

## Interacciones As y Se con cenizas volantes

### As and Se interactions with fly ashes

M.A. López-Antón, M. Díaz-Somoano,\* M.R. Martínez-Tarazona

Instituto Nacional del Carbón, CSIC. C/Francisco Pintado Fe 26, 33011, Oviedo, España

\*Corresponding author: [mercedes@incar.csic.es](mailto:mercedes@incar.csic.es)

#### Abstract

Arsenic and selenium are toxic elements present in coal in trace concentrations that may be emitted to the environment during coal conversion processes. However, it is possible to retain volatile arsenic and selenium compounds in the fly ashes originated by the process, the proportions retained depending on the characteristics of the ashes and process conditions. This work is focused on the capture of these elements in fly ashes in simulated coal combustion and gasification atmospheres in laboratory scale reactors.

#### Resumen

El arsénico y el selenio son elementos tóxicos presentes en el carbón en concentraciones del orden de las trazas que pueden ser emitidos al medio ambiente durante los procesos de conversión del carbón. Sin embargo, los compuestos de arsénico y selenio pueden ser retenidos en las cenizas volantes originadas en el propio proceso en distintas proporciones dependiendo de las características de las cenizas y las condiciones del proceso. Este trabajo se centra en la captura de estos elementos en cenizas volantes en una atmósfera de combustión y gasificación de carbón en reactores a escala de laboratorio.

#### 1. Introducción

Algunos de los componentes de la materia mineral del carbón, entre los que se encuentran los elementos traza, se volatilizan durante la combustión y gasificación del carbón. Como consecuencia, la generación de energía a partir del carbón es una de las fuentes antropogénicas de emisión de elementos traza. Entre los elementos definidos como "contaminantes peligrosos" según The Clean Air Amendments (CAAA) de 1990 por la EPA (US Environmental Protection Agency) se encuentran un total de 11 elementos metálicos que forman parte del grupo de elementos traza en el carbón. Entre estos elementos se encuentran el arsénico y el selenio. Estos elementos traza ocurren naturalmente en la corteza terrestre, sin embargo, en altas concentraciones pueden tener efectos nocivos sobre el medio ambiente y la salud humana.

La creciente preocupación por las emisiones de los compuestos de metales tóxicos desde distintas fuentes industriales y sus efectos sobre el ambiente y la salud pública, ha desembocado en el desarrollo de leyes, directivas y planes de acción orientados al control de sus emisiones. El Consejo de la Unión Europea ha aprobado con fecha 4 de abril de 2001 el Protocolo 1998 al convenio de 1979 sobre contaminación atmosférica transfronteriza a gran distancia en materia de metales pesados [1]. El objetivo del Protocolo es controlar las emisiones de metales pesados, provocadas por las actividades humanas sujetas a desplazamientos aéreos transfronterizos a gran distancia, como son los procesos de combustión y gasificación del carbón.

Las concentraciones de arsénico en el carbón pueden llegar a  $100 \mu\text{g g}^{-1}$ , mientras que el selenio está presente generalmente en concentraciones inferiores

a  $2 \mu\text{g g}^{-1}$ . Aunque el conocimiento sobre el comportamiento de los elementos traza en sistemas de gasificación ha sido menos estudiado que en el caso de la combustión, en ambos casos puede esperarse que elementos volátiles y tóxicos tales como As, Se, Sb, Cd, Hg, etc., se encuentren al menos parcialmente en fase gas, o condensados en las partículas de menor tamaño que pueden ser emitidas junto con los gases [2-4]. Algunos autores señalan que las condiciones reductoras de una atmósfera de gasificación pueden originar la formación de algunas especies diferentes a las que se producen en la atmósfera de combustión [5] e incluso se ha sugerido que elementos como arsénico y selenio, que pueden formar hidruros, aumentarían su volatilidad en los procesos de gasificación comparados con los de combustión [6-7].

