

UNIVERSIDAD DE OVIEDO

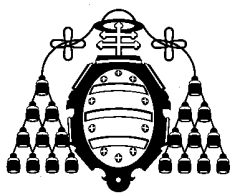
Departamento de Energía

Tesis Doctoral

**CORRECCIÓN Y MEJORA DEL ANÁLISIS
DE HUMEDAD DEL CARBÓN TÉRMICO
POR MEDIOS NO DESTRUCTIVOS EN
TIEMPO REAL.**

José M^a Santurio Díaz

Marzo, 2002



Universidad de Oviedo

Departamento de Energía

EL Dr. D. **ISMAEL PRIETO FERNÁNDEZ**, PROFESOR TITULAR DE LA UNIVERSIDAD DE OVIEDO

CERTIFICA:

Que la memoria titulada “**CORRECCIÓN Y MEJORA DEL ANÁLISIS DE HUMEDAD DEL CARBÓN TÉRMICO POR MEDIOS NO DESTRUCTIVOS EN TIEMPO REAL**”, corresponde al trabajo realizado por el ingeniero industrial **D. JOSÉ M^a SANTURIO DIAZ**, y como director del mismo autoriza su presentación para optar al grado de doctor.

Gijón, 16 de Abril de 2002

Fdo. Ismael Prieto Fernández

EL Dr. D. **JORGE XIBERTA BERNAT**, CATEDRÁTICO DE UNIVERSIDAD, DIRECTOR DEL DEPARTAMENTO DE ENERGÍA DE LA UNIVERSIDAD DE OVIEDO

AUTORIZA LA PRESENTACIÓN DE ESTA MEMORIA.

Oviedo, 15 de Abril de 2002

Fdo. Jorge Xiberta Bernat

*“ ¡ Desafortunados los científicos
que sólo tengan en su cabeza ideas claras !”.*

L. Pasteur.

AGRADECIMIENTOS.

Expreso mi agradecimiento al Dr. Ismael Prieto Fernández, por darme la posibilidad de colaborar en el Proyecto ONLICOAL, y prestarse a dirigir esta Tesis.

A mis compañeros de *labmotor*: Dra. Manuela Alonso Hidalgo, José Manuel Vega Francos, Rubén González Rodríguez y Benito Morán González, por la ayuda prestada en los trabajos experimentales.

A mi familia, por la confianza y apoyo demostrados.

A la Dra. Rosa Reguera Torres, de la Universidad de León, por el ánimo infundido y las valiosas orientaciones a la hora de redactar este trabajo.

Gijón, 19 de Marzo, 2002

ÍNDICE.

ÍNDICE.	Pag. I
ÍNDICE DE FIGURAS.	Pag. VI
ÍNDICE DE TABLAS.	Pag. VIII
ÍNDICE DE GRÁFICAS.	Pag. IX
ÍNDICE DE FOTOGRAFÍAS.	Pag. XI
RESUMEN.	Pag. XII
ABSTRACT.	Pag. XIII
1. Introducción	Pag. 1
1.1. El carbón: origen y definiciones.	Pag. 2
1.2. Importancia del carbón en la actualidad.	Pag. 4
1.3. Clasificación del carbón.	Pag. 9
1.3.1. Sistemas de clasificación.	Pag. 10
1.4. Análisis del carbón.	Pag. 13
1.4.1. Análisis inmediato.	Pag. 15
1.4.2. Análisis elemental.	Pag. 18
1.5. Técnicas de análisis inmediato en tiempo real.	Pag. 21
1.5.1. Determinación del contenido en cenizas.	Pag. 22
1.5.1.1. Radiación natural gamma.	Pag. 25
1.5.2. Determinación del poder calorífico.	Pag. 26
1.5.3. Determinación de la humedad.	Pag. 27
1.5.3.1. Métodos basados en las microondas.	Pag. 30
2. Objetivos.	Pag. 32
2.1. Objetivos de la Tesis.	Pag. 33
3. Fundamentos teóricos.	Pag. 34
3.1. Consideraciones previas.	Pag. 35
3.2. Teoría de la medida de microondas.	Pag. 36
3.2.1. La atenuación y el contenido en humedad.	Pag. 41
3.2.2. El desfase y el contenido en humedad.	Pag. 43
3.2.3. Factores que afectan a la medida.	Pag. 44
3.2.3.1. Densidad bruta y espesor de capa.	Pag. 45
3.2.3.2. Granulometría.	Pag. 49

3.2.3.3. Temperatura.	Pag. 52
3.2.3.4. Rango.	Pag. 54
3.2.3.5. Contenido en cenizas.	Pag. 56
3.2.3.6. Contenido en sales.	Pag. 58
3.3. Teoría de la radiactividad y su detección.	Pag. 59
3.3.1. Nucleidos radiactivos naturales.	Pag. 60
3.3.2. Nucleidos radiactivos artificiales.	Pag. 61
3.3.3. Series radiactivas naturales.	Pag. 62
3.3.4. Potasio - 40.	Pag. 68
3.3.5. Radiactividad del carbón.	Pag. 69
3.3.6. Propiedades generales de las radiaciones.	Pag. 71
3.3.7. Medición de la radiactividad.	Pag. 75
3.3.8. La radiación gamma.	Pag. 76
3.3.8.1. Principio de la espectrometría gamma.	Pag. 77
3.3.8.2. Mecanismos de detección.	Pag. 78
3.3.8.3. Interacción de la radiación gamma con la materia.	Pag. 79
3.3.9. Detectores de centelleo.	Pag. 81
3.3.9.1. Propiedades de los detectores de centelleo.	Pag. 85
3.3.10. Espectro gamma natural de un carbón.	Pag. 86
4. Antecedentes.	Pag. 88
4.1. Evolución de las técnicas de análisis.	Pag. 89
4.1.1. Técnicas de microondas.	Pag. 90
4.1.2. Técnicas de detección gamma natural.	Pag. 95
5. Materiales y métodos.	Pag. 98
5.1. El proyecto “ONLICOAL”.	Pag. 99
5.2. La planta piloto.	Pag. 100
5.3. El detector de humedad.	Pag. 103
5.3.1. Modo de funcionamiento.	Pag. 105
5.3.2. La compensación radiométrica.	Pag. 108
5.3.3. Especificaciones de instalación y calibración inicial.	Pag. 110
5.4. El detector de radiactividad.	Pag. 113

5.4.1. Funcionamiento y calibración.	Pag. 116
5.4.2. La altura de capa.	Pag. 118
5.4.3. Especificaciones de instalación.	Pag. 119
5.5. Equipos auxiliares de laboratorio.	Pag. 121
5.6. Métodos de ensayo.	Pag. 123
5.6.1. Ensayos de humedad.	Pag. 124
5.6.2. Ensayos de materia mineral.	Pag. 127
5.7. Tratamiento de los datos.	Pag. 129
5.7.1. Procesamiento de las medidas de humedad.	Pag. 130
5.7.2. Procesamiento de las medidas de cenizas.	Pag. 133
6. Datos y resultados.	Pag. 136
6.1. Carbones ensayados en ONLICOAL.	Pag. 137
6.2. Características de los carbones.	Pag. 139
6.3. Datos de las mediciones.	Pag. 141
6.4. Resultados de las calibraciones de humedad.	Pag. 151
6.4.1. Carbón de Sovilla.	Pag. 152
6.4.2. Carbón de Batán.	Pag. 154
6.4.3. Conjunta de Sovilla y Batán.	Pag. 156
6.4.4. Carbón de Camocha.	Pag. 158
6.4.5. Carbón de Sudáfrica.	Pag. 159
6.4.6. Conjunta de todos.	Pag. 160
6.5. Resultados de la calibración de cenizas.	Pag. 161
6.5.1. Ecuaciones sólo con radionucleidos.	Pag. 162
6.5.2. Ecuación incluyendo humedad.	Pag. 164
7. Discusiones.	Pag. 165
7.1. Humedad corregida mediante cenizas.	Pag. 166
7.1.1. Corrección para Sovilla.	Pag. 167
7.1.2. Corrección para Batán.	Pag. 168
7.1.3. Corrección conjunta de Sovilla y Batán.	Pag. 170
7.1.4. Corrección para Camocha.	Pag. 172
7.1.5. Corrección para Sudáfrica.	Pag. 173
7.1.6. Correcciones conjuntas de todos.	Pag. 174

7.1.7. Calibraciones y errores.	Pag. 176
7.2. Cenizas corregidas mediante humedad.	Pag. 192
7.2.1. Calibraciones iniciales.	Pag. 193
7.2.2. Posibilidad de corrección.	Pag. 195
7.2.3. Calibraciones y errores.	Pag. 196
8. Conclusiones	Pag. 208
8.1. Mejoras aportadas al Proyecto ONLICOAL.	Pag. 209
8.2. Aplicación y trabajos futuros.	Pag. 212
9. Bibliografía	Pag. 214

ÍNDICE DE FIGURAS.

Fig.1 Estimación de reservas y demanda de carbón, gas natural y petróleo.	Pag. 5
Fig.2 Principales elementos contaminantes de las fuentes de energía fósil.	Pag. 7
Fig.3 Relación entre las diferentes bases analíticas relativas a los 13 componentes fundamentales del carbón.	Pag. 13
Fig.4 Coeficiente de absorción másico en función del número másico y del nivel de energía.	Pag. 22
Fig.5 Efectos de una capa de carbón sobre la atenuación y desfase de un haz de microondas.	Pag. 31
Fig.6 Desfase entre el momento dipolar de las moléculas de agua y el campo eléctrico de las microondas.	Pag. 36
Fig.7 Variación de la atenuación del haz de microondas con la humedad del carbón.	Pag. 41
Fig.8 Aproximación de la curva obtenida en la medición de la atenuación con respecto a la humedad del carbón.	Pag. 42
Fig.9 Relación entre la humedad del carbón y la medida de desfase.	Pag. 43
Fig.10 Relación entre la constante dieléctrica y la densidad bruta del carbón, con la humedad como parámetro. (Frecuencia 2 GHz. y granulometría < 0,5 mm.).	Pag. 45
Fig.11 Influencia de la variación de la densidad sobre el desfase, para distintos porcentajes de humedad.	Pag. 46
Fig.12 Influencia de la variación de la densidad sobre la atenuación, para distintos porcentajes de humedad.	Pag. 47
Fig.13 Relación entre el tamaño de partícula y el porcentaje de humedad donde se produce el cambio de pendiente para un carbón determinado.	Pag. 49
Fig.14 Influencia del tamaño de partícula del carbón en la medida de la atenuación, para diversos porcentajes de humedad.	Pag. 50
Fig.15 Influencia de la temperatura sobre la medida del desfase, para diferentes porcentajes de humedad.	Pag. 52
Fig.16 Influencia de la temperatura sobre la medida de la atenuación, para diferentes porcentajes de humedad.	Pag. 53
Fig.17 Influencia del rango del carbón en las medidas de atenuación, para diferentes porcentajes de humedad.	Pag. 54
Fig.18 Influencia de la variación del contenido en cenizas (arena) sobre la medida del desfase, para diferentes grados de humedad.	Pag. 56
Fig.19 Influencia de la variación del contenido en cenizas (arena) sobre la medida de la atenuación, para diferentes grados de humedad.	Pag. 57
Fig.20 Cadena de desintegración de la serie radiactiva del torio ($4n$).	Pag. 63

Fig.21	Cadena de desintegración de la serie radiactiva del uranio-radio ($4n+2$).	Pag. 64
Fig.22	Cadena de desintegración de la serie radiactiva del uranio-actinio ($4n+3$).	Pag. 65
Fig.23	Tubo fotomultiplicador.	Pag. 82
Fig.24	Espectro típico de un carbón. (Muestreo 300 s).	Pag. 86
Fig.25	Esquema de la planta piloto del proyecto ONLICOAL.	Pag. 101
Fig.26	Distribución de la humedad en la estructura del carbón.	Pag. 105
Fig.27	Esquema de la instalación de las antenas de microondas.	Pag. 110
Fig.28	Perfil de la capa de carbón.	Pag. 111
Fig.29	Recta de carga.	Pag. 111
Fig.30	Diagrama de bloques del detector de centelleo.	Pag. 114
Fig.31	Espectro del patrón de calibración.	Pag. 117
Fig.32	Influencia de la altura de capa en el número total de cuentas.	Pag. 118
Fig.33	Esquema de la sonda detectora.	Pag. 119
Fig.34	Puntos de muestreo.	Pag. 125
Fig.35	División de las muestras.	Pag. 125
Fig.36	Recta de calibración de humedad utilizando desfase.	Pag. 130
Fig.37	Recta de calibración de humedad utilizando atenuación.	Pag. 131
Fig.38	Recta de calibración conjunta con atenuación y desfase.	Pag. 132
Fig.39	Recta de calibración de cenizas utilizando K-40.	Pag. 134
Fig.40	Recta de calibración de cenizas utilizando Pb-212 y K-40.	Pag. 134
Fig.41	Recta de calibración de cenizas utilizando todo el espectro.	Pag. 135
Fig.42	Diagrama de bloques de un sistema de análisis integrado.	Pag. 212

ÍNDICE DE TABLAS.

Tabla I Análisis de los carbones utilizados en los ensayos conjuntos de humedad y materia mineral.	Pag. 139
Tabla II Análisis de los carbones utilizados para completar los ensayos de materia mineral.	Pag. 140
Tabla III Datos de los ensayos de Camocha.	Pag. 143
Tabla IV Datos de los ensayos de Sudáfrica.	Pag. 144
Tabla V Datos de los ensayos de Sovilla.	Pag. 145
Tabla VI Datos de los ensayos de Batán.	Pag. 146
Tabla VII Datos de los ensayos de cenizas (Carbones Modesta y Sovilla II).	Pag. 147
Tabla VIII Datos de los ensayos de cenizas (Carbones Jovesa y San Víctor).	Pag. 148
Tabla IX Datos de los ensayos de cenizas (Carbones Riosa y Barco).	Pag. 149
Tabla X Datos de los ensayos de cenizas (Carbones Mezcla I y Mezcla II).	Pag. 150

ÍNDICE DE GRÁFICAS.

Gráfica I	Variación de r^2 en las distintas correcciones a la ecuación de cálculo de la humedad para los carbones de Sovilla y Batán.	Pag. 169
Gráfica II	Variación de r^2 en las distintas correcciones a la calibración de humedad conjunta de Sovilla y Batán.	Pag. 171
Gráfica III	Rango de los carbones principales del Proyecto ONLICOAL.	Pag. 175
Gráfica IV	Resultados de la calibración de humedad corregida para Sovilla.	Pag. 178
Gráfica V	Resultados de la calibración de humedad corregida para Batán.	Pag. 179
Gráfica VI	Resultados de la calibración corregida conjunta de Sovilla y Batán.	Pag. 180
Gráfica VII	Resultados de la calibración de humedad corregida para Camocha.	Pag. 181
Gráfica VIII	Resultados de la calibración de humedad corregida para Sudáfrica.	Pag. 182
Gráfica IX	Resultados de la calibración corregida conjunta de todos.	Pag. 183
Gráfica X	Resultados de la calibración corregida conjunta de los carbones regionales.	Pag. 184
Gráfica XI	Comparación de los errores en las calibraciones sólo con microondas y corregida, para Sovilla.	Pag. 185
Gráfica XII	Comparación de los errores en las calibraciones sólo con microondas y corregida, para Batán.	Pag. 186
Gráfica XIII	Comparación de los errores en las calibraciones sólo con microondas y corregida, para conjunta de Sovilla y Batán.	Pag. 187
Gráfica XIV	Comparación de los errores en las calibraciones sólo con microondas y corregida, para Camocha.	Pag. 188
Gráfica XV	Comparación de los errores en las calibraciones sólo con microondas y corregida, para Sudáfrica.	Pag. 189
Gráfica XVI	Comparación de los errores en las calibraciones sólo con microondas y corregida, para conjunta de todos.	Pag. 190
Gráfica XVII	Comparación de los errores en las calibraciones sólo con microondas y corregida, para conjunta de las variedades regionales.	Pag. 191
Gráfica XVIII	Variación de r^2 en las regresiones para la calibración del contenido en materia mineral, según la combinación de variables de correlación.	Pag. 194
Gráfica XIX	Resultados de la calibración de cenizas con Pb-214.	Pag. 197
Gráfica XX	Resultados de la calibración de cenizas con Pb-212.	Pag. 198
Gráfica XXI	Resultados de la calibración de cenizas con Pb-212 y Pb-214.	Pag. 199
Gráfica XXII	Resultados de la calibración de cenizas con suma de los tres radionucleidos.	Pag. 200

Gráfica XXIII Resultados de la calibración de cenizas con K-40.	Pag. 201
Gráfica XXIV Resultados de la calibración de cenizas con K-40 y Pb-214.	Pag. 202
Gráfica XXV Resultados de la calibración de cenizas con K-40 y Pb-212.	Pag. 203
Gráfica XXVI Resultados de la calibración de cenizas con K-40, Pb-212 y Pb-214.	Pag. 204
Gráfica XXVII Resultados de la calibración de cenizas con los tres radionucleidos, corregida por humedad.	Pag. 205
Gráfica XXVIII Comparación de los errores de todas las calibraciones.	Pag. 206
Gráfica XXIX Comparación de los errores en las calibraciones con tres radionucleidos, con y sin corrección por humedad.	Pag. 207

ÍNDICE DE FOTOGRAFÍAS.

Foto 1	Instalación de la planta piloto de ONLICOAL.	Pag. 102
Foto 2	Vista de la caja de conexiones del LB356.	Pag. 104
Foto 3	Pantalla de visualización de datos de los ensayos de humedad.	Pag. 112
Foto 4	Detectores de centelleo de NaI (TI).	Pag. 114
Foto 5	Vista del preamplificador.	Pag. 115
Foto 6	Tarjeta del analizador multicanal.	Pag. 115
Foto 7	Pantalla de visualización de datos de los análisis de cenizas.	Pag. 120

RESUMEN.

El carbón es el combustible fósil más abundante en el mundo. No solamente existen grandes reservas, sino que estas se encuentran ampliamente repartidas.

Actualmente el carbón es la mayor fuente de energía primaria para la producción termoeléctrica a nivel mundial. También resulta indispensable para otros procesos industriales como son la producción siderúrgica.

El rechazo social hacia la energía nuclear y las previsiones sobre la disponibilidad y precio de otros combustibles como el petróleo y el gas natural, hacen prever que el carbón va a seguir siendo un combustible a tener muy en cuenta, a medio y largo plazo, como fuente de energía especialmente en los países en vías de desarrollo.

Además, los problemas medioambientales derivados del uso de combustibles fósiles han impulsado el desarrollo de tecnologías encaminadas a mejorar la eficiencia y reducir las emisiones contaminantes a los cada vez más restrictivos niveles adoptados en los protocolos internacionales

En este aspecto, el desarrollo de técnicas para el análisis de las propiedades del carbón en tiempo real y de manera continua, representa un punto de apoyo significativo para las tecnologías de aprovechamiento óptimo de este combustible.

La humedad y el contenido en cenizas son dos parámetros básicos para establecer la calidad del carbón. La posibilidad de conocer en todo momento la humedad y el contenido en materia mineral de la masa de carbón que va a ser consumida en una caldera, permite el ajuste rápido, e incluso de forma automática, de los parámetros de funcionamiento de manera que la combustión se realice siempre en las mejores condiciones posibles.

Una técnica que se ha revelado como muy satisfactoria para la determinación de la humedad en flujos de carbón es la transmisión de microondas. El contenido en materia mineral puede medirse mediante la detección de la radiactividad natural del carbón; técnica bastante sencilla aunque adolece de algunos problemas de precisión y resolución.

Un problema común a ambas es la dificultad que existe para obtener unas calibraciones de los equipos de medida, que sean válidas para distintas variedades de carbón. Normalmente es necesario obtener y aplicar distintas curvas de calibración; una para cada tipo de carbón.

El trabajo experimental que ha dado lugar a esta Tesis, se ha centrado en buscar la manera de obtener ecuaciones de calibración, tanto de humedad como de cenizas, en las que todos los carbones son considerados como un solo grupo y por tanto cada calibración es única para todos ellos; lo cual resulta mucho más interesante para una aplicación práctica de tal metodología.

Los ensayos se han efectuado en una planta piloto que simula la cinta transportadora del alimentador de una caldera. Para medir el contenido en humedad y las cenizas, se instalaron respectivamente un analizador de microondas y un detector de radiactividad natural.

Tras el tratamiento estadístico de las medidas, los resultados han sido correlacionados con los obtenidos por medio de análisis de laboratorio según normas en uso. Se ha comprobado que es posible corregir las calibraciones para el cálculo de humedad, con resultados muy satisfactorios, utilizando las medidas que se toman para la determinación de cenizas. También se ha comprobado la posibilidad de corregir las calibraciones para el cálculo de cenizas, utilizando las medidas que se toman para la determinación de la humedad.

PALABRAS CLAVE: carbón, humedad, cenizas, análisis en tiempo real.

ABSTRACT.

Coal is the world's most abundant fossil fuel. Not only are its reserves extensive, they are also widely distributed. Currently it is the major fuel source for electric power generation worldwide. Coal is also indispensable for other industrial processes like iron and steel production.

Public concern about nuclear energy and the problems related to availability and high price of oil and natural gas give coal a fundamental role, mainly as a source for power generation, in most developing countries to achieve economic growth and improve standards of living.

Nevertheless, using fossil fuels causes environmental problems. This has led to the development of technologies that enhance efficiency and reduce emissions to meet the more and more restrictive regulations and international protocols.

In particular, the development of techniques for on-line analysis of coal properties represents a significant improvement in optimal fuel utilization.

Ash and moisture content are basic parameters determining the quality of coal. The ability to know the moisture and ash content of the coal while in a conveyor belt makes sampling unnecessary and provides rapid results allowing the automation of technological processes, including the possibility of adjusting combustion operation parameters.

Moisture content is measured by means of microwave transmission methods while natural gamma radioactivity, a simple technique but with low resolution and accuracy, is used to determine ash content.

On-line analysis is considerably more difficult to undertake when there are a number of coal sources, each requiring a different calibration curve. In this Thesis, a unique calibration for each individual property is proposed. In such calibrations all coals are considered as one group, which is much more interesting for an industrial application of such analysis methodology.

To meet this goal an installation was designed, at semi-industrial scale, faithfully reproducing the operation of a conveyor belt. In order to measure the ash and moisture content a natural radioactivity meter and a microwave analyser were installed.

After the statistical analyses of the measurements, the results obtained from the installation are correlated with those obtained from a conventional standardised analysis in laboratory. In addition, the possibility to improve individual correlations of moisture and ash content, taking mutual interdependencies into account, is studied.

KEYWORDS: coal, moisture, ash, on-line analysis.

1. INTRODUCCIÓN.

1.1 El carbón: origen y definiciones.

El carbón se puede definir como una roca sedimentaria, de naturaleza orgánica, combustible, formada a partir de la transformación de grandes cantidades de materia vegetal que se acumuló en cuencas originalmente poco profundas (pantanos y turberas). La acumulación de sedimentos, junto con los movimientos de la corteza terrestre sepultaron estas cuencas, en algunos casos a gran profundidad, en épocas geológicas pretéritas, dando lugar a su transformación por los efectos combinados de la acción microbiana, presión, temperatura y calor (Plitt [96]).

El carbón es pues un combustible fósil, derivado de la transformación de restos de plantas bajo diversas condiciones geológicas, y con un contenido en materia orgánica superior al 50% en peso (70% en volumen).

Dependiendo de los restos vegetales que lo originaron y del grado de metamorfismo experimentado, surgen los distintos tipos y rangos del carbón.

Se denomina *fermentación bituminosa* a la que se produce en la sustancia vegetal en ausencia de aire y con humedad abundante; se trata de un proceso en el que se retienen los volátiles y de los que resulta la formación de bitúmenes (betunes) tales como la turba y el carbón.

La transformación del carbón bituminoso en antracita se conoce con el nombre de *antracitización*.

La *carbonización* es la alteración de la planta en carbón, que se deriva de la diagénesis bioquímica y del metamorfismo geoquímico.

La teoría denominada turba-antracita, relativa a la formación del carbón, se explica como un proceso en el que los rangos del carbón constituyen una indicación del grado de carbonización y, por deducción, de la edad geológica del depósito.

Las distintas clases de carbones se deben, únicamente a las condiciones que han sufrido durante el tiempo que ha durado el proceso de carbonización. Los más importantes pueden definirse como sigue:

Turbas: resultan de depósitos no consolidados de restos de plantas semicarbonizadas, en un ambiente saturado de agua y con un contenido permanentemente elevado de humedad (por lo menos un 75%). Se considera que constituyen una etapa inicial en el desarrollo del carbón. Sus proporciones en carbono y oxígeno son, respectivamente del 60% y 30%, aproximadamente. Una vez secas las turbas arden espontáneamente.

Lignitos: constituyen el siguiente estado en el proceso de carbonización. Suelen tener color pardo, aunque los hay de color negro, y un alto porcentaje en productos volátiles. Su contenido en humedad puede llegar al 60 %.

Hullas: constituyen el tipo de carbón que se utiliza mayoritariamente tanto en la producción de energía como en la industria metalúrgica. Las hullas son de color negro y brillante, y presentan un amplio rango en el valor de las materias volátiles (entre el 8 y el 48 %).

Antracitas: es el carbón de más elevado grado metamórfico y en el que el contenido de carbono fijo oscila entre el 92 y el 98 %. Es duro, negro, con un lustre semimetálico y de fractura semiconcoidea. La antracita se inflama con dificultad y arde con llama azul corta y sin humo.

1.2. Importancia del carbón en la actualidad.

Desde la Revolución Industrial, el carbón constituyó la principal fuente de energía hasta hace pocos años, en que empezó a ser sustituido por el petróleo y, en menor proporción, por la energía nuclear.

En la actualidad, debido esencialmente a la inestabilidad del mercado del petróleo, con sus amplias e inesperadas variaciones de precio así como las relativamente escasas reservas existentes, numerosas explotaciones carboníferas, abandonadas por falta de rentabilidad, tienen la posibilidad de volver a ser explotadas.

Tiene muchos usos importantes, aunque los más significativos son la producción de electricidad, la fabricación de acero y cemento y otros procesos industriales de producción de calor (Plitt [96]; Unsworth [109]).

Por el momento es la mayor fuente de combustible utilizada en la generación eléctrica. En 1996 se produjeron más de 3.700 Mt (millones de toneladas) de carbón, de las cuales más de la mitad proporcionó cerca del 40% de la electricidad generada a nivel mundial. Muchos países son altamente dependientes del carbón para su generación eléctrica (Polonia, 95%; Sudáfrica, 93%; Dinamarca, 77%; Australia, 83%; Grecia, 69%.; China, 76%; Alemania, 53% y EE.UU., 53%).

En la industria siderúrgica, casi el 70% de la producción de acero proviene del arrabio obtenido en los hornos altos, los cuales se abastecen con mineral de hierro y coque.

Un combustible que está experimentando una amplia demanda de utilización desde hace unos diez años, es el gas natural. Las reservas mundiales son ligeramente superiores a las de petróleo; y si bien al ritmo actual de consumo resulta más barato que este, cabe esperar que el incremento de su demanda lo encarezca notablemente en pocos años.

Por otra parte, si bien las fuentes de aprovisionamiento de gas están más diversificadas que las de petróleo, presentan una distribución geográfica bastante desigual que hace esperar problemas de inestabilidad en el mercado, similares a los actuales del petróleo, conforme se incremente la escasez del recurso.

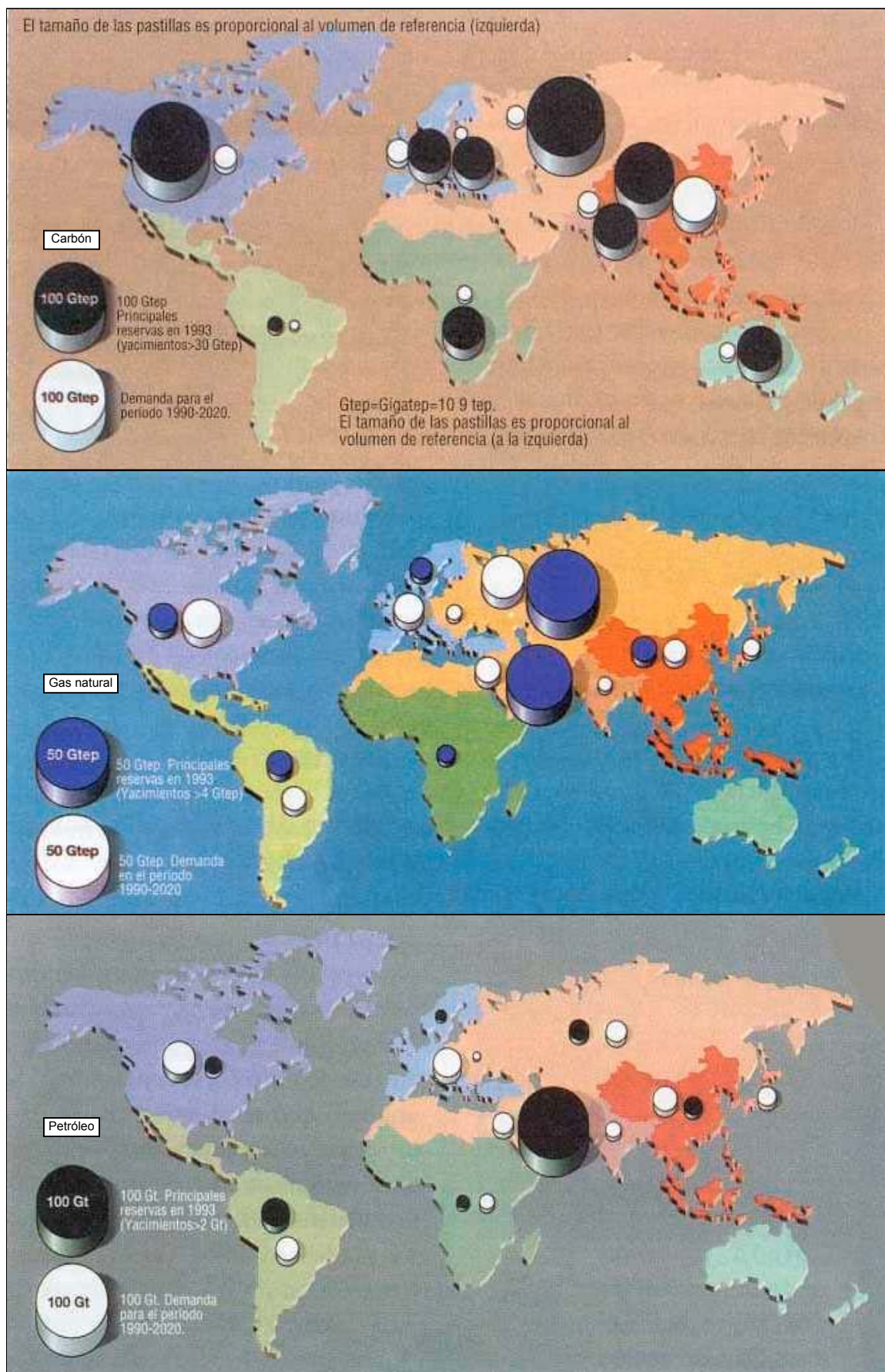


Fig. 1 Estimación de reservas y demanda de carbón, gas natural y petróleo. (IFP d'apres CME)

En la figura 1, se muestran las estimaciones estadísticas de reservas y demandas de los tres combustibles mencionados: carbón, gas natural y petróleo, con su distribución relativa por zonas geográficas.

Prescindiendo de las denominadas energías renovables, muchas de las cuales aún están en fase de desarrollo, y aunque de momento la utilización del gas natural se presenta como una alternativa, el carbón dista mucho de ser una fuente de energía en vías de abandono.

Según datos de la CEE (1998) supone aproximadamente el 75% del total de las reservas mundiales de recursos energéticos no renovables; y en tanto no se desarrollen más las fuentes de energías alternativas puede preverse su utilización predominante en diversos procesos productivos, particularmente en la generación termoeléctrica.

Hay todavía importantes reservas de carbón prácticamente en todas las regiones del mundo, a excepción de América Central, Sudamérica, y Africa (sin contar Sudáfrica).

Europa occidental dispone de 50.000 millones de tep (toneladas equivalentes de petróleo). A escala mundial, estas reservas deberían alcanzar hasta el año 2200 (para el carbón no hay mucha diferencia entre las minas fácilmente explotables y las que no lo son). En el 2060, ninguna región del mundo debería ver agotadas sus reservas.

El consumo mundial se eleva a 2.300 millones de toneladas. El carbón se consume esencialmente en la antigua URSS (calefacción y electricidad), los EE.UU. (metalurgia especialmente en Pennsylvania), en China (calefacción) y Alemania. En el 2020 según diversas hipótesis, el consumo sería de 4.100 millones de toneladas (+79%) sobrepasando así el de petróleo y gas.

Los pronósticos (Walker [111]) apuntan al hecho del aumento en la utilización del carbón y, por tanto, a la expansión del mercado internacional de este combustible, lo que significar una gama creciente de carbones disponibles a precios incluso más bajos que los carbones nacionales.

La ventaja del carbón está en su precio pero su inconveniente es que con las técnicas de uso tradicionales produce alta contaminación. En la figura 2 se pueden ver

comparativamente las principales emisiones contaminantes del carbón, petróleo y gas natural.

El desarrollo de varios grandes países, como es el caso de China con unas reservas de 10^6 millones de toneladas, dependerá durante mucho tiempo de esta fuente de energía fósil, con el consiguiente impacto ambiental.

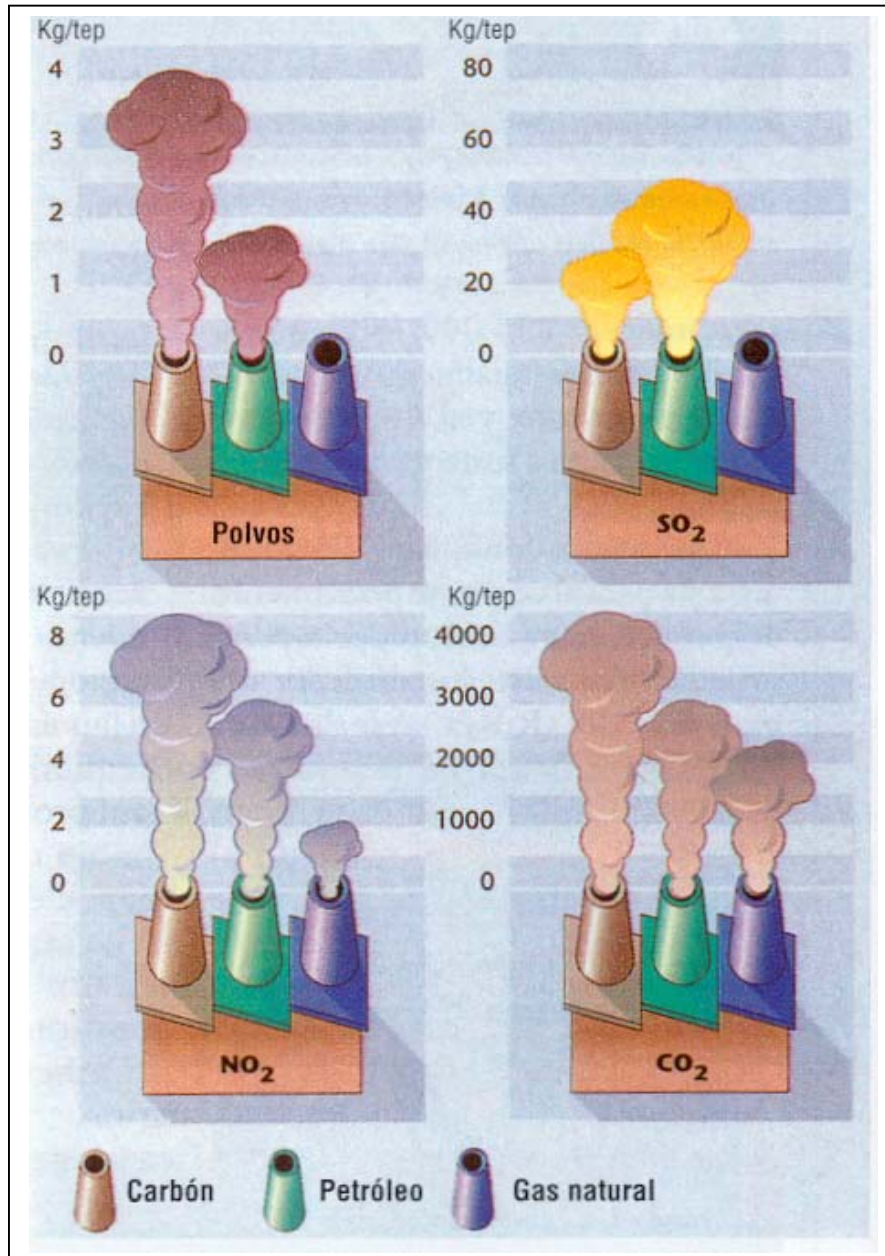


Fig. 2 Principales elementos contaminantes de las fuentes de energía fósil. (IFP d'après CME)

En consecuencia, parece clara la necesidad de desarrollar y potenciar al máximo las tecnologías de uso limpio del carbón. En el caso más generalizado de la combustión,

cobran especial importancia las técnicas de análisis rápido de las propiedades del combustible que permiten optimizar el proceso, aplicarle técnicas de control automático, y por tanto aumentar el aprovechamiento energético y disminuir las emisiones.

Se abren también otras perspectivas industriales que tienden, más que a su explotación directa como fuente de energía, a su transformación en gasolina y gases de elevado poder energético. Existen investigaciones sobre la transformación del carbón, in situ, en gasolina sintética por hidrogenación.

Igualmente ofrece buenas perspectivas tecnológicas la gasificación del carbón en los propios yacimientos, lo que permitiría obtener gases combustibles de elevado poder calorífico.

En cualquier caso, el desarrollo de tecnologías para el aprovechamiento óptimo del carbón, tiene un importante punto de apoyo en el desarrollo de técnicas no destructivas de análisis en tiempo real.

1.3. Clasificación del carbón.

Los principales motivos para la clasificación del carbón son:

- Identificar su empleo final.
- Obtener datos útiles al especificar y seleccionar el equipo de manejo.
- Predecir su comportamiento durante la combustión.
- Diseñar y disponer las superficies de transferencia de calor adecuadas.

En la clasificación del carbón, el rango, es decir el grado de metamorfismo experimentado en la serie natural que va del lignito a la antracita, es una de las características a la que se le presta especial interés. La materia volátil, el carbono fijo, la humedad inherente o de estrato y el oxígeno son elementos indicativos del rango, sin que ninguno de ellos lo defina de modo exhaustivo.

1.3.1. Sistemas de clasificación.

Entre los principales sistemas de clasificación merecen destacarse los siguientes:

- *CLASSIFICATION OF COALS BY RANK (ASTM).*

En Estados Unidos y en muchos otros países, se aplica frecuentemente el sistema propuesto por la ASTM denominado “*Classification of coals by rank*”.

En este sistema, para los carbones de alto rango, se considera el contenido en carbono fijo, determinado en base seca libre de materia mineral. Por el contrario, los de bajo rango se caracterizan a partir del poder calorífico superior, referido sobre base húmeda y libre de materia mineral. De acuerdo con esto surgen los cuatro clásicos grandes tipos generales de carbones, susceptibles de clasificación, que se corresponden con:

- antracitas.
 - carbones bituminosos.
 - carbones sub-bituminosos.
 - lignitos.
- *NATIONAL COAL BOARD (NCB).*

La clasificación de carbones de la National Coal Board (NCB) es válida únicamente, para antracitas y carbones bituminosos; en algunos casos puede aplicarse a mezclas de los mismos. Esta clasificación data del año 1946. A lo largo de los años ha sido revisada y modificada, apareciendo la última de ellas en 1964.

Al igual que la anterior, se trata de una clasificación de tipo comercial basada igualmente en el rango. En ella se utilizan como parámetros: el contenido en materias volátiles, expresado en base seca libre de materia mineral, y la aptitud para la coquización, medida mediante ensayo *Gray-King*. En este último ensayo se clasifica el coque de carbón, según sus características de aspecto y consistencia, utilizando letras desde la A hasta la G.

- *CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL.*

Las clasificaciones del carbón por rango, que se emplean en Europa son: la “*International Classification of Hard Coals by Type*” y la “*International Classification of Brown Coals*”. Estos sistemas fueron creados por un Grupo de Trabajo para la

Clasificación, establecido en 1949 por el Comité del Carbón de la Comisión Económica Europea..

El sistema de clasificación de hullas (*hard coals*) también incluye una agrupación estadística simplificada, en la que aparecen los carbones que tienen las mismas características generales. La expresión “*hard coals*” se basa en terminología europea, y se define como aquel carbón cuyo valor térmico es mayor que 23.865 kJ/kg (10.260 Btu/lb) en base húmeda libre de ceniza.

En esta clasificación del carbón se utiliza un código numérico de tres cifras. La primera indica la clase de carbón, la segunda el grupo y la tercera el subgrupo.

Las nueve clases de hullas, basadas en su contenido en materia volátil (base seca sin ceniza) y valor térmico (base húmeda sin ceniza) se dividen, de acuerdo con sus propiedades aglomerantes, en cuatro grupos. Estas propiedades se pueden determinar mediante el *Índice de hinchamiento al crisol* o *Índice de Roga*. Los grupos del carbón se subdividen a su vez en subgrupos, de acuerdo con sus propiedades coquizantes. En la determinación de estas últimas puede aplicarse la *prueba de Audibert-Arnu* o la de coquizado de *Gray-King*.

La clasificación internacional de lignitos (*brown coals*) se refiere a carbones que contienen menos de 23.865 kJ/kg (10.260 Btu/lb) sobre base húmeda sin ceniza. Las seis clases de lignitos se dividen en grupos de acuerdo con su rendimiento en la producción de alquitrán (base seca y limpia). Esta agrupación indica los valores de estos carbones de bajo rango como combustibles y como materia prima para aplicaciones químicas. Los lignitos con alto contenido en alquitrán se utilizan, generalmente, como materia prima en la industria química, en lugar de ser empleados como combustible.

- *CLASIFICACIÓN ESPAÑOLA.*

La actual clasificación española de los carbones deriva, en gran medida, de la de las hullas establecida en 1873 por el francés Regnault, basada en el contenido en materia volátil. En 1874, esta clasificación fue corregida por el también francés Gruner, y adoptada, con pequeñas modificaciones por Francia y España.

En el año 1952 el Intituto Nacional del Carbón (INCAR) propuso una clasificación provisional de hullas españolas posterior a la de Adaro. Aquella clasificación utilizaba los

mismos parámetros que la de H. Cassan, que sirvió de fundamento a la homologada por la AFNOR, los cuales eran la materia volátil y el índice de hinchamiento al crisol.

Posteriormente en 1966, se estableció la clasificación comercial de las hullas españolas. En ella se distinguen los seis tipos siguientes de hullas:

- Secas de llama larga.
- Semi-grasas de llama larga (hullas de gas).
- Grasas (hullas de fragua).
- Semi-grasas de llama corta (hullas de coque).
- De vapor.
- Secas de llama corta (hullas antracitosas).

1.4. Análisis del carbón.

La determinación de las propiedades químicas de los carbones así como su clasificación, se realizan habitualmente mediante dos tipos de análisis:

- a) Análisis inmediato: establece las cantidades relativas de humedad, materias volátiles, carbono fijo, materia mineral (cenizas) y poder calorífico.
- b) Análisis elemental: sirve para cuantificar las cantidades totales de cada uno de los elementos químicos principales que se encuentran presentes en el carbón: carbono, hidrógeno, oxígeno (generalmente determinado por diferencia), nitrógeno y azufre.

Muchos de los análisis químicos del carbón se llevan a cabo sobre muestras secadas al aire y el porcentaje de sus constituyentes se refiere a esta base. Sin embargo, los resultados analíticos pueden ser modificados utilizando correcciones apropiadas que permitan expresarlos en diferentes bases de medida.

La figura 3 muestra como algunas de estas bases están relacionadas con los distintos componentes del carbón.

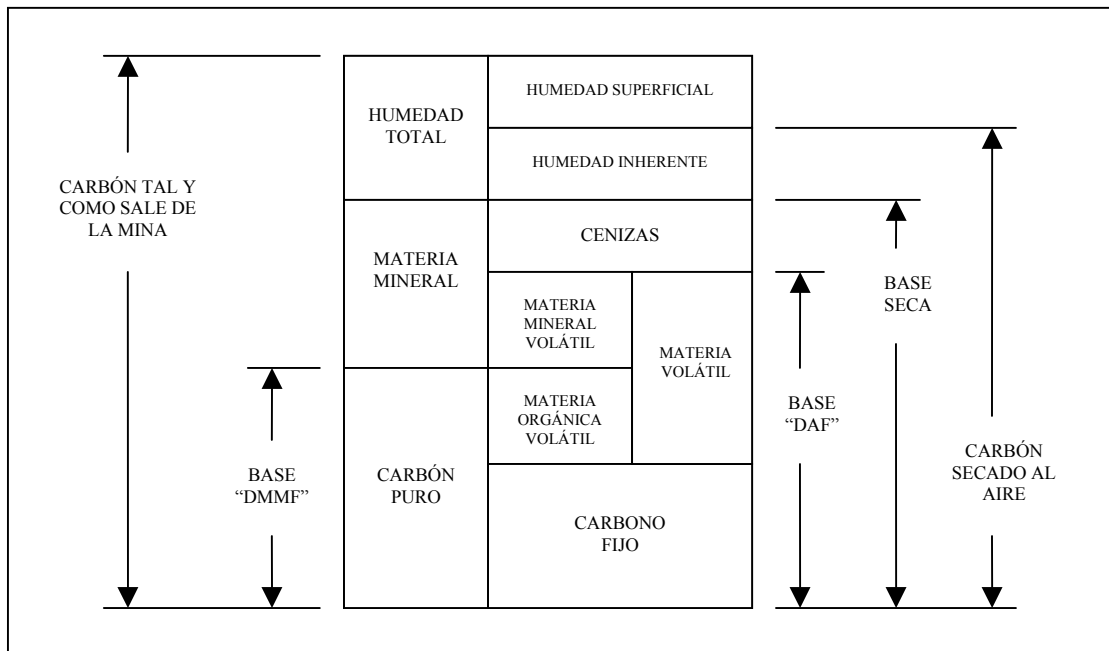


Fig. 3 Relación entre las diferentes bases analíticas relativas a los componentes fundamentales del carbón. (Ward)

Base seca (dry basis). Expresa los resultados como porcentajes del carbón una vez eliminada la humedad, lo que depende, en gran medida, de las condiciones atmosféricas.

Base seca libre de cenizas (dry ash-free basis; o “daf basis”). Supone al carbón libre de humedad y de cenizas.

Base seca libre de materia mineral (dry mineral matter-free basis; o “dmmf basis”). Asume que el carbón se encuentra libre de humedad y de materia mineral, con lo que los resultados constituyen, exclusivamente, una medida de los componentes orgánicos del carbón.

Base húmeda libre de cenizas (moist ash-free basis; o “maf basis”). Considera que el carbón está libre de cenizas y que conserva su humedad.

Base húmeda libre de materia mineral (moist mineral matter-free basis; o “mmmf basis”). Expresa los resultados como porcentaje del carbón libre de materia mineral, pero conservando la humedad correspondiente.

Existe alguna discrepancia sobre el término “*maf basis*” ya que, mientras en Europa su significado es el anteriormente expuesto, en otros países (como Estados Unidos) indica que el carbón se supone libre de cenizas y humedad, que es lo mismo que establece el “*daf basis*”. Para evitar esta confusión la Standards Association of Australia ha propuesto el término “*ash-free and moist*” (o “*afm basis*”).

La base que expresa la proporción de constituyentes del carbón tal y como se recibe en el laboratorio, se denomina “*as-received basis*”. Es especialmente utilizada en los cálculos sobre la combustión de los carbones.

1.4.1. Análisis inmediato.

El análisis inmediato de un carbón proporciona información sobre su comportamiento al calentarlo, en cuanto a qué parte del carbón escapa como gas y vapores de alquitrán (materias volátiles) y qué parte permanece como carbono fijo.

Su realización es sencilla y sus resultados sirven para la selección de un carbón de cara a su utilización tecnológica.

Los resultados de los análisis inmediatos pueden ser utilizados para:

1. Determinar el rango del carbón.
2. Indicar la razón entre sus constituyentes combustibles y no combustibles.
3. Suministrar la base para su compra y venta.
4. Evaluarlo con vista a su beneficio o con otro propósito.

Además del contenido en volátiles y del porcentaje de carbono fijo suelen determinarse la humedad, el contenido en materia mineral (cenizas) y el poder calorífico.

- Humedad:

El carbón según se extrae de la mina contiene cantidades variables de agua. Sin embargo, la determinación de su contenido en humedad no resulta tan fácil como podría parecer a primera vista, ya que la muestra frecuentemente pierde parte de esta humedad durante su permanencia en la atmósfera.

Esto es particularmente cierto durante la fragmentación de la muestra para proceder a su análisis. Para prever esta pérdida, es necesario secar al aire la muestra completa bajo unas condiciones específicas de temperatura (35 °C), antes de proceder a su reducción de tamaño.

La humedad se determina entonces mediante un procedimiento normalizado de secado, en una estufa, y midiendo la pérdida de peso. Lógicamente, la medida debe corregirse teniendo en cuenta la pérdida de peso por secado al aire.

El procedimiento se encuentra recogido en las normas ASTM Standards D 3302 [74], ISO Standards 589 [83] o British Standards 1016 [76], entre otras.

- **Materias volátiles:**

La media del contenido en volátiles del carbón es uno de los parámetros más frecuentemente empleados en los sistemas de clasificación. Además, la cantidad de materia volátil puede darnos una idea del comportamiento del carbón frente a los procesos de combustión, licuefacción y coquización, a que pudiera ser sometido.

Las materias volátiles del carbón se determinan por calentamiento de una muestra bajo unas estrictas condiciones de control. En este sentido, la temperatura y el tiempo del ensayo son dos factores decisivos; sus especificaciones, junto con toda la información relativa a este ensayo, pueden encontrarse en ASTM Standards D 3175 [70], ISO Standards 562 [82] y BS 1016 [76].

- **Carbono fijo:**

Se denomina carbono fijo al residuo combustible que queda al eliminar la materia volátil en una muestra de carbón.

Este residuo, que no está constituido totalmente por carbono, presenta una forma y una consistencia indicativas de las aptitudes del carbón para la coquización. Incluso nos puede servir de guía en la elección de un equipo de quemadores adecuado. De forma general puede decirse que el carbono fijo representa la porción de combustible que debe quemar en estado sólido, bien sea en el lecho de un hogar o como partículas pulverizadas en una caldera.

En el análisis inmediato, el carbono fijo se determina a partir de la diferencia entre 100 y la suma de los porcentajes de humedad, materias volátiles y cenizas; precisamente por esta razón su determinación incorpora ciertos errores. Estos errores proceden de la evaluación de la humedad, cenizas y materias volátiles.

- **Materia mineral (cenizas):**

Las cenizas son el residuo no combustible que permanece después de la completa incineración del carbón.

El peso de las cenizas suele ser ligeramente inferior que el de la materia mineral originariamente presente en el carbón, antes de la combustión. En la expresión de

Parr [95], esta disminución se considera del orden del 8%, en esta expresión también se tiene en cuenta la influencia del contenido de azufre pirítico, así como una pequeña fracción que corresponde al azufre orgánico (Gray [32]). Sin embargo, para carbones con altos contenidos en calcio, el peso de las cenizas puede superar al de la materia mineral original, debido a la retención de óxidos de azufre (Ode [92]).

Concretamente la ASTM define las cenizas del carbón como el residuo inorgánico que permanece después de la incineración de la sustancia combustible, determinado mediante métodos previamente establecidos. Estos métodos figuran en ASTM Standards D 3174 [69].

- **Poder calorífico:**

El poder calorífico de un combustible sólido representa la cantidad de calor recuperado cuando los productos de la combustión completa de una unidad de ese combustible, son enfriados hasta la temperatura inicial del combustible y el comburente (aire). Se expresa habitualmente en Btu/lb o en kJ/kg.

El poder calorífico del carbón suele determinarse mediante el análisis inmediato. Sin embargo, en muchos casos es incluido como un apartado más del análisis elemental.

Para su determinación, se incinera una muestra de carbón, previamente pesada, dentro de un calorímetro, manteniendo el proceso bajo unas condiciones controladas según la ASTM Standards D 2015 [67], la ISO Standards 1928 [85] o la BS 1016 [76]. El tipo más común de calorímetro usado hoy en día es la bomba calorimétrica adiabática.

Como la condensación del agua ocurre dentro del calorímetro, el valor del poder calorífico llevará incluido el calor latente de vaporización del agua. Sin embargo, durante la operación de una caldera, este vapor, junto con los productos gaseosos de la combustión, es emitido a la atmósfera antes de ser enfriado por debajo del punto de rocío y por tanto, el calor latente de vaporización no se utiliza para generar vapor de proceso dentro de la central térmica.

1.4.2. Análisis elemental.

El análisis elemental del carbón proporciona la composición química del mismo en cuanto a los elementos que lo forman: carbono, oxígeno, nitrógeno, hidrógeno y azufre. Las cenizas suelen determinarse como un todo único pero, en caso de ser necesario, puede realizarse un análisis de las mismas, de forma separada, determinando sus elementos constituyentes.

En el caso de una central térmica, el análisis elemental se hace necesario para realizar los cálculos del aire necesario para la combustión, del peso de los productos de la misma y de las pérdidas de calor que afectan al funcionamiento de la caldera.

- **Carbono total:**

El porcentaje de carbono total incluye el porcentaje del mismo en el carbono fijo y en las materias volátiles. Todo ese carbono aparece como CO₂ cuando una muestra de carbón, previamente pesada, es calentada en una corriente de oxígeno seco dentro de un sistema cerrado y bajo unas condiciones estrictamente controladas, como se detalla en ASTM Standards D 3178 [72], ISO Standards 625 [84] y British Standards 1016 [76]. El dióxido de carbono puede recogerse fácilmente mediante un tubo de absorción de gases.

- **Hidrógeno:**

Se considera que todo el hidrógeno de un carbón que se quema da lugar a la formación de agua. Esta agua, junto con la procedente de la humedad del carbón se recoge en forma de vapor en los tubos de absorción de gases. Resulta entonces, que la determinación del carbono total suele ser acompañada con frecuencia por la determinación del contenido en hidrógeno.

El peso del vapor de agua recogido en los productos de combustión será nueve veces el peso del hidrógeno contenido en el carbón. Y como se trata del hidrógeno total, incluye, junto con el hidrógeno constitutivo de la materia orgánica, el procedente de la humedad del carbón y el debido al agua de hidratación que acompaña a la materia mineral.

- **Nitrógeno:**

En gran parte de los combustibles sólidos el contenido de nitrógeno es sumamente pequeño y por ello tiene poco interés su determinación experimental. Esto hace que en la gran mayoría de los casos no sea tenido en cuenta para realizar los cálculos de combustión.

Los detalles relativos a los ensayos para la determinación de este elemento pueden consultarse en ASTM Standards D 3179 [73] o en ISO Standards 332 y 333 [78-79].

- **Oxígeno:**

El contenido en oxígeno de un carbón es, probablemente, el indicador más significativo de las propiedades químicas de éste. Además constituye una buena ayuda a la hora de la determinación del rango de un carbón. Sin embargo no existe aún un método unánimemente aceptado para su cuantificación directa.

Por ello la ASTM hace uso de una determinación indirecta, restando de 100 la suma de los porcentajes de los otros componentes del análisis elemental.

Son bastantes los métodos que han sido propuestos para la determinación directa del oxígeno, pero todavía ninguno de ellos ha sido aceptado como suficientemente bueno. Mientras tanto, la determinación del oxígeno por diferencia continúa siendo el único método válido para calcular la cantidad de este elemento presente en el carbón.

- **Azufre:**

Son tres las formas en que el azufre puede aparecer en el carbón:

- Como un sulfuro orgánico, formando parte de la estructura del carbón.
- En forma de ión sulfato, en minerales que componen la fracción inorgánica del carbón.
- Como ión sulfuro, asociado a minerales tales como la marcasita, la pirita o la pirrotina.

Raramente el azufre se presenta como azufre elemental y, en este caso, sus cantidades son tan pequeñas que pueden considerarse despreciables.

Generalmente se usan dos métodos para la determinación del azufre total en el carbón.

El *método Eschka*: ASTM Standards D 3177 [71] o ISO Standards 334 [80] convierte todo el azufre presente en ion sulfato, el cual precipita, adicionando cloruro de bario, en forma de BaSO_4 . Su principal problema es que esta medida requiere, incluyendo la preparación de la muestra, unas 24 horas para su ejecución.

