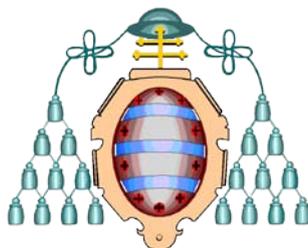


**UNIVERSIDAD DE OVIEDO**

**Departamento de Química Física y Analítica**



**RETENCIÓN DE MERCURIO EN  
SISTEMAS DE DESULFURACIÓN EN  
FASE HÚMEDA**

**TESIS DOCTORAL**

**Raquel Ochoa González**

**2011**









### **Agradecimientos**

Quiero expresar mi agradecimiento a las Doctoras M. Rosa Martínez Tarazona y M. Mercedes Díaz Somoano, bajo cuya dirección se ha realizado este trabajo, por la orientación en el desarrollo del mismo.

Al Consejo Superior de Investigaciones Científicas por permitir llevar a cabo este estudio en el Instituto Nacional del Carbón, y especialmente al director de este centro, D. Juan Manuel Díez Tascón.

A la Dra. Marta Elena Díaz García por aceptar la tutoría de esta tesis y al departamento de Química Física y Analítica por la ayuda prestada.

Al programa RFCS de la Unión Europea, por la financiación del proyecto ABETRAP RFC-PR-05010 en el que se ha enmarcado parte de este trabajo.

A los Drs. Javier Querol y Oriol Font del Instituto de Diagnóstico Ambiental y Estudios del Agua (IDAEA) por su colaboración en el proyecto y a la Empresa de Ingeniería de Inspección y Control Industrial por el muestreo de los gases.

A la Fundación para el Fomento de la Investigación Científica Aplicada y la Tecnología (FICYT), por la concesión de una beca predoctoral Severo Ochoa para el desarrollo de esta Tesis Doctoral.

Expreso mi agradecimiento a mis compañeros de laboratorio Rebeca, Marian y Astor, por la ayuda proporcionada y, especialmente, a Luismi por hacer el trabajo en el laboratorio más ameno y porque siempre ha estado ahí para ayudarme en todo momento. A Nacho, por su empeño en la reparación de los equipos del laboratorio.

A mis compañeras del café: Patri, Aida, Irene, Elena, Patri V, Marta, Leti, Laura y Tan por los buenos momentos compartidos a lo largo de estos años. También quiero agradecerles a mis compis de mercurio Patri y Aida su ayuda en el día a día en el laboratorio.

A Gonza y mis amigas, especialmente a Nuria, Paula y Ele por su apoyo constante durante este tiempo. A mis padres y hermanos, abuelos, Olga, Marina y Eduardo por siempre estar ahí para apoyarme. Quiero expresar un agradecimiento especial a mi madre, por su confianza y por apoyarme en mis decisiones.

**ÍNDICE**

<b>RESUMEN</b>	IX
<b>ABSTRACT</b>	XI
<b>ABREVIATURAS</b>	XIII
<b>1. INTRODUCCIÓN</b>	1
<b>1.1. Mercurio: origen, toxicidad y legislación sobre emisiones</b>	3
<b>1.2. Mercurio en el carbón. Comportamiento en las centrales térmicas</b>	5
<b>1.3. Control de las emisiones de mercurio procedentes de la combustión de carbón</b>	7
<b>1.4. Sistemas de desulfuración</b>	9
1.4.1. Sistemas de retención de dióxido de azufre	9
1.4.2. El proceso de desulfuración en fase húmeda	10
<b>1.5. Retención de mercurio en los sistemas de desulfuración</b>	11
1.5.1. Influencia de la composición de los gases de combustión en la especiación de mercurio	12
1.5.2. Influencia de la utilización de aditivos oxidantes en la especiación de mercurio	14
1.5.3. Influencia de HF y HCl en fase gas en las especies de mercurio formadas en el <i>scrubber</i>	15
<b>1.6. Re-emisión de mercurio en los scrubbers</b>	15
1.6.1. Variables que afectan a la re-emisión de mercurio	16
1.6.2. Utilización de aditivos	20
<b>1.7. Yeso de desulfuración</b>	21
1.7.1. Especies de mercurio en el yeso	21
1.7.2. Utilización del yeso	22
1.7.3. Estabilidad del mercurio en el yeso	23

<b>1.8. Tendencias de combustión actuales y la estrategia integrada de control de emisiones</b>	23
---	----

<b>2. OBJETIVOS</b>	25
---------------------	----

<b>3. METODOLOGÍA, TÉCNICAS Y EQUIPOS</b>	29
---	----

<b>3.1. Descripción de las centrales térmicas</b>	31
---	----

<b>3.2. Toma, almacenamiento y conservación de las muestras obtenidas a escala industrial</b>	32
---	----

3.2.1. Puntos de muestreo y condiciones	32
---	----

3.2.2. Muestreo de corrientes sólidas y líquidas	34
--	----

3.2.3. Muestreo de corrientes gaseosas y material particulado	34
---	----

3.2.3.1. Muestreo de mercurio en fase gas	35
---	----

3.2.3.2. Muestreo de aniones en fase gas	35
--	----

<b>3.3. Caracterización de las muestras obtenidas a escala industrial</b>	36
---	----

3.3.1. Área superficial	36
-------------------------	----

3.3.2. Análisis inmediato y elemental de carbones; pérdida por calcinación	36
--	----

3.3.3. Análisis de mercurio en muestras sólidas y líquidas	37
--	----

3.3.4. Métodos para la determinación de flúor, cloro e iones sulfito	38
--	----

3.3.4.1. Determinación de fluoruros, cloruros y sulfitos en muestras líquidas mediante cromatografía iónica (IC)	38
--	----

3.3.4.2. Determinación de flúor en muestras de carbón, cenizas y escorias	38
---	----

3.3.4.3. Determinación de cloro en muestras de carbón: digestión oxidativa a alta presión	40
---	----

3.3.4.4. Determinación de flúor y cloro mediante activación neutrónica	40
--	----

---

3.3.5. Evaluación de la calidad de los resultados de los análisis de mercurio, flúor y cloro	41
<b>3.4. Estudio de reparto de los elementos en las centrales térmicas: factores de enriquecimiento y balances de materia</b>	<b>42</b>
<b>3.5. Caracterización de los materiales utilizados y subproductos obtenidos en los experimentos a escala de laboratorio</b>	<b>43</b>
3.5.1. Reactividad de las calizas	45
3.5.2. Determinación del tamaño de partícula de las calizas	45
3.5.3. Densidad real y porosidad de las muestras de caliza	45
3.5.4. Análisis de la composición de las calizas y cenizas volantes	47
3.5.5. Determinación de carbono total en las muestras sólidas	47
3.5.6. Identificación de especies minerales por difracción de rayos X	48
3.5.7. Estudio de la morfología por microscopía electrónica de barrido	48
<b>3.6. Dispositivos experimentales para evaluar la retención de mercurio en sistemas de desulfuración</b>	<b>48</b>
3.6.1. Dispositivo experimental con tubo de permeación y análisis de mercurio en fase gas	49
3.6.2. Dispositivo experimental con evaporador	52
<b>3.7. Determinación de la retención de mercurio</b>	<b>55</b>
3.7.1. Cálculo de la retención en el dispositivo con tubo de permeación	56
3.7.2. Cálculo de la retención en el dispositivo con evaporador	57
<b>3.8. Evaluación de la estabilidad de las especies de mercurio retenidas en el yeso: ensayos de lixiviación</b>	<b>58</b>
<b>3.9. Estudio teórico basado en datos termodinámicos de equilibrio</b>	<b>58</b>

<b>4. RESULTADOS A ESCALA INDUSTRIAL</b>	<b>61</b>
<b>4.1. Caracterización de los combustibles y subproductos en el estudio a escala industrial</b>	<b>63</b>
4.1.1. Análisis inmediato y elemental de combustibles	63
4.1.2. Área superficial de cenizas y yesos	65
<b>4.2. Determinación de mercurio, flúor y cloro. Evaluación de la calidad de los resultados</b>	<b>66</b>
4.2.1. Determinación de mercurio en muestras sólidas y líquidas en un analizador automático (AMA)	66
4.2.2. Determinación de flúor y cloro mediante cromatografía iónica	67
4.2.3. Determinación de flúor en carbones mediante pirohidrólisis-ISE	69
4.2.4. Determinación de cloro en carbones mediante digestión oxidativa a alta presión	69
<b>4.3. Contenido de mercurio, flúor y cloro en combustibles y subproductos</b>	<b>70</b>
4.3.1. Mercurio, flúor y cloro en las muestras sólidas	70
4.3.2. Mercurio, flúor y cloro en las aguas	72
4.3.3. Mercurio, flúor y cloro en los gases	74
<b>4.4. Especies de mercurio en fase gas: predicciones teóricas basadas en datos termodinámicos en equilibrio</b>	<b>76</b>
<b>4.5. Factores de enriquecimiento de mercurio en los distintos subproductos</b>	<b>77</b>
<b>4.6. Balances de materia de mercurio</b>	<b>79</b>
4.6.1. Balance de materia total	79
4.6.2. Balance de materia en la caldera y el precipitador electrostático	83
4.6.3. Balance de materia en el sistema de desulfuración	84

<b>4.7. Comportamiento de mercurio, flúor y cloro en los sistemas de limpieza de gases. Emisiones de mercurio a la atmósfera</b>	<b>87</b>
4.7.1. Retención y comportamiento del mercurio, flúor y cloro en el precipitador electrostático	88
4.7.2. Retención y comportamiento del mercurio, flúor y cloro en los sistemas de desulfuración	89
4.7.2.1. Estudio teórico del comportamiento de mercurio, flúor y cloro	90
4.7.2.2. Evaluación de las variables y mecanismos que afectan a la retención de mercurio	92
4.7.2.2.1. <i>Influencia del pH</i>	92
4.7.2.2.2. <i>Influencia de la relación líquido/gas</i>	94
4.7.3. Emisiones de mercurio a la atmósfera	94
<b>4.8. Resumen de los resultados a escala industrial</b>	<b>95</b>
<b>5. RESULTADOS A ESCALA DE LABORATORIO</b>	<b>97</b>
<b>5.1. Caracterización de los materiales empleados</b>	<b>100</b>
5.1.1. Caracterización de las calizas	100
5.1.2. Caracterización de las cenizas volantes	104
<b>5.2. Puesta a punto de los dispositivos experimentales a escala de laboratorio</b>	<b>106</b>
5.2.1. Generación de especies de mercurio en fase gas	106
5.2.2. Establecimiento de las condiciones experimentales en presencia de iones sulfito	114
5.2.2.1. Composición de la disolución de mercurio evaporada	114
5.2.2.2. Volumen de líquido en el reactor	118
5.2.2.3. Temperatura del reactor	119

---

<b>5.3. Comportamiento del mercurio en disoluciones acuosas conteniendo especies de azufre con carácter reductor</b>	120
5.3.1. Influencia de la composición gaseosa en disoluciones acuosas	120
5.3.1.1. Concentración de mercurio en fase gas	120
5.3.1.2. Concentración de oxígeno en fase gas	121
5.3.2. Efecto del pH	123
5.3.3. Influencia de la presencia de iones en la disolución	126
5.3.3.1. Iones sulfito y bisulfito	126
5.3.3.1.1. <i>Concentración de iones sulfito</i>	126
5.3.3.1.2. <i>Especies de S(IV)</i>	129
5.3.3.2. Iones halogenuro	131
5.3.3.3. Iones nitrato	136
5.3.3.4. Iones carbonato	137
5.3.4. Utilización de aditivos	138
5.3.4.1. Adición de sulfato de aluminio	139
5.3.4.2. Adición de hidrogenosulfuro de sodio	141
5.3.4.3. Adición de partículas de ceniza volante	143
<b>5.4. Comportamiento del mercurio en presencia de yeso y caliza</b>	145
5.4.1. Efecto de la cantidad de absorbente y proporción de caliza/yeso	145
5.4.2. Influencia de distintas calizas	152
5.4.3. Influencia de la composición gaseosa en presencia de sólidos	156
5.4.3.1. Concentración de oxígeno en fase gas	156
5.4.3.2. Concentración de SO <sub>2</sub> en fase gas	157
5.4.4. Influencia de la velocidad del gas	161
5.4.5. Presencia de especies de S(IV)	162
5.4.6. Influencia de iones halogenuro en la suspensión del reactor	165

---

5.4.7. Utilización de aditivos	168
5.4.7.1. Adición de sulfato de aluminio a la lechada de yeso	169
5.4.7.2. Adición de reactivos Fenton ( $\text{FeCl}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ y $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{H}_2\text{O}_2$ ) a la lechada de yeso	170
5.4.7.3. Adición de hidrogenosulfuro de sodio a la lechada de yeso	175
5.4.7.4. Adición de TMT a la lechada de yeso	176
5.4.7.5. Adición de tiosulfato de sodio a la lechada de yeso	178
5.4.7.6. Adición de partículas de ceniza volante a la lechada de yeso	179
<b>5.5. Ensayos de lixiviación</b>	<b>181</b>
<b>5.6. Resumen de los resultados obtenidos a escala de laboratorio</b>	<b>183</b>
<b>6. CONCLUSIONES GENERALES</b>	<b>187</b>
<b>7. ANEXOS</b>	<b>191</b>
Anexo I: balances de materia	193
Anexo II: diagramas de equilibrio	194
Anexo III: reacciones químicas	196
<b>8. BIBLIOGRAFÍA</b>	<b>199</b>
<b>9. PUBLICACIONES</b>	<b>215</b>



## RESUMEN

Las centrales térmicas de carbón son una de las principales fuentes antropogénicas de mercurio al medio ambiente. A pesar de ello, hoy en día no disponen de tecnologías específicas para reducir dichas emisiones. Sin embargo, sí se encuentran en desarrollo diferentes estudios encaminados a controlar las emisiones de mercurio, optimizando los sistemas de limpieza de gases ya instalados en las centrales térmicas para otros contaminantes. Este es el caso de las plantas de desulfuración utilizadas para el control de las emisiones de  $\text{SO}_2$ , que podrían aprovecharse para retener simultáneamente las especies oxidadas de mercurio bajo condiciones de operación adecuadas.

El objetivo de este trabajo fue identificar los mecanismos relacionados con la retención de mercurio en los sistemas de desulfuración en fase húmeda (*scrubbers*) y adecuar las condiciones de trabajo de estos sistemas para maximizar la retención este elemento.

Para alcanzar este objetivo se realizaron dos estudios. Uno se llevó a cabo a escala industrial y en el mismo se evaluó i) el comportamiento del mercurio en las plantas de desulfuración de dos centrales térmicas diferentes y ii) el comportamiento del mercurio en una misma planta de desulfuración en dos periodos en los que se operó en distintas condiciones. El segundo estudio se realizó en un reactor a escala de laboratorio donde pudo evaluarse la influencia de distintas variables que a escala industrial serían difíciles de controlar.

Los resultados obtenidos a escala industrial demuestran que las eficiencias de retención de mercurio de los sistemas de desulfuración dependen de las condiciones de operación y de la concentración de mercurio, independientemente de que la proporción de  $\text{Hg}^{2+}$  en los gases de entrada a los sistemas de desulfuración sea similar. De hecho se detectan diferencias significativas en la captura de mercurio en el *scrubber* no solo en diferentes plantas de desulfuración sino en una misma planta trabajando en condiciones ligeramente diferentes.

En los estudios a escala de laboratorio se confirmó que la captura y el reparto de mercurio en los subproductos de las plantas de desulfuración depende del pH de la suspensión del *scrubber*, mientras que la eficiencia de retención de  $\text{Hg}^{2+}$  depende de la relación líquido/gas. El papel de los iones sulfito en la interpretación de los mecanismos de retención de mercurio en los sistemas de desulfuración es clave, pero los metales aportados por las calizas y las partículas afectan también en gran medida a la eficiencia en la captura de mercurio en el *scrubber*.

Aunque se ha comprobado que la reducción de mercurio se inhibe de forma eficaz mediante la formación de halogenuros en disoluciones que contienen iones sulfito, no se modifica en presencia de lechada de yeso. Sin embargo, dicha re-emisión puede impedirse en los sistemas de desulfuración operando en condiciones de oxidación forzada o utilizando aditivos tales como NaHS,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  y TMT, que permiten además capturar el mercurio en la fracción sólida de forma eficaz.

---

**ABSTRACT**

Coal combustion is considered to be the largest source of anthropogenic mercury emissions. At present, there is no purpose-designed technology to reduce such emissions. However, recently several studies have been aimed at controlling mercury emissions from power plants. In most cases flue gas cleaning systems originally installed to prevent other forms of pollution are used to improve mercury retention. For example, desulphurization plants installed to control SO<sub>2</sub> emissions are used to retain oxidized mercury species under appropriate operating conditions.

The aim of this study was to investigate the mechanisms related to mercury retention in wet flue gas desulphurization systems (scrubbers) and to optimize the operating conditions so as to maximize mercury retention.

This work is divided into two parts: an industrial-scale study and a laboratory-scale study. The behavior and distribution of mercury was studied in two separate power stations (PP1 and PP2) and in PP2 under different operating conditions. A laboratory-scale device was designed and built in such a way that the mercury reactions could be observed in the scrubber more easily than would be possible in an industrial plant.

The industrial-scale results show that the mercury removal efficiency of the FGD system depended on the operating conditions and the concentration of mercury in the flue gas, although the proportion of Hg<sup>2+</sup> in the input gases in the FGD systems was similar. Significant differences were detected in mercury capture between the two power plants and in PP2 operating under different conditions.

Data obtained from the laboratory-scale studies show that the distribution of mercury in the FGD by-products was different in the two power plants due to variations in the pH of the gypsum slurry. A relationship between the removal efficiency of Hg<sup>2+</sup> and the liquid-to-gas ratio was also detected. Mercury retention mechanisms in FGD systems are dependent on the concentration of sulfite ions, which are formed in the slurry.

In addition to sulfite ions, metal ions from the limestone and fly ash particles from the electrostatic precipitator also contribute to the re-emission of elemental mercury.

Although the re-emission of mercury is inhibited by the formation of halide species in solutions containing sulfite ions, this does not occur with gypsum slurry. Re-emission in this case can be controlled by using forced oxidation or additives such as NaHS,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  and TMT, which serve to concentrate the mercury in the solid fraction of the slurry.

**ABREVIATURAS**

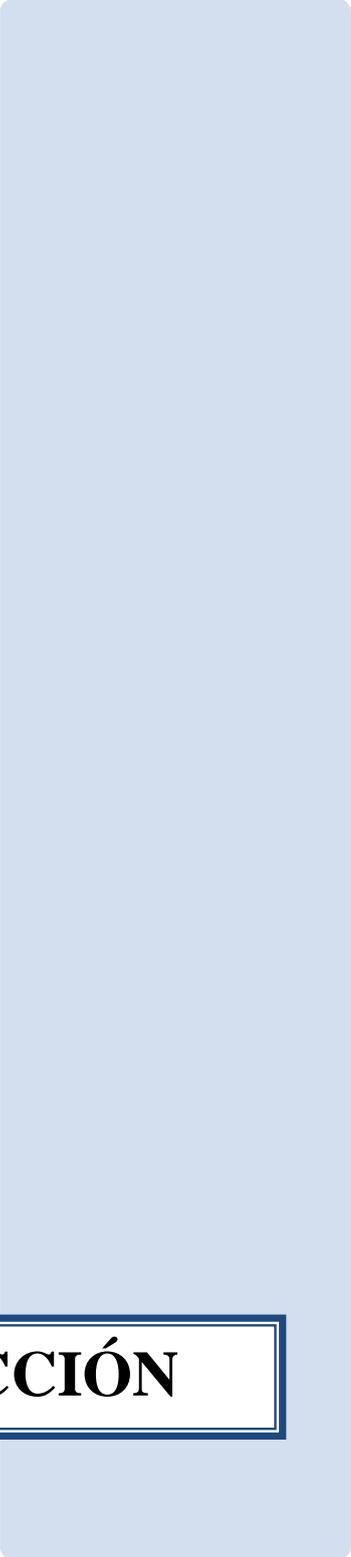
AAS	espectroscopia de absorción atómica
AES	espectroscopia de emisión atómica
bs	base seca
BH	filtros de mangas
cm	centímetro
CV-AAS	AAS con vapor frío
DeNO <sub>x</sub>	sistema de reducción de óxidos de nitrógeno
Eh	potencial redox
EPA	Environmental Protection Agency
EPER	European Pollution Emission Register
ESP	precipitador electrostático
FGD	sistema de desulfuración
h	hora
Hg <sup>0</sup>	mercurio elemental
Hg <sup>2+</sup>	mercurio oxidado
Hg <sup>p</sup>	mercurio particulado
IC	cromatografía iónica
IR	infrarrojo
ISE	electrodo selectivo de iones
<i>k</i>	constante de velocidad
K	constante de equilibrio
Kg	kilogramo
L	litro

LD	límite de detección
L/G	líquido/gas
LOI	pérdida por calcinación
LQ	límite de cuantificación
M	molar
m	metro
m <sup>3</sup>	metro cúbico
mg	miligramo
mM	milimolar
mV	milivoltios
n	número de réplicas
n.d.	no detectado
ng	nanogramo
PCC	central térmica de carbón pulverizado
ppm	partes por millón
R	relación sulfito/bisulfito
RE	factor de enriquecimiento relativo
L/G	líquido/gas
RSD	desviación estándar relativa
S	siemens
SCR	reducción catalítica selectiva
SD	desviación estándar
SEM	microscopía electrónica de barrido
t	tiempo
<i>t</i>	<i>t</i> de Student

---

TEM	microscopía electrónica de transmisión
UV	ultravioleta
V	Voltio
XAFS	espectroscopía de absorción de rayos X
XRD	difracción de rayos X
XRF	fluorescencia de Rayos X
µg	microgramo
µm	micra
µL	microlitro
η	eficiencia





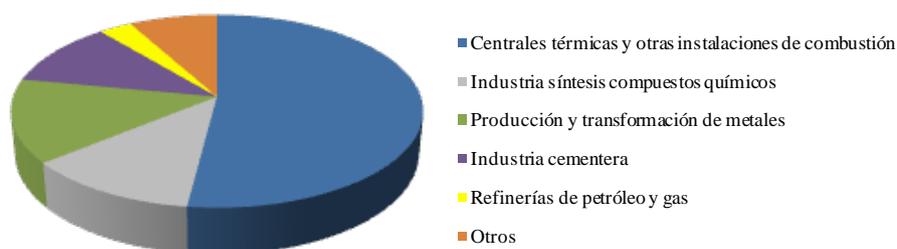
# **1. INTRODUCCIÓN**



## 1.1. Mercurio: origen, toxicidad y legislación sobre emisiones

El mercurio presente en la atmósfera procede de fuentes naturales<sup>1</sup>, tales como la actividad volcánica o la liberación de gases de materiales geológicos. Sin embargo, las emisiones más importantes son de origen antropogénico<sup>2</sup>, siendo las fuentes principales la industria siderúrgica y las instalaciones de combustión de carbón de potencia superior a 50 MW<sup>3</sup>.

En Europa se han realizado varios inventarios sobre evaluación de emisiones de mercurio al medio ambiente, entre los que destaca el Registro Europeo de Emisiones y Transferencia de Contaminantes (E-PRTR), cuyos últimos datos publicados corresponden al año 2009<sup>4</sup>. Las emisiones procedentes de la combustión del carbón fueron 16.1 t de mercurio al aire y 246 Kg al agua. Según estos datos (Figura 1.1) las fuentes de emisión de mercurio más importantes son las instalaciones de combustión, que suponen un 52% de las emisiones al aire. Otras fuentes con menor contribución a las emisiones totales son la síntesis de compuestos químicos, la producción de metales y la industria de cemento.



**Figura 1.1.** Emisiones antropogénicas de mercurio al aire en Europa correspondientes al año 2009. Fuente: Registro Europeo de Emisiones y Transferencia de Contaminantes (E-PRTR).

El mercurio en fase gas que se deposita en el océano se transforma por acción de las bacterias en metilmercurio, que se bioacumula en la fauna marina y se transmite al hombre a través de la cadena alimentaria, sufriendo un proceso de biomagnificación. La principal vía de incorporación de mercurio al organismo es el consumo de pescado<sup>5,6</sup>. El metilmercurio ingerido en la dieta es absorbido prácticamente en su totalidad y se bioacumula en los diferentes órganos causando problemas de salud graves tales como daños en el riñón y alteraciones cardiovasculares. Además esta especie de mercurio es un

posible carcinogénico en adultos<sup>7</sup>. Asimismo, en las mujeres embarazadas el mercurio puede atravesar la placenta y producir, entre otros, daños cerebrales en el feto.

La circulación de mercurio a grandes distancias y su alta persistencia en el medio ambiente han hecho que varios países emprendieran medidas de carácter regional, nacional e internacional para establecer objetivos de reducción comunes y asegurar su aplicación coordinada.

En marzo del año 2005, la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (US EPA)<sup>3</sup> publicó la norma *Clean Air Mercury Rule*, que constituía un sumario de reglas encaminadas a capturar y reducir las emisiones de mercurio de las centrales térmicas de carbón. Con su aplicación se perseguía alcanzar en el año 2018 una reducción de un 70% de las emisiones de mercurio procedentes de las centrales térmicas de carbón, lo que en términos absolutos suponía pasar de 48 a 15 toneladas anuales. Aunque esta norma fue revocada en el año 2008 por el Distrito de Columbia<sup>8</sup>, la EPA ha propuesto una nueva ley el 16 de Marzo del 2011 con el objetivo de regular el control de las emisiones de este elemento.

En la Unión Europea se han evaluado las emisiones e implicaciones del mercurio y, como consecuencia, se han publicado distintos documentos que dieron como resultado la elaboración de la *Estrategia Comunitaria sobre el Mercurio*, destinada principalmente a reducir las cantidades de este elemento, su circulación y exposición a dicha sustancia. Además, la aplicación de la reciente *directiva 2010/75/UE sobre las Emisiones Industriales (prevención y control integrados de la contaminación)* permitirá a la UE desarrollar todo el potencial de reducción de emisiones que puede llevarse a cabo mediante la puesta en práctica de las mejores técnicas disponibles.

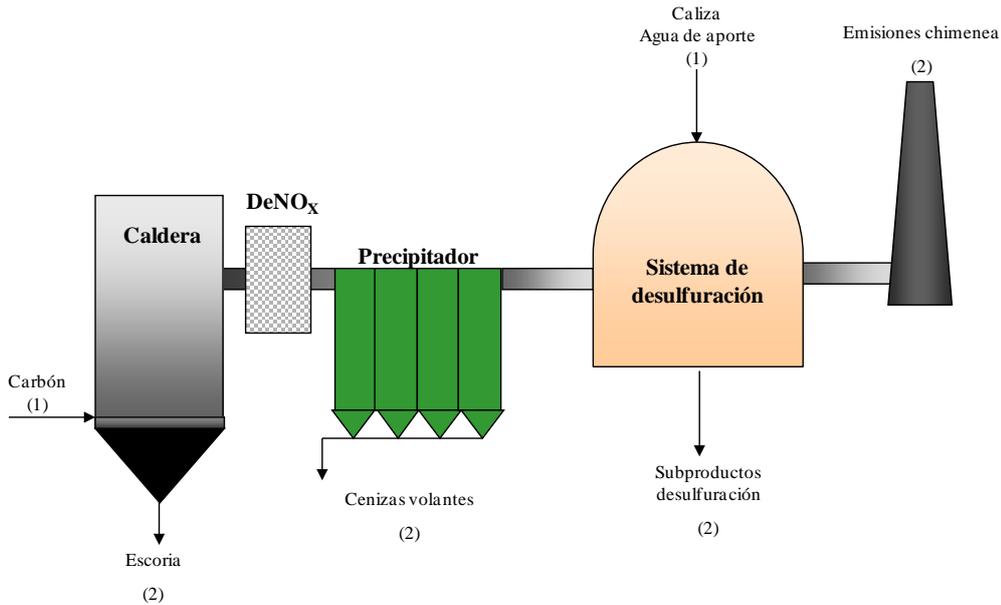
Dados los problemas toxicológicos que el mercurio y sus compuestos pueden originar, las medidas legislativas persiguen la reducción de las emisiones de este elemento y, por tanto, el control de las emisiones producidas por la combustión de carbón.

## 1.2. Mercurio en el carbón. Comportamiento en las centrales térmicas

Los carbones contienen mercurio en diferentes concentraciones y formas de combinación. Típicamente, las concentraciones de mercurio en el carbón varían entre 0.01 y 0.48 ppm<sup>9,11</sup>. Este elemento se encuentra generalmente formando sulfuros y, en los carbones de bajo rango, puede además estar asociado a la materia orgánica.

A las temperaturas a las que se produce la combustión del carbón las especies de mercurio se transforman en mercurio elemental ( $\text{Hg}^0$ ). A medida que la temperatura de los gases disminuye el mercurio puede ser parcialmente oxidado mediante reacción con los gases (oxidación homogénea) y las partículas generadas en la combustión (oxidación heterogénea). En las reacciones de oxidación del mercurio en fase heterogénea intervienen las cenizas procedentes de la combustión del carbón<sup>10</sup> y, en algunos casos, sorbentes o catalizadores presentes en el sistema. La proporción de mercurio oxidado ( $\text{Hg}^{2+}$ ) varía desde un 35 hasta un 95% en función del tipo de carbón y de la tecnología de combustión utilizada. Finalmente, en los productos de la combustión el mercurio puede presentarse como  $\text{Hg}^0$  y formando distintas especies de mercurio oxidado ( $\text{HgO}$ ,  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{HgSO}_4$ ,  $\text{HgS}$  o  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ ). Estas especies se pueden encontrar en fase gas ( $\text{Hg}^0$ ,  $\text{HgCl}_2$  y  $\text{HgO}$ ) o unidas a la superficie de las partículas de ceniza constituyendo el denominado mercurio particulado ( $\text{Hg}_p$ )<sup>11</sup>.

Si se considera una central térmica de carbón pulverizado en la que se hayan incorporado todos los sistemas de limpieza de gases, es decir, sistema de separación de partículas, sistema de reducción de óxidos de nitrógeno ( $\text{DeNO}_x$ ) y sistema de desulfuración (Figura 1.2), el aporte principal de mercurio al sistema sería el carbón, que podría alcanzar una concentración de mercurio de 0.5 ppm. El resto de aportes que pudieran producirse de otras fuentes tendrían en principio una contribución al total poco significativa. Los subproductos en los que el mercurio se distribuye en distinta proporción son las cenizas de fondo o escorias, las cenizas volantes, los subproductos de la planta de desulfuración (yeso y agua recirculada) y gases o partículas emitidos al aire.



**Figura 1.2.** Principales productos (1) y subproductos (2) en los que se reparte el mercurio en una central térmica de carbón equipada con sistema de captación de partículas, sistema DeNO<sub>x</sub> y sistema de desulfuración.