El comportamiento de las especies de arsénico y selenio, y por tanto, la proporción de especies de estos elementos retenidas en las cenizas volantes durante los procesos de utilización de carbón puede variar en distintas centrales. En términos generales, una alta proporción de arsénico presente originalmente en el carbón se refleja en las partículas de cenizas volantes como resultado de un proceso de condensación o debido a una reacción con algunos de los componentes de las cenizas volantes, mientras que el selenio se escapa en fase gas en proporciones mayores [8].

Recordemos que durante la combustión del carbón la materia mineral presente descompone y se transforma en cenizas. Parte de esta materia mineral queda retenida en la caldera y el resto se arrastra junto con los gases de combustión. Estas cenizas arrastradas por los gases, que son posteriormente retenidas en precipitadores electrostáticos, ciclones, filtros de mangas, etc., se denominan cenizas volantes.

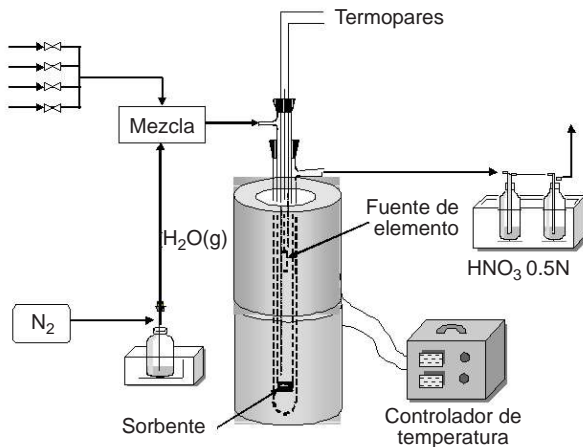
Las cenizas volantes representan el mayor porcentaje de los productos de combustión del carbón. Se ha estimado que, de los aproximadamente 65 millones de toneladas de productos de combustión de carbón producidos en Europa en 2003, alrededor del 68% de ellos son cenizas volantes mientras que en los Estados Unidos de América suponen alrededor del 58% de estos residuos [9-10]. La proporción y características de las cenizas volantes producidas en una central térmica, no sólo dependen de las características del carbón sino también del sistema de combustión utilizado y del tipo de caldera, pudiendo llegar en algunos casos a constituir el 90% de la materia mineral originalmente presente en el carbón.

El objetivo final de todos los estudios relacionados con el comportamiento de los elementos traza en los procesos de generación de energía a partir de carbón es reducir sus emisiones manteniendo una alta eficiencia en los procesos de combustión y gasificación. Cualquier mejora en el proceso que implica una captura más eficiente de arsénico y selenio en las cenizas volantes sería un importante paso adelante. Esto se puede conseguir favoreciendo la interacción de los elementos traza con las cenizas, o mediante la reutilización de las cenizas volantes

empleándolas como sorbentes sólidos capaces de adsorber física o químicamente distintas especies gaseosas de estos elementos. En cualquier caso, la utilización de un sorbente determinado en una planta de combustión o gasificación de carbón requiere de un conocimiento profundo sobre todos los aspectos básicos de su comportamiento que permitan el máximo rendimiento. En el presente trabajo se hace un repaso sobre la reducción de especies de arsénico y selenio en fase gas en atmósferas típicas de combustión y gasificación de carbón, utilizando cenizas volantes como sorbentes sólidos, de acuerdo a trabajos realizados anteriormente por los autores en muy diferentes condiciones experimentales. La influencia de distintos parámetros, tales como tipo de proceso de generación de energía a partir de carbón y temperatura en la retención de arsénico y selenio en cenizas volantes serán revisados en las siguientes secciones.

## 2. Dispositivo experimental

El estudio sobre la retención de arsénico y selenio en distintos sorbentes de cenizas volantes y diferentes condiciones se llevó a cabo en un equipo a escala de laboratorio (Figura 1).