Un método más rápido es el basado en la combustión del carbón a alta temperatura con óxido de aluminio. El azufre presente se convierte en SO_2 y SO_3 los cuales son transformados posteriormente en H_2SO_4 para su determinación. Este método suele preferirse al anterior, no sólo por su rapidez, sino porque permite además la medida del cloro en forma de ácido clorhídrico. Los detalles sobre este ensayo pueden encontrarse en las normas ASTM D 3177 [71] o ISO 351 [81].

1.5. Técnicas de análisis inmediato en tiempo real.

El análisis en tiempo real de los carbones, permite establecer de forma rápida y continua la calidad de los mismos. Los primeros trabajos en este campo datan del año 1950, con la introducción de un simple monitor de cenizas. Sin embargo, no fue hasta mediados de los años 80 cuando los avances en las computadoras, en la programación y en las técnicas de procesamiento de señales dieron como resultado una tecnología que lo hizo comercialmente viable.

En la actualidad, esta tecnología permite medir ya varios parámetros importantes del carbón, como las cenizas o la humedad. Algunos de los instrumentos más avanzados consiguen incluso el análisis elemental en tiempo real de los carbones.

Una de las ventajas del análisis de manera continua es que resulta apto para controlar grandes cantidades de muestra, o incluso la totalidad del carbón, con lo que se evitan los problemas debidos a falta de representatividad de las muestras en las técnicas de laboratorio tradicionales.

Por otra parte, las técnicas de laboratorio son demasiado lentas en su ejecución (desde varias horas hasta algunos días) y durante todo ese tiempo el carbón correspondiente puede estar ilocalizable o incluso puede haberse consumido, lo que dificulta al operador para ajustar el proceso, e impide la posibilidad de admitir o rechazar el carbón de acuerdo con su calidad.

El actual desarrollo de las técnicas de análisis en tiempo real, las hace adecuadas para su uso dentro de los lazos de control automático de los procesos; en el caso particular de las centrales térmicas, puede pensarse en aplicaciones encaminadas a la mejora y optimización de los procesos de alimentación de las calderas y de los procesos de combustión.

Se comentan a continuación, brevemente, las técnicas de análisis en tiempo real de la materia mineral (cenizas) y de la humedad del carbón, con especial atención a las técnicas de radiactividad natural para las cenizas, y de microondas para la humedad, por ser estas en las que se han utilizado en la parte experimental del presente trabajo.

1.5.1. Determinación del contenido en cenizas.

Poder conocer el contenido en materia mineral de los carbones, resulta interesante especialmente desde un punto de vista técnico, por la posibilidad de regular óptimamente algunos parámetros de los procesos. Puede pensarse en el caso de una planta termoeléctrica, donde conocer las cenizas del combustible que se está utilizando permite al sistema de control de caldera ajustar las variables de combustión, prevenir problemas en los quemadores, aportar combustible de apoyo, etc.

También es interesante desde un punto de vista económico, por tratarse de una variable que influye en el poder calorífico del carbón y en su calidad.

Las técnicas para la determinación continua del contenido en cenizas del carbón se basan en ciertas características de los átomos que constituyen el material analizado. La dispersión y la absorción, que tienen lugar cuando una radiación atraviesa un material, dependen del coeficiente másico de absorción μ de dicho material. Este coeficiente crece con el número atómico, lo que determina que los elementos con elevado número atómico posean un coeficiente másico de absorción mayor, y en consecuencia, absorban mejor la radiación, dispersando la misma en menor medida, como se muestra en la figura 4.

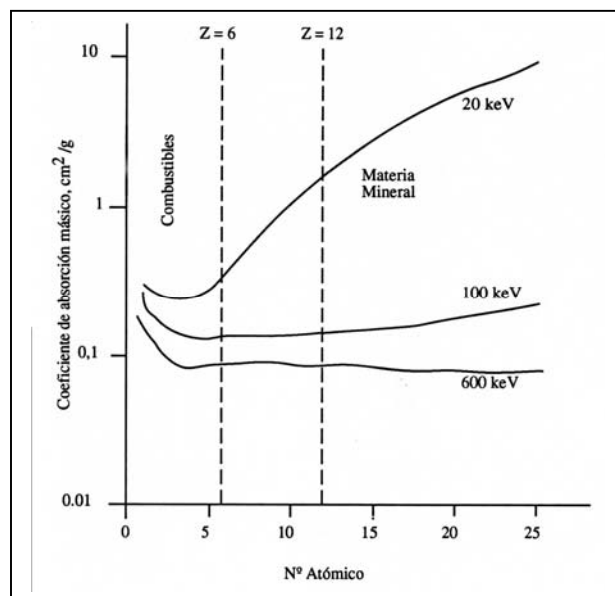


Fig. 4 Coeficiente de absorción másico en función del número másico y del nivel de energía. (Plitt)

Este razonamiento constituye la base fundamental de la mayoría de las técnicas utilizadas para la medida de las cenizas del carbón.

Debido a su bajo número atómico, los elementos que componen la materia combustible del carbón poseen un coeficiente másico de absorción más bajo que los que constituyen la materia mineral. Consecuentemente, la materia combustible absorberá mucha menos radiación que la materia mineral.

El resultado es que la materia combustible del carbón presenta un buen comportamiento frente a la dispersión y, por contraposición, la materia mineral tiene un buen comportamiento frente al fenómeno de absorción.

Este hecho es, sin embargo, solamente cierto para fuentes de energía inferiores a 60 keV. Para energías superiores a 100 keV aquella diferencia de comportamiento se ha atenuado completamente y el valor del coeficiente másico de absorción es prácticamente el mismo para la materia mineral que para la materia combustible.

Generalmente suele considerarse un modelo simplificado del carbón, que se conoce como MODELO 6/12. En este modelo se admite que el carbón bruto está formado por dos únicos componentes genéricos:

- La materia combustible, con un número atómico medio de 6 que resulta del promedio de sus constituyentes (carbono, $Z=6$; hidrógeno, $Z=1$; oxígeno, $Z=8$; y nitrógeno, $Z=7$), donde el carbono es el mayoritario.
- La materia mineral, que contiene principalmente aluminio ($Z=13$) y silicio ($Z=14$), junto con cantidades apreciables de otros elementos como azufre ($Z=16$), cloro ($Z=17$), calcio ($Z=20$) y hierro ($Z=26$), con lo que su número atómico medio resulta superior a 12.

Debido precisamente a su bajo número atómico, los elementos que componen la materia combustible poseen un discreto coeficiente másico de absorción, en comparación con los que constituyen la materia mineral. Esta diferencia, sin embargo, sólo se produce para energía inferiores a 60 keV, de donde surge una limitación en cuanto al tipo de fuente de radiación que es posible utilizar en los análisis.

Los métodos analíticos válidos para la determinación en tiempo real del contenido en cenizas del carbón son:

- Retrodispersión de rayos X.

Introducción.

- Retrodispersión de rayos gamma.
- Transmisión de rayos gamma de dos energías.
- Producción de pares.

Existe otro método para el análisis del contenido en materia mineral, que no se fundamenta en el modelo 6/12 del carbón:

- Radiación natural gamma.

Se trata de una técnica que evita la necesidad de contar con una fuente de energía externa, a menudo radiactiva, con las dificultades y requerimientos técnicos y de seguridad que ello conlleva. En el siguiente apartado se exponen los fundamentos de este método de análisis inmediato.

1.5.1.1. Radiación natural gamma.

La determinación del contenido en cenizas mediante la radiación gamma que emite el carbón es un método alternativo (Mathew [62-63]; Wykes [113-115]) que a priori no precisa del uso de una fuente de radiación externa.

El inconveniente es que debido a los bajos niveles de energía con los que trabaja, esta técnica no resulta en principio todo lo precisa que sería de desear, especialmente si se compara con el resto de los métodos citados.

Se fundamenta en el hecho de que los estratos geológicos contienen, frecuentemente cantidades muy pequeñas de elementos radiactivos naturales, tales como U, Th, Ra y K, los cuales emiten radiación γ que puede ser medida mediante detectores de centelleo. Estos elementos se encuentran presentes en los esquistos y sedimentos asociados con las capas de carbón.

El hecho fundamental que interesa destacar es que los esquistos que contienen gran proporción de arcilla, tienden a poseer un nivel radiactivo mayor que las calizas y areniscas. Por el contrario, el nivel radiactivo asociado con la materia orgánica del carbón es muy pequeño. En consecuencia, la radiación natural gamma puede ser correlacionada con el contenido en cenizas del carbón.

El fenómeno anterior ha favorecido que la radiación natural gamma sea utilizada con éxito en la localización de yacimientos de carbón, por medio de sondeos o prospecciones. Hoy en día, también se aplica para orientar las labores de minería continua, ya que permite detectar la separación entre la capa de carbón y los estratos adyacentes.

La magnitud de la radiactividad natural que emiten los estratos minerales depende de su composición y de su historia geológica (Wykes [114]).

1.5.2. Determinación del poder calorífico.

El procedimiento más comúnmente utilizado se basa en la determinación previa de los contenidos de humedad y cenizas del carbón que se analiza.

Con esos datos, el poder calorífico Q puede calcularse mediante una relación empírica entre este, el contenido en cenizas A y la humedad w :

$$Q = Q_0 - K_1 \cdot A - K_2 \cdot w \quad (1)$$

donde Q_0 es el poder calorífico del carbón libre de humedad y de cenizas, mientras que K_1 y K_2 son dos constantes determinadas experimentalmente.

Otro método para la determinación del poder calorífico es la medida del contenido en carbono para aprovechar la excelente correlación que guardan, en el carbón, este parámetro y el poder calorífico (Cywicka [20]).

La medida del contenido en carbono puede efectuarse mediante la utilización de una fuente de neutrones rápidos ($E > 5$ MeV) que, al interactuar con los átomos de carbono, experimentan una dispersión inelástica.

Las principales desventajas de este método provienen de su mayor coste y de los inconvenientes derivados de la necesidad de disponer de una fuente radiactiva de alta energía.

1.5.3. Determinación de la humedad.

La determinación rápida del contenido en humedad de los carbones, resulta muy interesante desde el punto de vista económico debido al incremento de coste que se produce en el manejo y transporte del carbón excesivamente húmedo, así como por el coste de energía debido al combustible suplementario que hay que quemar para conseguir evaporar el agua que lo acompaña (E.P.R.I. [22]).

El conocimiento en tiempo real de la humedad del carbón en una instalación térmica, puede tener una importancia decisiva por cuanto que (Kawatra [46]):

- 1- Incrementa la dificultad de manipulación.
- 2- Aumenta el peso por unidad energética, con su consecuente aumento en el precio del transporte.
- 3- Posibilita la congelación en invierno.
- 4- Reduce el poder calorífico.

Además, cuando la humedad del carbón está fuera de la especificada y no es conocida se producen oscilaciones inesperadas en el proceso de combustión, que son la causa de riesgo de incidentes y pérdidas adicionales.

Por tanto, resulta prácticamente imprescindible conocer de manera rápida el contenido en humedad del carbón de las centrales térmicas, antes de su utilización en la combustión, si se pretende que esta sea una combustión controlada, y especialmente si se pretenden introducir técnicas de control automático.

En la mayoría de los casos la determinación de la humedad del carbón, se basa en técnicas de análisis que conllevan la realización de ensayos normalizados, cuyo tiempo de ejecución es considerablemente largo, incluso el carbón llega a ser consumido antes de conocer su contenido en humedad.

Tradicionalmente el contenido en humedad viene determinado mediante el secado en hornos, siguiendo normas como la UNE 3200181 [87], ASTM D 3302 [74], DIN 51718 [77], ISO 589 [83], BS 1016 [76], etc., pero estas técnicas no son lo suficientemente rápidas para las necesidades reales de una central térmica, y el número de muestras a analizar es muy limitado y a menudo poco representativo del total.

Se han desarrollado varios métodos para la medición continua de la humedad, basados todos ellos en los efectos que la propia humedad o el hidrógeno del agua produce sobre la magnitud de los parámetros propios de la técnica empleada.

Así, se tiene:

- a) Métodos basados en propiedades eléctricas.
 - Resistivos.
 - Capacitivos.
 - Microondas.
- b) Técnicas nucleares.
 - Transmisión de neutrones.
 - Resonancia magnética nuclear. (RMN).
- c) Reflexión de rayos infrarrojos.

La determinación del contenido en humedad del carbón por medio de los métodos eléctricos, se basa en las diferencias que sufren las propiedades eléctricas del carbón como consecuencia de la humedad. Variación de la constante dieléctrica en el caso de los métodos capacitivos y los de microondas, y variación de la conductancia en el caso de métodos resistivos (Hall [35]).

Las técnicas nucleares se basan en la detección del hidrógeno de la muestra.

La que utilizan la transmisión de neutrones y rayos gamma, se fundamentan en la detección de los neutrones térmicos (lentos) que resultan de la moderación de neutrones rápidos, por la colisión con los átomos de hidrógeno contenidos en la muestra. Estos métodos detectan no sólo el hidrógeno debido al agua sino también el que contiene el carbón (Sowerby [102]).

Con la resonancia magnética nuclear, la muestra es sometida a un campo magnético intenso que hace que las energías de determinados núcleos se distribuyan en niveles cuantizados, como consecuencia de sus propiedades magnéticas. De esta forma es posible medir simultáneamente, diferenciándolos, el hidrógeno contenido en el agua y el contenido en el carbón; sin embargo su complejidad, que hace difícil la utilización a pie de obra, limita el campo de aplicación que es prácticamente exclusivo de laboratorio (Skoog [100]).

La reflexión de rayos infrarrojos, determina la humedad de los carbones a través de la medida de la intensidad de la radiación reflejada difusa de haces de luz monocromática dirigidos sobre la muestra. Una parte de esa radiación es reflejada y otra parte penetra en la muestra donde una porción es absorbida y el resto reflejada de nuevo. Las bandas de absorción que resultan, son consecuencia de las vibraciones fundamentales de los átomos de hidrógeno y oxígeno de la molécula de agua.

De todas estas técnicas, las que se fundamentan en el uso de las microondas se encuentran entre las más novedosas y posiblemente con mayor futuro de implantación, debido a la existencia de equipos comerciales ya desarrollados para este fin, a la relativa sencillez de instalación de los elementos necesarios, y a la buena exactitud que se consigue en las medidas.

1.5.3.1. Métodos basados en las microondas.

Las microondas son ondas electromagnéticas, de la misma naturaleza que la luz visible o que las ondas de radio, diferenciándose con éstas y otras ondas electromagnéticas en su frecuencia, que en las microondas comprende desde 3×10^8 Hz hasta 3×10^{11} Hz, muy por debajo de la luz visible (Rizzi [99]).

Al igual que las técnicas capacitivas, las técnicas que utilizan las microondas para la determinación de la humedad tienen su fundamento en la diferencia que existe entre la constante dieléctrica del agua y del carbón (80 y 5 respectivamente).

Cuando se introduce un material como el carbón, no transparente a las microondas, con una cierta cantidad de humedad, dentro de un campo de microondas establecido entre un emisor y un receptor, se producirán tres efectos básicos sobre este haz de ondas:

a) Una parte de la energía de dicha radiación es absorbida por el material en cuestión, produciéndose una **atenuación** en la intensidad del haz. Esta atenuación se manifiesta como una disminución de la amplitud de la onda recibida por el receptor, respecto a la emitida.

El grado de atenuación de las ondas dependerá de la constante dieléctrica del material atravesado. Cuando esta técnica se aplica al carbón, el agua absorbe más energía que el resto de las sustancias que la acompañan, causando una mayor atenuación en la amplitud de las microondas. A un aumento en el contenido de humedad, le corresponde un aumento de la absorción de energía, incrementando por tanto el grado de atenuación de las ondas.

b) Las microondas que atraviesan el material y llegan al receptor, experimentan una variación en su ángulo de fase, produciéndose entonces un **desfase** respecto a las ondas originales que salen del emisor. Este cambio de fase también depende de la constante dieléctrica, y será tanto mayor cuanto más elevado sea el contenido en humedad del carbón analizado.

c) Parte de las ondas emitidas son **reflejadas** por el material. La intensidad de la radiación reflejada es proporcional al contenido de humedad del carbón; así a mayor contenido en humedad se produce un aumento de la radiación reflejada.

La variación que se produce en estos parámetros, como se ha comentado, está íntimamente ligada a la variación de la constante dieléctrica de la materia que se analiza; para un carbón determinado su constante dieléctrica sólo varía con el contenido en humedad. Siendo estos fenómenos de atenuación, desfase y reflexión todos ellos válidos para determinar de manera continua la humedad presente en el carbón, dan lugar a diferentes métodos de medida de ésta:

- Las técnicas de transmisión, que comprenden aquellas que utilizan la atenuación y/o el desfase para realizar la medida.
- Las técnicas de reflexión que se basan precisamente en esta reflexión para determinar el contenido de humedad del carbón.

Estas últimas tienen escasa aplicación práctica, ya que los resultados son menos exactos y están fuertemente influenciadas por el tamaño de partícula.

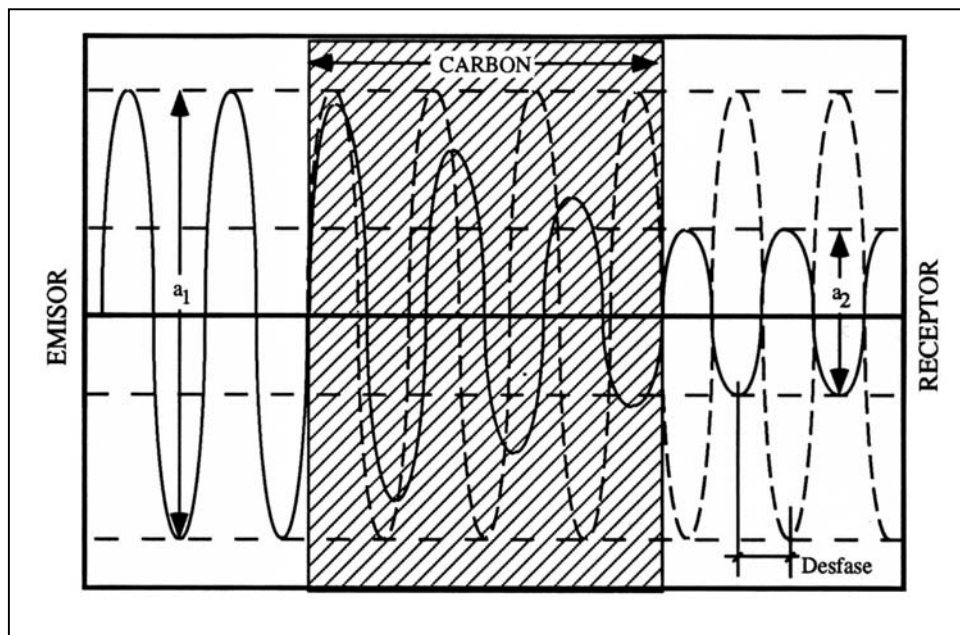


Fig. 5 Efectos de una capa de carbón sobre la atenuación y desfase de un haz de microondas.

Las técnicas de transmisión miden la atenuación y/o el desfase producido en una haz de microondas que es transmitido a través de la capa de carbón, tal como se representa en la figura 5.

Para esta determinación suelen utilizarse frecuencias en el rango de 1 GHz a 10 GHz, que son las que han demostrado proporcionar los mejores resultados.

2. OBJETIVOS.

2.1. Objetivos de la tesis.

Como objetivos de este trabajo se han fijado los siguientes:

Estudiar las posibilidades de obtener unas ecuaciones de cálculo de humedad para carbones, partiendo de las correlaciones con parámetros de microondas, mejoradas mediante una corrección que tenga en cuenta el diferente contenido en materia mineral de las diversas variedades de carbón.

Comprobar la viabilidad de utilizar un sistema de detección de radiactividad natural por centelleo para la determinación de las cenizas del carbón en tiempo real, sobre una planta piloto que simula las condiciones de un alimentador de una central termoeléctrica.

Estudiar las distintas correlaciones entre radiactividad gamma natural y materia mineral del carbón, que permitan calibrar un equipo de medición por centelleo para una aplicación en el control de combustión.

Comprobar la posibilidad de obtener alguna mejora en las ecuaciones para cenizas, calculadas mediante parámetros de radiactividad natural, introduciendo una corrección que tenga en cuenta los efectos de la humedad del carbón que se analiza.

A excepción de la introducción de correcciones en las correlaciones, el resto de los objetivos se encuentran entre los propios del Proyecto ONLICOAL, dentro del cual se enmarca la realización de la presente Tesis.

En su conjunto, el trabajo puede englobarse dentro de las líneas de investigación básica que persiguen la obtención de datos y resultados aplicables a las tecnologías de aprovechamiento óptimo del carbón y de ahorro energético.

3. FUNDAMENTOS TEÓRICOS.

3.1 Consideraciones previas.

El trabajo experimental se ha realizado utilizando microondas para la medida de la humedad, y radiactividad natural para la medida de la materia mineral.

La técnica particular de microondas empleada, ha consistido en la determinación conjunta de la atenuación y desfase de un haz transmitido, dentro de un rango de frecuencias (técnica de transmisión y barrido de frecuencias).

La medición de la radiactividad natural del carbón, se ha llevado a efecto mediante un detector de NaI (Tl) - yoduro sódico activado con talio -, dotado de un fotomultiplicador (técnica de centelleo).

En los siguientes apartados se comentan los fundamentos teóricos en que están basados los sistemas de medida que se han empleado.

3.2. Teoría de la medida de microondas.

El agua contenida en cualquier material, y en el caso que nos ocupa en el carbón, absorbe la radiación de microondas atenuándola de manera significativa. (Kingston [51]), debido a que el campo eléctrico de una señal de microondas es capaz de hacer girar cada molécula de agua, dado el carácter dipolar de esta.

La molécula de agua está formada por dos átomos de hidrógeno y uno de oxígeno. Este último, posee dos electrones desapareados, que se orientan de manera que forman ángulos rectos entre sí, extendiéndose a lo largo de ejes perpendiculares.

La razón esencial por la que el agua absorbe con tanta intensidad la energía de las microondas, se debe a que las moléculas de agua no pueden rotar instantáneamente para alinearse con el campo eléctrico. Al presentar una masa repartida en un determinado volumen, precisan un cierto tiempo para que el momento de giro las haga rotar. Además, las fuerzas retardadoras que ejercen las moléculas vecinas afectan a esa rotación.

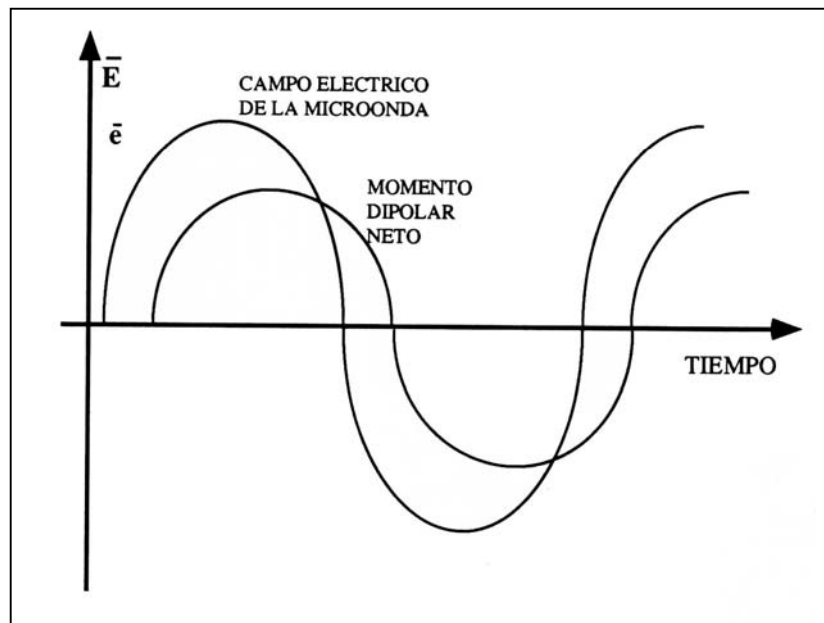


Fig. 6 Desfase entre el momento dipolar de las moléculas de agua y el campo eléctrico de las microondas.

Debido a esto, el agua tiene un tiempo de respuesta que determinará si los momentos dipolares son capaces de seguir el ritmo de las oscilaciones del campo eléctrico de una onda electromagnética.

En la gama de frecuencias de las microondas, el tiempo que tarda el campo en cambiar de sentido es casi igual al tiempo de respuesta de los dipolos del agua. Estos rotan obligados por los momentos de giro a que se ven sometidos, pero la consiguiente polarización sufre un retraso con respecto a los cambios de sentido del campo eléctrico. Cuando alcanza su máxima intensidad, por ejemplo en sentido positivo, la polarización puede ser todavía baja y mantener su crecimiento cuando el campo ha empezado a disminuir; este efecto se representa en la figura 6.

Este retardo indica que el agua absorbe energía del campo; con esa absorción se produce una atenuación y un desfase del haz de microondas.

Tal como ha quedado señalado, las técnicas de determinación de humedad en el carbón, mediante sistemas de microondas, están basadas en la gran diferencia que existe entre la elevada parte real e imaginaria de la constante dieléctrica compleja ϵ , o permitividad eléctrica, del agua respecto a la constante dieléctrica compleja del carbón seco. (Cutmore [17]; Klein [56]).

La constante dieléctrica compleja ϵ , de un material, se puede expresar como:

$$\epsilon = \epsilon' - j\epsilon'' \quad (2)$$

donde la parte real ϵ' representa la relación de la longitud de onda λ o de la velocidad de propagación v en el medio libre respecto a las mismas frecuencias en el vacío, cuya constante dieléctrica se toma como la unidad.

Así:

$$\lambda = \frac{\lambda_0}{\sqrt{\epsilon'}} \quad v = \frac{c}{\sqrt{\epsilon'}} \quad (3 \text{ y } 4)$$

La parte imaginaria ϵ'' da cuenta de la atenuación que sufre la potencia, que va asociada a una onda electromagnética, por unidad de longitud.

De aquí, para una onda plana que se propaga, según la dirección Z , en un medio libre, ilimitado, la intensidad del campo eléctrico E será:

$$E = E_0 \cdot e^{-\alpha \cdot Z} \cdot e^{j \cdot (\omega \cdot t - \beta \cdot \sqrt{\epsilon'} \cdot Z)} \quad (5)$$

Donde:

α = factor de atenuación,

β = factor de fase,

ω = pulsación (rad/seg),

E_0 = intensidad del campo eléctrico en el plano de referencia.

Por tanto, de la medida de la potencia y fase de una onda plana en un punto separado una distancia conocida del plano de referencia, pueden obtenerse los valores de la parte real ϵ' (mediante la medida de fase) y de la parte imaginaria ϵ'' (mediante la medida de la atenuación) de la constante dieléctrica compleja de un material determinado, como es una mezcla de carbón y agua.

No obstante, conocer la permitividad de una muestra no sería suficiente para determinar su contenido en humedad, si no fuera por el hecho de que el agua en la banda de radiofrecuencia es un material que presenta unas características poco comunes. La parte real de su permitividad, ϵ' , varía entre 78,2 a 100 MHz. y 76,7 a 3 GHz. mientras que su factor de pérdidas, $\text{tg}\delta$, ($\text{tg}\delta = \epsilon'' / \epsilon'$) varía entre 0,4 a 100 MHz. y 0,157 a 3 GHz a 25 °C, (Von Hippel [110]).

En una mezcla con agua, cualquier sustancia cuya constante dieléctrica sea muy inferior es perfectamente distinguible del agua. Si no existe alteración química, debida a la adición de agua, sino sólo una mezcla más o menos homogénea, la constante dieléctrica de esta mezcla variará con el contenido de agua de forma apreciable, tal es el caso del carbón, y de otras muchas sustancias, cuya constante dieléctrica cuando está seco es $\epsilon' \approx 5$ y $\text{tg}\delta \approx 10^{-3}$.

Pero la constante dieléctrica compleja del carbón no sólo es función del contenido en humedad del mismo sino que también está directamente influenciada por otras propiedades o características del carbón, como son, (Klein [56]; Nelson [66]):

- Densidad bruta (compactado).
- Contenido en sales.

- Distribución del tamaño de partícula.
- Tipo de carbón (rango).
- Contenido en cenizas.
- Temperatura.

La constante dieléctrica compleja ϵ se determina midiendo el coeficiente de transmisión T que se puede expresar (Klein [54]) como:

$$T = 10^{-A/20} \cdot e^{j\left(\frac{2\pi}{360} \cdot \theta\right)} \quad (6)$$

donde A es la atenuación medida en dB y θ el desfase en grados.

El desfase ϕ debido a la muestra, está dado (Klein [55-56]) por:

$$\phi = n \cdot 360 + \theta \quad (7)$$

donde n es un número entero.

Si suponemos que las ondas electromagnéticas son conducidas por un guía-ondas rectangular, donde una longitud L de determinada sección del mismo se llena completamente con la muestra de material a analizar, sustituyendo así al aire, el coeficiente de transmisión T , también se puede determinar entonces por (Hallikainen [37]):

$$T = \frac{4 \cdot \gamma \cdot \gamma_0}{(\gamma + \gamma)^2 \cdot e^{\gamma \cdot L} - (\gamma - \gamma)^2 \cdot e^{-\gamma \cdot L}} \quad (8)$$

donde γ , es la constante de propagación del dieléctrico de relleno del guía-ondas, que es definido en términos de coeficiente de atenuación α y de coeficiente de fase β como (Rizzi [99]):

$$\gamma = \alpha + j\beta \quad (9)$$

y γ_0 es la constante de propagación del guía-ondas lleno de aire.

La constante dieléctrica compleja, ecuación (2), se puede determinar a partir de la constante de propagación, ecuación (9), mediante las expresiones:

$$\epsilon' = \left(\frac{\lambda_0}{2 \cdot \pi} \right)^2 \cdot \left[\left(\frac{2 \cdot \pi}{\lambda_c} \right)^2 - (\alpha^2 - \beta^2) \right] \quad (10)$$

$$\epsilon'' = \left(\frac{\lambda_0}{2 \cdot \pi} \right)^2 \cdot 2 \cdot \alpha \cdot \beta \quad (11)$$

donde λ_0 es la longitud de onda en el vacío y λ_c es la longitud de onda correspondiente a la frecuencia de corte del guía-ondas.

Los valores exactos de ϵ' y ϵ'' en las ecuaciones (10) y (11) se calculan una vez conocido el valor γ en la ecuación (9), y éste es determinado por un proceso iterativo de la ecuación (8), usando un valor estimado inicial de γ , continuando el proceso de iteración hasta que el valor calculado y medido de \mathbf{A} y $\mathbf{\theta}$ en la ecuación (6) difiera menos de 1 dB y 0,5 grados respectivamente. El valor de \mathbf{n} en la ecuación (7) se determina calculando el desfase con una longitud \mathbf{L} del guía-ondas, utilizando la ecuación (8).

La parte real de la constante dieléctrica, ϵ' , permanece constante, si se mantiene constante el contenido de humedad, y el factor de pérdidas, $\mathbf{tg}\delta$, crece con la frecuencia. Dicho incremento, depende del contenido de humedad de la muestra (Cutmore [17]).

De esta manera relacionando la atenuación \mathbf{A} y desfase $\mathbf{\theta}$ medidos con la constante dieléctrica ϵ , podremos determinar el contenido de humedad \mathbf{w} que contiene un carbón en función de las medidas de atenuación y desfase mediante expresiones (Oh [93]; Cutmore [17]) del tipo:

$$\mathbf{w} = \mathbf{a}_0 + \mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{A}) + \mathbf{a}_2 \cdot (\mathbf{A})^2 \quad (12)$$

$$\mathbf{w} = \mathbf{b}_0 + \mathbf{b}_1 \cdot (\mathbf{\phi}) + \mathbf{b}_2 \cdot (\mathbf{\phi})^2 \quad (13)$$

donde \mathbf{a}_0 , \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 , \mathbf{b}_0 , \mathbf{b}_1 y \mathbf{b}_2 son constantes fijas.

3.2.1. La atenuación y el contenido en humedad.

Diversos ensayos realizados en laboratorio por distintos equipos de investigación (Hall [36]; Klein [56]; Cutmore [17]), han verificado que existe una buena correlación entre humedad y atenuación medida. En la figura 7 se observa el tipo de curva que se obtiene; sobre pequeños contenidos de humedad existe una relación lineal, y si se abarca hasta contenidos muy altos, la curva que más se aproxima es una hipérbola.

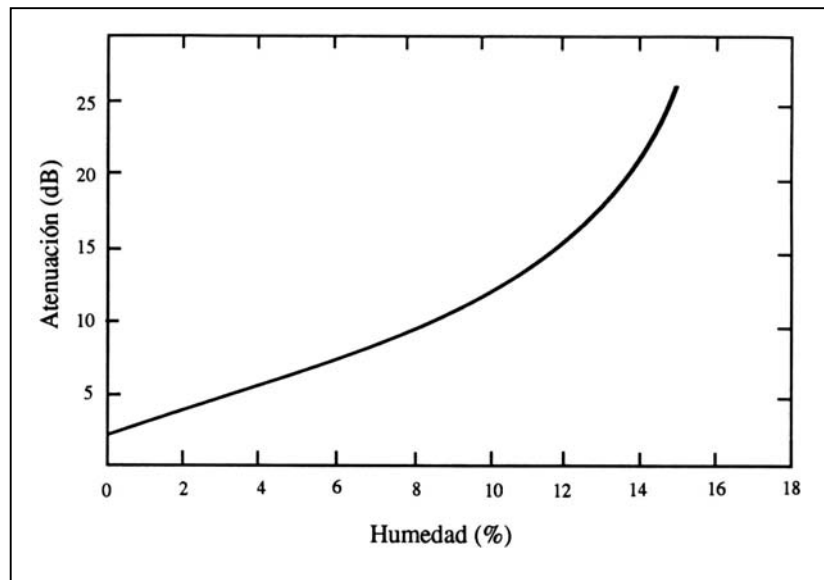


Fig. 7 Variación de la atenuación del haz de microondas con la humedad del carbón. (Hall)

Para un estudio de la curva obtenida, ésta se puede aproximar por dos rectas de distinta pendiente, (figura 8), con un punto de intersección para determinado porcentaje de humedad.

La misma correlación de absorción para la luz y otras formas de radiación electromagnética, es una relación lineal. La existencia de estas dos pendientes diferentes se explica por la forma en que el agua es retenida en el carbón.

Al principio, cuando el agua se añade al carbón seco, prácticamente toda ella penetra dentro de su estructura porosa, por lo que queda restringido el espacio que ocupa, haciendo que la rotación de los dipolos que forman las moléculas de agua, encuentren una resistencia adicional.

Cuando estos poros están llenos de agua, la restante que se va añadiendo al carbón comienza a ocupar los espacios libres entre partículas. En estos espacios, los dipolos tendrán una mayor capacidad de absorción de energía, y por tanto se producirá una mayor atenuación del haz de microondas. Entonces el punto de inflexión de la curva nos dará el momento en que la estructura porosa del carbón se satura de agua (Hall [34]); ver figura 8.

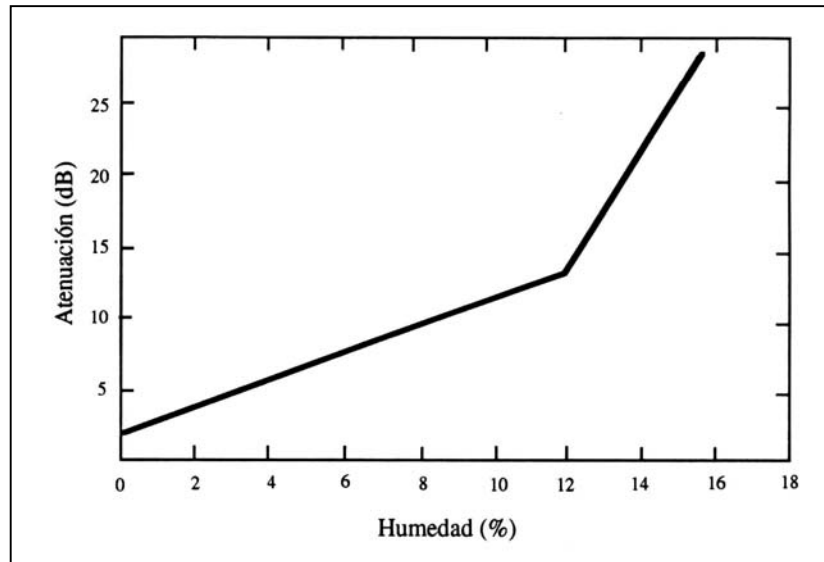


Fig. 8 Aproximación de la curva obtenida en la medición de la atenuación con respecto a la humedad del carbón. (Hall)

Esta teoría encuentra su confirmación en el hecho de que la parte de la curva de menor pendiente, la relacionada con la estructura porosa, tiene una pendiente más o menos constante para todos los tipos de carbones, variando la de mayor pendiente debido al cambio de características en el carbón, como por ejemplo el tamaño de partícula.

3.2.2. El desfase y el contenido en humedad.

Estudios realizados sobre el comportamiento de las microondas al atravesar una capa de muestra de carbón, han indicado que existe una relación importante entre el contenido de humedad de la muestra analizada y el desfase producido por dicha muestra en el haz de microondas al atravesarla (Klein [56]; Cutmore [17]); figura 9.

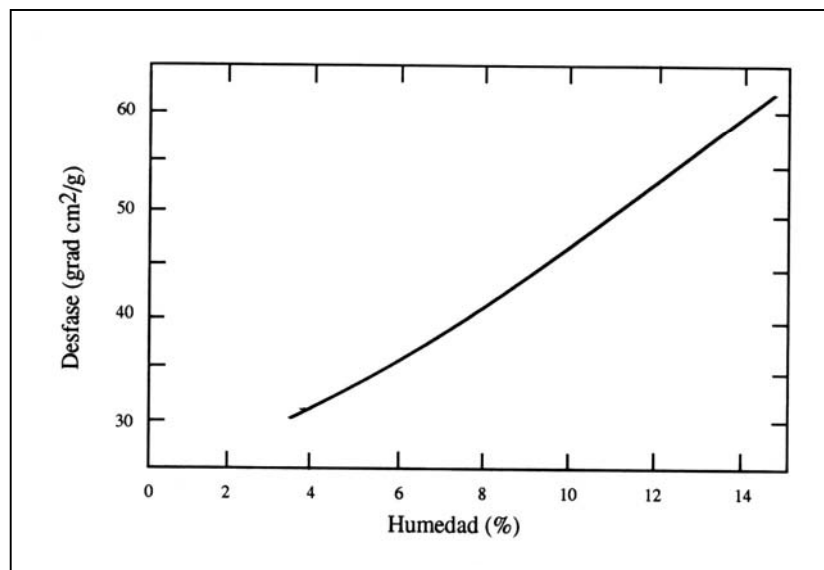


Fig. 9 Relación entre la humedad del carbón y la medida de desfase. (Klein)

Siendo la relación del contenido en humedad con el desfase más lineal que con la atenuación, como se puede comprobar comparando la figura 7, que representa la relación entre atenuación y contenido en humedad, con la figura 9 que indica la relación entre desfase y contenido en humedad, observándose esta mayor linealidad en la curva correspondiente al desfase que en la curva correspondiente a la atenuación.

Esta mejora en la relación entre desfase y humedad, presenta mejores perspectivas a la hora de determinar el contenido de humedad de un carbón, en base a técnicas de transmisión de microondas.

Además como analizaremos más adelante, la medida del desfase está menos influenciada por diversos parámetros distorsionadores como temperatura, densidad bruta, etc, que las medidas de atenuación.

3.2.3. Factores que afectan a la medida.

Como ya se ha mencionado, la constante dieléctrica del carbón no sólo depende del contenido en agua de éste, sino que además está afectada por otros factores diferentes que la hacen variar de valor, afectando por tanto, de manera significativa a la precisión de la medida del contenido de humedad.

Estos factores pueden depender de la preparación de la muestra, como son:

- Densidad bruta y espesor de la capa.
- Tamaño de partícula.
- Temperatura de muestra.

O pueden ser características propias del carbón analizado, como son:

- Rango del carbón.
- Contenido en cenizas.
- Contenido en sales.

Estos parámetros de medida y características del carbón, son las que mayor influencia tienen sobre la medida de la humedad mediante técnicas de transmisión de microondas, aunque existen otros factores de menor importancia.

Se comenta a continuación cada uno de ellos, con mas detalle:

3.2.3.1. Densidad bruta y espesor de capa.

La densidad bruta ρ_s , es un parámetro afectado por la compactación de la muestra de carbón, siendo una variable importante que influye en la medida de humedad de forma notable. Se tiene:

$$\rho_s = \frac{G}{V} = \frac{G}{A \cdot d} \quad (14)$$

Donde :

G = peso de la muestra.

A = área de muestra atravesada por el campo de microondas.

d = espesor de la capa de la muestra.

La parte real de la constante dieléctrica ϵ' es proporcional a la densidad (Klein [56]), según una función de la humedad que cumple:

$$\sqrt{\epsilon'} = f(w) \cdot \rho_s + 1 \quad (15)$$

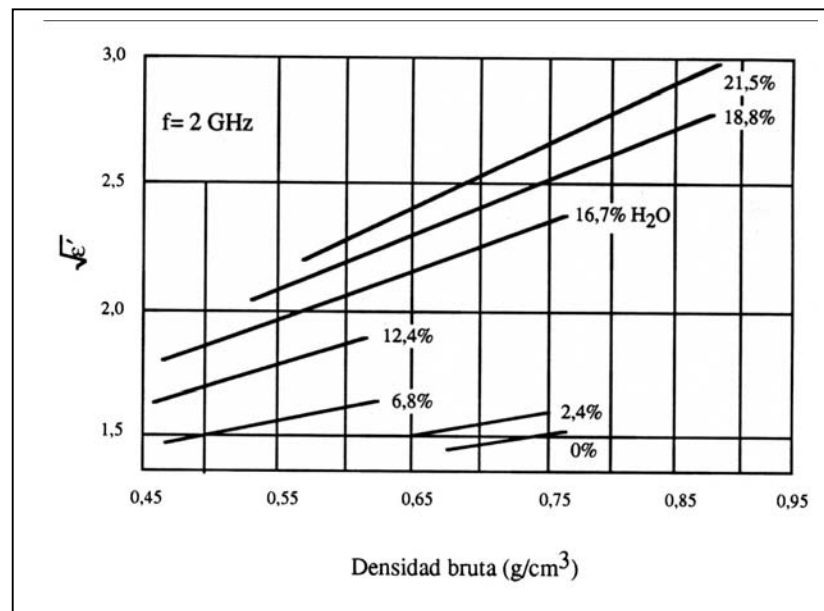


Fig. 10 Relación entre la constante dieléctrica y la densidad bruta del carbón, con la humedad como parámetro (Frecuencia 2 GHz. y granulometría < 0,5 mm.). (Klein)

Esta relación se indica en la figura 10, donde se representa la variación de $\sqrt{\epsilon'}$ con la densidad bruta de la muestra, observándose la dependencia de $\sqrt{\epsilon'}$ respecto a ρ_s .

Las variaciones en la densidad bruta introducen fluctuaciones en la transmisión de las microondas, afectando de manera significativa a la media de la atenuación, debido a la variación de las multirreflexiones que se producen en las superficies de la muestra.

Son afectadas en menor magnitud las medidas relativas al desfase del haz de microondas (Hamon [38]), debido a que las medidas de desfase están menos influenciadas por los efectos de las variaciones de energía reflejada que se produce al variar el compactado de la muestra.

Así para un 12% de variación de ρ_s se produce un error del 1% en la medida de humedad mediante atenuación.

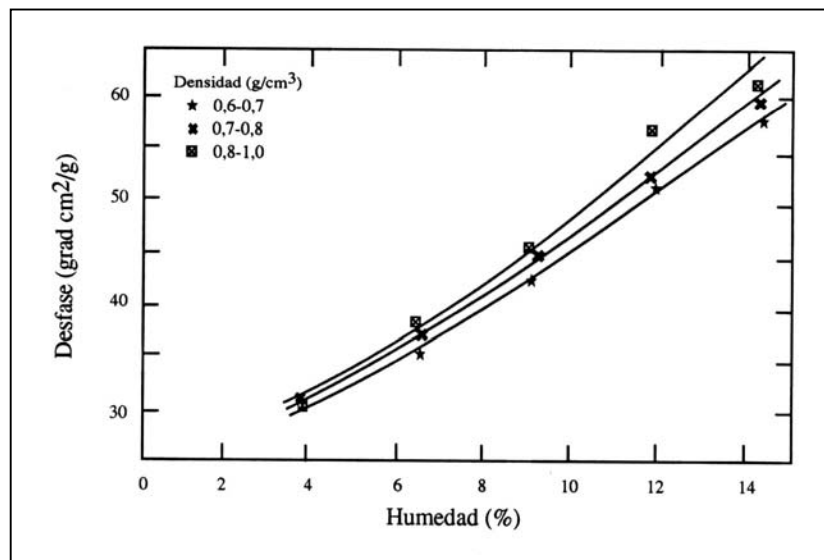


Fig. 11 Influencia de la variación de la densidad sobre el desfase, para distintos porcentajes de humedad. (Cutmore)

En las figuras 11 y 12 se representan las medidas de humedad, en un rango de 0 a 14%, efectuadas mediante desfase y atenuación respectivamente, corregidas ambas medidas en masa por unidad de superficie y variando la densidad bruta de 0,6 g/cm³ a 1 g/cm³. Se observa en las figuras una menor variación en el caso de la medida de desfase

comparándola con la medida de atenuación.

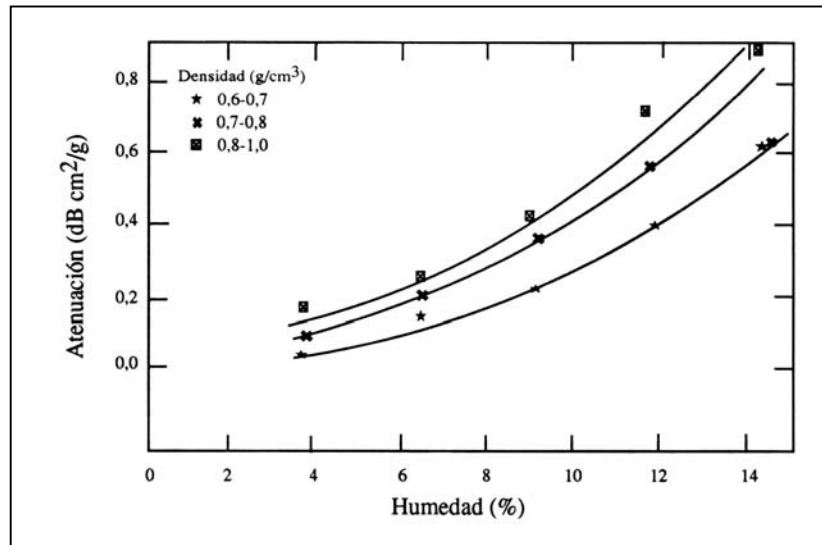


Fig. 12 Influencia de la variación de la densidad sobre la atenuación, para distintos porcentajes de humedad. (Cutmore)

Este factor de densidad bruta tiene gran importancia en sistemas de medida en continuo, tanto en cinta transportadora como en dispositivos de carga automática de la muestra, debido a la constante variación del compactado y del espesor que se produce, en la capa a medir, en este tipo de sistemas.

Las soluciones a este problema, además de procurar la mayor uniformidad en la muestra, pueden ser las siguientes:

- Determinación simultánea de la masa por unidad de área, como por ejemplo con un dispositivo de emisión de rayos gamma (Zehnder [118]). Relacionando así los contenidos de humedad w con la atenuación por masa y unidad de área A/M y el desfase por masa por unidad de área ϕ/M , mediante expresiones del tipo:

$$w = a_0 + a_1 \cdot (A/M) \quad (16)$$

$$w = b_0 + b_1 \cdot (\phi/M) \quad (17)$$

donde a_0 , a_1 , b_0 , b_1 son constantes. El grado del polinomio puede ser mayor en función de cada caso concreto, para obtener un mayor grado de correlación.

- Combinar medidas de atenuación \mathbf{A} y de desfase ϕ calculando la relación entre ellas \mathbf{A}/ϕ . Siendo esta relación independiente de la densidad bruta y del espesor de la muestra (Jacobson [43]; Meyer [64]; Kent [47]; Kraszewski [59]; Kress-Rogers [60]), como (para una frecuencia de medida constante):

$$\mathbf{A} = f(\mathbf{w}) \cdot \rho_s \cdot d \quad (18)$$

$$\phi = f'(\mathbf{w}) \cdot \rho_s \cdot d \quad (19)$$

donde $\mathbf{f}(\mathbf{w})$ y $\mathbf{f}'(\mathbf{w})$ son funciones de la humedad de la muestra.

Entonces la relación \mathbf{A}/ϕ es independiente tanto de la densidad bruta ρ_s como del espesor de la capa \mathbf{d} .

El contenido en humedad se determina mediante una ecuación del tipo:

$$\mathbf{W} = \mathbf{c}_0 + \mathbf{c}_1 \cdot (\mathbf{A}_0/\phi) \quad (20)$$

Donde \mathbf{c}_0 y \mathbf{c}_1 son constantes.

Con relativamente bajas frecuencias, del orden de 3 GHz, necesarias para poder atravesar capas gruesas de material, este método, presenta una ligera pérdida de exactitud. Debido a que este sistema reacciona muy sensiblemente a los errores de medida, ya que dos variables dependientes del contenido en agua son divididas entre sí.

Los mejores resultados obtenidos con altas frecuencias, son más probablemente debidos al hecho de que con estas elevadas frecuencias, la sensibilidad selectiva del agua crece con la atenuación y decrece con el desfase (Jacobson [43]; Meyer [64]; Kent [47]; Kress-Rogers [60]; Kraszewski [59]).

3.2.3.2. Granulometría.

Cuando se comenzó a medir la humedad de materiales granulados con métodos de microondas, ya se observó la importancia del tamaño de partícula, debido a la energía disipada en la superficie de las partículas, la cual varía de forma importante con la distribución granulométrica.

Si se hacen una serie de medidas con carbones de distinto tamaño de partícula, al reducir este, se observa lo siguiente:

- Aumenta el intervalo en el que el agua se absorbe en los poros, de este modo se incrementa la longitud de la parte baja de la curva o de la recta de menor pendiente (Hall [34]). Este efecto se ilustra en la figura 13.

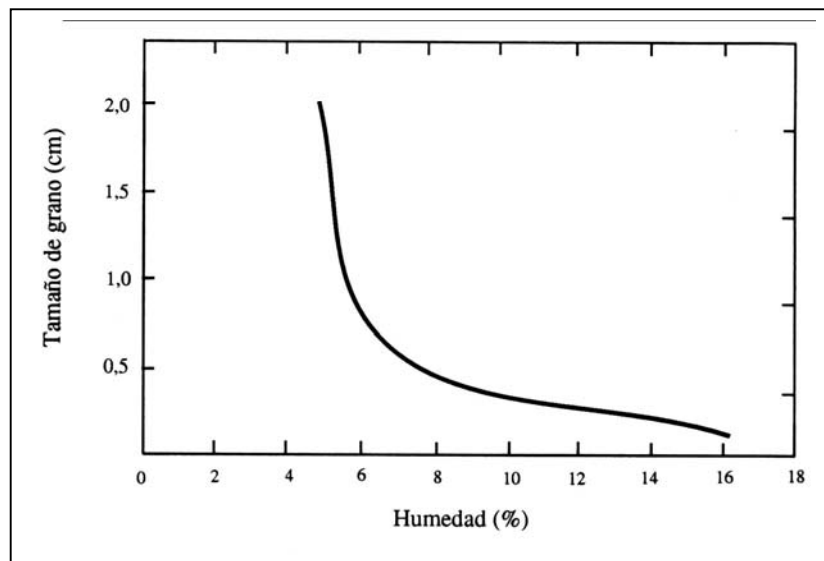


Fig. 13 Relación entre el tamaño de partícula y el porcentaje de humedad donde se produce el cambio de pendiente para un carbón determinado. (Hall)

- Se produce una disminución de la pendiente de la parte alta de la curva, debido probablemente a la restricción parcial de la rotación de los dipolos de agua al disminuir el tamaño de los huecos entre partículas. En el límite, para partículas muy finas, se obtendría una sola recta, sin ningún cambio de pendiente, figura 14 (Hall [34]).

- Se produce una disminución de la atenuación en dB correspondiente al cero de humedad, debido a que desaparece el fenómeno de reflexión. Con partículas más grandes

la reflexión es mayor y por tanto también la atenuación, ver figura 14.

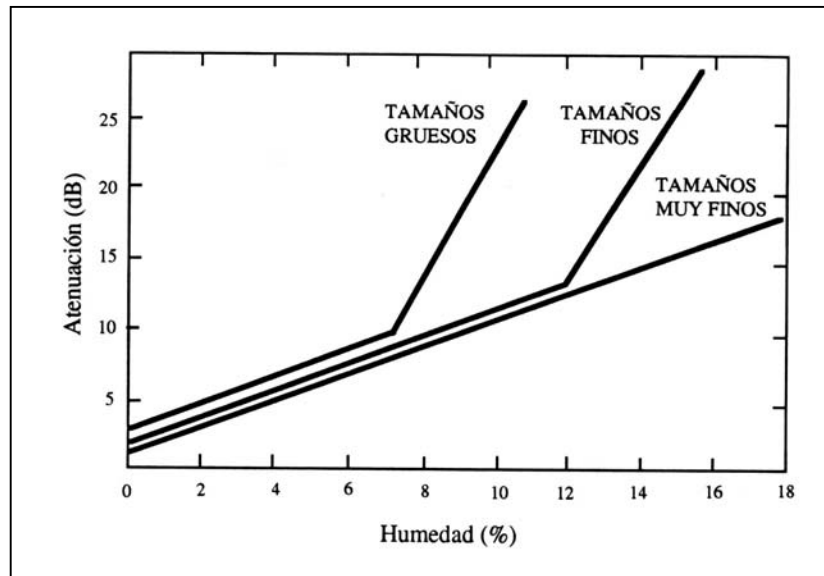


Fig. 14 Influencia del tamaño de partícula del carbón en la medida de la atenuación, para diversos porcentajes de humedad. (Hall)

Otros efectos que se verifican son:

- A frecuencias bajas la influencia del tamaño de partícula es menor. Pero el error en la determinación de la humedad es prácticamente independiente de la frecuencia (Klein [56]). Estos efectos están de acuerdo con las medidas obtenidas en otros materiales (Berliner [7]).

- Cuando varía la distribución del tamaño de partícula, la superficie específica de la muestra y la proporción de humedad retenida por absorción respecto al total varía. Como ya se ha mencionado anteriormente, las moléculas de agua retenidas por absorción son más difíciles de orientar, por lo que la influencia en la atenuación y el desfase es menor, produciéndose así un incremento del error de medida.

Además la falta de homogeneidad de la mezcla produce una dispersión mayor, la cual aumenta la medida de la atenuación (Klein [56]).

- Adicionalmente, las variaciones en la distribución del agua causan alteraciones de la constante dieléctrica. Investigaciones realizadas por Oswald et al. [94], indican que la

influencia del tamaño de partícula puede determinarse solamente por este último efecto. Utilizando esta teoría, la influencia de la distribución granulométrica es eliminada mediante una evaluación conjunta de las medidas de atenuación y fase.

El efecto que produce la variación del tamaño de partícula es puramente aditivo, por lo que, coincidiendo los resultados obtenidos sobre un grupo de tamaños, se pueden predecir resultados para otros grupos de tamaños con una precisión satisfactoria (Hallikainen [37]).

Hoberg et al. [40], usaron un método empírico, utilizando dos curvas de muestras correspondientes a tamaños extremos, finos y gruesos, para determinar la humedad W_0 de una muestra con una distribución de tamaños desconocida. Determinado el contenido de humedad, W_1 y W_2 , mediante atenuación, W_3 y W_4 , mediante desfase, de las muestras gruesa y fina respectivamente, se obtiene:

$$\frac{W_0 - W_1}{W_2 - W_1} = \frac{W_0 - W_3}{W_4 - W_3} \quad (21)$$

El contenido de humedad de la muestra W_0 será:

$$W_0 = \frac{W_1 \cdot W_4 - W_2 \cdot W_3}{W_4 - W_3 - W_2 + W_1} \quad (22)$$

Utilizando este método se obtiene una exactitud mejor de $\pm 0,5\%$.