En el proceso de combustión prácticamente todo el mercurio se evapora condensando parcialmente en las cenizas volantes, mientras que la cantidad retenida en las cenizas de fondo suele ser despreciable. La cantidad de mercurio que queda en las cenizas volantes es muy variable y depende de sus características intrínsecas, tales como el contenido en carbono y el área superficial<sup>12,13,14</sup>, el tiempo de contacto entre el gas y la ceniza<sup>15</sup> y la temperatura de operación del sistema de retención de cenizas<sup>16</sup>. Sin embargo, gran parte del mercurio permanece en fase gas después de los sistemas de retención de partículas, siendo generalmente las especies de Hg<sup>2+</sup> mayoritarias<sup>17</sup>.

En las plantas convencionales en las que no existen sistemas de desulfuración, el mercurio que no se ha retenido en las cenizas y que se encuentra en fase gas se emite a la atmósfera; en cambio, las plantas que disponen de estos sistemas pueden retener parte del mercurio gaseoso<sup>18</sup>. La eficiencia de eliminación de mercurio en las plantas de desulfuración depende fundamentalmente de las especies de mercurio y de sus propiedades. Las especies oxidadas de mercurio pueden quedar retenidas en las unidades

de desulfuración en fase húmeda. En cambio, el  $\text{Hg}^0$  es insoluble en la suspensión de los sistemas de desulfuración y se emite a la atmósfera.

### 1.3. Control de las emisiones de mercurio procedentes de la combustión de carbón

Hoy en día, las plantas de combustión de carbón no disponen de tecnologías específicas encaminadas a reducir las emisiones de mercurio. Sin embargo, durante los últimos años se encuentran en desarrollo diferentes estudios y proyectos encaminados a controlar las emisiones de mercurio procedentes de las centrales térmicas. En la mayor parte de los casos se pretende optimizar los sistemas de limpieza de gases ya instalados para mejorar la retención de mercurio en los subproductos, pero también se están investigando tecnologías específicas para capturar este elemento. Ambos tipos de tecnologías pueden clasificarse dentro de dos grupos: pre-combustión y post-combustión.

Las *tecnologías o métodos pre-combustión* incluyen procesos que suponen una actuación antes de que tenga lugar la combustión del carbón. Entre éstas se encuentran:

1. Selección de un carbón o una adecuada mezcla de carbones, para conseguir un combustible con bajo contenido en mercurio.
2. Lavado de carbones por métodos físicos, para eliminar parte del contenido de mercurio en el combustible. Estos métodos son poco eficientes puesto que no eliminan el mercurio asociado a la materia orgánica<sup>19</sup>.
3. Modificación de las condiciones del proceso de combustión<sup>20</sup>, con el objeto de transformar el  $\text{Hg}^0$  en  $\text{Hg}^{2+}$  y por tanto, favorecer la retención.
4. Utilización de agentes oxidantes en la corriente gaseosa. Los agentes oxidantes como el cloro y el bromo<sup>21,22</sup> incrementan la proporción de mercurio oxidado en fase gas, que es posteriormente retenido en los sistemas de limpieza de gases. En algunos casos estos aditivos se añaden al propio combustible. Sin embargo, a largo plazo la inyección de compuestos halogenados en la corriente gaseosa conlleva una serie de riesgos, como son la corrosión y obstrucción en los equipos de combustión.

Las *tecnologías post-combustión* son las más atractivas a nivel económico, ya que suponen la actuación sobre los sistemas ya disponibles en las centrales térmicas para el control de otras especies contaminantes (partículas, SO<sub>2</sub> y NO<sub>x</sub>). Entre las tecnologías post-combustión se encuentran:

1. Los sistemas de control de partículas, que pueden favorecer la adsorción de mercurio en las cenizas. Los dispositivos más usados son los precipitadores electrostáticos (ESP) y los filtros de mangas (BH). Los precipitadores electrostáticos reducen el contenido de partículas hasta valores generalmente inferiores al 1%, pudiendo quedar parte del mercurio en fase gas retenido en las mismas. Sin embargo, la eficiencia en la retención de mercurio puede ser mayor en los filtros de mangas, en los que el gas está más tiempo en contacto con la ceniza.

2. Inyección de sorbentes en la corriente gaseosa antes de los sistemas de captura de partículas. Los sorbentes más empleados para capturar mercurio son los carbones activos. Esta metodología presenta varios inconvenientes entre los que destaca el elevado coste tanto de los sorbentes como de implantación de la tecnología. Además, las cenizas pueden contaminarse con una elevada proporción de carbono, dificultando su posterior reutilización.

3. Los sistemas de desulfuración. Las plantas de desulfuración para el control de las emisiones de SO<sub>2</sub> permiten retener las especies oxidadas de mercurio<sup>23</sup>. Las eficiencias de eliminación de mercurio de estos sistemas varían entre el 51 y el 75%<sup>24</sup>.

4. Los sistemas de reducción catalítica selectiva (SCR), utilizados para reducir las emisiones de NO<sub>x</sub>. Estas unidades catalíticas en presencia de amoníaco y un catalizador son capaces de controlar altos niveles de NO<sub>x</sub>, convirtiéndolos en nitrógeno elemental y vapor de agua. Además, estos sistemas también modifican la especiación de mercurio al oxidar el Hg<sup>0</sup>, por lo que incrementan la eficiencia de retención de los sistemas de desulfuración<sup>25,26,27</sup>. Las eficiencias de eliminación de mercurio de las plantas de desulfuración que poseen plantas SCR varían entre el 84 y el 89%<sup>24</sup>.

Aunque durante los últimos años se han realizado numerosos estudios para evaluar cada uno de estos métodos y determinar el comportamiento del mercurio, hoy en día no existe una tecnología universalmente aceptada que permita controlar las emisiones de este elemento.

## **1.4. Sistemas de desulfuración**

### **1.4.1. Sistemas de retención de dióxido de azufre**

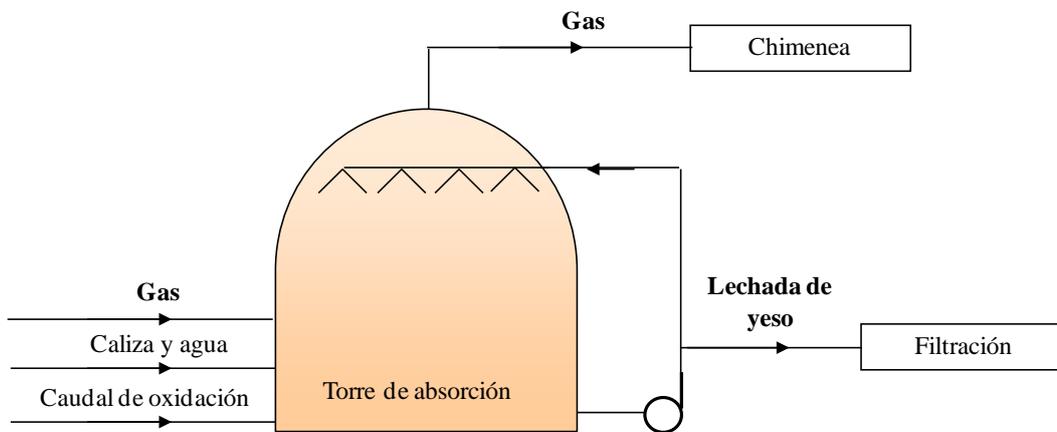
De entre las posibles opciones para conseguir la reducción de emisiones, este trabajo se centra en los sistemas de retención de dióxido de azufre o sistemas de desulfuración con el objetivo de alcanzar su máximo aprovechamiento en la retención de mercurio.

La mayoría de las tecnologías disponibles para reducir las emisiones de  $\text{SO}_2$  se basan en la utilización de un sorbente de carácter básico que es generalmente caliza o cal hidratada, y en ocasiones carbonato de sodio y magnesio. Este sorbente reacciona con el  $\text{SO}_2$  para producir sales de sulfato y sulfito. La reacción entre el  $\text{SO}_2$  y el reactivo utilizado puede tener lugar en disolución o bien en la superficie húmeda de las partículas sólidas básicas. Así, los procesos existentes en los sistemas de desulfuración se clasifican en técnicas de desulfuración en fase húmeda o en fase seca.

Los absorbedores en fase seca se basan en la inyección de hidróxido de calcio que reacciona con el  $\text{SO}_2$  presente en el gas produciendo una sal que se elimina en filtros de mangas. En los absorbedores en fase húmeda se inyecta una suspensión acuosa que contiene una proporción de caliza o cal del 15% aproximadamente. La suspensión de caliza o lechada reacciona con el  $\text{SO}_2$  para producir sulfito de calcio o sulfato de calcio. La lechada resultante se filtra y la fracción líquida o parte de la misma se recicla en el proceso. La fracción sólida se seca para su aprovechamiento o depósito. Estos últimos sistemas son los más utilizados en las centrales térmicas de carbón y a los que nos referiremos en este trabajo.

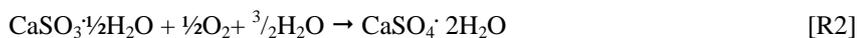
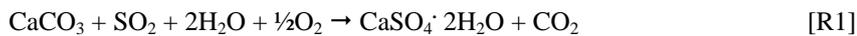
### 1.4.2. El proceso de desulfuración en fase húmeda

La caliza es el sorbente más utilizado en los sistemas de desulfuración en húmedo debido a su amplia disponibilidad y su bajo coste en comparación con otros sorbentes como la cal. En este tipo de sistemas (Figura 1.3), una gran cantidad de agua satura el gas, de tal forma que el  $\text{SO}_2$  presente reacciona con el carbonato cálcico para generar inicialmente bisulfito cálcico en la zona de absorción. El bisulfito formado es posteriormente oxidado mediante inyección de aire para formar sulfato de calcio (yeso) en la zona inferior de la torre de absorción. Este proceso de oxidación forzada se utiliza en la mayoría de los sistemas de desulfuración en fase húmeda (*scrubbers*) para maximizar la formación de sulfato.



**Figura 1.3.** Esquema simplificado del proceso de desulfuración en húmedo.

A lo largo de este proceso, ocurren diferentes reacciones que pueden resumirse en las siguientes:



El sulfato de calcio formado se extrae del absorbedor como una suspensión o lechada de yeso que contiene una concentración de sólidos entre el 10 y 15%. La lechada de yeso consiste en una suspensión que contiene agua, partículas de yeso de diferente tamaño, partículas de material inerte procedentes de la caliza y partículas de ceniza

volante. La lechada de yeso se filtra para separar la fracción sólida y el agua se suele recircular al tanque de preparación de la lechada de caliza o a los aspersores del *scrubber*.

### 1.5. Retención de mercurio en los sistemas de desulfuración

Las especies gaseosas de mercurio oxidado ( $\text{Hg}^{2+}$ ), debido a su solubilidad en agua, se pueden retener en los sistemas de desulfuración en proporciones que varían entre el 51 y 90%<sup>28,29,30,31</sup>, mientras que el  $\text{Hg}^0$  es liberado en el gas.

El  $\text{Hg}^{2+}$  puede seguir tres vías en los sistemas de desulfuración:

- a) Puede sufrir reacciones de reducción para formar  $\text{Hg}^0$ , que es insoluble en agua y es eliminado en el gas de salida del *scrubber*.
- b) Puede ser retenido en la fracción líquida y salir del sistema en fase acuosa.
- c) Puede ser retenido en los subproductos sólidos del sistema de desulfuración.

La tercera vía de eliminación es la más deseable para sistemas de desulfuración en los que los subproductos sólidos se depositan en vertederos, siempre y cuando los niveles de concentración no puedan ser lixiviados.

Los estudios realizados hasta el momento sobre el reparto de mercurio en los subproductos demuestran que la distribución de este elemento entre la fase sólida y líquida puede ser muy variable. En algunos casos, el mercurio se encuentra asociado a la fracción más fina de las partículas de yeso<sup>32</sup>, mientras que en otros se encuentra distribuido entre el yeso y el agua<sup>33</sup>. Si se consigue desarrollar nuevas estrategias que permitan concentrar el mercurio en una fracción determinada del sólido que pueda ser separada fácilmente, el resultado sería más ventajoso económicamente que depurar el agua recirculada.

Los sistemas de desulfuración modifican el reparto de mercurio en fase gas dado que, bajo condiciones de operación adecuadas, permiten eliminar una parte importante del mercurio oxidado<sup>34</sup>. Por tanto, cualquier variable que origine la oxidación del  $\text{Hg}^0$  previamente a su entrada en el *scrubber* o durante el propio proceso podría favorecer dicha captura y aumentar la eficiencia total de eliminación de mercurio<sup>35</sup>. Así pues, el

comportamiento del mercurio en los *scrubbers* depende de la especiación de este elemento, que a su vez puede modificarse por la composición de la corriente gaseosa. Por ejemplo, el contenido en halógenos puede afectar a la especiación de este elemento y, además, a su distribución en los subproductos del *scrubber*.

### 1.5.1. Influencia de la composición de los gases de combustión en la especiación de mercurio

En la bibliografía existen varios modelos termodinámicos que permiten predecir el comportamiento de las distintas especies de mercurio en fase gas en sistemas de combustión. Uno de los más aceptados propone los siguientes mecanismos de reacción<sup>36</sup>:

	<i>Temperatura (°C)</i>	
$\text{HgO (g)} \leftrightarrow \text{Hg}^0 \text{(g)} + 1/2\text{O}_2 \text{(g)}$	320 <sup>a</sup> , 680 <sup>b</sup>	[R3]
$\text{HgCl}_2 \text{(g)} + \text{H}_2\text{O (g)} \leftrightarrow \text{HgO (g)} + 2\text{HCl (g)}$	430 <sup>b</sup>	[R4]
$\text{HgSO}_4 \text{(s)} \leftrightarrow \text{HgO (g)} + \text{SO}_2 \text{(g)} + 1/2\text{O}_2 \text{(g)}$	320	[R5]
$\text{HgO (s)} \leftrightarrow \text{HgO (g)}$	170 <sup>c</sup>	[R6]
$\text{HgSO}_4 \text{(s)} + \text{Cl}_2 \text{(g)} \leftrightarrow \text{HgCl}_2 \text{(g)} + \text{SO}_2 \text{(g)} + \text{O}_2 \text{(g)}$	110 <sup>b</sup>	[R7]

F. Frandsen y col. a: en ausencia de cloro; b: en presencia de cloro; c: cuando  $\text{HgSO}_4$  es excluido del modelo.

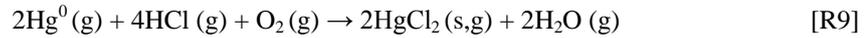
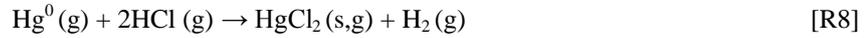
Las especies de mercurio involucradas son  $\text{HgO(g)}$ ,  $\text{Hg}^0\text{(g)}$ ,  $\text{HgCl}_2\text{(g)}$  y  $\text{HgSO}_4\text{(s)}$  y los gases reactivos  $\text{Cl}_2\text{(g)}$ ,  $\text{HCl(g)}$ ,  $\text{O}_2\text{(g)}$  y  $\text{SO}_2\text{(g)}$ . Según este modelo, las temperaturas máximas de estabilidad de  $\text{HgSO}_4$  y  $\text{HgO}$  varían entre 110 y 320°C debido a los efectos del cloro en la corriente gaseosa. A mayores temperaturas el mercurio reacciona produciendo tres especies:  $\text{HgCl}_2\text{(g)}$ ,  $\text{HgO(g)}$  y  $\text{Hg}^0\text{(g)}$ , siendo  $\text{HgCl}_2$  la forma teóricamente dominante.

Las proporciones de mercurio elemental y oxidado varían en función de la composición gaseosa, que depende a su vez de la composición del combustible. Las principales especies en fase gas que pueden alterar la especiación de mercurio y por tanto, modificar su retención en los *scrubbers* son las siguientes:

- *Compuestos de cloro.* Durante la combustión el cloro es liberado del combustible principalmente como cloruro de hidrógeno ( $\text{HCl}$ ). También es posible la generación de

Cl<sub>2</sub> pero su formación está cinéticamente limitada por la rápida velocidad de enfriamiento de los gases tras la combustión<sup>37</sup>.

Algunos de los estudios realizados para evaluar el efecto de los componentes en fase gas, revelan que la presencia de HCl(g) favorece la oxidación de mercurio<sup>37</sup>. Dicha oxidación se produce a través de las siguientes reacciones:



La barrera de energía necesaria para que la reacción entre el Hg<sup>0</sup> y el HCl ocurra es muy elevada, por lo que a temperaturas bajas no es probable que se produzcan las reacciones anteriores. Se ha propuesto otro mecanismo teniendo en cuenta la cinética<sup>38</sup> y en el que la especie reactiva es el átomo de cloro:



Por tanto, es probable que las plantas que utilizan combustibles con alto contenido en cloro posean sistemas de desulfuración con altas eficiencias de retención de mercurio.

Varios estudios han correlacionado el contenido en cloro de diferentes carbones con la cantidad de Hg<sup>0</sup>(g), observándose que altas concentraciones de cloro en el carbón provocan una disminución en la concentración de Hg<sup>0</sup>(g)<sup>39</sup>. Sin embargo, se han encontrado grandes desviaciones de este comportamiento en centrales térmicas de Alemania y USA<sup>40</sup>.

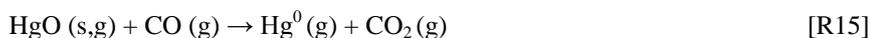
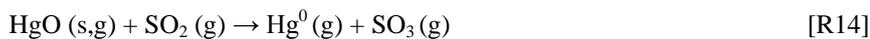
- *Oxígeno*. El oxígeno reacciona con el mercurio, siendo el producto más estable a temperaturas próximas a 200°C el HgO.



- *Dióxido de nitrógeno*. Los productos que se pueden formar a partir de la reacción entre el Hg<sup>0</sup> y el NO<sub>2</sub> son, entre otros, nitritos y nitratos de mercurio; sin embargo, estos compuestos no son estables a temperaturas superiores a 200°C. Una reacción que puede tener lugar a temperaturas más bajas es la siguiente<sup>41</sup>:



Además, en la atmósfera de combustión es posible que ocurran otras reacciones que producen la reducción de las especies oxidadas de mercurio<sup>34</sup>:



### 1.5.2. Influencia de la utilización de aditivos oxidantes en la especiación de mercurio

La oxidación de mercurio en las centrales térmicas de combustión se puede llevar a cabo en fase gas o aprovechando los propios sistemas de desulfuración para oxidar el mercurio en fase acuosa. Para ello, se han evaluado distintos oxidantes entre los que destacan los siguientes:

#### - Permangato potásico

Se trata de un oxidante muy potente y los porcentajes de oxidación de  $\text{Hg}^0$  obtenidos con este aditivo son muy elevados<sup>42</sup>. Sin embargo, su utilización conlleva varios inconvenientes, entre los que destacan su toxicidad y su capacidad de coloración del yeso. Por tanto, su aplicabilidad en los sistemas de desulfuración resulta inviable.

#### - Reactivos Fenton

El proceso Fenton se basa en la generación catalítica de radicales hidroxilo a partir de  $\text{H}_2\text{O}_2$  por la acción de iones hierro<sup>43</sup>, como se describe a continuación:



Los radicales  $\text{OOH}^\bullet$  formados contribuyen a la oxidación del  $\text{Hg}^0$  de acuerdo con las siguientes reacciones:



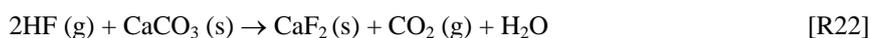
En ausencia de especies susceptibles de ser oxidadas, la reacción neta es la conversión de  $\text{H}_2\text{O}_2$  en oxígeno molecular y agua catalizada por el ión hierro:



Los estudios realizados revelan que las sales de  $\text{Fe}^{3+}$  poseen mayor capacidad de oxidación que las sales de otros iones metálicos como el  $\text{Cu}^{2+}$  <sup>44</sup>. La velocidad de descomposición del  $\text{H}_2\text{O}_2$  disminuye a pH superiores a 3.0, por lo que se requieren generalmente pH ácidos. Este método posee varias ventajas entre las que destaca el bajo coste de los reactivos, así como su fácil manejo y baja toxicidad en comparación con otros procesos competitivos.

### 1.5.3. Influencia de HF y HCl en fase gas en las especies de mercurio formadas en el scrubber

Es importante señalar que la presencia de los gases ácidos como el HCl no solo tiene influencia en la especiación de mercurio en la corriente gaseosa, sino también en la eficiencia del *scrubber*. Cuando el HF y HCl presentes en la corriente gaseosa se disuelven en el *scrubber* se liberan protones. Por tanto, se produce una disminución del pH, lo que supone una reducción de la eficiencia del absorbedor, además de la formación de cloruro y fluoruro cálcico según las reacciones R21 y R22:

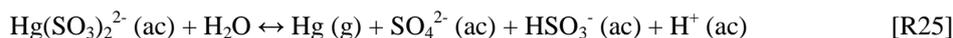
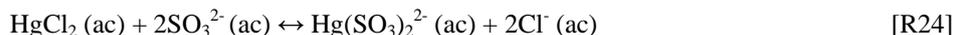


La formación de estas especies en el absorbedor puede modificar el reparto de mercurio en los subproductos de desulfuración. Estas son pues situaciones de competencia entre la retención de  $\text{SO}_2$  y compuestos de mercurio.

### 1.6. Re-emisión de mercurio en los scrubbers

Las transformaciones químicas que ocurren en los *scrubbers* son muy complejas debido a la gran cantidad de especies presentes en los gases de combustión, las partículas que no son retenidas en los precipitadores, los aditivos y sorbentes utilizados, las especies retenidas en el agua que se recircula en la planta, así como el flujo de aire que es inyectado para favorecer la oxidación. Por ello, existe una amplia variedad de parámetros y especies que pueden modificar la retención o reducción de mercurio en los *scrubbers*.

Aunque los balances de mercurio realizados en sistemas de desulfuración indican que el mercurio oxidado puede ser capturado y retenido de forma eficaz en algunas unidades de desulfuración<sup>31</sup>, en algunos casos, se han detectando concentraciones de mercurio superiores a la salida del *scrubber*<sup>4546</sup>. Este proceso se denomina *re-emisión* de mercurio y tiene lugar mediante diferentes reacciones:



Así pues, las investigaciones que se están llevando a cabo sobre la captura y re-emisión de mercurio en dispositivos de control de SO<sub>2</sub> indican que parte del mercurio oxidado puede reducirse a mercurio elemental a través de reacciones químicas en las que intervienen principalmente los iones sulfito<sup>47</sup> y, en menor medida, otros iones reductores como el Fe<sup>2+</sup> y Cu<sup>+</sup>. Estos resultados se confirman mediante modelos teóricos basados en cálculos termodinámicos<sup>48,49</sup>, en los que el ión sulfito se ratifica como la especie responsable de la reducción del Hg<sup>2+</sup>.

### 1.6.1. Variables que afectan a la re-emisión de mercurio

Las especies que pueden intervenir en la reducción del mercurio son los iones sulfito<sup>50</sup>, hierro, cobre, manganeso, níquel, cobalto y estaño<sup>60</sup>. Las principales fuentes de estas especies son la caliza, el agua recirculada y las partículas de ceniza que llegan al *scrubber* procedentes de los precipitadores electrostáticos. Los iones sulfito se generan a partir de la absorción del SO<sub>2</sub>, por lo que dados los elevados niveles de azufre en el gas, la cantidad de agente reductor en un *scrubber* puede ser suficiente para reducir todo el mercurio disuelto a Hg<sup>0</sup>.

Por otra parte, datos teóricos sugieren que la retención de mercurio es sensible a los niveles de HCl y O<sub>2</sub> en el gas<sup>85</sup>. Además, es débilmente dependiente de la eficiencia de captura de SO<sub>2</sub> e independiente de la concentración de HgCl<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> y del nivel de dilución de la lechada de caliza.

Las variables más importantes que pueden modificar el comportamiento del mercurio en los sistemas de desulfuración en fase húmeda son:

- *Caudal de aire inyectado en el scrubber*

Aunque en algunos estudios se observa que la reducción de mercurio podría verse favorecida por la existencia de aire en la corriente gaseosa del *scrubber*<sup>51</sup>, en otros se demuestra que al aumentar la proporción de oxígeno se produce un incremento notable<sup>47</sup> o ligero<sup>52</sup> en la retención de mercurio debido a la formación de HgSO<sub>4</sub>. Se han publicado también trabajos que revelan que la retención de mercurio es independiente de que la lechada de caliza se procese en modo de oxidación natural o forzada<sup>85</sup>. Esta diversidad de resultados, a veces contradictorios, demuestra que la relación entre la proporción de oxígeno en la corriente gaseosa y las especies de mercurio retenidas en el *scrubber* es compleja y probablemente dependa de otras variables no identificadas.

- *Concentración de SO<sub>2</sub> en fase gas*

En función de las condiciones de combustión y del tipo de combustible la concentración de SO<sub>2</sub> en el gas es muy variable. Algunos datos de la bibliografía reflejan un incremento en la retención de mercurio para concentraciones más bajas de SO<sub>2</sub> en fase gas<sup>47,52</sup>, pero estos datos deberían ser confirmados y justificados.

- *Temperatura*

Considerando las reacciones en fase acuosa entre los iones Hg<sup>2+</sup> y SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> (R23-R25 del Anexo III), en la mayoría de los estudios se ha encontrado que un aumento de la temperatura supone mayor emisión de mercurio<sup>47,52,54</sup>. En este sentido, es necesario considerar el estrecho intervalo de temperaturas de operación de los *scrubbers*.

- *pH*

La distribución de las especies de azufre así como la cinética de varias reacciones que tienen lugar en el *scrubber* se ven afectadas por el pH aunque, como ocurre con otras variables, algunos estudios revelan que la retención de mercurio no depende de este parámetro en las condiciones normales de operación de los *scrubbers*<sup>85</sup>. Sin embargo, son más los estudios en los que se observa que a medida que aumenta el pH se favorece la oxidación de las especies reductoras de azufre incrementándose la captura de mercurio<sup>47,53</sup>, no faltando aquellos en los que se ha detectado un incremento en la re-emisión de mercurio a pH básicos<sup>54</sup>. Por tanto, el efecto del pH en la estabilidad del mercurio parece

estar condicionado por las especies que podrían formarse en las condiciones experimentales, pero aún no ha sido claramente definido.

- *Concentración de especies reductoras*

La concentración de iones sulfito es una de las variables más importantes, dado que es la principal especie responsable de la conversión de  $\text{Hg}^{2+}$  en  $\text{Hg}^0$ . Algunos estudios termodinámicos indican que la retención de mercurio es inversamente proporcional a la concentración de las especies reductoras cuando existe  $\text{Cl}_2$  en la corriente gaseosa<sup>55</sup>. Sin embargo, se ha observado que en atmósfera inerte y en ausencia de otros iones<sup>49</sup> o en presencia de iones cloruro en la suspensión del *scrubber*<sup>56</sup> al incrementarse la concentración de S(IV) disminuye la re-emisión de mercurio. Es importante señalar que a la hora de fijar la concentración óptima de iones sulfito debe existir un compromiso entre la retención de mercurio y el contenido en sulfito de calcio en el subproducto final (apartado 1.7).

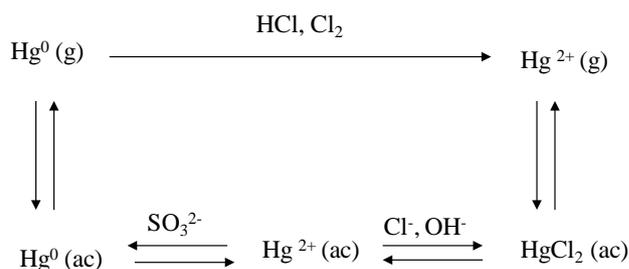
La relación entre la concentración de iones sulfito, el pH y la re-emisión de mercurio parece ser compleja<sup>56</sup>. Sin embargo, el ajuste del pH puede ser útil para controlar la concentración de sulfito y obtener el mejor compromiso entre la pureza del yeso y la re-emisión de mercurio.

- *Concentración de iones sulfato*

El agua que se recircula en las plantas contiene cantidades significativas de iones sulfato, además de cloruro, nitrato, etc. En un estudio realizado a escala de laboratorio se observó que concentraciones elevadas de iones sulfato en el *scrubber* pueden disminuir la reducción de mercurio, lo que puede ser debido a su adsorción sobre las partículas de la suspensión<sup>52</sup> o bien a la formación de  $\text{HgSO}_4$ .

- *Concentración de iones cloruro*

Los primeros datos publicados acerca de la estabilidad del mercurio en disoluciones acuosas indican que, en presencia de iones  $\text{Cl}^-$  y  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , el mercurio retenido depende esencialmente de la concentración de iones  $\text{Cl}^-$ <sup>52,57,85</sup>. Los mecanismos en los que se encuentran implicadas especies de cloro se muestran de manera simplificada en la Figura 1.4, donde se recogen las posibles reacciones de oxidación y reducción<sup>46</sup>.



**Figura 1.4.** Influencia de las especies de cloro en las transformaciones de mercurio en fase gas y en fase acuosa.

Dado el efecto reductor del  $\text{SO}_2$  disuelto y su comportamiento electroquímico se ha propuesto además la siguiente reacción:



Según este mecanismo la capacidad reductora del  $\text{SO}_2$  es lo suficientemente elevada como para producir la conversión de  $\text{Hg}^{2+}$  a  $\text{Hg}_2^{2+}$ , que descompone generando  $\text{Hg}^0$  y  $\text{Hg}^{2+}$ .

- *Concentración de sorbente*

Aunque según se ha propuesto los mecanismos químicos juegan un papel muy importante en el comportamiento del mercurio<sup>47</sup>, la adsorción física del mercurio sobre las partículas de sorbente también podría incrementar la captura de mercurio. La extensión en la que pueda producirse este proceso, dada su importancia, debería ser determinada.

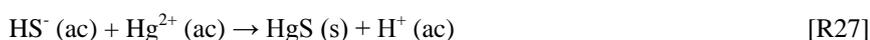
- *Partículas de ceniza*

Los precipitadores electrostáticos y los filtros de mangas son sistemas eficaces en la captura de cenizas volantes. Sin embargo, una pequeña fracción constituida por las partículas más finas y que se encuentran enriquecidas en elementos traza son capaces de atravesar dichos sistemas y alcanzar los sistemas de desulfuración. Los metales de transición presentes en el material particulado que alcanza los sistemas de desulfuración podría influir en la reducción del mercurio y, por tanto, en su captura<sup>58,59</sup>.