**Figura 1.** Esquema del dispositivo experimental.  
**Figure 1.** Schematic diagram of the experimental device.

El equipo consta fundamentalmente de un reactor de lecho fijo en el que se encuentra el sorbente y de un sistema capaz de generar una atmósfera similar a la producida en procesos de combustión y gasificación de carbón. (Tabla 1). El elemento en fase gas se obtuvo por evaporación de compuestos puros ( $As_2O_3$  y Se). El sorbente se coloca en el fondo del reactor. Una vez depositado en el lecho, se introduce en el reactor la navicilla con el compuesto puro del elemento traza que se va a utilizar como fuente y se hace pasar la mezcla de gases conteniendo el elemento traza que pasará a través del sorbente a un flujo y durante un tiempo previamente determinados. Una parte del elemento en fase vapor, quedará adsorbido en el mismo y el resto será llevado junto con los gases fuera del reactor, en donde será retenido en unos frascos lavadores colocados a la salida, en los que se comprueba que no se deja escapar el elemento a

la atmósfera [11]. Cuando la mezcla gaseosa utilizada en el experimento contiene  $H_2S$  se incluye un tercer frasco lavador con  $Cd(OH)_2$ . Finalizado el experimento el sorbente se extrae cuantitativamente del reactor, se muele, se disuelve y analiza mediante espectroscopía de masas de acoplamiento inductivo (ICP-MS) (arsénico) y generación de hidruros acoplado a un ICP-MS (HG/ICP-MS) (selenio) [12].

## 3. Resultados y discusión

### 3.1. Retención de arsénico y selenio en cenizas volantes en una atmósfera de combustión

Para este estudio fueron seleccionadas dos cenizas volantes de muy distintas características, no sólo debido a la diferencia del combustible del que proceden sino también al hecho de que se han obtenido en procesos de combustión muy distintos. Por un lado se ha utilizado una muestra de ceniza volante procedente de la combustión de carbón bituminoso muy rico en estériles, en una caldera de lecho fluidizado en la que se utiliza caliza, denominada CTP. Por otra parte se ha empleado una ceniza de una planta de combustión de carbón pulverizado denominada CTA, en la que se utilizan carbones de alto rango como combustibles.

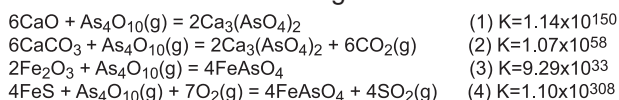
Los experimentos de retención fueron realizados a  $120^\circ C$  en un flujo de gases de combustión (Tabla 1). Aunque no es un objetivo de este trabajo debemos mencionar que además de arsénico y selenio también se estudió otro elemento de gran interés medioambiental como es el mercurio y por esta razón la temperatura escogida para los experimentos de retención fue de  $120^\circ C$ . El flujo global de gases utilizado en los experimentos fue de  $0.5 \text{ l min}^{-1}$  y la concentración de arsénico y selenio en fase gas fue del orden de  $0.4 \mu\text{g ml}^{-1}$ .

En la Tabla 2 y Figura 2 se muestran los resultados obtenidos en las dos muestras de cenizas volantes [13]. La evaluación de los resultados se llevó a cabo utilizando los valores de eficiencia y capacidad de retención. La eficiencia de cada uno de los sorbentes para cada uno de los elementos fue evaluada como el porcentaje de retención, determinado en una serie de experimentos en los que la cantidad de elemento a través del sorbente se fue incrementando sucesivamente. El límite de confianza del porcentaje de retención fue determinado como  $\pm DS$  (desviación estándar). La capacidad de retención se define como la máxima cantidad de elemento retenida (CRM). Como puede observarse, las CRM fueron superiores con el selenio. Sin embargo las eficiencias fueron similares para los dos elementos. Cuando se comparan las retenciones tanto de arsénico como selenio en la ceniza CTP con las obtenidas en la ceniza CTA, se observan mejores retenciones en la primera, que posee la menor concentración de inquemados expresado como pérdida por calcinación (LOI), pero mayor área superficial. Como ya se demostró en un trabajo anterior [13] la materia carbonosa no es la responsable directa de la captura de arsénico ni de selenio sino fundamentalmente la materia mineral. Cuando las muestras de ceniza post-retención de arsénico fueron analizadas por

