesis Doctoral. Gasificación a presión de mezclas de carbón y biomasa para la producción de hidrógeno.....	8

Junta Directiva del GEC

Presidente:
Rosa Menéndez López

Vicepresidente:
Diego Cazorla Amorós

Secretario:
José Rodríguez Mirasol

Tesorero:
Mª Jesús Lázaro Elorri

Vocales:
Ignacio Martín Gullón
J. Angel Menéndez Díaz
Francisco Carrasco Marín
Mª Victoria López Ramón
Francisco García Labiano
Fco. Javier Narciso Romero

Edición

Dirección:
J. Angel Menéndez Díaz

Equipo Editorial:
Ignacio Martín Gullón
Ana Arenillas de la Puente

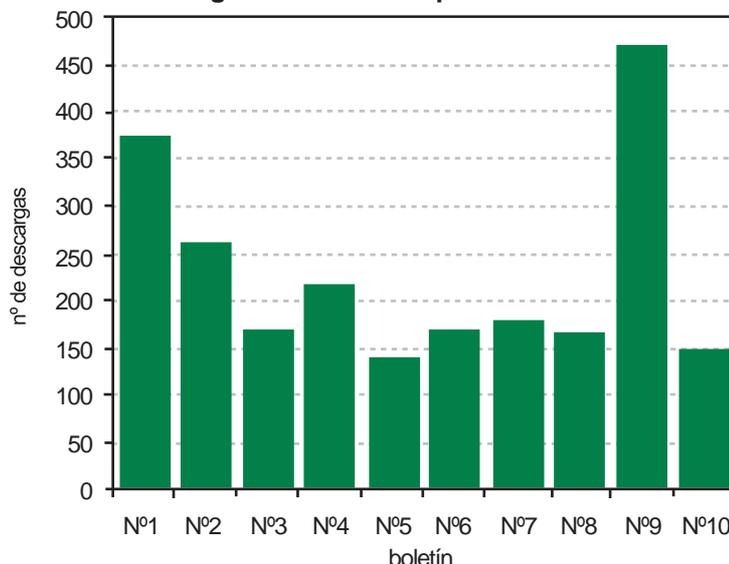
Editorial

Publicar en el boletín del Grupo Español del Carbón.

Hace unos días me entretenía mirando las estadísticas de la página web de nuestro grupo (www.gecarbon.org), y entre ellas, el número de descargas que se hacen de los distintos boletines que hasta la fecha se han publicado. Lo que me llamó la atención es que el número de personas que descargan nuestro boletín es realmente importante, como se muestra en la Figura que acompaña esta Editorial y donde se ha recogido el número de descargas del primer semestre del año. Se puede observar que sólo durante estos 6 primeros meses del año 2009 todos los boletines han sido descargados más de 100 veces, e incluso el N° 9, más de 450. No se han incluido los números 11 y 12, ya que fueron publicados en este mismo año, aunque el promedio de descargas mensuales es similar a la media de los números anteriores. También es de destacar que pese a que los primeros boletines fueron publicados en el año 2005, cuatro años después aun siguen teniendo un número importante de descargas, más de 350 el N°1 y más de 250 el N°2, durante estos primeros seis meses de 2009. En lo que respecta a la procedencia de la gente que se descarga el boletín, ésta es principalmente de España y otros países latinoamericanos. Hay además un número nada despreciable de descargas provenientes de Portugal y Estados Unidos, así como algunas, aunque minoritarias, que provienen de Reino Unido, Alemania, Holanda, Japón, China, Corea del Sur, ... La reflexión que cabe hacerse es la siguiente: en estos tiempos, en los que, con buen criterio, se valora tanto el impacto de lo que publicamos; el impacto de aquello que escribimos en nuestro boletín no parece en modo alguno menor. ¿Cuántos artículos de los que escribimos serán leídos por más de 200 personas al año?. No debe ser fácil conocerlo, pero a uno se le antoja que, posiblemente muy pocos, o ninguno, alcanzan estas cifras. La conclusión es que, aunque el término "impacto" pueda resultar ciertamente, y pretendidamente, capcioso, lo que sí parece evidente es que publicar en el Boletín del Grupo Español del Carbón es, cuando menos, garantía de que un buen número de personas tendrán en sus manos nuestro artículo... y es posible que hasta se lo lean, pero esa es ya otra historia. En cualquier caso, desde el equipo editorial queremos animaros a que sigáis enviándonos vuestras contribuciones que, a fin de cuentas, son las que hacen posible el Boletín.

Feliz verano

Descargas totales en los 6 primeros meses de 2009



¿Es cierto que una central térmica de carbón da lugar a más emisiones radiactivas que una central nuclear?

J. Ángel Menéndez

Instituto Nacional del Carbón, CSIC. Apartado 73, 33080 Oviedo, Spain



Se ha dicho que, por unidad de energía producida, una central térmica de carbón emite, principalmente en las cenizas volantes, una cantidad de radiactividad 100 veces superior a la que emite una central nuclear de fisión [1]. ¿Es esto cierto?