### 1.6.2. Utilización de aditivos

El incremento en la concentración de mercurio en el agua del *scrubber* es crítico, por lo que se hace imprescindible garantizar que el mercurio retenido no sea re-emitido a la atmósfera. Por ello, recientemente se están desarrollando estudios de posibles aditivos químicos que permitan optimizar la captura de mercurio y prevenir su re-emisión<sup>50</sup>. Entre estos aditivos destacan los sulfuros y el 2,4,6 trimercaptotiazina de sodio (TMT).

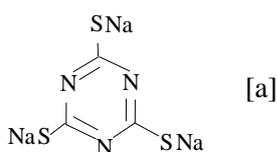
Los sulfuros son agentes precipitantes inorgánicos usados comúnmente para eliminación de metales en aguas. Los iones  $\text{HS}^-$  (ac) y  $\text{S}^{2-}$  (ac) pueden reaccionar con el  $\text{Hg}^{2+}$ (ac) según las siguientes reacciones:



Los test realizados inyectando  $\text{H}_2\text{S}$  en el gas en sistemas de desulfuración indicaron que se produce una disminución en la concentración de mercurio emitida en fase gas a la salida del *scrubber*<sup>60</sup>.

El inconveniente que presentan estos aditivos es que son peligrosos para el medio ambiente, dado que en contacto con disoluciones ácidas liberan gases tóxicos. Además, la fuerza de enlace entre el  $\text{Hg}^{2+}$  y en  $\text{S}^{2-}$  no es muy elevada, por lo que en determinadas condiciones el mercurio podría ser liberado<sup>50</sup>.

El TMT, de fórmula [a], posee tres átomos de azufre y tres de nitrógeno. El efecto donador del átomo de nitrógeno permite aumentar la versatilidad de coordinación con el  $\text{Hg}^{2+}$ .



Los precipitados generados con el TMT son más estables que los obtenidos con el  $\text{Na}_2\text{S}$ . Sin embargo, estudios recientes revelan que el TMT posee una menor capacidad

quelante que el  $\text{Na}_2\text{S}$ <sup>61</sup>. Los resultados de la bibliografía sugieren además que la dosis de TMT debe ser la mínima para limitar las emisiones de mercurio; dosis superiores de aditivo pueden conducir a la reducción de mercurio en lugar de su precipitación<sup>56</sup>.

## 1.7. Yeso de desulfuración

Las características mineralógicas, químicas y físicas del yeso de desulfuración están relacionadas con la composición del carbón de partida y aditivos, las condiciones de combustión, la calidad del agua de proceso, composición y mineralogía de las cenizas volantes y la eficiencia de los dispositivos de control de partículas<sup>30</sup>. El yeso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) generado en los sistemas de desulfuración con oxidación forzada posee una baja permeabilidad y se compone de cristales cúbicos finamente divididos o cristales alargados de diámetros que oscilan entre 1 y 250  $\mu\text{m}$ . El material de desulfuración contiene principalmente calcio y azufre y cantidades más pequeñas de sílice, aluminio, hierro y manganeso. Las partículas cristalinas de yeso pueden tener color amarillo debido a la presencia de compuestos de hierro o manganeso, gris debido a la ceniza volante y marrón por la presencia de hematites.

La pureza del yeso varía típicamente entre el 96 y 99%<sup>62</sup> y debe contener entre un 3 y 4% de caliza residual para poder ser comercializado en Europa<sup>63</sup>. La Asociación de Industrias Europeas de Yeso (Eurogypsum)<sup>64</sup> ha resumido los criterios de calidad de éste, entre los que destaca el color, contenido en humedad, porcentajes de  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaSO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ , Cl, MgO y  $\text{Na}_2\text{O}$ .

El mercurio se encuentra en el yeso generalmente asociado a las partículas más finas<sup>65</sup>. Esto es positivo dado que los finos pueden ser separados de las partículas más gruesas para producir un yeso con un menor contenido en mercurio.

### 1.7.1. Especies de mercurio en el yeso

Los mecanismos de asociación del mercurio al yeso pueden ser físicos o químicos y la contribución de cada uno de ellos no está clara. En los *scrubbers* utilizados para capturar el azufre se asume que solamente quedan retenidas las especies de mercurio oxidadas tales como  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{HgO}$ ,  $\text{HgSO}_4$ ,  $\text{HgS}$  o  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ <sup>66,67</sup>. Además, algunos

estudios proponen que la especie responsable de la inmovilización del mercurio en el yeso es una fase enriquecida en hierro, como partículas de óxido de hierro o hidróxido de hierro introducidas con la caliza<sup>80</sup>.

La identificación de todas estas especies no es sencilla. Aunque la técnica XAFS es una herramienta útil para tal fin, su aplicabilidad se limita a muestras con un contenido en mercurio superior a 100 ppm. Por otra parte, las técnicas SEM y TEM, que proporcionan información de la morfología y asociación de las fases que contienen mercurio con la matriz, solamente pueden utilizarse para muestras con una concentración de este elemento superior a 1000 ppm.

Varios estudios utilizan extracciones secuenciales para identificar las especies de mercurio. Para ello, la muestra se mezcla en diferentes pasos con agua, bases, ácidos o mezclas de los mismos. Sin embargo, los resultados obtenidos indican que existen desviaciones con la técnica XAFS<sup>68</sup>. En el caso de la identificación de las especies  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{HgO}$  y  $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{O}_4$  estas desviaciones se deben a que los compuestos de mercurio son solubles en distintos pasos de la extracción<sup>69,70</sup>. Esto puede deberse a la morfología, a la asociación química del mercurio con otras fases de la matriz o a la reactividad del mercurio con las sustancias utilizadas en los procesos de extracción.

Otros estudios recientes de desorción de las especies de mercurio a temperatura programada indican que este elemento se encuentra en el yeso como  $\text{HgCl}_2$ <sup>71,72</sup>.

### 1.7.2. Utilización del yeso

En el año 2008 en Europa se generaron 11.2 kt<sup>73</sup>, mientras que en Estados Unidos en los años 2008 y 2009 la generación de yeso fue de 17.8 y 18.0 kt respectivamente<sup>74</sup>. Entre sus aplicaciones destaca su uso en la construcción como sustituto del yeso natural<sup>75</sup>. Por ejemplo, en Europa el 50% del yeso producido en el año 2008 se destinó a la producción de paneles de yeso<sup>73</sup>. Además, el yeso de desulfuración es utilizado como aditivo al cemento, sustituto de sustrato en agricultura y abono para mejorar las propiedades de los suelos. Las mezclas de yeso y ceniza volante estabilizadas con cal pueden ser usadas en la construcción de transatlánticos<sup>76</sup>, presas o diques. Hoy en día se

están desarrollando nuevas aplicaciones como la fabricación de paneles resistentes al fuego<sup>77</sup> o materiales para la construcción de carreteras<sup>78</sup>.

### **1.7.3. Estabilidad del mercurio en el yeso**

A pesar de las posibles aplicaciones del yeso mencionadas, en muchos casos este subproducto es finalmente depositado en los vertederos. La evaluación del contenido en elementos tóxicos del yeso es imprescindible cualquiera que sea el destino final del mismo. En el caso de que el yeso se deposite en escombreras es necesario llevar a cabo un control de la composición del mismo, que en Europa debe cumplir la directiva 2003/33/CE<sup>79</sup>.

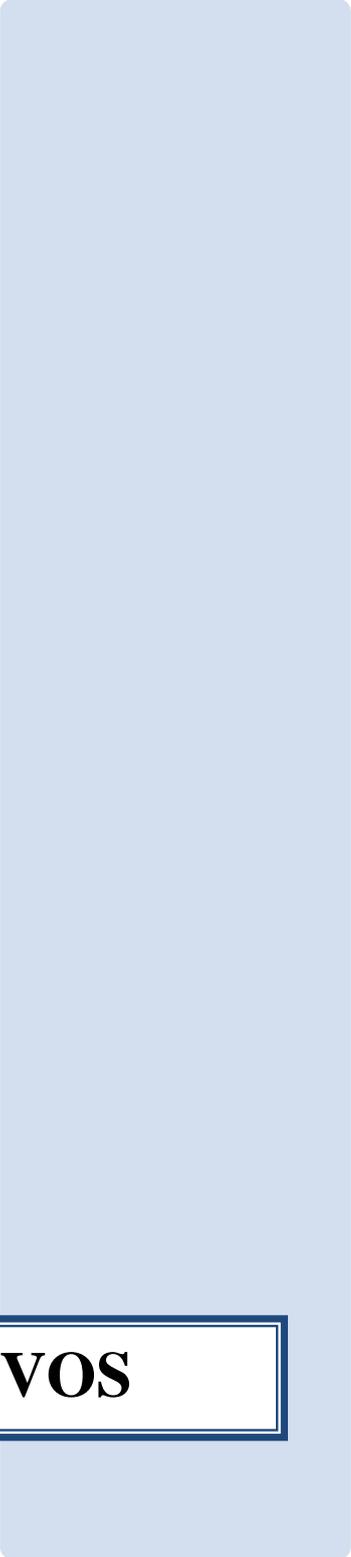
En los ensayos de lixiviación realizados con agua se ha observado que se elimina poco mercurio<sup>71,80,81,82</sup>, lo que sugiere que este elemento se encuentra unido a las partículas de yeso por procesos que implican quimisorción y no adsorción física.

## **1.8. Tendencias actuales de combustión y la estrategia integrada de control de emisiones**

A pesar de todos los problemas medioambientales que todavía se encuentran en fase de resolución, la combustión del carbón ha permanecido como una importante fuente de energía con diferente participación en distintos países. Ello es debido a su disponibilidad, a la estabilidad de su suministro y a su coste. Sin embargo, es bien conocido que el carbón es una fuente de energía contaminante emitiendo más CO<sub>2</sub> que otros combustibles. A pesar de ello, el futuro se plantea desde la perspectiva de seguir utilizando el carbón mediante procesos que permitan la captura y almacenamiento de CO<sub>2</sub>. Ante este futuro, la reducción no solo de CO<sub>2</sub> sino también de otras emisiones contaminantes producidas en el proceso sigue siendo una prioridad. De hecho, en los últimos años las centrales térmicas han ido incorporando, además de los ya tradicionales sistemas de control de partículas, los de reducción de NO<sub>x</sub> y los de captura de SO<sub>2</sub>. Sin embargo, los posibles sistemas que permitan la reducción de emisiones de elementos traza, y en particular del mercurio, todavía se encuentran en fase de estudio y desarrollo.

Por otra parte, actualmente existe una corriente de actuación que se basa en la utilización de co-combustibles. Este planteamiento se basa en algunos casos en razones medioambientales, siendo los co-combustibles utilizados para este fin fundamentalmente biomasa, o en razones económicas, en cuyo caso se piensa incluso en la utilización de residuos de alto poder calorífico. Aunque el estudio del comportamiento de mercurio durante los procesos de utilización de carbón ha sido objeto de trabajos previos<sup>83</sup>, no se ha prestado tanta atención a la distribución y especiación de este elemento en sistemas de co-combustión. El uso de co-combustibles económicos es hoy en día una de las prácticas comunes de las centrales térmicas<sup>84</sup>. El coque de petróleo aparece como un co-combustible atractivo debido a su bajo coste, sin embargo se desconoce su efecto en la distribución de elementos contaminantes, tales como el mercurio.

En cualquier caso, tanto en la combustión de carbón como cuando se utiliza un co-combustible, las soluciones para reducir la contaminación implican el uso de dispositivos de control de partículas y sistemas de desulfuración de gases, a menudo en combinación con sorbentes, reactores de pretratamiento catalítico y otras medidas complementarias<sup>85</sup>. Sin embargo, estas medidas no son suficientes y hoy en día, se está ofreciendo ayuda a la industria para lograr un mayor control de las emisiones al medio ambiente, reducir costes y cumplir además con el marco normativo que afecta tanto al sector energético como al medio ambiente. Esta estrategia tiene entre sus objetivos integrar el control de las emisiones de mercurio con las tecnologías en desarrollo, pero también con las ya disponibles para disminuir las emisiones de SO<sub>2</sub>, material particulado y NO<sub>x</sub>.



## **2. OBJETIVOS**

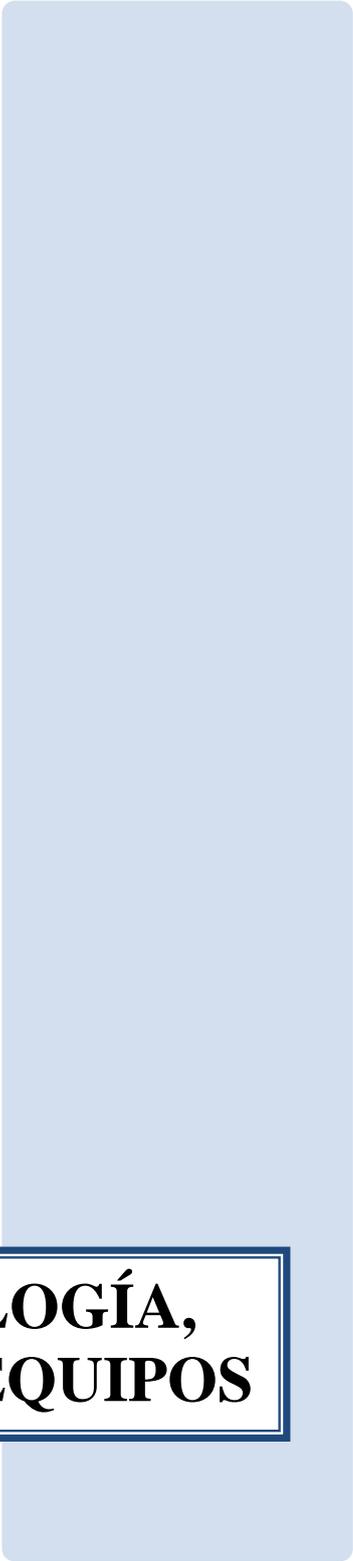


Teniendo en cuenta la creciente preocupación por las emisiones de mercurio al medio ambiente y que la combustión del carbón es una de sus principales fuentes antropogénicas, surge la necesidad de desarrollar tecnologías eficientes para reducir las emisiones de este elemento. Puesto que la mayor parte de las centrales térmicas de carbón disponen de plantas de desulfuración, de las que un gran número son lavadores de gases en húmedo en los que se utiliza una suspensión de caliza, y dado que las especies de mercurio oxidado pueden disolverse en estas disoluciones, estos dispositivos pueden ser aprovechados para la reducción de las emisiones de mercurio. Por ello, **el objetivo último** de este trabajo ha sido estudiar el comportamiento del mercurio en dos centrales térmicas españolas e identificar los parámetros más importantes para retener las especies de este elemento en los lavadores en húmedo o *wet-scrubbers* utilizados para la desulfuración de gases.

**Los objetivos específicos** propuestos fueron:

1. Evaluar el comportamiento del mercurio en dos centrales térmicas de distintas características, que usan diferentes carbones y co-combustibles.
2. Estimar el nivel de retención de mercurio en los sistemas de desulfuración en húmedo instalados e identificar las condiciones de operación más importantes que pueden modificar su captura.
3. Diseñar un dispositivo versátil a escala de laboratorio que permita evaluar la influencia de distintos parámetros de operación en la capacidad de retención de mercurio de los sistemas de desulfuración.
4. Identificar las reacciones que pueden relacionarse con el comportamiento del mercurio en el *scrubber* y las condiciones que pueden influir tanto en la retención y re-emisión de este elemento como en el reparto del mismo en los subproductos originados.
5. Proponer aditivos para favorecer la retención del mercurio en los *scrubbers*.
6. Evaluar la estabilidad del mercurio retenido en el yeso frente a posibles procesos de lixiviación.





### **3. METODOLOGÍA, TÉCNICAS Y EQUIPOS**



La metodología que se siguió para alcanzar los objetivos se basó en:

a) un estudio a escala industrial del comportamiento y distribución de mercurio en los subproductos de dos centrales térmicas españolas. Para ello, se realizaron tres campañas de muestreo durante los años 2007 y 2008 y se analizaron cada una de las muestras recogidas. Esto permitió el cálculo de balances de materia y factores de enriquecimiento de mercurio. Para completar el estudio a escala industrial se determinaron las eficiencias en la retención de mercurio tanto para los precipitadores electrostáticos como los sistemas de desulfuración instalados en las plantas de combustión.

b) un estudio a escala de laboratorio, para reproducir de una manera sencilla y versátil los procesos que tienen lugar en los *scrubbers*, explicar los resultados obtenidos en el estudio a escala industrial e identificar las posibles reacciones relacionadas con el comportamiento del mercurio y que pueden tener lugar en estos sistemas.

En este capítulo se describen las centrales térmicas muestreadas, los procedimientos de toma de muestra, así como las técnicas y equipos utilizados para el desarrollo del trabajo tanto a escala industrial como a escala de laboratorio.

### **3.1. Descripción de las centrales térmicas**

En el desarrollo del estudio a escala industrial se han utilizado muestras tomadas en dos centrales térmicas de carbón pulverizado (PCC) que operan con sistemas de desulfuración en húmedo en condiciones de oxidación forzada. Se trata de dos centrales españolas que se denominarán a lo largo del trabajo PP1 y PP2.

*La central térmica PP1* tiene una capacidad de 1200 MW y consta de 3 unidades, todas ellas dotadas de sistemas de desulfuración. El estudio se realizó en la unidad 3, que posee una capacidad de 337 MW. El combustible de alimentación utilizado durante el muestreo se componía de una mezcla de carbones sub-bituminosos (60%) y carbones bituminosos (40%). En esta central térmica, las escorias se recogen en húmedo utilizando el agua procedente de la purga de las torres de refrigeración y las cenizas volantes se retienen en precipitadores electrostáticos. En la planta de desulfuración de la central térmica PP1 el proceso de retención de SO<sub>2</sub> se realiza mediante el sistema de absorción en

fase húmeda descrito en el apartado 1.5.2. Parte del agua residual procedente del filtrado de la lechada de yeso se mezcla con el agua de aporte para preparar la lechada de caliza, mientras que el resto se recircula a la torre de desulfuración.

La central térmica PP2 posee una capacidad de generación de 1200 MW. Los muestreos se realizaron en la unidad 3, que posee una capacidad de 498 MW. El muestreo en PP2 se realizó dos veces, alimentándose la caldera con una mezcla constituida por carbón y coque de petróleo en una proporción 84:16 durante el primer muestreo en el año 2007 (PP2-2007) y 88:12 durante el segundo en el año 2008 (PP2-2008). Los carbones utilizados en la mezcla durante los periodos de muestreo eran carbones bituminosos y antracitas. Las escorias se recogen en húmedo utilizando el agua procedente de un embalse y las cenizas volantes, de igual forma que en PP1, se eliminan del flujo gaseoso mediante precipitadores electrostáticos. El agua de aporte se utiliza tanto para enfriar la escoria como para preparar la lechada de caliza. A diferencia de PP1, en PP2 toda el agua residual procedente del filtrado de la lechada de yeso se recircula directamente a la torre de desulfuración. Debido a que el contenido en azufre del coque de petróleo es elevado, en el sistema de desulfuración de PP2 se añadió sulfato de aluminio. Mediante este aditivo se evita la formación de fluoruro de calcio<sup>86</sup> y así, se favorece absorción de SO<sub>2</sub>.

## **3.2. Toma, almacenamiento y conservación de las muestras obtenidas a escala industrial**

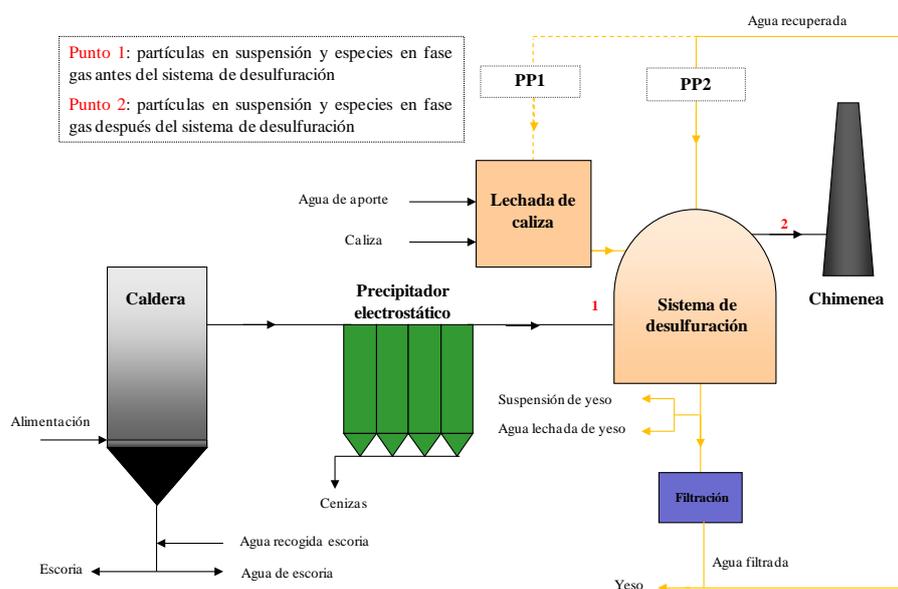
### **3.2.1. Puntos de muestreo y condiciones**

Para estudiar el reparto de los elementos fue necesario muestrear todos los flujos de entrada y de salida, tanto en la unidad de combustión, como en el sistema de desulfuración. Para que las muestras de cada corriente del proceso fuesen representativas del flujo específico y de los parámetros de operación, las plantas operaron en condiciones estables durante dos semanas antes del muestreo. Además, las muestras se obtuvieron de forma simultánea para conseguir información comparable de cada flujo específico. Los muestreos se realizaron a 100% de carga y con un 100% de desulfuración de los gases. Las condiciones de operación durante los muestreos se encuentran resumidas en la Tabla 3.1.

En la Figura 3.1 se presenta un esquema en el que se indican los puntos muestreados en ambas centrales térmicas.

**Tabla 3.1.** Condiciones de operación y valores medios de los flujos de las centrales térmicas PP1 y PP2 durante los muestreos.

Parámetro	PP1	PP2-2007	PP2-2008
Alimentación de combustible(t/h)	194	142.8	154.2
Relación carbón:coque	-	84:16	88:12
Flujo de salida de cenizas (t/h)	40	34.6	37.40
Flujo de salida de escoria (t/h)	8	4.44	5.10
Flujo de agua de escoria (m <sup>3</sup> /h)	3.5	54.17	51.68
Flujo de entrada de caliza (t/h)	31	8.67	7.96
Agua de aporte (m <sup>3</sup> /h)	47.9	24.5	20.2
Agua recuperada (m <sup>3</sup> /h)	39.2	28.0	28.0
Flujo de salida de yeso seco (t/h)	46	15.97	11.20
Relación L/G (L/m <sup>3</sup> )	20	18	15
Flujo de gas entrada desulfuración (Nm <sup>3</sup> /h)	1392066	1213935	1400852
Flujo de gas salida desulfuración (Nm <sup>3</sup> /h)	1621827	1311147	1507790



**Figura 3.1.** Esquema simplificado de los puntos de muestreo de las corrientes sólidas, líquidas y gaseosas en las centrales térmicas estudiadas.

### 3.2.2. Muestreo de corrientes sólidas y líquidas

En las centrales térmicas estudiadas se tomaron muestras representativas de los carbones y coques que forman la mezcla de combustible, ceniza volante, escoria, caliza y yeso. Las corrientes líquidas muestreadas fueron el agua utilizada en el sistema de recogida de escoria y el agua de escoria resultante, el agua de aporte y el agua residual del filtrado de yeso (agua filtrada). Además se muestreó el agua recirculada en el *scrubber*, también denominada recuperada.

Los muestreos en las dos centrales térmicas se realizaron durante dos días consecutivos. En la central térmica PP1 se obtuvieron 2 muestras representativas de las corrientes sólidas y líquidas al día. En PP2 se preparó para cada día únicamente una muestra representativa de cada corriente sólida a partir de 15 o 17 submuestras, mientras que en el caso de las muestras líquidas se tomaron en algunos casos 5 al día (aguas de lechada de caliza y de yeso) y en otros 3 (resto de muestras).

Las muestras sólidas se homogenizaron y secaron a temperatura ambiente y posteriormente en estufa a 105°C. El yeso de desulfuración se secó a 45°C para evitar la pérdida de agua de hidratación de la muestra.

Las muestras líquidas para análisis de aniones, previa medición de su pH y conductividad, se conservaron en frigorífico a temperaturas próximas a 4°C en recipientes de PVC. Las muestras líquidas recogidas para análisis de mercurio se acidificaron previamente con HNO<sub>3</sub> ultrapuro hasta pH < 2, se estabilizaron con K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> y se almacenaron en nevera en recipientes de vidrio de color topacio.

### 3.2.3. Muestreo de corrientes gaseosas y material particulado

El muestreo de los gases y del material particulado presente en la corriente gaseosa se realizó en los siguientes puntos, que se señalan en la Figura 3.1:

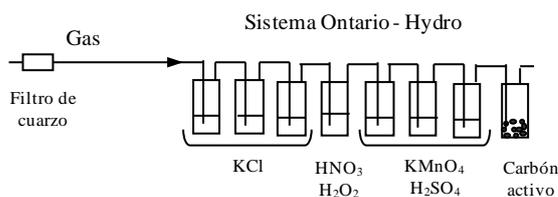
- Primer punto: antes de la unidad de desulfuración.
- Segundo punto: después de la unidad de desulfuración.

Los gases se muestrearon isocinéticamente a través de una sonda de vidrio calentada a 120°C para evitar condensaciones. En ambos casos se utilizaron dos series de frascos

lavadores distintos: uno para la toma de muestra de compuestos de mercurio y otro para aniones.

### 3.2.3.1. Muestreo de mercurio en fase gas

La toma de muestra en la corriente gaseosa se realizó mediante un sistema con filtro para captación de partículas y frascos lavadores para retener las distintas especies de mercurio. Las partículas se retuvieron en filtros de cuarzo colocados antes de los frascos lavadores que contenían las disoluciones en las que se retiene el mercurio en fase gas (Figura 3.2). Los frascos lavadores se encontraban sumergidos en un baño de hielo y el volumen de gas muestreado fue de aproximadamente 2 Nm<sup>3</sup>.



**Figura 3.2.** Tren de muestreo de mercurio en fase gas.

Para el muestreo de las diferentes especies de mercurio se utilizó el método Ontario Hydro. Mediante este método se retiene el mercurio en distintas disoluciones y se determina la proporción de Hg<sup>0</sup> y Hg<sup>2+</sup> en el gas, calculándose el Hg total como la suma de ambos. La retención de mercurio se lleva a cabo en siete frascos lavadores conectados, conteniendo 100 mL de disolución cada uno. El Hg<sup>2+</sup> se recoge en tres frascos lavadores que contienen una disolución de KCl 1M, y el Hg<sup>0</sup> en una disolución que contiene HNO<sub>3</sub> al 5% y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 10% y tres disoluciones de KMnO<sub>4</sub> al 4% en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 10%. Este método es aplicable para concentraciones de mercurio comprendidas entre 0.5 y 100 µg/m<sup>3</sup>. El error del método, expresado como la desviación estándar relativa, es inferior al 11% para concentraciones de mercurio superiores a 3 µg/m<sup>3</sup> (ASTM D 6784-02 (2008)).

### 3.2.3.2. Muestreo de aniones en fase gas

La captación de aniones en fase gas se llevó a cabo según la norma UNE-EN 1911:1998<sup>87</sup>. Este procedimiento permite retener los aniones presentes en la corriente

gaseosa en varios frascos lavadores que contienen agua MilliQ, previa eliminación de las partículas en un filtro de cuarzo.

### **3.3. Caracterización de las muestras obtenidas a escala industrial**

#### **3.3.1. Área superficial**

El área superficial de las cenizas volantes y yesos de desulfuración se determinó mediante adsorción volumétrica de gases. Para ello el sólido se pone en contacto con el gas (nitrógeno a 77 K) a una presión dada y se produce la adsorción del gas en la superficie. Este proceso implica un incremento de peso del sólido y una disminución de la presión gaseosa, hasta que se alcanzan las condiciones de equilibrio. Para obtener la isoterma de adsorción, se mide la cantidad de gas adsorbida a la presión de equilibrio del gas y a temperatura constante para distintos valores de la presión parcial del adsorbato. A partir de la isoterma de adsorción del sólido se determinó su área superficial mediante las ecuaciones de Brunauer, Emmet y Teller (método BET). Este método se basa en que conocida la cantidad de gas adsorbido necesario para formar una monocapa y el área que ocupa cada una de las moléculas adsorbidas es posible determinar el área del sólido. Los ensayos se realizaron en un equipo volumétrico de adsorción ASAP 2420 de Micromeritics.

#### **3.3.2. Análisis inmediato y elemental de carbones; pérdida por calcinación**

El análisis inmediato incluye la determinación de la humedad, la materia volátil y el contenido en cenizas de la muestra. La humedad se calculó como la pérdida de peso de 2 g de muestra en estufa a una temperatura de 105°C. La materia volátil se determinó según la norma ISO 562/1981<sup>88</sup>. Para ello, la muestra se sometió a una temperatura de 900°C en ausencia de aire durante 5 minutos. Las cenizas se determinaron según la norma ISO 1171/1981<sup>89</sup>, quemando 1 g de muestra a 815°C. Este procedimiento se ha seguido para la determinación del contenido en materia orgánica de las cenizas, que se expresa como el valor de la pérdida de peso o pérdida por calcinación (*Loss On Ignition* o LOI).

El análisis elemental incluye la determinación de carbono, nitrógeno, hidrógeno y azufre total. El carbono, el nitrógeno y el hidrógeno se cuantificaron usando un analizador

automático LECO CHN-600. El método se basa en quemar 200 mg de muestra a 1100°C y cuantificar las cantidades de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O generadas mediante un detector de infrarrojos. Simultáneamente, los óxidos de nitrógeno se reducen a nitrógeno elemental en la atmósfera de combustión y se determinan utilizando un detector de conductividad térmica. El azufre total se determinó con un analizador LECO modelo S-144DR. Para ello la muestra se quemó en atmósfera de oxígeno a 1350°C y el SO<sub>2</sub> liberado se detectó por espectroscopia de IR.

### 3.3.3. Análisis de mercurio en muestras sólidas y líquidas

Los análisis de mercurio de las muestras sólidas y líquidas tomadas durante los muestreos de las centrales térmicas PP1 y PP2 se realizaron en analizadores automáticos LECO AMA 254.

Estos equipos se basan en la técnica del vapor frío y permiten el análisis de mercurio tanto en muestras líquidas como en muestras sólidas sin necesidad de tratamiento previo. Para ello, la muestra sólida o líquida se pesa directamente en una navicilla de níquel que se introduce en un tubo de cuarzo. En primer lugar, la muestra es sometida a un calentamiento a 125°C para evaporar el agua y a continuación sufre un proceso de descomposición térmica a 750°C. Los gases obtenidos se atrapan en un amalgamador de oro, que se calienta posteriormente para liberar el mercurio. El mercurio liberado es arrastrado con oxígeno hacia la celda de medida, que se encuentra a 120°C para evitar cualquier posible condensación. El mercurio se mide finalmente utilizando como fuente una lámpara de mercurio y detector UV.