**Tabla 1.** Composición de las mezclas gaseosas (% volumen). **Table 1.** Gas compositions (% by volume).

	%CO	%CO <sub>2</sub>	%H <sub>2</sub>	%O <sub>2</sub>	%SO <sub>2</sub>	%H <sub>2</sub> O	%H <sub>2</sub> S	%N <sub>2</sub>
<b>Combustión</b>	----	15	----	9.2	0.2	6.6	----	69
<b>Gasificación</b>	64	3.7	20.9	----	----	4.0	1.0	6.4
<b>Gasificación I</b>	57.6	3.3	18.8	----	----	4.0	----	16.3
<b>Gasificación II</b>	57.6	3.3	18.8	----	----	4.0	1.0	15.3

ablación con láser acoplada a un equipo ICP-MS (LA-ICP-MS) se encontró que el arsénico se encontraba concentrado en las partículas en las cuales el calcio y el hierro estaban presentes. Las especies de arsénico y calcio/hierro podrían reaccionar mediante las siguientes reacciones:



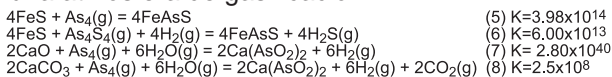
La ceniza CTP presentó un mayor contenido de calcio que justificaría que la retención de arsénico fuera mayor en esta ceniza. Sin embargo, para el selenio no se encontró ninguna correlación entre el calcio y/o hierro con el selenio en una atmósfera de combustión. Estas observaciones sugieren que la retención de selenio en una atmósfera de combustión en las cenizas no tiene lugar mediante una reacción química, o al menos no tiene lugar en una extensión importante. Además cuando las cenizas volantes fueron sometidas a un tratamiento térmico a 120°C, se produjeron pérdidas de selenio entre el 15 y 20%, indicando que la retención de selenio es parcialmente reversible y por tanto apoyando la hipótesis de que el proceso de retención sea más físico que químico. Sin embargo en el caso del arsénico tras el tratamiento térmico se encontró que el arsénico retenido en las cenizas volantes estaba en una forma estable a la temperatura de 120°C sugiriendo que retención de arsénico se produce a través de de las reacciones químicas (1-4).

**3.2. Retención de arsénico y selenio en cenizas volantes en una atmósfera de gasificación a baja temperatura**

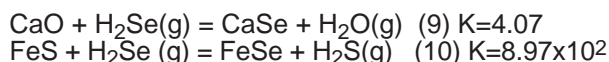
La capacidad de las cenizas volantes para la retención de arsénico y selenio en una atmósfera de gasificación a 120°C, se evaluó utilizando las mismas cenizas (CTA y CTP) que en el caso de la atmósfera de combustión. Las condiciones experimentales fueran las mismas con la excepción de que ahora la atmósfera gaseosa sea reductora en lugar de oxidante (Tabla 1). En la Tabla 3 y Figura 3 se muestran la capacidad de retención máxima y la eficiencia para arsénico y selenio en las cenizas CTA y CTP.

Como se puede observar el comportamiento en una atmósfera de gasificación a baja temperatura fue

similar que en una atmósfera de combustión (Tabla 2). Las retenciones son mayores para el selenio que para el arsénico y los mejores resultados fueron obtenidos con la ceniza CTP. De nuevo podemos plantear la hipótesis de que sea alguno de los componentes de la materia mineral el responsable de la retención de estos dos elementos. En el caso del arsénico se pudo observar mediante LA-ICP-MS asociaciones hierro y/o calcio con arsénico en una atmósfera de gasificación.