El carbón mineral es una roca sedimentaria que contiene elementos radioactivos naturales, como el uranio-238 (U-238), uranio-235 (U-235), torio-232 (Th-232) y potasio-40 (K-40), así como las series de radionucleidos producto de la descomposición de estos elementos. Aunque la concentración de radionucleidos depende del tipo de carbón, esta es, en general, similar a la de la mayoría de las rocas sedimentarias. En la Tabla 1 se recoge la radiactividad de algunos tipos de carbones así como de las cenizas producidas en su combustión [2]. Sin embargo, durante la combustión del carbón los radionucleidos se concentran en las cenizas, de los cuales un 1% se encuentra en las cenizas volantes, quedando en resto en las escorias. La actividad radioactiva de los carbones y sus cenizas no es particularmente alta. Así, por ejemplo, el granito posee una actividad radioactiva de unos 1.500 Bq/kg, un valor típico para el suelo es de unos 550 Bq/kg, el agua unos 60 Bq/kg y una persona 50 Bq/kg [3].

Tabla 1. Radiactividad de algunos carbones españoles y de sus cenizas. Adaptado de [2].

	Origen	Bq (1)/kg
Antracita	Asturias	348
Hulla	Asturias/León	349
Lignito	Teruel	351
Lignito	Galicia	58
Cenizas	Asturias	1.239
Cenizas	Galicia	1.220

(1)El Becquerel o Becquerelio (Bq) es una unidad que mide la actividad radiactiva. Equivale a una desintegración nuclear por segundo.

No obstante, una central térmica típica de 1.000 MW consume diariamente unas 10.000 toneladas de carbón mineral, lo que da lugar a una gran cantidad de cenizas y escorias. En términos generales, una central térmica de 1.000 MW vendría a producir unos 40 kilos diarios de material radiactivo, de actividad variable. Por otro lado, se ha estimado que si se utilizase como combustible nuclear el material radiactivo emitido durante la combustión del carbón, la cantidad de energía que se podría

obtener supondría, aproximadamente, una vez y media más que la que se obtiene al quemar la cantidad carbón que origina dicho material radioactivo [4].

No obstante, en la actualidad, la mayoría de las centrales térmicas poseen, o deberían poseer, sistemas para capturar la mayor parte de las cenizas volantes producidas durante el proceso de combustión del carbón. Estas cenizas, al igual que las escorias, deberían gestionarse teniendo en cuenta el hecho de que poseen una pequeñísima, pero no despreciable, cantidad de material con actividad radiactiva. Por ejemplo, evitando su apilamiento cerca de corrientes de agua.

En la Tabla 2 se muestra las emisiones medias anuales de los principales radionucleidos que pueden generarse en una central térmica de carbón de 1.000 MW [5]. Según el mismo informe de la EPA [5] del que han sido extraídos estos datos, las emisiones para centrales alimentadas con fuel-oil o gas natural son similares a las centrales de carbón. Como puede observarse, la mayor parte de las emisiones radiactivas corresponden al gas radón (Rn-222 y Rn-220), el cual se sumaría al que habitualmente estamos expuestos de forma natural y que constituye la denominada radiación de fondo ambiental.

Tabla 2. Promedio anual de las emisiones radiactivas debidas a los principales radionucleidos presentes en las cenizas volantes producidas por una central térmica. Adaptado de [5].

Radionucleido	Bq/año
U-238	8,51x10 ⁷
Th-234	4,44 x10 ⁷
Pa-234m	4,44 x10 ⁷
Pa-234	4,44 x10 ⁷
U-234	8,51 x10 ⁷
Th-230	4,44 x10 ⁷
Ra-226	6,29 x10 ⁷
Rn-222	1,11 x10 ¹⁰
Po-218	2,07 x10 ⁸
Pb-214	2,07 x10 ⁸
Bi-214	4,44 x10 ⁷
Po-214	2,07 x10 ⁸
Pb-210	2,07 x10 ⁸
Bi-210	4,44 x10 ⁷
Po-210	2,07 x10 ⁸
Th-232	2,59 x10 ⁷
Ra-228	3,70 x10 ⁷
Ac-228	2,59 x10 ⁷
Th-228	2,59 x10 ⁷
Ra-224	3,70 x10 ⁷
Rn-220	5,92 x10 ⁹
Po-216	1,30 x10 ⁸
Pb-212	1,30 x10 ⁸
Bi-212	2,59 x10 ⁷
Ti-208	7,40 x10 ⁶
K-40	2,89 x10 ⁸
Total	1,92 x10¹⁰

Por otro lado, las centrales nucleares prácticamente no presentan emisiones radioactivas, dado que, por ley, todos los residuos radioactivos deben ser convenientemente manejados y almacenados [6]. Así pues, suponiendo que ambos tipos de centrales estén bien gestionadas, las emisiones de radiactividad deberían ser mínimas, en ambos casos. Sin embargo, si el control y la gestión de las cenizas producidas en una central térmica de carbón no fuese el adecuado, caso relativamente frecuente hace algunos años y que en la actualidad podría suceder en algunos países en vías de desarrollo, sí que puede ocurrir que la radiactividad emitida por una central térmica sea muy superior a la emitida por una central nuclear. Siempre y cuando esta última cumpla estrictamente la legislación. Esto, salvo caso de accidente, resulta más que probable, dado que los controles de emisiones radiactivas son mucho más estrictos y rigurosos que los controles de emisiones a los que están sujetos las centrales térmicas. De hecho, la afirmación inicial podría plantearse diciendo que una central nuclear, bien gestionada, da lugar a menos emisiones radioactivas que una central térmica de carbón.