Este equipo permite operar en un intervalo de 0.05 a 600 ng de mercurio, siendo el límite de detección de 0.01 ng. La exactitud de las medidas se evaluó mediante el análisis de disoluciones líquidas preparadas a partir de una disolución patrón de 1000 µg/mL de Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> de Merck, un patrón de carbón (SARM 20 de NIST) y un patrón de ceniza (1633b de NIST).

Los análisis de mercurio en los filtros de retención de material particulado se realizaron mediante espectrometría de absorción atómica con generación de vapor frío

(CV-AAS), previa disolución en microondas utilizando una mezcla de HF, HNO<sub>3</sub> y HClO<sub>4</sub>.

### 3.3.4. Métodos para la determinación de flúor, cloro e iones sulfito

#### 3.3.4.1. Determinación de fluoruros, cloruros y sulfitos en muestras líquidas mediante cromatografía iónica (IC)

Para la separación y cuantificación de los iones fluoruro y cloruro se empleó un cromatógrafo iónico modelo Professional IC 850 de Methrom. El equipo dispone de una columna de intercambio iónico Metrosep A Supp 7- 250 con grupos amonio cuaternario y un bucle de inyección de 20 µL de capacidad. El eluyente usado fue Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 3.5 o 4.0 mM y su flujo se varió entre 0.5 y 0.7 mL/min para lograr una resolución adecuada de los picos de interés.

Los análisis de iones sulfito en las aguas filtradas se realizaron también mediante cromatografía iónica. Para ello, dado que el sulfito es un anión fácilmente oxidable, fue necesaria su estabilización utilizando formaldehído. El producto final formado es hidroximetanosulfonato y su análisis se realizó en el mismo cromatógrafo. El eluyente usado fue Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 3.5 mM y su flujo 0.5 mL/min. La disolución patrón de iones sulfito se preparó disolviendo Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> en agua MilliQ desgasificada, a la que se añadió previamente formaldehído para que la concentración final fuese 10 mM. La concentración en las muestras y los patrones fue de 2 mM NaOH y 1.5 mM formaldehído.

#### 3.3.4.2. Determinación de flúor en muestras de carbón, cenizas y escorias

##### 3.3.4.2.1. Puesta en disolución

La mayoría de los métodos publicados para la determinación de flúor en muestras sólidas implican pirohidrólisis<sup>90</sup>, fusión alcalina<sup>91,92</sup> o digestión oxidativa a alta presión. Los métodos de fusión alcalina y de digestión oxidativa a alta presión pueden no descomponer los compuestos de flúor<sup>93</sup> o provocar pérdidas del analito durante las diferentes etapas de fusión. Por ello, para la determinación del contenido en flúor en las muestras de carbón se ha seguido la norma ASTM D5987-96 (2007)<sup>94</sup>, que se basa en la puesta en disolución mediante pirohidrólisis y posterior determinación utilizando un electrodo selectivo de iones. Para ello, se hace pasar una corriente de oxígeno y vapor de

agua a través de la muestra calentada a una temperatura de 1100°C. El analito en fase gas es llevado por la corriente a un frasco lavador que contiene una disolución de NaOH 25 mM. Las condiciones para el análisis de flúor se muestran en la Tabla 3.2. Para lograr extraer el flúor en las muestras de ceniza y escoria fue necesario el uso de sílice como catalizador y una temperatura superior (1200°C)<sup>95</sup>.

La calidad de los resultados obtenidos en el análisis de muestras de carbón se ha evaluado utilizando un carbón sub-bituminoso como material de referencia certificado (1635 de NIST).

**Tabla 3.2.** Condiciones optimizadas de pirohidrólisis para el análisis de flúor en muestras de carbón, ceniza y escoria.

<i>Condiciones de pirohidrólisis</i>	
Cantidad de muestra	1 g de carbón 1 g ceniza o escoria + 500 mg de sílice
Programa de temperatura	400, 500, 750 °C (intervalos de 30 s)
Tiempo de pirohidrólisis	15 min
Flujo de oxígeno	750 mL/ min

#### 3.3.4.2.2. Análisis de flúor en las disoluciones

Siguiendo la norma, la determinación de fluoruros en las disoluciones obtenidas mediante el método de pirohidrólisis se llevó a cabo utilizando un electrodo selectivo de iones (ISE), siempre que las concentraciones fueran lo suficientemente altas como para poder ser referidas en la respuesta lineal del electrodo.

Para evitar interferencias y ajustar la fuerza iónica se añadió una disolución reguladora de pH 5.5, que contiene CDTA (ácido trans-1,2-diaminociclohexano-N,N,N',N'-tetraacético) y NaCl. El CDTA compleja los cationes interferentes, mientras que el NaCl permite el ajuste de la fuerza iónica.

La determinación se llevó a cabo utilizando un electrodo selectivo de iones fluoruro Orion 94-09 y un electrodo de referencia de Ag/AgCl Orion 90-01. El equipo utilizado fue un analizador Orion Model 901 y la concentración de fluoruros se obtuvo a partir del método de adiciones estándar.

En el caso de las cenizas y las escorias, dado que las concentraciones de fluoruros esperadas son bajas, las disoluciones obtenidas para este tipo de muestras se analizaron mediante cromatografía iónica, siguiendo el procedimiento descrito en el apartado 3.3.4.1.

### ***3.3.4.3. Determinación de cloro en muestras de carbón: digestión oxidativa a alta presión***

#### *3.3.4.3.1. Puesta en disolución*

Para la puesta en disolución del cloro presente en los carbones se siguió el procedimiento descrito en la norma ASTM D 4208-02 (2007)<sup>96</sup>, basado en la digestión oxidativa a alta presión. La digestión se llevó a cabo en una bomba calorimétrica Gallenkamp, presurizada en atmósfera de oxígeno. Los halógenos liberados durante la combustión fueron retenidos en una disolución de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 2%.

#### *3.3.4.3.2. Análisis de cloro en las disoluciones*

La determinación de los iones cloruro presentes en disolución se realizó mediante electrodos selectivos de iones. A las disoluciones y estándares preparados se les añadió una reguladora de NaBrO<sub>3</sub> y HNO<sub>3</sub> de pH 4.0, que además servía como agente oxidante de los posibles iones interferentes (OH<sup>-</sup>, S<sup>2-</sup>, Br<sup>-</sup> y I<sup>-</sup>).

Los electrodos utilizados en este trabajo fueron un electrodo selectivo de cloruros Orion 94-17B y un electrodo de referencia Orion 96-17B. Los resultados obtenidos se han validado utilizando un material de referencia (SARM 19). Estos datos se han comparado con los obtenidos reteniendo el analito en una disolución de NaOH y realizando la determinación mediante cromatografía iónica, con calibrado externo y adiciones estándar.

### ***3.3.4.4. Determinación de flúor y cloro mediante activación neutrónica***

Los análisis de flúor y cloro en calizas y yesos se realizaron mediante activación neutrónica en un laboratorio externo (Becquerel Laboratories). Así mismo, se usó esta técnica para determinar el contenido en cloro de las muestras de ceniza volante y escoria, dado que el método de digestión oxidativa a alta presión no es adecuado para muestras con alto contenido en cenizas.

Para la realización de los análisis, las muestras se irradiaron en un reactor nuclear y la radicación gamma emitida se cuantificó mediante un detector Ortec Ge-Li, Modelo GMX-30190, que opera a 3 MW.

### 3.3.5. Evaluación de la calidad de los resultados de los análisis de mercurio, flúor y cloro

Los métodos analíticos utilizados para llevar a cabo la determinación de mercurio, flúor y cloro se validaron a través del cálculo de la exactitud y la precisión. Para ello, se utilizaron materiales de referencia certificados de carbones y cenizas, así como disoluciones patrón. Cuando no se disponía de muestras patrón de características similares a las estudiadas, la validación se realizó por comparación con los resultados obtenidos por otros métodos.

La *precisión* se calculó mediante la evaluación de la desviación estándar de los resultados correspondientes a 10 o 5 análisis de un mismo patrón ( $SD_{total}$ ). En aquellos casos en los que el método requería de preparación o disolución de muestra, se determinó también la *precisión instrumental* ( $SD_{instr}$ ) a partir de la desviación estándar de las mediciones realizadas para una disolución patrón. A partir de estos valores se calculó la desviación estándar o precisión correspondiente a la preparación de la muestra ( $SD_{prep}$ ) a través de la expresión E1.

$$(SD_{prep})^2 = (SD_{total})^2 - (SD_{instr})^2 \quad [E1]$$

La *exactitud* se determinó como el error absoluto o la diferencia entre la concentración obtenida experimentalmente y la concentración certificada o de referencia de los patrones. Se consideró que el método era exacto cuando tales diferencias no eran estadísticamente significativas.

El *límite de cuantificación* (LQ) de los métodos utilizados se calculó, cuando fue posible, como diez veces la desviación estándar del blanco.

La trazabilidad del método se verificó mediante un *test de Student*:

$$t_{cal} = \frac{|\bar{X}_t - \bar{X}_{exp}| \sqrt{n}}{SD_{total}} \quad [E2]$$

donde  $\bar{X}_t$  es la concentración teórica o certificada,  $\bar{X}_{exp}$  es la media de las concentraciones obtenidas experimentalmente y  $n$  el número de determinaciones del patrón. Los valores de  $t_{cal}$  se compararon con el valor de  $t$  tabulado para  $n-1$  grados de libertad.

### 3.4. Estudio de reparto de los elementos en las centrales térmicas: factores de enriquecimiento y balances de materia

Para llevar a cabo un estudio del reparto del mercurio en las cenizas volantes generadas durante la combustión del carbón y de las partículas que entran y salen del sistema de desulfuración se calcularon los correspondientes factores de enriquecimiento.

De forma muy general se puede decir que, tras el proceso de combustión, las cenizas contienen todos los elementos originalmente presentes en el carbón, pero enriquecidos en las mismas por un factor que depende del contenido en cenizas del carbón, del tipo de ceniza y del elemento en estudio. Por ello, se ha introducido el término de *factor de enriquecimiento relativo (RE)*<sup>97</sup> que permite describir el comportamiento de los elementos en las cenizas y ha sido definido como:

$$RE = \frac{C_{yC} \cdot \%_{CA}}{C_{yA} \cdot 100} \quad [E3]$$

donde  $C_{yC}$  y  $C_{yA}$  son las concentraciones del elemento en la ceniza y en el combustible respectivamente y  $\%_{CA}$  es el porcentaje de ceniza en el combustible. El valor de RE de los elementos volátiles que quedan retenidos en las cenizas suelen presentar un valor ligeramente inferior a 1.

Además, se realizaron balances de materia con el fin de confirmar que el muestreo había sido representativo y que los resultados eran rigurosos. Teniendo en cuenta los flujos de alimentación y de obtención de subproductos durante los muestreos y los resultados de los análisis, se realizaron balances de materia en torno al precipitador electrostático para evaluar la eficiencia de retención de este sistema en la captura de mercurio. Además, se realizaron balances en la planta de desulfuración y balances

globales para diferenciar el reparto de los elementos en los subproductos de los *scrubbers* de las plantas estudiadas.

Los resultados de los balances permitieron evaluar las eficiencias de retención de mercurio de los precipitadores electrostáticos ( $\eta_{\text{ESP}}$ ), de los *scrubbers* ( $\eta_{\text{FGD}}$ ) y de los sistemas formados por el precipitador y el *scrubber* ( $\eta_{\text{ESP+FGD}}$ ) a través de las siguientes ecuaciones:

$$\eta_{\text{ESP}} = \frac{F_{\text{HgC}}}{F_{\text{HgA}}} \cdot 100 \quad [\text{E4}]$$

$$\eta_{\text{FGD}} = \frac{(F_{\text{HgGE}} - F_{\text{HgGS}})}{F_{\text{HgGE}}} \cdot 100 \quad [\text{E5}]$$

$$\eta_{\text{ESP+FGD}} = \frac{(F_{\text{HgA}} - F_{\text{HgGS}})}{F_{\text{HgA}}} \cdot 100 \quad [\text{E6}]$$

siendo  $F_{\text{HgC}}$  el mercurio que es retenido en la ceniza,  $F_{\text{HgA}}$  el mercurio que aporta el combustible y  $F_{\text{HgGE}}$  y  $F_{\text{HgGS}}$  el mercurio que entra y sale de los sistemas de desulfuración en fase gas y en el material particulado, expresados en g/h.

### 3.5. Caracterización de los materiales utilizados y subproductos obtenidos en los experimentos a escala de laboratorio

Para llevar a cabo el estudio a escala de laboratorio se seleccionaron tres calizas de diferente origen y características que se denominaron CaC, CaP y CaB. Como material de referencia se usó carbonato de calcio comercial (CaR). En algunos experimentos se empleó directamente el subproducto de reacción entre caliza y  $\text{SO}_2$  (yeso comercial).

El estudio de la influencia de las partículas de cenizas volantes en el comportamiento del mercurio se realizó con una fracción de cenizas volantes separadas de una ceniza unitaria. Durante los muestreos realizados en las centrales térmicas no fue posible la obtención de muestra de las partículas que llegan al *scrubber* junto con los gases en una cantidad suficiente para ser utilizada en los estudios a escala de laboratorio. Por ello, la fracción de cenizas para la realización de los ensayos en el laboratorio se

obtuvo a partir de la ceniza original de la central térmica PP2, mediante tamizado de la misma a un tamaño inferior a 40  $\mu\text{m}$ . Las cenizas volantes que atraviesan los actuales sistemas de captura de partículas se encuentran empobrecidas en minerales magnéticos y dicha fracción magnética podría ejercer un efecto catalítico. Para evaluar las posibles diferencias en la composición de las cenizas se preparó además una muestra de ceniza con menor contenido en materiales magnéticos. Dicha ceniza se obtuvo mediante separación de la fracción magnética con un imán.

Los subproductos obtenidos en los ensayos a escala de laboratorio se encuentran en una suspensión acuosa. Los sólidos obtenidos en los experimentos de retención fueron la lechada de caliza, yeso y/o sulfito de calcio. Para su caracterización se filtraron utilizando filtros de tamaño de poro de 2  $\mu\text{m}$ . Previamente a la realización de los distintos análisis, el subproducto sólido generado se secó en estufa hasta peso constante a 40°C, para evitar tanto la evaporación del mercurio como la pérdida de agua de hidratación en el caso del yeso o sulfito de calcio. El agua filtrada y el subproducto sólido se analizaron para conocer las especies disueltas, incluyendo el mercurio y el resto de aniones que pudieran esperarse en función de la composición de los reactantes.

Los materiales utilizados se caracterizaron con el objetivo de identificar las propiedades que pueden modificar el comportamiento del mercurio. La caracterización ha incluido no solo el análisis del contenido en mercurio, sino también la determinación de la composición de los constituyentes mayoritarios del producto, así como en el caso de los sólidos, la identificación de las especies cristalinas y su morfología. Además, se ha determinado la reactividad de las calizas utilizadas para estudiar la magnitud de su disolución, capacidad de eliminación de  $\text{SO}_2$  y su posible relación con el comportamiento del mercurio.

En cada subproducto de desulfuración obtenido tras el ensayo se determinó el contenido en mercurio según el apartado 3.3.3. Asimismo, cuando resultó necesario se cuantificaron los iones sulfito en la fracción líquida según se indica en el apartado 3.3.4.1 y el carbono total de las muestras sólidas (apartado 3.5.5).

### 3.5.1. Reactividad de las calizas

La reactividad de las calizas es una medida de la rapidez de proporcionar alcalinidad y reaccionar con el  $\text{SO}_2$  disuelto en el agua. Este parámetro se utiliza en la estimación de la cantidad de caliza que debe ser adicionada al absorbedor, manteniendo el pH constante para una estequiometría Ca/S y tiempo de residencia de los sólidos dados.

Los ensayos se realizaron con una suspensión que contenía 1 g de caliza y 1 g de  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  comercial agitada mediante una varilla a 400 rpm, manteniendo la temperatura constante a 50°C. El análisis se basa en la adición de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 N a la suspensión anterior para mantener un pH de 5.0 durante 6 h. La reactividad de las muestras se determinó como la relación entre los mmoles de ácido consumido y los de calcio y magnesio en 1 g de muestra. Los ensayos se realizaron con un valorador automático DL53 de Mettler Toledo.

### 3.5.2. Determinación del tamaño de partícula de las calizas

El análisis del tamaño de partícula de las calizas se llevó a cabo mediante la técnica Coulter Counter. Esta técnica permite determinar el tamaño y distribución de las partículas suspendidas en un líquido, que en el caso de las calizas fue etanol. La distribución del tamaño de partícula se determinó midiendo el patrón de luz dispersada por las partículas de la muestra, que es característico de su tamaño. El equipo utilizado para el análisis fue un Beckman Coulter LS 13 320, que permite operar en un intervalo de tamaños comprendido entre 0.040 y 2000  $\mu\text{m}$ .

### 3.5.3. Densidad real y porosidad de las muestras de caliza

La *densidad real* de un sólido se define como la relación entre la masa y el volumen del sólido excluyendo los poros accesibles al helio. Su valor se determina a partir del volumen de una muestra de peso conocido. Para su determinación se utilizó helio como líquido picnométrico debido a su pequeño tamaño y su carácter inerte.

Conociendo el volumen de las celdas de análisis ( $V_{\text{celda}}$ ) y expansión ( $V_{\text{exp}}$ ) mediante un calibrado previo, y teniendo en cuenta la presión inicial ( $P_i$ ) y final ( $P_f$ ), se puede calcular el volumen real de una muestra ( $V_{\text{muestra}}$ ) mediante la expresión E7:

$$V_{\text{muestra}} = V_{\text{celda}} \frac{P_f}{P_i - P_f} V_{\text{exp}} \quad [\text{E7}]$$

La medida de la densidad real se realizó sobre 0.2-0.4 g de muestra desgasificada durante 12 h a 120°C. Los ensayos de las muestras de caliza se realizaron mediante picnometría de helio en un equipo Micromeritics AccuPyc 1330.

La *densidad aparente* de un sólido se define como la relación entre la masa y el volumen del sólido incluyendo los poros. Para su determinación es necesario un fluido que no penetre en los poros del material como el mercurio. La porosimetría de mercurio se basa en la inyección de mercurio a presión para conseguir su introducción en los poros accesibles, registrando el volumen de mercurio absorbido. La ecuación de Washburn (E8) proporciona la relación entre la presión aplicada y el tamaño de poro en el cual el mercurio es capaz de entrar:

$$D = \left( \frac{1}{P} \right) 4\gamma \cos\theta \quad [\text{E8}]$$

donde  $D$  es el diámetro del poro,  $P$  la presión aplicada,  $\gamma$  la tensión superficial del mercurio y  $\theta$  el ángulo de contacto.

La porosidad aparente ( $\varepsilon$ ) se determinó según la ecuación E9:

$$\varepsilon = \left( 1 - \frac{\rho_{\text{ap}}}{\rho_r} \right) \cdot 100 \quad [\text{E9}]$$

donde  $\rho_{\text{ap}}$  es la densidad aparente y  $\rho_r$  la densidad real.

A pesar de la valiosa información que aporta esta técnica hay que tener en cuenta que considera poros de geometría cilíndrica, lo que puede conducir a errores si se tiene en cuenta que los poros presentes en este tipo de muestras presentan formas irregulares y que además, no se tiene en cuenta la interconexión entre poros.

Las medidas se realizaron con 0.4 g de muestra que se desgasificó a 120°C durante 2 h. Los ensayos de porosimetría de mercurio se llevaron a cabo en un equipo Micromeritics Autopore IV 9500.

#### **3.5.4. Análisis de la composición de las calizas y cenizas volantes**

El análisis de la composición química de las calizas y cenizas se realizó por espectrometría de absorción atómica. Para realizar el análisis por esta técnica se requiere que las muestras estén disueltas. Para ello, las cenizas obtenidas a 815°C y calcinadas a 1000°C hasta peso constante, se fundieron con una mezcla de carbonato de litio y ácido bórico 1:1 en crisoles de platino. La disolución de la perla formada se realizó con ácido nítrico 4 M y ácido clorhídrico concentrado. Las muestras de caliza se disolvieron por vía húmeda con ácido nítrico y clorhídrico 3:1 en un horno microondas Milestone MLS 1200.

La determinación de los elementos Fe, Ca, Mg, Al y Ti se realizó por espectrometría de absorción atómica (AAS) con una llama nitroso - acetileno, mientras que el Na y el K se analizaron mediante emisión atómica (AES) con una llama de aire - acetileno. El equipo empleado para el análisis fue un espectrómetro de absorción atómica Shimadzu AA-6300 que dispone de lámpara de deuterio para la corrección del fondo.

Los datos obtenidos por absorción atómica se completaron y compararon con los hallados mediante fluorescencia de rayos X (FRX). Para realizar el análisis por fluorescencia, se pesaron 0.5 g de muestra y se llevaron a peso constante a 1000°C en una mufla. A continuación, la muestra se fundió en un crisol de platino con tetraborato de litio ( $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ) y LiF a 1200°C. El proceso de fusión para obtener la perla se llevó a cabo en una perladora automática Philips Perl X3 y el equipo empleado para los análisis fue un espectrómetro de fluorescencia Bruker SRS3000.

#### **3.5.5. Determinación de carbono total en las muestras sólidas**

Se determinó el carbono total de las muestras de caliza y, cuando resultó necesario, en las muestras de yeso obtenidas en los ensayos. El análisis de carbono se realizó mediante oxidación total y posterior análisis mediante infrarrojos. La muestra se trató con 0.5 mL de ácido fosfórico al 25% en una cámara de combustión a 200°C y el  $\text{CO}_2$  generado se midió en un analizador de infrarrojos no dispersivos. El equipo utilizado fue un analizador Shimadzu TOC-V CPH E200V.

### 3.5.6. Identificación de especies minerales por difracción de rayos X

La identificación de las especies minerales cristalinas presentes en las muestras de ceniza, caliza, yeso y/o sulfato de calcio se realizó mediante difracción de rayos X en el intervalo de  $2\theta = 5^\circ - 90^\circ$ . Los difractogramas se obtuvieron con un equipo Bruker D8 Advance que operaba a 40 kV y 40 mA, usando radiación Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 0.15406$  nm). El equipo dispone de un espejo Göbel y un detector de radiación paralela. La identificación de las especies se realizó utilizando el programa Difracc Plus EVA.

### 3.5.7. Estudio de la morfología por microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido (SEM) permite la observación y caracterización superficial de los sólidos. Esta técnica se basa en la interacción de los electrones con la superficie de la muestra, de tal forma que se emiten dos tipos de electrones: electrones secundarios y electrones retrodispersados. En este trabajo, las muestras fueron preparadas mediante pulverización iónica con iridio en un equipo K575X de Emitech para hacer su superficie conductora. Las imágenes tomadas para el estudio de la morfología de la superficie de las muestras se obtuvieron en un microscopio FEI Quanta 650 FEG.

## 3.6. Dispositivos experimentales para evaluar la retención de mercurio en sistemas de desulfuración

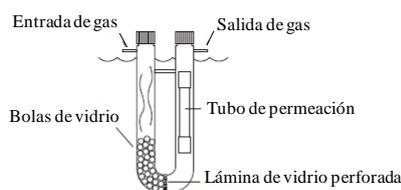
Este trabajo incluye fundamentalmente investigaciones experimentales con diferentes mezclas de gases sin partículas (modelo en fase gas). La generación de un modelo basado en una corriente gaseosa sintética de composición definida y con unas concentraciones conocidas de Hg<sup>0</sup>(g) y Hg<sup>2+</sup>(g) es un requisito para determinar el comportamiento de este elemento. Sin embargo, en algunos experimentos se han añadido partículas de ceniza al reactor, puesto que en condiciones reales las partículas que no son retenidas en el precipitador pasan al *scrubber*.

Los dispositivos experimentales utilizados para simular las reacciones que pueden tener lugar en el *scrubber* constan esencialmente de a) un sistema para generar la

corriente gaseosa que contiene mercurio, *b*) un reactor en el que el mercurio en fase gas entra en contacto con la disolución, la lechada de caliza o yeso, *c*) una serie de dispositivos de acondicionamiento y medida para distintas condiciones del reactor y *d*) un sistema para controlar en continuo las emisiones de mercurio a la salida del reactor. Las diferencias entre los dispositivos empleados se refieren únicamente a las modificaciones que se han realizado en el sistema de preparación de la atmósfera gaseosa, con el fin de que ésta contuviera una mayor proporción de la especie de mercurio de interés. Ello conllevó la necesidad de realizar pequeñas modificaciones en el sistema para el análisis de las especies de mercurio en el gas a la salida del reactor.

### 3.6.1. Dispositivo experimental con tubo de permeación y análisis de mercurio en fase gas

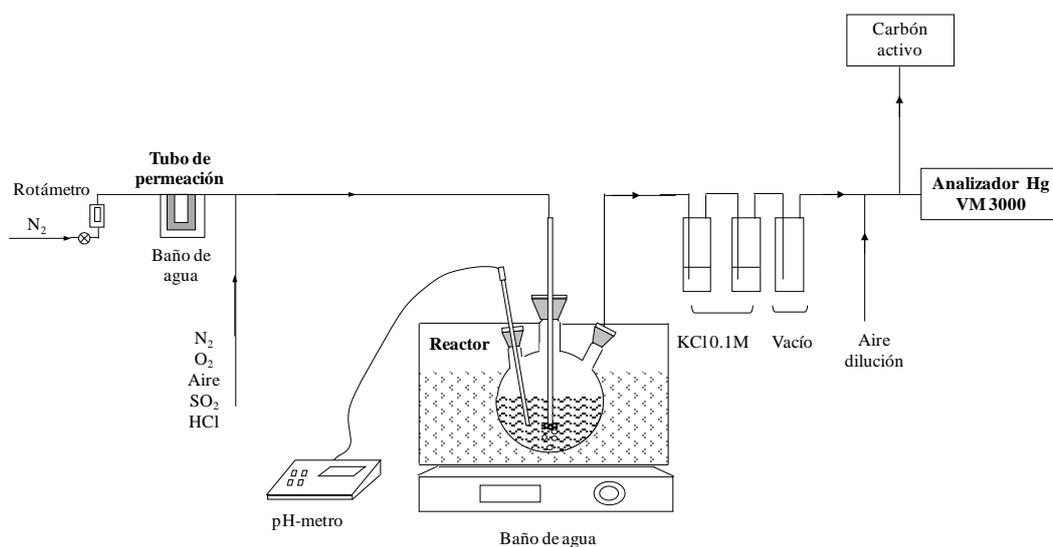
Uno de los procedimientos utilizados para generar  $\text{Hg}^0$  y  $\text{Hg}^{2+}$  en fase gas consistió en el empleo de tubos de permeación. Los tubos de permeación son dispositivos comerciales que poseen una cápsula rellena de mercurio y una membrana permeable por la que se desprende el mercurio en concentración constante cuando son sometidos a una corriente de gas inerte y una temperatura estable. El tubo de permeación se coloca en el interior de un tubo de vidrio cilíndrico hueco en forma de “U” que se encuentra en un baño de agua para controlar la temperatura (Figura 3.3). El gas inerte ( $\text{N}_2$ ) se hace pasar a través de bolas de vidrio para facilitar el intercambio de calor y, por tanto, la llegada del gas caliente al tubo de permeación. Aunque estos dispositivos se suministran calibrados a una temperatura y flujo dados, aumentando o disminuyendo estos parámetros se consigue obtener una corriente gaseosa con la concentración de mercurio deseada.



**Figura 3.3.** Tubo de vidrio en forma de “U” con un tubo de permeación y bolas de vidrio.

En este trabajo se utilizaron dos tubos de permeación para conseguir una corriente gaseosa conteniendo mercurio. Uno emitía una cantidad de  $\text{Hg}^0$  certificada de 50 ng/min a 40°C y el segundo, una concentración de  $\text{HgCl}_2$  de 70 ng/min a 50°C. Ambos fueron preparados y suministrados por la empresa VICI Metronics. La corriente de  $\text{N}_2$  que se pasó a través de los tubos de permeación fue siempre de 200 mL/min.

En la Figura 3.4 se presenta un esquema del dispositivo cuando opera con tubos de permeación. Para conseguir la composición deseada en cada caso, se mezcló la corriente gaseosa que contenía las especies de mercurio con distintas proporciones de  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{SO}_2$  o mezclas de los mismos, obteniéndose distintas atmósferas gaseosas. El control del flujo de cada gas y, por tanto, de su concentración se consiguió mediante rotámetros. El gas se condujo a través de tuberías de perfluoroalcóxido (PFA) de diámetro externo  $\frac{1}{4}$  y calefactadas a 120°C para evitar cualquier posible condensación. Los ensayos se realizaron siempre a presión atmosférica.



**Figura 3.4.** Esquema del dispositivo experimental de retención de mercurio con tubo de permeación.

El reactor diseñado consiste en un matraz de vidrio 500 mL de capacidad, provisto de tres bocas: dos conexiones para la entrada y salida del gas y una conexión adicional que permite controlar el pH y el potencial de la suspensión. Durante los experimentos, el

reactor se sumergió en un baño de agua con agitación para mantener la temperatura constante a 40°C y, a su vez, lograr una eficaz homogeneización de la disolución, la lechada de caliza o yeso. El flujo de gas que atraviesa el reactor fue siempre de 500 mL/min y éste se diluyó con una corriente de aire adicional para permitir la cuantificación del mercurio utilizando un analizador en continuo.

Para atrapar el  $\text{Hg}^{2+}$  que no era retenido en la disolución o suspensión, los gases a la salida del reactor se hicieron pasar a través de dos frascos lavadores que contienen una disolución 1 M KCl, mientras que el  $\text{Hg}^0$  se detectó de forma continua con el analizador.

Para el análisis de mercurio en continuo en los diferentes sistemas a escala de laboratorio se empleó un analizador de este elemento en fase gas VM 3000 de Mercury Instruments. Este dispositivo es capaz de medir únicamente mercurio elemental y su funcionamiento se basa en la medida de la absorción de la radiación por los átomos de mercurio a la longitud de onda de 253.7 nm. Este equipo proporciona una medida de la concentración de mercurio expresada en unidades de microgramos de mercurio por metro cúbico. El intervalo de calibración oscila entre 0.1 y 1000  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , con una sensibilidad de 0.1  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

El analizador toma un flujo de gas de aproximadamente 1.5 L/min, por lo que es necesario que por el sistema pase un flujo igual o superior a este valor. Por tanto, en los experimentos en los que el flujo de gas a través del reactor era inferior se añadió una corriente de aire adicional. El gas sobrante se desvió hacia un frasco con carbón activo para retener el mercurio y evitar así la contaminación del ambiente.