3.2.3.3. Temperatura.

La temperatura es una variable que influye de forma más importante en la constante dieléctrica de un líquido polar que en la constante dieléctrica de un sólido no polar, por lo que en la mayoría de los sólidos húmedos se puede determinar la dependencia respecto de la temperatura de la constante dieléctrica del agua (Klein [56]).

La variación de la temperatura influye, por tanto, en la constante dieléctrica del carbón, lo cual produce variaciones en la medida de la humedad.

En las figuras 15 y 16 se muestra la variación en las medidas que se produce al variar la temperatura de la muestra de 21,5° a 6,5°C, la influencia que tiene sobre la medida del desfase, (figura 15), y sobre la atenuación, (figura 16).

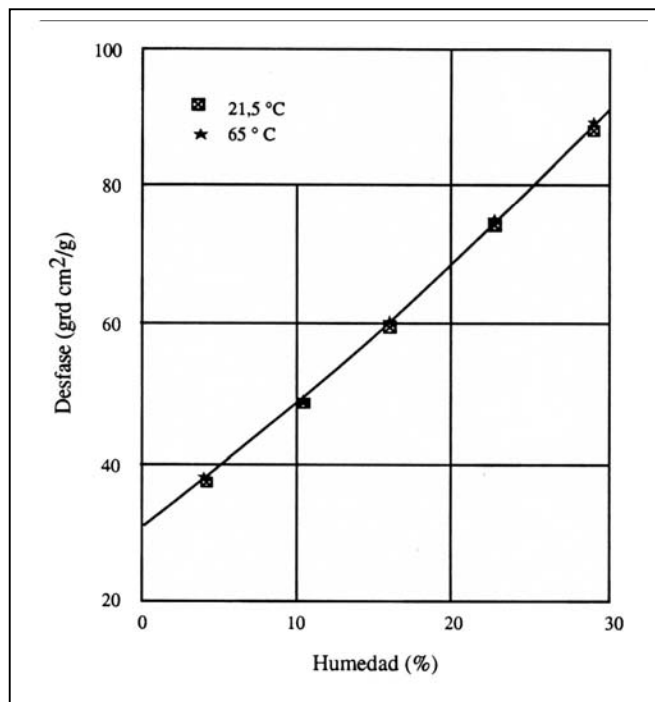


Fig. 15 Influencia de la temperatura sobre la medida del desfase, para diferentes porcentajes de humedad. (Klein)

Como se puede observar, la incidencia de la variación de la temperatura, es mucho mayor sobre la medida de atenuación que sobre la medida de desfase, en la que es prácticamente nula.

Esta variación en la medida de la atenuación puede dar lugar a errores de medida de

humedad del 1% en peso, con una variación de temperatura de medida de 15°C (Hall [34]).

Mientras que en las medidas efectuadas mediante desfase, variaciones de temperatura del orden de $\pm 10^\circ\text{C}$, no producen errores significativos en las medidas de humedad (Cutmore [17]).

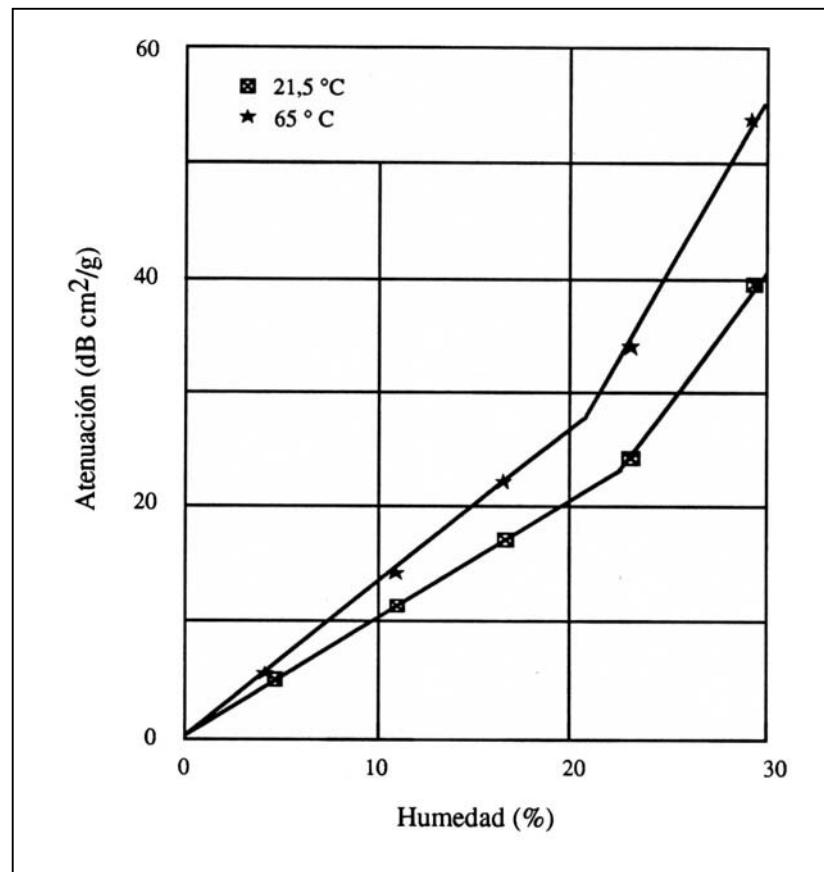


Fig. 16 Influencia de la temperatura sobre la medida de la atenuación, para diferentes porcentajes de humedad. (Klein)

3.2.3.4. Rango.

La influencia del rango del carbón es muy importante sobre las medidas de atenuación, mientras que la influencia del rango sobre las medidas de desfase es prácticamente nula (Klein [56]).

Esta influencia que se produce sobre las medidas de atenuación, es atribuida principalmente a la alta atenuación que presentan los carbones bituminosos con alto contenido en volátiles (Klein [56]). También puede influir de manera notable la procedencia del carbón; así carbones de la zona alemana del Ruhr, no presentan tanta variación en la medida de la atenuación como los carbones británicos (Hall [33-35]).

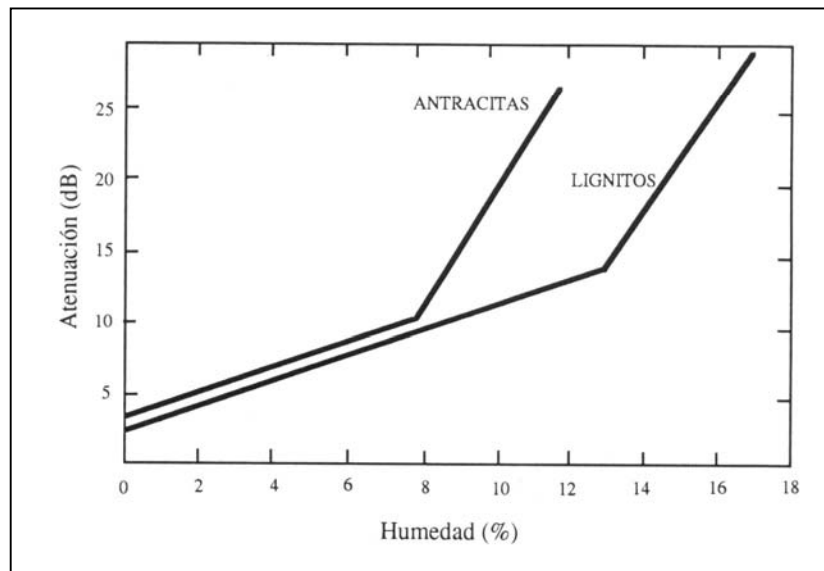


Fig. 17 Influencia del rango del carbón en las medidas de atenuación, para diferentes porcentajes de humedad. (Klein)

Las curvas que se obtienen para carbones de distinto rango, con medidas de atenuación, son muy similares entre sí, como se muestra en la figura 17. La parte baja de la curva da prácticamente rectas paralelas, con un incremento de la atenuación de 1 dB por cada 1% de humedad. Lo que si depende del rango del carbón es el punto de intersección de ambas rectas, variando este de unos rangos a otros (Hall [34]).

Estas variaciones en la atenuación obtenida, producen una pérdida de precisión de la medida, siendo la desviación estándar del orden del 0,4% para los rangos inferiores y del

1% para los rangos superiores.

De todas formas, puede haber variaciones en los tipos de curva para carbones del mismo rango, ya que por una parte, esta clasificación es poco precisa y por otra pueden existir diferentes composiciones petroquímicas para carbones del mismo rango (Hall [34]).

Estas razones apoyan la necesidad de realizar ensayos sobre el carbón que realmente se van a utilizar industrialmente, para hacer su propia curva de calibración, reduciendo así los errores al mínimo.

3.2.3.5. Contenido en cenizas.

Investigaciones realizadas por Klein et al. [56], sobre la medida de atenuación y desfase, para diferentes contenidos de humedad, añadiendo un material de desecho hasta porcentajes del 50% en peso, han indicado que la medida de desfase no está influenciada por la variación en el contenido de cenizas, mientras que la medida de atenuación sí está influenciada por la variación en el contenido en cenizas del carbón, siendo menor esta influencia a altas frecuencias.

Estos resultados están de acuerdo con las investigaciones realizadas por Cutmore et al. [17], que han simulado una variación del contenido de cenizas del carbón, añadiendo determinados porcentajes de arena en la muestra y realizando mediciones de atenuación y desfase para determinar la humedad entre el 0 y 20%.

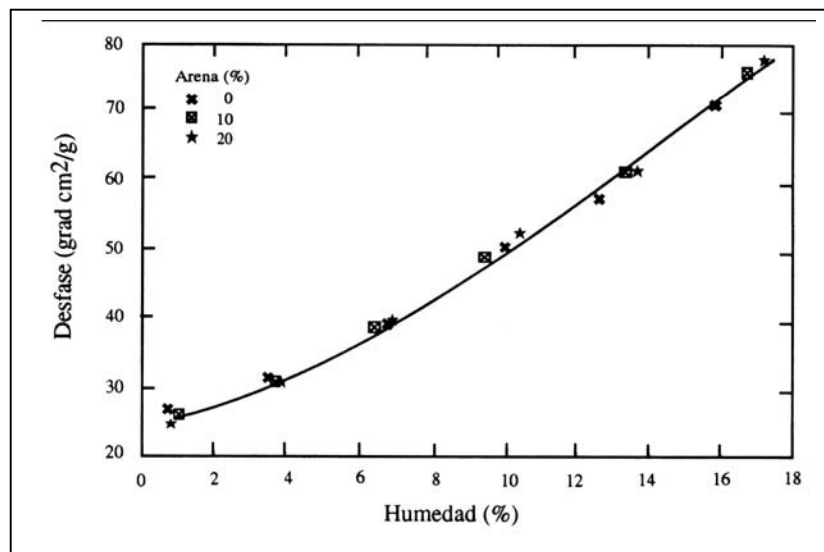


Fig. 18 Influencia de la variación del contenido en cenizas (arena) sobre la medida del desfase, para diferentes grados de humedad. (Cutmore)

En la figura 18, se indica la medición de desfase frente al contenido de humedad, para distintos porcentajes de adición de arena; como se puede observar, el efecto de esta adición es casi nula sobre la medida de desfase.

En la figura 19, se muestra la variación en la medida de la atenuación que se produce al variar el contenido de arena de la muestra, para diferentes contenidos de humedad.

Como se puede observar, la influencia de este parámetro es importante sobre la exactitud de la medida, pero este efecto puede ser debido, en parte, a la diferencia en composición entre las cenizas y la arena utilizada.

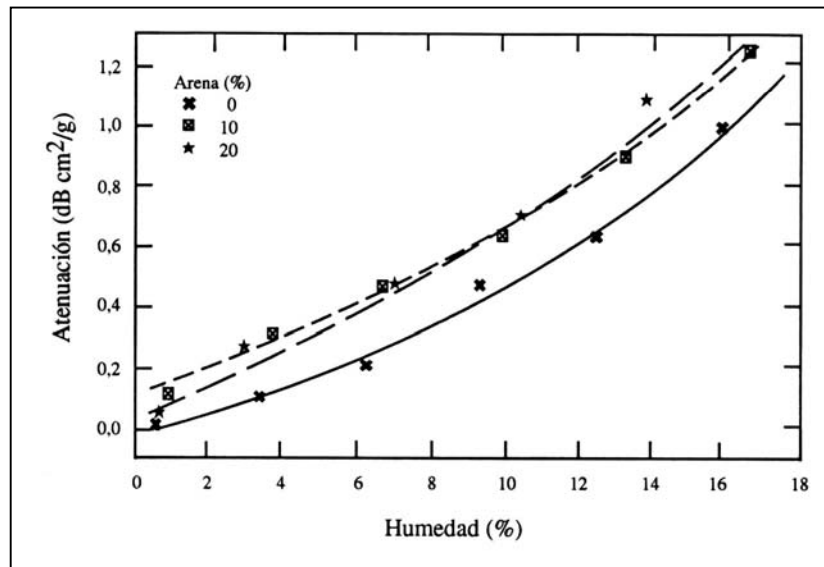


Fig. 19 Influencia de la variación del contenido en cenizas (arena) sobre la medida de la atenuación, para diferentes grados de humedad. (Cutmore)

3.2.3.6. Contenido en sales.

Uno de los principales problemas para la aplicación de las técnicas capacitivas en la medida del contenido de humedad en carbones, es la cantidad de sales que está disuelta en esta humedad.

Generalmente la sal disuelta en el agua del lavadero es NaCl.

La conductividad eléctrica producida por estas sales decrece con el incremento de la frecuencia (Hamon [38]).

La influencia de los electrólitos es de especial interés, ya que las medidas dieléctricas del carbón húmedo, en el rango de frecuencia de MHz., están fuertemente afectadas por sus efectos (Hampel [39]).

En las técnicas de microondas, estas sales tienen una incidencia mucho menor debido a las elevadas frecuencias que se utilizan, superiores a 1 GHz.

Este contenido en sales produce variaciones en la medida de la atenuación, que se reducen a medida que aumenta la frecuencia de ensayo, mientras que sus efectos sobre la medida del desfase son menores que sobre la atenuación, (Klein [56]).

3.3. Teoría de la radiactividad y su detección.

La radiactividad puede definirse como la capacidad que presentan ciertos elementos químicos para emitir energía en forma de radiación. Esta capacidad puede proceder de la propia naturaleza del elemento o venir generada de un modo artificial. Es posible clasificar la radiactividad, según su origen, en dos categorías:

- Radiactividad natural.
- Radiactividad artificial.

El tipo de radiación emitida (α , β , γ , ...) es independiente del origen de la radiactividad.

La existencia de un nivel de radiactividad en toda la Tierra, llamado “fondo radiactivo”, se relaciona con ambos tipos de radiactividad; con los radionucleidos naturales y con los que proceden de las pruebas con explosiones nucleares.

Los radionucleidos naturales son aquellos elementos químicos de origen estrictamente natural, que poseen la propiedad de emitir energía en forma de radiación. Los radionucleidos artificiales, aunque tienen su origen último en la misma naturaleza, no proceden de ella directamente, sino a través de reacciones provocadas por el hombre. Son radionucleidos artificiales los productos de fisión.

3.3.1. Nucleidos radiactivos naturales.

De todas las especies químicas que forman la Tierra, unas setenta aproximadamente son radiactivas. Además de estas, existen otros elementos químicos que sin ser considerados radiactivos propiamente, poseen isótopos que si lo son (K-40, C-14, Pb-212, ..., etc.).

Atendiendo a su origen, pueden clasificarse los radionucleidos naturales en tres categorías:

1. **Nucleidos primarios:** son aquellos cuyos periodos de semidesintegración son del orden de la edad de la Tierra. Hay unos veinte pero únicamente tres (U-238, Th-232 y U-235) son los que han sobrevivido hasta nuestros días. Sus periodos son tan elevados que, a efectos prácticos, su concentración en cualquier sustancia puede considerarse constante.
2. **Nucleidos secundarios:** su periodo de semidesintegración es pequeño comparado con la edad de la Tierra. La presencia de los mismos en algunas sustancias en cantidades detectables solo se justifica por estar formándose continuamente a partir de radionucleidos primarios. Entre ellos se podría citar al Radio, al Radón, Bi-214, Bi-212, Tl-208, ... etc.
3. **Nucleidos inducidos:** son aquellos que se están generando de un modo continuo por interacción cósmica con ciertos componentes de la atmósfera y de la corteza terrestre.

3.3.2. Nucleidos radiactivos artificiales.

Estos radionucleidos se encuentran en la Tierra debido a transformaciones nucleares provocadas por el hombre. La mayor contribución se debe a las reacciones de fisión nuclear, y en especial a los productos de vida larga como el Cs-137.

Los nucleidos artificiales que proceden de las pruebas con explosivos nucleares, se encuentran en la Tierra debido a la descomposición seca y húmeda del aerosol generado en dichas pruebas. Esta radiactividad se halla localizada en las zonas más superficiales de la corteza terrestre, lo cual permite suponer que a cierta profundidad ya no podemos encontrarlos (Tominaga [108]).

Dentro de este grupo deben encuadrarse también los productos de fisión originados en las plantas termonucleares de producción de energía, si bien la presencia de estos nucleidos, como es lógico, se limita al interior del edificio de contención.

3.3.3. Series radiactivas naturales.

Cuando un núcleo emite una radiación y esta no es puramente energética, lo cual equivale a decir que la partícula desprendida posee carga eléctrica y/o masa gravitatoria, el radionucleido se transforma en otro elemento o bien en otro isótopo. Este segundo elemento puede a su vez no ser estable y desintegrarse emitiendo energía radiante, transformándose así en un tercero, para el cual puede razonarse del mismo modo. Este proceso de desintegración en cadena finalizará cuando el elemento “producido” sea estable, no radiactivo y por tanto incapaz de seguir propagando la transformación.

La secuencia ordenada de especies químicas e isótopos resultante del proceso de desintegración en cadena recibe el nombre de serie radiactiva.

En la naturaleza existen tres series radiactivas, cuyas cabezas de serie o radionucleidos “padre” son el U-238, Th-232, y U-235; y que reciben los nombres respectivos de “serie del uranio”, “serie del torio”, y “serie del actinio”.

Las figuras 20, 21, y 22 muestran la representación de estas tres series, indicando el tipo de radiación emitida y periodo de semidesintegración de cada transformación.

Las series radiactivas naturales más empleadas son las del uranio y el torio, mientras que la del actinio lo es en mucha menor extensión, debido al contenido en U-235 (0,71%) del uranio natural.

Cualquier nucleido perteneciente a una serie, a excepción del primero, procede del anterior y a su vez, a excepción del último, da origen al siguiente.

Si tenemos una serie radiactiva y conocemos el número de átomos inicial del cabeza de serie, podemos determinar el número de átomos presentes de cualquier descendiente en función del tiempo. El planteamiento del problema es sencillo, pero su resolución puede convertirse en un proceso muy laborioso.

Los cálculos se basan en el conocimiento de la constante de desintegración λ de cada radionucleido.

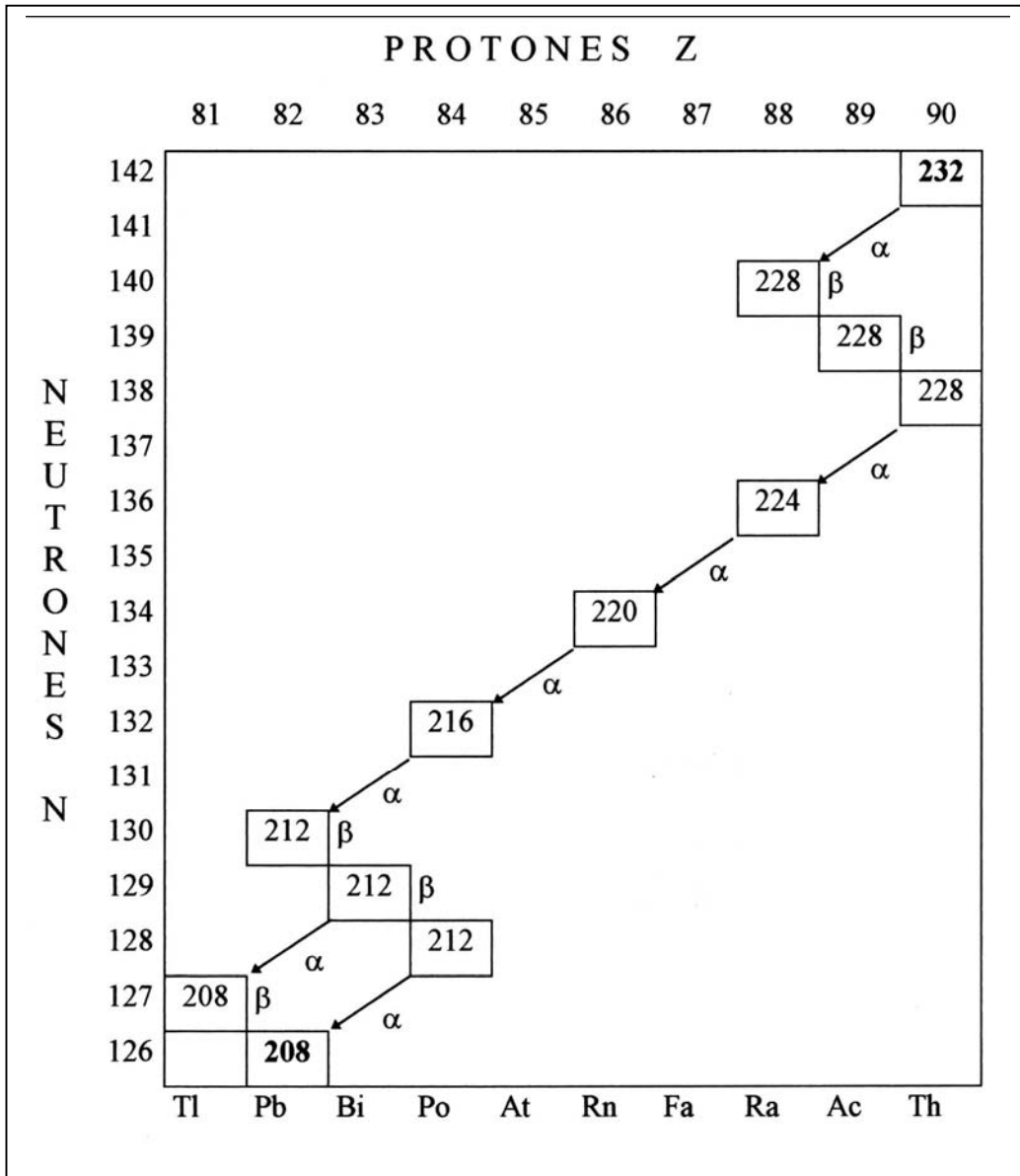


Fig. 20 Cadena de desintegración de la serie radiactiva del torio. (4n)

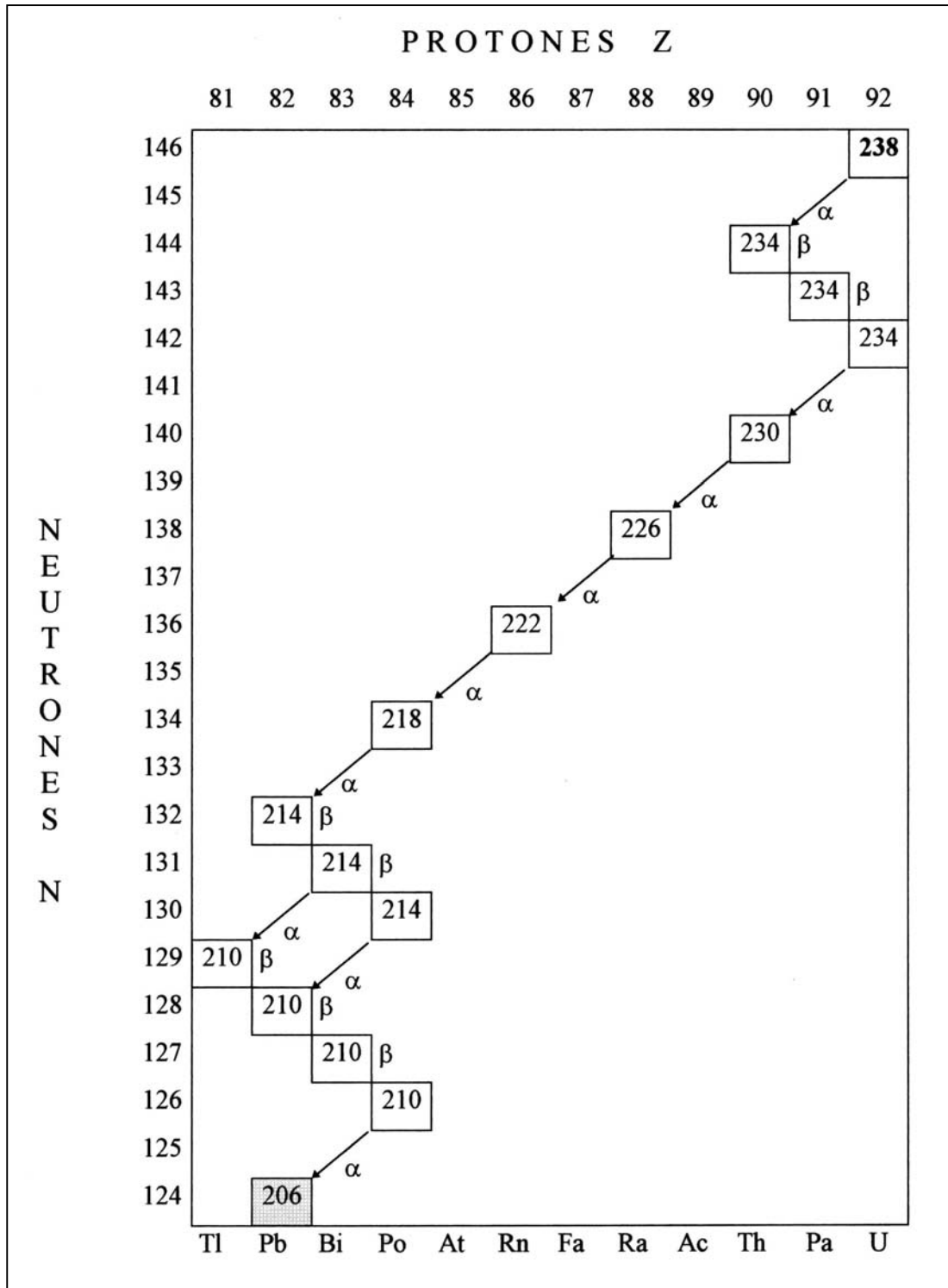


Fig. 21 Cadena de desintegración de la serie radiactiva del uranio - radio. (4n+2)

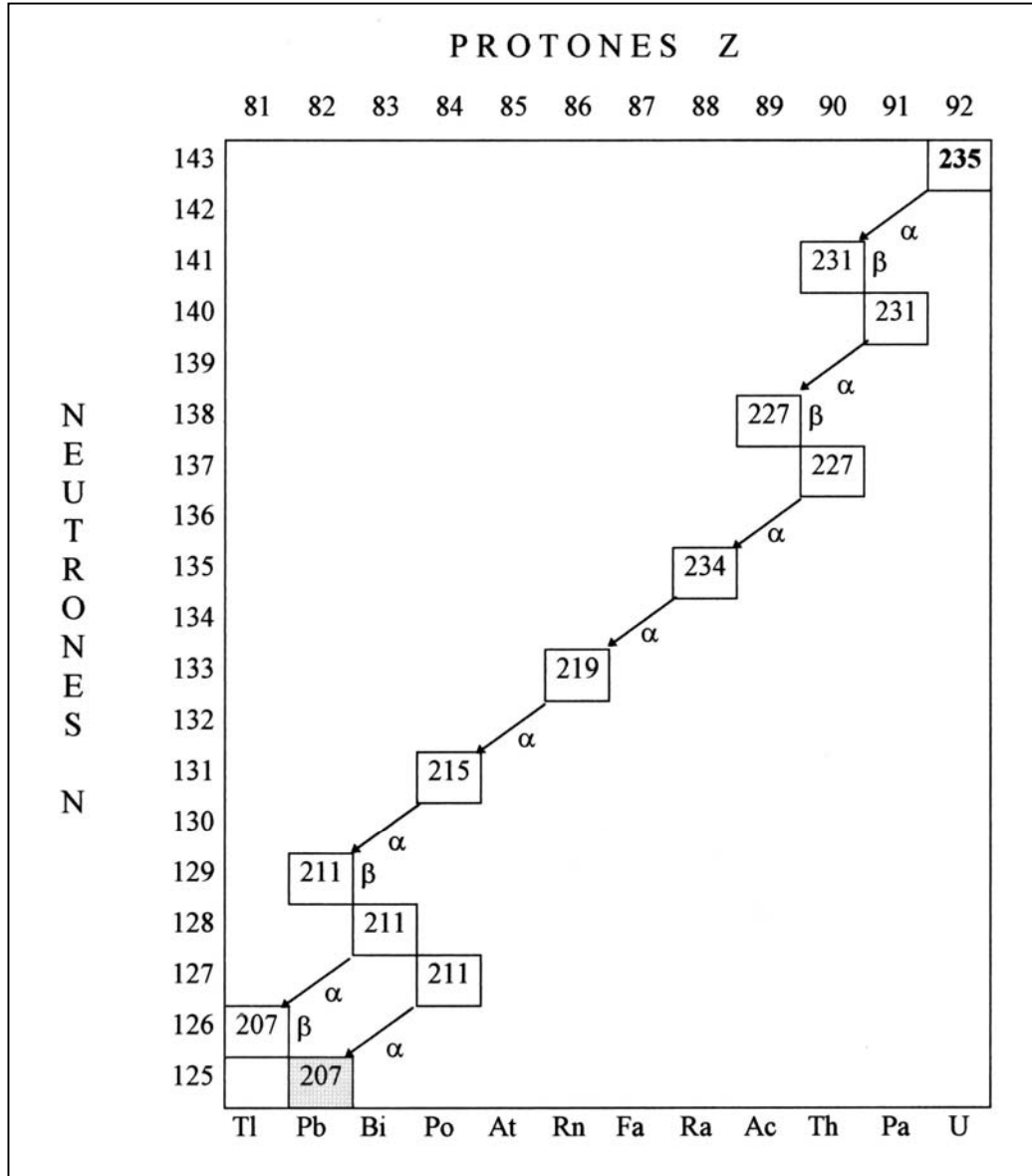


Fig. 22 Cadena de desintegración de la serie radiactiva del uranio - actinio. (4n+3)

Para un nucleido aislado, la variación del número de átomos presentes N viene dada por la ley:

$$dN = -\lambda N dt \quad (23)$$

Sin embargo, al considerar el radionucleido no aislado sino dentro de una serie, esto es, condicionado por el número de átomos de su progenitor y condicionando los de su descendiente; tendremos el sistema de ecuaciones diferenciales:

$$dN_i = (-\lambda_{i-1} N_{i-1} - \lambda_i N_i) dt \quad i = 1, 2, \dots, n-1 \quad (24)$$

Siendo:

N_i = Número de átomos del término i -ésimo de la serie.

λ_i = Constante de desintegración del término i -ésimo.

N_{i-1} = Número de átomos del progenitor del i -ésimo término.

λ_{i-1} = Constante del progenitor del i -ésimo término.

La solución analítica es razonablemente accesible para los primeros elementos de cada serie, pero se complica enormemente cuando el número de términos aumenta. En tales casos es obligado recurrir a métodos de cálculo numérico.

Por otro lado, se ha constatado que en los materiales de la corteza terrestre existe, en general, equilibrio radiactivo o "secular". Se dice que existe tal equilibrio cuando el número de átomos de cada radionucleido i , constituyente de una determinada serie, permanece constante en el tiempo. La condición para que se establezca tal situación se obtiene a partir de la ecuación (24), por igualación a cero:

$$\lambda_i N_i = \text{cte} \quad i = 1, 2, \dots, n-1 \quad (25)$$

En cada una de las series naturales, el elemento de mayor periodo, prescindiendo del cabeza de serie, controlará la velocidad global del proceso hacia el equilibrio.

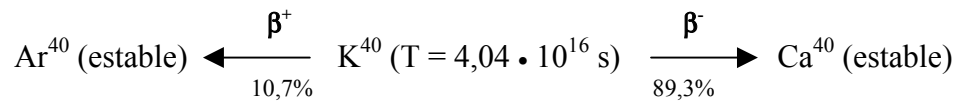
Así, en la serie del Th-232, el descendiente Ra-224 es el que posee un mayor periodo de semidesintegración ($3,16 \cdot 10^5$ años). A escala geológica este tiempo es insignificante, lo cual hace que el torio se encuentre en equilibrio con sus descendientes.

En la serie del U-238, sin embargo, hay radionucleidos, tales como el U-234 y Th-230, cuyos periodos son elevados (del orden de cientos de miles de años). La diferente conducta geoquímica, que presentan el uranio y el radio, hace posible que algunos de ellos puedan emigrar del lugar de origen, produciendo la rotura del equilibrio. No obstante, análisis realizados por diversos autores muestran que, en el carbón, existe equilibrio radiactivo para cada serie.

Todos los radionucleidos de las series anteriores son sólidos a temperatura ambiente, a excepción del radón que se encuentra en estado gaseoso. Esta circunstancia tendrá especial importancia al considerar el equilibrio de los radionucleidos de una misma serie o “equilibrio secular” pues debido a la gran capacidad de difusión del radón por tratarse de un gas, tenderá siempre a escapar. Como consecuencia de este escape el equilibrio real de la serie no alcanza, en la mayoría de los casos, el valor teórico. Aún así, siguen siendo aplicables las relaciones de equilibrio, puesto que la desviación producida es poco significativa.

3.3.4. Potasio - 40.

Otro radionucleido natural, que debe ser considerado por su abundancia, es el K-40, isótopo del potasio natural con un porcentaje isotópico del 0,01. % y cuyo esquema de desintegración es:



Es de destacar la bifurcación existente. Una proporción de las desintegraciones del K-40 origina rayos β , obteniéndose el nucleido estable Ca-40.

El resto, que supone un 10,7% de las desintegraciones, origina, mediante un proceso de captura electrónica orbital, un nucleido excitado de Ar-40, el cual se desexcita emitiendo fotones γ de 1,46 MeV de energía.

3.3.5. Radiactividad del carbón.

Como es sabido la radiactividad de los minerales de la corteza terrestre se debe fundamentalmente a la presencia en ella de K-40 y de los radionucleidos que forman las tres series radiactivas naturales (Th-232, U-238 y U-235). Estos elementos se encuentran bastante uniformemente distribuidos en la corteza, siendo el contenido medio en uranio de 1 a 3 ppm (12 a 16 Bq/kg), unas tres veces superior a la del torio, y de 20.000 ppm para el potasio natural, lo que equivale a 2,4 ppm (600 Bq/kg) de K-40. Las variaciones en estos contenidos dependen del tipo de roca (Kierzek [48]).

La actividad específica del Th-232 es similar a la del U-238, puesto que la relación $N_{Th} / N_U = 3$ (que es la que viene a corresponder a la mayoría de las rocas de la corteza terrestre), implica una igualdad de actividades.

Los carbones, como las rocas sedimentarias, poseen un contenido en los citados radionucleidos naturales similar a la media de la corteza terrestre.

Los lignitos constituyen, a veces, una excepción, con contenidos anormalmente elevados de algunos radionucleidos, en particular uranio, hasta tal punto que algunos de ellos pueden considerarse como menas de este elemento (Sowerby [104]).

Para explicar el origen de dicho enriquecimiento en algunos depósitos carbonosos, se deben considerar las tres posibles fuentes de uranio:

- a) Soluciones hidrotermales que ascienden a lo largo de fallas.
- b) Lavado de rocas y cenizas volcánicas.
- c) Lavado de macizos graníticos durante su meteorización y erosión.

las cuales junto a determinadas condiciones climáticas y al poder de fijación del carbón (sea por reducción o por formación de ciertos complejos, como los humatos de uranio), facilitaron el depósito de uranio en algunos de estos yacimientos.

En otro estado de cosas se ha constatado que en el carbón existe equilibrio radiactivo para cada serie.

Nuevamente los lignitos constituyen una excepción, que probablemente se pueda interpretar en el sentido de que, por su mayor porosidad en relación al resto de los carbones, han experimentado una lixiviación selectiva, probablemente de compuestos de uranilo, que destruye dicho equilibrio.

Esta circunstancia nos permite concluir, salvo en la excepción citada, que bastará conocer la actividad específica de un miembro cualquiera para conocer inmediatamente la de todos los de la serie, excluido el término final estable, el cual al no ser radiactivo se va acumulando en el transcurso del tiempo.

3.3.6. Propiedades generales de las radiaciones.

Las radiaciones presentan las siguientes propiedades:

- Constancia en el tiempo.
- Emisión de energía.
- Ley de desintegración.

- **Constancia en el tiempo:**

Becquerel demostró que la emisión espontánea de rayos α , β , γ , era más bien un fenómeno atómico que un fenómeno molecular.

La velocidad de desintegración no resulta afectada por el entorno químico del átomo activo y es insensible a las variaciones de temperatura y presión.

- **Emisión de energía:**

La cantidad de energía liberada en un proceso radiactivo individual viene dada por la energía cinética de la partícula más la del fragmento residual de retroceso. Estas energías (5 MeV) son muy superiores a las liberadas en reacciones químicas entre moléculas. Este aspecto de la radiactividad había sugerido a Rutherford la necesidad de algún mecanismo completamente nuevo para explicar los procesos radiactivos.

Los efectos térmicos asociados con las partículas α emitidas por un gramo de Radio en equilibrio con sus productos fueron evaluados por Rutherford y Geiger. El resultado obtenido fue un 10% inferior al valor encontrado por Rutherford y Robinson en 1912.

Se comprobó que esta discrepancia se debió al calor liberado por la absorción de los rayos β y γ , igualmente emitidos en los procesos de desintegración considerados.

La cantidad real de energía liberada a partir de un gramo de radio y sus productos por segundo (del orden de 8 J) puede parecer muy pequeña en comparación con los 34 kJ liberados en la oxidación de 1 g. de carbono a dióxido de carbono. La emisión del radio tiene lugar con un periodo de semidesintegración de unos 1.600 años. En total antes de que su actividad se pueda considerar despreciable, 1 g. de radio habrá emitido $1,34 \cdot 10^{11}$ J.

A pesar de las enormes cantidades de energía liberadas por los materiales radiactivos, su valor práctico es muy pequeño debido a las limitaciones que presenta la acumulación de material radiactivo desde el punto de vista de la seguridad. La liberación de energía nuclear a gran escala exige la estimulación de un proceso específico (la fisión nuclear) en una gran masa de material contenido en un espacio de dimensiones relativamente reducidas. Este proceso se comenzó a llevar a cabo casi cincuenta años después del descubrimiento de la radiactividad.

La cantidad total de materiales radiactivos existentes en la Tierra es muy elevada, y la emisión de calor por parte de estos constituyentes de nuestra corteza geológica debe tenerse en cuenta en las estimaciones de la edad de la Tierra basadas en datos térmicos.

- **Ley de desintegración:**

Rutherford encontró, poco tiempo después del inicio de las experiencias realizadas en Montreal sobre las propiedades del torio, que un cierto gas activo se podía separar de la muestra de óxido de torio en estudio y ser llevado hasta una cámara de ionización con ayuda de una corriente de aire. Cuando la corriente cesaba, la conductividad de la cámara decrecía con el tiempo siguiendo una ley geométrica, reduciéndose a la mitad en un tiempo del orden de un minuto (actualmente el valor aceptado es de 51,5 s). Esta fue la primera observación de la ley de desintegración radiactiva. Todos los otros materiales investigados hasta entonces eran de vidas largas o estaban en equilibrio con padres de vida larga.

Posteriores experiencias de este tipo, en relación con otros elementos radiactivos de que se disponía, demostraron que la ley de desintegración era exactamente de tipo exponencial.

Si se supone que la actividad de una muestra se debe a un proceso que tiene lugar átomo por átomo, cabe pensar que sea proporcional a la velocidad con que disminuye el número de átomos N_t , presentes en el instante t , es decir:

$$\text{Actividad} = \frac{dN_t}{dt} \quad (26)$$

La naturaleza exponencial de la desintegración exige que:

$$\text{Actividad} = \frac{dN_t}{dt} = -\lambda N_t \quad (27)$$

$$N_t = N_0 \cdot e^{-\lambda t_{1/2}} \quad (28)$$

Donde:

N_0 = número de átomos activos presentes al iniciar las observaciones ($t=0$).

λ = constante de desintegración radiactiva.

La vida media τ de los átomos es:

$$\tau = \frac{\int_{N_0}^0 t dN_t}{\int_{N_0}^0 dN_t} = \frac{\int_0^x t \frac{dN_t}{dt} dt}{\int_0^x \frac{dN_t}{dt} dt} = \frac{1}{\lambda} \quad (29)$$

El intervalo $t_{1/2}$ durante el cual se desintegran la mitad de los átomos, conocido como periodo de semidesintegración o semivida, viene dado por:

$$\frac{N_0}{2} = N_0 \cdot e^{-\lambda t_{1/2}} \quad (30)$$

De donde:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda} = 0,693\tau \quad (31)$$

La ley exponencial de desintegración es característica de todos los procesos radiactivos y ha sido adecuadamente comprobada en innumerables experiencias. Da cuenta, igualmente, de la desaparición por desintegración de partículas inestables de vida corta y estados excitados, así como de elementos radiactivos de vida larga.

Una ley de aplicación tan amplia debe tener sin duda una base general, y es fácil demostrar como se puede deducir de la hipótesis de que la probabilidad p de desintegración de un átomo dado en un tiempo Δ , es independiente de la vida del átomo. En tal caso, para valores pequeños de Δ , se tiene:

$$p = c \cdot \Delta \quad (32)$$

Donde, c es una constante.

La probabilidad de que el átomo no desaparezca en un tiempo $t = K \cdot \Delta$, es:

$$q = (1 - c\Delta)^K = (1 - c\Delta)^{t/\Delta} = \left[(1 - c\Delta)^{-(1/c\Delta)} \right]^{-ct} \quad (33)$$

Y suponiendo que Δ tiende a cero, en tanto que $\mathbf{K} \cdot \Delta$ se mantiene finito:

$$q = e^{-ct} \quad (34)$$

De donde se deduce la ley de desintegración (ecuación 28), haciendo $\mathbf{c} = \lambda$.

La emisión radiactiva es un proceso estocástico. Este hecho quedó demostrado experimentalmente por observación de Rutherford y Geiger, mediante el procedimiento de tomar nota del instante en que aparecían individualmente las partículas emitidas por un emisor determinado.

Estas experiencias, y otras muchas similares, condujeron efectivamente a la conclusión de que tales partículas se emiten totalmente al azar en el transcurso del tiempo.

3.3.7. Medición de la radiactividad.

En el aire existen fundamentalmente moléculas de N_2 y O_2 (y por tanto átomos de nitrógeno y oxígeno). A su paso a través del espacio la partícula cargada (sea α , o β) arranca electrones, por atracción electrostática, de todos aquellos átomos que se hallan situados próximos a la trayectoria de dicha partícula. El electrón arrancado constituye un ión negativo. El átomo, que ha sido desprovisto de un electrón, constituye un ión positivo. El conjunto se denomina iónico. La partícula deja tras de sí una estela de pares iónicos que jalonan la trayectoria de la partícula. El número de pares formados a lo largo del recorrido depende, para una materia dada, de la energía inicial de la partícula.

Los fotones γ , al no poseer carga eléctrica, apenas producen ionización directa. Sin embargo, al atravesar la materia provocan la expulsión de electrones de los átomos (efectos fotoeléctrico y Compton) o la producción de pares electrón positivo (positrón) - electrón negativo, los cuales, al poseer carga eléctrica, producen ionización en grado considerable. Su alcance en el aire es de varios metros.

Las partículas emitidas por las sustancias radiactivas ionizan el medio a través del cual pasan. Los procesos de ionización y excitación permiten detectar la radiación. Históricamente, los primeros detectores fueron las placas fotográficas, el spintaroscopio de Crookes, el electrómetro y la cámara de niebla.

Hoy en día, los detectores utilizados en la medida de la radiactividad natural son la cámara de ionización, el contador Geiger, los detectores de centelleo y los detectores sólidos de trazas.

3.3.8. La radiación gamma.

En muchos elementos radiactivos, la emisión de partículas α y β por un núcleo va seguida inmediatamente por la emisión de radiación γ .

Se ha demostrado mediante espectrógrafos de difracción por cristal, que los rayos γ son ondas electromagnéticas y que consisten en rayas finas de longitudes de onda discretas. Mientras que la luz visible, las radiaciones ultravioleta e infrarroja y también los rayos X son emitidos desde la estructura cortical del átomo como consecuencia del salto de un electrón de un nivel a otro, se supone que la radiación γ proviene de la transmisión de un nucleón desde un estado de energía a otro dentro del núcleo (los neutrones y protones, como constituyentes de los núcleos se denominan nucleones).

Hay bastante evidencia de que la radiación γ es emitida por el elemento producido, esto es, que va precedida por la emisión de la partícula.

3.3.8.1. Principio de la espectrometría gamma.

La radiación γ es emitida por los núcleos de forma discreta y característica, lo que permite, a partir de la detección de los fotones γ de cada energía, construir el espectro de la muestra analizada.

Para la detección de los rayos γ se emplean, comúnmente, los detectores intrínsecos de germanio y los detectores de centelleo. En estos últimos, se diferencian dos componentes fundamentales: la sustancia fotoluminiscente y el tubo fotomultiplicador.

Se denominan “sustancias luminiscentes” aquellas que son capaces de absorber energía y reemitirla en forma de luz; si la emisión de luz sucede simultáneamente o bien transcurre en un tiempo inferior a 10^{-8} segundos a partir del instante de absorción de energía del material, se denomina fluorescente, o fosforescente si la emisión de luz se produce al cabo de un tiempo superior.

Las sustancias luminiscentes más empleadas son cristales y líquidos orgánicos, soluciones sólidas, cristales inorgánicos y centelleadores gaseosos. En nuestro caso se ha seleccionado el yoduro de sodio activado con talio NaI (Tl) que, dada su buena eficiencia y bajo coste, es de uso generalizado.

3.3.8.2. Mecanismos de detección.

Cuando una partícula ionizante o un fotón de radiación X o γ atraviesa una sustancia luminiscente, pierde toda o parte de su energía transfiriéndosela a los electrones de dicha sustancia. Los electrones excitados liberan el exceso de energía mediante emisión de un fotón luminoso. Estos fotones luminosos son recogidos por un fotocátodo donde, por efecto fotoeléctrico, arrancan nuevos electrones que son acelerados y multiplicados en un campo de dínodos conectados a potenciales crecientes en el sentido fotocátodo - ánodo. Finalmente los electrones son recogidos en el ánodo colector, lo cual origina un impulso eléctrico que puede ser detectado.

El conjunto formado por el fotocátodo y los dínodos y el ánodo, se denomina tubo fotomultiplicador.

Es importante señalar que los impulsos son proporcionales a la energía depositada en el interior del cristal por la sustancia detectada, lo cual permite identificar el radionucleido emisor.

En resumen, la secuencia de fenómenos es la siguiente:

- 1- Absorción de la radiación por la sustancia luminiscente.
- 2- Conversión de la energía en fotones luminosos.
- 3- Recolección de estos fotones en un fotocátodo.
- 4- Conversión de fotones a electrones por efecto fotoeléctrico.
- 5- Multiplicación de electrones.

3.3.8.3. Interacción de la radiación gamma con la materia.

La radiación γ interacciona con la materia, esencialmente de tres formas:

- Efecto fotoeléctrico.
- Efecto Compton.
- Producción de pares.

- **Efecto fotoeléctrico.**

Es el fenómeno por el cual un fotón γ transfiere la totalidad de su energía a un electrón cortical de la materia sobre la que incide. Este electrón es emitido con una energía igual a la de la radiación γ incidente menos la energía de la ligadura del electrón, es decir:

$$E = h \cdot \nu - \omega \quad (35)$$

Siendo:

E = energía del electrón.

h = constante de Planck

ν = frecuencia del fotón γ .

ω = energía de ligadura del electrón cortical.

Los electrones que tiene mayor probabilidad de absorber el fotón incidente son los más fuertemente unidos al núcleo, esto es, los de las capas K y L.

En el caso de detectores de NaI (TI), para energías inferiores a 100 keV, la interacción fotoeléctrica es la más probable.

- **Efecto Compton.**

Puede considerarse como un choque elástico entre un fotón y un electrón. El fotón incidente no cede toda su energía al electrón, sino que la reparte entre el electrón arrancado y un fotón γ de menor energía.

- **Producción de pares.**

Aparece para energías superiores a 1,02 MeV y adquiere rápidamente importancia a medida que aumenta la energía incidente.

En este fenómeno el fotón γ , al pasar por las proximidades de un núcleo, se transforma en un par electrón - positrón; la energía del fotón se reparte entre la energía en reposo y las energías cinéticas de las partículas creadas.

Experimentalmente se ha comprobado que la interacción de la radiación γ con la materia sigue una ley exponencial:

$$I_x = I_0 \cdot e^{-\mu x} \quad (36)$$

Donde:

I_x = intensidad de fotones γ tras atravesar un material de espesor x .

I_0 = intensidad artificial de fotones γ

μ = coeficiente de absorción lineal, suma de tres coeficientes correspondientes a cada efecto mencionado:

$$\mu = \mu_f + \mu_c + \mu_p$$

μ_f – fotoeléctrico

μ_c – Compton

μ_p – producción de pares

x = espesor de materia atravesada.

3.3.9. Detectores de centelleo.

Los detectores de centelleo son uno de los métodos más antiguos de detección, puesto que en el famoso experimento de Rutherford de dispersión de partículas α se contabilizaban los destellos que producen las mismas sobre una placa de SZn.

Los detectores de centelleo están formados por dos partes fundamentales: la sustancia luminiscente y el fotomultiplicador. La primera es aquella capaz de absorber energía de la radiación y convertirla en forma de fotones de longitud de onda visible. El fotomultiplicador es, en esencia, una célula fotoeléctrica muy sensible que es capaz de producir un impulso de tensión cuando sobre él incide un impulso de radiación electromagnética visible.

Las sustancias luminiscentes pueden ser fluorescentes o fosforescentes, según la emisión de la luz se realice, respectivamente, en un intervalo de tiempo de 10^{-8} s, tras haber absorbido la energía del estímulo, o después. En la detección de radiaciones nucleares son interesantes únicamente las primeras.

Las condiciones que deben cumplir las sustancias luminiscentes son:

1. Deben tener una gran eficacia de absorción de la energía de la partícula a detectar.
2. Deben tener una gran eficiencia de conversión de dicha energía luminosa.
3. Deben tener una gran transparencia.

El proceso de centelleo es complicado y depende del tipo de sustancia que lo produce. En el caso más sencillo de cristales inorgánicos, se puede describir de una forma simplificada diciendo que las partículas cargadas, resultantes de la interacción primaria en el cristal, al desplazarse por el interior de la sustancia luminiscente, provocan el paso de algunos electrones de la banda de valencia a la banda de conducción, los cuales, al volver a su posición primitiva de mínima energía, emiten fotones cuya longitud de onda es precisamente la correspondiente al salto entre ambos niveles. Para que se produzca un destello visible los fotones tendrán que tener una frecuencia que corresponda al espectro visible.

El fotomultiplicador, cuya representación esquemática se muestra en la figura 23, es una célula fotoeléctrica muy sensible en la que pueden distinguirse tres partes:

- El fotocátodo.
- Los dínodos.
- El ánodo.

El fotocátodo es una lámina, muchas veces plana o troncocónica de un material fotosensible. Está colocada en la parte plana del fotomultiplicador y su cometido es emitir electrones por efecto fotoeléctrico cuando incide sobre él radiación electromagnética de longitud de onda apropiada. El material fotosensible citado suele estar compuesto por capas muy finas de Sb y Cs. Este tipo de fotocátodo presenta gran sensibilidad para la radiación electromagnética emitida en el proceso de centelleo por la mayoría de sustancias luminiscentes.

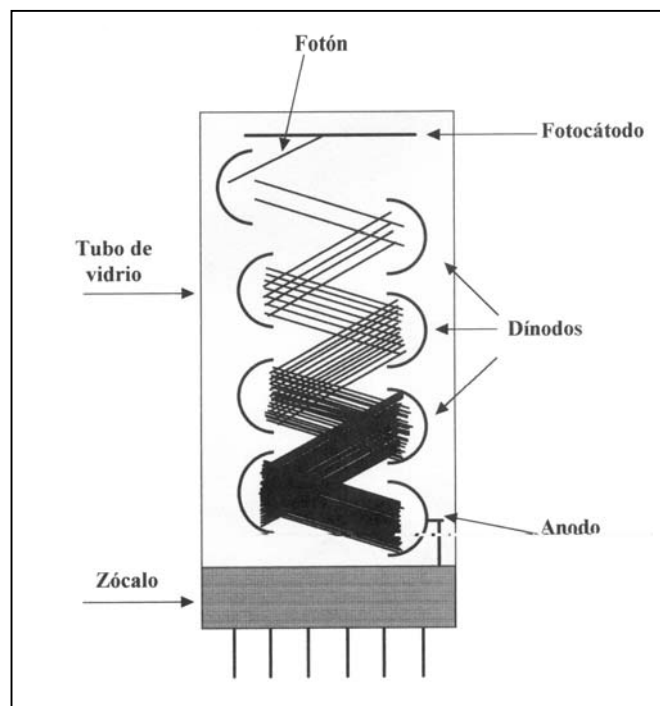


Fig. 23 Tubo fotomultiplicador.

En la elección del material de fotocátodo es importante que el efecto termoiónico sea lo más pequeño posible, ya que nos produciría descargas parásitas que falsearían las medidas. Cuando interese que el efecto sea disminuido al mínimo tendremos que trabajar a bajas temperaturas.

Los electrones creados por efecto fotoeléctrico en el fotocátodo se dirigen hacia los dínodos por estar éstos conectados a tensiones crecientes desde el cátodo al ánodo, lo que se consigue mediante un divisor de tensión. Estos electrones inciden en el primer dínodo con una determinada energía que dependerá de la tensión aplicada entre ambos electrodos. Según sea esta energía, arrancarán del mismo un número de electrones mayor o menor al que ha llegado. Se produce así un efecto de multiplicación entre los dínodos; la amplificación total es:

$$\text{Amplificación} = M^n \quad (37)$$

donde **n** es el número de dínodos que contiene el tubo.

El efecto de multiplicación en cada etapa depende de la tensión aplicada **E**, siguiendo la ecuación:

$$M = K \cdot E^u \quad (38)$$

donde **K** y **u** son constantes.

Si se aumenta la tensión aplicada, el fotomultiplicador incrementa el efecto de multiplicación.

Por último, el ánodo colecta las cargas generadas en las sucesivas multiplicaciones, originándose un impulso de tensión que puede ser registrado por un circuito electrónico asociado (preamplificador).

Para medidas y espectrometría de partículas β y α se utiliza la técnica del centelleo líquido. En ella la sustancia luminiscente se encuentra diluida en un disolvente orgánico. La energía de la radiación incidente es transferida a las moléculas del disolvente dejándolas excitadas. Estas se aproximan por difusión térmica a las del soluto, experimentándose una transferencia de energía disolvente - soluto, quedando excitadas las moléculas de este último que retornan a su estado original emitiendo fotones. Estos son recogidos en el fotocátodo produciendo un impulso de modo análogo a lo explicado anteriormente.

Para la detección de la radiación γ , el detector Geiger posee poca eficiencia, en razón de la débil interacción de este tipo de radiación con la materia. Por ello, para la

detección de los rayos γ se utilizan detectores sólidos como el NaI (Tl), los detectores de semiconductor (germanio), o el ZnS (Ag); con excepción del último, los restantes citados permiten discriminar energías.

Los detectores de NaI (Tl) y de ZnS (Ag) actúan según el principio que se describe a continuación.

La radiación interacciona con los átomos del centelleador arrancando electrones, los cuales provocan la ionización y/o excitación de otros átomos. Al desexcitarse estos, se emiten chorros de luz, los cuales inciden en la ventana de un tubo fotomultiplicador. Este consta de un fotocátodo y una serie de placas (dínodos) con potenciales eléctricos crecientes.

En el fotocátodo, el chorro de luz, cuya intensidad es proporcional a la energía de la radiación, arranca electrones por efecto fotoeléctrico en número proporcional a dicha energía. A continuación, esos electrones son atraídos hacia el primer dínodo y, al chocar con éste, tiene lugar (por efecto termoeléctrico) una multiplicación del número de electrones incidentes. Este proceso se repite sucesivamente en cada uno de los dínodos.