En cualquier caso, y como se deduce de las tablas 1 y 2, si bien las emisiones radiactivas potenciales no son en absoluto despreciables, tampoco puede decirse que sean extremadamente elevadas, produciendo una perturbación de la radiactividad natural medioambiental apenas perceptible y siendo el riesgo asociado a estas emisiones, generalmente, no mayor que el asociado a la radiactividad natural. Sin embargo, y dada la gran cantidad de carbón que se quema en una central térmica, el problema podría radicar en la acumulación de especies radioactivas a lo largo de varios años de emisiones producidas durante el funcionamiento de la central térmica [4]. Otra complicación asociada es que el uranio liberado en la atmósfera podría, al menos potencialmente, transmutarse en plutonio absorbiendo neutrones de los rayos cósmicos que chocan en la atmósfera. Otro posible problema es la posterior utilización de las cenizas volantes, en las cuales se concentran los radionucleidos presentes en el carbón, en materiales de construcción [7]. No obstante, la concentración de radionucleidos en las cenizas volantes depende del contenido de los mismos en el carbón y en la mayoría de los casos no parece que su uso debiera ser motivo de alarma para la salud humana [8].

En la Tabla 3 se muestra una comparativa de las dosis radioactivas procedentes de diversas fuentes tanto naturales como artificiales, y en las que se ve, que tanto las centrales térmicas de carbón como

nucleares contribuyen con unas dosis muy bajas en comparación con las fuentes naturales u otras actividades humanas [6,9].

En resumen, es cierto que si ambos tipos de centrales cumplen la legislación, una central térmica de carbón emite más radiactividad que una central nuclear [2]. El hecho de que estas emisiones representen 100 veces más, o no, dependerá de los sistemas que posean las centrales térmicas para evitar la emisión de cenizas volantes y de la gestión que se haga de éstas y de las escorias. Los posibles efectos nocivos, de la radiactividad de las cenizas volantes resulta ser un tema controvertido, producto sobre todo del desconocimiento, debido a los escasos, y en ocasiones contradictorios, estudios científicos al respecto.

REFERENCIAS

- Scientific American, Dec. 13, 2007. www.scientificamerican.com/article.cfm?id=coal-ash-is-more-radioactive-than-nuclear-waste
- Álvarez MC, Garzón L. Assessment of radiological emissions from Spanish coal power plants: Radioactive releases and associated risks. Health Phys. 1989 Nov;57(5):765-9. www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/2592210
- Radioactivity in Nature: www.physics.isu.edu/radinf/natural.htm
- Gabbard A. Coal combustion: nuclear resource or danger. www.ornl.gov/info/ornlreview/rev26-34/text/colmain.html
- EPA-453/R-98-004a. 1998. Study of Hazardous Air Pollutant Emissions from Electric Utility Steam Generating Units -Final Report to Congress. Volume 1. Pag. 330. Tabla 9-3. 1. www.epa.gov/ttn/caaa/t3/reports/eurtc1.pdf
- Gómez Cadenas JJ. El ecologista nuclear. Ed. Espasa-Calpe. ISBN: 9788467030990. www.gomezcadenas.com/libro.html
- Kant K, Upadhyay SB, Sharma GS, Chakarvarti SK. Indoor and Built Environment, 15; 187-191: 2006 "Radon dosimetry in typical indian dwellings using plastic track detectors.
a) ibe.sagepub.com/cgi/content/abstract/15/2/187
b) www.informedesign.umn.edu/Rs_detail.aspx?rslid=3218
- U.S. Geological Survey Fact Sheet FS-163-97, October, 1997 Radioactive Elements in Coal and Fly Ash: Abundance, Forms, and Environmental Significance. pubs.usgs.gov/fs/1997/fs163-97/FS-163-97.pdf
- Report of the United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation to the General Assembly. www.unscear.org/docs/reports/gareport.pdf

Tabla 3. Dosis radioactivas que reciben las personas expuestas a diferentes fuentes ($\mu\text{Sv}^{(1)}/\text{año}$). Adaptado de [9].

Fuentes naturales de radiación (rayos cósmicos, rayos gamma, radon, etc.)	2.400
Diagnósticos médicos rayos-X (promedio mundial)	400
Tripulaciones aéreas	3.000
Minería diferente al carbón	2.700
Minería del carbón	700
Trabajadores en alturas (radon)	4.000
Ciclo del combustible nuclear incluyendo minería del uranio	1.800
Centrales térmicas de carbón (promedio)	0,4
Centrales nucleares (promedio)	0,2

⁽¹⁾El Sievert (Sv) mide la dosis de radiación absorbida por la materia viva, corregida por los posibles efectos biológicos producidos. 1 Sv es equivalente a un julio por kilogramo (J kg⁻¹). Esta unidad da un valor numérico con el que se pueden cuantificar los efectos estocásticos producidos por las radiaciones ionizantes. 1 $\mu\text{Sv} = 10^{-6}$ Sv.