Para cuantificar el mercurio total ( $\text{Hg}^0$  y  $\text{Hg}^{2+}$ ) en fase gas con este analizador, fue necesario reducir el  $\text{Hg}^{2+}$  a  $\text{Hg}^0$  antes de la entrada al analizador mediante una serie de frascos lavadores sumergidos en un baño de hielo. La reducción del  $\text{Hg}^{2+}$  se consiguió colocando un frasco lavador que contenía una disolución ácida de  $\text{SnCl}_2$  (1g/L) y a continuación, otro con una disolución de NaOH (10 g/L) para neutralizar los gases. Por último, dado que el vapor de agua puede interferir en la señal del analizador, se colocó un frasco lavador vacío que permitiese retener el vapor de agua.

### 3.6.2. Dispositivo experimental con evaporador

Aunque el procedimiento más sencillo para generar una concentración estable de  $\text{Hg}^0(\text{g})$  es mediante el uso de tubos de permeación cuyo calentamiento a una temperatura controlada origina una concentración constante certificada por el suministrador, en el caso de  $\text{HgCl}_2(\text{g})$  los tubos son difíciles de calibrar, por lo que la concentración emitida no está certificada. Por ello, en este trabajo se ha buscado una alternativa para conseguir mercurio oxidado en fase gas; aunque el  $\text{HgCl}_2(\text{g})$  podría ser generado también mediante la evaporación de  $\text{HgCl}_2(\text{s})$ , el calibrado para tal procedimiento resulta no solo complicado, sino que además el manejo de sustancias tóxicas de alta pureza implica el riesgo de contaminación y daños para la salud.

Por todo ello, para generar  $\text{Hg}^{2+}$  en fase gas se utilizó un evaporador comercial HovaCAL de la casa comercial IAS GmbH, que opera mediante el principio de la evaporación dinámica de los líquidos y la adición constante de un gas de arrastre. El equipo dispone de una bomba peristáltica para impulsar hacia el evaporador una disolución que contiene las especies que se desean obtener en fase gas. La disolución de mercurio, que se dosifica con una balanza de precisión, se pasa a través de un filtro para mantener el evaporador y la mezcla de gases libre de contaminación por sólidos. La bomba peristáltica genera un flujo constante de disolución de mercurio y lo arrastra hasta el evaporador. En el evaporador se vaporiza el líquido, siendo las especies resultantes en fase gas incorporadas a un flujo de gas constante que es controlado mediante un medidor de flujo másico. De esta forma se obtiene una mezcla de gas y vapor de agua con una composición definida del gas de arrastre, agua y el componente evaporado, en nuestro caso mercurio.

La concentración de las especies requerida a la salida del evaporador depende de la relación de volumen de líquido y de gas a la entrada del mismo. La concentración de agua en la mezcla gas y vapor a la salida del evaporador se calcula mediante la ecuación E10:

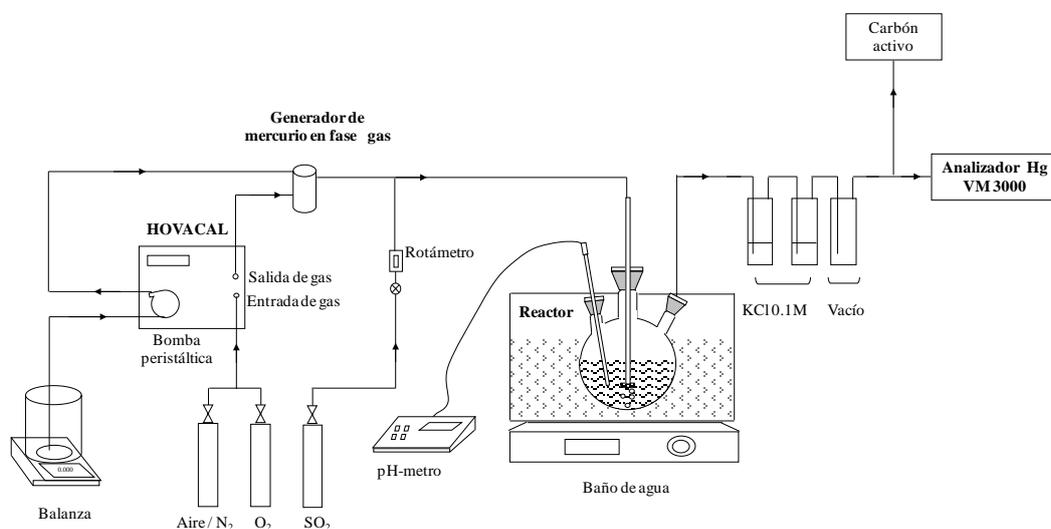
$$C_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})} = \frac{1244 \cdot F_{\text{líquido}}}{1244 \cdot F_{\text{líquido}} + F_{\text{gas}}} \cdot 100 \quad [\text{E10}]$$

donde  $C_{H_2O(g)}$  es la concentración de vapor de agua (%),  $F_{líquido}$  es el flujo de masa del líquido (g/min) y  $F_{gas}$  es el flujo de gas (mL/min).

El sistema permite controlar de forma continua el peso de disolución por unidad de tiempo, pudiendo calcularse de esta manera los gramos por minuto de disolución de mercurio evaporados. Teniendo en cuenta además el flujo de gas utilizado se puede estimar la concentración de mercurio total presente en la corriente gaseosa. La concentración generada de mercurio se calcula mediante el ajuste del flujo de gas y la concentración del componente en el líquido de acuerdo con la ecuación E11, donde  $C_{Hg(g)}$  es la concentración de mercurio ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ),  $C_{Hg(l)}$  es la concentración de mercurio de la disolución (mol/L) y  $M_{Hg}$  es la masa atómica de este elemento (g/mol). Así, mediante la evaporación del líquido con una cantidad definida de Hg(l) se obtiene las concentración deseada de Hg(g).

$$C_{Hg(g)} = \frac{22.4 \cdot C_{Hg(l)} \cdot F_{líquido}}{1244 \cdot F_{líquido} + F_{gas}} \cdot \frac{M_{Hg}}{22.4} \cdot 10^9 \quad [\text{E11}]$$

En la Figura 3.5 se presenta un esquema del dispositivo con el sistema de generación de mercurio HovaCAL.



**Figura 3.5.** Dispositivo experimental de retención de mercurio con evaporador.

Al igual que cuando se utilizaban tubos de permeación, el evaporador se ha conectado a un reactor sumergido en un baño de agua para mantener la temperatura constante. Para arrastrar la corriente gaseosa hacia el reactor, se utilizaron mezclas de aire, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> y SO<sub>2</sub>. La composición gaseosa se controló mediante la utilización de medidores de flujo másico y/o rotámetros. Para obtener una corriente gaseosa en la que predomine el Hg<sup>2+</sup> se preparó una disolución a partir de un patrón de 1000 µg/mL de Hg (Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). Para estabilizar el mercurio en la disolución se añadió HCl a la disolución anterior, lo que permitió además la generación de cloruro de hidrógeno en el gas. El mercurio se compleja con el cloruro en disolución formándose HgCl<sub>2</sub> y diferentes complejos cloromercuriato (II) (HgCl<sub>3</sub><sup>-</sup>, HgCl<sub>4</sub><sup>2-</sup>)<sup>98</sup>. Así, gran parte del Hg generado está presente como HgCl<sub>n</sub><sup>n-2</sup>(g) a la salida del evaporador. A temperaturas de evaporación superiores a 160°C el Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> descompone y, por tanto, las especies gaseosas de mercurio generadas podrían ser Hg<sup>0</sup>(g), HgCl<sub>2</sub>(g) y otros compuestos como el HgO(g) y Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(g).

El Hg<sup>0</sup>(g) no se disuelve en el líquido presente en el reactor y es arrastrado por el gas hasta el sistema de medida. En el dispositivo diseñado una vez que el mercurio oxidado llega al reactor puede quedar retenido en la disolución o suspensión, o bien puede sufrir un proceso de reducción en el que, generalmente, se encuentran implicados iones sulfito o bisulfito<sup>51</sup>. El Hg<sup>0</sup> generado en el reactor es arrastrado por el gas hacia el analizador VM 3000. Las condiciones experimentales utilizadas se recogen en la Tabla 3.3.

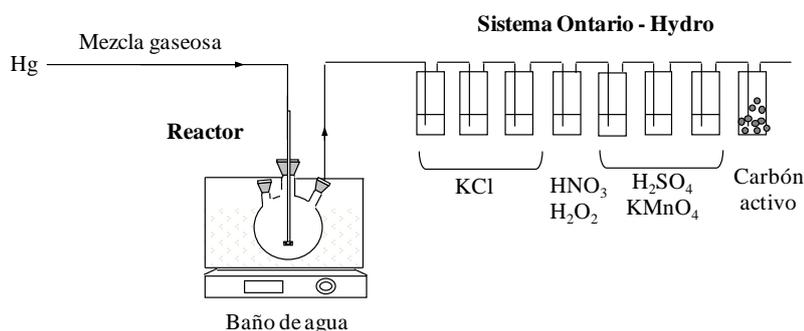
**Tabla 3.3.** Condiciones experimentales del dispositivo con evaporador.

<b>Parámetro</b>	<b>Valor</b>
Temperatura del reactor (°C)	40
Temperatura del evaporador (°C)	200
Volumen de líquido en el reactor (mL)	100
Flujo de gas en el reactor (mL/min)	3000

Este sistema permitió además generar una mezcla de Hg<sup>0</sup> y Hg<sup>2+</sup> evaporando la disolución sin HCl o con pequeñas cantidades de éste. Dada la capacidad de adsorción del

mercurio sobre las superficies de plástico<sup>99,100</sup>, la disolución se preparó siempre en un recipiente de vidrio para evitar pérdidas indeseadas del analito. Para evitar posibles contaminaciones en los diferentes experimentos el material de vidrio utilizado se limpió con HNO<sub>3</sub> 0.1 N y se aclaró con agua MilliQ.

Para los estudios de especiación de mercurio el analizador de mercurio gaseoso en continuo que se situaba a la salida del matraz de reacción se sustituyó por varios frascos lavadores (Figura 3.6) que permitían la retención selectiva de las especies gaseosas de mercurio elemental y oxidado de acuerdo a lo establecido en el método normalizado Ontario-Hydro (apartado 3.2.3.1).



**Figura 3.6.** Dispositivo experimental para evaluar la especiación de mercurio.

Cuando se utilizó un tubo de permeación se conectó directamente la salida del reactor a los frascos lavadores, eliminándose la toma adicional de aire que permitía únicamente adecuar el flujo de gas al aspirado por la bomba del analizador VM 3000.

El mercurio oxidado se calculó como la cantidad de mercurio retenida en los frascos de KCl. El error del método, expresado como la desviación estándar relativa, es inferior al 11%.

### 3.7. Determinación de la retención de mercurio

Como se ha comentado en la descripción de los dispositivos experimentales, el mercurio que no era retenido en el reactor se midió en continuo mediante un analizador

de  $\text{Hg}^0$  en fase gas. El cálculo de la retención de mercurio en el reactor se realizó por diferentes métodos en función del dispositivo utilizado.

### 3.7.1. Cálculo de la retención en el dispositivo con tubo de permeación

Cuando se utilizó el dispositivo con tubo de permeación, se obtuvo una curva que representa la variación de la concentración del mercurio no retenido en función del tiempo (Figura 3.7).

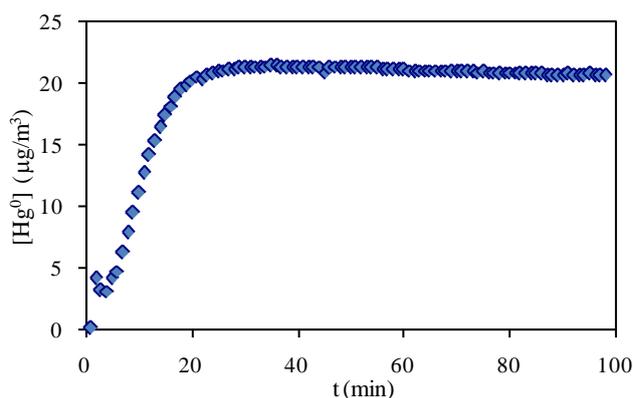


Figura 3.7. Señal de mercurio no retenido obtenida con un tubo de permeación de  $\text{Hg}^0$ .

Una vez definido el tiempo de duración de los ensayos, se calculó la retención de mercurio en el reactor durante ese tiempo. Esto se puede hacer mediante cálculos matemáticos o mediante el análisis de mercurio en los subproductos del *scrubber*.

Mediante el cálculo del área comprendida bajo la curva se obtiene la cantidad total de mercurio que llega al analizador, es decir, el mercurio que no fue retenido en el reactor. La diferencia entre la cantidad total de mercurio que ha pasado por el sistema y el  $\text{Hg}^0$  detectado se corresponde con la cantidad de mercurio retenida en el *scrubber*. Para conocer la cantidad total de mercurio que pasó por el sistema basta con calcular el área bajo la curva y multiplicarla por el flujo de gas. Restando la cantidad de  $\text{Hg}^0$  emitida por el tubo de permeación de la cantidad de  $\text{Hg}^0$  detectada se obtienen los  $\mu\text{g}$  Hg que fueron retenidos en el reactor. Estos cálculos se pueden expresar según la ecuación E12:

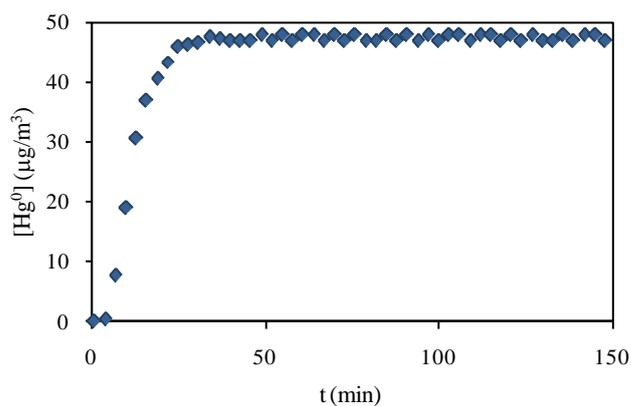
$$q_{\text{Hg}} = \frac{F}{10^3} (A_f - A_{\text{exp}}) \quad [\text{E12}]$$

donde  $q_{\text{Hg}}$  es la cantidad de Hg retenida en el reactor ( $\mu\text{g}$ ),  $F$  el flujo de gas que llega al analizador (L/min),  $A_f$  es el área bajo la curva ( $\mu\text{g}\cdot\text{min}/\text{m}^3$ ) en ausencia de sorbente en el reactor durante el tiempo del ensayo y  $A_{\text{exp}}$  es el área bajo la curva ( $\mu\text{g}\cdot\text{min}/\text{m}^3$ ) con sorbente en el reactor para la duración del experimento.

Dado que este método es una aproximación matemática, resulta necesario comparar el valor del cálculo con el obtenido mediante el análisis de mercurio en los distintos subproductos del *scrubber*.

### 3.7.2. Cálculo de la retención en el dispositivo con evaporador

Cuando se utilizó la configuración del dispositivo experimental con el sistema HovaCAL para generar mercurio se usó el método matemático para calcular la cantidad de  $\text{Hg}^0$  que se generó mediante el evaporador y/o mediante la reducción del  $\text{Hg}^{2+}$  durante los ensayos (Figura 3.8), multiplicando el área por el flujo de gas que llega al analizador.



**Figura 3.8.** Señal de mercurio obtenida con el dispositivo con HovaCAL mediante reducción del  $\text{Hg}^{2+}$ .

La cantidad de mercurio retenida en el reactor se calculó mediante el análisis de la fracción líquida y sólida del *scrubber*. Para evaluar la retención de mercurio se comparó

este valor con la cantidad de mercurio que se evaporó, que se calculó según la ecuación E13:

$$q_{\text{Hg}} = \frac{C_{\text{Hg}}}{10^3} F \cdot t \quad [\text{E13}]$$

donde  $q_{\text{Hg}}$  es la cantidad de Hg evaporada ( $\mu\text{g}$ ),  $C_{\text{Hg}}$  es la concentración de mercurio en fase gas calculada según la ecuación E11 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ),  $F$  el flujo de gas que llega al analizador ( $\text{L}/\text{min}$ ) y  $t$  es el tiempo de duración del ensayo ( $\text{min}$ ).

### 3.8. Evaluación de la estabilidad de las especies de mercurio retenidas en los subproductos sólidos: ensayos de lixiviación

Se evaluó la estabilidad en agua de las muestras sólidas obtenidas en los ensayos a escala de laboratorio. Los ensayos de lixiviación se realizaron siguiendo la norma UNE-EN 12457-2 poniendo en contacto la muestra con agua durante 24 horas utilizando una placa agitadora. La suspensión generada se filtró y el mercurio disuelto se analizó mediante el analizador automático AMA 254 descrito en el apartado 3.3.3. Además, tras la lixiviación se midió el pH de la fase líquida con un pHmetro Orion 720A Plus.

Los ensayos de lixiviación se realizaron en las muestras obtenidas tras los ensayos de retención, por lo que por limitaciones en la cantidad de muestra fue necesario hacer una modificación de la relación líquido/sólido respecto a la que debe utilizarse según la norma UNE-EN 12457-2. En este estudio se han empleado entre 0.1 y 0.5 g de muestra en 20 mL de agua.

### 3.9. Estudio teórico basado en datos termodinámicos de equilibrio

Cabe esperar que el comportamiento del mercurio durante los procesos de combustión dependa de sus formas de combinación en el combustible y de su concentración, pero también de las condiciones en las que se lleva a cabo el proceso: fundamentalmente de la presión, la temperatura y la atmósfera de trabajo. Por ello, para predecir su comportamiento se ha realizado un estudio teórico utilizando datos termodinámicos en equilibrio. Además, se utilizó este programa cuando resultó necesario

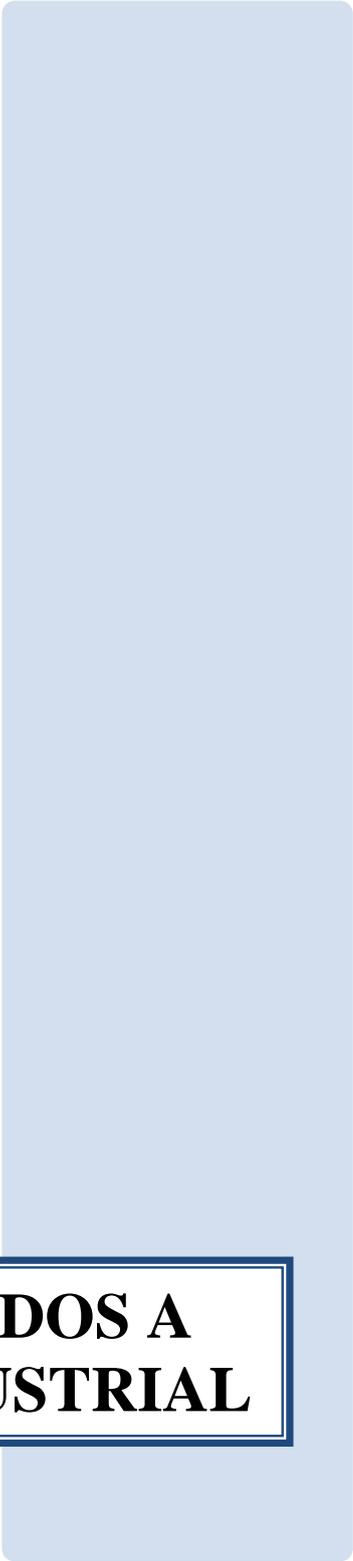
predecir el comportamiento del mercurio en las condiciones de los ensayos realizados a escala de laboratorio, calcular las constantes de equilibrio de posibles reacciones a la temperatura de trabajo o trazar diagramas potencial redox-pH.

Los estudios teóricos se realizaron mediante el programa HSC Chemistry 6.1, que permite simular equilibrios termodinámicos de reacción. Este software calcula la composición en el equilibrio basándose en la minimización de la energía libre de Gibbs y permite modificar las cantidades de las diferentes sustancias implicadas en la reacción, obteniéndose los productos formados en el equilibrio teóricamente.

En cualquier caso, deberán considerarse las limitaciones de tales cálculos puesto que no existe una teoría general que combine adecuadamente la termodinámica, la no-idealidad y la cinética de los procesos. Por todo ello, para verificar los resultados es imprescindible el trabajo experimental, pues el programa no considera factores cinéticos. No obstante, mediante estos cálculos se ha conseguido información muy útil a la hora de interpretar los resultados obtenidos y de realizar la planificación del trabajo experimental.

Con el fin de interpretar y generalizar los resultados, se ha llevado a cabo una evaluación teórica de las especies de mercurio presentes en fase gas en la atmósfera de los procesos de combustión, así como las especies teóricamente formadas en fase gas y en disolución en los ensayos realizados a escala de laboratorio. Los datos teóricos, en las condiciones previstas en las plantas de desulfuración, se han comparado con los datos experimentales obtenidos en varios estudios.





## **4. RESULTADOS A ESCALA INDUSTRIAL**



En este capítulo se discute el comportamiento y la distribución del mercurio durante el proceso de (co-) combustión de carbón a escala industrial. Esta evaluación se lleva a cabo a partir de la caracterización y el análisis de las muestras recogidas en dos centrales térmicas españolas (apartado 3.1). En un primer apartado, se describen las características tanto de los combustibles utilizados como de los subproductos resultantes de la combustión. A continuación, se muestran los resultados obtenidos para la validación de los métodos analíticos utilizados, para pasar a presentar los contenidos en mercurio y halógenos de cada una de las corrientes muestreadas. Los factores de enriquecimiento y los balances de masa permiten determinar el reparto del mercurio y otros elementos que puedan influir en su distribución, especialmente F y Cl, así como evaluar el efecto que puede tener el utilizar coque de petróleo como combustible adicional al carbón en el comportamiento del mercurio. Finalmente, una vez conocido el reparto del mercurio en las dos centrales térmicas, los resultados obtenidos permiten calcular la eficiencias de retención de los diferentes dispositivos de limpieza de gases instalados en las mismas, prestando especial atención a los procesos que pueden tener lugar en la plantas de desulfuración.

#### **4.1. Caracterización de los combustibles y subproductos en el estudio a escala industrial**

Para poder determinar las diferencias en las mezclas de alimentación en cada una de las centrales térmicas se han comparado los resultados del análisis inmediato y elemental de las mismas. Para completar la caracterización y poder utilizar esta información durante el estudio del comportamiento del mercurio, se consideraron también los resultados de las áreas superficiales tanto de las cenizas volantes como de los yesos recogidos a la salida de las plantas de desulfuración.

##### **4.1.1. Análisis inmediato y elemental de combustibles**

Los resultados del análisis inmediato y elemental de los combustibles utilizados en las dos centrales térmicas objeto de este estudio se muestran en las Tablas 4.1 y 4.2. Conviene recordar que en la central térmica PP1 la mezcla que alimenta la caldera se

encuentra constituida por carbones de diferente naturaleza, mientras que en PP2 la mezcla contiene coque de petróleo como combustible adicional al carbón, variando ligeramente la proporción utilizada en 2007 (PP2-2007) y 2008 (PP2-2008). La mezcla de combustibles que alimenta la caldera, constituida por diferentes carbones o carbones y coque de petróleo, se denominará a lo largo de este capítulo combustible.

**Tabla 4.1.** Análisis inmediato de los carbones, coques y las mezclas de combustibles de las centrales térmicas estudiadas.

		<b>Humedad (%)</b>	<b>Cenizas (% bs)</b>	<b>Materia volátil (% bs)</b>
PP1	Combustible <sup>a</sup>	4.9	29.1	29.7
	Coque de petróleo	0.7	9.80	8.68
PP2-2007	Carbones	1.7	33.4	9.72
	Combustible <sup>b</sup>	1.1	28.2	8.86
	Coque de petróleo	1.0	0.50	13.9
PP2-2008	Carbones	1.5	38.8	15.7
	Combustible <sup>b</sup>	1.0	28.7	16.1

a: mezcla de carbones, b: mezcla de carbones y coque de petróleo.

Aunque los combustibles que se emplearon son diferentes, el contenido en cenizas de la mezcla resultante es muy similar, oscilando entre el 28 y 29%. El coque utilizado en PP2-2007 posee un contenido superior en cenizas y ligeramente inferior en volátiles respecto al utilizado en PP2-2008. En PP2-2007 tanto el porcentaje en cenizas como la materia volátil del carbón eran inferiores al usado en PP2-2008. Por ello, el combustible empleado durante el muestreo PP2-2007 posee un contenido en volátiles menor al usado en PP2-2008.

El contenido en carbono de los combustibles es ligeramente superior en PP2 debido a la contribución del coque de petróleo, siendo el contenido en hidrógeno y nitrógeno muy similar (Tabla 4.2). Asimismo, existen diferencias significativas en cuanto al contenido en azufre de los combustibles empleados. A pesar de que el coque de petróleo tiene un contenido en azufre relativamente alto, el combustible alimentado en PP2 posee un porcentaje menor de este elemento.

**Tabla 4.2.** Análisis elemental de los carbones, coques y las mezclas de combustibles de las centrales térmicas estudiadas.

		<b>C</b> (% bs)	<b>H</b> (% bs)	<b>N</b> (% bs)	<b>S total</b> (% bs)
PP1	Combustible <sup>a</sup>	50.8	3.5	0.7	5.0
	Coque de petróleo	79.2	3.1	1.4	4.8
PP2-2007	Carbones	58.5	2.2	0.9	1.0
	Combustible <sup>b</sup>	63.4	2.4	1.0	2.1
	Coque de petróleo	89.4	3.8	1.4	6.2
PP2-2008	Carbones	52.6	2.0	0.8	0.9
	Combustible <sup>b</sup>	61.6	2.5	1.1	2.0

a: mezcla de carbones, b: mezcla de carbones y coque de petróleo.

#### 4.1.2. Área superficial de cenizas y yesos

En la Tabla 4.3 se presentan las áreas superficiales BET de las muestras de ceniza volante y yeso obtenidas durante las campañas de muestreo, siendo estos sólidos los que potencialmente pueden retener mercurio en su superficie. Como puede observarse, los valores determinados para las cenizas volantes son muy similares, estando dentro de los intervalos en los que suelen moverse este tipo de sólidos no porosos<sup>101,102</sup> pero en niveles que pueden considerarse bajos  $\approx 1 \text{ m}^2/\text{g}$ . Las áreas de los yesos, aunque también son bajas, son significativamente superiores a las de las cenizas y se encuentran entre 9.2 y  $13 \text{ m}^2/\text{g}$ .

**Tabla 4.3.** Áreas superficiales de las muestras de ceniza y yeso.

	<b>Muestra</b>	<b>Área BET (<math>\text{m}^2/\text{g}</math>)</b>
PP1	Ceniza volante	1.1
	Yeso	13
PP2-2007	Ceniza volante	0.9
	Yeso	9.2
PP2-2008	Ceniza volante	1.3
	Yeso	9.3

## 4.2. Determinación de mercurio, flúor y cloro. Evaluación de la calidad de los resultados

### 4.2.1. Determinación de mercurio en muestras sólidas y líquidas en un analizador automático (AMA)

Para evaluar la exactitud y precisión de los resultados de la determinación de mercurio en el analizador AMA (apartado 3.3.3), se utilizaron varias muestras de referencia: un patrón de carbón (SARM 20), un patrón de ceniza volante (1633b) y una disolución de mercurio preparada a partir de un patrón de 1000  $\mu\text{g/mL}$   $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ . Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 4.4.

**Tabla 4.4.** LQ, precisión y exactitud obtenidas para el análisis de mercurio de un patrón de carbón, un patrón de ceniza y una disolución (10 réplicas).

	<i>SARM 20</i>	<i>1633b</i>	<i>Disolución</i>
LQ	0.004	0.004	0.004
$\bar{X}_t$ ( $\mu\text{g/g}$ )	0.20*	0.14	0.50
$\bar{X}_{\text{exp}}$ ( $\mu\text{g/g}$ )	0.21	0.13	0.48
Error (%)	5	7	4
$SD_{\text{instr}}$	0.02	0.02	0.03
RSD (%)	10	15	6

\*: valor de referencia, no certificado

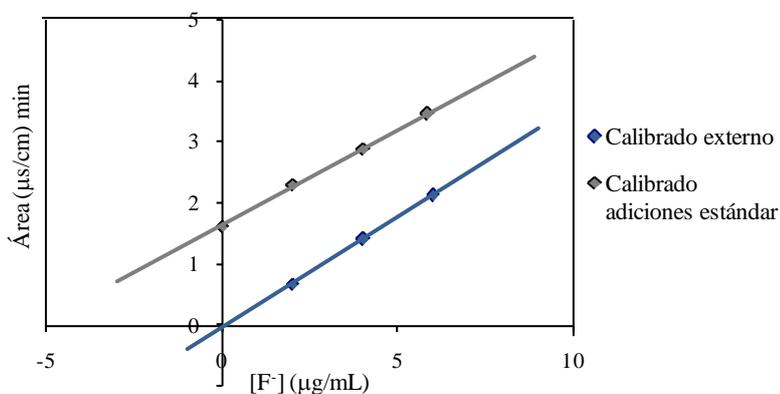
Las desviaciones estándar relativas (RSD) son inferiores al 16% y las diferencias entre los valores de referencia y los obtenidos menores del 8%. Debido a las características de la técnica y a que no fue necesario usar procedimientos de digestión ni preparación de las muestras sólidas analizadas, los valores de  $SD_{\text{total}}$  y  $SD_{\text{prep}}$  no se han calculado.

Los valores de  $t_{\text{calc}}$  obtenidos son 1.58 en el caso de los materiales de referencia SARM 20 y 1633b y 1.05 para la disolución patrón. El valor de  $t$  tabulado para 9 grados de libertad y un nivel de confianza del 95% es de 2.26, por lo que los resultados proporcionados por el método son trazables al valor certificado de los materiales de referencia.

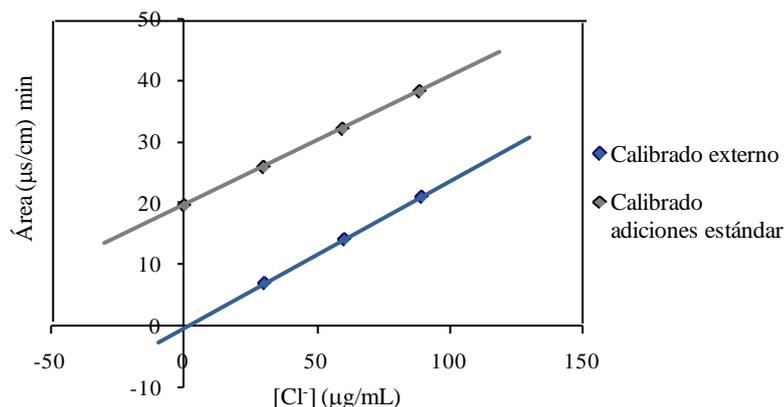
#### 4.2.2. Determinación de flúor y cloro mediante cromatografía iónica

Los análisis de fluoruros y cloruros, tanto en las aguas de la planta como en las disoluciones procedentes de la captura de estos elementos en los gases, se realizaron mediante cromatografía iónica (apartado 3.3.4.1). También se utilizó esta técnica para determinar los iones fluoruro en las disoluciones obtenidas cuando los iones fueron extraídos de los sólidos mediante el método de pirohidrólisis (apartado 3.3.4.2).