Por tanto la retención de arsénico en cenizas volantes en una atmósfera de gasificación sería fundamentalmente a través de un proceso químico. En el caso del selenio debemos destacar que aunque las máximas capacidades de retención fueron similares en las dos atmósferas, mayores eficiencias fueron encontradas en una atmósfera de gasificación (Tablas 2-3, Figuras 2-3). Según datos teóricos basados en datos de equilibrio termodinámico la especie formada en una atmósfera de combustión es  $\text{SeO}_2(\text{g})$  mientras que en una atmósfera reductora la especie formada es  $\text{H}_2\text{Se}(\text{g})$  [13]. Por tanto, podría interpretarse como debido a que la cinética se ve favorecida para la especie de selenio presente en la atmósfera de gasificación ( $\text{H}_2\text{Se}$ ), pero los centros activos capaces de retener selenio en las cenizas son los mismos. En condiciones reductoras, donde la especie en fase gas esperada es el  $\text{H}_2\text{Se}$ , el análisis mediante LA-ICP-MS confirmó la asociación selenio-calcio/hierro apoyando la hipótesis de la reacción que daría lugar a la formación de  $\text{CaSe}$  y  $\text{FeSe}$  en una atmósfera de gasificación (reacciones 8-9), y que no tendrían lugar en condiciones oxidantes de una atmósfera de combustión.

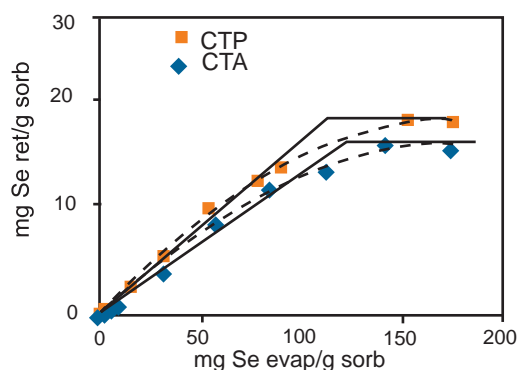
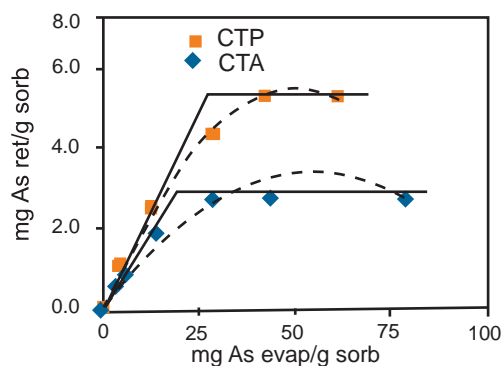


**3.3. Retención de arsénico y selenio en cenizas volantes en una atmósfera de gasificación a alta temperatura**

Los sistemas de limpieza de gases en caliente cumplen un doble objetivo, tecnológico, pues se evitan corrosiones, y medioambiental, ya que se minimizan las emisiones. Concretamente en las

**Tabla 2.** Retención de arsénico y selenio en cenizas volantes en una atmósfera de combustión a 120°C.  
**Table 2.** Retention of arsenic and selenium in fly ashes in a coal combustion atmosphere at 120°C.

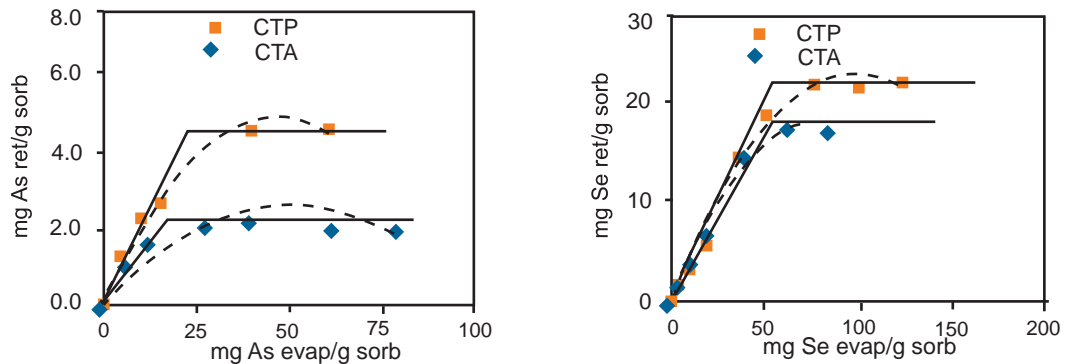
Sorbente	Surface Area (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	LOI %	As		Se	
			CRM mg g <sup>-1</sup>	Eficiencia %	CRM mg g <sup>-1</sup>	Eficiencia %
CTA	1.6	5.7	2.83	12±4	15.6	11±2
CTP	6.7	3.8	5.30	17±6	17.8	15±2