Reseña. IV Conference Clean Coal Technologies

*M. Carmen Mayoral Gastón
Instituto de Carboquímica (CSIC)*

La cuarta edición de la conferencia Clean Coal Technology organizada por el Clean Coal Centre de la Agencia Internacional de la Energía (<http://www.iea-coal.org.uk>) se celebró en la ciudad alemana de Dresden del 18 al 21 de mayo del presente año. Tras tres ediciones celebradas en la isla de Cerdeña organizadas por Sotacarbo (Italia), la Conferencia salta al continente y se consolida como un referente europeo de los avances en tecnologías limpias de carbón, con especial hincapié en el reto científico y tecnológico que supone la captura y almacenamiento de CO₂.

La organización del evento contó, aparte de la IEA, con la colaboración de la Universidad de Freiberg, el Forschungszentrum Julich, y la Universidad Técnica Bergakademie Freiberg, con el apoyo de la Universidad Técnica de Dresden. Asimismo, contó con el patrocinio de instituciones como del Ministerio de Economía y Tecnología del Gobierno Alemán y el Departamento de Economía y Trabajo del Estado de Sajonia, y de compañías como Vattenfall, RWE, VGB y Siemens.

El Director Ejecutivo de la IEA, Nobuo Tanaka, resaltó la importancia del uso limpio del carbón como componente indispensable en las medidas necesarias para la lucha contra el cambio climático. Este mensaje fue reforzado por las aportaciones de Detlef Daule, Director de Política Energética del Gobierno Alemán, que señaló la dependencia del carbón en la producción de energía eléctrica en Alemania. Heinz Hilbrecht, Director de Seguridad de Suministro Energético de la Comisión Europea dio directrices para seguir en el camino hacia el uso limpio del carbón con tecnologías de captura y almacenamiento con el fin de asegurar la fiabilidad del sistema energético europeo.

Tras esta sesión plenaria introductoria, se procedió a la apertura de 4 sesiones simultáneas, con más de 120 presentaciones durante los tres días de la conferencia. Se realizaron sesiones específicas de gasificación, tecnologías de captura, oxidación, chemical looping, limpieza de gases... Se trataron estos temas no solo desde el punto de vista científico sino también del estado de la aplicación comercial de las distintas tecnologías y de las perspectivas de los distintos programas nacionales. Este enfoque tan aplicado y realista de las tecnologías del carbón resultó de gran valor para el debate y el intercambio de propuestas y experiencias.

La importancia de la Conferencia atrajo alrededor de 400 asistentes, entre ingenieros, científicos y directivos de empresas generadoras, provenientes de 30 países diferentes incluyendo países emergentes. Pero sin duda, la presencia europea fue la más numerosa, con más de 100 asistentes alemanes. Tras ellos, la representación española fue también muy reseñable: 18 inscritos, mayoritariamente del Instituto de Carboquímica y del INCAR, ambos del CSIC, y Francisco García Peña, de Elcolgas.



Las conclusiones alcanzadas en la Conferencia fueron magníficamente resumidas en la clausura por Jonh Topper, de la IEA: el desarrollo tecnológico se está acelerando, a la vez que las industrias y las instituciones se implican en aportar más recursos en tecnologías limpias, siendo la captura y el almacenamiento de CO₂ el centro de los esfuerzos. Ya se alcanza la fase de demostración en plantas de tamaño apreciable, como por ejemplo la planta de oxidación Schwarze Pumpe de Vattenfall que pudo ser visitada por los asistentes, y se detecta la importancia de la aceptación pública de las distintas opciones de almacenamiento del CO₂. Se vislumbra un plazo de 10 años para la aplicación global de estas tecnologías, en las que la experiencia y conocimiento europeo serán de gran importancia.

Por todo ello, la organización emplaza a los asistentes a continuar con los esfuerzos y realizar una evaluación y seguimiento de los avances alcanzados en una próxima cita del evento: la quinta edición de la conferencia, CCT2011, prevista para Mayo de 2011. La sede elegida para su celebración ha sido Zaragoza, organizada por el Grupo Español del Carbón y con el Instituto de Carboquímica del CSIC como anfitrión. La candidatura para organizar este evento había sido presentada por el director del Instituto de Carboquímica, Juan Adánez Elorza, ante el Comité Ejecutivo de la IEA-Clean Coal Centre, donde fue aceptada oficialmente el 17 de Mayo de 2009 y anunciada en la clausura de esta edición de la Conferencia.

No se puede terminar una reseña de un evento semejante sin hacer unos comentarios sobre los aspectos sociales de la conferencia. En primer lugar, debemos comentar que la organización, el palacio de congresos y sus medios, así como las comidas y cafés, fueron magníficos. La sede, la ciudad alemana de Dresden capital del estado de Sajonia, es un enclave cultural y turístico que merece ser visitado, cuyo carácter hospitalario queda reflejado en la invitación de Departamento de Economía y Trabajo del Estado de Sajonia a la celebración de un concierto de órgano y trompeta en la famosa iglesia de Frauenkirche. Además, las dos universidades responsables del evento, TU Bergakademie Freiberg y Dresden TU, organizaron sendas visitas opcionales a sus instalaciones.