Para identificar posibles interferencias de matriz se realizaron calibrados acuosos y calibrados mediante adiciones estándar. En ambos casos, las pendientes de las rectas de calibrado de fluoruros y cloruros fueron similares. En las Figuras 4.1 y 4.2 se recogen, a modo de ejemplo, las rectas de calibrado externo y con adiciones estándar para iones fluoruro y cloruro de una muestra de agua filtrada.



**Figura 4.1.** Calibrado externo y por adiciones estándar de iones fluoruro del agua filtrada de la central térmica PPI. Relación de pendientes = 1.2.



**Figura 4.2.** Calibrado externo y por adiciones estándar de iones cloruro del agua filtrada de la central térmica PP1. Relación de pendientes =1.1.

No se observaron diferencias significativas en las pendientes de las rectas, incluso en el caso de las aguas procedentes del filtrado del yeso de desulfuración, en las que existe una elevada concentración de aniones. Por tanto, los análisis de fluoruros y cloruros se realizaron mediante calibrado externo con matriz acuosa, previa comprobación de la inexistencia de interferencias de matriz con la dilución realizada.

Para estimar la precisión instrumental se preparó una disolución patrón de fluoruros y cloruros y se inyectó diez veces en el sistema cromatográfico. Las RSD encontradas (Tabla 4.5) fueron del 6% en el caso de los iones fluoruro y del 3% para los iones cloruro.

**Tabla 4.5.** Precisión y exactitud obtenidas en el análisis de fluoruros y cloruros mediante IC (10 réplicas).

	<i>Fluoruros</i>	<i>Cloruros</i>
$\bar{X}_t$ (µg/mL)	1.01	26.7
$\bar{X}_{exp}$ (µg/mL)	1.03	27.1
Error (%)	2	2
$SD_{instr}$	0.03	0.1
$SD_{total}$	0.06	0.7
$SD_{prep}$	0.03	0.6
RSD (%)	6	3

Los valores de  $t_{cal}$  para los iones fluoruro y cloruro fueron 1.05 y 1.81 respectivamente, siendo el valor de  $t$  tabulado para 9 grados de libertad y un nivel de confianza del 95% 2.26. Dado que el valor de  $t$  tabulado es mayor que el valor de  $t_{cal}$ , puede considerarse que los resultados no son estadísticamente diferentes respecto a los valores certificados.

#### 4.2.3. Determinación de flúor en carbones mediante pirohidrólisis-ISE

La exactitud del método de pirohidrólisis (apartado 3.3.4.2.1) pudo verificarse utilizando un patrón de carbón (NIST 1635). Los resultados indican que la RSD es inferior al 14%, mientras que el error es del 7% (Tabla 4.6).

**Tabla 4.6.** LQ, precisión y exactitud obtenidas mediante pirohidrólisis - ISE para el análisis de un patrón de carbón (5 réplicas).

<i>NIST 1635</i>	
LQ	0.4
$\bar{X}_t$ ( $\mu\text{g/g}$ )	25.9
$\bar{X}_{exp}$ ( $\mu\text{g/g}$ )	24.0
Error (%)	7
$SD_{instr.}$	3
RSD (%)	13

#### 4.2.4. Determinación de cloro en carbones mediante digestión oxidativa a alta presión

Debido a que no se disponía de patrones de carbón con valores de cloro certificados, para evaluar los resultados obtenidos en el análisis de cloro mediante digestión oxidativa a alta presión (apartado 3.3.4.3) se utilizó un patrón de carbón (SARM 19), cuyo contenido en cloro viene dado como valor aproximado. El patrón seleccionado se analizó por dos métodos diferentes.

Los resultados obtenidos mediante digestión oxidativa y análisis de la disolución utilizando un electrodo selectivo de cloruro (ISE), que es el procedimiento normalizado

(apartado 3.3.4.3.2), se compararon con los obtenidos por digestión oxidativa y cromatografía iónica con calibrado por adiciones estándar. Aunque las diferencias entre el valor teórico y los valores experimentales son elevadas, solamente se observa una diferencia del 4% entre los resultados obtenidos mediante ambos métodos (Tabla 4.7).

**Tabla 4.7.** Precisión y exactitud obtenidas para el análisis de un carbón (5 réplicas).

	<b>SARM 19</b>
$\bar{X}_t$ ( $\mu\text{g/g}$ )	32
$\bar{X}_{\text{exp}}$ ISE ( $\mu\text{g/g}$ )	50
SD <sub>total</sub> ISE	8
RSD <sub>ISE</sub> (%)	16
Error (%)	56
$\bar{X}_{\text{exp}}$ IC ( $\mu\text{g/g}$ )	48

### 4.3. Contenido de mercurio, flúor y cloro en combustibles y subproductos

#### 4.3.1. Mercurio, flúor y cloro en las muestras sólidas

Los valores medios de contenido en mercurio, flúor y cloro para cada tipo de muestra sólida recogida durante las campañas de muestreo, se muestran en la Tabla 4.8.

Aunque las concentraciones medias de mercurio en los carbones de alimentación se encuentran dentro del intervalo esperado según datos de la bibliografía para carbones de distinto origen (0.01-0.50  $\mu\text{g/g}$ )<sup>10</sup>, se observa que la concentración de este elemento es mucho mayor en los combustibles de la central térmica PP2 (0.21  $\mu\text{g/g}$ ) que en el de PP1 (0.09  $\mu\text{g/g}$ ). En la central térmica PP2, donde se quema coque de petróleo como combustible adicional al carbón, el principal aporte de mercurio a la caldera es la propia mezcla de carbones.

Dada la volatilidad de las especies de mercurio, tal y como cabe esperar, su contenido en las escorias se encuentra por debajo del LD de la técnica utilizada, siendo además las concentraciones en las cenizas volantes inferiores a 0.1  $\mu\text{g/g}$  en todos los casos.

**Tabla 4.8.** Concentraciones de mercurio, flúor y cloro en las muestras sólidas de las centrales térmicas PP1 y PP2.

	<i>Muestra</i>	<i>Hg ( µg/g)</i>	<i>F ( µg/g)</i>	<i>Cl ( µg/g)</i>
PP1 <sup>a</sup>	Combustible <sup>c</sup>	0.09	197	47
	Ceniza volante	0.04	123	<20
	Escoria	n.d.	n.d.	<20
	Caliza	n.d.	217	24
	Yeso	0.15	931	296
PP2-2007 <sup>b</sup>	Coque	0.11	77	42
	Combustible <sup>d</sup>	0.21	186	55
	Ceniza volante	0.09	135	<20*
	Escoria	n.d.	n.d.	<20*
	Caliza	n.d.	<20*	21*
	Yeso	0.25	904*	556*
PP2-2008 <sup>b</sup>	Coque	0.01	n.d.	20
	Combustible <sup>d</sup>	0.21	<200*	56*
	Ceniza volante	0.07	157	<40*
	Escoria	n.d.	n.d.	<40*
	Caliza	n.d.	16*	<40*
	Yeso	0.24	2286*	478*

\*: valores obtenidos mediante activación neutrónica en un laboratorio externo; a: media de los valores obtenidos para cuatro muestras, b: media de los valores obtenidos para dos muestras, c: mezcla de carbones, d: mezcla de carbones y coque de petróleo.

Los yesos producidos en las plantas de desulfuración contienen mercurio en mayor concentración que el resto de subproductos, siendo ligeramente superior en la central térmica PP2, en la que se utiliza el combustible con mayor contenido en este elemento.

El carbón es el principal aporte de flúor al combustible de PP2. Las concentraciones de este elemento determinadas en los carbones de PP1 y PP2 pueden considerarse típicas, siendo inferiores a 200 µg/g. El contenido de flúor en carbones de distinto origen varía entre 10 y 1000 µg/g, pudiendo alcanzarse incluso valores superiores<sup>103,104</sup>.

Se ha encontrado que parte del flúor puede quedar retenido o condensado en las cenizas volantes presentes en la corriente gaseosa. Por el contrario, dada la volatilidad de este elemento, no cabe esperar su presencia en cantidades significativas en las escorias. De hecho, la concentración de flúor en las escorias recogidas se situó por debajo del LD.

El contenido en flúor de las calizas alimentadas en las plantas de desulfuración de las dos térmicas estudiadas varía notablemente, siendo <20 µg/g en la central térmica

PP2 y  $>200 \mu\text{g/g}$  en las calizas utilizadas en PP1. Por su parte, los yesos producidos durante el proceso de desulfuración presentan elevados contenidos en flúor (900-2300  $\mu\text{g/g}$ ), siendo especialmente altos en el yeso recogido en PP2-2008 (2286  $\mu\text{g/g}$ ).

En cuanto al cloro, los combustibles de las centrales térmicas estudiadas poseen un contenido inferior a 60  $\mu\text{g/g}$ . El contenido en cloro de las cenizas y de las escorias no ha podido ser determinado debido a que no se ha alcanzado el LD de la técnica utilizada. El aporte de cloro de la caliza al sistema es también poco significativo, mientras que se observa que, al igual que sucedía con el flúor, el yeso presenta un contenido elevado de este elemento (296-556  $\mu\text{g/g}$ ).

#### 4.3.2. Mercurio, flúor y cloro en las aguas

Los resultados obtenidos para la determinación de mercurio en las muestras líquidas de las centrales térmicas estudiadas se resumen en la Tabla 4.9.

**Tabla 4.9.** Concentraciones de mercurio ( $\mu\text{g/mL}$ ) en las aguas de las centrales térmicas PP1 y PP2.

<i>Muestra</i>	<i>PP1<sup>a</sup></i>	<i>PP2-2007<sup>b</sup></i>	<i>PP2-2008<sup>b</sup></i>
Agua de aporte	n.d.	n.d.	n.d.
Agua de recogida de escoria	n.d.	n.d.	n.d.
Agua de escoria	n.d.	n.d.	n.d.
Agua filtrada	0.01	2.44	1.75
Agua recuperada	n.d.	1.63	1.59

a: media de 4 muestras, b: media de 6-10 muestras.

La fase acuosa separada por filtración de la lechada de yeso proveniente del sistema de desulfuración (agua filtrada) de la central térmica PP2 posee una concentración de mercurio mucho más alta que la correspondiente a la central térmica PP1, tal y como corresponde al mayor aporte de mercurio en el combustible de la primera de las térmicas. Como se verá más adelante, la elevada concentración de mercurio en las aguas es debida fundamentalmente a la recirculación de las mismas al *scrubber*, lo que implica un incremento progresivo de la concentración de iones disueltos. Las diferencias encontradas en las concentraciones en el agua filtrada y el agua

recuperada se deben a que la muestra de agua filtrada se ha obtenido filtrando la lechada de yeso en el laboratorio, mientras que el agua recuperada es la muestreada en la central térmica tras el proceso de filtración de la lechada en los ciclones y en los filtros de banda. Ambos procesos de separación del agua conllevan diferentes incertidumbres, lo que provoca que la concentración de mercurio determinada en el agua filtrada no sea idéntica a la concentración del agua recuperada, aunque sí del mismo orden.

En las Tablas 4.10 y 4.11 se muestran los resultados obtenidos en las determinaciones de flúor y cloro para las diferentes muestras líquidas.

**Tabla 4.10.** Concentraciones medias de fluoruros ( $\mu\text{g/mL}$ ) en las muestras líquidas de las centrales térmicas PP1 y PP2, obtenidas mediante cromatografía iónica.

<i>Muestra</i>	<i>PP1<sup>a</sup></i>	<i>PP2-2007<sup>b</sup></i>	<i>PP2-2008<sup>b</sup></i>
Agua de aporte	0.2	0.2	0.2
Agua de recogida de escoria	0.9	0.2	0.2
Agua de escoria	1.1	2.3	0.1
Agua filtrada	87	1274	194
Agua recuperada	54	1055	169

a: media de 4 muestras, b: media de 6-10 muestras.

**Tabla 4.11.** Concentraciones medias de cloruros ( $\mu\text{g/mL}$ ) en las muestras líquidas de las centrales térmicas PP1 y PP2, obtenidas mediante cromatografía iónica.

<i>Muestra</i>	<i>PP1<sup>a</sup></i>	<i>PP2-2007<sup>b</sup></i>	<i>PP2-2008<sup>b</sup></i>
Agua de aporte	9	2.4	3.5
Agua de recogida de escoria	65	2.4	3.5
Agua de escoria	60	2.3	2.8
Agua filtrada	841	3676	3416
Agua recuperada	856	3369	3059

a: media de 4 muestras, b: media de 6-10 muestras.

Se observa que los iones fluoruro y cloruro quedan retenidos mayoritariamente en el agua filtrada o bien en el agua recuperada. Sin embargo, durante el periodo del muestreo PP2-2008 el contenido en fluoruros en estas aguas es mucho menor, lo que concuerda con la adición de una menor cantidad de aditivo al sistema de desulfuración. Al igual que

ocurría con el mercurio, se aprecia que el contenido en fluoruros y cloruros del agua filtrada y recuperada son similares, siendo para estos elementos inferior en el agua recuperada pero, en cualquier caso, del mismo orden.

#### 4.3.3. Mercurio, flúor y cloro en los gases

Las concentraciones de mercurio, flúor y cloro en los gases se calcularon a partir de la concentración en las disoluciones recogidas en los frascos lavadores y las disoluciones de lavado del material utilizado en el muestreo llevado a cabo por los procedimientos descritos en el apartado 3.2.3.

La determinación de fluoruros y cloruros se realizó mediante cromatografía iónica, después de haberse comprobado que no existían interferencias de matriz en las muestras analizadas. Los análisis de mercurio se realizaron en el analizador AMA 254 directamente sobre la disolución recogida. Los resultados obtenidos, una vez calculadas las concentraciones en la corriente gaseosa, se muestran en la Tabla 4.11.

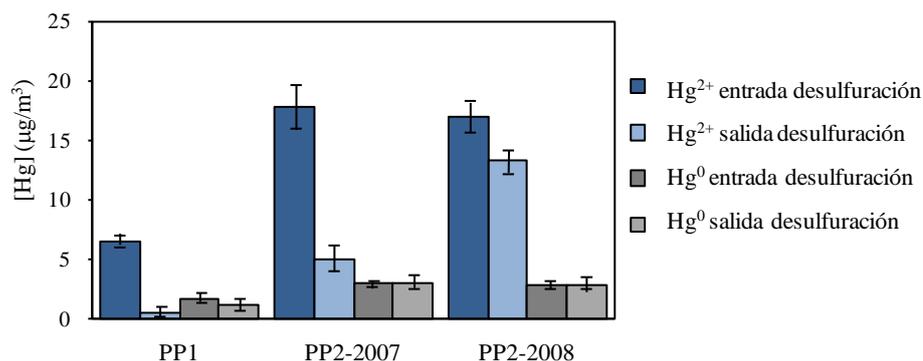
**Tabla 4.11.** Concentraciones de mercurio total, fluoruros y cloruros en los gases de las centrales térmicas PP1 y PP2 antes y después del sistema de desulfuración.

		Hg ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	F <sup>-</sup> ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Cl <sup>-</sup> ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )
PP1 <sup>a</sup>	Entrada desulfuración	8.16	22805	6141
	Salida desulfuración	1.90	660	293
PP2-2007 <sup>b</sup>	Entrada desulfuración	20.8	14357	7191
	Salida desulfuración	7.65	102	83
PP2-2008 <sup>b</sup>	Entrada desulfuración	19.7	28584	6149
	Salida desulfuración	16.3	128	94

a: media de cuatro muestreos, b: media de dos muestreos.

Los resultados presentados en la Tabla 4.11 demuestran que el HF y HCl quedan retenidos en los sistemas de desulfuración de PP1 y PP2. Las concentraciones de cloruro a la entrada de los sistemas de desulfuración son inferiores a  $7 \text{ mg m}^{-3}$  y similares en todos los casos. Sin embargo, las concentraciones de fluoruro en fase gas son mucho más elevadas. Puesto que estos elementos quedan retenidos en el *scrubber*, cabe esperar que puedan afectar a las especies de mercurio formadas y su estabilidad.

Como se ha descrito en el apartado 3.2.3.1, en el caso del mercurio gaseoso se han recogido muestras para diferenciar el mercurio que se encuentra como especies oxidadas o como elemental. En la Figura 4.3 se comparan las concentraciones en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  de cada una de estas especies de mercurio en los gases analizados a la entrada y a la salida de las plantas de desulfuración. Dado que la proporción de mercurio en el combustible de alimentación de la térmica PP2 es más alta, las concentraciones de este elemento encontradas en el gas también son más altas, al igual que ocurría con el resto de subproductos líquidos y sólidos.

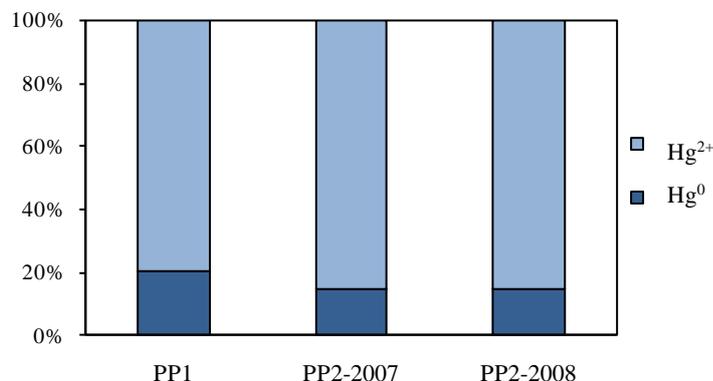


**Figura 4.3.** Concentraciones de mercurio elemental y oxidado en los gases de las centrales térmicas PP1 y PP2 antes y después del sistema de desulfuración.

Como puede verse en la Figura 4.4, la concentración de  $\text{Hg}^0$  en fase gas a la entrada y a la salida de los sistemas de desulfuración para los tres muestreos es similar, lo que indica que entra y sale la misma cantidad de esta especie. Teniendo en cuenta la baja solubilidad en agua del mercurio elemental, puede considerarse que en los *scrubbers* estudiados no ocurren procesos de reducción o re-emisión de mercurio. Sin embargo, cuando se comparan los dos muestreos en la central térmica PP2 se observa que, aunque las concentraciones de  $\text{Hg}^{2+}$  a la entrada fueron similares, en el segundo muestreo (PP2-2008) se produjo una disminución significativa en la retención de mercurio del *scrubber*.

En lo que se refiere a las especies de mercurio presentes en el gas a la salida del precipitador, en la Figura 4.4 se puede apreciar que, si bien la concentración a la entrada del sistema de desulfuración es mayor en el caso de la térmica PP2, no se observan

desviaciones importantes en cuanto al porcentaje de  $\text{Hg}^0$  y  $\text{Hg}^{2+}$  presente en los gases de PP1 y PP2.



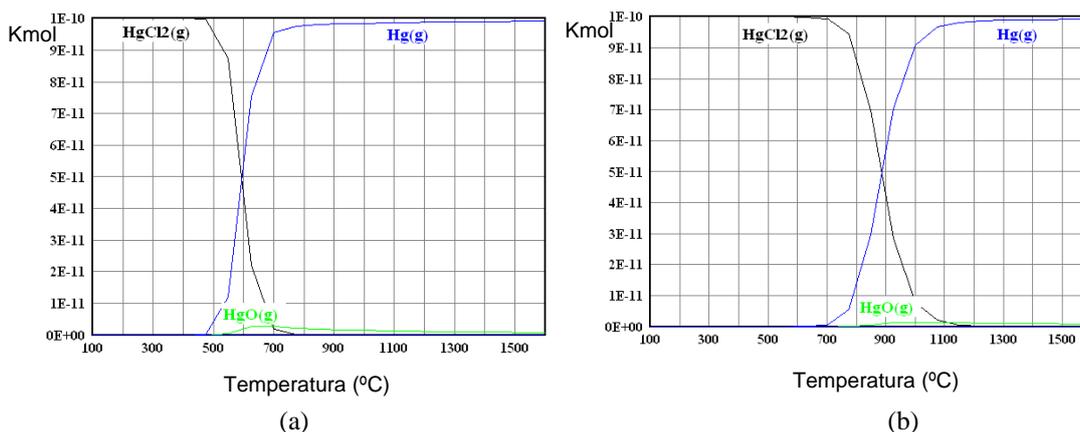
**Figura 4.4.** Proporción de  $\text{Hg}^0$  y  $\text{Hg}^{2+}$  en los gases a la entrada del sistema de desulfuración.

La elevada proporción de  $\text{Hg}^{2+}$  en fase gas a la entrada del *scrubber* se debe a que, a las temperaturas a las que operan los precipitadores electrostáticos ( $\sim 150^\circ\text{C}$ ), la mayor parte del mercurio se encuentra como  $\text{Hg}^{2+}$ . Además, también puede producirse un incremento en la oxidación como consecuencia de la interacción del  $\text{Hg}^0$  con las partículas de ceniza volante. La oxidación de mercurio en presencia de las cenizas volantes es un fenómeno complejo que con frecuencia depende de las características de estos materiales, tales como el contenido en óxidos de hierro o en inquemados<sup>105,106</sup>.

#### 4.4. Especies de mercurio en fase gas: predicciones teóricas basadas en datos termodinámicos en equilibrio

Aunque puede distinguirse entre  $\text{Hg}^0$  y las especies de mercurio oxidadas ( $\text{Hg}^{2+}$ ) en los gases, no existe una técnica o método disponible para diferenciar entre las distintas especies de  $\text{Hg}^{2+}$ . Por esta razón se ha realizado una evaluación teórica que permite identificar las especies de mercurio que serían posibles. Para ello, se ha realizado un estudio basado en datos termodinámicos utilizando el software HSC Chemistry 6.1 (apartado 3.8), en un intervalo de temperaturas comprendido entre  $100$  y  $1500^\circ\text{C}$ . Sin embargo, el modelo generado mediante estos cálculos no permite contemplar la presencia

de partículas en el sistema. Los resultados obtenidos confirman los descritos en trabajos previos, que utilizan otro software pero condiciones de cálculo similares (Frandsen y col, 1994). Según estos cálculos, en una atmósfera de combustión de composición similar a la de las centrales térmicas estudiadas, el mercurio se encontraría totalmente volatilizado en todo el intervalo de temperatura, siendo  $\text{HgCl}_2(\text{g})$  la especie más estable a temperaturas inferiores a  $600^\circ\text{C}$  y  $\text{Hg}^0(\text{g})$  la especie formada a alta temperatura (Figura 4.5.a).



**Figura 4.5.** Composición de Hg en el equilibrio en una atmósfera típica de combustión (a) y aumentar la concentración de HF (a) y HCl (b).

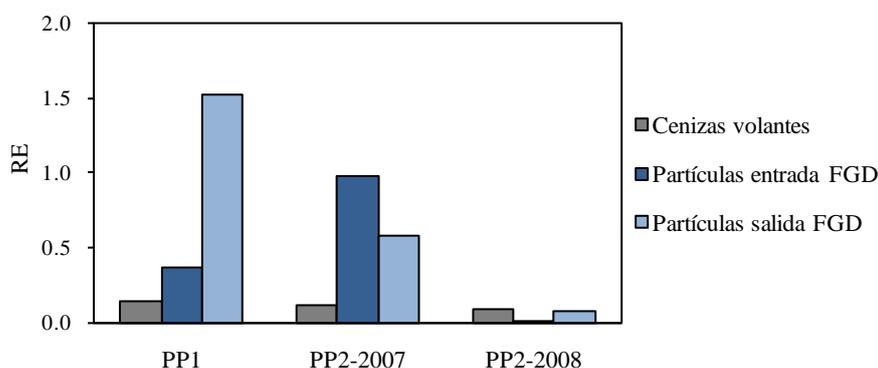
Para evaluar la influencia de la concentración de los halógenos flúor y cloro en la especiación de mercurio, se calculó la composición en el equilibrio obtenida al aumentar la concentración de estos compuestos en la mezcla gaseosa. Los resultados demuestran que, en las condiciones de operación de las centrales térmicas PP1 y PP2, la presencia de HCl en la atmósfera gaseosa favorece la formación de  $\text{HgCl}_2(\text{g})$  (Figura 4.5.b), mientras que la presencia de HF no altera la especiación (Figura 4.5.a).

#### 4.5. Factores de enriquecimiento de mercurio en los distintos subproductos

Con el objetivo de comparar los resultados obtenidos con otros previamente publicados para otras centrales térmicas que operan en diferentes condiciones, se ha utilizado un parámetro de uso general que permite relacionar el comportamiento del

mercurio mediante un índice sencillo denominado factor de enriquecimiento. En este trabajo los factores de enriquecimiento (RE) se han calculado tanto en las cenizas volantes como en el material particulado recogido a la entrada y salida del sistema de desulfuración. Para el cálculo de los mismos se ha seguido el procedimiento descrito en el apartado 3.4.

Los RE obtenidos para las cenizas volantes muestreadas son similares en todos los casos, variando entre 0.10 y 0.14 (Figura 4.6). Los valores de RE de las partículas a la entrada del sistema de desulfuración de las centrales PP1 y PP2-2007 son 0.37 y 0.98 respectivamente, lo que indica un enriquecimiento en las mismas respecto al contenido de mercurio en el combustible, que es mucho más significativo en PP2-2007. Sin embargo, en PP2-2008 el enriquecimiento de estas partículas es muy pequeño, lo que podría estar relacionado con el mayor caudal de aire inyectado (Tabla 3.1) y, como consecuencia, con el menor tiempo de contacto de las partículas y las especies de mercurio en el gas.



**Figura 4.6.** Enriquecimiento relativo de Hg en las cenizas y partículas a la entrada y salida de los sistemas de desulfuración de PP1 y PP2.

Se observa además que las partículas que han atravesado el sistema de desulfuración de PP1 poseen factores de enriquecimiento relativo mayores que los de las partículas a la entrada del mismo. Esto podría deberse a que *i*) parte de las partículas emitidas son de yeso y se encuentran enriquecidas en mercurio y *ii*) las partículas a la salida del sistema de desulfuración poseen un menor tamaño y, por tanto, mayor área superficial, por lo que la retención de mercurio en las mismas es mayor.

Puesto que parte de las partículas emitidas a la salida del sistema de desulfuración pueden ser de yeso, y aunque en otros estudios se considera el reparto de varios elementos en dichas partículas a lo largo de los sistemas de desulfuración<sup>107</sup>, los RE calculados para las mismas no son representativos. De hecho, en varias de las tomas de muestra individuales se ha encontrado que el flujo de emisión de partículas a la salida del *scrubber* era superior al de la entrada (Tabla 4.12), lo que confirma que parte de ellas están constituidas por yeso.

**Tabla 4.12.** Niveles de material particulado en el flujo gaseoso antes y después de los sistemas de desulfuración de PP1 y PP2.

	<i>Partículas (mg/m<sup>3</sup>)</i>	
	<i>Entrada desulfuración</i>	<i>Salida desulfuración</i>
PP1	24.2	23.1
	17.0	43.3
PP2-2007	9.5	20.7
PP2-2008	84.5	29.7

## 4.6. Balances de materia de mercurio

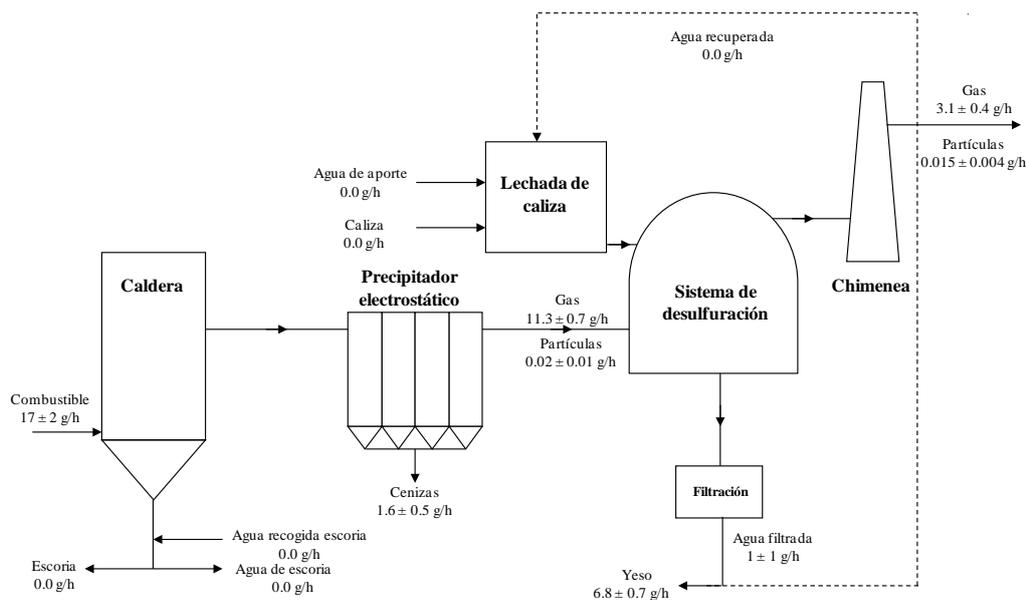
Se han calculado los balances de materia de mercurio para cada uno de los dos días de muestreo en las centrales térmicas PP1 y PP2. Conocidos los flujos de las diferentes corrientes muestreadas (Tabla 3.1), además del balance de materia total, se ha calculado el balance en torno a la caldera y al precipitador electrostático y al sistema de desulfuración.