Los que abandonan el último de ellos (en número de varios millones) ingresan en un ánodo, sobre el que producen una variación de tensión, es decir, una señal, que debidamente procesada por una cadena electrónica permite obtener finalmente el conteo para cada energía, o sea, lo que se denomina “espectro”. Cabe señalar que solamente el centelleador de yoduro sódico proporciona espectros γ . El sulfuro de cinc, sin embargo, proporciona contajes totales de partículas α .

El conjunto constituido por el detector, el fotomultiplicador y el preamplificador se denomina “sonda”.

3.3.9.1. Propiedades de los detectores de centelleo.

Las características más notables de los detectores de centelleo son:

- 1 - Proporcionalidad entre la altura del impulso y la energía que disipa en el cristal un fotón incidente.
- 2 - Alta eficiencia al presentar adecuados coeficientes de absorción totales.
- 3 - Rápida respuesta a las radiaciones ionizantes.
- 4 - Versatilidad y simplicidad de uso.

Por último, cabe destacar que los fotopicos que forman el espectro γ de una muestra no presentan la forma ideal de una línea sino la de una campana de Gauss, es decir, tienen una cierta imprecisión en la resolución.

3.3.10. Espectro gamma natural de un carbón.

La figura 24 muestra un espectro γ típico de carbón obtenido con un detector de centelleo de NaI (Tl). En ordenadas se llevan las cuentas (desintegraciones) y en abscisas los canales (cada canal se corresponde con una determinada energía de la radiación γ).

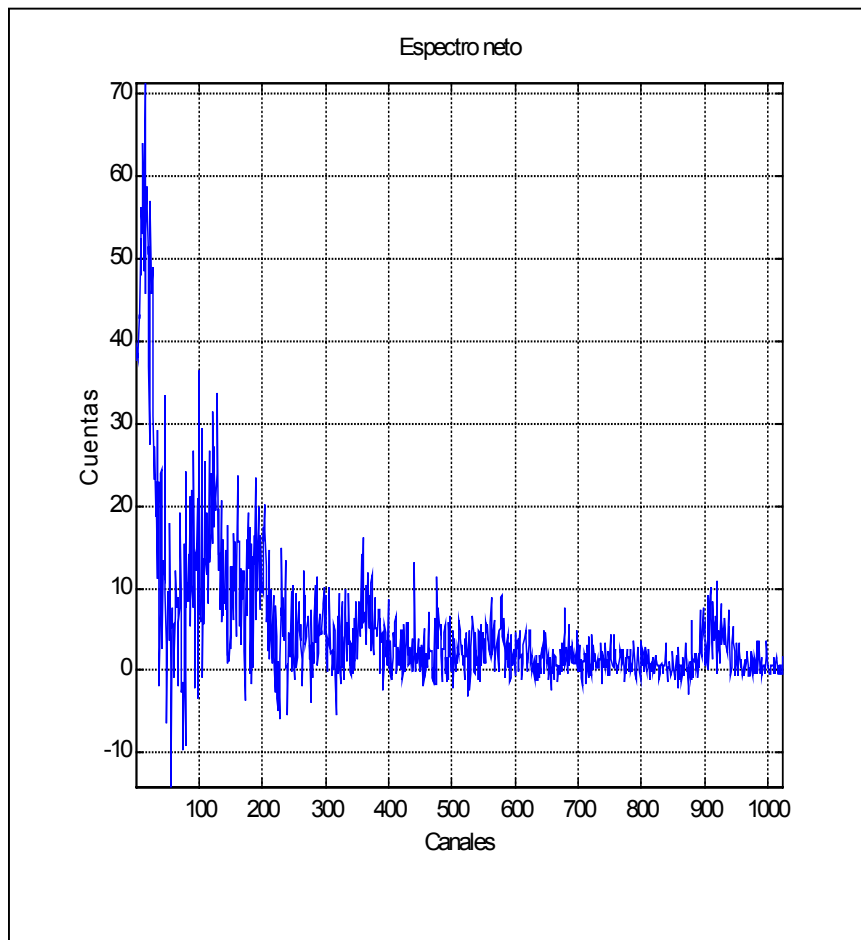


Fig. 24 Espectro típico de un carbón. (Muestreo 300 s). (ONLICOAL)

Hemos señalado que cada radionucleido emite una o varias radiaciones γ de energías características, y también se ha hecho mención a la circunstancia de que estos detectores no presentan muy buena resolución por lo que las cuentas procedentes de un radionucleido en el espectro γ , no se limitan únicamente a la vertical por el canal correspondiente, sino a una curva de Gauss entorno al mismo, denominada “pico”.

En consecuencia, la medición de cuentas debidas a cada radionucleido se realiza por integración de las cuentas bajo cada “pico”.

Las cuentas divididas por el tiempo de medida y por la eficiencia del detector en la zona del espectro en estudio, dan por definición la actividad del nucleido en la muestra, en desintegraciones por segundo (Bq). Conocido el peso de muestra analizada es inmediata la obtención de la actividad específica (Bq/kg); y de esta el contenido del mismo, de acuerdo con la relación:

$$A = \lambda \cdot N \quad (39)$$

Siendo:

A = actividad en Bq.

λ = constante de desintegración (s^{-1}).

N = número de átomos presentes.

Conocida la constante λ , que es característica de cada radionucleido, e introduciendo en la expresión la actividad específica (en Bq/kg), es posible obtener el número de átomos por kg el cual, supuesto conocido el peso atómico del nucleido, da el contenido del mismo en la muestra (gramos del nucleido / 1.000 gramos de muestra).

Este procedimiento espectrométrico exige un permanente conocimiento de la eficiencia del detector en cada pico estudiado. Existe otra manera de realizar el análisis cuantitativo por comparación con una muestra patrón, permaneciendo invariables los factores de los cuales depende la eficiencia, como por ejemplo, la geometría detector-muestra.

De este modo se pueden evaluar contenidos radiactivos a partir de “cuentas” bajo pico cuando dicho pico es duro, esto es, cuando registra las cuentas que corresponden a un solo radionucleido.

El problema se complica cuando en un mismo pico se incluyen desintegraciones procedentes de diversos radionucleidos, en este caso habrá que considerar otros picos del espectro y no siempre estará garantizada la solución.

Para aplicaciones de determinación de cenizas en carbones, se obtienen buenas correlaciones utilizando como variables las desintegraciones (cuentas) en un cierto tiempo, de los nucleidos representativos.

4. ANTECEDENTES.

4.1 Evolución de las técnicas de análisis.

En los siguientes apartados, se hace una breve reseña de la evolución histórica de aquellas técnicas de análisis en tiempo real del carbón que nos ocupan.

Esto es:

-Técnicas de microondas para la medición de la humedad.

-Técnicas de espectrometría gamma natural, para la determinación del contenido en materia mineral.

Cabe señalar que, aunque en la actualidad existen equipos comerciales para el análisis no destructivo del carbón en tiempo real, es este un campo que sigue abierto a la experimentación y a la mejora, dado que la enorme heterogeneidad del carbón hace muy difícil encontrar sistemas polivalentes con métodos de calibración sencillos.

4.1.1 Técnicas de microondas.

Las ondas electromagnéticas en la zona de microondas comenzaron a ser estudiadas por Oliver Lodge sobre 1897, que demostró la propagación existente en un guía-ondas, a la frecuencia entre 1,5 y 4 GHz., pero debido a la falta de generadores eficaces el estudio de las leyes de transmisión de las microondas quedó aparcado durante 30 años.

Gracias a trabajos previos de Barhausen Kurz, en 1914, sobre osciladores de reja positiva, y de Hull sobre el magnetron de ánima lisa en 1921, se convirtieron en realidad fuentes de microondas de una cierta precisión.

En 1937 los hermanos Varian en Stanford concibieron la idea de la modulación de velocidad en un haz electrónico. Este descubrimiento llevó a la invención del Klystron, el cual sigue siendo en la actualidad una excelente fuente de microondas.

Con la posibilidad de disponer de generadores de microondas, el desarrollo de las aplicaciones de estas radiaciones electromagnéticas fue un hecho consumado que se incrementó notablemente durante la Segunda Guerra Mundial, sobre todo en lo referente a comunicaciones y radar, ampliándose posteriormente sus aplicaciones en campos como calentamiento, industria, aplicaciones analíticas, etc.

La necesidad de controlar la humedad presente en el carbón llevó al estudio de sistemas de control rápidos y continuos de esta humedad. Así en 1969 Hall et al. [33], estudiaron y posteriormente desarrollaron un sistema capacitivo de medida rápida y continua de humedad del carbón. Este sistema funcionó durante un período superior a un año, en una instalación industrial.

Este método presentó problemas de desgaste del sensor capacitivo, que estaba en contacto con el flujo de carbón, y sobre todo problemas de exactitud debidos a efectos de segregación vertical del carbón y de la humedad, que afectaba a las medidas; además la variación en el contenido en sales del carbón originó un grave inconveniente, ya que su efecto es imposible de anular a las frecuencias de funcionamiento de los dispositivos capacitivos.

El sistema también presentó problemas debido a la variación de la densidad bruta del carbón y a la variación del espesor de la capa, parámetros que influyen de manera

importante en este tipo de medidas. En la búsqueda de nuevos métodos que evitasen el contacto de elementos sensores con el flujo de carbón, se fueron probando y perfeccionando nuevas técnicas tales como las basadas en el uso de las microondas.

A finales de los 60 y principios de los 70 se empiezan a estudiar métodos para la determinación de la humedad en diversos materiales de construcción, productos agrícolas y otros graneles, mediante sistemas basados en la absorción de las microondas que presenta el agua contenida en estos materiales (Bilbrough [8]; Summerhill [105]; Taylor [107]).

Estos estudios se trasladaron posteriormente al carbón, así Hall [34-35], estudió la relación entre el contenido de humedad y la atenuación que se produce en un haz de microondas al atravesar el carbón húmedo. Utilizando carbones de origen británico, demostró que existe una relación entre la humedad de un carbón y la atenuación que ésta produce, existiendo diferentes relaciones entre contenido en humedad y atenuación para cada tipo de carbón en función de las características del mismo y de la muestra a analizar, como el contenido en cenizas, rango del carbón, distribución de tamaño, etc.

La utilización de estas técnicas basadas en las microondas, elimina los problemas que presentan tanto la variación del contenido en sales, ya que es posible el empleo de altas frecuencias donde estos efectos se anulan, como la segregación vertical del carbón y del agua dado que el haz de microondas atraviesa toda la muestra y por tanto la medida no se realiza en una zona localizada, como es el caso de los medidores capacitivos que sólo miden la zona del carbón adyacente al sensor.

Klein, 1981 [56], investigó la determinación de la humedad en el carbón utilizando técnicas de transmisión de microondas, rellenando guía-ondas, combinando la medida de atenuación y la medida de fase, y realizando un estudio de las características y parámetros del carbón que influyen en el cálculo de la humedad mediante estas técnicas. La base de este estudio se realizó sobre carbones de procedencia alemana, de la cuenca del Ruhr.

Cierpisz et al., en 1989 [13] desarrollaron un método de determinación de la humedad en el carbón basado en las técnicas de reflexión de las microondas. Midiendo sobre carbones polacos con un rango de humedad de 3 al 30 % en peso y un tamaño de partícula entre 0,1 a 30 mm, obteniendo un error menor del 1 %, que mejora al trabajar sobre distribuciones de tamaño inferiores a 10 mm, llegando a 0,5 % de error en la medida.

En 1990 Cutmore et al. [18], investigadores de CSIRO, realizaron un estudio de los sistemas de medida de humedad mediante microondas sobre carbones australianos, comparando diferentes medidas de atenuación y desfase por masa y unidad de área, con el fin de mejorar lo más posible la exactitud y buscando la menor dependencia de factores tales como la distribución del tamaño de partícula, el contenido en cenizas, el tipo de carbón, la densidad bruta, etc.

Los mejores resultados frente a estas variables, se obtuvieron con medidas de desfase por masa y unidad de área, siendo esta la medida menos afectada por los factores enumerados. El rango de frecuencia más conveniente para esta medida es de 2 a 4 GHz. Se consiguió un error en la medida menor del 0,37 % para un rango de humedad de carbón entre el 5 y el 15 %. Posteriormente, en 1991, utilizando esta técnica Cutmore et al. [19], desarrollaron un sistema de medida continua de humedad para su utilización en la industria.

En 1991, Armstrong et al. [4], investigadores de la British Coal, realizaron estudios sobre la monitorización en continuo de la calidad del carbón, en particular de los factores que afectaban a las mediciones de ceniza y humedad. Para ello, se desarrolló un analizador de humedad por medio de microondas de una sola frecuencia, junto a un medidor del espesor de lecho por medio de ultrasonidos. También se desarrolló un analizador de humedad basado en la atenuación de microondas de frecuencia continua variable, menos sensible a las influencias del tipo de carbón, tamaño de partícula y geometría de la muestra.

Igualmente se diseñó y construyó un medidor capacitivo de humedad el cual, aunque proporcionaba una precisión razonable, presentaba problemas de tipo técnico. La solución de éstos pasaba por el desarrollo de un sistema cuyos elevados costes no justificaron su puesta en práctica.

El mismo equipo [4] estudió la medida de la humedad mediante resonancia nuclear magnética. Aunque los resultados obtenidos fueron alentadores, el traslado de esta técnica de laboratorio a planta suponía costes de capital demasiado elevados.

En 1993, Baumann et al. [6] desarrollaron un instrumento basado en la medición de la atenuación de microondas para frecuencias comprendidas entre 4 y 7 GHz. A los resultados obtenidos se les aplicaba un estudio estadístico que tenía en cuenta la masa analizada, de modo que el valor de la humedad se determinaba a través de una recta de

calibración. En el laboratorio la precisión obtenida fue del 0,2% en peso. El sistema estaba diseñado para ser utilizado a pie de obra con lo cual la precisión se reducía y obligaba a revisiones periódicas de la calibración a fin de garantizar la fiabilidad de los resultados.

En 1995, Gascoigne [28] y colaboradores llevaron a cabo experimentos para construir un monitor de humedad adecuado a los carbones manipulados en instalaciones del Reino Unido, de manera que pudiesen complementar el rango existente de monitores de control de calidad del carbón. Se eligió una marca comercial basada en investigaciones previas y se llevaron a cabo ensayos sobre carbones de distinta humedad inherente. Los resultados iniciales confirmaron que el rango de precisión del analizador estaba dentro del 1% aunque se identificaron algunas restricciones para su uso más amplio en plantas del Reino Unido. Los ensayos posteriores eliminaron parte de estas restricciones, si bien se hacía necesario ampliar los mismos a fin de conseguir integrar el analizador de humedad con los monitores de control de calidad del carbón en uso en dicho país.

También en 1995, Firth et al. [25] instalaron un analizador de humedad en continuo basado en el desfase de una señal de microondas con la intención de investigar los factores que controlan el contenido en humedad del carbón para tamaños mayores que 0,5 mm a la salida de las centrifugadoras utilizadas en las plantas convencionales de preparación de carbón. Como resultado se obtuvieron desviaciones medias comprendidas entre 0,54% y 0,6% en peso respecto al valor medio de la humedad obtenido en dos instalaciones diferentes y que eran, respectivamente: 6,6% y 6,2%.

Posteriormente, en 1997, Wykes et al. [116] llevaron a cabo un proyecto sobre los monitores de calidad del carbón utilizados en la industria de este material, en particular, un sistema discontinuo constituido por un analizador del contenido en humedad basado en la técnica de microondas y un analizador del contenido en cenizas; se trataba de:

- Valorar su funcionamiento y limitaciones.
- Investigar otras posibles aplicaciones.
- Mejorar los sistemas actuales para aumentar su efectividad.
- Valorar los beneficios de sistemas alternativos.

para concentrarse en el ensayo y demostración de sus capacidades en la industria.

La medida continua de las características del carbón, tanto bruto como comercializable, ha estado en desarrollo constante durante los últimos 30 años (Gascoigne [28]; Howarth [41]; Jacobson [43]; Watt [112]). El objetivo de estas investigaciones es controlar las plantas de preparación del carbón, mezclar carbones y determinar la calidad del producto destinado a la venta. Todo ello es fundamental para garantizar la optimización de operaciones y procesos en la industria del carbón.

4.1.2 Técnicas de detección gamma natural.

Los primeros trabajos de aplicación industrial del análisis no destructivo en este campo se remontan al año 1950, con la introducción de un simple monitor de cenizas. Sin embargo, la primera tecnología comercialmente viable no surgió hasta mediados de la década 1980-1990, como resultado de los avances en equipos para ordenadores, programas y técnicas de procesamiento de señales (Kirchner [52]).

Esta tecnología se basa en la medida de los elementos radiactivos que se hallan presentes en cantidades variables en todas las rocas y suelos. Estos elementos son el uranio, el torio, los descendientes de ambos y el potasio-40.

No se comenzó a utilizar hasta finales de los años setenta, en los que la Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation (CSIRO) llevó a cabo las primeras investigaciones en este campo, midiendo la radiactividad natural de los “*brown coals*” del valle de Latrobe (Australia). Estudios posteriores en carbones de Australia, Nueva Zelanda y EEUU corroboraron los resultados obtenidos: la radiactividad natural del carbón podía servir para predecir su contenido en cenizas.

Los estudios realizados indican que los analizadores de este tipo requieren diferentes calibraciones. Ello se debe a que las concentraciones de los elementos radiactivos del carbón varían con los tipos y procedencias del combustible (Swaine [106]).

Durante la década de los 80, los ensayos analíticos demostraron que se podían obtener mediciones con desviaciones inferiores al 2% en peso, siempre y cuando se trabajase con carbón de una sola mina y el lecho del mismo, sobre cinta transportadora, fuese lo suficientemente grueso (generalmente mayor de 25 cm).

Entre los equipos más utilizados cabe destacar el medidor de cenizas CSIRO desarrollado en Australia bajo el patrocinio de la Coal Research Association of New Zealand. Este analizador fue el resultado de una serie de mediciones realizadas durante el bienio 1983-84 en carbones de la zona de Huntley, en el sur del estado de Auckland de Nueva Zelanda. Al comparar el contenido en cenizas de las muestras de carbón con la radiactividad total se obtuvo una fuerte correlación.

El medidor de cenizas CSIRO, instalado en la mina Huntley Este, formaba parte de un sistema de automatización y control de la instalación minera. El equipo se situaba inmediatamente debajo del alimentador que vertía el carbón a la cinta transportadora de la mina y permitía controlar un caudal de unas 200 t/h. En estas condiciones, las medidas realizadas no presentaban desviaciones superiores al 0,74 % en peso.

Estudios posteriores llevaron al CSIRO a desarrollar otro analizador que trabajase directamente bajo una cinta transportadora. De este analizador, comercializado como COALSCAN 1500 existen en la actualidad varias unidades instaladas en todo el mundo.

Otro aparato de estas características es el denominado Natural Gamma Coal Quality Monitor (NGCQM), comercializado por Salford Electrical Instruments y desarrollado conjuntamente con la British Coal, en el Reino Unido. La unidad calcula el contenido en cenizas del carbón, que pasa por una cinta transportadora, a partir de las medidas de la radiación gamma natural emitida y del peso del material emisor. Esta última determinación no resulta necesaria cuando se coloca un aparato de este tipo en el alimentador de la cinta, ya que entonces se conoce el valor constante de la carga de alimentación. El aparato incluye, además, un escudo protector bajo la cinta, para reducir al máximo la influencia de la radiación de fondo.

Sin embargo, dado que la base de trabajo de estos equipos es la correlación existente entre la radiactividad natural gamma emitida por el carbón y su contenido en cenizas, y éste puede ser variable con el tipo de carbón, es preciso señalar que los equipos disponibles van a ser específicos de aquellas instalaciones que operen con los carbones tomados, en cada caso, como base de calibración. Por este motivo el laboratorio de energía nuclear del Departamento de Energía de la Universidad de Oviedo, puso en marcha en 1990 un proyecto de investigación (Alvarez [1]), subvencionado por OCICARBON, cuyo objetivo final fue el diseño de un equipo industrial (Alvarez [2]).

Una información exhaustiva acerca de los elementos macro, micro y traza de diversos carbones, se encuentra en la base de datos USCHEM, que forma parte del National Coal Resources Data System desarrollado por el U.S. Geological Survey. Este fichero, que contiene información sobre datos geoquímicos y constituyentes de elementos traza, recoge observaciones realizadas en los Estados Unidos a partir de 1950, de más de 3.800 muestras de carbones.

Los análisis realizados por otros autores muestran, en general, que:

- a) El contenido de uranio en el carbón depende de su riqueza en carbono, y tiende a disminuir al hacerlo aquella.

- b) Se presentan grandes variaciones locales de las concentraciones de elementos radiactivos. Así, por ejemplo, los datos obtenidos en 1977, al investigar cinco capas de carbón a diferentes profundidades en una mina de Illinois, mostraban variaciones en la actividad que oscilaba entre 4,95 y 346,08 Bq/kg para el U-238, 0,41 y 13,53 Bq/kg para el Th-232 y 25.000 y 1.050.000 Bq/kg para el K-40 (Gluskoter [30]).

5. MATERIALES Y MÉTODOS.

5.1. El proyecto “ONLICOAL”.

Este trabajo experimental, se enmarca dentro del ECSC Project 7220-PR/046, “*On Line Coal Flow and Chemical Composition Measurement and Control - ONLICOAL* ”; perteneciente al ECSC Coal RTD Programme.

La aplicación individual llevada a cabo por el equipo de trabajo del Área de Máquinas y Motores Térmicos (Dep. de Energía) en la E.T.S. de Ingenieros Industriales de Gijón entre Diciembre de 1998 y Diciembre de 2001, consistió en el análisis de los contenidos en humedad y en materia mineral de varios tipos de carbón térmico, en tiempo real y de forma continua sobre una instalación piloto que simulaba el sistema de alimentación de los pulverizadores en una planta termoeléctrica.

Para la medición de la humedad, se seleccionó la técnica de transmisión de barrido de microondas, mediante el equipo comercial: Berthold Micro-Moist LB356.

La medición del contenido en materia mineral (cenizas), se efectuó mediante la técnica de detección de radiactividad natural por mediación de un detector de centelleo Canberra; la sonda estaba configurada por un cristal de NaI (TI) de 76 x 76 mm. junto con el fotomultiplicador – preamplificador modelo 2007P.

El objetivo del proyecto ha sido comprobar la validez de las técnicas seleccionadas, con vistas a la aplicación de los resultados en la optimización del comportamiento de la combustión de carbón pulverizado, y la obtención de parámetros que puedan servir como entrada en procesos de control automático de la combustión.

En los apartados siguientes, se describen los equipos utilizados y la metodología seguida para la recopilación y análisis de datos.

5.2. La planta piloto.

Para la simulación del proceso industrial que tiene lugar en el sistema de alimentación de los pulverizadores de una central térmica, se utilizó un conjunto de tolva, cinta transportadora y contenedor, que fue instalado en el laboratorio de máquinas y motores del Campus Universitario de Gijón.

La tolva, con capacidad para unas 2 t. de carbón, estaba dividida internamente en dos cámaras dotadas de trampillas independientes para permitir mezclas de distintos carbones.

La cinta transportadora, de 3,5 m. de longitud y 0,4 m. de anchura, se dispuso horizontal. Se eligió de sección plana con el fin de conseguir una altura de capa constante.

La banda transportadora, de material plástico con reducido efecto sobre la radiación de microondas, estaba accionada por un motor eléctrico con un reductor variable, que permitía ajustar su velocidad entre 2 y 4 m/min. Dicha banda deslizaba sobre una chapa metálica en la que fue preciso practicar unas ventanas en las zonas de colocación de los sensores y antenas.

El contenedor era un recipiente móvil, manejado mediante un puente grúa, diseñado especialmente para la recepción del carbón y su posterior descarga en la tolva.

Con el fin de poder aumentar progresivamente la humedad del carbón, se diseñó y construyó un sistema de pulverización de agua mediante aire a presión, con el que se lograba aumentar el grado de humedad en torno al 0,5% en cada ensayo de adquisición de datos.

Los sensores de los equipos de medida, se instalaron sobre soportes habilitados apropiadamente en el conjunto de la instalación. Las especificaciones de cada uno de ellos se comentan en los siguientes apartados.

En la figura 25 se muestra un esquema de la planta piloto, con sus dimensiones más destacadas, cuyo aspecto puede verse en la foto 1.

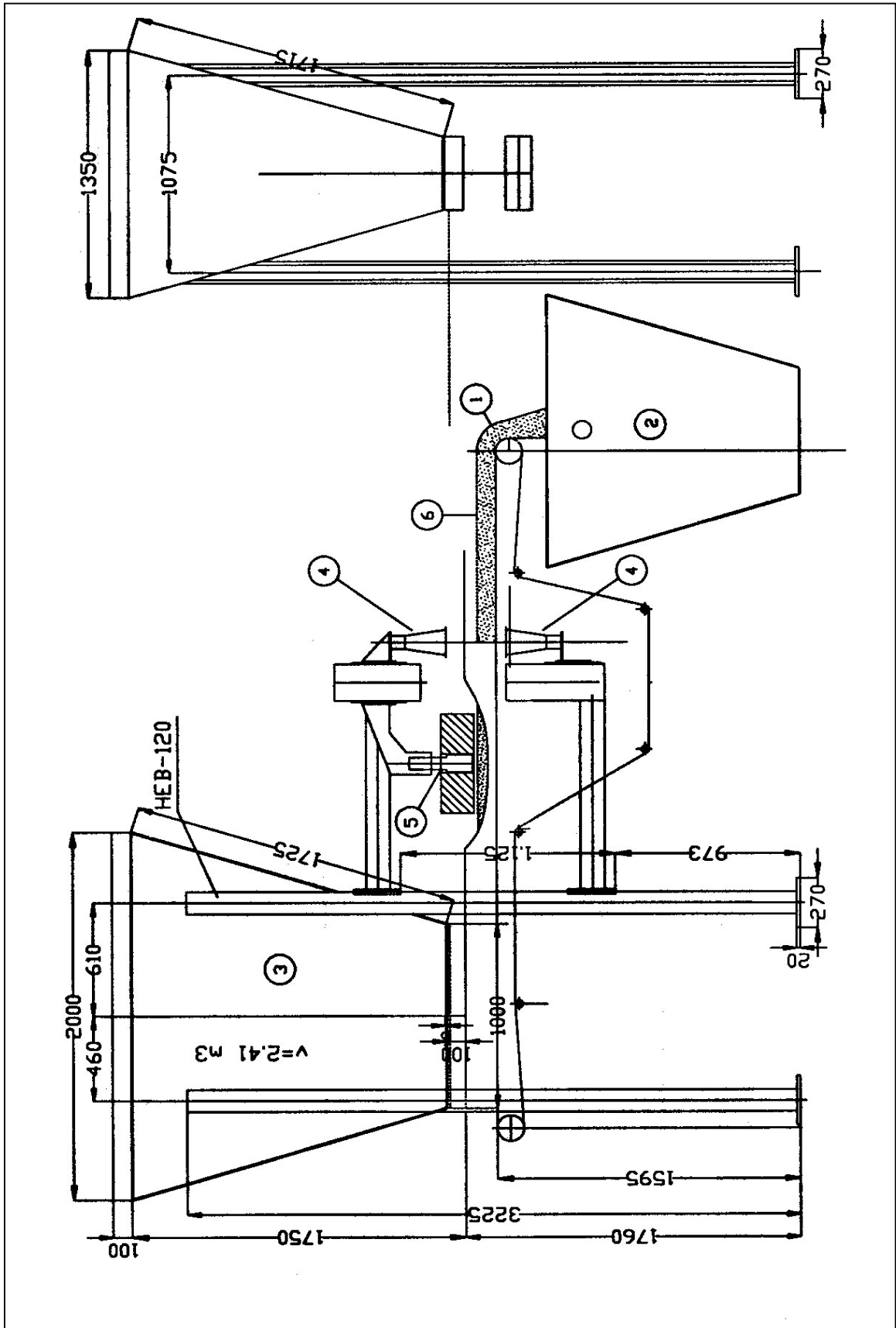


Fig. 25 Esquema de la planta piloto del proyecto ONLICOAL, (ver leyenda en página siguiente).

LEYENDA:

- 1- Carbón.
- 2- Contenedor.
- 3- Tolva.
- 4- Antenas del equipo de microondas.
- 5- Detector de radiactividad, con caja de blindaje.
- 6- Punto de toma de muestras para análisis de laboratorio.



Foto 1 Instalación de la planta piloto de ONLICOAL.

5.3. El detector de humedad.

El equipo de barrido de microondas, LB356, está pensado para la determinación del contenido en humedad de diversos materiales a granel, sobre conductos y cintas transportadoras. Originalmente fue desarrollado para la medida de la humedad del carbón, y ese es su empleo más extendido.

Consta de:

- Antenas de transmisión y recepción, tipo bocina.
- Cables de señal de RF, y de compensación.
- Unidad de generación de RF y evaluación de datos, con salida RS232.
- Sistema de compensación radiométrica y de temperatura.

Antenas: son dos bocinas iguales e intercambiables en sus funciones transmisora y receptora. En el extremo excitado presentan una sección de guías en cuyo interior se aloja el dispositivo de acoplo, que se conecta con el exterior mediante un conector N. La boca de salida se encuentra sellada por una película plástica transparente a la radiación, lo que hace que las antenas sean herméticas frente a la entrada de suciedad. Su ganancia media es de unos 15 dB.

Cables: son coaxiales de 50 Ω , de bajas pérdidas y terminados en conectores N. La longitud máxima de los de señal de RF no debe superar los 2 m. El cable de compensación ha de tener una longitud igual a la suma de los de señal.

Unidad de evaluación: para montaje en pared. Contiene el generador de radiofrecuencia; el sistema de recepción, tratamiento y evaluación de datos; el sistema de entradas, salidas y alarmas; el display y teclado de configuración; el puerto serie RS232; y la fuente de alimentación. Es ampliable modularmente mediante la inserción de tarjetas de circuito, y permite preconfigurar los parámetros para el análisis de dos productos, con varias posibilidades de funcionamiento. La unidad ha de instalarse cerca del emplazamiento de las antenas; su grado de protección es IP65.

Compensación radiométrica: consta de un contador de centelleo y una fuente radiactiva puntual de CS-137. El detector de centelleo permite la instalación de un sensor de temperatura para la correspondiente compensación de este parámetro. La finalidad del

sistema radiométrico es determinar con precisión la densidad volumétrica del material que se analiza, y corregir instantáneamente las variaciones que se pudieran presentar.

Cuando se opera con altura de capa constante, como ocurre en los alimentadores de los pulverizadores y como se ha hecho en el presente trabajo, puede prescindirse de la compensación radiométrica.

En la foto 2 se muestra la caja de conexiones del equipo de microondas LB356 utilizado en el Proyecto.

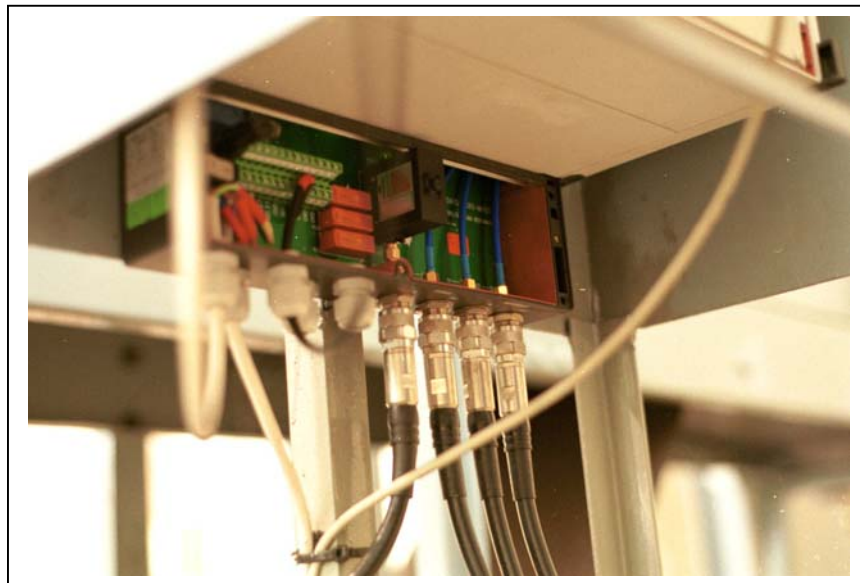


Foto 2 Vista de la caja de conexiones del LB356.

5.3.1 Modo de funcionamiento.

El LB356 efectúa cada 0,8 segundos un barrido de frecuencias, dentro de su rango de funcionamiento que es programable entre los límites nominales del equipo.

Las señales de RF así generadas y con una potencia de 10 mW, tras atravesar el material en estudio, son recogidas en la parte receptora y analizadas. Se obtiene por tanto un conjunto de datos discretos, con un periodo de muestreo de 0,8 s., correspondiendo cada uno de esos datos a los proporcionados por la porción de material iluminada por el haz de microondas en el instante de muestreo.

La capa de carbón a analizar, es irradiada por un haz de microondas de frecuencias comprendidas entre 2,7 y 3,4 GHz. El principio de medida está basado en los efectos físicos, ya comentados, de:

-Desplazamiento de fase: se reduce la velocidad de propagación en el caso de un alto valor dieléctrico.

-Atenuación: decrece en intensidad (amplitud) debido a las pérdidas dieléctricas que sufre el haz de radiofrecuencia al atravesar un material húmedo.

Con estos procedimientos, se determina el contenido de "agua libre" (figura 26) en el carbón bajo análisis. La medida de hielo y agua cristalizada no es posible.

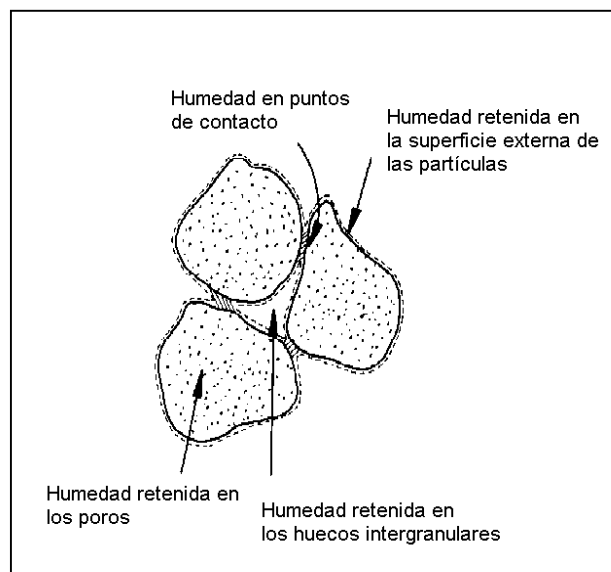


Fig. 26 Distribución de la humedad en la estructura del carbón.

De una forma tenue, el agua de constitución puede detectarse dependiendo de la fuerza de su enlace químico. Por consiguiente, el efecto de medida puede depender de la distribución del tamaño de partícula y de las propiedades químicas del producto a medir, condicionando estos cambios la combinación química del agua con la materia sólida.

Los materiales conductivos como el grafito o el coque, no pueden ser ensayados con microondas. La radiación sobre paredes metálicas o cintas transportadoras reforzadas con alambres, tampoco es posible. Las paredes de plástico, goma o materiales aislantes con muy bajo coeficiente dieléctrico, no afectan excesivamente a las mediciones.

La relación entre el contenido en agua **W** a determinar en el material a medir, y el desplazamiento de fase **Φ** y la atenuación **D**, puede describirse en general para un rango limitado, por la ecuación:

$$W = A \cdot \frac{\Phi}{\rho \cdot d} + B \cdot \frac{D}{\rho \cdot d} + C \quad (40)$$

Siendo el peso por área (**ρ·d**) proporcional a **Φ** y **D**.

ρ es la densidad del material a medir, **d** es el grosor de la capa. **A, B, C** son los coeficientes de esta función de calibración, que será preciso determinar en el proceso experimental.

Mientras la mayoría de los sistemas tradicionales de medida de humedad por microondas solo utilizan la atenuación de la señal, el equipo LB356 permite al usuario efectuar las mediciones utilizando: desplazamiento de fase, atenuación o combinación de ambas; de los haces de microondas transmitidos a través del material.

El método de desplazamiento de fase, proporciona una mucho mayor precisión que el método comúnmente utilizado con sólo atenuación. Esto es cierto no solamente para una geometría de medida constante, sino especialmente para cintas transportadoras con cargas variables de material.

Comparando con la medida de desfase, la de atenuación se ve fuertemente afectada por parámetros del material, tales como la temperatura, contenido en sal (conductividad electrolítica), y significativamente menos por el tamaño de partícula.

Las medidas de fase no son solamente mucho menos susceptibles de perturbaciones, sino que también se ven mucho menos afectadas por reflexiones (interferencias). El sistema de medida solo con desfase, permite una precisión en la medida en tiempo real, del contenido en agua para una gran variedad de productos, nunca antes alcanzada. La mayoría de los problemas de medición de humedad son resueltos exclusivamente por el método de fase.

Si las perturbaciones antes mencionadas no ocurren, se puede realizar una medida puramente con la atenuación.

Comparando con los medidores de humedad por microondas convencionales, el LB356 utiliza para las medidas de desfase y atenuación, una variedad de frecuencias de medida en un rango amplio. Esto reduce significativamente la influencia de geometrías de medición variables, que ocasionan múltiples reflexiones (cintas transportadoras con distintas cargas).

La precisión de la medida puede incrementarse mediante la combinación de medidas de fase y atenuación, con lo cual se consigue que las lecturas de la atenuación no sean falseadas por las perturbaciones antes mencionadas.

Las medidas combinadas también reducen la influencia del tamaño de partículas, que puede ocurrir en las medidas de fase puras.

El error en la medida disminuye al hacerlo el rango de humedades a determinar. En la aplicación que nos ocupa, el rango de humedad suele estar comprendido entre el 5 % y el 18 %; en tales condiciones y con una cuidadosa calibración del LB356, es posible obtener para distintos tipos de carbones, parámetros A,B,C, que proporcionan medidas con un error inferior al 0,6 %.

5.3.2. La compensación radiométrica.

La ecuación (40) muestra que las influencias de grosores variables en la capa de material y en su densidad, desaparecen si se normaliza con respecto al peso por unidad de área irradiada.

El peso por unidad de área, se puede determinar mediante una medida adicional de una transmisión radiométrica que está basada en el efecto físico de que la radiación gamma es absorbida (y atenuada) a su paso a través de la materia. La intensidad **I** es una medida para el peso por unidad de área (**ρ·d**) siendo **d** el grosor de capa de la materia irradiada. El decremento en la intensidad puede ser descrito por la siguiente ley de absorción:

$$I = I_0 \cdot e^{-\eta \cdot \rho \cdot d} \quad (41)$$

Siendo **I₀** la intensidad de la radiación no atenuada, y **η** el coeficiente de absorción de la masa sobre la que incide la radiación. Convirtiendo la expresión (41), queda:

$$d = -\frac{1}{\eta} \cdot \ln \frac{I}{I_0} \quad (42)$$

que simplifica el cálculo del contenido en agua (40):

$$W = A \cdot \frac{\Phi}{\ln \frac{I}{I_0}} + B \cdot \frac{D}{\ln \frac{I}{I_0}} + C \quad (43)$$

Además del contenido en agua **W**, en porcentaje, el LB356 también muestra el peso por área (**ρ·d**) en g/cm², calculado de acuerdo con la ecuación (42); el coeficiente de absorción **η** se fija por defecto dependiendo de la fuente de radiación utilizada.

La ecuación (42) requiere una distancia constante entre la fuente radiactiva y el detector de centelleo. El grosor de la pared o de la cinta transportadora que va a ser atravesada por la radiación, sólo causa una débil y constante absorción adicional que no afecta a la medida. Por tanto, la medición radiométrica no es en absoluto susceptible de interferencia y es muy segura en esta operación.

La intensidad de la fuente de radiactividad decrece con el tiempo. El periodo en el que disminuye a la mitad de su intensidad original (periodo de semidesintegración) depende de la fuente. El LB356 compensa automáticamente la pérdida de intensidad de acuerdo a la fuente elegida.

La compensación de peso por área, efectuada con la medición radiométrica, resulta redundante solamente si la anchura de la capa y la densidad del material son constantes, como ocurre en un sistema de medida de geometría fija.

Este es el caso, por ejemplo, si las cintas transportadoras están siempre cargadas con el mismo nivel, o el nivel de llenado en tuberías o conductos de descarga es siempre el mismo, y el material utilizado tiene una densidad constante.

5.3.3. Especificaciones de instalación y calibración inicial.

Los sensores del LB356 precisan unas condiciones de instalación dentro de unos márgenes que permitan una correcta calibración en vacío.

Las bocinas de microondas se situaron perpendiculares a la cinta transportadora, cuidando especialmente su alineación. Los soportes de sujeción permitían optimizar las separaciones entre antenas, (figura 27).

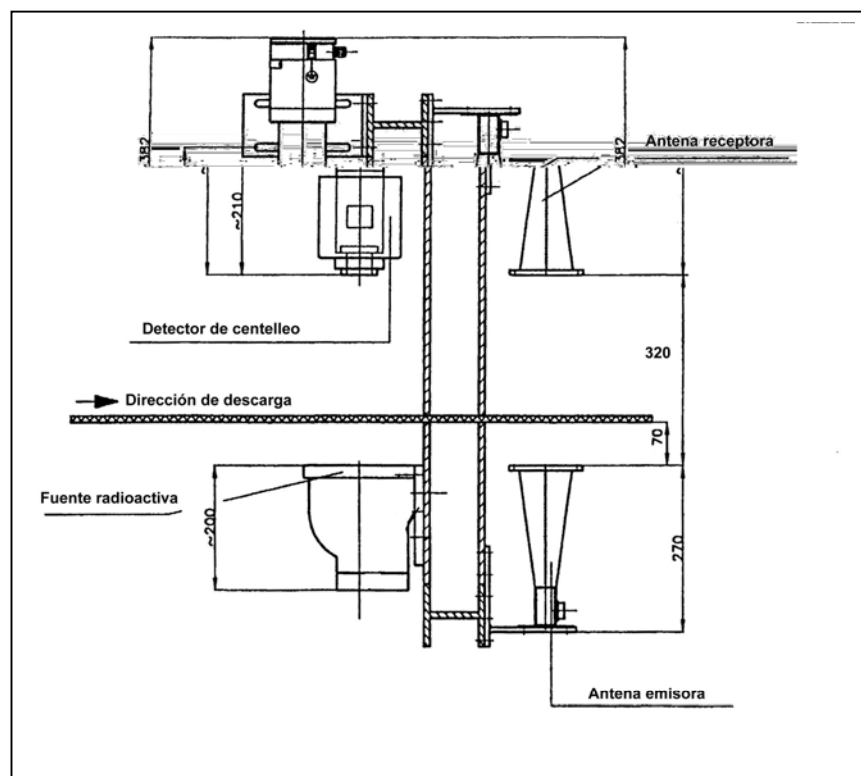


Fig. 27 Esquema de la instalación de las antenas de microondas. (Berthold)

Siguiendo recomendaciones del fabricante, y tras algunas pruebas, se fijó una distancia entre bocinas de 320 mm., como la más óptima en cuanto a los resultados de la calibración en vacío del LB356. La antena emisora (situada bajo la banda de transporte) quedó a una distancia de 70 mm. respecto a la superficie inferior de la cinta.

La unidad de evaluación fue instalada en un cofre, próximo al lugar de fijación de las antenas, condicionado por la pequeña longitud de los cables de RF.

El cable de emisión tenía una longitud de 1,5 m. y el de recepción 2m.; el cable de referencia era por tanto de 3,5 m.

La alimentación de la unidad con tensión de red, se realizó con manguera 3 x 1,5 desde la sala de control anexa a la planta piloto, y dotada de las correspondientes protecciones.

Dado que se trabajó con altura de capa constante, se prescindió de los elementos de compensación radiométrica, por las mayores dificultades y riesgos que supone operar con una instalación radiactiva. En su lugar, se dotó a la unidad de evaluación, de un bucle de corriente 0...20 mA, cuyos ajustes se realizaron conforme a lo mostrado en las figuras 28 y 29, donde $b=250$ mm ; $a=150$ mm ; haciendo corresponder 0 mA=250 mm y 20 mA=50 mm. A efectos prácticos, 10mA se corresponden con los 100 mm de altura de capa que se ha empleado en los ensayos.

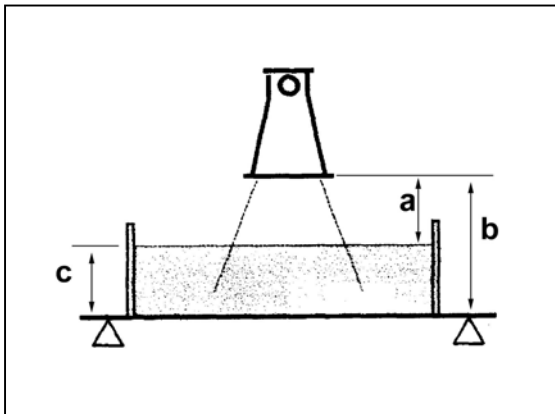


Fig. 28 Perfil de la capa de carbón. (Berthold)

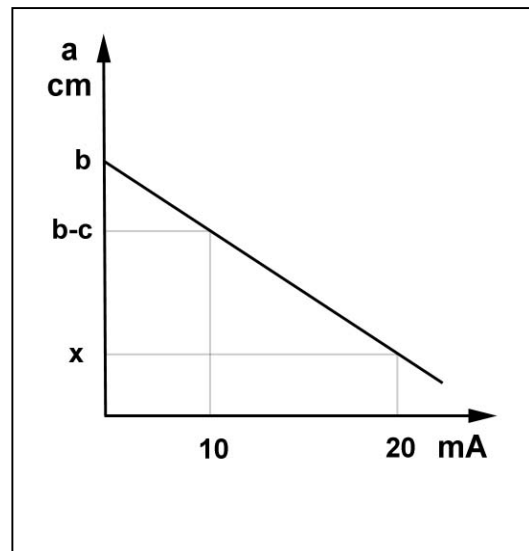


Fig. 29 Recta de carga.

La salida RS232 de la unidad de evaluación, se conectó con el computador de adquisición de datos de la sala de control, mediante cable apantallado de 9 conductores y terminado en ambos extremos en conectores DB-9. En dicho computador se han recogido los datos para su posterior procesamiento mediante aplicaciones informáticas creadas al efecto, tal como se comenta en el apartado sobre métodos de ensayo.

La puesta en marcha y la adquisición de datos, se realizaban desde la sala de control. En la foto 3 se puede ver la pantalla de visualización del programa de adquisición.

La variación de parámetros, y otras operaciones que requerían del teclado de la unidad de evaluación debían efectuarse sobre el propio equipo en su emplazamiento, donde también se podían monitorizar valores instantáneos en su display de visualización.

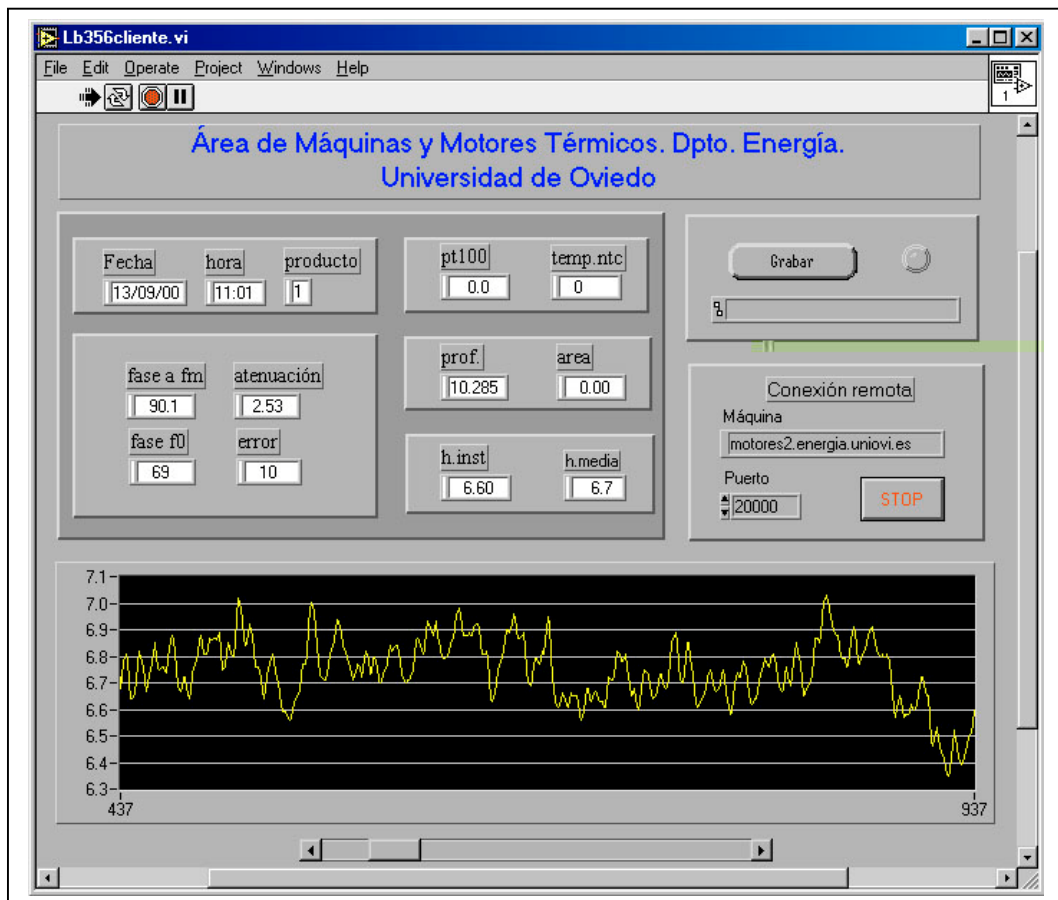


Foto 3 Pantalla de visualización de datos de los ensayos de humedad.

5.4. El detector de radiactividad.

Se trata de un equipo comercial para espectrometría gamma, de la marca Camberra, basado en el método de detección por centelleo. Está dotado de un cristal de NaI (Tl) que aunque es el idóneo para la medida y obtención de espectros de radiactividad gamma, presenta ciertas limitaciones en cuanto a su empleo para trabajar en sistema que opera en continuo, solventadas en parte con las condiciones establecidas en este trabajo.

Se hace necesario el uso de un blindaje con el fin de focalizar el área de detección. Su reducido tamaño, provoca que el “campo de visión” abarque únicamente una pequeña franja del carbón que circula por la cinta en cada momento. Igualmente, es necesario acudir a tiempos de muestreo del orden de 300 s., si bien el uso de un cristal de mayor tamaño podría reducir notablemente esta cifra; muy fácilmente a menos de 1 minuto

El conjunto está formado por:

- Cristal de detección por centelleo con tubo fotomultiplicador.
- Preamplificador.
- Tarjeta de adquisición multicanal con fuente de polarización.

Detector de centelleo: se trata de una unidad cilíndrica, dotada de un cristal de yoduro sódico activado con talio NaI (Tl), modelo 802-3x3, de 76 x 76 mm. Alojado en una carcasa de metal no magnético, está dotado de un zócalo para acoplamiento de un preamplificador.

Preamplificador: modelo 2007P; se instala sobre el detector, y provee ajustes de ganancia y foco. Viene dotado de conexiones de alimentación, polarización de alta tensión, salida de señal e inyección de prueba.

Multicanal: modelo AccuSpec NaI Plus, está construido en una tarjeta adaptable a un slot ISA/PC de un computador. El analizador consta de 2.048 canales, seleccionables desde un mínimo de 256 a un máximo de 2.024. Posee una fuente de alta tensión regulable para la polarización del fotomultiplicador, amplificador con ganancia desde 2x hasta 100x, amplificador de la polaridad de entrada, control de adquisición de espectros (ADC), ajuste de cero, y controles de máximo y mínimo de detección, todo ello seleccionable y ajustable desde software.

La figura 30 muestra el diagrama de bloques del detector de radiactividad.

El cristal NaI, el fotomultiplicador (foto 4) y el preamplificador (foto 5), conforman la sonda detectora.

Los bloques amplificador, discriminador, contador de impulsos y fuente A.T., están integrados en la tarjeta multicanal, (foto 6).

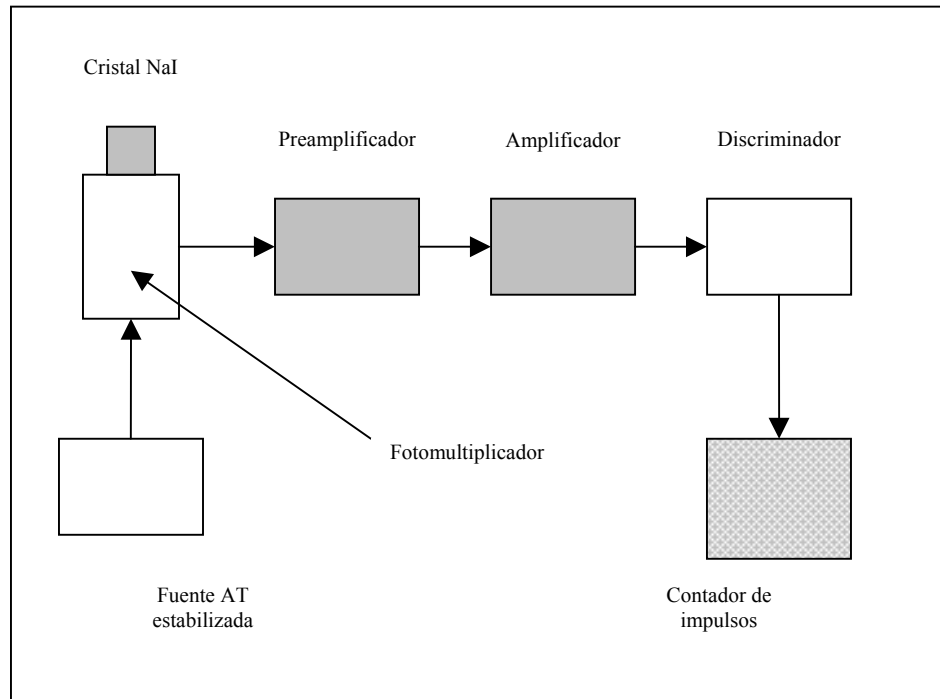


Fig. 30 Diagrama de bloques del detector de centelleo.



Foto 4 Detectores de centelleo de NaI (TI), (el modelo utilizado es el 2º por la derecha).



Foto 5 Vista del preamplificador.



Foto 6 Tarjeta del analizador multicanal.

5.4.1. Funcionamiento y calibración.

A efectos de funcionamiento, el equipo de espectrometría por centelleo puede considerarse constituido por: la sonda de detección y la tarjeta de análisis multicanal.

Ambos elementos van unidos mediante tres cables: alimentación, polarización de alta tensión, y señal. Los cables se conectan por una parte al preamplificador y por la otra a los puertos de salida de la tarjeta.

El cable de alimentación es multifilar, terminado en conectores DB-9 por ambas partes; el de polarización es un coaxial RG-62 dotado de conectores especiales para A.T.; finalmente, el de señal es un coaxial RG-58 con conectores tipo BNC.

La tarjeta multicanal se instala en un computador, y se controla mediante el software de espectrometría suministrado por el propio fabricante.

El equipo precisa una calibración inicial apropiada al tipo de geometría con la que se va a trabajar, utilizando para ello un patrón adecuado. En el caso que nos ocupa, el patrón de calibración fue una mezcla de isótopos (Eu-152 y Eu-154), que origina un espectro (figura 31) similar al de los carbones.

El proceso de calibración consiste en ir variando mediante software, los parámetros de ajuste del multicanal (ganancia, pendiente, punto de origen) y la tensión de polarización A.T. del fotomultiplicador, hasta conseguir una correspondencia entre las energías de los picos del patrón y los canales en que deben aparecer dichas energías.

Finalizada la calibración, el equipo queda dispuesto para la adquisición de espectros, que son visualizados en pantalla, en tiempo real, y almacenados en archivos informáticos para su posterior tratamiento, como se describe en el apartado de metodología de ensayo.

Durante el periodo experimental del proyecto se ha tenido ocasión de observar que los espectros adquiridos tienden a desplazarse hacia valores de menor energía. Esto es debido a la progresiva variación de las características de algunos componentes del equipo, y se debe corregir con una recalibración, de periodicidad al menos anual, en la que sólo se precisa modificar ligeramente el valor de la ganancia del amplificador.