**Figure 2.** Retención de arsénico y selenio en las cenizas volantes CTA y CTP en una atmósfera de combustión a 120°C.  
**Figure 2.** Retention of arsenic and selenium in CTA and CTP fly ashes in a coal combustion atmosphere at 120°C.

**Tabla 3.** Retención de arsénico y selenio en cenizas volantes en una atmósfera de gasificación a 120°C.  
**Table 3.** Retention of arsenic and selenium in fly ashes in a coal gasification atmosphere at 120°C.

Sorbente	Surface Area (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	LOI %	As		Se	
			CRM mg g <sup>-1</sup>	Eficiencia %	CRM mg g <sup>-1</sup>	Eficiencia %
CTA	1.6	5.7	2.10	12±4	17.4	34±4
CTP	6.7	3.8	4.51	21±5	21.5	35±6



**Figure 3.** Retención de arsénico y selenio en las cenizas volantes CTA y CTP en una atmósfera de gasificación a 120°C.  
**Figure 3.** Retention of arsenic and selenium in CTA and CTP fly ashes in a coal gasification atmosphere at 120°C.

plantas de gasificación integrada de ciclo combinado (GICC) los gases se limpian previamente a su entrada en la turbina. Por ello en este estudio se evaluó también la capacidad de retención de una ceniza volante para especies gaseosas de arsénico y selenio a elevada temperatura. Se utilizó la ceniza CTP y se ensayaron tres temperaturas, 350, 550 y 750 °C en el caso del arsénico y dos temperaturas, 550 y 750 °C para el caso del selenio, ya que se necesitó una temperatura superior a 350 °C para la evaporación del compuesto fuente de elemento. Los experimentos se realizaron en dos atmósferas diferentes, la denominada gasificación I que no contiene azufre en su composición y la mezcla gasificación II, con aproximadamente un 1% de H<sub>2</sub>S (Tabla 1).

En ausencia de azufre, la capacidad de retención de arsénico aumenta con la temperatura, alcanzando los 24 mg de arsénico g<sup>-1</sup> a 750°C, mientras que en presencia de H<sub>2</sub>S (g), a 350 y 550°C es del mismo orden que en ausencia de azufre disminuyendo, sin embargo a 750°C (Tabla 4). En lo que se refiere a la cinética de la interacción arsénico-CTP, en la Figura 4 puede verse como la velocidad es máxima

a 750 °C en ambas atmósferas.