### 4.6.1. Balance de materia total

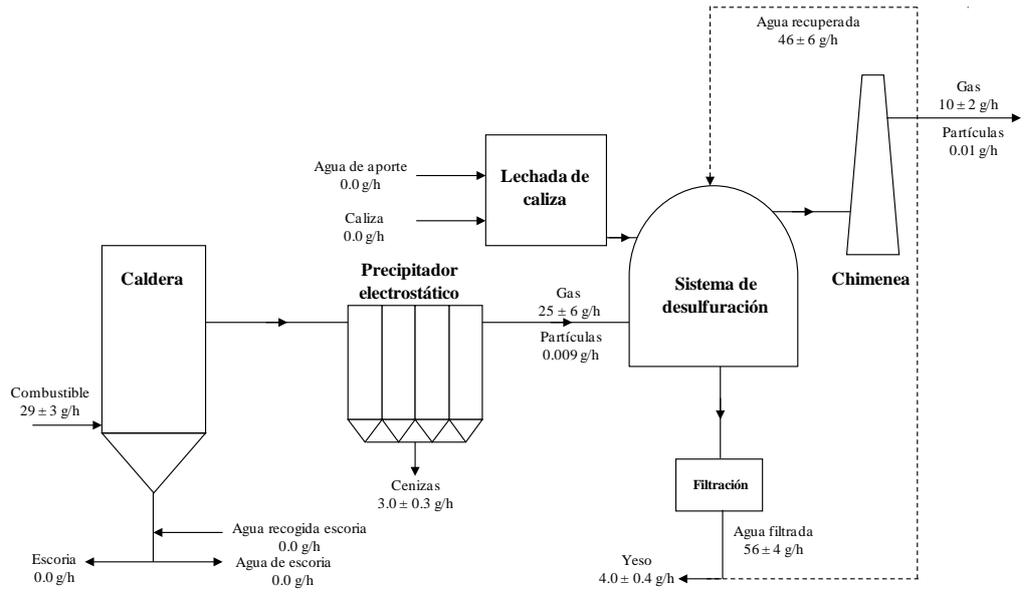
Para calcular los balances globales se han considerado como entradas al sistema el combustible, la caliza, el agua de recogida de la escoria, el agua de aporte y el agua recuperada o recirculada en el sistema de desulfuración. Como flujos de salida se han tenido en cuenta la ceniza, la escoria, el agua de escoria, las partículas y los gases tras el

sistema de desulfuración, el yeso de desulfuración y el agua de la lechada de yeso tras su tratamiento.

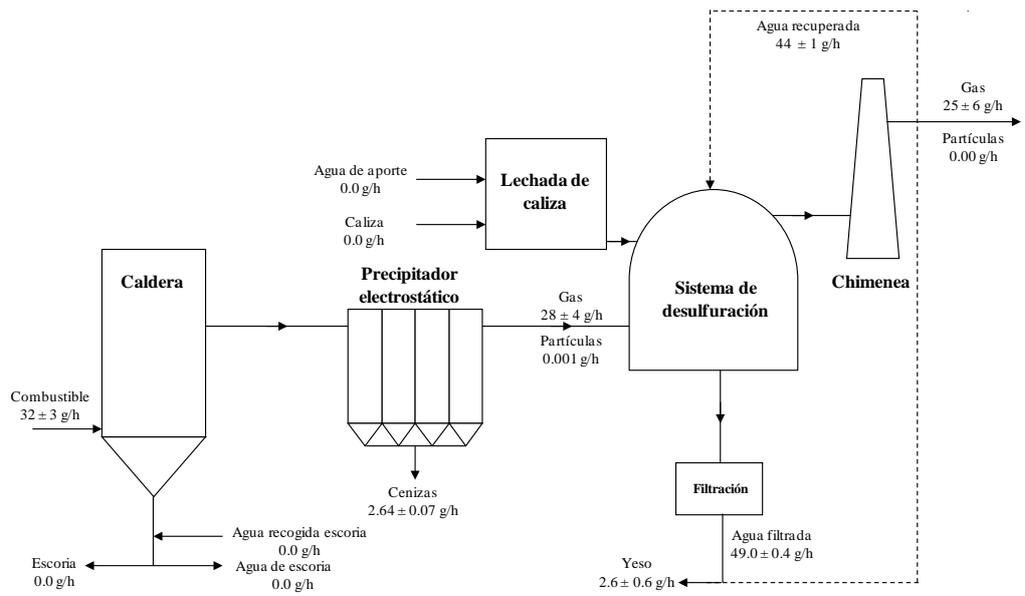
Las medias de los flujos de mercurio calculadas para cada corriente de entrada y salida, así como las correspondientes desviaciones asociadas al análisis y a los muestreos, se presentan en la Figura 4.7. En la Tabla I del Anexo I se recogen de forma simplificada los flujos de mercurio en cada central térmica y las relaciones entre las entradas y las salidas totales. Los valores obtenidos para la relación entre el mercurio en las corrientes de salida y las de entrada son aceptables en los tres casos, variando entre el 97 y 104% para PP2-2007 y PP2-2008 respectivamente, mientras que el calculado en la central térmica PP1 es del 74%. Estos valores son similares, o incluso superiores, a los encontrados para este elemento en otros estudios<sup>108</sup>. Debe tenerse en cuenta que los valores de recuperación para los balances de mercurio son en muchas ocasiones bajos<sup>109</sup>, debido tanto a la dificultad a la hora de conseguir flujos homogéneos en la central térmica como a la volatilidad de este elemento. Por ello, los balances calculados pueden considerarse satisfactorios y válidos a la hora de interpretar los resultados.



(a)



(b)

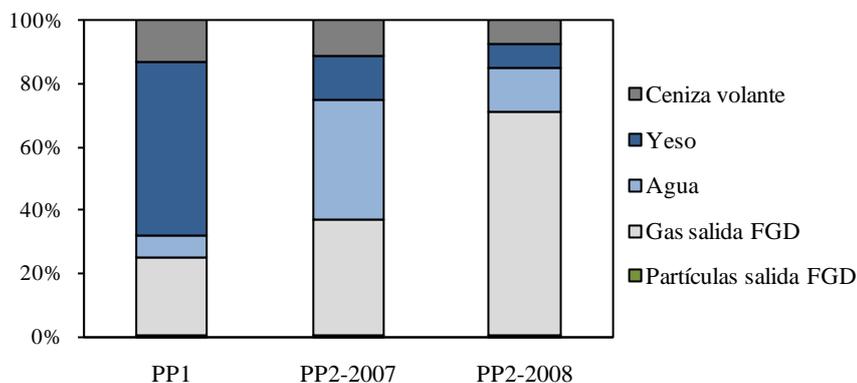


(c)

Figura 4.7. Reparto de mercurio en las centrales térmicas PP1 (a), PP2-2007 (b) y PP2-2008 (c).

Como ya se ha mencionado previamente, la cantidad de mercurio que aporta la alimentación es superior en la central térmica PP2, dado que el combustible contiene una mayor proporción de este elemento. El único aporte de mercurio en la central térmica PP1 es el correspondiente al combustible, mientras que en la central térmica PP2 el agua recuperada supone una contribución significativa. La cantidad de mercurio por unidad de tiempo que permanece en fase gas y, por tanto, que alcanza la chimenea pudiendo ser emitido a la atmósfera varía entre 10 y 25 g/h para PP2-2007 y PP2-2008 respectivamente, siendo muy superior a la de la central térmica PP1.

Si en lugar de la cantidad absoluta de mercurio por unidad de tiempo consideramos la proporción en cada subproducto generado (Figura 4.8), se observa que este elemento es retenido en las cenizas en proporciones que varían entre el 7 y 13%, mientras que el porcentaje de retención en los subproductos de desulfuración es superior.



**Figura 4.8.** Distribución de mercurio en los diferentes subproductos de combustión (valores normalizados al 100%). Retención de mercurio en el agua estimada como la diferencia entre la entrada y salida del scrubber.

A partir de los datos normalizados a la salida al 100% puede apreciarse que en la térmica PP1 un elevado porcentaje de mercurio es retenido en el yeso de desulfuración. Sin embargo, en PP2-2007 una fracción importante del mercurio que entra en la planta queda retenida en el agua. El contenido en el gas de chimenea es del 25 y 37% en PP1 y PP2-2007 respectivamente, mientras que en PP2-2008 el 71% del mercurio es eliminado en el gas. Por tanto, la retención de mercurio en el mismo scrubber varió

significativamente en dos periodos diferentes, a pesar de que el contenido de mercurio en el combustible era similar.

#### 4.6.2. Balance de materia en la caldera y el precipitador electrostático

En el cálculo de los balances en torno a la caldera y al precipitador electrostático como entrada se ha considerado solamente el combustible y el agua de recogida de escoria. Como salida de este sistema se ha tenido en cuenta la ceniza, la escoria, el agua de arrastre de escoria, así como el gas a la salida del precipitador y las partículas presentes en el mismo.

Las medias de los flujos de mercurio obtenidas a la entrada y a la salida de la caldera y el precipitador y las relaciones entre las mismas se muestran en la Tabla 4.13.

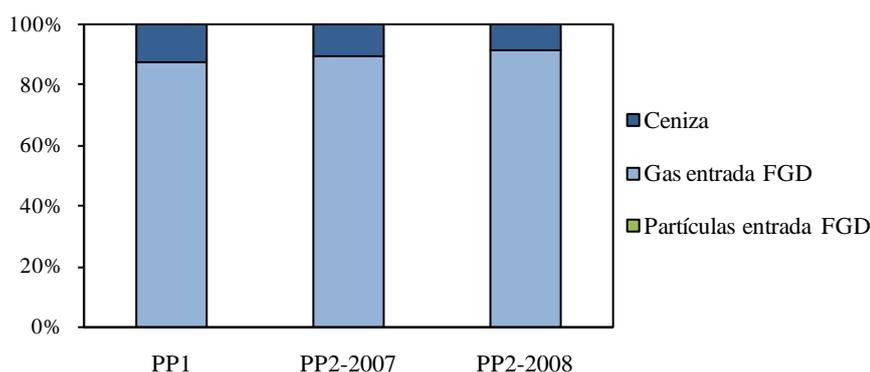
**Tabla 4.13.** Valores calculados para cada uno de los flujos de entrada y salida de mercurio en la caldera y el precipitador electrostático en las centrales térmicas muestreadas (g/h).

	<i>PP1</i>	<i>PP2-2007</i>	<i>PP2-2008</i>
<b>ENTRADAS</b>			
Combustible	17	29	32
Agua de recogida de escoria	0	0	0
<b>Total</b>	17	29	32
<b>SALIDAS</b>			
Cenizas volantes	1.6	3.0	2.6
Escorias	0	0	0
Agua de escoria	0	0	0
Gas entrada desulfuración	11	25	28
Partículas entrada desulfuración	0.02	0.009	0.001
<b>Total</b>	13	28	31
<b>Salida/entrada (%)</b>	74	97	97

Las relaciones entre el mercurio en los aportes y los subproductos son próximas al 100% en los muestreos realizados en la central térmica PP2, mientras que en PP1 es del

74%. El balance por defecto en torno a la caldera y el precipitador de PP1 puede ser una consecuencia de varios factores. Por una parte puede ser debido a que en la térmica PP1, dada la baja concentración de mercurio en el carbón, no se ha podido estimar el contenido en mercurio de diversas muestras de gases, al encontrarse por debajo del LD de la técnica utilizada. Por otra parte, los muestreos en una planta a escala industrial conllevan pérdidas incontroladas por reacciones o depósitos de las partículas en los conductos, principalmente en las zonas más frías de la instalación (tales como los intercambiadores de calor), por lo que parte de mercurio puede quedar retenido en las mismas, y ello tiene una mayor influencia en el balance cuando las concentraciones de mercurio son más bajas.

En la Figura 4.9 se representan los porcentajes totales de mercurio en los subproductos antes del *scrubber*. El porcentaje de mercurio retenido en las cenizas volantes es similar en las dos centrales térmicas, variando entre el 9 y el 13%, mientras que el resto es eliminado en el gas de salida que pasa al sistema de desulfuración.



**Figura 4.9.** Distribución de mercurio en los diferentes subproductos de combustión antes del *scrubber* (valores normalizados al 100%).

#### 4.6.3. Balance de materia en el sistema de desulfuración

Como se ha visto, una pequeña proporción del mercurio (9-13%) se retiene en el precipitador electrostático junto con las cenizas volantes, mientras que el resto permanece en fase gas alcanzando el sistema de desulfuración. Los flujos de entrada considerados en el balance del sistema de desulfuración han sido el gas y las partículas procedentes del

precipitador y las corrientes de entrada al absorbedor (la caliza, el agua de aporte y el agua recuperada). Como salida del sistema se han tenido en cuenta el gas y las partículas presentes en el mismo, así como la fracción sólida y líquida de la lechada de yeso. En la Tabla 4.14 se muestran los flujos y los balances entre las salidas y las entradas de los sistemas de desulfuración de las centrales térmicas. Los porcentajes de recuperación son cercanos al 100% en todos los casos.

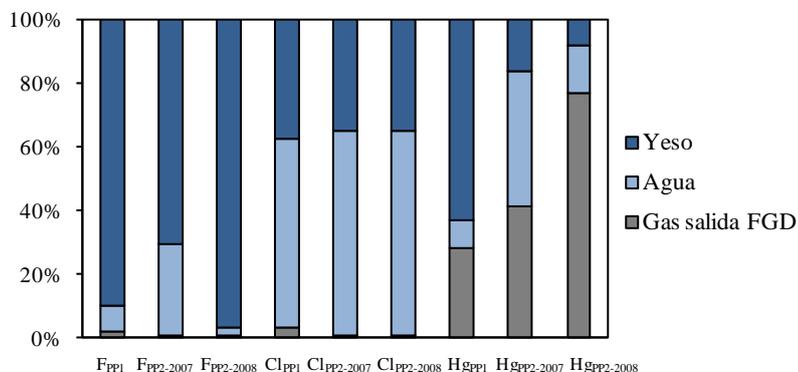
**Tabla 4.14.** Valores calculados para cada uno de los flujos de entrada y salida de mercurio en el sistema de desulfuración de las centrales térmicas PP1 y PP2 (g/h).

	<i>PP1</i>	<i>PP2-2007</i>	<i>PP2-2008</i>
<b>ENTRADAS</b>			
Gas entrada desulfuración	11.3	25	28
Partículas entrada desulfuración	0.02	0.009	0.001
Agua recuperada	0	46	44
Agua de aporte	0	0	0
<b>Total</b>	<b>11</b>	<b>71</b>	<b>72</b>
<b>SALIDAS</b>			
Yeso	6.8	4.0	2.6
Agua filtrada	1	56	49
Gas salida desulfuración	3.1	10	25
Partículas salida desulfuración	0.015	0.01	0
<b>Total</b>	<b>11</b>	<b>70</b>	<b>77</b>
<b>Salida/entrada (%)</b>	<b>100</b>	<b>99</b>	<b>107</b>

Dada la influencia de los halógenos en la especiación del mercurio<sup>110</sup>, se ha tenido en cuenta el cloro a la hora de estudiar el reparto en los subproductos de desulfuración. El flúor, además, tiende a quedar retenido en el sistema de desulfuración, disminuyendo la absorción de SO<sub>2</sub> y formando fluoruro de calcio, lo que puede afectar a la retención del mercurio en los subproductos.

En la Figura 4.10 se representa el reparto del flúor, cloro y mercurio en los subproductos de desulfuración de PP1 y PP2. El contenido de estos elementos en las

partículas tras el sistema de desulfuración no se ha considerado en el cálculo del reparto debido a que su contribución al total resulta inapreciable y a que, dada la cantidad de muestra, no pudieron realizarse los análisis de los halógenos.



**Figura 4.10.** Distribución de flúor, cloro y mercurio en los subproductos a la salida del sistema de desulfuración (valores normalizados al 100%). Retención de mercurio en el agua estimada como la diferencia entre la entrada y salida del scrubber.

El reparto del mercurio en el *scrubber*, tal y como ya se apreciaba en los balances totales, difiere en PP1 y PP2. En PP1 la mayor parte del mercurio queda retenida en el yeso de desulfuración, mientras que en PP2-2007 una fracción importante queda retenida en el agua. Además, se observan nuevamente diferencias entre los muestreos realizados en PP2. En PP2-2008 la mayor parte del mercurio es emitida en el gas de salida del sistema de desulfuración, hecho que será discutido más adelante (apartado 4.7.2).

Más del 60% del cloro queda retenido en el agua de desulfuración y su distribución no presenta desviaciones significativas en las centrales estudiadas. Sin embargo, la retención del flúor en el yeso es mayor en PP1 que en PP2-2007, lo que confirma que la utilización del aditivo en PP2 favorece que el flúor quede disuelto en la fracción líquida de la lechada de yeso. Además, se aprecia que el contenido en flúor en el agua generada en PP2-2008 es menor debido a que la cantidad de aditivo utilizada fue inferior a la utilizada en PP2-2007.

#### 4.7. Comportamiento del mercurio en sistemas de limpieza de gases. Emisiones de mercurio a la atmósfera

Actualmente la mayor parte de las centrales térmicas cuentan con una serie de sistemas de limpieza de gases instalados. En el caso de las plantas de combustión objeto de este estudio, como ya se ha comentado a lo largo de esta memoria, tienen instalados un sistema de control de partículas, concretamente precipitadores electrostáticos y un sistema de desulfuración en húmedo (apartado 3.1).

En este apartado se calculan las eficiencias de retención de mercurio del precipitador electrostático ( $\eta_{ESP}$ ), del sistema de desulfuración ( $\eta_{FGD}$ ) y del conjunto formado por el precipitador y el sistema de desulfuración ( $\eta_{ESP+FGD}$ ) según se indica en el apartado 3.4. Las eficiencias obtenidas se resumen en la Tabla 4.15.

**Tabla 4.15.** Eficiencias de eliminación de mercurio (%).

<i>Central térmica</i>	$\eta_{ESP}$	$\eta_{FGD}$	$\eta_{ESP+FGD}$
PP1	9.8	73	82
PP2-2007	10	60	66
PP2-2008	8.3	11	22

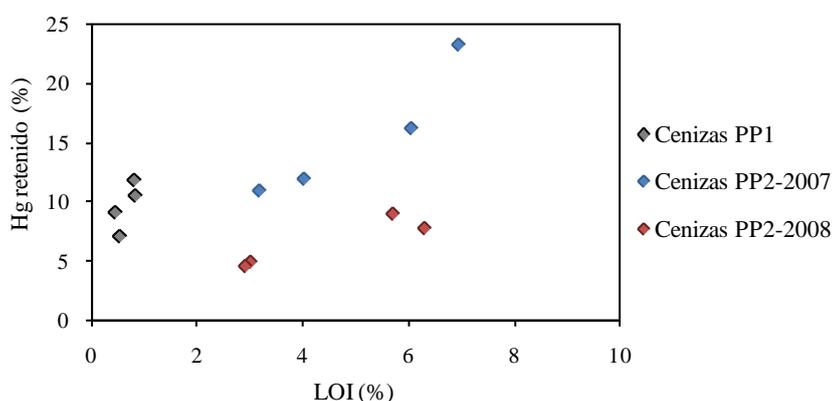
Las eficiencias de retención de mercurio en los precipitadores de PP1 y PP2 son similares y relativamente bajas. La eficiencia en la retención de mercurio para el conjunto formado por el precipitador y el sistema de desulfuración en la planta PP1 es del 82%, notablemente superior a la de la central térmica PP2. Cabe destacar la baja eficiencia en la retención de mercurio durante el muestreo PP2-2008. En las dos térmicas en estudio, la mayor parte del mercurio gaseoso procedente de la caldera de combustión permanece en fase gas tras su paso por el precipitador, siendo una parte importante de este mercurio eliminada en el *scrubber*. En los siguientes apartados se discute en detalle el comportamiento del mercurio en cada uno de los sistemas, identificando además las diferencias en el comportamiento del mercurio en el *scrubber* de PP2 durante los dos muestreos analizados.

#### 4.7.1. Comportamiento del mercurio, flúor y cloro en el precipitador electrostático

Las eficiencias de retención de mercurio en los precipitadores electrostáticos varían entre el 8 y el 10% (Tabla 4.17). Estos valores son similares a los recogidos en la bibliografía para centrales térmicas que utilizan combustibles con un contenido bajo en cloro y en las que se obtienen cenizas con valores de LOI bajos<sup>111</sup> e inferior a térmicas en las que el gas contiene una concentración de mercurio mucho menor<sup>112,113</sup>. No obstante, las eficiencias obtenidas se encuentran en el intervalo observado por la US EPA, que varía entre el 3 y 36% en función del tipo de carbón utilizado<sup>114</sup>.

Los compuestos de mercurio oxidado, tales como  $\text{HgCl}_2$ , tienden a adsorberse sobre las partículas de ceniza volante; sin embargo, la eficacia de este proceso depende del tipo de carbón, de la composición del gas, del área superficial de las cenizas volantes, así como de su contenido en cloro, azufre e inquemados.

Dado que los valores de área superficial de las partículas de ceniza volante son próximos en ambas térmicas (Tabla 4.3), éste no es un factor determinante a la hora de evaluar la capacidad de retención de mercurio de las mismas. Puesto que varios estudios han relacionado la retención de mercurio en las cenizas volantes con su contenido en inquemados o carbono orgánico<sup>115</sup>, se determinó su valor en las cenizas obtenidas como la pérdida por calcinación (LOI) (apartado 3.3.2). En la Figura 4.11 se muestra la relación existente entre la retención de mercurio en las cenizas volantes teniendo en cuenta la cantidad de este elemento presente en el carbón y su LOI.



**Figura 4.11.** Relación entre el mercurio retenido en las muestras de ceniza volante y su contenido en inquemados (LOI).

Si en la Figura 4.11 se comparan las cenizas volantes de cada térmica entre sí, se observa que para un mismo tipo de cenizas obtenidas en condiciones similares en cada una de las centrales, aquellas con valores de LOI altos tienden a experimentar una mayor retención de mercurio. Aunque el número de muestras consideradas no es suficientemente alto como para extraer conclusiones, este hecho concordaría con observaciones realizadas en estudios previos, en los que se evaluaba la retención de mercurio en cenizas procedentes de la combustión del carbón<sup>71,115</sup> y co-combustión<sup>116</sup>. Sin embargo, esta correlación no se aprecia cuando se comparan las cenizas de las dos térmicas, observándose retenciones similares para valores de LOI muy diferentes. Este resultado sugiere que no solo la cantidad, sino también el tipo de inquemados influyen en la captura de mercurio.

La baja proporción de mercurio retenida en los precipitadores electrostáticos de PP1 y PP2 puede deberse tanto a la baja concentración de cloro de los combustibles de alimentación (Tabla 4.8) como a que las cenizas generadas poseen un bajo contenido en inquemados (0-7%).

En lo que se refiere al comportamiento del flúor y el cloro, los resultados de los análisis (Tabla 4.8) indicaban que el flúor podría quedar parcialmente retenido en las cenizas volantes, mientras que el contenido en cloro se encontraba por debajo del LD de la técnica utilizada. Estos datos reflejan la elevada volatilidad de estos elementos, por lo que se presentan de forma mayoritaria en el gas que entra en los sistemas de desulfuración.

#### **4.7.2. Comportamiento del mercurio, flúor y cloro en los sistemas de desulfuración**

Mientras que las eficiencias del precipitador son similares en ambas térmicas, se encuentran diferencias importantes en la retención de mercurio en los sistemas de desulfuración. Las eficiencias de retención del precipitador y de los sistemas de desulfuración en PP1 y PP2-2007 son más elevadas que algunas recogidas en la bibliografía<sup>111,121</sup>, lo que se debe a que, como se ha comentado en el apartado 4.3.3, la especie mayoritaria de mercurio en fase gas es  $\text{Hg}^{2+}$ .

Como ya se ha discutido en el apartado 4.6, gran parte del mercurio presente en el gas de combustión es capturado en el sistema de desulfuración. Si lo referimos al

mercurio total la retención varía entre el 17 y 77% (Tabla 4.16). Dado que el  $\text{Hg}^0$  posee una baja solubilidad en agua, no es retenido en los *scrubbers*. Si nos referimos a la retención de  $\text{Hg}^{2+}$ , se supera el 90% en el *scrubber* de PP1. La retención de flúor y cloro presentes en fase gas, se muestra asimismo en la Tabla 4.16 y es cercana al 100%.

**Tabla 4.16.** Retención de mercurio, flúor y cloro en los *scrubbers* de las centrales térmicas PP1 y PP2 calculadas a partir de la concentración de los elementos en fase gas.

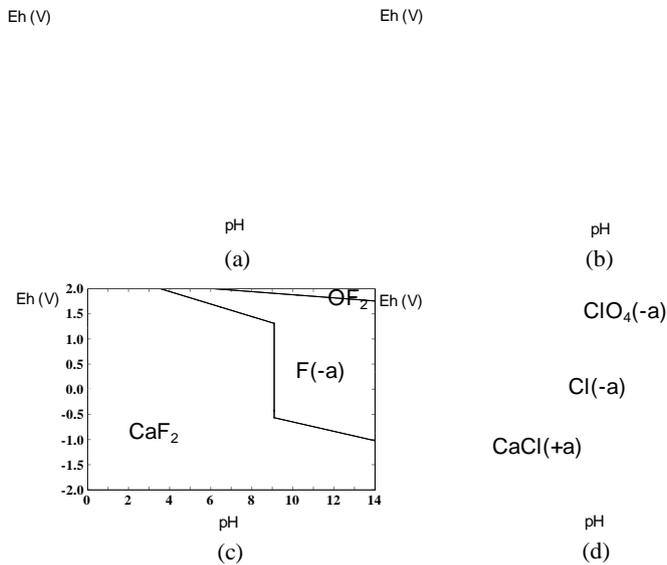
		<b>Hg total</b> ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	<b>Hg<sup>2+</sup></b> ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	<b>F<sup>-</sup></b> ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	<b>Cl</b> ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )
PP1 <sup>a</sup>	Entrada FGD	8.2	6.5	22805	6141
	Salida FGD	1.9	0.6	660	293
	<b>Retención (%)</b>	77	91	97	95
PP2-2007 <sup>b</sup>	Entrada FGD	20.8	17.8	14357	7191
	Salida FGD	7.7	5.0	102	83
	<b>Retención (%)</b>	63	72	99	99
PP2-2008 <sup>b</sup>	Entrada FGD	19.7	16.9	28584	6149
	Salida FGD	16.3	13.4	128	94
	<b>Retención (%)</b>	17	21	100	98

a: media de cuatro muestreos; b: media de dos muestreos.

Aunque a la vista de los datos obtenidos en PP1 y PP2-2007, se observa que la eliminación de mercurio en las plantas de desulfuración depende fundamentalmente de su especiación, hay que señalar que en PP2-2007 se consigue una eficiencia de eliminación de mercurio oxidado del 72%, mientras que en PP2-2008 solamente queda retenido un 21%. Este resultado sugiere que la captura de mercurio en los *scrubbers* no solo depende de la especiación de mercurio, sino también de los procesos químicos y/o las condiciones de operación de tales sistemas.

#### 4.7.2.1. Estudio teórico del comportamiento del mercurio, flúor y cloro

Para interpretar los resultados descritos hasta el momento en lo que se refiere a la estabilidad de los compuestos que se pueden formar por disolución de las especies gaseosas en la suspensión de caliza se han realizado diagramas de estabilidad, en los que se representa el potencial redox (Eh) para todo el intervalo de pH. Los diagramas de las especies de interés en los *scrubbers* se han obtenido utilizando el programa HSC



**Figura 4.12.** Diagramas de estabilidad de las especies de azufre (a), mercurio (b), flúor (c) y cloro (d).

En el diagrama (a) se observa que el área en la que el  $\text{CaSO}_4$  se forma corresponde, en el intervalo de pH mencionado anteriormente, a valores de potencial entre 0.0 y 2.0 V. En esta zona el cloro queda disuelto en la suspensión del *scrubber* (diagrama (d)), mientras que el flúor es probable que quede retenido como  $\text{CaF}_2$  con el yeso (diagrama (c)). En el diagrama (b) se aprecia que el mercurio podría presentarse en su forma oxidada o bien en su forma elemental.

En la central térmica PP1, en la que ningún aditivo es incorporado al sistema de desulfuración, se genera un yeso que presenta una elevada proporción de flúor y mercurio. Sin embargo, los datos termodinámicos obtenidos en este apartado no permiten explicar estas diferencias. Tanto en PP1 como en PP2 el cloro queda disuelto en una elevada proporción en la fracción líquida de la lechada de yeso, debido a la solubilidad de las especies que pueden formarse en el *scrubber*, tales como  $\text{CaCl}_2$ . En cambio, en el muestreo PP2-2007, en el que se incorpora sulfato de aluminio en una mayor proporción

que en PP2-2008, gran parte del flúor y del mercurio se encuentran disueltos en el agua de desulfuración. El reparto del flúor en los subproductos de desulfuración en este estudio coincide con el encontrado en trabajos previos<sup>117</sup>.

#### **4.7.2.2. Evaluación de las variables y mecanismos que afectan a la retención de mercurio**

Mediante el análisis de los resultados obtenidos se ha observado que en PP1 el mercurio oxidado presente en fase gas es retenido en una elevada proporción en el yeso. En cambio, en la central térmica PP2, la mayor parte del mercurio queda retenida en el agua de la lechada de yeso durante el primer muestreo, mientras que en el segundo un porcentaje importante del mercurio oxidado es eliminado en el gas.

Con el objetivo de explicar estas diferencias se estudiaron en detalle las condiciones de operación del *scrubber* durante los dos muestreos que se realizaron en PP2, con el fin de proponer posibles mecanismos.

##### **4.7.2.2.1. Influencia del pH**

Como ya se ha comentado, en la central térmica PP2 se añade una pequeña cantidad de sulfato de aluminio al sistema de desulfuración para evitar la coprecipitación del fluoruro de calcio con el yeso y favorecer así la presencia de iones fluoruro en disolución. Cuando se produce la retención de SO<sub>2</sub> en el sistema de desulfuración el pH de la suspensión disminuye, por lo que el aluminio se encuentra esencialmente como catión solvatado. Además, la adición de este sulfato también disminuye ligeramente el pH, dado que en disolución genera protones. Este descenso en el pH, tanto por el efecto del SO<sub>2</sub> disuelto como por la adición de sulfato de aluminio, puede modificar la solubilidad de las especies de mercurio.

Los parámetros que pueden modificar el pH de la suspensión de los *scrubbers* de PP1 y PP2 son la relación CaCO<sub>3</sub>/SO<sub>2</sub> y la utilización de sulfato de aluminio. Se debe señalar que la concentración de SO<sub>2</sub> en fase gas es más elevada en PP1 (Tabla 4.17), siendo por tanto el flujo de caliza superior a PP2 (apartado 3.2.1). Sin embargo, teniendo en cuenta los flujos de caliza (apartado 3.2.1), se observa que la relación CaCO<sub>3</sub>/SO<sub>2</sub> es también superior en PP1, por lo que en su *scrubber* se generarían aguas de desulfuración con pH más elevados que las correspondientes en PP2. De hecho, los valores medidos de

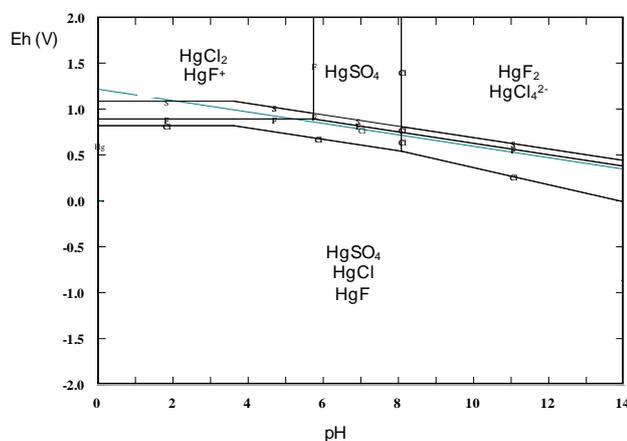
pH de las muestras de agua filtrada de PP1 son más elevados que los de las aguas de PP2 (Tabla 4.17). Las aguas de los muestreos realizados en PP2 poseen pH más ácidos y, además, el aditivo utilizado también puede contribuir a la disminución en el pH.