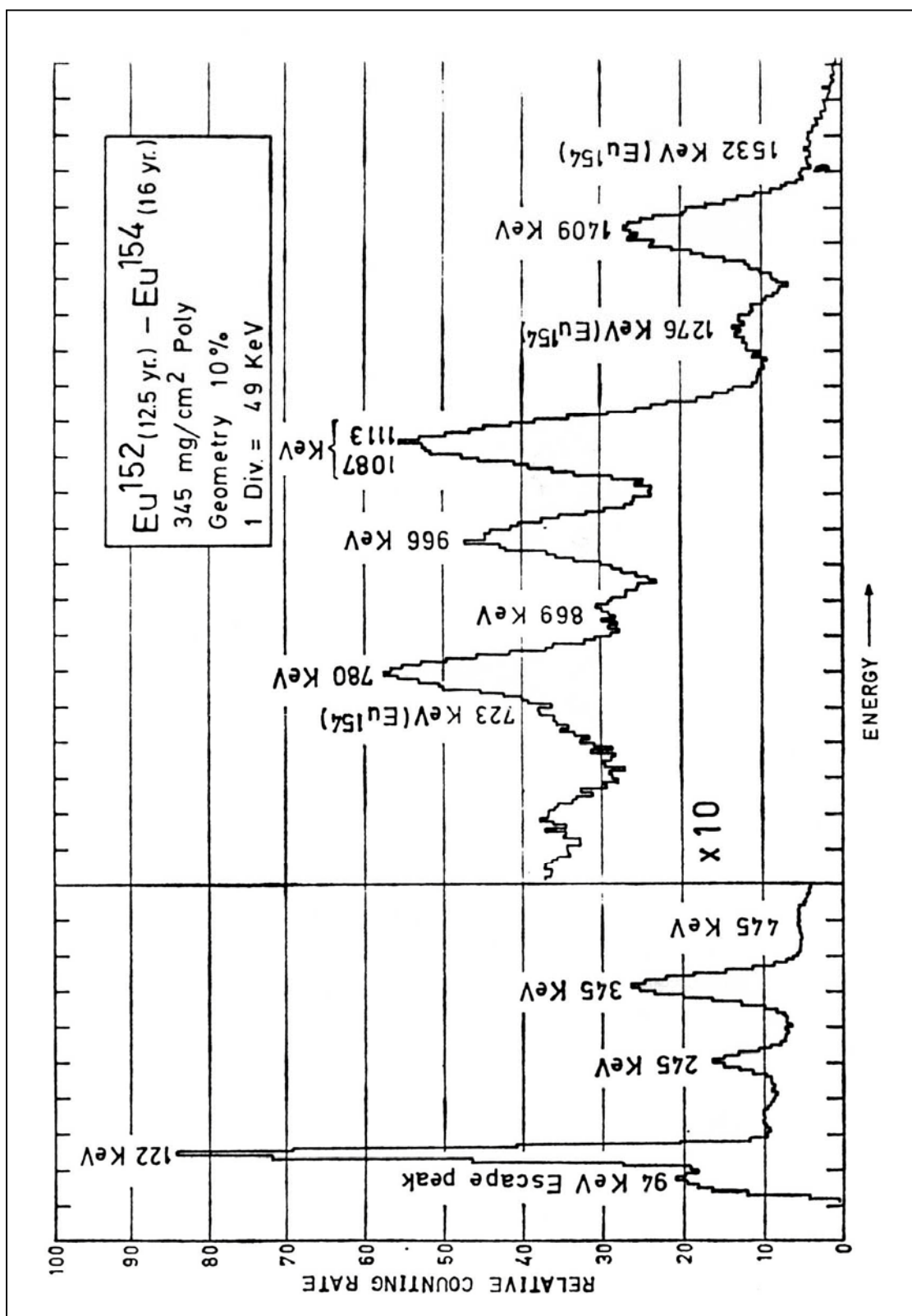


Fig. 31 Espectro del patrón de calibración. (Tecnasa)

5.4.2. La altura de capa.

Aunque todos los ensayos han sido realizados para una espesor de capa de carbón constante, de 100 mm, es de suponer que la variación de la altura de capa tendrá repercusión en la medida de la radiactividad y que existirá un valor límite del espesor a partir del cual los resultados obtenidos por el detector no variarán apreciablemente por más que se modifique el grosor de la capa.

Es lógico pensar que las emisiones de radiación γ del carbón que ocupe los estratos inferiores se vean atenuadas al tener que atravesar grandes espesores y llegarán al exterior muy debilitadas, como para ser detectadas.

Así mismo existirá un valor mínimo a partir del cual las medidas no serán significativas, tendiendo a confundirse con las debidas a la radiación de fondo.

En nuestro caso se ha verificado que los valores de radiactividad gamma natural detectada, aumenta de manera lineal al incrementar el grosor de la capa, para espesores comprendidos entre 40 y 200 mm., como se aprecia en la figura 32. Cabe comentar que en la práctica, el espesor de la capa de carbón en un alimentador de una planta termoeléctrica se encuentra dentro de esos márgenes.

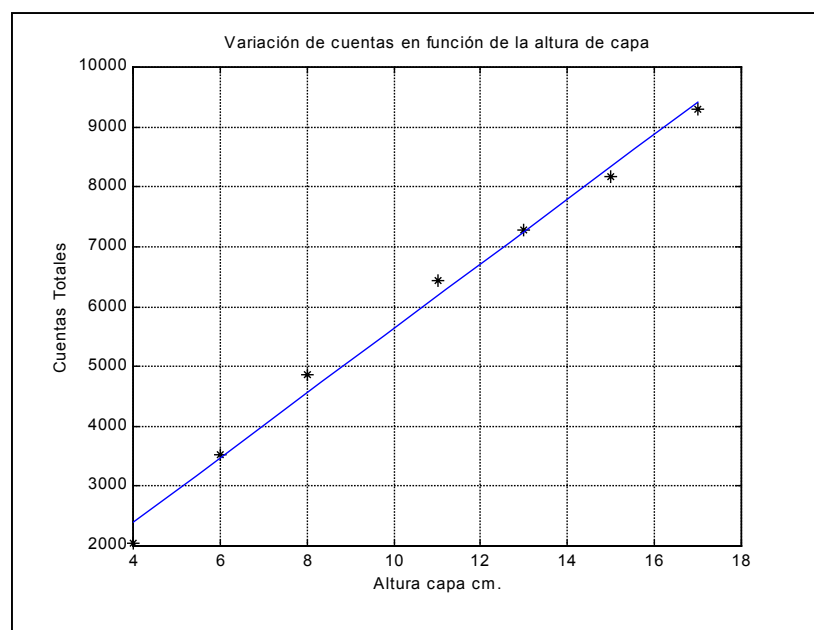


Fig. 32 Influencia de la altura de capa en el número total de cuentas. (ONLICOAL)

5.4.3. Especificaciones de instalación.

La sonda detectora del equipo de espectrometría, se dispuso perpendicular a la capa de carbón, y sobre esta; es decir, en la parte superior de la cinta transportadora. La figura 33 muestra el esquema y dimensiones de la sonda de centelleo.

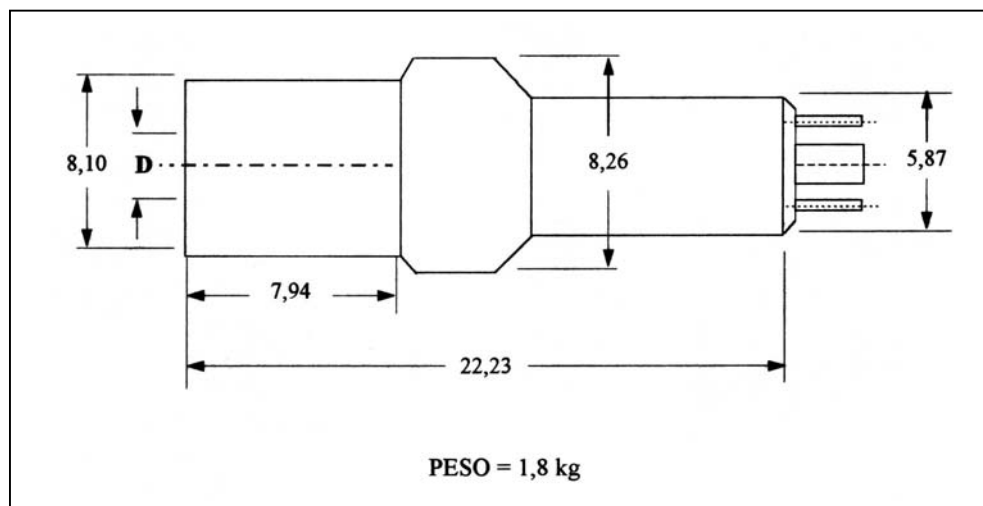


Fig. 33 Esquema de la sonda detectora.

Para evitar la medida de una excesiva radiación de fondo, el detector fue situado en el interior de un blindaje que sólo permite la influencia de las emisiones procedentes del carbón que pasa bajo él; con ello se trata de focalizar la sensibilidad del detector hacia la fuente que se pretende medir.

El blindaje utilizado, ha sido un paralelepípedo construido con chapas de hierro y relleno de plomo, de dimensiones: 400 x 400 x 200 mm. Un orificio adaptado a la forma del detector, permitía su alojamiento.

El conjunto detector-blindaje, se instaló suspendido mediante cables de acero sobre la cinta transportadora, de manera que entre la superficie del detector y la capa de carbón quedase la mínima distancia posible (típicamente 10 mm.), sin que en ningún momento el carbón tocara al detector. Esta distancia era ajustable mediante un sistema de tensores.

La puesta en marcha y la adquisición de espectros, se realizaban desde el computador de la sala de control, en el que se instaló el analizador multicanal y el software de espectrometría. La foto 7 muestra la pantalla de visualización del analizador.

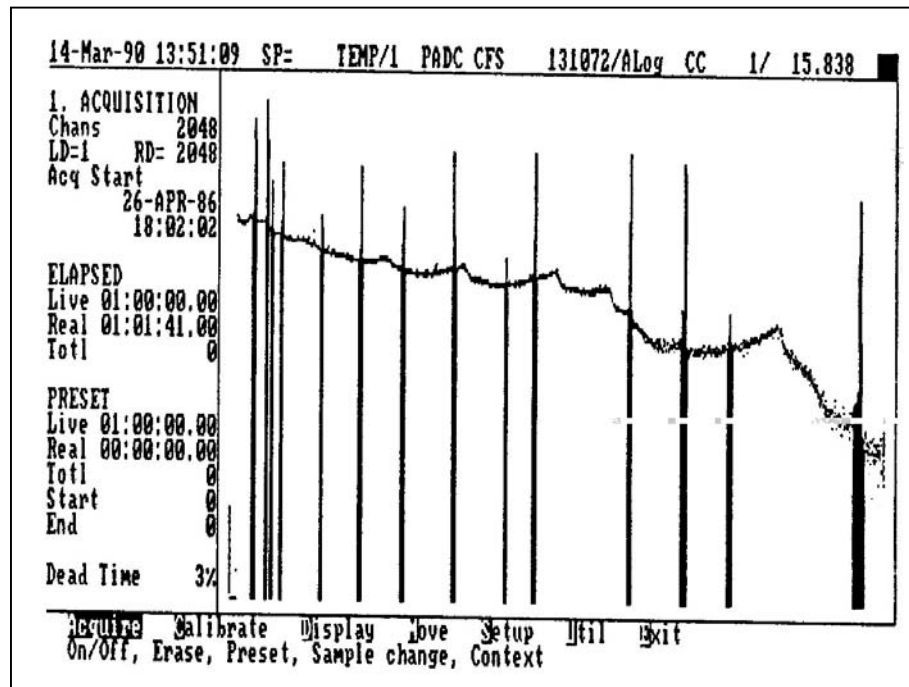


Foto 7 Pantalla de visualización de datos de los análisis de cenizas.

5.5. Equipos auxiliares de laboratorio.

Para los análisis normalizados de laboratorio, se ha contado con el material necesario:

- Crisoles de cristal para ensayo de humedad.
- Crisoles cerámicos para ensayos de cenizas.
- Recipiente desecador, con silicagel.
- Juego de tamices CISA de 1, 3, 5 y 10 mm. (Norma ISO 3310.1).

Además, de los siguientes equipos:

BÁSCULA DE PRECISIÓN.

Para la determinación del peso de las muestras, así como el de cenizas se ha empleado una báscula electrónica marca Precisa, modelo 125 ASCS.

Especificaciones técnicas:

Rango	0 – 125 g.
Precisión	10^{-4} g.

ESTUFA.

Para el secado del carbón se ha utilizado una estufa con temporización programable y control de temperatura marca Selecta, modelo Digithect 150 I 2001245.

La estufa está diseñada para permitir la desecación de materiales por convección natural. Posee programación electrónica con indicación digital de temperatura y tiempo; y el sensor de temperatura es una sonda Pt 100.

Especificaciones técnicas:

Capacidad	150 l.
Rango de temperatura	5 – 250 °C.

Homogeneidad	$\pm 2\%$
Estabilidad	$\pm 0,25\%$
Error de consigna	$\pm 2\%$
Resolución	1 °C
Potencia	2000 W.
Peso	68 kg.

HORNO MUFLA.

Para la obtención de las cenizas, se ha realizado la combustión controlada en un horno mufla marca Selecta, modelo Select - Horn 2000367

El horno mufla posee un recinto de placas de refractario ligero de alta calidad y elevada conductividad térmica; con gran contenido en alúmina y exento de amianto y de óxido de hierro.

El horno tiene un regulador de temperatura , que permite programar la temperatura de combustión desde 60 hasta 1.100 °C.

Especificaciones técnicas:

Capacidad	9 l.
Rango de temperatura	60 – 1100 °C.
Homogeneidad	$\pm 3\%$
Estabilidad	$\pm 0,5\%$
Error de consigna	$\pm 2\%$
Resolución	1 °C
Potencia	3000 W.
Peso	70 kg.

5.6. Métodos de ensayo.

En el Proyecto ONLICOAL se han llevado a cabo dos tipos de mediciones de manera independiente:

- a) Atenuación y desfase del haz de microondas transmitido por el equipo de medición de humedad por barrido de microondas.
- b) Espectro de radiactividad natural detectado por el equipo de espectrometría de centelleo.

Estas mediciones tenían por objeto la recopilación informática de datos, para su posterior correlación con los resultados de contenido en humedad y porcentaje de materia mineral, obtenidos mediante ensayos normalizados de laboratorio.

Si bien la forma intrínseca de funcionamiento de cada equipo de medida es distinta, se ha procurado establecer unos protocolos de trabajo iguales en esencia, y siempre orientados al objetivo del Proyecto, que no era otro que la obtención de un sistema de análisis de humedad y cenizas en tiempo real, válido para varios tipos de carbones y que proporcione señales aplicables a dispositivos de control automático.

En los siguientes apartados se comentan con más detalle los métodos seguidos en ambos tipos de medición, durante la fase experimental.

Se realizaron ensayos de humedad y cenizas sobre cuatro tipos de carbones térmicos. Las mediciones de cenizas se ampliaron a un total de doce tipos de carbón, con el fin conseguir calibraciones más representativas.

5.6.1. Ensayos de humedad.

El equipo de microondas LB356 está pensado para la lectura directa de la humedad del material que se analiza; carbón en nuestro caso. Para que esa lectura sea correcta es necesario calibrarlo conforme al procedimiento especificado por el fabricante, esto es, tomar series de datos de atenuación y/o desfase con el equipo, y al mismo tiempo tomar muestras a intervalos regulares para analizarlas en el laboratorio.

Comparando los dos resultados se calculan los parámetros A,B,C, (ecuación 40) mediante un método de estimación lineal, tal como el de mínimos cuadrados. Introduciendo el valor de estos parámetros en el equipo de medida, se fija la recta de calibración que permite una lectura directa de la humedad

Para una calibración aproximada, basta con la toma de 3 a 6 muestras siempre que se cumpla que la humedad entre ellas difiera al menos en un 5%. En el caso de realizar una calibración precisa, se necesitan al menos 30 muestras de cara a obtener representatividad estadística.

Dado que el tipo de carbón influye en la medida, sería necesario hacer una calibración característica para los distintos carbones, donde en cada uno de ellos es preciso ir variando su grado humedad para obtener varios puntos característicos.

Puesto que la misión de ONLICOAL era el estudio de varios tipos de carbones, tratando de obtener resultados lo más generales posible, se ha seguido el protocolo de calibración expuesto, únicamente como método de obtención de datos de atenuación y desfase que son los únicos siempre válidos independientemente de que el LB356 esté calibrado o no.

Estos datos han sido leídos a través del puerto serie del LB356, y almacenados en archivos para su posterior tratamiento informático. Cada uno de estos archivos se identificaría con un determinado carbón en unas condiciones de humedad dadas, y contendría la totalidad de las lecturas de atenuación y desfase proporcionadas durante su correspondiente ensayo sobre la planta piloto.

Cada ensayo en planta venía a durar entre 15 y 20 minutos, y se obtenían entre 180 y 850 lecturas válidas de desfase y atenuación. Paralelamente la humedad del carbón era

aumentada mediante el dispositivo de pulverización de agua ya citado, de manera que la siguiente medición se realizase con un grado de humedad entorno al 0,5% más elevado que en la anterior.

El muestreo durante cada uno de estos ensayos se hizo conforme al protocolo recomendado por el fabricante: después de que el carbón hubiese pasado por el equipo de medida y a intervalos de unos 15 segundos, como se representa en la figura 34. La finalidad es no originar discontinuidades en la capa de carbón que puedan causar errores de lectura.

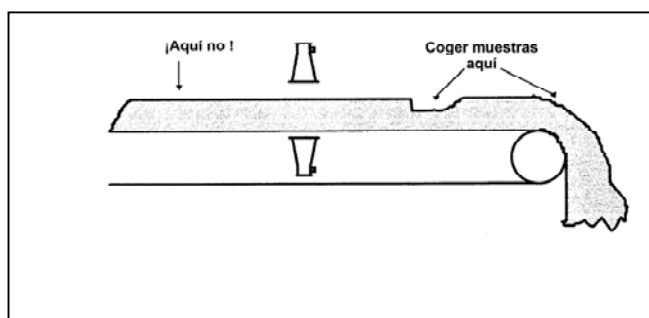


Fig. 34 Puntos de muestreo. (Berthold)

Se efectuaron unos 40 muestreos en cada ensayo que se dividían en 2 subgrupos de 20, y cada uno de estos en 2 subgrupos de 10, resultando al final 4 muestras representativas de cada ensayo, de las que se obtenía la humedad en laboratorio según la norma UNE 32001.

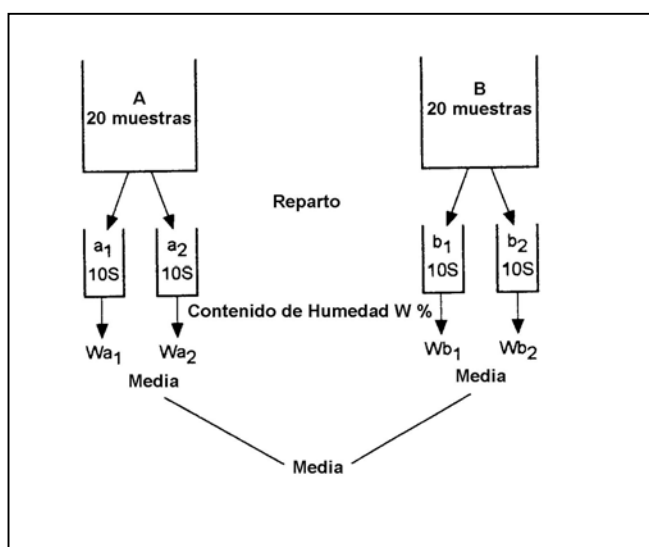


Fig. 35 División de las muestras. (Berthold)

Si ninguno de los cuatro valores difería excesivamente del resto, se consideraba válido el ensayo y se tomaba como referencia la media resultante de las 4 muestras anteriores (figura 35).

Estas medias de todos los análisis válidos, se guardaban junto con sus respectivos archivos de atenuación y desfase, para efectuar posteriormente las oportunas correlaciones en la fase de tratamiento de datos.

5.6.2. Ensayos de materia mineral.

Para la medida de la materia mineral (cenizas), se ha utilizado un equipo de espectrometría gamma por centelleo. Este, junto con su programa de control y análisis, permite obtener espectros de radiación gamma, que pueden ser almacenados en archivos informáticos, como número de desintegraciones (cuentas) medidas en cada uno de los canales de energía para los que se calibra el equipo.

Tratando de usar un protocolo de medida que, de manera similar al de humedad, sirviera para el análisis en tiempo real se seleccionó un periodo de muestreo de 5 minutos, como el mínimo (*) que permitía conformar espectros en los que fuera posible identificar con facilidad los diversos fotopicos.

[(*) El tiempo de muestreo se puede reducir en el mismo factor que se aumente el tamaño del cristal del fotodetector].

De esta manera se obtuvieron entre 2 y 4 espectros por cada uno de los ensayos de carbón sobre planta piloto, los cuales se comenzaron haciendo inicialmente de forma independiente para, posteriormente, llevarlos a cabo a la par que el correspondiente ensayo de humedad con el fin de poder estudiar las influencias de unas mediciones sobre las otras.

Los espectros así obtenidos, resultan ser “espectros totales”, es decir, incluyen también las desintegraciones debidas a la radiación de fondo junto con las del carbón

La radiación de fondo puede definirse como la emisión radiactiva del ambiente. La magnitud de la aportación de la actividad ambiente, es decir, de fondo, puede constatare observando las cuentas por unidad de tiempo en las condiciones de recuento que vayan a emplearse antes de poner en el sistema particular ninguna fuente activa.

Puede suponerse entonces que dicha aportación es un número constante para la duración del experimento. El procedimiento seguido ha sido tomar un espectro de fondo durante un tiempo elevado (24 a 48 h), y luego trasladarlo al tiempo de muestreo (5 minutos) con el fin de poder restarlo al “espectro total”, como se explica más adelante.

La suposición de que la radiación de fondo es constante, es a menudo la única posibilidad. En sistemas en los que se está observando una acumulación bastante constante de la actividad el error debido a incertidumbres respecto al fondo puede ser bastante

pequeño. No obstante, vale la pena mencionar que el origen de la radiación de fondo no son sólo los rayos cósmicos.

Cualquier cambio que surja en los niveles de radiación de fondo en las proximidades del sistema tiene que ser tenido en cuenta. Resulta por tanto conveniente, y así se ha comprobado en el Proyecto ONLICOAL, renovar el espectro de fondo utilizado para la corrección cada 6 a 12 meses.

Como dato para las correlaciones, se realizaron entre 20 y 30 ensayos de cenizas en laboratorio siguiendo la norma UNE 32004, para cada tipo de carbón, siendo considerado en cada caso el valor medio de los análisis como dato de contraste para el ajuste por mínimos cuadrados de lo que, por analogía con el procedimiento seguido con la humedad, se denominó “recta de calibración de cenizas”.

Es necesario hacer notar que en este caso, cada tipo de carbón proporciona un solo punto de esa recta de calibración, y esta (a diferencia de lo que sucede en el LB356) es única para todos los carbones bajo el equipo espectrométrico considerado.

5.7. Tratamiento de los datos.

Los datos generados en los procesos experimentales de medida, se registraron y clasificaron en forma de archivos informáticos, como ya se ha comentado.

Con el fin de sistematizar el tratamiento de la ingente cantidad de información generada, se programaron algunas utilidades en Matlab[®], que permitían un procesamiento casi automático de los archivos así como la generación directa de las rectas de calibración tanto de humedad como de materia mineral.

Estas aplicaciones de calibración, fueron pensadas para cumplir el cometido principal del Proyecto ONLICOAL, es decir, comprobar la idoneidad de los métodos de medida para sus uso en tiempo real, y comprobar las posibilidades de calibrar los equipos para un amplio grupo de carbones a priori muy diferentes entre si.

Durante el desarrollo del Proyecto, surgió la idea de estudiar la posibilidad de mejorar las medidas de humedad utilizando como corrección las correspondientes a materia mineral, y viceversa. Los resultados de ese estudio han dado lugar a la presente Tesis, y se exponen y discuten en los siguientes apartados.

Para dicho estudio ha sido necesario realizar tratamientos adicionales de la información, mediante una hoja de cálculo. No obstante y dado que alguno de los puntos de partida han sido los resultados proporcionados por las aplicaciones de Matlab[®], se comentan seguidamente los procedimientos de procesamiento de datos elaborados con esta herramienta informática.

5.7.1. Procesamiento de las medidas de humedad.

Cada archivo generado por el LB356 en cada ensayo, contenía todos los datos válidos de atenuación y desfase correspondientes a un carbón dado y con un porcentaje de humedad determinado, y obtenible en laboratorio.

La herramienta de tratamiento, procesaba la totalidad de los archivos del análisis de cada carbón (a los diferentes grados de humedad), y correlacionaba los datos con las humedades de laboratorio, generando así la recta de calibración para el carbón considerado.

Hay tres métodos posibles de determinación de los coeficientes de calibración:

- Utilizando sólo la fase.
- Utilizando sólo la atenuación.
- Utilizando fase y atenuación.

El uso de la fase y atenuación por separado origina rectas de calibración que son fáciles de obtener, pero por el contrario, no son muy exactas. El mejor de todos es el uso combinado de la fase y atenuación.

Seleccionando un procesamiento sólo con fase, para cada ensayo se dividían todos los datos de fase entre la altura de capa; seguidamente se calculaba la media de los resultados anteriores con la finalidad de obtener un dato representativo del ensayo, que enfrentado con la humedad obtenida en laboratorio determinará un punto de la curva de calibración.

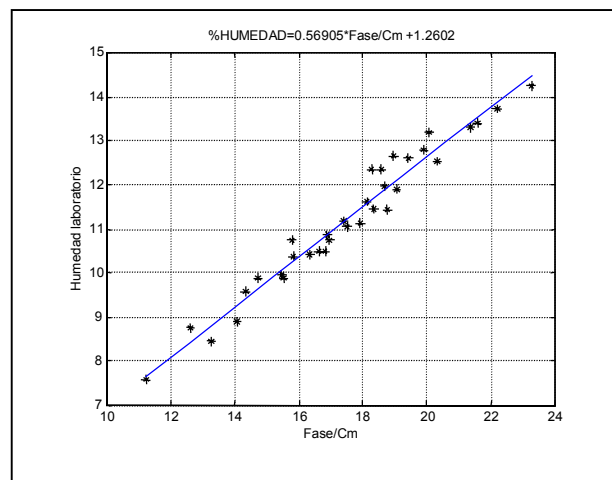


Fig. 36 Recta de calibración de humedad utilizando desfase. (ONLICOAL)

Con todas las parejas de datos obtenidos de cada ensayo, se procedía a ajustar una recta por mínimos cuadrados, obteniendo como parámetro A la pendiente, y como parámetro C el término independiente.

La figura 36 muestra un ejemplo de una recta de calibración obtenida de esta forma.

El procesamiento sólo con atenuación es totalmente análogo. Los datos tratados son en este caso los correspondientes a las medidas de atenuación, y los parámetros de calibración obtenidos eran B la pendiente, y C el término independiente.

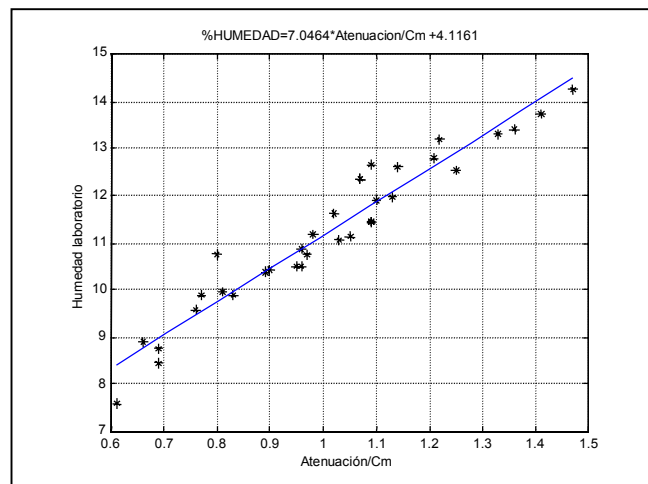


Fig. 37 Recta de calibración de humedad utilizando atenuación. (ONLICOAL)

Con la figura 37 se ilustra una recta de calibración obtenida a partir de los datos de atenuación.

La calibración conjunta consistía en dividir todos los datos de fase entre la altura de capa y todos los datos de atenuación entre la altura de capa, para cada uno de los ensayos; seguidamente se calculaban las medias de los resultados anteriores. Representando esos valores frente a la humedad obtenida en laboratorio se establecían los distintos puntos de la curva de calibración.

En este caso se obtienen los tres parámetros de calibración, A,B,C, de la ecuación (39). En la figura 38 se muestra una recta de calibración ajustada por el método conjunto.

Finalmente, la herramienta informática se programó de manera que permitiese establecer calibraciones globales para diferentes tipos de carbones; es decir, tratar de

obtener rectas de calibración válidas independientemente del tipo de carbón que se fuera a analizar con ellas.

La precisión de las mediciones disminuye cuando se hace esto, pero con vistas a una aplicación práctica se mostró como un medio más viable que el de disponer de un juego de calibraciones que sería preciso cambiar en el equipo de medida al mismo tiempo que el carbón que se utiliza. Hay que tener en cuenta que en las centrales térmicas, en muchas ocasiones no se sabe que carbón o mezcla de carbones se está quemando.

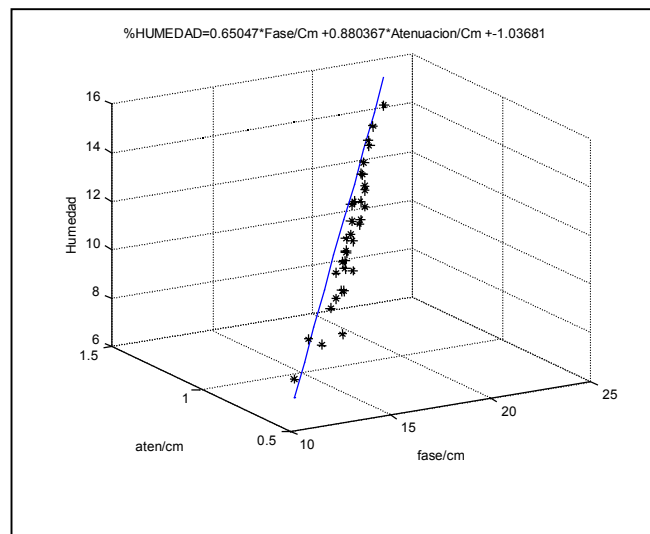


Fig. 38 Recta de calibración conjunta con atenuación y desfase. (ONLICOAL)

5.7.2. Procesamiento de las medidas de cenizas.

Los archivos generados por el analizador multicanal, almacenaban el número total de desintegraciones (cuentas) en cada uno de los canales del analizador. Cada canal se corresponde con un nivel de energía determinado.

Paralelamente, se disponía de otro archivo conteniendo el espectro correspondiente a la radiación de fondo .

La herramienta de tratamiento, permitía introducir los archivos del “espectro total” y del “espectro de fondo”, así como fijar las “regiones de interés” (ROI) entorno al fotopico de cada uno de los radionucleidos con los que se quería trabajar.

Sustrayendo del “espectro total” el “espectro de fondo” correspondiente al tiempo de muestreo (fondo medio estimado), se calcula el “espectro neto”; a partir de este y mediante las ROI previamente definidas, se obtienen las desintegraciones correspondientes a cada radionucleido estudiado.

Si bien se ha dispuesto en todo momento de las cuentas totales (ROI igual a la totalidad de los canales del analizador), se ha comprobado que los contenidos en radionucleidos naturales más importantes para la determinación de las cenizas son los correspondientes al Pb-214, K-40, y Pb-212. Todos ellos poseen periodos de semidesintegración muy elevados, tanto que su concentración en los carbones, a efectos prácticos, puede considerarse constante.

Los ajustes por mínimos cuadrados de los datos de cuentas de cada carbón, frente al porcentaje de cenizas obtenido en laboratorio, permite obtener las denominadas “rectas de calibración de cenizas”.

Estas rectas son comunes para todos los tipos de carbón experimentados; difieren unas de otras en el número de radionucleidos (numero y combinación de ROI) utilizados para obtenerlas. Junto con las diferentes rectas, se calculaban también los correspondientes coeficientes de correlación.

De forma ilustrativa, en las figuras 39, 40 y 41 se muestran algunas de estas calibraciones correspondientes a resultados del Proyecto ONLICOAL.

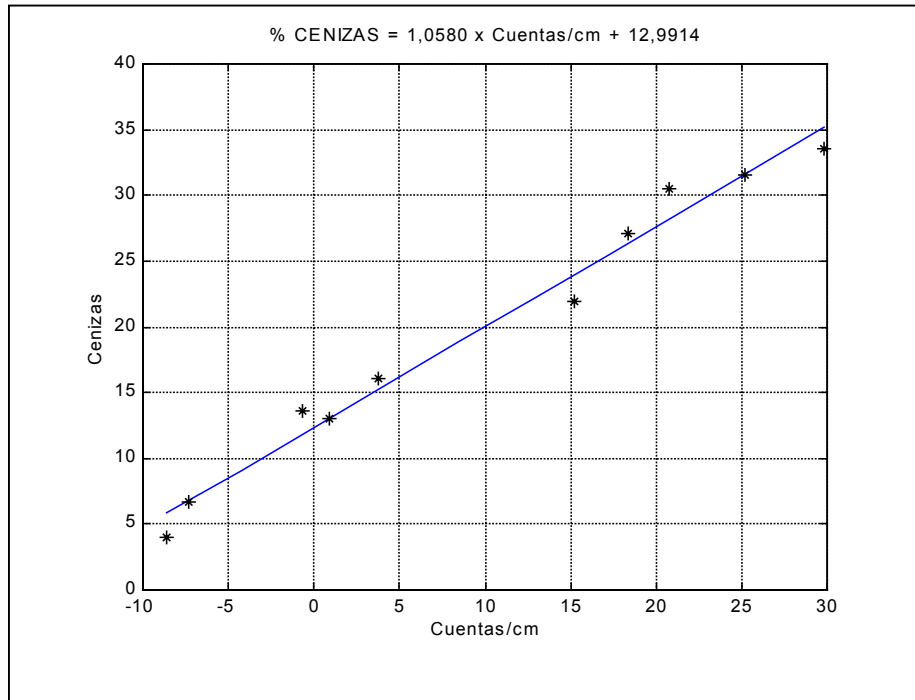


Fig. 39 Recta de calibración de cenizas utilizando K-40. (ONLICOAL)

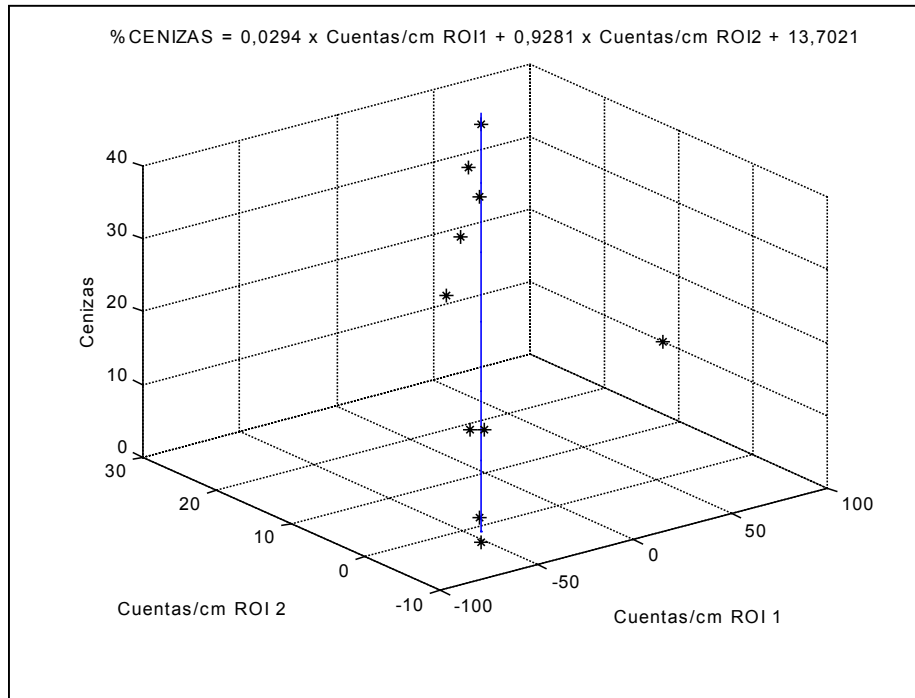


Fig. 40 Recta de calibración de cenizas utilizando Pb-212 y K-40. (ONLICOAL)

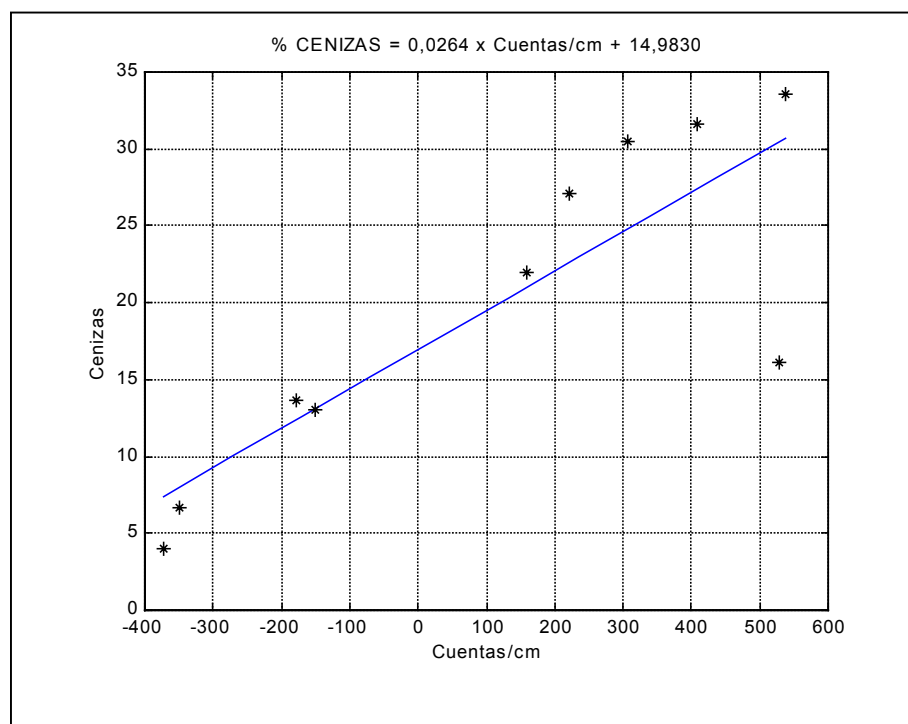


Fig. 41 Recta de calibración de cenizas utilizando todo el espectro. (ONLICOAL)

6. DATOS Y RESULTADOS.

6.1. Carbones ensayados en ONLICOAL.

Las mediciones de humedad y materia mineral en el Proyecto ONLICOAL, se efectuaron sobre un conjunto de carbones representativos de los que se utilizan en las instalaciones termoeléctricas de Asturias.

Los ensayos conjuntos humedad-cenizas se realizaron con tres variedades regionales y una de importación:

- CAMOCHA.

Hulla procedente de la mina “La Camocha”, y utilizada principalmente en la central térmica de Aboño.

- SUDÁFRICA.

Hulla procedente de Sudáfrica, y utilizada principalmente en la central térmica de Lada. Representativa de un carbón de importación.

- SOVILLA.

Hulla procedente del lavadero de Sovilla, y utilizada principalmente en la central térmica de Lada y Soto de Ribera.

- BATÁN.

Hulla procedente del lavadero de Batán, y utilizada principalmente en la central térmica de Lada y Soto de Ribera.

Puesto que la calibración de cenizas precisa de varios puntos, cada uno de los cuales viene determinado por un tipo de carbón, estos últimos ensayos se completaron con mediciones estáticas en planta piloto de los siguientes carbones:

- MODESTA.

Hulla procedente de la mina “Modesta”, y utilizada en la central térmica de Lada.

- SOVILLA II.

Hulla procedente del lavadero de Sovilla, y utilizada principalmente en la central térmica de Lada y Soto de Ribera. Se trata de una variedad ligeramente diferente a la utilizada en los ensayos conjuntos de humedad y cenizas.

- JOVESA.

Hulla procedente del lavadero de Jovesa, y utilizada principalmente en la central térmica de Lada.

- SAN VICTOR.

Hulla procedente de la mina “San Víctor”, y utilizada principalmente en las centrales térmicas de Lada y Soto de Ribera.

- RIOSA.

Hulla procedente de la mina “Monsacro”, y utilizada principalmente en la central térmica de Soto de Ribera.

- BARCO.

Hulla de importación procedente de Sudáfrica, utilizada en la central térmica de Lada. Se trata de una variedad ligeramente diferente a la utilizada en los ensayos conjuntos de humedad y cenizas.

- MEZCLA I.

Muestra representativa de una mezcla de carbones nacionales y de importación utilizada en las plantas termoeléctricas. Compuesta por SUDÁFRICA + MODESTA.

- MEZCLA II.

Muestra representativa de una mezcla de carbones nacionales utilizada en las plantas termoeléctricas. Compuesta por SOVILLA + JOVESA.

6.2. Características de los carbones.

De cada carbón utilizado en el Proyecto, se remitió una muestra al Instituto Nacional del Carbón (INCAR) para su análisis.

La Tabla I recoge los resultados de los análisis inmediato y elemental de los cuatro carbones principales: Camocha, Sudáfrica, Sovilla y Batán.

La Tabla II muestra los resultados de los carbones utilizados sólo en mediciones de cenizas: Modesta, Sovilla II, Jovesa, San Víctor, Riosa, Barco, Mezcla I y Mezcla II.

Tipo de carbón:	CAMOCHA	SUDÁFRICA	SOVILLA	BATÁN
Cenizas	33,57	16,00	28,90	31,04
Materias volátiles	25,66	23,82	10,94	24,56
Carbono fijo	40,77	60,18	60,16	44,40
Carbono	50,91	68,93	61,78	58,24
Hidrógeno	3,77	3,88	3,00	3,77
Nitrógeno	1,97	1,60	1,10	1,15
Azufre total	1,25	0,39	0,66	0,98
Oxígeno	8,53	9,20	4,56	4,83

(En % sobre seco)

Tabla I. Análisis de los carbones utilizados en los ensayos conjuntos de humedad y materia mineral.

Tipo de carbón:	MODESTA	SOVILLA II	JOVESA	S. VÍCTOR
Cenizas	30,56	31,90	12,96	4,86
Materias volátiles	25,95	10,58	4,56	34,17
Carbono fijo	43,49	57,52	82,48	60,97
Carbono	57,24	60,51	82,52	79,90
Hidrógeno	3,85	2,77	0,88	5,20
Nitrógeno	1,32	1,14	0,44	2,06
Azufre total	0,95	0,55	1,40	1,00
Oxígeno	6,09	3,12	1,80	6,99

Tipo de carbón:	RIOSA	BARCO	MEZCLA I	MEZCLA II
Cenizas	4,03	13,70	27,00	22,00
Materias volátiles	26,55	34,94	28,05	8,66
Carbono fijo	69,42	51,36	44,95	69,34
Carbono	85,56	70,22	60,08	71,70
Hidrógeno	4,86	4,90	4,12	1,68
Nitrógeno	1,55	1,39	1,32	0,75
Azufre total	0,55	1,01	0,88	1,00
Oxígeno	3,44	8,78	6,61	2,86

(En % sobre seco)

Tabla II. Análisis de los carbones utilizados para completar los ensayos de materia mineral.

6.3. Datos de las mediciones.

Los resultados de las mediciones llevadas a efecto siguiendo los procedimientos expuestos en el capítulo 5 de esta memoria, son los presentados a continuación.

La medición conjunta de humedad y cenizas se realizó sobre cuatro carbones, considerados *principales* en el Proyecto:

- CAMOCHA.

La Tabla III muestra los datos de los ensayos válidos para este carbón.

- SUDÁFRICA.

La Tabla IV muestra los datos de los ensayos válidos para este carbón.

- SOVILLA.

La Tabla V muestra los datos de los ensayos válidos para este carbón.

- BATÁN.

La Tabla VI muestra los datos de los ensayos válidos para este carbón.

Las medidas de radiactividad natural se efectuaron de manera coordinada con las de humedad desde el principio de los ensayos, para cada uno de los cuatro carbones experimentados sobre planta piloto.

- MODESTA y SOVILLA II.

Las mediciones de cenizas realizadas con cantidades reducidas de estas variedades, en estático (sin movimiento de la cinta) arrojaron los resultados recogidos en la tabla VII.

- JOVESA y SAN VÍCTOR.

Las mediciones de cenizas realizadas con cantidades reducidas de ambas variedades, en estático (sin movimiento de la cinta) dieron los resultados recogidos en la tabla VIII.

- RIOSA y BARCO.

Los resultados de las mediciones de cenizas realizadas con cantidades limitadas de estos carbones, en estático (sin movimiento de la cinta) son los mostrados en la tabla IX.

- MEZCLAS I y II.

El rango de cenizas se completó con estas dos mezclas de carbones, ensayados igualmente sobre la planta piloto en condiciones de estaticidad. Los resultados de las mediciones corresponden a la tabla X.

Identificador de ensayo	Humedad de laboratorio	Desfase (°/cm)	Atenuación (dB/cm)	M.C. K40	M.C. Pb212	M.C. Pb214
1	9,60	12,6238	0,6871	292,3	775,2	226,0
3	9,23	13,2808	0,6887	315,3	771,2	185,0
5	9,76	14,0554	0,6601	295,3	745,2	174,0
6	10,59	14,3392	0,7557	318,3	796,2	230,0
7	10,97	14,7105	0,7711	322,3	783,2	235,0
8	11,05	15,4661	0,8108	287,3	758,2	221,0
9	11,57	15,8128	0,8936	327,3	790,2	196,0
10	11,64	16,3324	0,9046	289,3	746,2	180,0
11	11,73	16,8240	0,9567	284,3	794,2	231,0
12	11,74	16,6372	0,9498	278,3	764,2	241,0
13	12,06	16,9616	0,9705	324,3	772,2	199,0
14	12,20	16,8955	0,9588	273,3	775,2	212,0
15	12,43	17,5123	1,0256	314,3	744,2	234,0
16	12,51	17,9253	1,0541	294,3	796,2	175,0
17	14,10	18,2742	1,0680	331,3	768,2	193,0
18	12,93	18,3514	1,0918	315,3	769,2	214,0
19	13,14	18,1018	1,0225	327,3	764,2	210,0
20	14,07	18,5848	1,0713	286,3	785,2	197,0
21	13,52	19,0579	1,1039	309,3	796,2	167,0
22	12,91	18,7488	1,0939	310,3	747,2	230,0
23	13,59	18,6721	1,1314	297,3	790,2	206,0
26	14,49	18,9671	1,0920	315,3	736,2	222,0
27	14,44	19,4212	1,1431	335,3	731,2	211,0
28	14,33	20,2974	1,2507	330,3	778,2	218,0
29	14,67	19,8876	1,2148	297,3	765,2	234,0
30	15,21	20,0511	1,2235	321,3	798,2	217,0
31	15,35	21,3533	1,3282	317,3	792,2	225,0
32	15,48	21,5595	1,3565	329,3	783,2	187,0
33	15,92	22,1882	1,4060	286,3	771,2	231,0
34	16,61	23,2462	1,4652	295,3	768,2	189,0
36	12,06	15,7859	0,8020	299,3	765,2	229,0
37	8,21	11,2385	0,6052	333,3	778,2	202,0
39	10,98	15,5325	0,8286	321,3	791,2	195,0
40	12,58	17,4121	0,9796	334,3	783,2	237,0

(M.C. = Media de Cuentas del radionucleido indicado).

Tabla III. Datos de los ensayos de CAMOCHA.

Identificador de ensayo	Humedad de laboratorio	Desfase (°/cm)	Atenuación (dB/cm)	M.C. K40	M.C. Pb212	M.C. Pb214
1	9,43	14,0996	0,6194	18,3	682,2	212,0
2	10,78	16,0480	0,8046	45,3	734,2	201,0
3	11,40	17,2070	0,9193	67,3	690,2	199,0
4	11,41	18,1849	1,0128	63,3	738,2	192,0
5	11,54	18,4853	1,0125	58,3	727,2	218,0
6	11,75	19,2469	1,0025	40,3	738,2	198,0
7	12,04	19,6647	1,0598	44,3	688,2	210,0
8	12,23	20,2792	1,1468	72,3	729,2	175,0
9	12,86	21,0343	1,2658	47,3	711,2	205,0
10	12,69	21,3064	1,2441	45,3	713,2	180,0
11	13,25	22,4592	1,3324	38,3	680,2	195,0
12	12,73	22,1923	1,3992	29,3	677,2	232,0
13	12,32	20,6970	1,2623	74,3	721,2	187,0
14	14,20	23,4230	1,5210	70,3	692,2	247,0
15	15,10	25,2824	1,5780	25,3	718,2	214,0
16	15,68	25,9319	1,5977	86,3	697,2	163,0
18	15,32	26,2844	1,6867	2,3	745,2	193,0

(M.C. = Media de Cuentas del radionucleido indicado).

Tabla IV. Datos de los ensayos de SUDÁFRICA.

Identificador de ensayo	Humedad de laboratorio	Desfase (°/cm)	Atenuación (dB/cm)	M.C. K40	M.C. Pb212	M.C. Pb214
21	4,17	8,9581	0,3095	253,3	574,2	170,3
22	6,42	10,4241	0,3865	245,6	578,5	154,7
23	6,90	10,8567	0,4347	314,0	600,5	175,3
24	8,44	12,3182	0,5007	268,3	577,2	153,3
26	9,43	16,7869	0,7899	260,6	588,9	162,3
27	10,33	17,9493	0,8775	268,6	538,5	166,0
28	10,50	19,6834	0,9864	293,6	558,5	164,0
29	10,79	20,1995	1,0396	273,0	546,9	160,7
30	11,51	21,5273	1,3264	256,3	554,5	192,3
31	11,76	23,1615	1,2387	254,3	548,2	190,3
32	12,22	23,9409	1,3294	263,0	520,5	154,3
33	13,41	25,5031	1,3892	258,0	565,2	175,7
34	12,75	24,1985	1,2760	269,3	540,2	147,7
35	12,84	25,9116	1,3736	290,3	515,9	183,3
37	12,12	22,3928	1,1510	274,0	600,5	146,3
38	12,98	24,5503	1,2545	281,6	606,2	191,3
39	13,5	25,7621	1,3516	282,6	593,5	190,3
40	13,40	26,6576	1,3993	283,6	649,9	144,3
41	13,62	25,7884	1,3050	287,6	532,5	193,3
42	14,09	27,1243	1,4159	294,6	514,2	163,7
43	13,95	27,9589	1,4671	288,0	543,5	170,7
44	14,10	29,4345	1,5860	294,6	544,9	178,0
45	13,78	28,6612	1,5306	271,3	555,5	143,3
46	14,26	29,4686	1,5853	292,8	544,7	167,0
47	14,73	30,2424	1,6208	318,3	593,7	156,5
48	15,03	30,3949	1,5446	276,3	615,7	180,5
50	15,61	30,9066	1,6601	271,8	588,2	153,5

(M.C. = Media de Cuentas del radionucleido indicado).

Tabla V. Datos de los ensayos de SOVILLA.

Identificador de ensayo	Humedad de laboratorio	Desfase (°/cm)	Atenuación (dB/cm)	M.C. K40	M.C. Pb212	M.C. Pb214
1	5,80	10,8615	0,4366	226,3	622,7	160,5
2	6,48	11,0410	0,4585	250,6	621,9	170,3
3	6,65	11,4524	0,4805	223,9	693,2	182,3
4	7,40	11,7046	0,4930	250,5	576,0	153,5
5	7,84	12,9092	0,5530	234,5	647,0	122,5
6	7,47	11,4490	0,4759	237,9	684,9	165,3
7	7,46	12,1215	0,5189	231,0	640,6	151,7
21	9,89	15,9671	0,7105	258,0	764,2	178,0
22	10,49	17,2944	0,8227	282,0	749,5	202,3
23	9,75	16,7006	0,8186	292,8	763,2	208,0
24	11,85	20,7108	1,0712	269,0	725,2	201,0
25	12,73	23,0326	1,1273	248,6	757,5	210,3
26	16,48	30,5244	1,6891	303,3	680,2	190,3
27	16,48	30,4180	1,6796	268,6	690,9	159,7

M.C. = Media de Cuentas del radionucleido indicado).

Tabla VI. Datos de los ensayos de BATÁN.

Identificador de ensayo de cenizas	M.C. K40	M.C. Pb212	M.C. Pb214
Mod_01	200,3	540,2	145,0
Mod_02	217,3	466,2	115,0
Mod_03	194,3	465,2	122,0
Mod_04	262,3	456,2	108,0
Mod_05	198,3	395,2	98,0
Mod_06	203,3	345,2	100,0
Mod_07	214,3	383,2	84,0
Mod_08	223,3	339,2	98,0
Mod_09	201,3	392,2	165,0
Mod_10	267,3	377,2	130,0

(M.C. = Media de Cuentas del radionucleido indicado)

La humedad de todos los ensayos es: 6,0 %

Identificador de ensayo de cenizas	M.C. K40	M.C. Pb212	M.C. Pb214
Sov_01	288,3	559,2	136,0
Sov_02	289,3	534,2	187,0
Sov_03	254,3	528,2	130,0
Sov_04	253,3	553,2	209,0
Sov_05	278,3	585,2	174,0
Sov_06	257,3	546,2	136,0
Sov_07	254,3	484,2	177,0
Sov_08	256,3	469,2	199,0
Sov_09	236,3	518,2	192,0
Sov_10	253,3	562,2	149,0

(M.C. = Media de Cuentas del radionucleido indicado)

La humedad de todos los ensayos es: 8,5 %

**Tabla VII. Datos de los ensayos de cenizas.
(Carbones MODESTA y SOVILLA II)**

Identificador de ensayo de cenizas	M.C. K40	M.C. Pb212	M.C. Pb214
Jov 01	6,3	-490,8	-77,0
Jov 02	18,3	-336,8	-64,0
Jov 03	32,3	-408,8	-35,0
Jov 04	33,3	-325,8	-39,0
Jov 05	26,3	-418,8	-48,0
Jov 06	0,3	-438,8	-56,0
Jov 07	5,3	-361,8	-72,0
Jov 08	31,3	-380,8	-32,0
Jov 09	-11,7	-344,8	-50,0
Jov 10	47,3	-434,8	-48,0

(M.C. = Media de Cuentas del radionucleido indicado)

La humedad de todos los ensayos es: 8,4 %

Identificador de ensayo de cenizas	M.C. K40	M.C. Pb212	M.C. Pb214
Vic 01	-83,7	-717,8	-115,0
Vic 02	-63,7	-742,8	-121,0
Vic 03	-66,7	-641,8	-166,0
Vic 04	-59,7	-621,8	-158,0
Vic 05	-84,7	-617,8	-132,0
Vic 06	-56,7	-599,8	-141,0
Vic 07	-43,7	-634,8	-141,0
Vic 08	-32,7	-675,8	-182,0
Vic 09	-69,7	-680,8	-125,0
Vic 10	-72,7	-643,8	-125,0

(M.C. = Media de Cuentas del radionucleido indicado)

La humedad de todos los ensayos es: 7,3 %

Tabla VIII. Datos de los ensayos de cenizas.
(Carbones JOVESA y SAN VÍCTOR)

Identificador de ensayo de cenizas	M.C. K40	M.C. Pb212	M.C. Pb214
Rio 01	-80,7	-703,8	-170,0
Rio 02	-86,7	-699,8	-140,0
Rio 03	-62,7	-746,8	-155,0
Rio 04	-68,7	-653,8	-156,0
Rio 05	-69,7	-739,8	-166,0
Rio 06	-86,7	-660,8	-155,0
Rio 07	-83,7	-756,8	-165,0
Rio 08	-41,7	-678,8	-122,0
Rio 09	-91,7	-688,8	-156,0
Rio 10	-87,7	-669,8	-145,0

(M.C. = Media de Cuentas del radionucleido indicado)

La humedad de todos los ensayos es: 8,0 %

Identificador de ensayo de cenizas	M.C. K40	M.C. Pb212	M.C. Pb214
Barc 01	-12,7	-364,8	-88,0
Barc 02	7,3	-403,8	-79,0
Barc 03	-2,7	-304,8	-35,0
Barc 04	-23,7	-386,8	-83,0
Barc 05	41,3	-373,8	-63,0
Barc 06	15,3	-385,8	-86,0
Barc 07	-10,7	-418,8	-74,0
Barc 08	-1,7	-332,8	-113,0
Barc 09	29,3	-462,8	-31,0
Barc 10	-11,7	-359,8	-34,0

(M.C. = Media de Cuentas del radionucleido indicado)

La humedad de todos los ensayos es: 5,8 %

Tabla IX. Datos de los ensayos de cenizas.
(Carbones RIOSA y BARCO)

Identificador de ensayo de cenizas	M.C. K40	M.C. Pb212	M.C. Pb214
MZ1 01	210,3	292,2	59,0
MZ1 02	150,3	236,2	61,0
MZ1 03	184,3	185,2	70,0
MZ1 04	255,3	229,2	105,0
MZ1 05	179,3	220,2	81,0
MZ1 06	197,3	256,2	85,0
MZ1 07	184,3	168,2	83,0
MZ1 08	202,3	154,2	81,0
MZ1 09	173,3	256,2	95,0
MZ1 10	197,3	303,2	30,0

(M.C. = Media de Cuentas del radionucleido indicado)

La humedad de todos los ensayos es: 4,9 %

Identificador de ensayo de cenizas	M.C. K40	M.C. Pb212	M.C. Pb214
MZ2 01	162,3	31,2	65,0
MZ2 02	152,3	18,2	1,0
MZ2 03	129,3	47,2	80,0
MZ2 04	177,3	34,2	23,0
MZ2 05	171,3	12,2	118,0
MZ2 06	198,3	-53,8	34,0
MZ2 07	144,3	6,2	67,0
MZ2 08	146,3	114,2	56,0
MZ2 09	173,3	90,2	75,0
MZ2 10	161,3	67,2	66,0

(M.C. = Media de Cuentas del radionucleido indicado)

La humedad de todos los ensayos es: 6,6 %

**Tabla X. Datos de los ensayos de cenizas.
(Carbones MEZCLA I y MEZCLA II)**

6.4. Resultados de las calibraciones de humedad.

Otros trabajos de investigación y el Proyecto ONLICOAL en particular, han demostrado la buena correlación que existe entre la atenuación y el desfase, medidos en un haz de microondas, y la humedad del carbón atravesado por dicho haz.