Reseña. Premios Universidad de Granada a Trabajos de Investigación de Excelencia 2008.

El pasado 29 de abril el rector de la Universidad de Granada entregó los premios "Universidad de Granada a Trabajos de Investigación de Excelencia 2008", cuyo objeto es incentivar, reconocer y recompensar las actividades científicas de mayor calidad realizadas por investigadores de dicha universidad. En esta convocatoria, el galardón del área de Ciencias Experimentales fue concedido a los autores del trabajo "H₂, N₂, CO, and CO₂ Sorption Properties of a Series of Robust Isoreticular Sodalite-Type Microporous Coordination Polymers", *Inorganic Chemistry*, 45, 2007, 2397-2399, por Jorge A. R. Navarro, Elisa Barea, Juan M. Salas, Norberto Masciocchi, Simona Galli, Angelo Sironi, Conchi O. Ania, y José B. Parra. Los doctores Ania y Parra son miembros del GEC, y trabajan en el Instituto Nacional del Carbón.

Reseña. Bolsas de Investigación L'Oréal-Unesco "Por las Mujeres en la Ciencia" 2008-2009.

El programa L'Oréal-UNESCO Por las Mujeres en la Ciencia, es una iniciativa conjunta de ambas instituciones para fomentar y promover la presencia de la mujer en la ciencia. En la tercera edición en España 2008/2009, se convocaron 5 bolsas de investigación dirigidas a investigadoras especializadas en Ciencia de Materiales. Uno de estos galardones fue concedido a la Dra. Conchi O. Ania, del Instituto Nacional del Carbón, y miembro del GEC, por su proyecto de investigación "Materiales de carbono funcionales para la eliminación y degradación de productos para el cuidado personal en aguas residuales y de bebida". La ministra de Ciencia e Innovación, Cristina Garmendia, presidió el acto de entrega de las Bolsas de Investigación dotadas con 20.000 euros.



Reseña Tesis Doctoral

Título: *Formación y eliminación de contaminantes procedentes de la combustión de lodos de depuradora*

Autora: *Araceli Gálvez Moreno*

Director/es de la Tesis: *Dr. Juan Antonio Conesa Ferrer y Dr. Ignacio Martín Gullón*

Dirección: *Instituto Universitario de Ingeniería de los Procesos Químicos. Departamento de Ingeniería Química. Universidad de Alicante. Apartado 99, E-03080, Alicante*

E-mail: *ja.conesa@ua.es / gullon@ua.es*

Fecha de lectura: *30 de abril de 2009*

En el presente trabajo se ha llevado a cabo el estudio de la formación y posterior eliminación de contaminantes procedentes de la combustión de lodos de depuradora. Este estudio se ha desarrollado desde distintos puntos de vista: a escala laboratorio, mediante el uso de contaminantes modelo y a escala industrial. A escala laboratorio se han utilizado dos hornos con distinta capacidad de combustión de residuos donde se ha estudiado la combustión del lodo de depuradora en diferentes condiciones. Para estudiar la eliminación de los contaminantes formados se han colocado en la salida de los gases de combustión distintos lechos sólidos para que reaccionen con éstos y así estudiar el efecto que producen sobre los contaminantes emitidos. El principal lecho utilizado ha sido crudo de cemento, ya que uno de los objetivos de este trabajo es conocer la capacidad de formación y eliminación de contaminantes en el proceso de producción de clínker de cemento. Además también se ha estudiado la eliminación de contaminantes con catalizadores comerciales, como son un catalizador exhausto de automóvil (Pt soportado sobre cordierita), un catalizador de Pd sobre alúmina granulada y un catalizador de pentóxido de vanadio. Los compuestos analizados a la salida del proceso han sido compuestos orgánicos volátiles (C1-C6), hidrocarburos aromáticos policíclicos (en concreto los 16 PAHs que la Agencia de Protección del Medio Ambiente Americana establece como contaminantes prioritarios) y la familia de compuestos de dioxinas y furanos (los 17 congéneres tóxicos). Mediante el uso de una celda de difusión, se ha estudiado el efecto catalítico de los lechos usados en los hornos. La celda de difusión permite generar una corriente gaseosa con una concentración constante de un único contaminante. Mediante esta técnica se pueden conseguir concentraciones muy diluidas, del orden de 1-1000 µg/m³, obteniendo concentraciones similares a las que se pueden encontrar en las emisiones procedentes de procesos de combustión.

Por último, se ha llevado a cabo el estudio de las emisiones procedentes de una chimenea de un horno real de producción de clínker en el momento en el que se utilizaban lodos de depuradora como combustible parcial alternativo. Se midieron las emisiones de la chimenea en 6 condiciones diferentes, en las que el grado de sustitución energética de los lodos fue aumentando desde 0% al 30%. En cada una de las condiciones se analizaron las emisiones de los siguientes contaminantes: compuestos orgánicos volátiles, hidrocarburos poliaromáticos, dioxinas y furanos, metales pesados y gases ácidos. Para poder realizar este estudio ha sido necesaria la puesta a punto de todos los métodos de muestreo isocinético, tal y como demanda la legislación, y de los tediosos métodos de análisis posteriores.