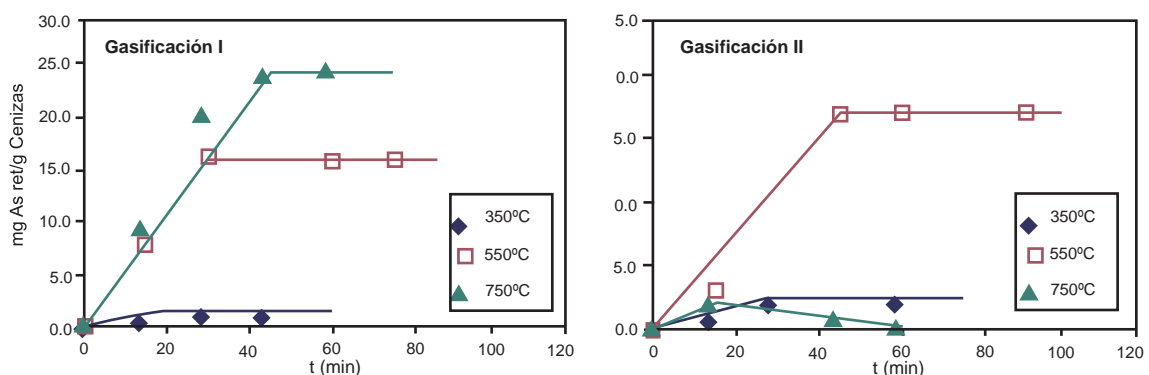
Estos resultados sugieren, al igual que sucedía para combustión y gasificación a baja temperatura, la posibilidad de una reacción química. Nuevamente los análisis mediante LA-ICP-MS confirman las asociaciones arsénico-calcio y arsénico-hierro en las muestras post-retención, siendo las reacciones más probables las formuladas anteriormente [5-8].

Las capacidades de retención máximas obtenidas para la retención de selenio con la ceniza volante CTP a alta temperatura (Tabla 5) son del orden de las conseguidas para combustión y gasificación a 120 °C, siendo mayor la eficiencia y la cinética de la interacción cuanto mayor es la temperatura (Figura 5). En ausencia de azufre se consiguieron retenciones de 25 mg selenio g<sup>-1</sup> a 550 y 750 °C. En cambio, cuando la atmósfera contenía H<sub>2</sub>S(g), el comportamiento varió con la temperatura, observándose que mientras que a 750°C la retención era del mismo orden que en ausencia de azufre, a 550°C se obtenían retenciones notablemente inferiores, siendo la máxima capacidad de retención 16 mg selenio g<sup>-1</sup> (Tabla 5).

**Tabla 4.** Retención de arsénico en CTP en una atmósfera de gasificación a elevada temperatura.

**Table 4.** Retention of arsenic in CTP in a coal gasification atmosphere at high temperatures.

Temperatura (°C)	Gasificación I		Gasificación II	
	CRM (mg g <sup>-1</sup> )	Eficiencia (%)	CRM (mg g <sup>-1</sup> )	Eficiencia (%)
350	1.49±0.14	19	2.3±0.32	16
550	15.9±0.62	100	17.0±2.98	73
750	24.1±3.34	99	2.04±0.04	---



**Figure 4.** Retención de arsénico en CTP en atmósfera de gasificación a alta temperatura.  
**Figure 4.** Retention of arsenic in CTP in coal gasification atmosphere at high temperature.

Al igual que sucedía para el arsénico, la velocidad de retención se mantiene prácticamente constante hasta que se alcanza el límite en el cual no se adsorbe más selenio (Figura 5). La velocidad de la depende tanto de la temperatura como de la atmósfera de trabajo, siendo mayor en aquellos casos en los que se producen las mayores eficiencias.

Aunque no podemos descartar una posible contribución de un mecanismo de adsorción física en las cenizas, y a pesar de que la formación de nuevas especies no ha podido ser directamente identificadas mediante la caracterización de las muestras post-retención, los resultados obtenidos apoyarían la hipótesis de que en las cenizas volantes, al igual que en los casos anteriores, tuvieran lugar retenciones de selenio debidas a reacciones químicas, tanto con el calcio presente en las cenizas como con el hierro también presente como óxido [9-10].

**4. Conclusiones**

La interacción de las especies gaseosas de arsénico y selenio tanto en atmósfera de combustión como de gasificación a baja y alta temperatura se produce fundamentalmente a través de reacciones químicas donde la materia mineral y concretamente elementos como el calcio y el hierro juegan un papel muy importante.

**5. Agradecimientos**

Este trabajo fue financiado por la Comunidad Europea (ECSC Proyectos 7220-ED/069 y 722-ED/095).