Estas correlaciones dan lugar a rectas de calibración para cada carbón, que proporcionan un cálculo muy bueno de la humedad. La obtención de una recta de calibración conjunta, válida para varios tipos de carbón, también es posible si bien en este caso el índice de correlación siempre empeora.

Así mismo es posible hallar correlaciones muy aceptables entre el número de desintegraciones de determinados radionucleidos presentes en el carbón y su contenido en materia mineral.

La razón por la que se llevaron a cabo los ensayos coordinando ambos tipos de medida, se debe a la intención de estudiar la posibilidad de corregir y mejorar las determinaciones de humedad mediante los datos de cenizas, ya que como es sabido la materia mineral es uno de los factores que influye en el comportamiento de las microondas al atravesar el carbón.

Las posibilidades de corrección y los resultados obtenidos se detallan en los siguientes apartados.

En adelante se considerarán:

H (%) = Humedad en % en peso.

ϕ = Desfase, en grados / altura de capa; (°/cm).

A = Atenuación, en dB / altura de capa; (dB/cm).

K_{40} = Desintegraciones en 300 s. debidas al K-40.

Pb_{212} = Desintegraciones en 300 s. debidas al Pb-212.

Pb_{214} = Desintegraciones en 300 s. debidas al Pb-214.

6.4.1. Carbón de Sovilla.

Se han considerado todas las posibles ecuaciones de calibración que se pueden obtener mediante regresión lineal, partiendo de la calculada con desfase y atenuación, y añadiendo variables de corrección en todas sus combinaciones.

- Sólo con desfase y atenuación:

$$H(\%) = 2,0822 + 0,4254 \cdot \phi + 0,0731 \cdot A \quad (\text{Ec. 44})$$

El coeficiente de determinación es $r^2 = 0,96575$, y el error estándar $se_y = 0,5423$.

- Corrección con K-40:

$$H(\%) = 1,8597 + 0,4190 \cdot \phi + 0,1624 \cdot A + 0,00095 \cdot K_{40} \quad (\text{Ec. 45})$$

El coeficiente de determinación es $r^2 = 0,9658$, y el error estándar $se_y = 0,5538$.

- Corrección con Pb-212:

$$H(\%) = 1,4933 + 0,4142 \cdot \phi + 0,2650 \cdot A + 0,0012 \cdot Pb_{212} \quad (\text{Ec. 46})$$

El coeficiente de determinación es $r^2 = 0,9659$, y el error estándar $se_y = 0,5528$.

- Corrección con Pb-214:

$$H(\%) = 2,0528 + 0,4258 \cdot \phi + 0,0654 \cdot A + 0,00017 \cdot Pb_{214} \quad (\text{Ec. 47})$$

El coeficiente de determinación es $r^2 = 0,96575$, y el error estándar $se_y = 0,5540$.

- Corrección con K-40 y Pb-212:

$$H(\%) = 1,2735 + 0,4079 \cdot \phi + 0,3533 \cdot A + 0,00094 \cdot K_{40} + 0,0011 \cdot Pb_{212} \quad (\text{Ec. 48})$$

El coeficiente de determinación es $r^2 = 0,96593$, y el error estándar $se_y = 0,5650$.

- Corrección con K-40 y Pb-214:

$$H(\%) = 1,8490 + 0,4192 \cdot \phi + 0,1584 \cdot A + 0,00094 \cdot K_{40} + 7,14 \cdot 10^{-5} \cdot Pb_{214} \quad (\text{Ec. 49})$$

El coeficiente de determinación es $r^2 = 0,96578$, y el error estándar $se_y = 0,5662$.

- Corrección con Pb-212 y Pb-214:

$$H(\%) = 1,4111 + 0,4151 \cdot \phi + 0,2502 \cdot A + 0,0011 \cdot Pb_{212} + 0,00041 \cdot Pb_{214} \quad (\text{Ec. 50})$$

El coeficiente de determinación es $r^2 = 0,9659$, y el error estándar $se_y = 0,5652$.

- Corrección con K-40, Pb-212 y Pb-214:

$$H(\%) = 1,2180 + 0,4087 \cdot \phi + 0,3390 \cdot A + 0,0009 \cdot K_{40} + 0,0011 \cdot Pb_{212} + 0,0003 \cdot Pb_{214} \quad (\text{Ec. 51})$$

El coeficiente de determinación es $r^2 = 0,96593$, y el error estándar $se_y = 0,5782$.

6.4.2. Carbón de Batán.

Se han considerado todas las posibles ecuaciones de calibración que se pueden obtener mediante regresión lineal, partiendo de la calculada con desfase y atenuación, y añadiendo variables de corrección en todas sus combinaciones.

- Sólo con desfase y atenuación:

$$H(\%) = 0,3614 + 0,7265 \cdot \phi - 3,5188 \cdot A \quad (\text{Ec. 52})$$

El coeficiente de determinación es $r^2 = 0,9876$, y el error estándar $se_y = 0,4241$.

- Corrección con K-40:

$$H(\%) = -2,4858 + 0,8240 \cdot \phi - 5,5084 \cdot A + 0,0110 \cdot K_{40} \quad (\text{Ec. 53})$$

El coeficiente de determinación es $r^2 = 0,9906$, y el error estándar $se_y = 0,3839$.

- Corrección con Pb-212:

$$H(\%) = -0,7753 + 0,5332 \cdot \phi - 0,6067 \cdot A + 0,0030 \cdot Pb_{212} \quad (\text{Ec. 54})$$

El coeficiente de determinación es $r^2 = 0,9893$, y el error estándar $se_y = 0,4137$.

- Corrección con Pb-214:

$$H(\%) = 0,2746 + 0,7151 \cdot \phi - 3,3554 \cdot A + 0,00084 \cdot Pb_{214} \quad (\text{Ec. 55})$$

El coeficiente de determinación es $r^2 = 0,98766$, y el error estándar $se_y = 0,4443$.

- Corrección con K-40 y Pb-212:

$$H(\%) = -2,5420 + 0,7161 \cdot \phi - 3,7944 \cdot A + 0,0092 \cdot K_{40} + 0,0014 \cdot Pb_{212} \quad (\text{Ec. 56})$$

El coeficiente de determinación es $r^2 = 0,9909$, y el error estándar $se_y = 0,4026$.

- Corrección con K-40 y Pb-214:

$$H(\%) = -2,9828 + 0,9373 \cdot \phi - 7,3512 \cdot A + 0,0152 \cdot K_{40} - 0,0056 \cdot Pb_{214} \quad (\text{Ec. 57})$$

El coeficiente de determinación es $r^2 = 0,9915$, y el error estándar $se_y = 0,3884$.

- Corrección con Pb-212 y Pb-214:

$$H(\%) = -0,9135 + 0,4841 \cdot \phi + 0,2042 \cdot A + 0,0051 \cdot Pb_{212} - 0,0065 \cdot Pb_{214} \quad (\text{Ec. 58})$$

El coeficiente de determinación es $r^2 = 0,99025$, y el error estándar $se_y = 0,4161$.

- Corrección con K-40, Pb-212 y Pb-214:

$$H(\%) = -3,6367 + 0,7215 \cdot \phi - 3,9651 \cdot A + 0,0136 \cdot K_{40} + 0,0042 \cdot Pb_{212} - 0,0111 \cdot Pb_{214} \quad (\text{Ec. 59})$$

El coeficiente de determinación es $r^2 = 0,99328$, y el error estándar $se_y = 0,3666$.

6.4.3. Conjunta de Sovilla y Batán.

Se han tenido en cuenta todas las posibles ecuaciones de calibración que se pueden obtener mediante regresión lineal, partiendo de la calculada con desfase y atenuación, y añadiendo variables de corrección en todas sus combinaciones.

Se ha añadido también la calibración que se obtiene mediante la regresión lineal con cuatro variables, donde la corrección se realiza mediante las cuentas totales (Ct), siendo estas la suma de las cuentas de los tres radionucleidos estudiados.

- Sólo con desfase y atenuación:

$$H(\%) = 2,0343 + 0,4316 \cdot \phi + 0,1414 \cdot A \quad (\text{Ec. 60})$$

El coeficiente de determinación es $r^2 = 0,9650$, y el error estándar $se_y = 0,6143$.

- Corrección con K-40:

$$H(\%) = 1,5473 + 0,4203 \cdot \phi + 0,2552 \cdot A + 0,00223 \cdot K_{40} \quad (\text{Ec. 61})$$

El coeficiente de determinación es $r^2 = 0,9652$, y el error estándar $se_y = 0,6212$.

- Corrección con Pb-212:

$$H(\%) = -0,7208 + 0,3713 \cdot \phi + 1,3055 \cdot A + 0,0046 \cdot Pb_{212} \quad (\text{Ec. 62})$$

El coeficiente de determinación es $r^2 = 0,9747$, y el error estándar $se_y = 0,5290$.

- Corrección con Pb-214:

$$H(\%) = 0,8545 + 0,4415 \cdot \phi - 0,0530 \cdot A + 0,0070 \cdot Pb_{214} \quad (\text{Ec. 63})$$

El coeficiente de determinación es $r^2 = 0,9668$, y el error estándar $se_y = 0,6066$.

- Corrección con K-40 y Pb-212:

$$H(\%) = -1,7326 + 0,3480 \cdot \phi + 1,5566 \cdot A + 0,0043 \cdot K_{40} + 0,0047 \cdot Pb_{212} \quad (\text{Ec. 64})$$

El coeficiente de determinación es $r^2 = 0,9753$, y el error estándar $se_y = 0,5300$.

- Corrección con K-40 y Pb-214:

$$H(\%) = 0,69275 + 0,4369 \cdot \phi - 0,0049 \cdot A + 0,00086 \cdot K_{40} + 0,00677 \cdot Pb_{214} \quad (\text{Ec. 65})$$

El coeficiente de determinación es $r^2 = 0,9668$, y error estándar $se_y = 0,6148$.

- Corrección con Pb-212 y Pb-214:

$$H(\%) = -0,70516 + 0,3708 \cdot \phi + 1,3151 \cdot A + 0,0046 \cdot Pb_{212} - 0,00016 \cdot Pb_{214} \quad (\text{Ec. 66})$$

El coeficiente de determinación es $r^2 = 0,9747$, y el error estándar $se_y = 0,5362$.

- Corrección con cuentas totales:

$$H(\%) = -1,8092 + 0,3664 \cdot \phi + 1,21716 \cdot A + 0,00388 \cdot Ct \quad (\text{Ec. 67})$$

El coeficiente de determinación es $r^2 = 0,9745$, y el error estándar $se_y = 0,5312$.

- Corrección con K-40, Pb-212 y Pb-214:

$$H(\%) = -1,6820 + 0,3416 \cdot \phi + 1,6633 \cdot A + 0,00465 \cdot K_{40} + 0,00489 \cdot Pb_{212} - 0,0014 \cdot Pb_{214} \quad (\text{Ec. 68})$$

El coeficiente de determinación es $r^2 = 0,9754$, y el error estándar $se_y = 0,5369$.

6.4.4. Carbón de Camocha.

Se han considerado solamente las ecuaciones de calibración que resultan de las correlaciones lineales en dos variables (desfase y atenuación), y en cinco variables (desfase, atenuación, cuentas de K-40, de Pb-212 y de Pb-214).

- Sólo con desfase y atenuación:

$$H(\%) = -1,98895 + 0,77495 \cdot \phi - 0,6845 \cdot A \quad (\text{Ec. 69})$$

El coeficiente de determinación es $r^2 = 0,9618$, y el error estándar $se_y = 0,4064$.

- Corrección con K-40, Pb-212 y Pb-214:

$$H(\%) = -3,02255 + 0,8237 \cdot \phi - 1,3144 \cdot A + 0,0045 \cdot K_{40} + 0,00048 \cdot Pb_{212} + 0,000396 \cdot Pb_{214} \quad (\text{Ec. 70})$$

El coeficiente de determinación es $r^2 = 0,9647$, y el error estándar $se_y = 0,4102$.

6.4.5. Carbón de Sudáfrica.

Se han considerado solamente las ecuaciones de calibración que resultan de las correlaciones lineales en dos variables (desfase y atenuación), y en cinco variables (desfase, atenuación, cuentas de K-40, de Pb-212 y de Pb-214).

- Sólo con desfase y atenuación:

$$H(\%) = 1,9829 + 0,5765 \cdot \phi - 1,0664 \cdot A \quad (\text{Ec. 71})$$

El coeficiente de determinación es $r^2 = 0,9686$, y el error estándar $se_y = 0,3170$.

- Corrección con K-40, Pb-212 y Pb-214:

$$H(\%) = - 0,60098 + 0,66887 \cdot \phi - 2,0940 \cdot A + 0,0054 \cdot K_{40} + 0,0014 \cdot Pb_{212} + 0,0032 \cdot Pb_{214} \quad (\text{Ec. 72})$$

El coeficiente de determinación es $r^2 = 0,9726$, y el error estándar $se_y = 0,3337$.

6.4.6. Conjunta de todos.

Para estudiar las posibilidades de corrección en una calibración que incluya varios carbones, se ha hecho la correlación conjunta de los cuatro tipos ensayados tanto en dos como en cinco variables, y cuyos resultados son los que se muestran a continuación.

- Sólo con desfase y atenuación:

$$H(\%) = 5,7962 - 0,3017 \cdot \phi + 11,3648 \cdot A \quad (\text{Ec. 73})$$

El coeficiente de determinación es $r^2 = 0,8678$, y el error estándar $se_y = 0,9735$.

- Corrección con K-40, Pb-212 y Pb-214:

$$H(\%) = - 3,3096 + 0,0443 \cdot \phi + 6,6252 \cdot A + 0,00325 \cdot K_{40} + 0,0084 \cdot Pb_{212} + 0,0042 \cdot Pb_{214} \quad (\text{Ec. 74})$$

El coeficiente de determinación es $r^2 = 0,9398$, y el error estándar $se_y = 0,6678$.

Eliminando el carbón de importación (Sudáfrica), y haciendo las calibraciones conjuntas de los tres carbones nacionales restantes (datos de las tablas III, V y VI solamente) se obtienen los siguientes resultados:

- Sólo con desfase y atenuación:

$$H(\%) = 5,93996 - 0,4876 \cdot \phi + 14,8292 \cdot A \quad (\text{Ec. 75})$$

El coeficiente de determinación es $r^2 = 0,9066$, y el error estándar $se_y = 0,8715$.

- Corrección con K-40, Pb-212 y Pb-214:

$$H(\%) = - 2,98058 - 0,06288 \cdot \phi + 8,38188 \cdot A + 0,0075 \cdot K_{40} + 0,0072 \cdot Pb_{212} - 0,00176 \cdot Pb_{214} \quad (\text{Ec. 76})$$

El coeficiente de determinación es $r^2 = 0,9504$, y el error estándar $se_y = 0,6489$.

6.5. Resultados de la calibración de cenizas.

Se ha realizado un estudio comparativo entre las ecuaciones de calibración que se pueden obtener utilizando exclusivamente la detección de radiactividad natural. Una vez obtenida la mejor de estas calibraciones, se ha introducido en ella la humedad como variable de corrección y se ha comprobado que la calibración mejora.

Este último ajuste se obtiene mediante los radionucleidos K-40, Pb-212 y Pb-214, y con la humedad como parámetro corrector. Es decir, se trata de una regresión lineal en cuatro variables.

Las correlaciones estudiadas en este apartado del trabajo, originan rectas de calibración para el contenido en materia mineral, que son utilizables para cualquier carbón cuyo contenido en cenizas esté situado dentro del rango abarcado por la calibración.

En los subapartados que siguen, se considerarán:

Cz (%) = Materia mineral (cenizas) en % en peso sobre seco.

K_{40} = Desintegraciones en 300 s. debidas al K-40.

Pb_{212} = Desintegraciones en 300 s. debidas al Pb-212.

Pb_{214} = Desintegraciones en 300 s. debidas al Pb-214.

CT = Suma de desintegraciones en 300 s. de los tres isótopos.

H = Humedad en % en peso.

$CM_{isótopo}$ = Media de desintegraciones del "isótopo".

6.5.1. Ecuaciones sólo con radionucleidos.

Se han considerado todas las posibles ecuaciones de calibración que se pueden obtener mediante regresión lineal, comenzando por las originadas mediante un solo radionucleido y la suma total de desintegraciones, las combinaciones dos a dos de radionucleidos y finalmente la correlación con los tres isótopos.

- Con K-40:

$$Cz(\%) = 11,6560 + 0,0708 \cdot K_{40} \quad (\text{Ec. 77})$$

El coeficiente de determinación es $r^2 = 0,9493$, y el error estándar $se_y = 2,2299$.

- Con Pb-212:

$$Cz(\%) = 18,686 + 0,0163 \cdot Pb_{212} \quad (\text{Ec. 78})$$

El coeficiente de determinación es $r^2 = 0,7164$, y el error estándar $se_y = 5,2727$.

- Con Pb-214:

$$Cz(\%) = 17,0974 + 0,06575 \cdot Pb_{214} \quad (\text{Ec. 79})$$

El coeficiente de determinación es $r^2 = 0,6943$, y el error estándar $se_y = 2,4748$.

- Con cuentas totales:

$$Cz(\%) = 16,9146 + 0,0117 \cdot CT \quad (\text{Ec. 80})$$

El coeficiente de determinación es $r^2 = 0,79598$, y el error estándar $se_y = 4,4725$.

- Con K-40 y Pb-212:

$$Cz(\%) = 12,2362 + 0,0625 \cdot K_{40} + 0,0027 \cdot Pb_{212} \quad (\text{Ec. 81})$$

El coeficiente de determinación es $r^2 = 0,9554$, y el error estándar $se_y = 2,0969$.

- Con K-40 y Pb-214:

$$Cz(\%) = 11,9045 + 0,0638 \cdot K_{40} + 0,0094 \cdot Pb_{214} \quad (\text{Ec. 82})$$

El coeficiente de determinación es $r^2 = 0,9540$, y el error estándar $se_y = 2,1291$.

- Con Pb-212 y Pb-214:

$$Cz(\%) = 11,9045 + 0,0638 \cdot Pb_{212} + 0,0094 \cdot Pb_{214} \quad (\text{Ec. 83})$$

El coeficiente de determinación es $r^2 = 0,7168$, y el error estándar $se_y = 5,2848$.

- Con K-40, Pb-212 y Pb-214:

$$Cz(\%) = 12,3677 + 0,0627 \cdot K_{40} + 0,0039 \cdot Pb_{212} - 0,0053 \cdot Pb_{214} \quad (\text{Ec. 84})$$

El coeficiente de determinación es $r^2 = 0,9556$, y el error estándar $se_y = 2,0989$.

6.5.2. Ecuación incluyendo humedad.

A la vista de que el mejor resultado se obtiene cuando la calibración incluye los desintegraciones de los tres radionucleidos, se ha hecho la corrección de ésta última (ec.84) mediante los datos de humedad (regresión lineal en cuatro variables), con lo que se tiene:

- Con K-40, Pb-212, Pb-214 y H:

$$Cz(\%) = 16,3870 + 0,0600 \cdot K_{40} + 0,0052 \cdot Pb_{212} - 0,0012 \cdot Pb_{214} - 0,4550 \cdot H$$

(Ec. 85)

El coeficiente de determinación es $r^2 = 0,9706$, y el error estándar $se_y = 1,7133$.

7. DISCUSIONES.

7.1. Humedad corregida mediante cenizas.

Las comprobaciones llevadas a cabo fijándose en los coeficientes de determinación, descubren que es posible realizar una mejora sobre las distintas ecuaciones de calibración calculadas exclusivamente a partir de los datos de las mediciones de microondas, sin más que utilizar como elementos de corrección los resultados procedentes del equipo detector de cenizas.

Este hecho concuerda con lo apuntado en el capítulo 3, donde se señalaba que el diferente contenido en materia mineral afecta al comportamiento dieléctrico del carbón y en consecuencia a la transmisión de la señal de microondas.

Los efectos de esta corrección, son bastante dispares según se realice sobre la calibración específica de un solo carbón y aún dentro de éstas para distintas variedades del combustible, o sobre calibraciones conjuntas de varios carbones.

En cualquier caso, el efecto de introducir los datos de cenizas en las regresiones lineales siempre es positivo; aumenta el coeficiente de determinación y por tanto permite calibraciones más precisas. Además, la mejora máxima siempre se obtiene cuando la correlación se hace en cinco variables; esto es, utilizando como corrección el número de desintegraciones de los tres radionucleidos considerados en la medición de las cenizas.

En los apartados que siguen, se discuten los resultados de cada uno de los carbones objeto del estudio.

Estudiada la calibración específica para cada uno de ellos, Batán es el que presenta la máxima mejora en el coeficiente de determinación (+0,0057) cuando se pasa de la regresión lineal en dos variables a la de cinco variables.

Sovilla sin embargo, apenas experimenta mejora (+0,0002), situándose entre ambos Camocha y Sudáfrica con mejoras respectivas de +0,003 y +0,0041.

Los mejores resultados de la corrección por cenizas tienen lugar cuando se establecen ecuaciones de calibración conjunta, es decir, válidas para varios tipos de carbón simultáneamente, y que desde un punto de vista práctico presentan gran interés.

7.1.1. Corrección para Sovilla.

Las posibilidades de corrección de las ecuaciones de calibración específicas de este carbón, son las más limitadas de los cuatro ensayados.

Estudiando la mejora de los coeficientes de determinación de las regresiones lineales, puede observarse que estos aumentan, partiendo de la ecuación sólo con parámetros de microondas, en el siguiente orden:

Corregido con	Mejora del r^2
Pb214	$8,77 \times 10^{-7}$
K40	$2,85 \times 10^{-5}$
K40 y Pb214	$2,86 \times 10^{-5}$
Pb212	0,000148
Pb212 y Pb214	0,000154
K40 y Pb 212	0,000176
K40, Pb212 y Pb214	0,000179

Para este carbón, el isótopo que solo o conjuntamente con alguno de los otros dos y dentro de lo limitado de las posibilidades, proporciona una mayor mejora en la determinación es el Pb-212.

En el orden señalado la mejora resulta creciente, y aunque los efectos correctivos de las cenizas se muestran poco significativos, cabe indicar que la máxima corrección se obtiene cuando se consideran las desintegraciones de los tres radionucleidos.

En la parte inferior de la gráfica I se representa la variación de los coeficientes de determinación en función de las variables de corrección.

7.1.2. Corrección para Batán.

Para este carbón se han observado los mayores efectos correctores de las cenizas sobre la determinación de la humedad, cuando se consideran ecuaciones de calibración específicas para él.

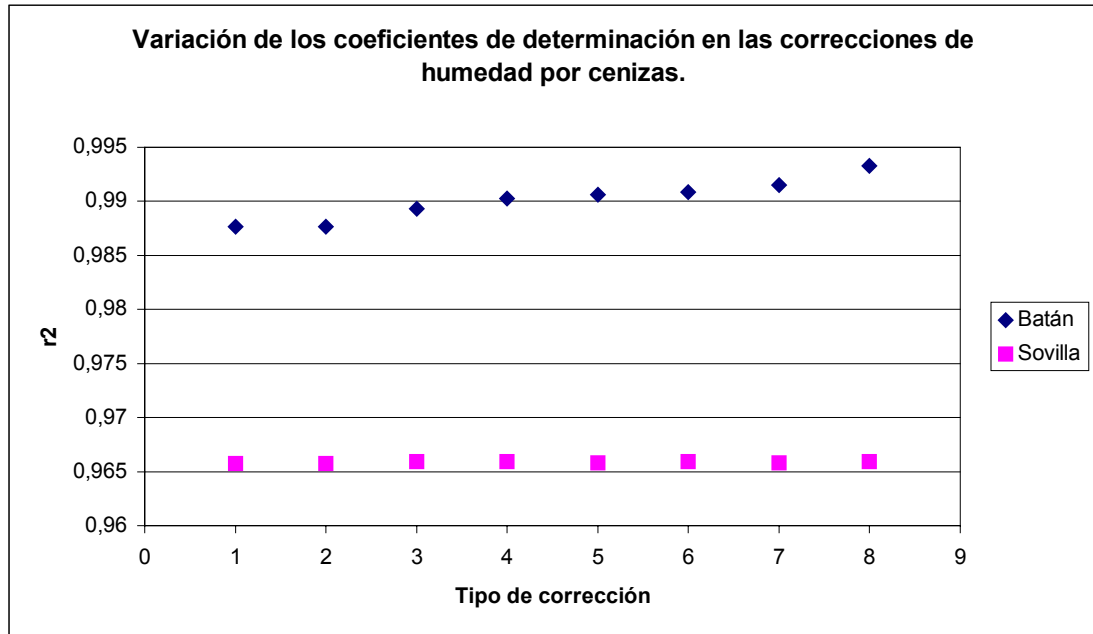
El orden de mejora de los coeficientes de determinación de las regresiones lineales, partiendo de su ecuación sólo con parámetros de microondas, difiere ligeramente del obtenido para Sovilla, y es en este caso el siguiente:

Corregido con	Mejora del r^2
Pb214	0,00003
Pb212	0,00167
Pb212 y Pb214	0,00262
K40	0,00296
K40 y Pb212	0,00325
K40 y Pb 214	0,00388
K40, Pb212 y Pb214	0,00566

Para ésta variedad de carbón, el K-40 parece mostrarse como el isótopo que, tanto solo como con alguno de los otros dos, proporciona los mayores porcentajes de mejora en la determinación.

En el orden señalado la mejora es creciente, y la máxima corrección se obtiene cuando se tienen en cuenta las desintegraciones de los tres radionucleidos.

En la parte superior de la gráfica I puede verse la variación de los coeficientes de determinación en función de las variables de corrección para este carbón.



Gráfica I. Variación de r^2 en las distintas correcciones a la ecuación de cálculo de la humedad, para los carbones de Sevilla y Batán.

NOTA: El tipo de corrección se corresponde con la relación siguiente:

- 1 Sólo parámetros de microondas.
- 2 Corrección con Pb-214.
- 3 Corrección con Pb-212.
- 4 Corrección con Pb-212 y Pb-214.
- 5 Corrección con K-40.
- 6 Corrección con K-40 y Pb-212.
- 7 Corrección con K-40 y Pb-214.
- 8 Corrección con los tres radionucleidos.

7.1.3. Corrección conjunta de Sovilla y Batán.

Cuando se busca una ecuación de correlación que sirva simultáneamente para calcular la humedad de más de un tipo de carbón mediante los datos de microondas, el coeficiente de determinación que se obtiene siempre resulta peor que el más bajo de los coeficientes obtenidos en las correlaciones específicas de cada uno de los carbones por separado.

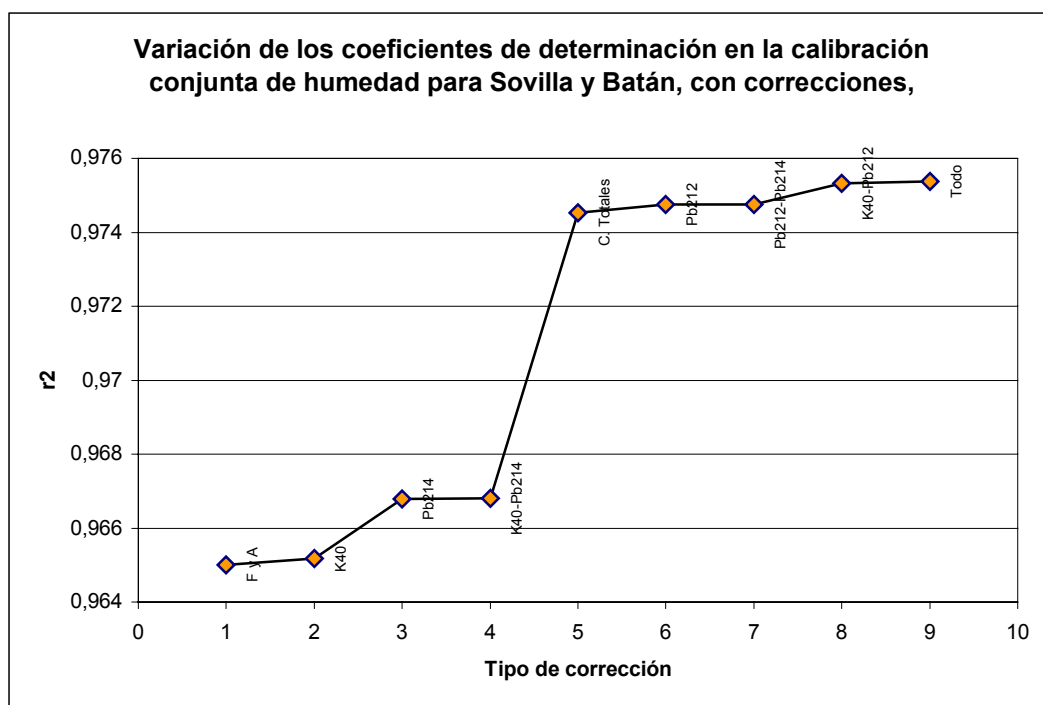
Resulta entonces muy interesante poder realizar una mejora a través de la corrección por cenizas. Podemos preguntarnos qué sucede cuando lo que se busca es una calibración conjunta donde las posibilidades de corrección de uno de los carbones son casi nulas cuando se le considera aislado.

Si consideramos la calibración conjunta de Batán y Sovilla, y todas las posibilidades de corrección, se observa lo siguiente:

Corregido con	Mejora del r^2
K40	0,00016
Pb214	0,00177
K40 y Pb214	0,00179
Cuentas totales	0,00952
Pb212	0,009736
Pb212 y Pb214	0,009737
K40 y Pb 212	0,01031
K40, Pb212 y Pb214	0,01037

El isótopo preferente en este caso es el Pb-212, y nuevamente la máxima mejora se obtiene a través de la corrección con los tres radionucleidos, siendo en este caso bastante significativa (ligeramente superior al 1%).

Se ha incluido una corrección por cuentas totales, pero se observa que el efecto está por debajo del que se logra cuando las desintegraciones de cada isótopo se consideran por separado. La variación de los r^2 se muestra en la gráfica II.



Gráfica II. Variación de r^2 en las distintas correcciones a la calibración de humedad conjunta de Sevilla y Batán.

7.1.4. Corrección para Camocha.

Una vez comprobado que resulta factible mejorar las ecuaciones de correlación para el cálculo de la humedad del carbón, utilizando como parámetros de corrección los que nos proporciona el equipo medidor de cenizas, y que la máxima mejora resulta de considerar las regresiones lineales en cinco variables, para los dos carbones restantes y para las calibraciones globales finales se han efectuado únicamente las comparaciones entre las regresiones de microondas (dos variables) y las regresiones corregidas.

En tal sentido, el carbón de Camocha admite una corrección ligeramente significativa:

Corregido con	Mejora del r^2
K40, Pb212 y Pb214	0,00304

El r^2 de su ecuación inicial (sólo microondas), está por debajo del comprobado para Sovilla, y tras la corrección se aproxima bastante al mismo. Hay que recordar que Sovilla es un carbón sin corrección significativa desde un punto de vista práctico.

7.1.5. Corrección para Sudáfrica.

En el Proyecto ONLICOAL se ha tomado como representativo de un carbón de importación.

Se parte de una ecuación inicial cuyo r^2 es ligeramente superior al de Sovilla; y de los cuatro ensayados es el segundo de mayor mejora mediante la corrección propuesta:

Corregido con	Mejora del r^2
K40, Pb212 y Pb214	0,0041

El r^2 de la correlación corregida supera a los obtenidos para el resto de carbones, excepto Batán, y resulta del orden del que se obtiene para la calibración conjunta corregida de Sovilla-Batán.

7.1.6. Correcciones conjuntas de todos.

Como cabe esperar, el coeficiente de determinación cuando se calcula una ecuación de calibración conjunta para los cuatro carbones empeora, dando en el caso de la regresión lineal obtenida sólo con parámetros de microondas:

$$r^2 = 0,8678$$

La corrección por cenizas aporta una mejora notable, entorno al 7%, lo que nos sitúa de nuevo a la correlación dentro de unos márgenes muy buenos:

Corregido con	Mejora del r^2
K40, Pb212 y Pb214	0,0721

Cuando se prescinde del carbón de importación, la correlación conjunta inicial aunque peor que las correlaciones individuales, se encuentra dentro de unos valores aceptables:

$$r^2 = 0,9066$$

Y la corrección por cenizas aporta una mejora algo más reducida que antes, entorno al 4,4%, resultando una correlación final corregida, para el grupo de carbones de una misma zona geográfica, que cabe considerar como muy satisfactoria:

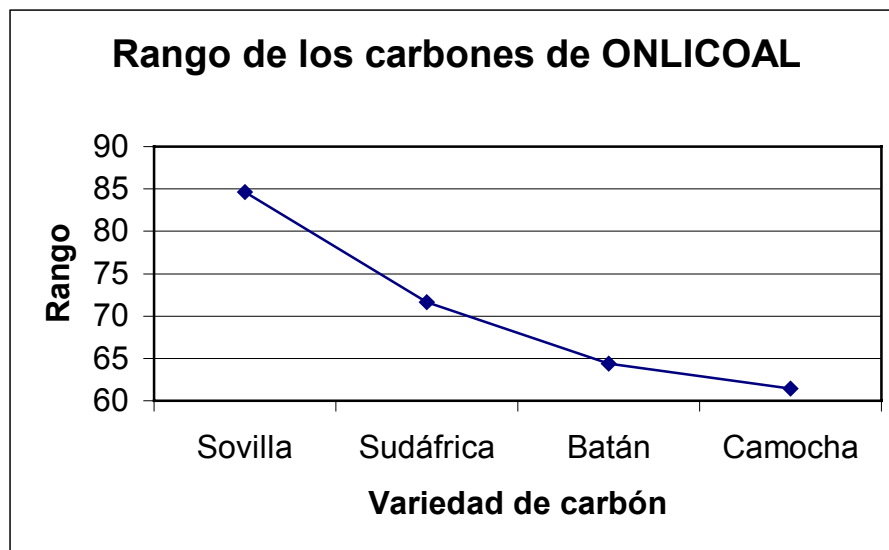
Corregido con	Mejora del r^2
K40, Pb212 y Pb214	0,0438

Una posible justificación de la notable mejora que resulta de considerar conjuntamente todos los carbones vendría dada porque entre los cuatro se cubre un margen de rango (*rank*) entre 61,4 y 84,6 de una manera razonablemente uniforme como se aprecia en la gráfica III.

De ésta manera, Camocha vendría a ampliar el margen de rango, y Sudáfrica lo completaría con un valor comprendido entre los de las variedades iniciales (Sovilla y

Batán). Como resultado, la calibración conjunta resulta representativa de un grupo de carbones más amplio.

Se puede decir por tanto, que es posible mejorar la precisión del sistema de medición de microondas, considerando las mediciones de cenizas. El procedimiento expuesto viene a corregir el error que se comete cuando no se tiene en cuenta el efecto dieléctrico de la materia mineral. Por otra parte, este procedimiento permite una aplicación práctica interesante como es el obtener ecuaciones de cálculo, razonablemente precisas, que sean válidas para varios carbones simultáneamente.



Gráfica III. Rango (% de carbono fijo s/seco y limpio) de los carbones *principales* del Proyecto ONLICOAL.

NOTA: Si bien la norma ASTM D 388 indica que la clasificación de los carbones por rango ha de hacerse mediante el poder calorífico cuando el % de carbono fijo es menor de 69, con el fin de poder comparar los cuatro carbones con idéntico criterio se ha calculado el rango de todos ellos atendiendo a su contenido en carbono fijo.

7.1.7. Calibraciones y errores.

Junto con los coeficientes de determinación de las regresiones, el error estándar de la regresión es otro parámetro que nos informa sobre la bondad del ajuste de las ecuaciones de calibración a los datos de partida.

Si consideramos los errores estándar (se_y) obtenidos en los diferentes casos tenemos lo siguiente:

Para Sovilla y Batán:

Corregido con	se_y de Sovilla	se_y de Batán	se_y conjunta
Sin corrección	0,5423	0,4241	0,6143
Pb214	0,5540	0,4443	0,6212
K40	0,5538	0,4137	0,6066
K40 y Pb214	0,5662	0,4161	0,6148
Cuentas totales	-----	-----	0,5312
Pb212	0,5528	0,3839	0,5290
Pb212 y Pb214	0,5652	0,4026	0,5362
K40 y Pb 212	0,5650	0,3884	0,5300
K40, Pb212 y Pb214	0,5782	0,3666	0,5369

Se observa que los errores estándar son razonablemente bajos, y globalmente el comportamiento de la variación del error guarda bastante paralelismo con las variaciones de r^2 ya vistas.

Así, para el carbón de Sovilla apenas hay variación significativa; Batán sí acusa una aminoración significativa del error estándar alcanzando el valor más bajo para la mejor de las correcciones. En las calibraciones conjuntas de ambos, la tendencia del error estándar es a disminuir en el mismo orden en que mejoran las correcciones, si bien el mínimo no se corresponde con la ecuación que utiliza los tres radionucleidos.

Con los otros dos carbones principales y con las calibraciones globales de los cuatro, se han estudiado, al igual que con los r^2 , los errores estándar de la calibración sólo con microondas (sin corrección) y de la mejor de las correlaciones corregidas:

Para Camocha, Sudáfrica y conjuntas totales:

Corregido con	se _y de Camocha	se _y de Sudáfrica	se _y conjunta de todos	se _y conjunta de regionales
Sin corrección	0,4064	0,3170	0,9735	0,8715
K40, Pb212 y Pb214	0,4102	0,3337	0,6678	0,6489

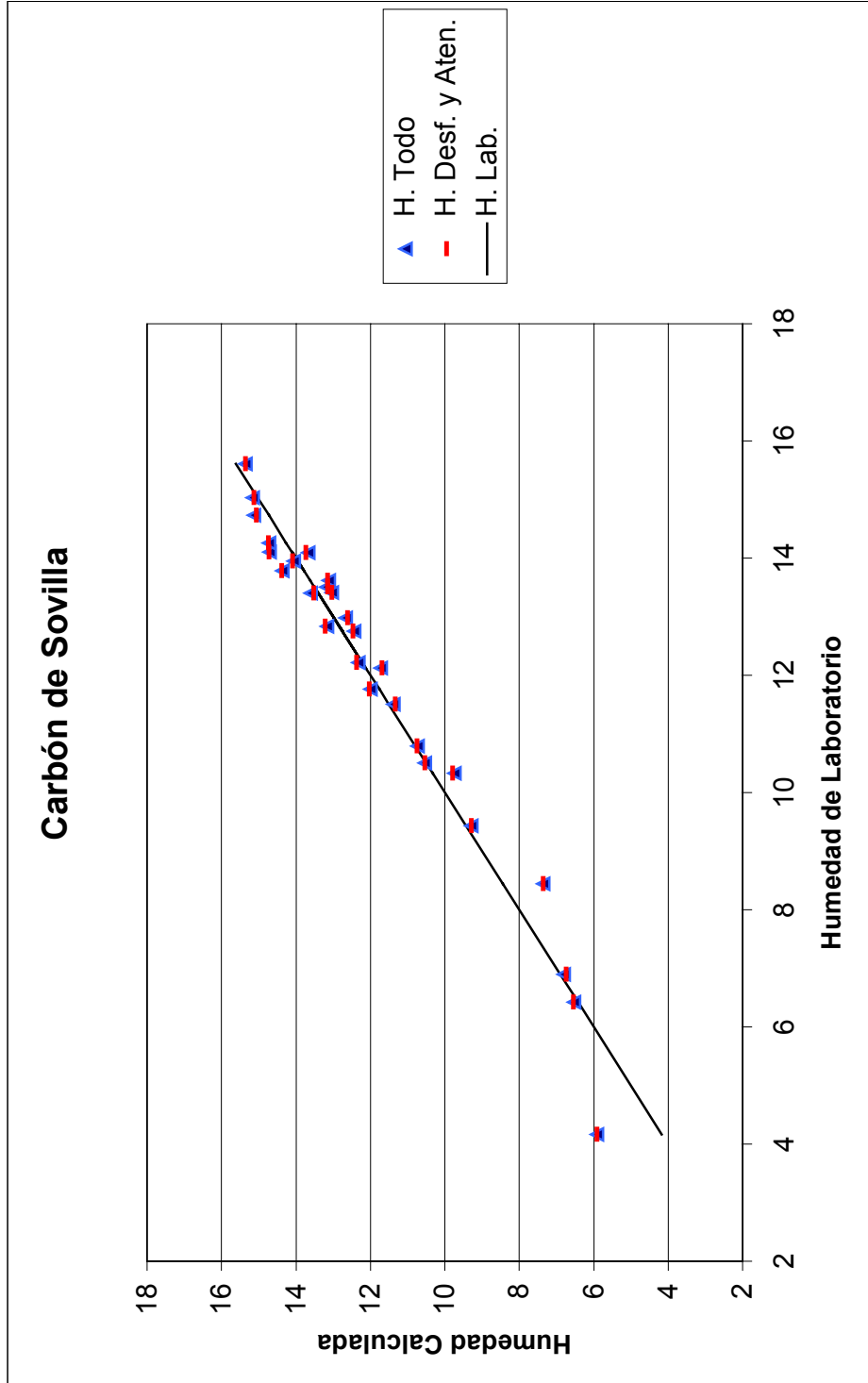
Los carbones de Camocha y Sudáfrica no sufren mucha variación del se_y, siendo un poco mayor en este último y en ambos casos aumenta respecto al correspondiente a la correlación sin corregir

Cuando se hacen las calibraciones conjuntas, el error estándar se aproxima al 1%, tanto si se considera el carbón representativo de importación como si sólo se tienen en cuenta variedades regionales; pero al introducir la corrección, el se_y mejora significativamente alcanzando valores muy aceptables, lo que junto con la comprobada mejora de los r² permite afirmar que utilizar los tres radionucleidos es una buena manera de corregir el cálculo de humedad mediante datos de materia mineral.

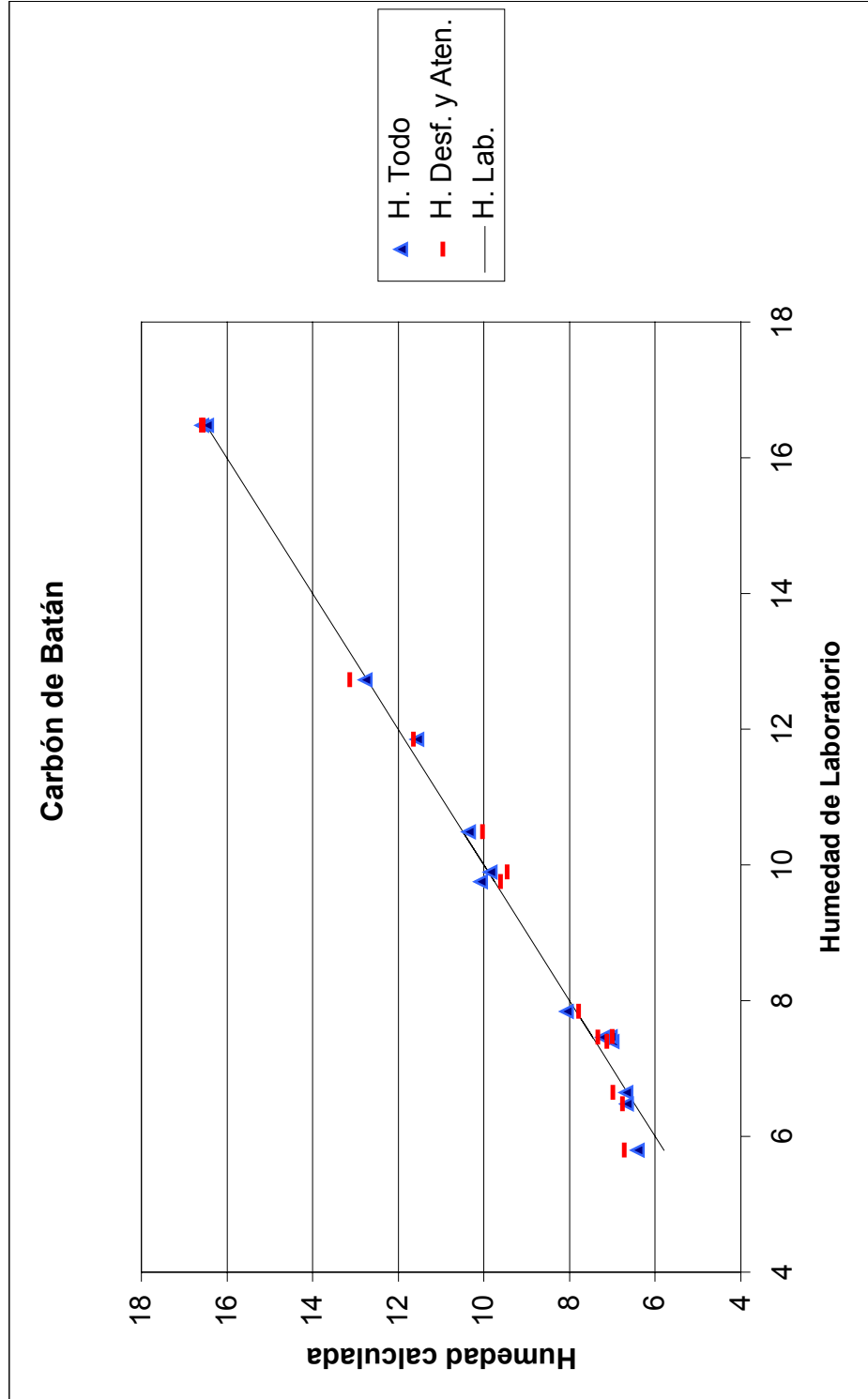
En las gráficas IV a X, se han representado los resultados de aplicar las ecuaciones de calibración, sólo con microondas y corregida con los tres nucleidos, a cada uno de los casos estudiados. Pueden comprobarse resultados ya expuestos, tales como la poca diferencia de resultados en Sovilla, o el mayor agrupamiento de los puntos hacia la recta de “humedad de laboratorio”, en aquellos carbones que admiten mayor corrección y en las calibraciones conjuntas.

Finalmente, las gráficas XI a XVII, son una comparación de las diferencias entre los valores de laboratorio y los de las ecuaciones de calibración sólo con microondas y corregida, para todos los casos estudiados.

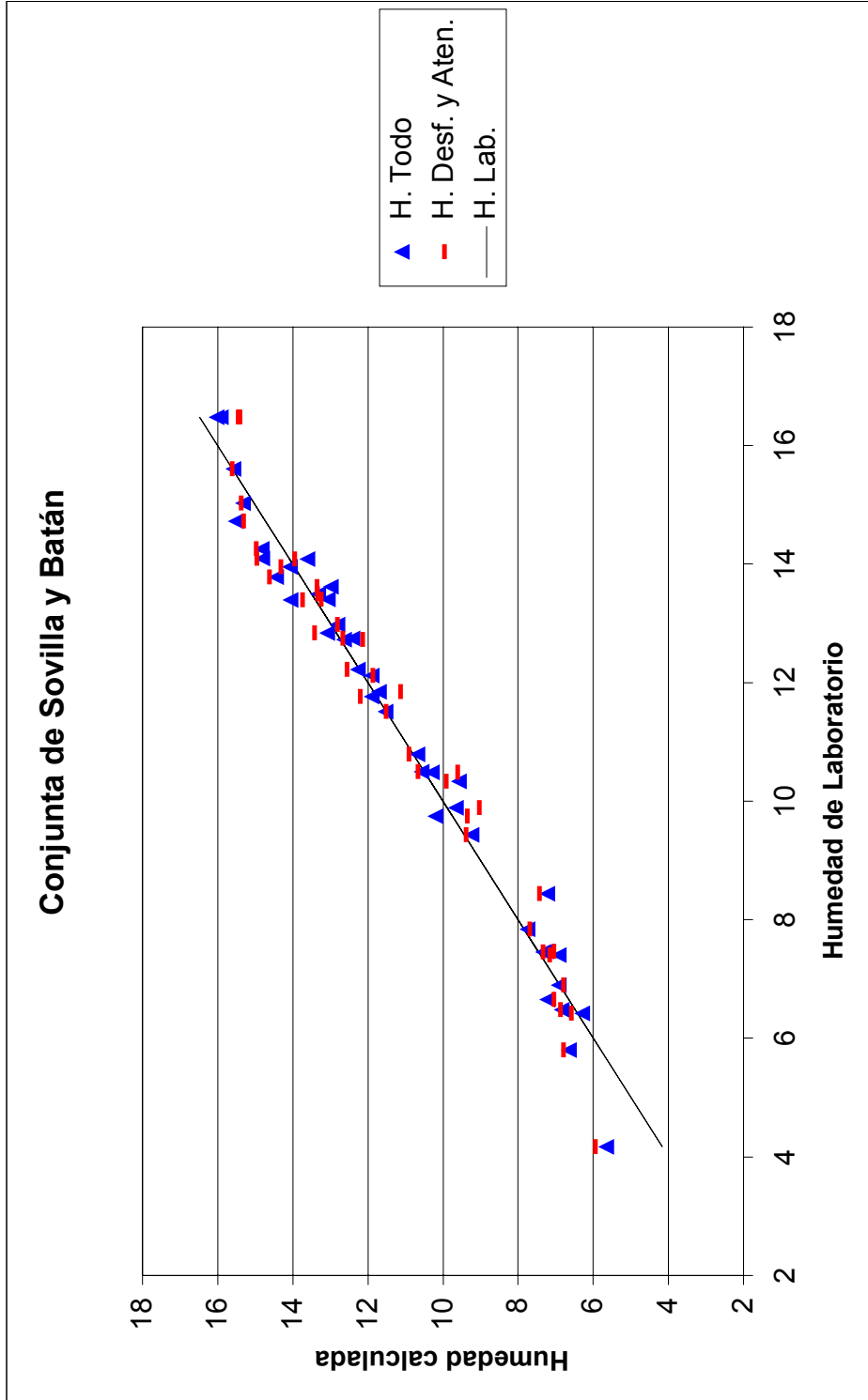
Es fácilmente comprobable la mejora del error absoluto, salvo en la calibración particular de Sovilla, y cómo utilizando las ecuaciones corregidas mediante cenizas, este error de la medición disminuye y queda acotado en valores muy satisfactorios (menos del 1,5% de contenido en humedad) en el caso de las calibraciones globales de todos los carbones.