Reseña Tesis Doctoral

Título: *Nuevos adsorbentes carbonosos a partir del polímero PPTA*

Autor: *Alberto Castro Muñiz*

Director/les de la Tesis: *Dra. Amelia Martínez Alonso y Dr. Juan Manuel Díez Tascón*

Dirección: *Instituto Nacional del Carbón, CSIC. C/Francisco Pintado Fe, 26 33011 Oviedo*

E-mail: *amelia@incar.csic.es / tascón@incar.csic.es*

Fecha de lectura: *22 de julio de 2009*

El presente trabajo tiene como objetivo principal la obtención de nuevas fibras de carbono activadas a partir del polímero poli (p-fenileno tereftalamida) (PPTA), profundizando en el estudio de la degradación térmica del precursor, así como del proceso de activación y evaluar la aplicabilidad de los materiales carbonosos obtenidos en el campo del almacenamiento de energía eléctrica.

Se establecieron las etapas del proceso de pirólisis del PPTA así como la influencia sobre las mismas de tratamientos isotérmicos a temperaturas inferiores a la de descomposición del polímero. La introducción de una etapa isotérmica durante la pirólisis del PPTA modifica el mecanismo de degradación del polímero aumentando la formación de aril nitrilos como compuestos intermedios. Ello favorece las reacciones de entrecruzamiento que tienen lugar al incrementar la temperatura, obteniéndose un carbonizado con mayor rendimiento, contenido en nitrógeno más elevado y morfología superficial más homogénea e isotropa que en ausencia de la etapa isotérmica.

Se prepararon varias series de fibras de carbono activadas empleando la activación física con dióxido de carbono y la activación química con ácido fosfórico, así como una combinación de ambos métodos, obteniéndose materiales con superficies

específicas comprendidas entre 1000 y 1700 m²/g. Las condiciones de pirólisis (con o sin etapa isotérmica, o en presencia de pequeñas cantidades de ácido fosfórico) influyen de una manera determinante en las propiedades de las fibras de carbono activadas físicamente. Por otro lado, la activación química con ácido fosfórico, además de aumentar el rendimiento del proceso global de activación, permite un cierto control de las propiedades texturales y químicas superficiales gracias a la combinación de la cantidad de agente químico y de la temperatura de activación, proporcionando fibras de carbono activadas con áreas superficiales elevadas y con una elevada cantidad de grupos superficiales (conteniendo nitrógeno, oxígeno y fósforo).

Se prepararon así mismo distintos carbonizados de PPTA tras la pirólisis del precursor con o sin etapa isotérmica intermedia o pre-impregnando con una pequeña cantidad de ácido fosfórico, a fin de ensayarlos como material activo de los ánodos en baterías recargables de ión-litio. El comportamiento mostrado por estos materiales es el típico de los materiales carbonosos desordenados, con capacidades de carga relativamente elevadas y bajas eficiencias tras el primer ciclo de carga/descarga.

Reseña Tesis Doctoral

Título: *Depuración de efluentes contaminados por hidrocarburos aromáticos policíclicos mediante carbones activados: evaluación del proceso de adsorción.*

Autora: *M^a Belén Cabal Álvarez*

Director/les de la Tesis: *Dra. María Concepción Ovín, Dr. José Bernardo Parra, Dr. José Juan Pis*

Dirección: *Instituto Nacional del Carbón. Departamento de Tecnología Energética y Medioambiental. Apartado 73, 33080, Oviedo.*

E-mail: *conchi@incar.csic.es / jbparra@incar.csic.es*

Fecha de lectura: *21 de julio de 2009*

Los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) constituyen un grupo de compuestos que presentan una amplia distribución en el medio ambiente, y que han sido catalogados como sustancias peligrosas por sus propiedades cancerígenas y mutagénicas. Debido a su baja biodegradabilidad, una de las técnicas más eficaces para su eliminación en fase acuosa es la adsorción en materiales de elevada área superficial, tales como los carbones activados. Si bien el tratamiento de aguas residuales con elevada carga contaminante constituye una de las principales áreas de expansión en la utilización de carbones activados, aún se desconocen muchos aspectos en procesos de adsorción de moléculas complejas -tales como los HAP-, relacionados con las propiedades de estos adsorbentes y su capacidad de eliminación de contaminantes. Esta información podría ser de gran utilidad para posteriores aplicaciones de estos materiales en procesos de depuración de aguas residuales.

En el presente trabajo se ha evaluado la eficacia de los métodos de adsorción sobre carbones activados para la eliminación de HAP presentes en agua. Para tal fin, se ha realizado un análisis

exhaustivo de las características, tanto químicas como texturales, de los carbones activados antes y después de la adsorción de estos compuestos, con vistas a elucidar los distintos factores que se ven implicados en el proceso de adsorción. Asimismo, se han realizado diversos tratamientos de oxidación con diferentes agentes oxidantes, con objeto de investigar el papel de los grupos funcionales de los carbones.