**6. Referencias**

<sup>1</sup>Diario Oficial de las comunidades Europeas. Decisión del Consejo de 4 de abril de 2001 relativa a la aprobación del Protocolo al Convenio de 1979 sobre contaminación atmosférica transfronteriza a gran distancia en materia de metales pesados L 134, 17.05.2001.

<sup>2</sup>Senior CL, Bool III LE, Srinivasachar S, Pease BR, Porle K. Pilot scale study of trace element vaporization and condensation during combustion of a pulverized sub-bituminous coal. Fuel Process Technol 2000; 63:149-165.

<sup>3</sup>Clarke LB. The fate of trace elements during coal combustion and gasification: an overview. Fuel 1993; 72:731-736.

<sup>4</sup>Clarke LB, Sloss LL. Trace elements-emissions from coal combustion and gasification, IEA Coal Research.1992, IEACR/49 111pp, London, 1992.

<sup>5</sup>López-Antón MA, Tascón JMD, Martínez-Tarazona MR. Retention of mercury in activated carbons in coal combustion and gasification flue gases. Fuel Process Technol 2002; 77-78:353-358.

<sup>6</sup>Bolt N, Van den Broeke WF, Enoch GD, Lefer JB. Slag utilization, hot gas clean up and waste water treatment research Coal and Power technology'90, Amsterdam, Netherlands, 21-23 May 1990.

<sup>7</sup>Brushell AJ, Williamson J. The fate of trace elements in coal during gasification. Coal Science 8th International Conference on Coal Science, Oviedo, Spain, 10-15 Sep 1995, Amsterdam, the Netherlands, Elsevier Science B.V., vol2, 1967-1970, 1995.

<sup>8</sup>Andren AW, Klein DH, Talmi Y. Selenium in coal-fired steam plant emissions. Environ Sci Technol 1975; 9:856-858.

<sup>9</sup>European coal combustion products association e.V; <http://www.ecoba.com>

<sup>10</sup>Kalyoncu RS. Coal Combustion Products U.S. Geological Survey Minerals Yearbook-2000.

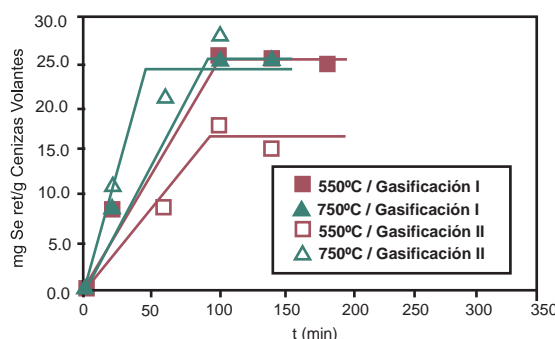
<sup>11</sup>Hasselriis F, Licata A. Analysis of heavy metal emission data from municipal waste combustion. J Hazard Mater 1996; 47:77-102.

<sup>12</sup>Díaz-Somoano M, López-Antón MA, Martínez-Tarazona MR. Determination of selenium by HG-ICP-MS in coal, fly ashes and sorbents used for flue gas cleaning. Fuel 2004; 83:231-235.

<sup>13</sup>López-Antón MA, Díaz-Somoano M, Spears DA, Martínez-Tarazona MR. Arsenic and selenium capture by fly ashes at low temperature. Environ Sci Technol 2006; 40:3947-3951.

**Tabla 5.** Retención de selenio en CTP en una atmósfera de gasificación a elevada temperatura.  
**Table 5.** Retention of selenium in CTP in a coal gasification atmosphere at high temperature.

Temperatura (°C)	Gasificación I		Gasificación II	
	CRM (mg g <sup>-1</sup> )	Eficiencia (%)	CRM (mg g <sup>-1</sup> )	Eficiencia (%)
550	25.5±3.32	50	16.1±1.64	33
750	25.4±2.66	83	24.5±3.01	67



**Figure 5.** Retención de selenio en CTP en atmósfera de gasificación a alta temperatura.  
**Figure 5.** Retention of selenium in CTP in coal gasification atmosphere at high temperature.