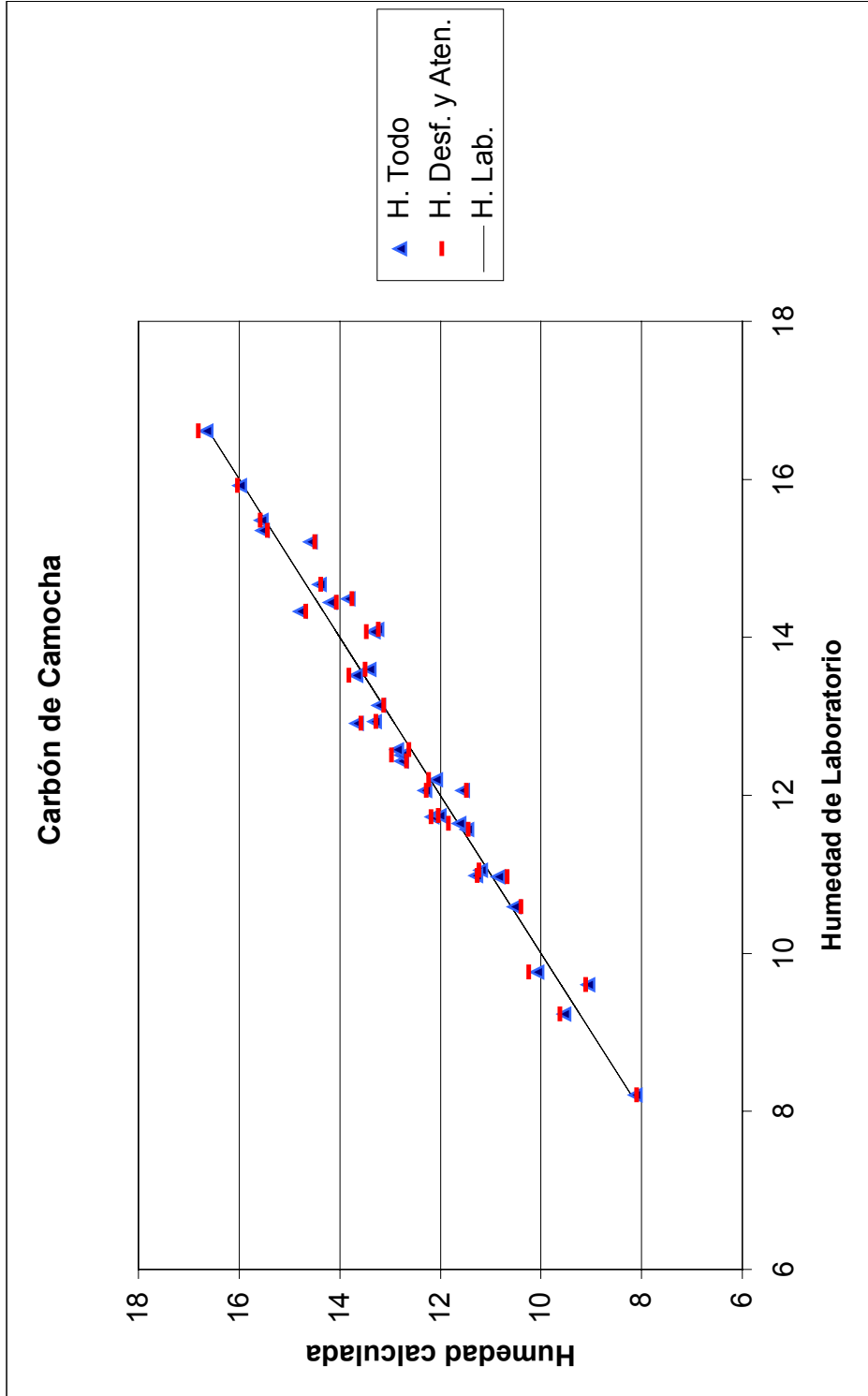
Gráfica IV. Resultados de la calibración de humedad corregida para Sovilla (Ec. 51)



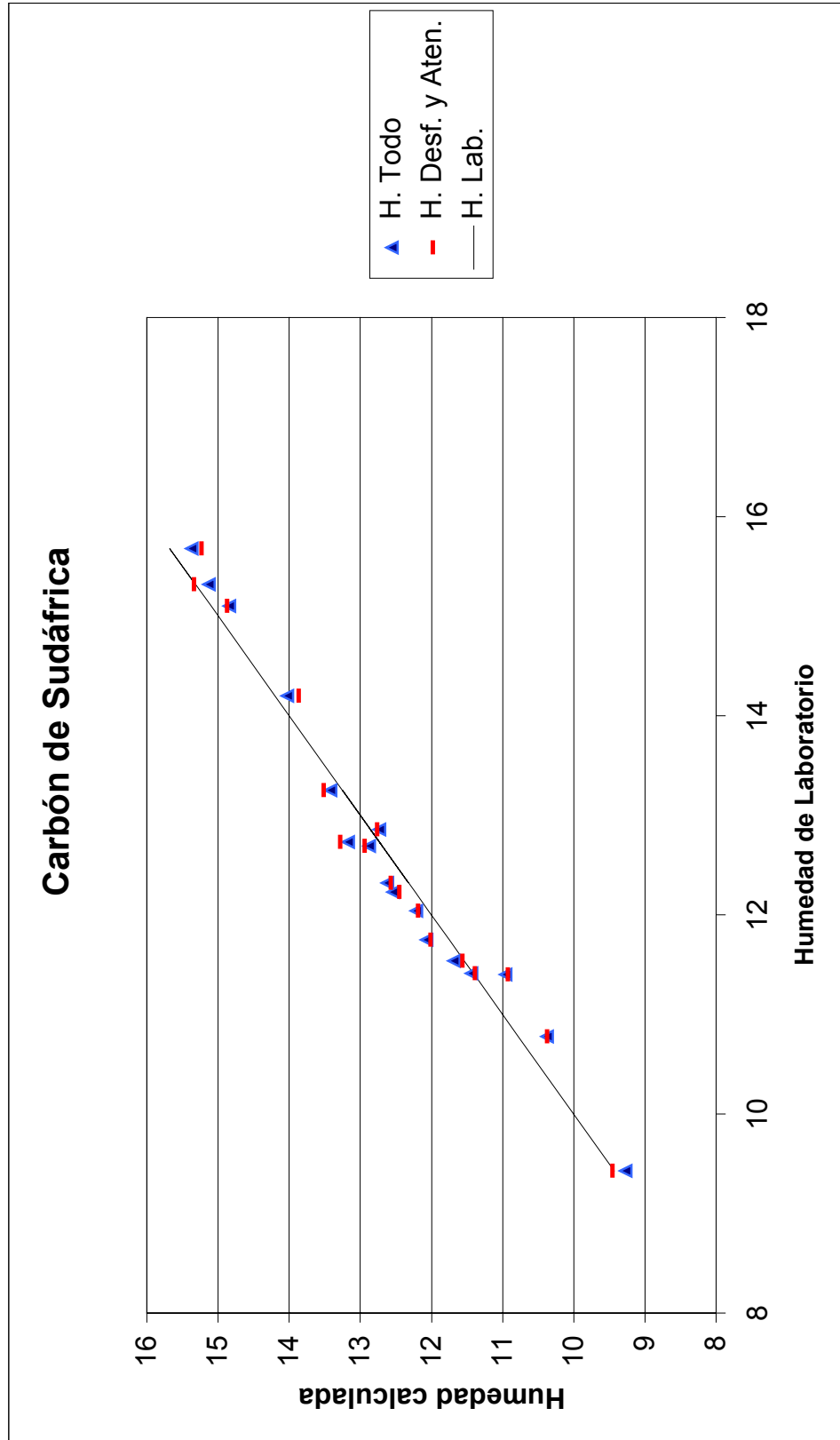
Gráfica V. Resultados de la calibración de humedad corregida para Batán. (Ec. 59)



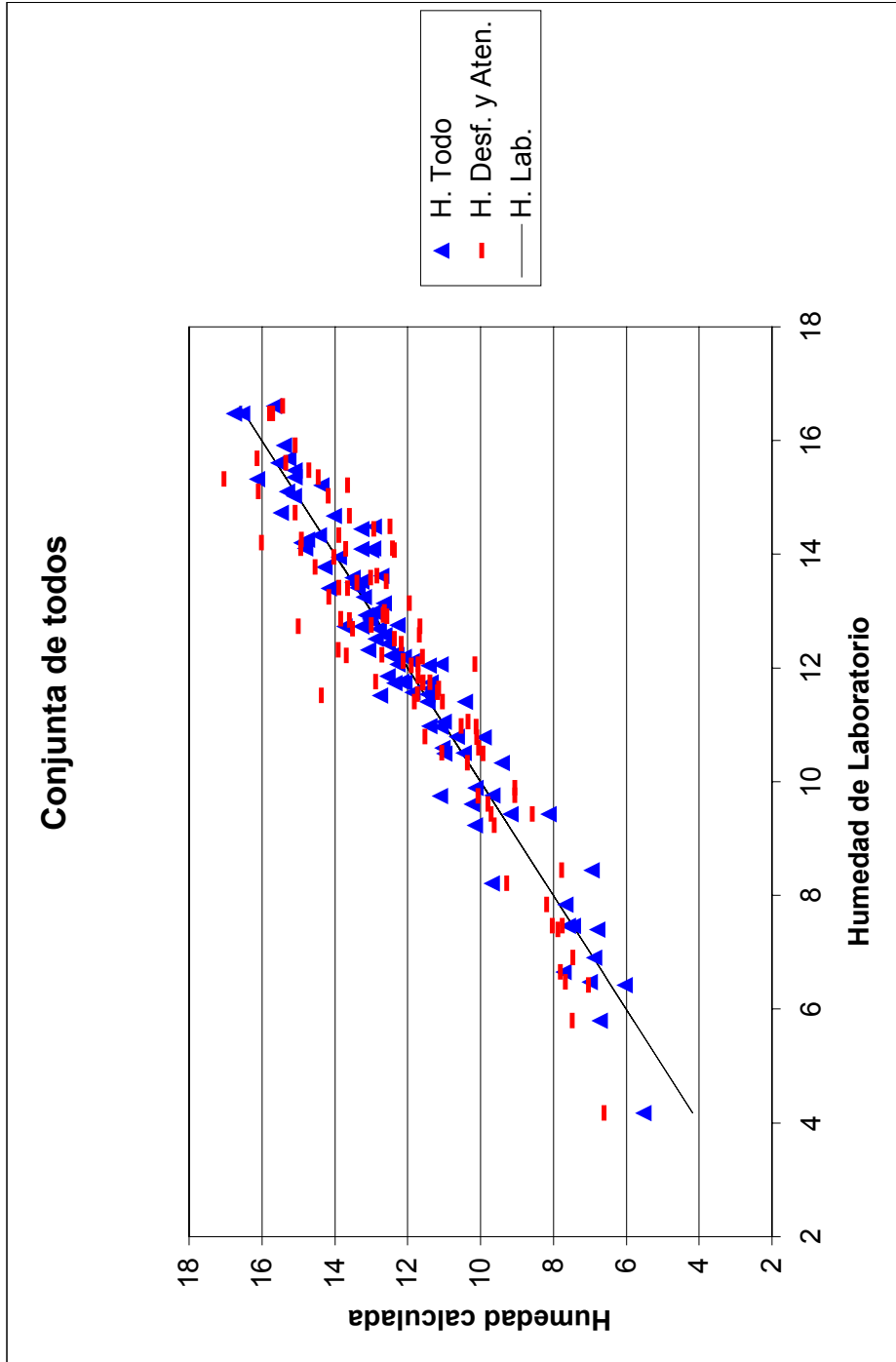
Gráfica VI. Resultados de la calibración de humedad corregida conjunta de Sovilla y Batán. (Ec. 68)



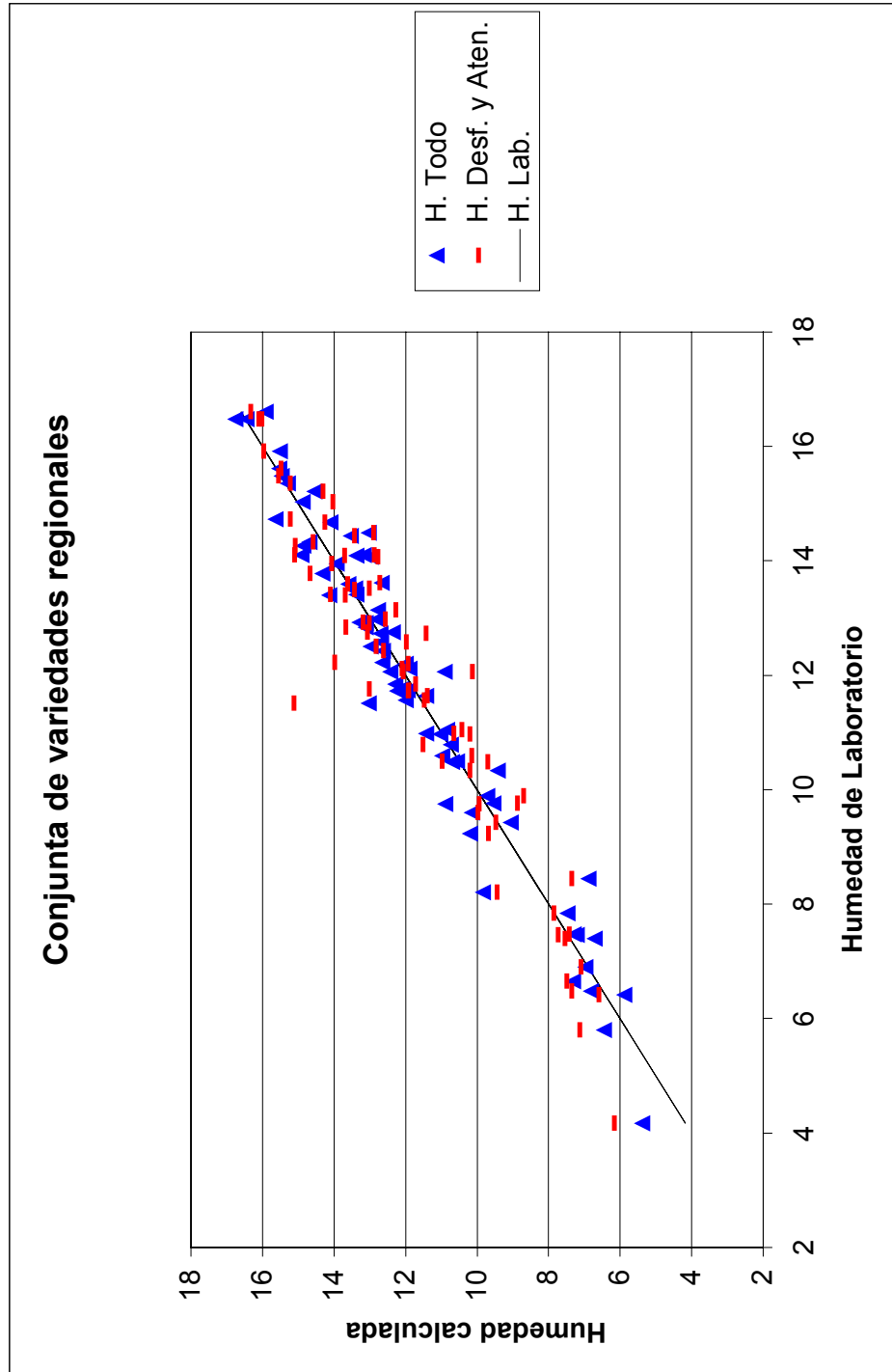
Gráfica VII. Resultados de la calibración de humedad corregida para Camocha (Ec. 70)



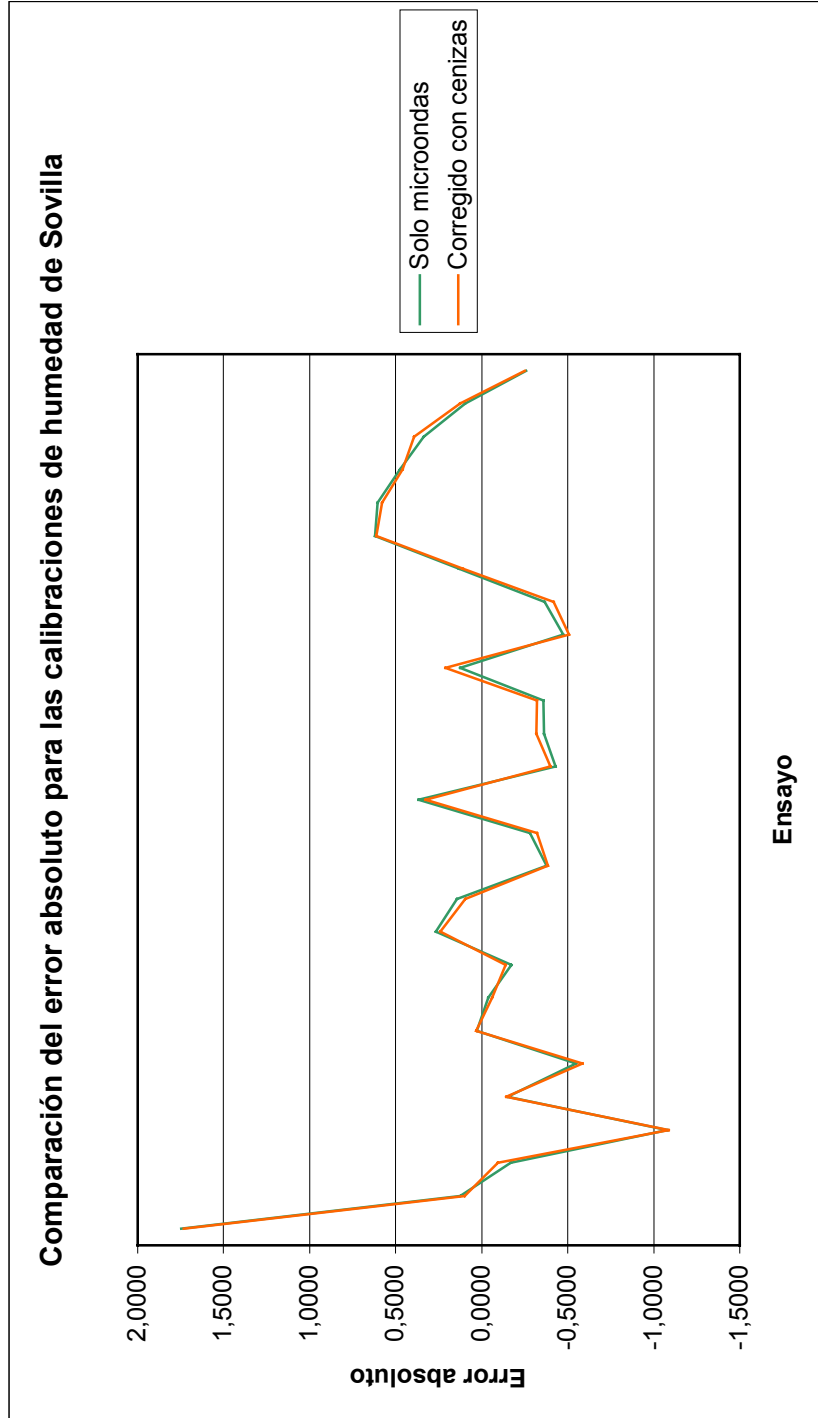
Gráfica VIII. Resultados de la calibración de humedad corregida para Sudáfrica (Ec. 72)



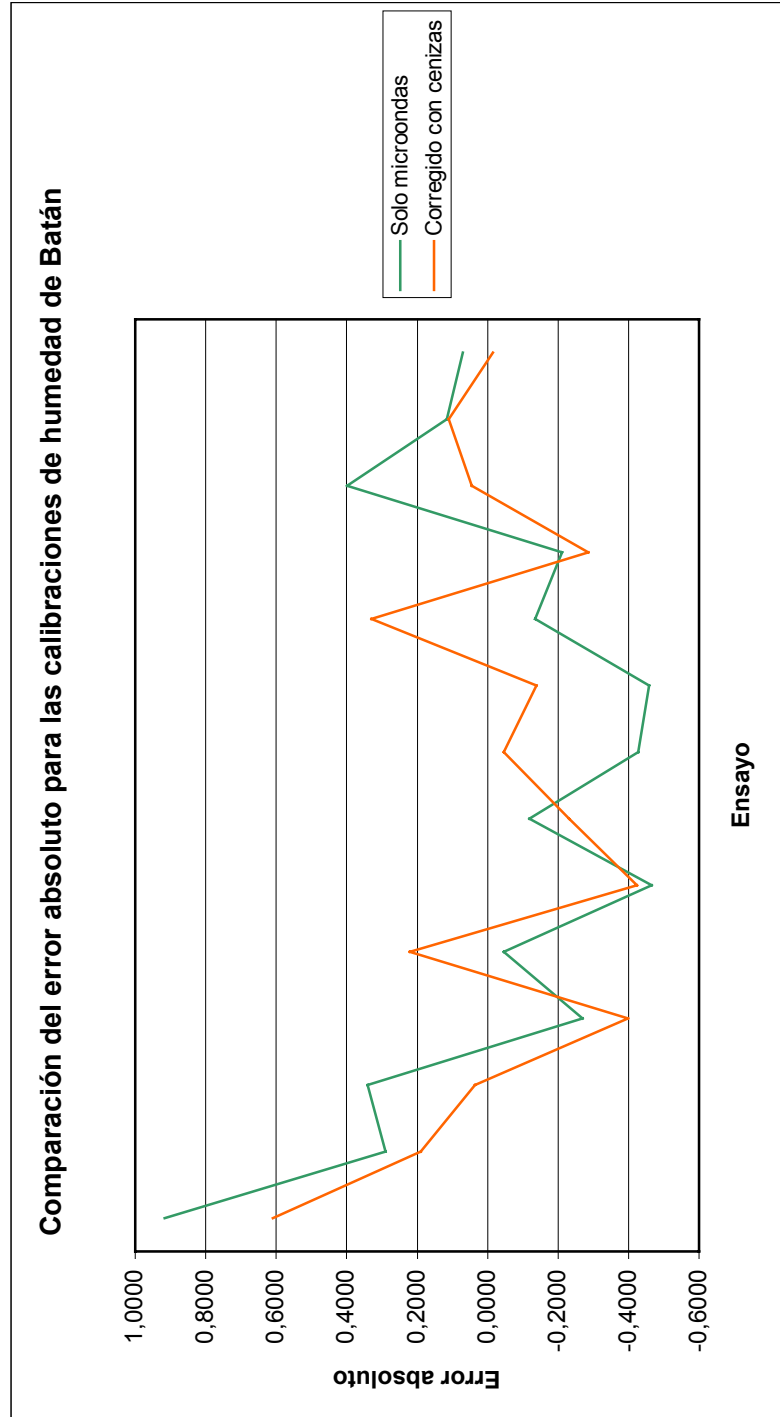
Gráfica IX. Resultados de la calibración de humedad corregida conjunta de todos (Ec. 74)



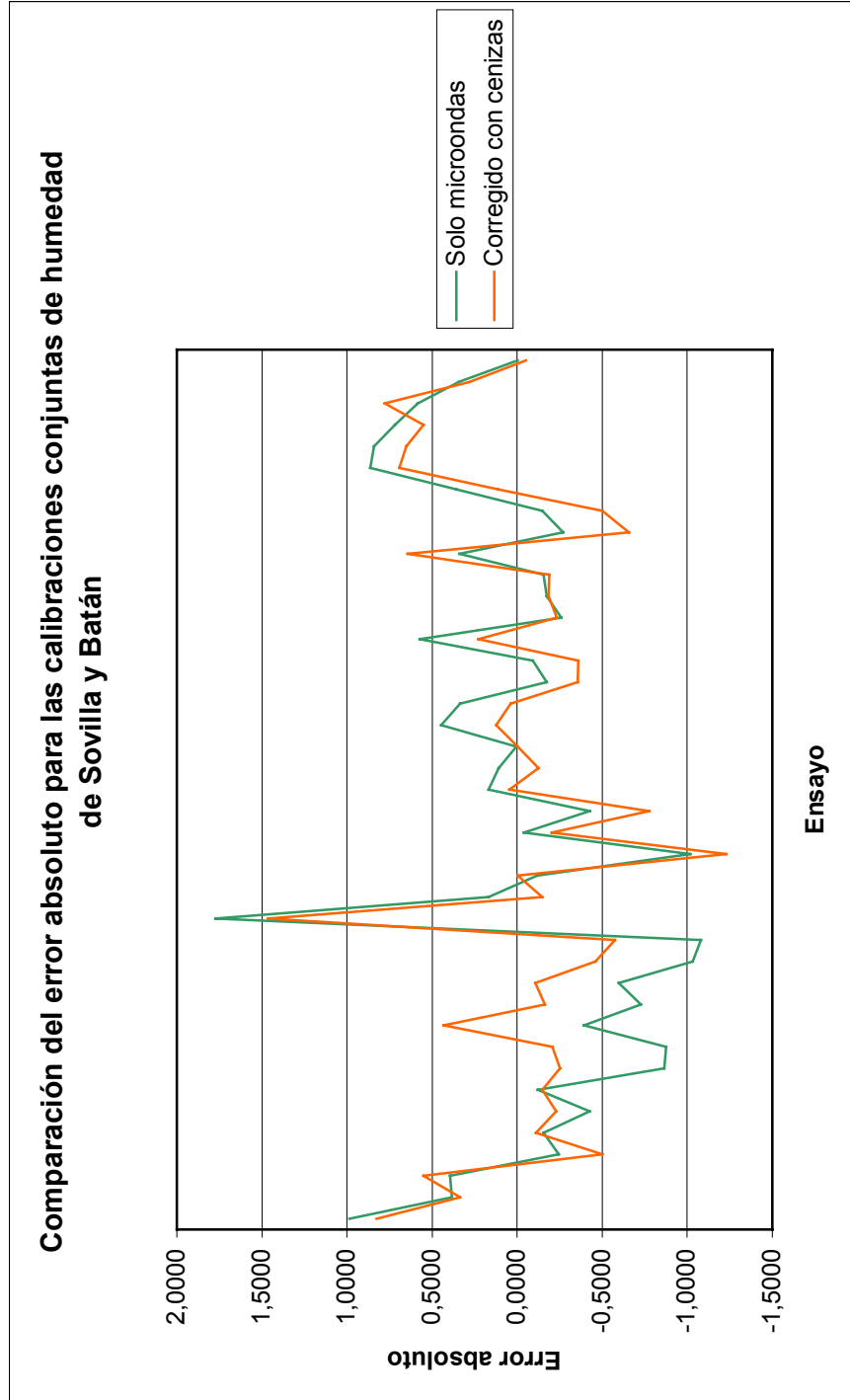
Gráfica X. Resultados de la calibración de humedad corregida conjunta de los carbones regionales. (Ec. 76)



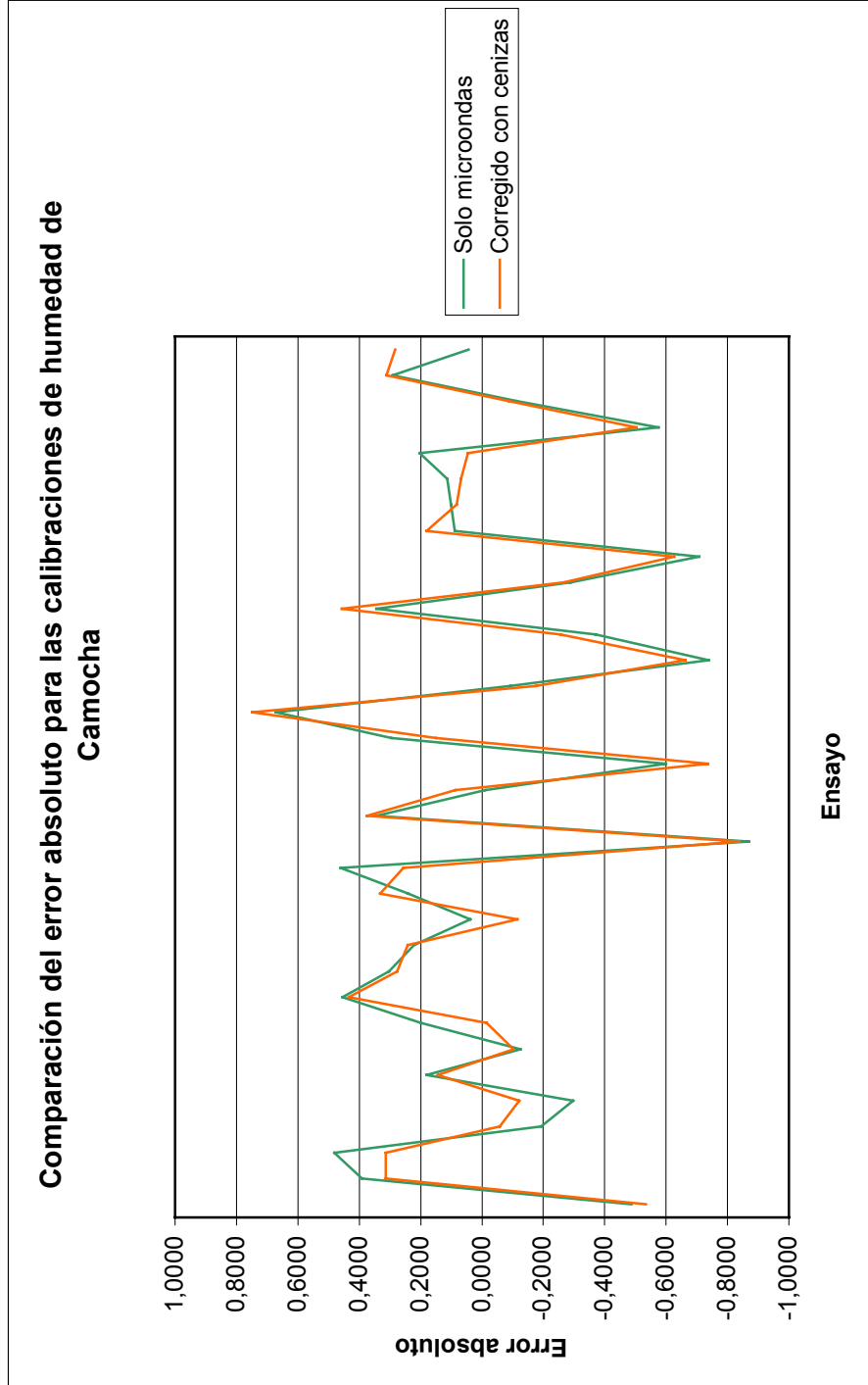
Gráfica XI. Comparación de los errores en las calibraciones sólo con microondas y corregida, para Sovilla. (Ec. 44 y 51)



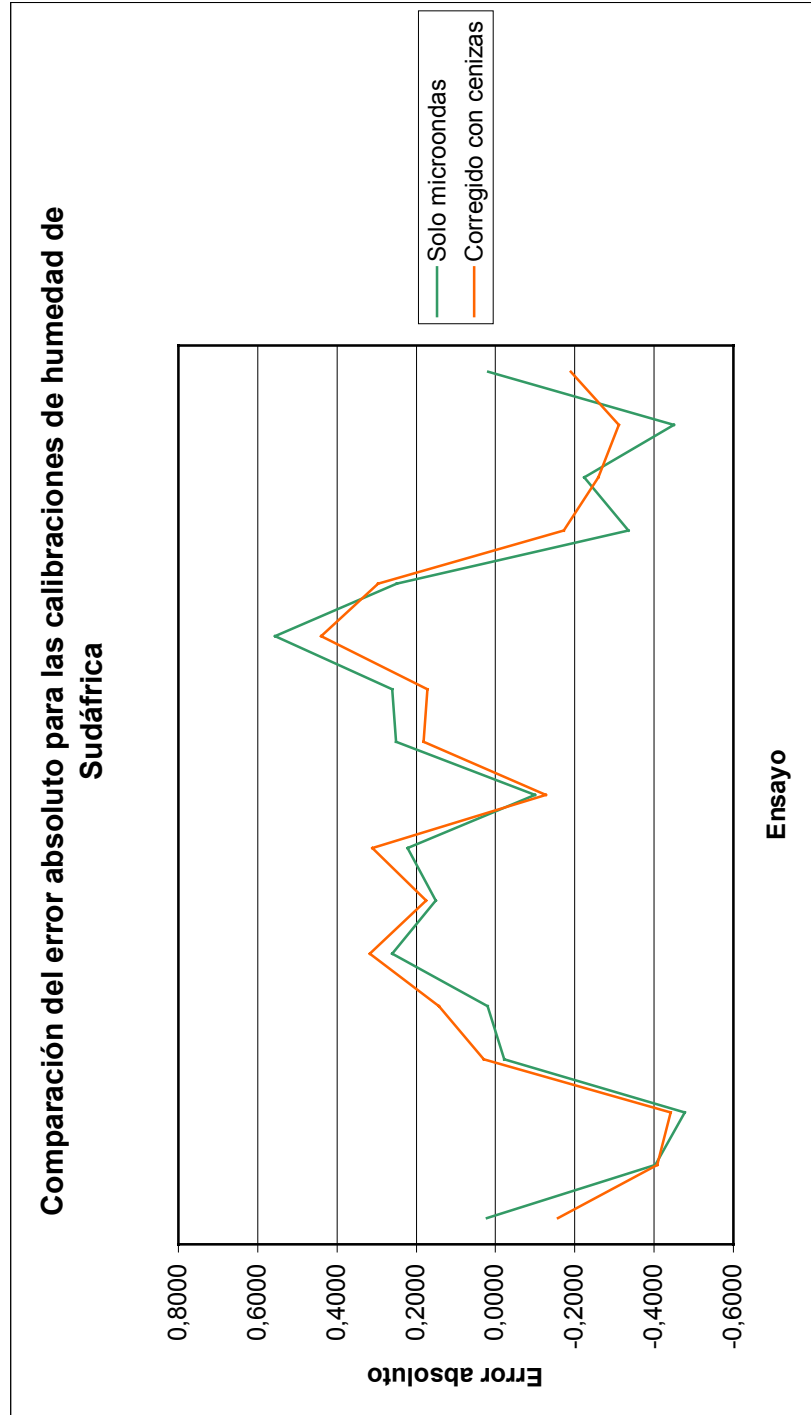
Gráfica XII. Comparación de los errores en las calibraciones sólo con microondas y corregida, para Batán. (Ec. 52 y 59)



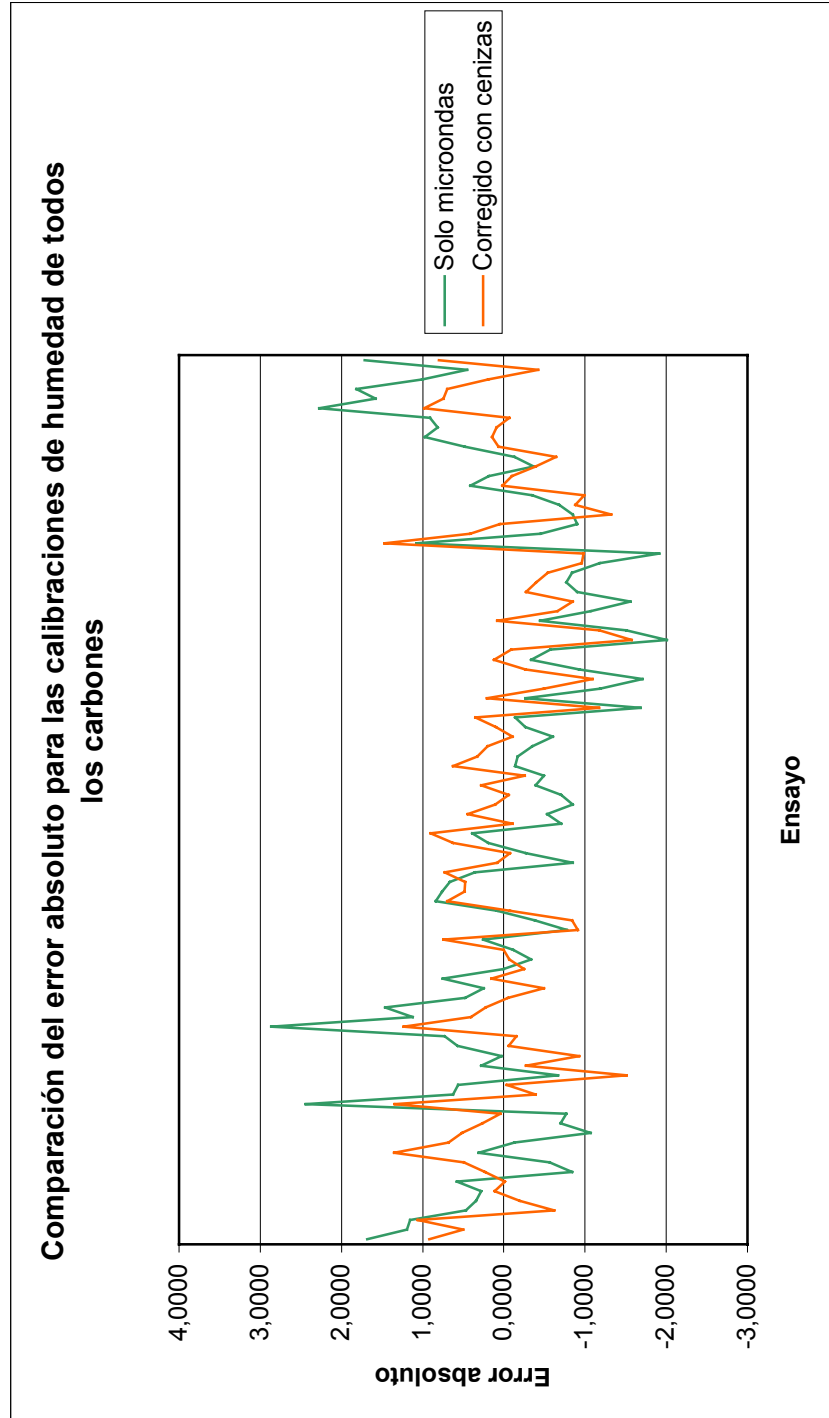
Gráfica XIII. Comparación de los errores en las calibraciones sólo con microondas y corregida, para conjunta de Sovilla y Batán. (Ec. 60 y 68)



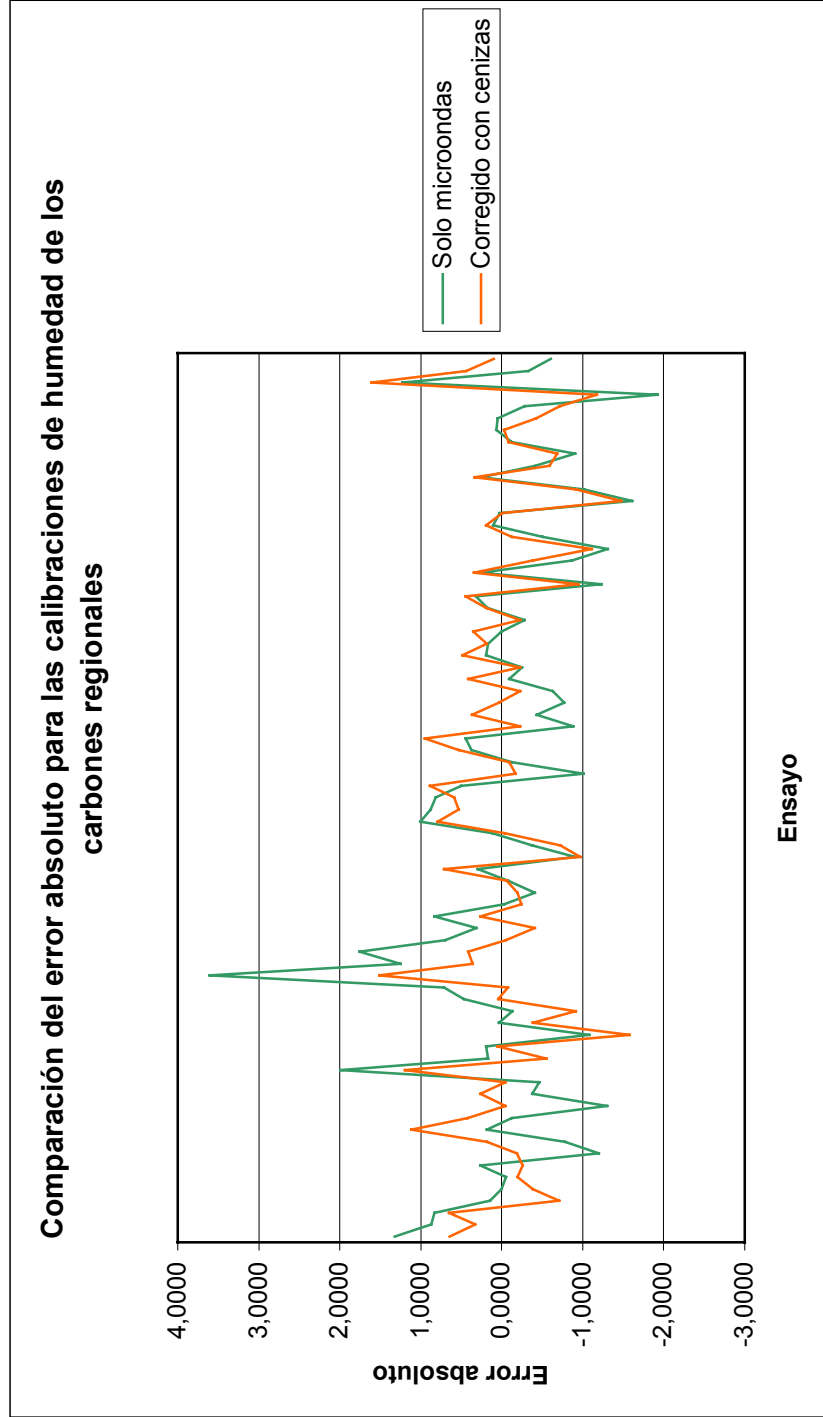
Gráfica XIV. Comparación de los errores en las calibraciones sólo con microondas y corregida, para Camocho. (Ec. 69 y 70)



Gráfica XV. Comparación de los errores en las calibraciones sólo con microondas y corregida, para Sudáfrica (Ec. 71 y 72)



Gráfica XVI. Comparación de los errores en las calibraciones sólo con microondas y corregida, para conjunta de todos. (Ec. 73 y 74)



Gráfica XVII. Comparación de los errores en las calibraciones sólo con microondas y corregida, para conjunta de las variedades regionales.
(Ec. 75 y 76)

7.2. Cenizas corregidas mediante humedad.

Con el fin de cubrir un rango amplio de contenido en materia mineral (4 a 35 % aproximadamente), se han estudiado un total de doce variedades de carbón. Con los datos de todos los carbones analizados es posible establecer las ecuaciones de calibración de cenizas, para cualquier variedad dentro de ese intervalo.

Se ha partido entonces de uno de los objetivos del proyecto ONLICOAL, que era el estudio de las regresiones lineales utilizando como variables de correlación los datos proporcionados por el detector de radiactividad gamma natural.

Una vez obtenida la mejor correlación, se ha estudiado la posibilidad de efectuar una corrección mediante el dato de humedad que nos proporciona el sistema medidor por microondas.

En siguientes apartados se discuten los resultados tal como se ha llevado a cabo el estudio completo.

7.2.1. Calibraciones iniciales.

De los ensayos sobre planta piloto, se tienen como datos el número de desintegraciones de cada uno de los tres radionucleidos característicos, así como el valor medio de humedad de cada ensayo medido en laboratorio.

En las denominadas calibraciones iniciales, se han buscado las ecuaciones de cálculo de contenido en cenizas a partir del número de cuentas exclusivamente.

Considerando todas las posibles regresiones lineales, en una dos y tres variables, y comparando los coeficientes de determinación se comprueban las siguientes mejoras a partir de la peor de las correlaciones (con Pb-214):

VARIABLES DE CÁLCULO	MEJORA DEL r^2
Pb214	--
Pb212	0,0221
Pb212 y Pb214	0,0225
C.Totales	0,1017
K40	0,2550
K40 y Pb214	0,2597
K40 y Pb212	0,2611
K40, Pb212 y Pb214	0,2613

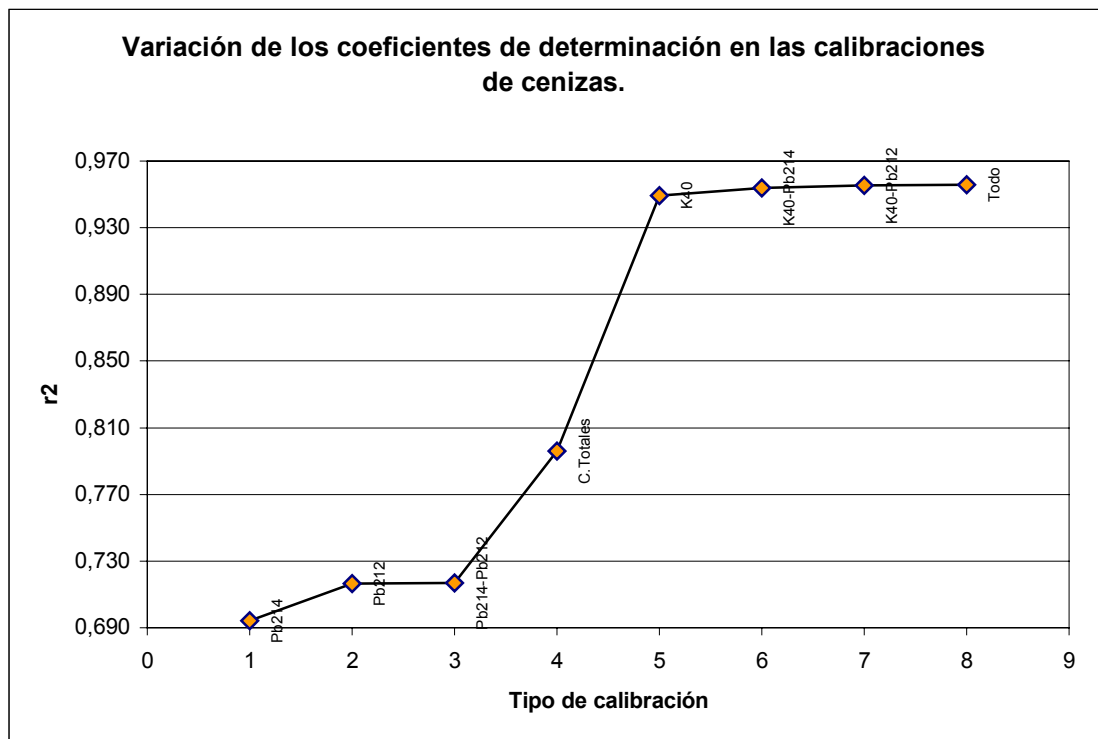
Puede verse que las mejores correlaciones corresponden a aquellas ecuaciones en las que interviene como variable el número de desintegraciones del K-40; este hecho concuerda con la teoría por la que se sabe que éste isótopo resulta muy representativo de la cantidad de cenizas contenidas en el carbón.

También es de destacar que la intervención del Pb-214 aporta una mejora muy poco significativa, unida al hecho de ser la variable que, por si sola, presenta la peor correlación

El Pb-212 tampoco presenta en solitario una correlación destacable, pero cuando se une al K-40, la mejora en el coeficiente de determinación resulta ligeramente significativa.

La ecuación con un mejor grado de determinación se corresponde a la obtenida mediante regresión lineal con las tres variables.

En la gráfica XVIII se representa la variación de los coeficientes de determinación en función de las variables de cálculo.



Gráfica XVIII. Variación de r^2 en las regresiones para la calibración del contenido en materia mineral, según la combinación de variables de correlación.

7.2.2. Posibilidad de corrección.

Una vez comprobada que la mejor correlación es aquella que hace uso de los tres radionucleidos, se ha estudiado la posibilidad de hacer una corrección mediante el valor de la humedad.

Puesto que la densidad del carbón es sensiblemente similar a la del agua, con porcentajes altos de humedad la masa carbonosa que se analiza tiene menos cantidad de cenizas, lo cual implica un menor número de desintegraciones en el mismo tiempo de medida.

Incluir el valor de humedad, supone introducir un efecto corrector de este hecho, y efectivamente se comprueba que se obtiene una mejora del 1,5% cuando la ecuación de calibración es una regresión lineal en cuatro variables, con la que:

$$r^2 = 0,9706$$

Aunque en la calibración del contenido en cenizas se parte de un grado de determinación muy bueno, introducir la humedad como factor de corrección mejora los resultados sin introducir una complejidad excesiva en los cálculos.

7.2.3. Calibraciones y errores.

El estudio de los errores estándar (se_y) de las regresiones, obtenidos en los diferentes casos de calibración de cenizas arroja el siguiente resultado:

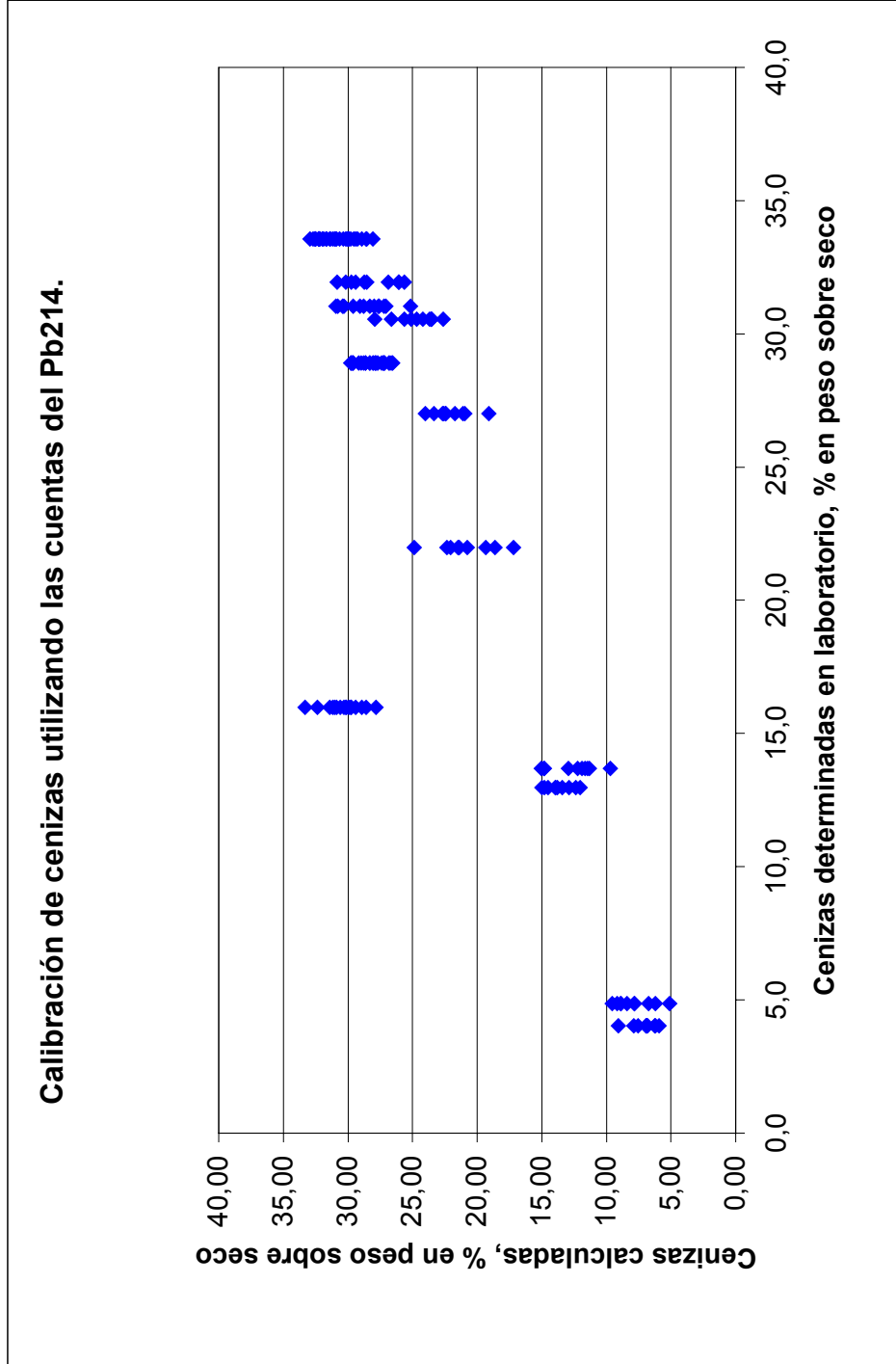
VARIABLES DE CÁLCULO	se_y
Pb214	2,4748
Pb212	5,2727
Pb212 y Pb214	5,2828
Cuentas totales	4,4747
K40	2,2299
K40 y Pb214	2,1291
K40 y Pb212	2,0969
K40, Pb212 y Pb214	2,0989
K40, Pb212, Pb214 y Humedad	1,7133

Destaca un valor se_y muy alto en aquellas correlaciones donde interviene el Pb212 sólo o junto con el Pb214. Le sigue la correlación con cuentas totales. El resto de posibilidades antes de introducir la corrección, se mantienen con un error estándar entorno al 2,1 %, siendo el correspondiente a la mejor de las correlaciones obtenidas sólo con parámetros de radiactividad el segundo más bajo.

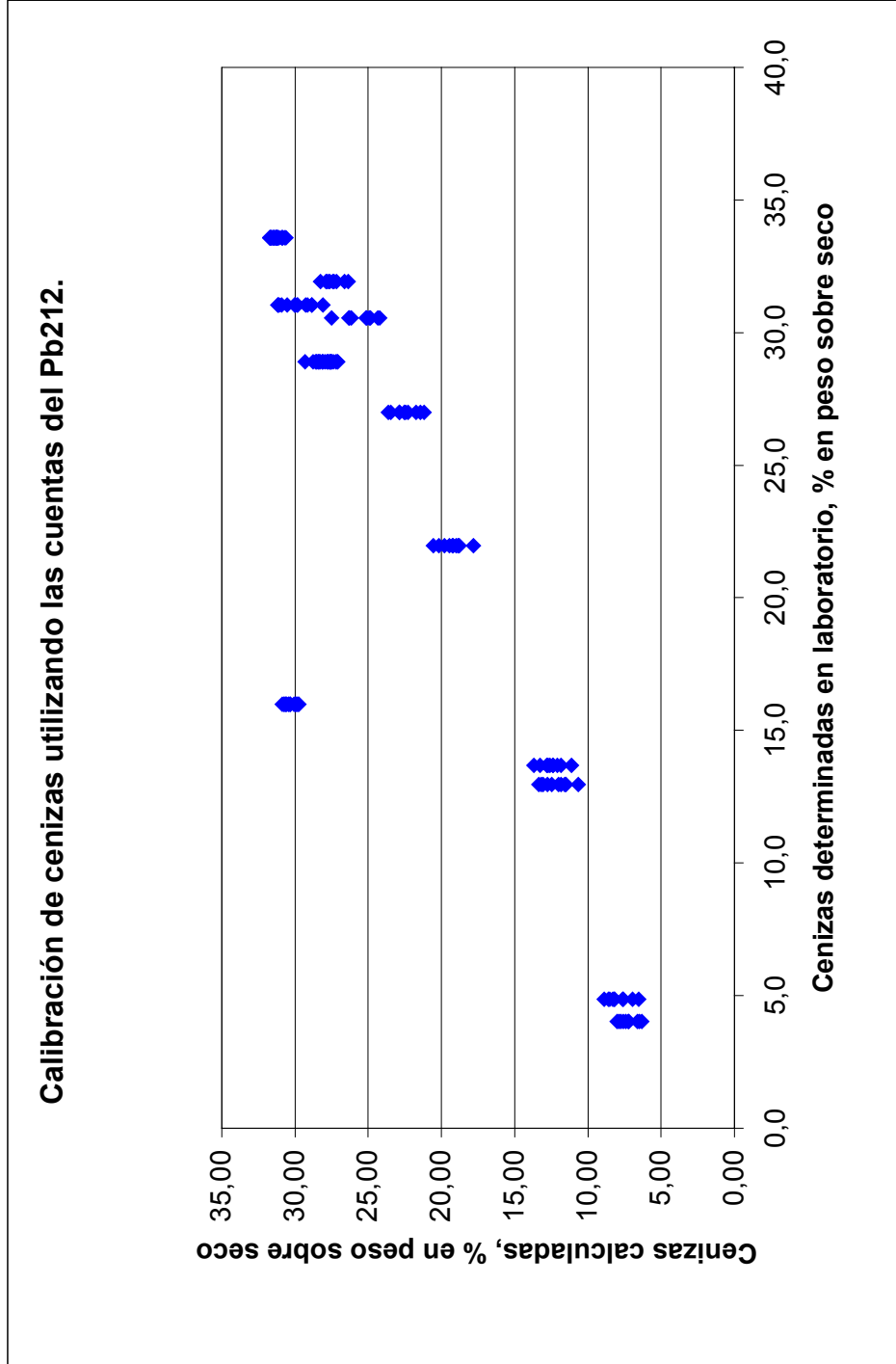
La introducción de la humedad como factor correctivo en el cálculo de cenizas, proporciona un valor de se_y muy aceptable, lo que unido al hecho ya expuesto de la mejora del r^2 , permite señalar a este tipo de corrección como muy satisfactoria.

Las gráficas XIX a XXVII muestran los resultados de aplicar las distintas ecuaciones de calibración para el cálculo de cenizas. Es de destacar cómo en el orden señalado de mejora de los r^2 , los puntos van formando una banda cada vez más definida y lineal, dentro de la cual debería encontrarse cualquier otra medida de materia mineral que se realice con el equipo así calibrado.

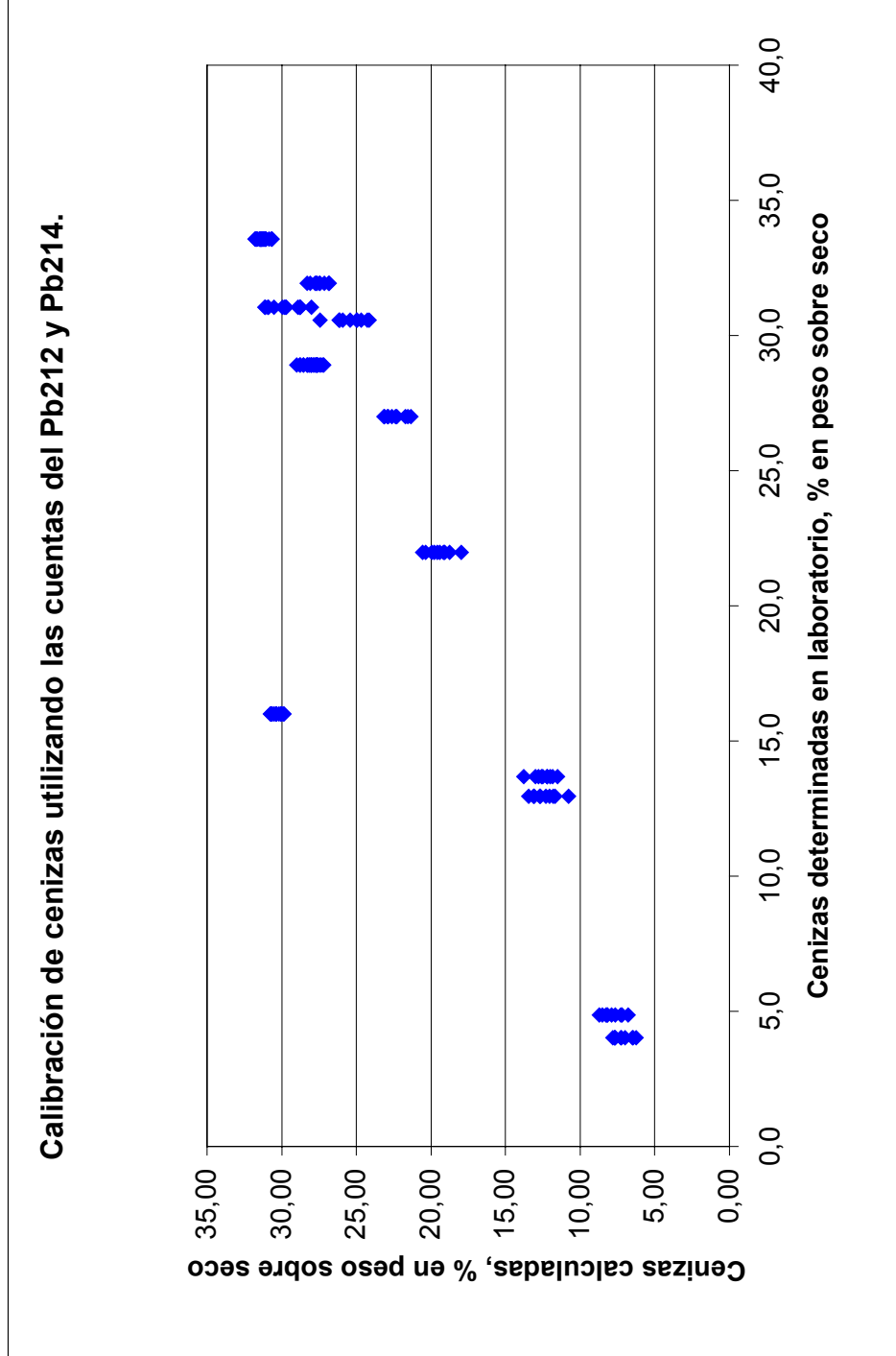
En la gráfica XXVIII se muestra la comparación de los errores de medida, y en la gráfica XXIX esa misma comparación restringida a tres nucleidos con y sin corrección.