Los resultados experimentales han puesto de manifiesto que en el proceso de adsorción de HAP, tanto las características del adsorbato, como del adsorbente son de gran importancia; las capacidades de adsorción no sólo dependen de las características texturales de los carbones activados sino también de sus propiedades químicas. Tanto la afinidad del contaminante orgánico por el medio en el que se encuentra disuelto, como el posible efecto competitivo del disolvente por los centros activos de adsorción, y la accesibilidad de los componentes de la disolución a la porosidad del carbón activado, son factores clave para entender el proceso global de adsorción.

Reseña Tesis Doctoral

Título: *Desarrollo de nuevos materiales de carbono dopados con níquel para el almacenamiento de hidrógeno.*

Autora: *Leire Zubizarreta Sáenz de Zaitegui*

Director/es de la Tesis: *Dra. Ana Arenillas de la Puente y Dr. José Juan Pis*

Dirección: *Departamento de Tecnología Energética y Medioambiental Instituto Nacional del Carbón. Apartado 73, 33080, Oviedo*

E-mail: *aapuate@incar.csic.es*

Fecha de lectura: *10 de julio de 2009*

El almacenamiento de hidrógeno es uno de los retos más importantes para la implantación de la economía del hidrógeno. En los últimos años se ha incrementado notablemente el estudio de materiales de carbono como sistemas de almacenamiento de hidrógeno, debido al bajo peso y excelentes cinéticas que presentan. Sin embargo, todavía es necesario aumentar las capacidades obtenidas para alcanzar los objetivos impuestos por el DOE y la UE. Una de las posibles opciones que se plantean es intentar aumentar la interacción entre el hidrógeno y la superficie de los materiales de carbono mediante el dopaje con Ni. Sin embargo, es una alternativa muy poco madura todavía, donde para potenciar al máximo la capacidad de almacenamiento es necesario por una parte controlar y ajustar la porosidad y la química superficial de los materiales, y por otra parte estudiar un gran número de variables tales como la cantidad y dispersión del metal sobre el soporte carbonoso, las interacciones entre ambas fases, etc.

En este trabajo se han desarrollado y caracterizado nuevos materiales de carbono dopados con níquel, para su aplicación como sistemas de almacenamiento de hidrógeno. Los materiales de carbono seleccionados han sido nanoesferas y geles de carbono. Estos materiales son muy adecuados para realizar este estudio, ya que se ha observado que es posible el control de su textura porosa mediante la variación de distintas condiciones de síntesis y son materiales de elevada pureza, sin

presencia de otras especies metálicas que puedan interferir. En el caso de los geles de carbono, se ha observado que la utilización de microondas reduce enormemente el tiempo de obtención de este tipo de materiales sin producir un colapso de la estructura creada en la síntesis. Por otro parte, la activación química con hidróxidos alcalinos de estos materiales, permite aumentar y controlar la microporosidad, sin modificar la meso/macroporosidad desarrollada durante la síntesis, lo que aumenta enormemente la aplicabilidad de este tipo de materiales.

A temperatura ambiente y presiones de 90 bar, la distribución del tamaño de poros es un parámetro de gran importancia en la capacidad de almacenamiento de hidrógeno de materiales de carbono, ya que son los poros de un tamaño inferior a 10-15 Å los que más contribuyen en el proceso de adsorción de hidrógeno, y los que dan lugar a una mayor densidad de empaquetamiento. La utilización de distintos métodos de síntesis, condiciones de operación, distinta carga de níquel y distinto soporte durante el dopaje influyen notablemente en las propiedades texturales, químicas y estructurales finales, y por tanto en la capacidad de almacenamiento de hidrógeno de los materiales estudiados. El aumento de la capacidad de almacenamiento a temperatura ambiente, está directamente relacionado con el grado de spillover que presentan las distintas muestras; el cual, a su vez, se encuentra favorecido por la presencia de níquel interaccionando con la superficie carbonosa.

Reseña Tesis Doctoral

Título: *Materiales porosos de carbono en supercondensadores*

Autor: *José Antonio Fernández López*

Director/es de la Tesis: *Dra. Teresa Álvarez Centeno y Prof. Fritz Stoeckli*

Dirección: *Instituto Nacional del Carbón. Departamento de Tecnología Energética y Medioambiental. Apartado 73.33080 Oviedo*

E-mail: *teresa@incar.csic.es*

Fecha de lectura: *26 de Junio de 2009*

El objetivo principal de esta Tesis Doctoral ha sido identificar las propiedades texturales y químicas que determinan el funcionamiento de los materiales de carbono como electrodos de supercondensadores. Esta información suministra algunas claves para el diseño de materiales de carbono con propiedades óptimas para el almacenamiento de energía eléctrica en dichos dispositivos.

En una primera etapa, se ha realizado un análisis sistemático de las características de la porosidad, propiedades químicas y comportamiento electroquímico de una gran variedad de materiales porosos de carbono, de diferente naturaleza y obtenidos a partir de distintos métodos de preparación. La caracterización química y textural de los materiales de carbono estudiados (carbones activados por vía física y química, carbones

mesoporosos, xerogeles de carbono, carbones derivados de carburos metálicos y distintos carbones sometidos a severos tratamientos térmicos y oxidativos) se llevó a cabo, básicamente, mediante adsorción física de N₂, calorimetría de inmersión y experimentos de TPD. La caracterización electroquímica consistió en ciclos galvanostáticos de carga-descarga y voltametría cíclica tanto en electrolito acuoso (2M ácido sulfúrico) como en medio orgánico (1M tetrafluoroborato de tetraetilamonio en acetonitrilo).