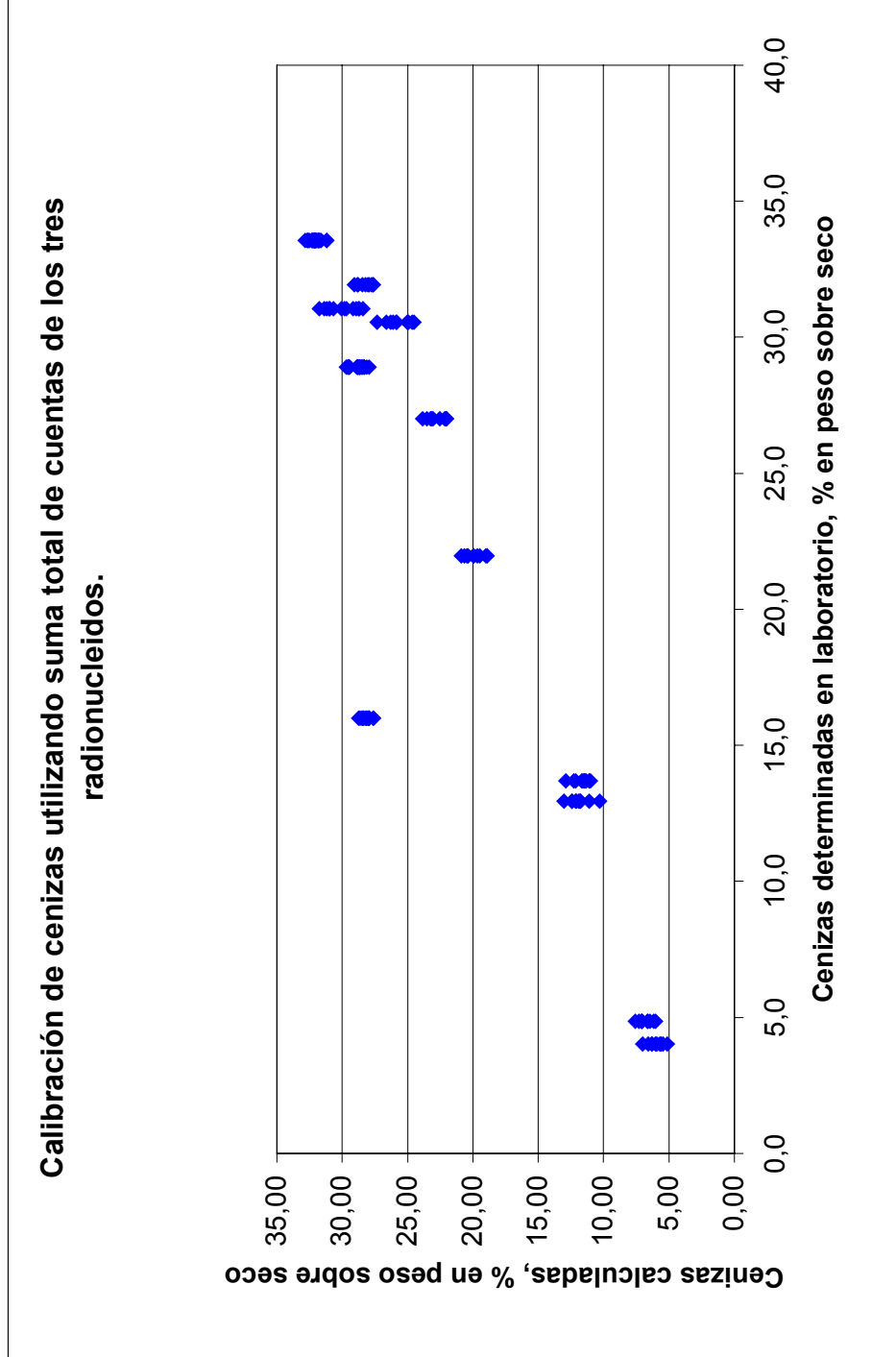
Gráfica XIX. Resultados de la calibración de cenizas con Pb-214. (Ec. 79)



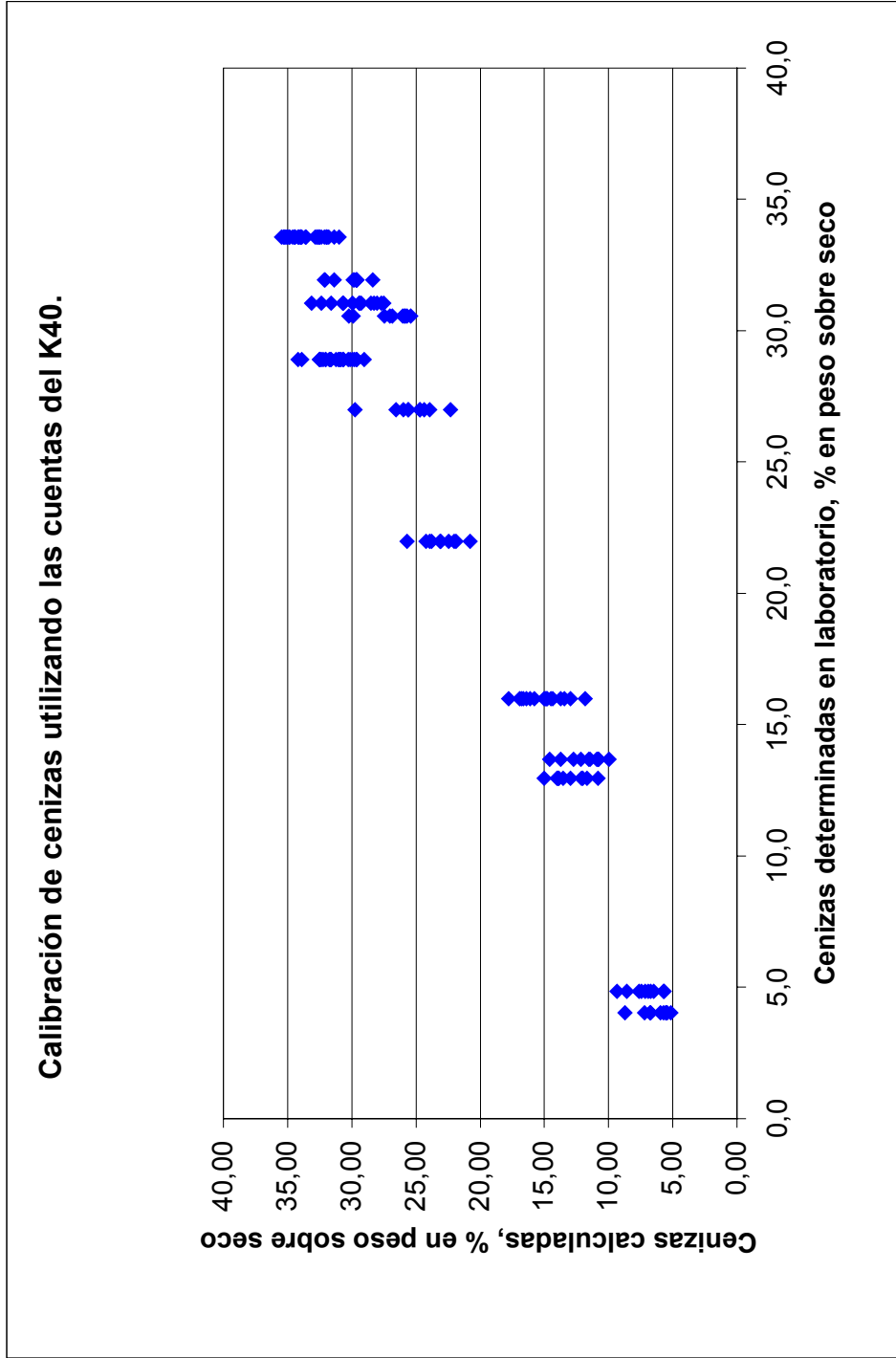
Gráfica XX. Resultados de la calibración de cenizas con Pb-212. (Ec. 78)



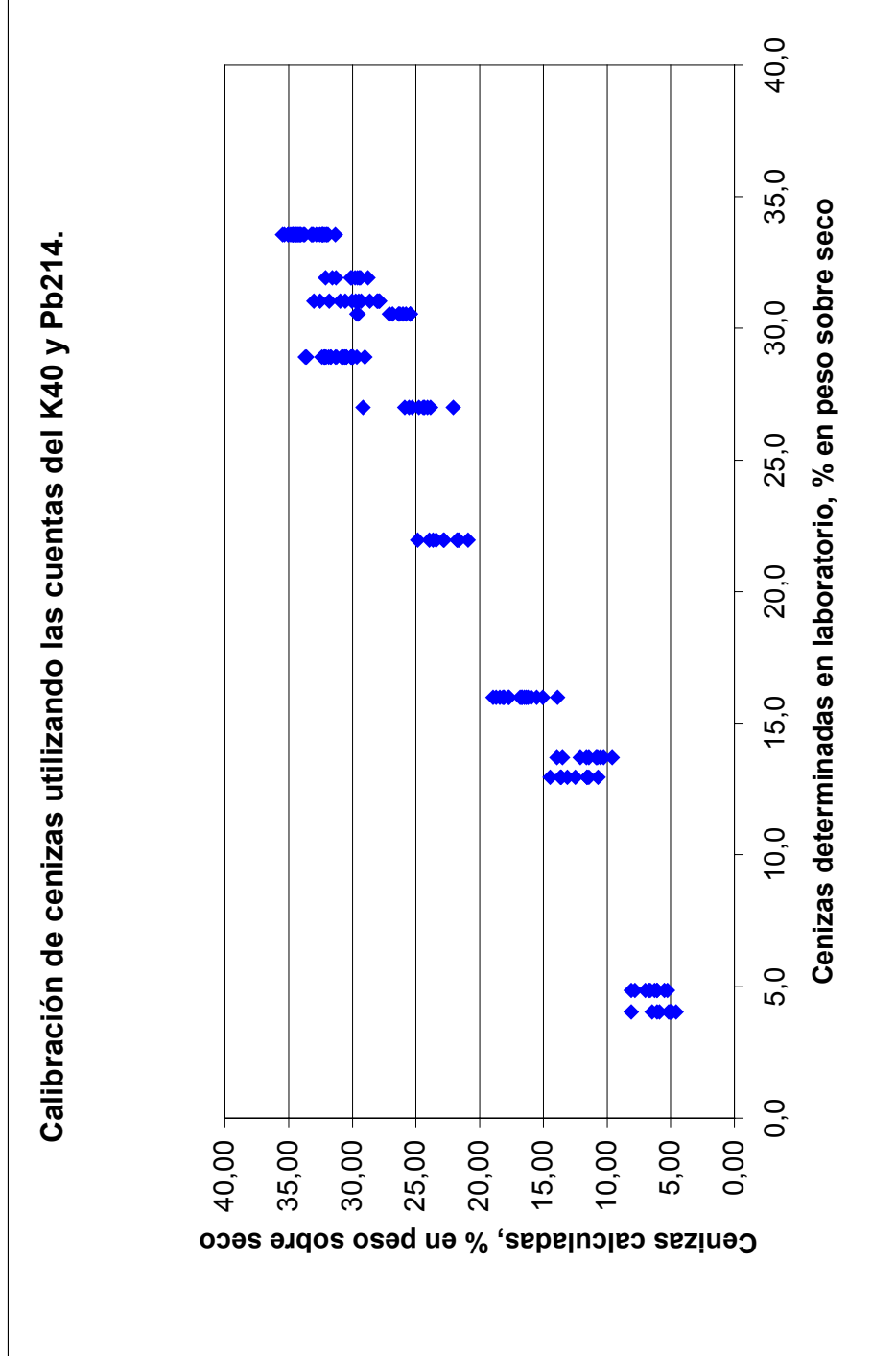
Gráfica XXI. Resultados de la calibración de cenizas con Pb-212 y Pb-214. (Ec. 83)



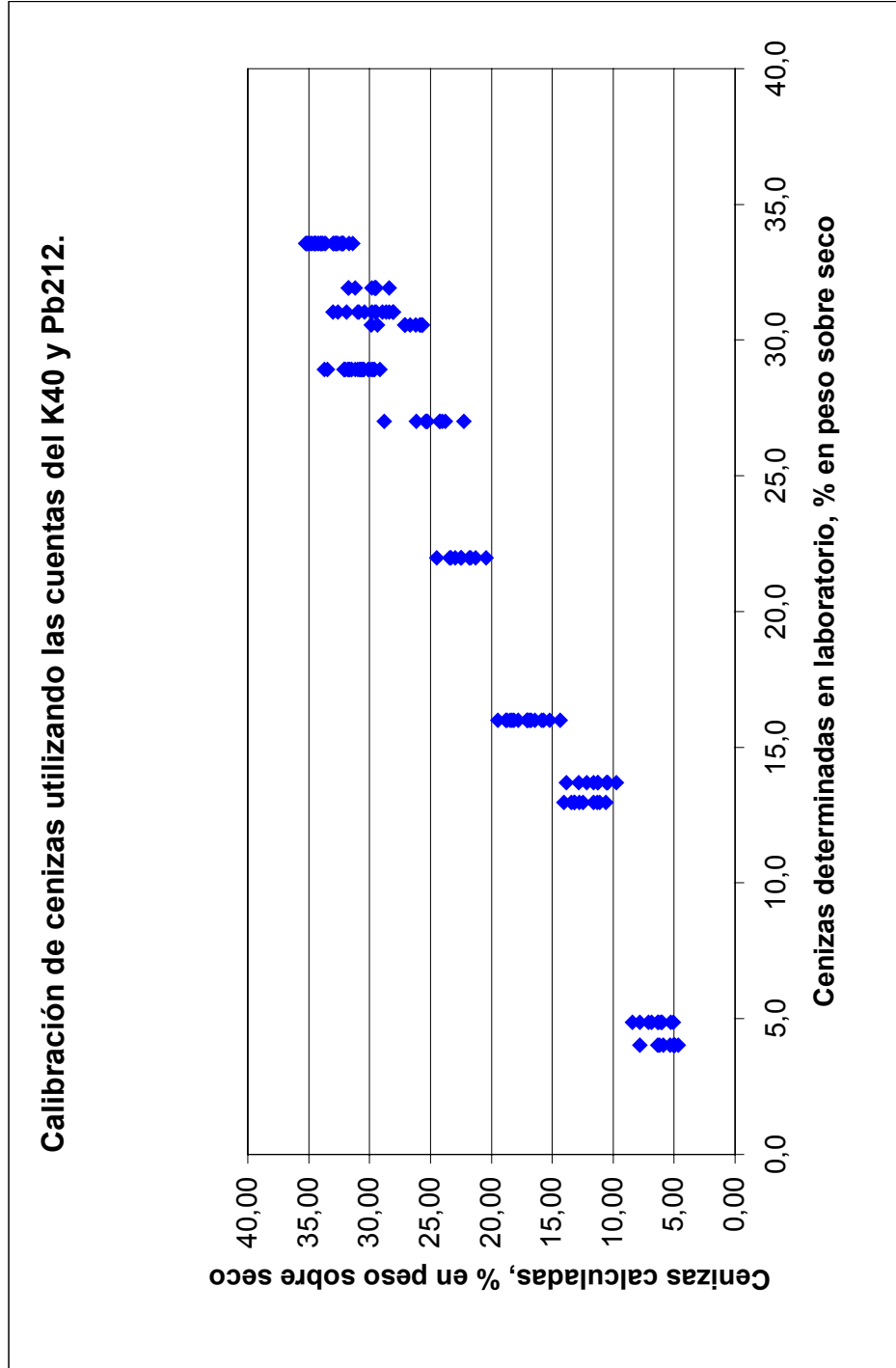
Gráfica XXII. Resultados de la calibración de cenizas con suma de los tres radionucleidos. (Ec. 80)



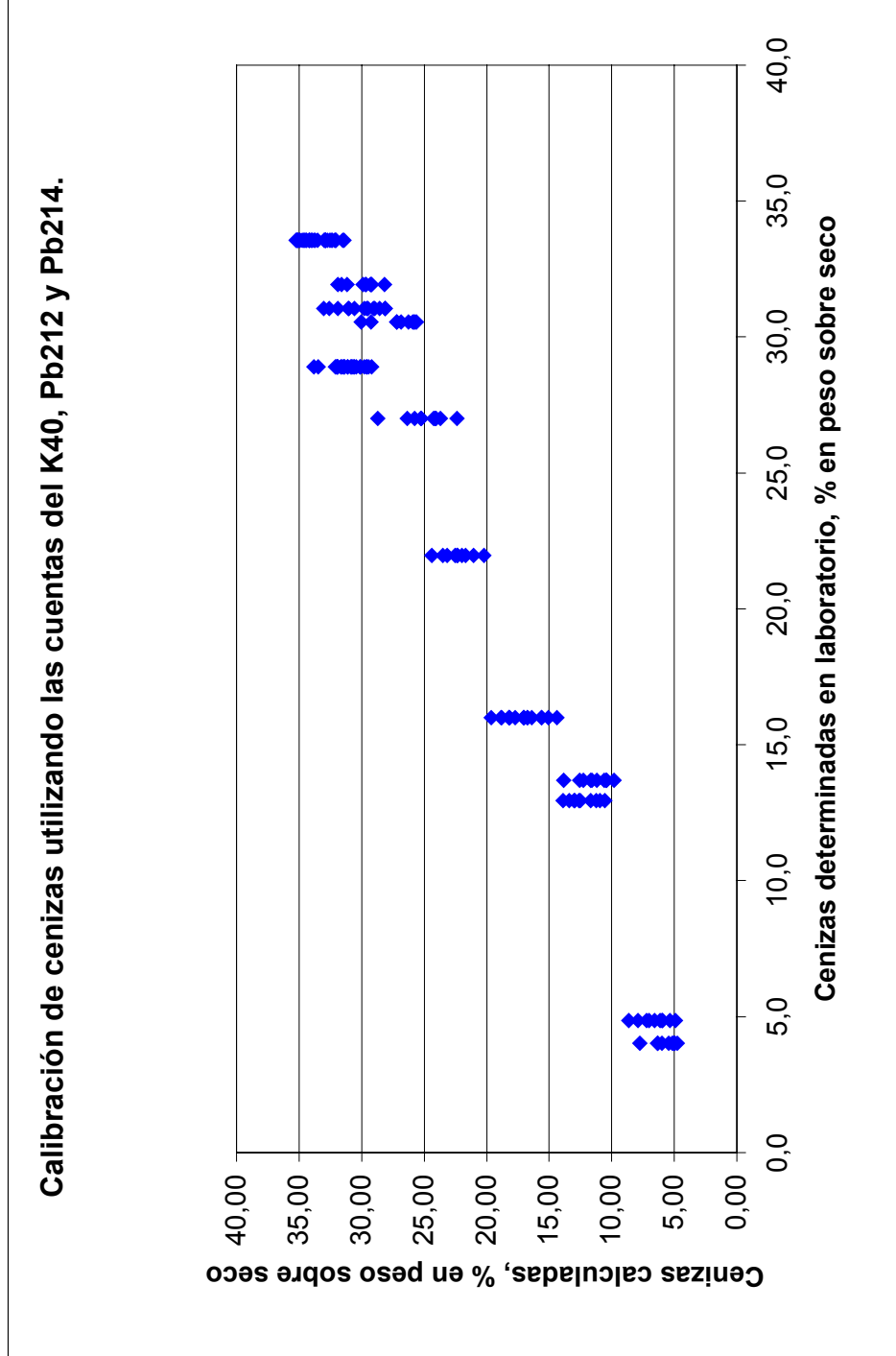
Gráfica XXIII. Resultados de la calibración de cenizas con K-40. (Ec. 77)



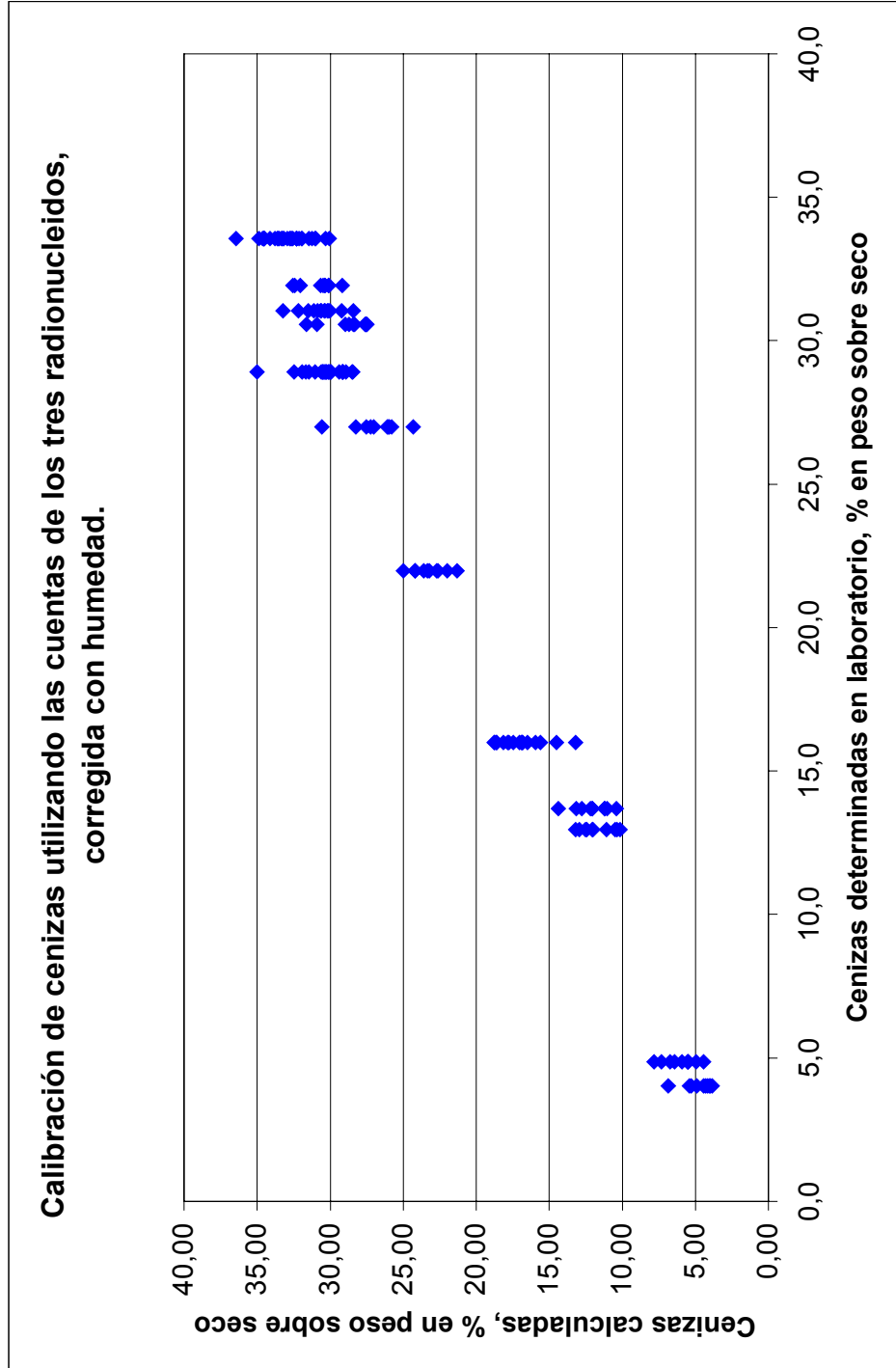
Gráfica XXIV. Resultados de la calibración de cenizas con K-40 y Pb-214. (Ec. 82)



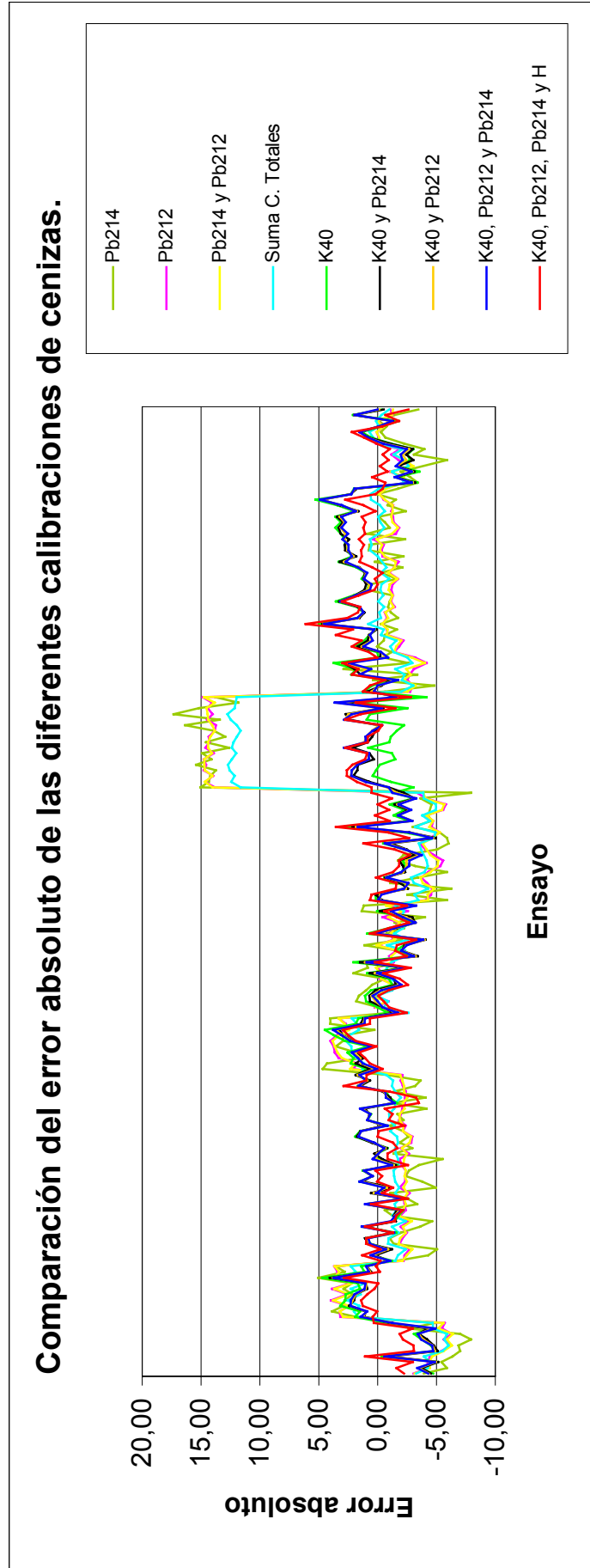
Gráfica XXV. Resultados de la calibración de cenizas con K-40 y Pb-212. (Ec. 81)



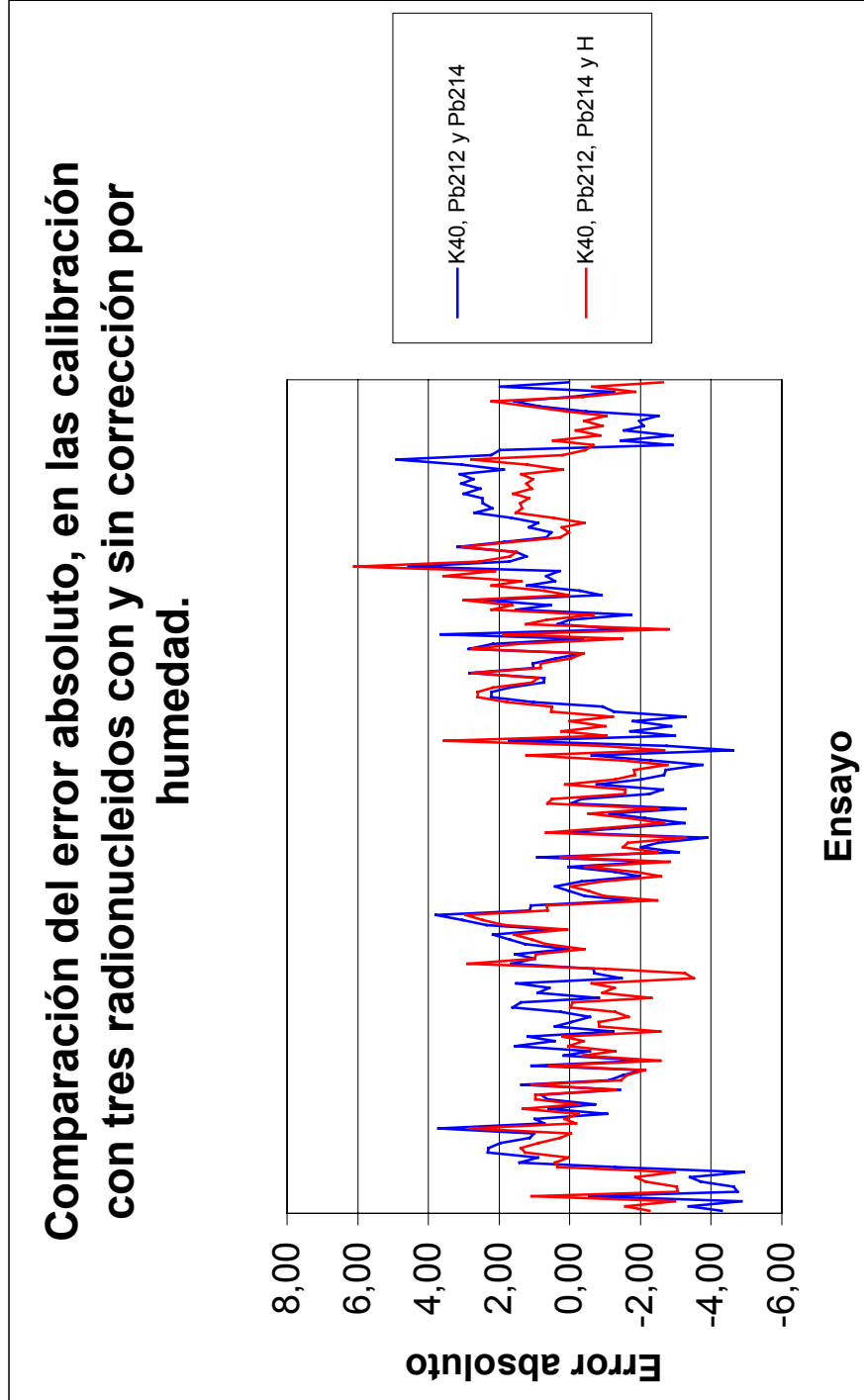
Gráfica XXVI. Resultados de la calibración de cenizas con K-40, Pb-212 y Pb-214. (Ec. 84)



Gráfica XXVII. Resultados de la calibración de cenizas con los tres radionucleidos, corregida por humedad. (Ec. 85)



Gráfica XXVIII. Comparación de los errores de todas las calibraciones.



Gráfica XXIX. Comparación de los errores en las calibraciones con tres radionucleidos, con y sin corrección por humedad.

8. CONCLUSIONES.

8.1. Mejoras aportadas al proyecto ONLICOAL.

El trabajo experimental que ha dado lugar a esta Tesis, se ha orientado a mejorar los resultados de los análisis en tiempo real de humedad y contenido en materia mineral del carbón habitualmente utilizado en plantas de producción termoeléctrica.

En lo que respecta a la determinación de la humedad, la investigación ha sido una continuación de otros trabajos, no publicados, en los que ya se había puesto de manifiesto la idoneidad del equipo de barrido de microondas para este tipo de análisis inmediato.

El aspecto novedoso ha consistido en aprovechar los datos disponibles del detector de radiactividad natural, para introducir con ellos una corrección en las medidas, que como se ha visto en la exposición de resultados, llega a ser bastante importante cuando lo que se pretende es disponer de un sistema de análisis que sirva simultáneamente para diversas variedades de carbón.

La determinación de cenizas, por su parte, ha supuesto un doble estudio. Por un lado se han verificado las posibilidades de analizar el contenido en materia mineral mediante radiactividad natural y de manera continua, estudiando las diversas posibilidades de correlación y comprobando la mejor de ellas.

Por otra parte, una vez obtenida la mejor calibración, se ha comprobado la posibilidad de mejorar las medidas introduciendo una corrección que en este caso ha sido el valor de la humedad que proporciona el equipo de microondas.

Aunque se parte de un factor de determinación muy bueno en la correlación con las desintegraciones de los radionucleidos, la mejora de la corrección por humedad no resulta desdeñable.

El estudio se ha realizado en laboratorio, a nivel de planta piloto, simulando las condiciones reales que existen en el sistema de alimentación de los molinos de las instalaciones termoeléctricas.

Las pruebas de humedad se han materializado sobre cuatro hullas, representativas de las que en estos momentos se vienen utilizando, tanto variedades regionales como de importación.

El estudio de las cenizas se ha realizado sobre los mismos carbones anteriores, y ampliado en simulación discontinua a otras ocho variedades (regionales, importación y mezclas) con el fin de ampliar el intervalo de contenido en materia mineral.

El tamaño de partícula de todas las muestras ha estado comprendido entre los 20 mm. y polvo fino, siendo esta una distribución muy representativa del tamaño real que se puede encontrar en un sistema de alimentación de una central.

La altura de capa analizada se ha limitado a 10 cm. y mantenido siempre constante, por ser esta una condición bastante habitual en las cintas transportadoras de los alimentadores.

Ello no supone ninguna limitación puesto que las medidas del equipo de microondas vienen dadas por unidad de altura de capa, y los resultados de la radiactividad natural varían linealmente con alturas de capa pequeñas siendo fácilmente recalibrables. No obstante, y de cara a una aplicación práctica, hay que recordar que el sistema medidor ha de ser siempre calibrado “in situ”.

Se ha limitado el estudio a las regresiones lineales porque la ecuación de calibración del equipo LB356 así lo exige. En el caso del detector gamma natural, la elección ha sido por semejanza y por sencillez en las ecuaciones.

Las principales conclusiones que se desprenden de este trabajo son:

1. Es posible introducir una mejora en las calibraciones de humedad mediante los valores de cenizas. Esta mejora es muy satisfactoria cuando se calcula una ecuación válida para múltiples carbones.
2. La mejor correlación para la determinación de las cenizas por radiactividad natural se obtiene con los isótopos K-40, Pb-212 y Pb-214.
3. Es posible introducir una mejora en la calibración de cenizas utilizando para ello el valor de la humedad.
4. El sistema de medida es válido para un rango de humedad comprendido entre el 5 y el 16,5% en peso. Dicho rango es suficientemente amplio para las necesidades demandadas normalmente por las centrales térmicas.

Conclusiones.

5. El rango de cenizas comprobado abarca desde el 4 hasta el 34% en peso sobre seco, que resulta igualmente bastante adecuado para la mayoría de las plantas termoeléctricas.
6. El espesor de capa ha de ser razonablemente estrecho (en torno a 10 cm.), la capa ha de ser plana y la cinta transportadora no debe contener refuerzos metálicos.

8.2. Aplicación y trabajos futuros.

A partir de dos sistemas de medición independientes, como son el equipo de barrido de microondas (LB356) y el detector de centelleo gamma, es posible construir un sistema de análisis inmediato de carbón en tiempo real que interrelacione los resultados de ambos detectores para proporcionar unas medidas más precisas que las que se tendrían con el uso de ambos por separado.

En la figura 42 se muestra un diagrama de bloques del sistema conjunto. Los resultados del análisis en tiempo real, además de poder ser visualizados en todo momento por el operador de planta, se pueden utilizar como señales complementarias y de anticipación dentro de los bucles de control de la combustión.

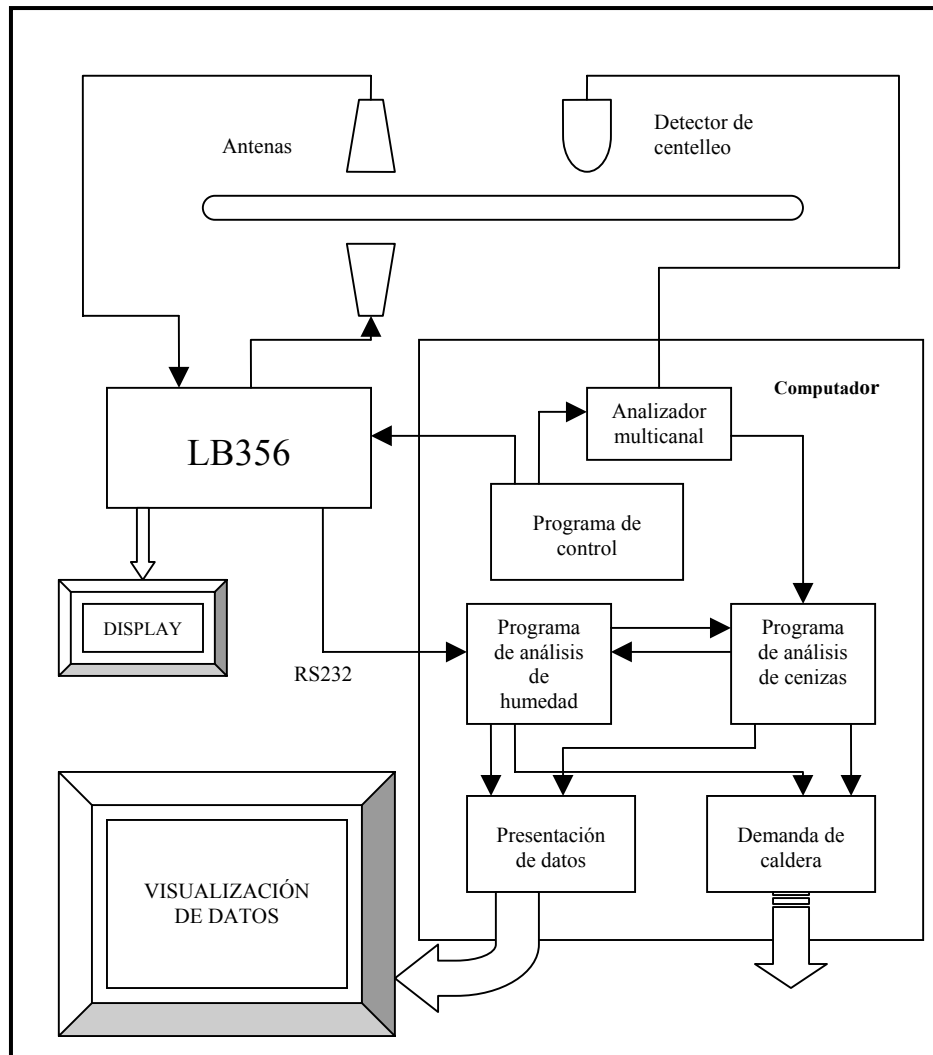


Fig. 42 Diagrama de bloques de un sistema de análisis integrado.

Esta Tesis deja abierto el camino para futuros trabajos como pueden ser:

- Diseño del sistema integrado de medición, y simulación del control de caldera.
- Pruebas reales en planta.
- Extensión del estudio a más variedades de carbón, y de procedencias más diversas.
- Ensayo de cristales fotodetectores de mayor sensibilidad, que permitan aumentar la rapidez en las lecturas gamma natural, y rebajar con ello el tiempo de muestreo; aunque no es necesario que sea muy inferior a un minuto.

9. BIBLIOGRAFÍA.

- [1] **Álvarez M.C., et al.**
A preliminary study of the possibility of determining the ash content of spanish coals on-line measuring the natural gamma-ray activity.
Nuclear Geophysics; Vol 5; n° 4; pp. 507-51.
1991.
- [2] **Álvarez M.C., et al.**
Analysis of the ash content of products from a coal washing plant by measurement of natural radioactivity.
International J. Of Environmental Issues in Mineral and Energy Industry;
pp. 95-96.
1993.
- [3] **Armstrong M.P.; Gray W.A.; Haynes J.; Page D.**
On-line ash, sulphur and moisture monitoring of coking coal.
The Mining Engineer.
1984.
- [4] **Armstrong M.P.; Page D.**
Coal quality monitoring.
EC-Direct. General Energy.
1991.
- [5] **ASME.**
Power test codes. Steam generating units.
The American Society of Mechanical Engineers.
1967.
- [6] **Baumann F.M.; Fauth G.; Albert M.; Heuermann H.; Schiek B.**
On-line moisture analysis of raw coal.
Journal of Coal Quality.
1993.
- [7] **Berliner M.A.; Polishchuck S.A.**
Characteristic of microwave phase shift for measurement of moisture content.
Prib. Sistemy Upravl.
1971.
- [8] **Bilbrough J.**
Moisture measurement in solid materials (microwave methods).
Institute of Physics and the Physical Society.
1969.
- [9] **Bronwell A.B.; Beam R.E.**
Theory an application of microwaves.
PWT, Warsaw.
1952.

- [10] **Brown D.R.; Gozani T.; Elias E.; Bozorgmanesh H.**
Nuclear assay of coal; moisture determination in coal-survey of electromagnetic techniques.
Electric Power Research Institute.
1980.
- [11] **Brown N.A.; Gill W.W.; Coin C.A.**
Report CRL/R/39/83.
BHP Central Research Laboratories.
1983.
- [12] **Cammack P.; Balint A.**
On-stream ash coal monitoring for profit.
Transactions, Society of Mining Engineers.
1976.
- [13] **Cierpisz S.; Zielinski W.**
Experiences with on-line microwave moisture monitoring system for coal.
Automation in Mining. Mineral and Metal Processing.
1989.
- [14] **Cutmore N.G.; Holmes R.J.; Sowerby B.D.; Watt J.S..**
Nuclear techniques for on-line analysis in mineral and coal processing.
Mining and Metallurgy.
1986.
- [15] **Cutmore N.G.; Sowerby B.D.; Lynch L.J.; Webster D.S.**
Determination of moisture in black coal using nuclear magnetic resonance spectrometry.
Fuel.
1986.
- [16] **Cutmore N.G.; Roczniok A.F.; Sowerby B.D.**
An under-belt capacitance and gamma-ray backscatter gauge for on-line determination of moisture in coal.
Nuclear Geophysics.
1987.
- [17] **Cutmore N.; Abernethy D.; Evans T.**
Microwave technique for the on-line determination of moisture in coal.
International Microwave Power Institute.
1989.
- [18] **Cutmore N.G.; Hartley P.E.; Sowerby B.D.; Watt J.S.**
On-line analysis in Australian coal and Mineral Industry.
Nuclear Geophysics.
1990.

- [19] **Cutmore N.; Evans T.; McEvan A.**
On conveyor determination of moisture in coal.
International Microwave Power Institute.
1991.
- [20] **Cywicka-Jakiel T; Loskiewicz J.**
Correlation method in calorific value measurement of coal.
International Atomic Energy Agency.
1988.
- [21] **De S.K.**
A method of rapid determination of moisture in coal by microwave absorption.
Fuel.
1988.
- [22] **Electric Power Research Institute CS-5869.**
Reducing the moisture content of clean coal.
Electric Power Research Institute.
1992.
- [23] **Fernández Viar P.**
Caracterización de carbones energéticos con técnicas no destructivas.
Tesis Doctoral. Universidad de Oviedo.
1994.
- [24] **Fernández Viar P., et al.**
Correlations of properties of Spanish coals with their natural radionuclides contents.
Fuel 76 (10); pp 951-955.
Aug. 1997.
- [25] **Firth B.; O'Brien M.; Ofori P.; Hensen B.; He Y.; Stanmore B.**
Use of on-line moisture meter to investigate product moisture in coal preparation.
The AusIMM Bulletin and Proceedings.
1995.
- [26] **Fookes R.A.; Gravitis V.L.; Watt J.S.; Hartley P.E.; Campbell C.E.**
On-line determination of the ash content of coal using a "SIROASH" gauge based on the transmission of low and high energy gamma-rays.
Journal of Applied Radiation and Isotopes.
1983.
- [27] **Galbraith I.F.; Ladner W.R.; Stacey A.E..**
Humidity and moisture.
De. A. Wexler.
1965.

- [28] **Gascoigne C.**
On-line moisture monitoring of coal on conveyors.
Department of Trade and Industry.
1995.
- [29] **Gill W.W.**
Report CRL/R/9/83.BHP.
Central Research Laboratories.
1983.
- [30] **Gluskoter H.J.; Ruch R.R.; Miller W.G.; Cahill R.A.; Drerher G.B.**
Trace elements in coal: occurrence and distribution.
Illinois State Geological Survey; NTIS n° PB-270922.
1977.
- [31] **Gravitis V.L.; Watt J.S.; Muldoon L.J.; Cochrane E.M.**
*Long-term trial of dual energy gamma-ray transmission gauge
determination the ash content of washed coking coal on a conveyor belt.*
Nuclear Geophysics.
1987.
- [32] **Gray V.R.**
The effect of coal properties on combustion.
International Symposium on Multiphase Flow.
1987.
- [33] **Hall D.A.; Morris G.F.; Scott C.**
The continous determination of moisture in coal.
Mining and Minerals Engineering.
1969.
- [34] **Hall D.A.; Sproson J.C.; Gray W.A.**
*The rapid determination of moisture in coal using microwave, Part 1.
Laboratory Investigations.*
Journal of Institute of Fuel.
1970.
- [35] **Hall D.A.; Sproson J.C.; Gray W.A.**
*The rapid determination of moisture in coal using microwave, Part 2.
Plant trial.*
Journal of Institute of Fuel.
1972.
- [36] **Hall D.A.; Konchesky J.L.; Stewart R.F.**
Report of investigation 7807.
U.S. Bureau of Mines.
1973.
- [37] **Hallikainen M.T.; Ulaby F.T.; Dobson M.C.; Elrayes M.A.; Wu L.K.**
Microwave dielectric behavior of wet soil.
IEEE Trans. Geosci. Remote Sensing.
1985.

- [38] **Hamon B.V.**
Maxwel-Wargner loss and absorption currents in dielectrics.
Austr. J. Phys.
1953.
- [39] **Hampel M.; Hoberg H.**
Rapid capacitive measurement of water content of small coal.
Gluckauf-Forschungshefte.
1976.
- [40] **Hoberg H.; Klein A.**
Determination of the water content of small coal by a microwave method.
Gluckauf-Forschungshefte.
1977.
- [41] **Howarth W.J.**
On-line coal analysis and control.
Minprep 87, Minerals Engineering Society.
1987.
- [42] **Ivanchenko E.Y.; Kobayakov B.S.**
A method for the measurement of the ash content of coal.
Gornyi Zhurnal.
1962.
- [43] **Jacobson R.; Meyer W.; Schrange B.**
Density Independent moisture meter at x-band.
European Microwave Conference Proceedings.
1980.
- [44] **Jones T.F.; Haynes J.; Jones T.**
Presentation of coal for microwave moisture measurement.
Measurement + Control.
1992.
- [45] **Kato M.**
Present status of research and applications of low energy x and gamma-ray sources in Japan.
Oak Ridge national Laboratory.
1967.
- [46] **Kawatra S.K.**
Instrumentation and control for fine coal processing.
Fine coal processing.
1987.
- [47] **Kent M.; Meyer W.**
A density independent microwave moisture meter for heterogeneous foodstuffs.
J. Fd. Engineering.
1982.

- [48] **Kierzek J., et al.**
Determination of ash in coal based on natural gamma ray activity and X-ray backscattering methods.
Institute of Nuclear Chemistry and Technology Warsaw.
Nukleonika; 41 (1); pp. 88-96.
1996.
- [49] **King J.D.; Rollwitz W.L.; Santos A.**
Control for fossil energy processes.
Aragonne National Laboratory.
1982.
- [50] **King J.G.; Maries M.B.; Crossley H.E.**
Unit coal and composition of the coal ash.
Journal Soc. of Chemical Ind.
1936.
- [51] **Kingston H.M.; Jassie L.B.**
Introduction to microwave sample preparation.
American Chemical Society.
1988.
- [52] **Kirchner A.T.**
On-line analysis of coal.
IEA Coal Research.
1991.
- [53] **Klein A.**
Ein Verfahren zur schnellen Beestimmung der komplexen Dielektrizitätskonstante nichtmagnetischer Materialien im Mikrowellenbereich.
Arch. Elektr. Übertr.
1977.
- [54] **Klein A.**
Untersuchung der dielektrischen Eigenschaften feuchter Steinkohle im Hinblick auf Anwendbarkeit des Mikrowellenverfahrens zur Wassergehaltsbestimmung.
RWTH Aachen.
1978.
- [55] **Klein A.**
Microwave moisture determination of coal: a comparison of attenuation and phase measurement.
European Microwave Conference Proceedings.
1980.
- [56] **Klein A.**
Microwave determination of moisture in coal: comparison of attenuation and phase measurement.
Journal of Microwave Power.
1981.

- [57] **Klein A.**
Microwave determination of moisture compared with capacitive, infrared and conductive measurement methods.
Microwave Exhibition and Publishers.
1984.
- [58] **Klein A.; Pesy W.**
Experiencies with the microwave moisture meter "Micro-Moist".
Mineral Processing.
1989.
- [59] **Kraszewski A.**
Microwave monitoring of grain. Further considerations.
J. Microwave Power.
1988.
- [60] **Kress-Rogers E.; Kent M.**
Microwave measurement of powder moisture and density.
J. Fd. Engng.
1987.
- [61] **Marshall J.H.; Zumberge J.F.**
Theory of operation of a PGNAA instrument-on-line analysis of bulk coal.
MDH Motherwell Inc.
1987.
- [62] **Mathew P.J.; Phillips P.L.; Milles J.G.; Vogel M.J.; Campell A.D.**
Field trial of natural gamma-ray coal ash analyser at Huntley East mine.
Coal Research Association of New Zealand.
1987.
- [63] **Mathew P.J.; Phillips P.L.; Milles J.G.; Vogel M.J.; Campell A.D.**
A natural gamma-ray coal ash analyser at Huntley East mine.
Coal Preparation Society of New South Wales.
1988.
- [64] **Meyer W.; Schilz W.**
A microwave method for density independent determination of moisture content of solids.
J. Phys. D. Appl. Phys.
1980.
- [65] **Millen M.J.; Rafer P.T.; Sowerby B.D.**
On-line determination of moisture in coke on conveyor belts.
Nuclear Geophysics.
1988.
- [66] **Nelson S.O.; Beck-Montgomery S.R.; Fanslow G.E; Bluhm D.D.**
Frequency dependence of dielectric properties of coal.
Microwave Power.
1981.

- [67] **Norma ASTM D 2015.**
Gross calorific value of coal and coke by adiabatic bomb calorimeter.
- [68] **Norma ASTM D 2234.**
Collection of a gross sample of coal.
- [69] **Norma ASTM D 3174.**
Ash in the analysis sample of coal and coke from coal.
- [70] **Norma ASTM D 3175.**
Volatile matter in analysis sample of coal and coke.
- [71] **Norma ASTM D 3177.**
Total sulphur in analysis sample of coal and coke.
- [72] **Norma ASTM D 3178.**
Carbon and hydrogen in analysis sample of coal and coke.
- [73] **Norma ASTM D 3179.**
Nitrogen in the analysis sample of coal and coke.
- [74] **Norma ASTM D 3302.**
Moisture, total in coal.
- [75] **Norma ASTM D 388.**
Classification of coals by rank.
- [76] **Norma BS 1016.**
Methods for analysis and testing of coal and coke.
- [77] **Norma DIN 51718.**
Determinación de la humedad, combustibles sólidos.
- [78] **Norma ISO 332.**
Coal determination of nitrogen macro Kjeldahl method.
- [79] **Norma ISO 333.**
Coal determination at nitrogen semi-micro Kjeldahl method.
- [80] **Norma ISO 334.**
Coal and coke determination of total sulphur Eschka method.
- [81] **Norma ISO 351.**
Solid mineral fuels. Determination of total sulphur. High temperature combustion method.
- [82] **Norma ISO 562.**
Hard coal and coke. Determination of volatile matter content.
- [83] **Norma ISO 589.**
Hard coal. Determination of total moisture.

- [84] **Norma ISO 625.**
Coal and coke. Determination of carbon and hydrogen. Liebig method.
- [85] **Norma ISO 1928.**
Solid mineral fuels. Determination of gross calorific value by the calorimeter bomb method and calculation of the net calorific value.
- [86] **Norma ISO 1988.**
Hard coal. Sampling.
- [87] **Norma UNE 3200181.**
Hulla y antracita. Determinación de la humedad.
- [88] **Norma UNE 3210284.**
Lignitos duros, hullas y antracitas. Toma y preparación de muestras. Parte 1: Toma de muestras.
- [89] **Norma UNE 3210284.**
Lignitos duros, hullas y antracitas. Toma y preparación de muestras. Parte 2: Preparación.
- [90] **Norma UNE 32001.**
Determinación de la humedad total del carbón.
- [91] **Norma UNE 32004.**
Análisis de combustibles sólidos. Determinación de las cenizas.
- [92] **Ode W.H.; Gibson F.H.**
Effect of sulfur retention on determined ash in lower ranks coals.
U.S. Bureau of Mines.
1962.
- [93] **Oh K.H.; Ong C.K.; Tan B.T.G.**
A simple microwave method of moisture content determination in soil samples.
Journal Phys. E. Sci. Instrum.
1988.
- [94] **Oswald O.; Schiek B.; Chaloupka H.**
A new approach for quantitative microwave moisture measurement.
European Microwave Conference Proceedings.
1980.
- [95] **Parr S.W.**
The clasification of coal. Illinois University at Urbana-Champagne.
Engineering Experiment Station.
1928.
- [96] **Plitt L.R.**
Basic physical principles of on-line coal ash and moisture measurement.
Seminar on coal moisture and ash on-line analysers.
1988.

- [97] **Ponte Gutiérrez, D.**
Aplicación de técnicas de microondas para la determinación de humedad en el carbón térmico.
Tesis Doctoral. Universidad de Oviedo.
1994.
- [98] **Qin J., et al.**
Establishment of a theoretical model of sensor for identification of coal and rock interface by natural X-ray and underground trials.
Journal of China Coal Society 21 (5); pp. 513-516.
Oct. 1996.
- [99] **Rizzi P.A.**
Microwave Engineering.
Prentice Hall.
1988.
- [100] **Skoog D.A.; West D.M.**
Análisis instrumental.
Nueva Editorial Iberoamericana.
1984.
- [101] **Sowerby B.D.**
Determination of ash, moisture and specific energy of coal.
IAEA advisory group meeting on gamma, x-ray and neutron techniques in the coal industry.
1986.
- [102] **Sowerby B.D.**
Fast-neutron and gamma-ray transmission technique for on-line determination of moisture in coal and coke.
Nuclear Geophysics.
1988.
- [103] **Sowerby B.D.**
Technical and economic benefits of using radioisotope on-line analysis gauge in the Australian coal industry.
In: IAEA advisory group meeting on technical and economic benefits of nuclear techniques in ore processing.
1989.
- [104] **Sowerby B.D.**
Nuclear techniques in the coal industry.
Int. Symp. On nuclear techniques in the exploration and exploitation of energy and mineral resources.
1991.
- [105] **Summerhill S.**
Microwaves in the measurement of moisture.
Instrument Review.
1967.

- [106] **Swaine D.J.**
Trace elements in coal.
Butterworths, Londres.
1990.
- [107] **Taylor H.B.**
Microwave moisture measurement.
AE Engineering.
1965.
- [108] **Tominaga H.**
Artificial Radioactivity.
McGraw-Hill.
1985.
- [109] **Unsworth J.F.; Barrat D.J.; Roberts P.T.**
Coal quality and combustion performance. An international perspective.
Elsevier.
1991.
- [110] **Von Hippel A.R.**
Les diélectriques et leurs applications.
Dunod.
1961.
- [111] **Walker S.**
Continuous assesment.
World Coal.
1997.
- [112] **Watt J.S.; Sowerby B.D.**
On-line determination of ash in coal using "SIROASH" gauges.
Coal Journal.
1984.
- [113] **Wykes J.S.; Adsley I.; Cooper L.R.; Croke G.M.**
The use of natural gamma radiation in the coal mining industry.
Symp. On instrumentation and control for fossil energy processes
1982.
- [114] **Wykes J.S.; Adsley I.; Cooper L.R.; Croke G.M.**
Natural gamma radiation: a steering guide in coal seams.
Int. J. Appl. Radiat. Isot.
1984.
- [115] **Wykes J.S.; Adsley I.; Cooper L.R.; Croke G.M.; Haines G.J.**
On-line monitoring of ash content of stone/coal loads using natural radiation.
Nuclear Geophysics.
1989.

- [116] **Wykes J.S.; Croke G.M.; Gascoigne C.**
Application for and improvements to on-line coal quality monitoring.
EC-Direct. General Energy.
1997.
- [117] **Yosihara K.; Kudo H.; Sekine T.**
Periodic tables with nuclide reference data.
Springer.
1985.
- [118] **Zehnder C.B.**
Application of the combination microwave-gamma ray gauge to wood chip weight and moisture measurement.
Pulp and Paper Magazine of Canada.
1967.