Los resultados obtenidos muestran que la capacidad eléctrica de los materiales de carbono depende, esencialmente, de la superficie específica accesible a los iones del electrolito y de la naturaleza química de la superficie carbonosa. La contribución de los grupos oxigenados superficiales es muy significativa

en el caso de utilizar como electrolito la disolución acuosa mientras que en el medio aprótico, la influencia de la química superficial es menos relevante.

En una segunda etapa, se ha desarrollado un método basado en la calorimetría de inmersión que permite estimar, de forma rápida y fiable, la capacidad de los materiales de carbono a baja densidad de corriente en los electrolitos acuoso y orgánico anteriormente citados mediante la medida de las entalpías de inmersión de dichos materiales en C₆H₆, CCl₄ y H₂O.

El estudio detallado de materiales avanzados tales como carbones mesoporosos, materiales microporosos con distintas fracciones de mesoporosidad y carbones microporosos derivados de carburos metálicos, ha permitido evaluar su potencial como electrodos de supercondensadores. En el presente trabajo se muestra como el comportamiento de los mismos se ajusta a las

tendencias generales observadas para los carbones activados, por lo que éstos últimos parecen ser, en la actualidad, los materiales más competitivos para dichos dispositivos.

Finalmente, se han analizado las posibilidades de aprovechar residuos vegetales generados en procesos industriales como precursores de carbones activados de bajo coste y con propiedades adecuadas para su empleo en supercondensadores. Se ha constatado que los carbones activados derivados de pulpa de manzana y huesos de cereza, presentan unas propiedades similares a las de los carbones activados estándar y, en ocasiones, compiten favorablemente con materiales de carbono comercializados específicamente para supercondensadores. Esta aplicación resulta muy prometedora para reducir tanto el coste de los electrodos de dichos sistemas como el impacto medioambiental asociado a la eliminación de unos residuos generados en actividades industriales.

Reseña Tesis Doctoral

Título: *Gasificación a presión de mezclas de carbón y biomasa para la producción de hidrógeno*

Autor: *Javier Feroso Domínguez*

Director/es de la Tesis: *Dr. Borja Arias Rozada, Dr. Fernando Rubiera González y Dr. José Juan Pis Martínez*

Dirección: *Departamento de Tecnología Energética y Medioambiental. Instituto Nacional del Carbón (CSIC). C/Francisco Pintado Fe, 26. E-33011 Oviedo. Asturias*

E-mail: *borja.arias@arcelormittal.com / frubiera@incar.csic.es / jjpis@incar.csic.es*

Fecha de lectura: *09 de julio de 2009*

La utilización del carbón de forma limpia y eficiente mediante la tecnología de gasificación, es una de las principales alternativas para su continuidad en el mercado energético. Esta tecnología se caracteriza por su gran versatilidad, tanto en lo que respecta a los combustibles utilizados (carbón, biomasa, coque de petróleo, etc.), como a la aplicabilidad del producto obtenido; ya que el gas producido puede ser transformado en energía eléctrica (IGCC), productos químicos o H₂, en función de la demanda del mercado. Este último tiene una gran importancia, ya que está considerado como el vector energético del futuro. Por otro lado, el aumento en la utilización de fuentes de energía renovables es uno de los retos a los que se enfrentan los sistemas energéticos actuales. La biomasa es un recurso renovable que puede utilizarse para producir hidrógeno mediante gasificación. Sin embargo, a medio plazo la opción más interesante para fomentar su utilización es la co-gasificación con carbón.

Durante el presente trabajo se realizó un estudio del comportamiento reactivo de chars de combustibles de distinta naturaleza en un analizador termogravimétrico, mediante experimentos de reactividad isotérmica en vapor de agua. Se aplicaron distintos modelos cinéticos para predecir el comportamiento reactivo de dichos combustibles.

Se ha llevado a cabo el estudio del efecto de las condiciones de operación sobre la producción de hidrógeno y otros parámetros del proceso, durante la gasificación de carbón en dos dispositivos experimentales de distintas características. Mediante la aplicación de un diseño factorial de experimentos se han obtenido expresiones matemáticas que permiten predecir la producción de hidrógeno, la eficiencia del gas, la conversión de carbono, etc.,

en un sistema de gasificación a presión con alimentación de sólidos en continuo, en función de las variables de operación (temperatura, concentración de oxígeno y concentración de vapor de agua).

La gasificación de carbones de distinto rango ha puesto de manifiesto su distinto comportamiento en función de su reactividad y contenido en carbono. Además, se ha observado que el efecto de la presión es mayor cuando se utilizan carbones de bajo rango.

Se ha llevado a cabo el estudio del comportamiento de mezclas de carbón con biomasa y coque de petróleo durante su co-gasificación con vapor de agua y oxígeno, observándose la existencia de interacciones entre los componentes de la mezcla, que modifican la producción de gases. En el reactor a presión con alimentación de sólidos se ha producido una mejora en la producción de hidrógeno y en la eficiencia del gas, al sustituir hasta un 10% en masa del carbón por biomasa.