**Tabla 4.17.** Concentración de  $SO_2$  en los gases a la entrada del scrubber; pH y conductividad del agua filtrada.

	$[SO_2]$ ( $mg/m^3$ )	pH	Conductividad ( $mS/cm$ )
PP1	14595	7.4	12
PP2-2007	4319	3.6	40
PP2-2008	4746	4.5	40

Las especies de mercurio que se pueden encontrar adsorbidas al yeso pueden ser  $HgCl_2$ ,  $HgO$ ,  $HgSO_4$ ,  $HgS$  o  $Hg(NO_3)_2$ , siendo las tres primeras las más probables<sup>66,67</sup>. Mientras que el  $HgCl_2$  es muy soluble en agua, el  $HgSO_4$  es un sólido que descompone generando  $HgO(s)$  o bien puede formar  $HgSO_4 \cdot 2HgO$  en medio ácido, que puede existir en disolución como moléculas no disociadas<sup>52,118</sup>. La generación de lechadas de yeso con pH ácidos podría favorecer la solubilidad de estas especies de mercurio en el scrubber, y por tanto, disminuir el contenido en mercurio del yeso producido en PP2.

Los datos termodinámicos obtenidos para un agua filtrada con una composición en iones similar a las obtenidas durante el muestreo PP2-2007, reflejan que la formación de las distintas especies de mercurio en los scrubbers depende del pH (Figura 4.13).



**Figura 4.13.** Diagrama potencial redox-pH obtenido a  $40^\circ C$  y 1 bar. Composición:  $9.97 \cdot 10^{-6}$  mol/L  $Hg^{2+}$ ,  $9.86 \cdot 10^{-2}$  mol/L  $Cl^-$ ,  $6.84 \cdot 10^{-2}$  mol/L  $F^-$ ,  $4.69 \cdot 10^{-1}$  mol/L  $SO_4^{2-}$ ,  $5.65 \cdot 10^{-2}$  mol/L  $NO_3^-$ .

Según estos datos, la formación de  $\text{HgSO}_4$  en el *scrubber* podría darse para pH comprendidos entre 5.8 y 8.0. Esto indica que la formación de  $\text{HgSO}_4$  es favorable termodinámicamente en el *scrubber* de PP1, dado que se generan lechadas de yeso con pH más elevados (Tabla 4.17). El  $\text{HgSO}_4$  podría quedar adsorbido a las partículas de yeso, o bien podría descomponerse en la suspensión, generando ácido sulfúrico y  $\text{HgO}$ , que también precipita. De esta forma, en el *scrubber* de PP1 la mayor parte del mercurio quedaría retenida en el yeso de desulfuración, tal y como se observa en los resultados experimentales cuando se estudia la distribución del mercurio en los subproductos de desulfuración de PP1 (Figura 4.10). En cambio, según se indica en la Figura 4.13, pH más ácidos favorecerían la formación de especies solubles de mercurio como  $\text{HgCl}_2$  y  $\text{HgF}^+$  en el *scrubber* de PP2, además de  $\text{HgSO}_4 \cdot 2\text{HgO}$ . Así, gran parte del mercurio podría quedar disuelto en el líquido, lo que explicaría que en PP2 el agua filtrada contuviese una elevada concentración de este elemento.

#### 4.7.2.2.2. Influencia de la relación líquido/gas

En estudios realizados a escala de planta piloto se ha encontrado que el diseño y las condiciones de operación de los sistemas de desulfuración pueden influir en la eliminación del mercurio. Varios estudios indican que a mayor relación líquido/gas (L/G) del sistema de desulfuración, se produce un contacto más eficaz entre ambas fases y, por tanto, se obtiene una mayor eficiencia en la retención de mercurio<sup>119</sup>. Así, el elevado porcentaje de mercurio oxidado retenido en el *scrubber* de PP1 (Tabla 4.15) podría deberse a que opera con una relación L/G superior a la de la térmica PP2 (apartado 3.2.1). Durante el muestreo PP2-2008, en el que la relación L/G fue más baja que en PP2-2007, la retención del mercurio oxidado fue menor. Por tanto, las discrepancias halladas en las eficiencias de retención de mercurio de los *scrubbers* de las centrales térmicas estudiadas pueden estar relacionadas con la relación L/G.

#### 4.7.3. Emisiones de mercurio a la atmósfera

Para evaluar el impacto del mercurio a la atmósfera, se han comparado los datos de emisiones obtenidos para las centrales térmicas PP1 y PP2 con datos presentes en la

bibliografía, correspondientes a centrales térmicas que poseen diferentes sistemas de control de contaminación.

En la Tabla 4.18 se muestra la proporción de  $Hg^0$ ,  $Hg^{2+}$  y mercurio unido a material particulado ( $Hg^p$ ) liberado a la atmósfera. Los gases emitidos por la central térmica PP1 poseen un 76% de  $Hg^0$ , similar a los valores encontrados para térmicas de carbón pulverizado (PCC), equipadas con precipitador electrostático y sistema de retención de  $SO_2$ <sup>120,121</sup>. Esta proporción tan elevada de  $Hg^0$  se debe a que la mayor parte del  $Hg^{2+}$  es retenido en el *scrubber*. En cambio, durante el muestreo PP2-2008 se emite una mayor proporción de mercurio oxidado, debido a la menor eficacia del sistema de desulfuración.

**Tabla 4.18.** Especiación del mercurio emitido a la atmósfera (%).

	$Hg^0$	$Hg^{2+}$	$Hg^p$
PCC+ESP+FGD (PP1)	76	24	a
PCC+ESP+FGD (PP2-2007)	37	65	a
PCC+ESP+FGD (PP2-2008)	18	82	a
PCC+ESP+FGD <sup>120</sup>	84	16	n.d.
PCC+ESP+FGD <sup>121</sup>	74	24	2
ESP <sup>109</sup>	4	35	n.d.

a: no significativo.

Por tanto, los estudios realizados en estas centrales térmicas revelan que los procesos que ocurren en los *scrubbers* y las condiciones de operación de tales sistemas poseen una gran influencia en la retención de mercurio y en consecuencia, en las emisiones de mercurio a la atmósfera.

#### 4.8. Resumen de los resultados a escala industrial

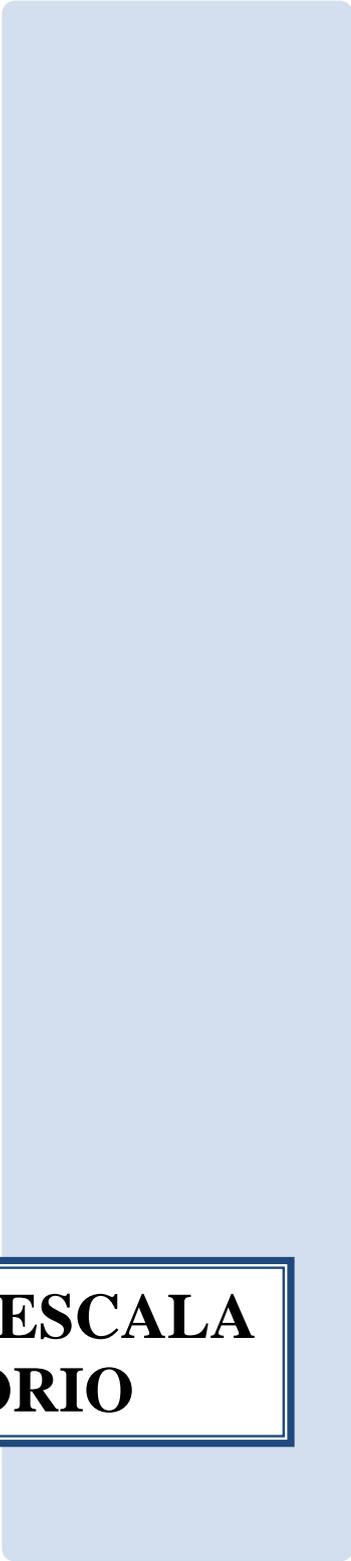
Los resultados obtenidos en este capítulo indican que el reparto de mercurio difiere en las centrales térmicas PP1 y PP2. Las principales diferencias en las condiciones de operación de las centrales térmicas estudiadas fueron la concentración de mercurio y de  $SO_2$  en fase gas, la incorporación de un aditivo al *scrubber* en la central térmica PP2 y la relación L/G de los sistemas de desulfuración. Aunque en PP2 se utiliza coque de petróleo, no se han detectado diferencias que pudieran ser atribuidas a la utilización de

este co-combustible. La especiación de mercurio en el gas de combustión a la entrada de los sistemas de desulfuración de PP1 y PP2 fue similar, a pesar de que la concentración de este elemento es superior en la central térmica PP2.

Una fracción relativamente baja del mercurio procedente de la caldera de combustión queda retenida en las cenizas volantes que se eliminan en el precipitador, siendo la mayor parte del mercurio eliminada en el *scrubber* y repartiéndose en los subproductos sólidos y líquidos formados en el mismo. En la central térmica PP1 la mayor parte del flúor y del mercurio quedan retenidos en el yeso de desulfuración, siendo el pH de la suspensión ligeramente superior a 7. Los cálculos teóricos basados en datos termodinámicos (Figura 4.13) indican que la especie de mercurio más estable al pH obtenido en la fracción líquida de la lechada de yeso de PP1 es el  $\text{HgSO}_4$ . El  $\text{HgSO}_4$  es un sólido que descompone en agua generando  $\text{HgO}$  a pH neutro, mientras que el  $\text{HgCl}_2$  es estable en disolución acuosa. Por tanto, el  $\text{HgSO}_4$  y/o el  $\text{HgO}$  pueden encontrarse unidos a las partículas de yeso en PP1.

En la central térmica PP2 se ha encontrado que el mercurio queda disuelto en una elevada proporción en la fracción líquida de la lechada de yeso. Según el diagrama de equilibrio (Figura 4.13), la generación de aguas con un pH más ácido favorece la formación de especies solubles de mercurio. Por ello, el carácter ácido del líquido del *scrubber* de PP2 favorecería la solubilidad del  $\text{HgSO}_4$  y/o  $\text{HgO}$ . Además, los datos termodinámicos indican que los iones cloruro y fluoruro también pueden formar especies estables de mercurio en la fracción líquida del *scrubber*. Así, en el muestreo PP2-2007, en el que se añade el doble de sulfato de aluminio que en PP2-2008, una elevada proporción del flúor y mercurio queda disuelta en el agua del sistema de desulfuración.

En lo que se refiere a la relación entre los flujos de líquido y gas de los *scrubbers*, la central térmica PP2 opera con una relación L/G inferior a la de la térmica PP1, siendo significativamente menor en PP2-2008. Dado que la retención de  $\text{Hg}^{2+}$  fue inferior en PP2-2008, las diferencias encontradas en las eficiencias de los *scrubbers* de las centrales térmicas estudiadas podrían estar relacionadas con la relación L/G.



## **5. RESULTADOS A ESCALA DE LABORATORIO**



Aunque en el estudio llevado a cabo a escala industrial han podido observarse e interpretarse algunas diferencias en el comportamiento del mercurio en el *scrubber* en función de los diferentes combustibles y condiciones de la planta, se hace necesario llevar a cabo un estudio más profundo sobre el comportamiento del mercurio en estos sistemas y la influencia de distintos parámetros. Este estudio resulta inviable a escala industrial por cuestiones económicas, por las posibles imprecisiones en la generación de muestras representativas, por el largo periodo necesario para que la planta opere en condiciones estables, etc. En consecuencia, es necesario recurrir a otro tipo de aproximación que permita la modificación de distintos parámetros del sistema de manera sencilla. Para ello, se ha construido y puesto a punto un dispositivo versátil a escala de laboratorio que permite evaluar la retención de este elemento en función de varias variables y establecer relaciones con los resultados obtenidos a escala industrial.

Tal y como se ha comentado en el capítulo 4, el comportamiento del mercurio en las centrales térmicas estudiadas es muy diferente. Los resultados obtenidos a escala industrial apuntan a las condiciones de operación de los sistemas de desulfuración como las más influyentes en el proceso de captura de mercurio y su distribución en los subproductos. Las discrepancias halladas en PP1 y PP2 se refieren tanto a la concentración de mercurio en fase gas y la distribución de este elemento en los subproductos, como a la eficiencia de retención del  $\text{Hg}^{2+}$  de las unidades de desulfuración. Por todo ello, el estudio a escala de laboratorio se planteó de manera que se pudiesen determinar las causas de las diferencias en la retención de mercurio a escala industrial.

Las centrales térmicas que operan con sistema de desulfuración en fase húmeda recirculan la fracción líquida obtenida tras el proceso de filtración, lo que genera aguas con concentraciones elevadas de mercurio. Puesto que se han determinado concentraciones elevadas de este elemento en las aguas que son recirculadas en la central térmica PP2, resulta de interés asegurar que el mercurio oxidado no sea emitido de nuevo a la atmósfera. En este sentido, la re-emisión de mercurio a escala industrial es un fenómeno frecuente en los sistemas de desulfuración en fase húmeda<sup>45,58</sup>. Por ello, parte de este estudio se ha dirigido hacia el análisis de los parámetros de los que depende la estabilidad del  $\text{Hg}^{2+}$  en estos sistemas.

Así, el estudio a escala de laboratorio se ha centrado en i) la obtención y especiación de distintas especies de mercurio en fase gas, ii) la identificación de las reacciones químicas en las que se encuentran implicadas las especies de este elemento, iii) la identificación de las variables que permiten incrementar la eficiencia de retención de  $\text{Hg}^{2+}$  en condiciones similares a las de operación de los *scrubbers* y iv) la evaluación del reparto del mercurio en los diferentes subproductos de desulfuración.

## 5.1. Caracterización de los materiales empleados

### 5.1.1. Caracterización de las calizas

El contenido en los elementos mayoritarios de las calizas empleadas en el estudio a escala de laboratorio, calculado como el valor medio de los resultados obtenidos mediante EAS, AAS y FRX según se indica en el apartado 3.5.4, se muestra en la Tabla 5.1.

**Tabla 5.1.** Composición de las calizas *CaC*, *CaP* y *CaB* obtenida mediante AAS, EAS, XRF, combustión oxidativa (carbono total) y análisis elemental.

	<i>CaC</i>	<i>CaP</i>	<i>CaB</i>
Ca (%)*	39.1	39.2	39.9
Fe (%)	0.05	0.01	0.01
Mg (%)	0.27	0.18	0.10
Al (%)	0.09	0.09	0.07
Si (%)	0.94	0.73	0.68
Mn (%)	<0.01	<0.01	<0.01
P (%)	<0.01	<0.01	<0.01
Na (%)	n.d.	n.d.	n.d.
K (%)	n.d.	n.d.	n.d.
S (%)	n.d.	0.03	n.d.
$\text{CO}_3^{2-}$ (%)	59.0	56.7	59.1

\*: valores obtenidos mediante XRF.

Además de calcio, todas las calizas utilizadas contenían impurezas de hierro, magnesio, aluminio y silicio. El magnesio encontrado en las calizas podría estar presente como dolomita ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ) o magnesita ( $\text{MgCO}_3$ ) y el silicio como cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ) o unido a las arcillas. El hierro y el aluminio se encuentran en una proporción muy pequeña y podrían estar asociados a las calizas como óxidos, arcilla ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ), siderita ( $\text{FeCO}_3$ ) y otros minerales. Además, la caliza CaP tiene un 2% de CaO y una pequeña cantidad de azufre, que puede presentarse como sulfato de calcio. Los resultados de los análisis de carbono total indican que la caliza CaP es la que posee un menor contenido en  $\text{CaCO}_3$  (56.7%). Las calizas utilizadas no contienen mercurio en cantidades detectables.

Los resultados de XRD (Tabla 5.2) permitieron identificar, además del  $\text{CaCO}_3$ , pequeñas cantidades de dolomita en la caliza CaC; el resto de las especies, dadas sus bajas concentraciones, no han podido ser detectadas.

**Tabla 5.2.** Especies minerales identificadas en las calizas mediante XRD.

	<i>Especies</i>
CaC	$\text{CaCO}_3$ , $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$
CaP	$\text{CaCO}_3$
CaB	$\text{CaCO}_3$

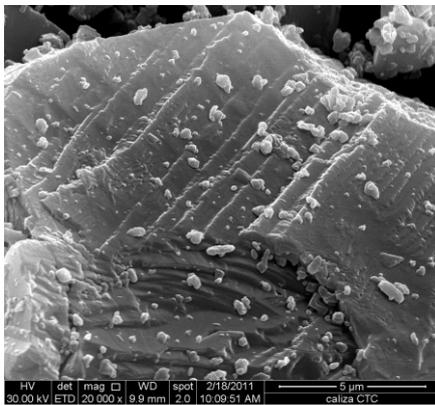
En la Tabla 5.3 se indica el tamaño de partícula determinado por el método Coulter Counter (apartado 3.5.2) y su porcentaje en volumen para cada fracción de la muestra.

**Tabla 5.3.** Tamaño de partícula de las calizas CaC, CaP y CaB.

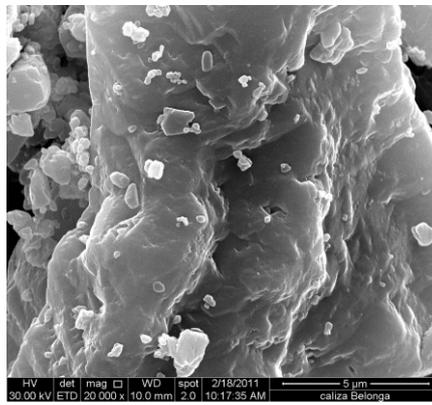
<i>Volumen (%)</i>	<i>Tamaño (<math>\mu\text{m}</math>)</i>		
	<i>CaC</i>	<i>CaP</i>	<i>CaB</i>
10	3	3	4
25	8	6	7
50	27	15	11
75	57	39	19
90	76	69	28

Los datos indican que el 90% del volumen de las partículas de la caliza CaC posee un tamaño inferior a  $76\ \mu\text{m}$ . El tamaño de partícula de CaP es ligeramente menor, mientras que CaB contiene principalmente partículas de diámetro inferior a  $28\ \mu\text{m}$ .

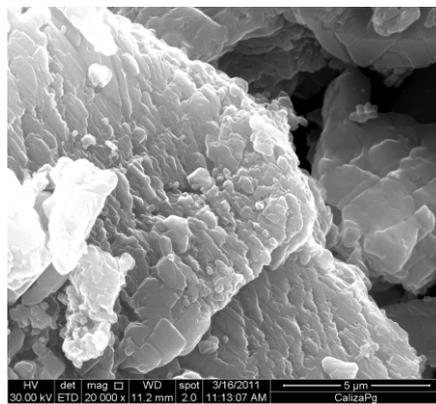
En cuanto a la morfología, si se comparan las imágenes de SEM obtenidas para las partículas de cada una de las calizas (Figura 5.1) se observa que en el caso de CaC existen fracturas en la superficie, mientras que las partículas de CaP y CaB presentan un aspecto más rugoso. Además, se confirma que las partículas de las calizas utilizadas poseen una cierta distribución de tamaños y que la mayor parte de ellas presentan geometrías irregulares.



(a)



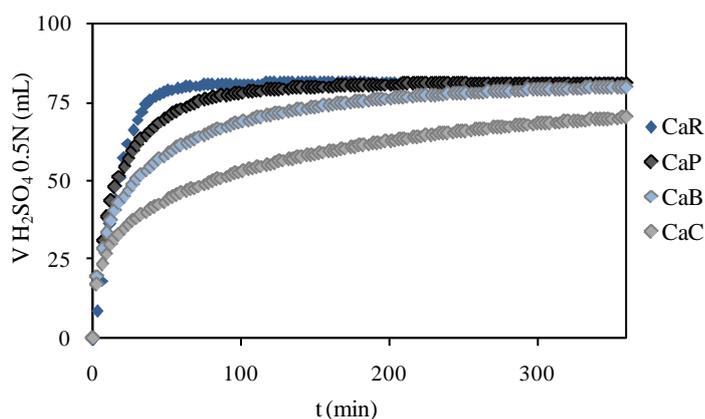
(b)



(c)

**Figura 5.1.** Fotografías obtenidas mediante SEM de las calizas CaC (a), CaP (b) y CaB (c).

La reactividad de las calizas se estimó añadiendo a la suspensión una disolución diluida de ácido sulfúrico para mantener el pH constante, tal y como se ha descrito en apartado 3.5.1. Los resultados recogidos en la Figura 5.2 reflejan que la conversión es superior para CaP y el carbonato de calcio comercial utilizado como referencia (CaR), lo que indica que sus reactividades frente al  $\text{SO}_2$  son superiores a las de las otras dos calizas evaluadas (CaB y CaC).



**Figura 5.2.** Volumen de ácido sulfúrico 0.5 N añadido para suspensiones de yeso y caliza a  $\text{pH}=5.0$ .

El valor más elevado de reactividad es el obtenido experimentalmente para la caliza CaP y el carbonato de calcio comercial (Tabla 5.4). Sin embargo, este valor no se relaciona con la porosidad de la muestra. Los valores de porosidad son inferiores al 50% para las calizas CaC, CaP y CaR y muestran una relación inversa con el tamaño medio de partícula (Tabla 5.4).

**Tabla 5.4.** Valores de reactividad y de porosidad abierta para las calizas CaC, CaP, CaB y CaR.

	<b>Reactividad</b>	<b>Porosidad abierta (%)</b>
CaC	1.8	38
CaP	2.1	41
CaB	2.0	48
CaR	2.1	66

La caliza comercial (CaR) es muy reactiva frente al  $\text{SO}_2$ , debido tanto a su pequeño tamaño de partícula y elevada porosidad como a su pureza, mientras que el valor de reactividad de CaP puede verse incrementado debido a la presencia de CaO, que es más soluble y aporta una mayor alcalinidad que el  $\text{CaCO}_3$ . La presencia de magnesio como dolomita en la caliza CaC podría disminuir su reactividad si como consecuencia de su presencia se produjera una matriz cristalina más cohesiva que la propia matriz de la muestra. De hecho, su reactividad es significativamente menor, por lo que la presencia de dolomita en esta caliza ejerce un efecto apreciable en este parámetro.

### 5.1.2. Caracterización de las cenizas volantes

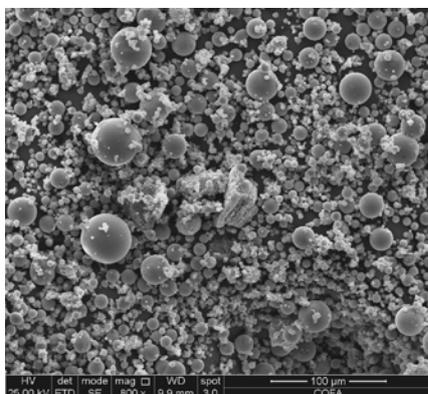
La composición de las partículas de ceniza volante tamizada (CC) y las de la fracción empobrecida en materiales magnéticos (CC-NM) preparadas según se ha descrito en el apartado 3.5 se muestra en la Tabla 5.5, en la que se recogen los contenidos en los elementos mayoritarios, el contenido en mercurio y la pérdida por calcinación (LOI).

**Tabla 5.5.** Resultados de los análisis de los elementos mayoritarios, contenido en inquemados (LOI) y en mercurio.

	<i>CC</i>	<i>CC-NM</i>
$\text{Fe}_2\text{O}_3$ (%)	7.39	5.02
CaO (%)	2.60	2.50
MgO (%)	2.13	2.16
$\text{Na}_2\text{O}$ (%)	0.78	0.89
$\text{K}_2\text{O}$ (%)	3.30	3.51
$\text{Al}_2\text{O}_3$ (%)	27.6	27.8
$\text{SiO}_2$ (%)	51.6	52.4
$\text{TiO}_2$ (%)	<2	<2
Hg ( $\mu\text{g/g}$ )	0.03	0.01
LOI (%)	1.9	2.0

Ambas muestras se componen fundamentalmente de sílice y óxido de aluminio, además de óxidos de hierro, calcio, magnesio y potasio en menor proporción. En la ceniza CC-NM se aprecia una disminución significativa en el contenido en hierro respecto a la ceniza de partida (CC).

Los datos de XRD no permitieron la identificación de ninguna especie, lo que indica que las fracciones de cenizas utilizadas se componen principalmente de material amorfo. Además, mediante SEM se observó que tanto la ceniza CC como la CC-NM están constituidas principalmente por microsferas de materia inorgánica, formadas como consecuencia de la fusión del material inorgánico a las altas temperaturas alcanzadas en la combustión (Figura 5.3.a). Asimismo, se hallaron partículas aisladas de inquemados de aspecto poroso en ambas fracciones de las cenizas (Figura 5.3.b).



(a)

(b)

**Figura 5.3.** Fotografías obtenidas mediante SEM de la ceniza CC: microsferas de material inorgánico (a) y partículas de inquemados (b).

## 5.2. Puesta a punto de los dispositivos experimentales a escala de laboratorio

Tal y como se ha comentado en el apartado 3.6, los ensayos para evaluar el comportamiento del mercurio se llevaron a cabo en diferentes dispositivos experimentales diseñados en función de los objetivos a alcanzar. Los dispositivos fueron construidos y puestos a punto en este trabajo, por lo que se hizo necesario realizar un estudio previo para establecer y optimizar las condiciones experimentales que se emplearían en los ensayos de retención o re-emisión.

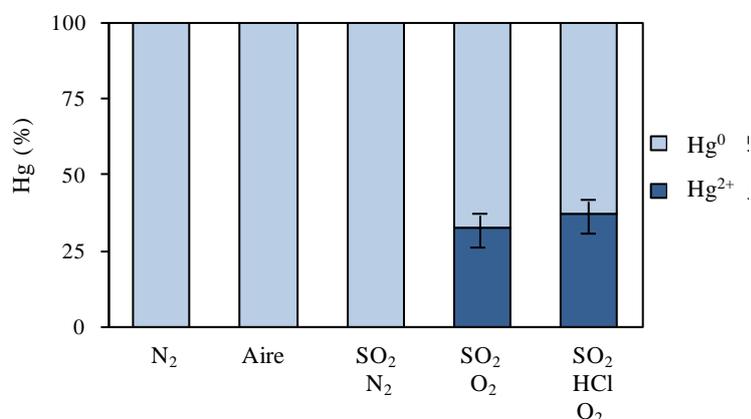
### 5.2.1. Generación de especies de mercurio en fase gas

Los dispositivos construidos utilizando un tubo de permeación y el evaporador HovaCAL permitieron generar distintas especies de mercurio en varias atmósferas gaseosas. Las atmósferas gaseosas sintéticas contienen, además de las diferentes especies de mercurio, O<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, HCl y/o vapor de agua.

Para preparar una corriente gaseosa conteniendo Hg<sup>0</sup>(g) y Hg<sup>2+</sup>(g) se valoró la utilización de un tubo de permeación de mercurio elemental. A la temperatura de trabajo, aún en las condiciones más favorables a la oxidación, se comprobó que la generación de especies de mercurio por este procedimiento origina una mezcla en la que predomina el Hg<sup>0</sup>.

En la atmósfera de N<sub>2</sub>, en la que se genera mercurio a partir de un tubo de permeación, la única especie en fase gas es el Hg<sup>0</sup>(g); sin embargo, al incorporarse esta especie al resto de componentes de la atmósfera gaseosa que llegará hasta el reactor pueden producirse cambios en su estado de oxidación. En las condiciones experimentales y como consecuencia de la interacción del Hg<sup>0</sup>(g) con el resto de especies que se encuentran en la corriente gaseosa, puede producirse oxidación de Hg<sup>0</sup> en fase gas (oxidación homogénea). Para evaluar la magnitud de este proceso, se realizaron ensayos utilizando el dispositivo descrito en el apartado 3.6.1 y se analizaron las especies Hg<sup>0</sup> y Hg<sup>2+</sup> mediante el método Ontario-Hydro. Los ensayos se realizaron durante 6 horas, tiempo suficiente para conseguir una concentración de mercurio en las disoluciones

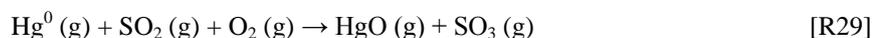
suficiente para su cuantificación (apartado 3.6.1). En la Figura 5.4 se muestran los porcentajes de  $\text{Hg}^{2+}$  y  $\text{Hg}^0$  hallados en cada una de las atmósferas gaseosas estudiadas.



**Figura 5.4.** Porcentaje de  $\text{Hg}^0$  y  $\text{Hg}^{2+}$  en diferentes atmósferas gaseosas. Concentraciones de los compuestos en fase gas: 12%  $\text{O}_2$ , 5000  $\text{mg}/\text{m}^3$   $\text{SO}_2$ , 60  $\text{mg}/\text{m}^3$   $\text{HCl}$  y 100  $\mu\text{g}/\text{m}^3$   $\text{Hg}$ .

En las atmósferas de  $\text{N}_2$ , aire y  $\text{SO}_2 + \text{N}_2$  no se detectó  $\text{Hg}^{2+}$ , de lo que se deduce que el  $\text{Hg}^0$  emitido por el tubo de permeación no reacciona con las especies gaseosas y permanece como  $\text{Hg}^0(\text{g})$  a lo largo de todo el sistema. Sin embargo, se observa oxidación de  $\text{Hg}^0(\text{g})$  en un intervalo que oscila entre el 33 y 37% cuando la atmósfera gaseosa contiene  $\text{SO}_2$  mezclado con  $\text{O}_2$  y con  $\text{O}_2 + \text{HCl}$ , respectivamente. Teniendo en cuenta que la incertidumbre del método Ontario-Hydro es del 10%, puede considerarse que el porcentaje de oxidación detectado es similar tanto en ausencia como en presencia de  $\text{HCl}$ , sugiriendo que la oxidación tiene lugar en todas las atmósferas que contienen  $\text{SO}_2 + \text{O}_2$  y que la presencia de  $\text{HCl}$  no modifica el proceso.

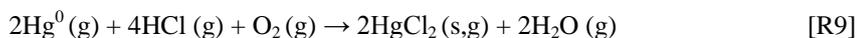
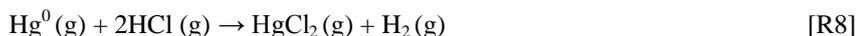
La reacción más probable desde el punto de vista termodinámico entre el  $\text{Hg}^0(\text{g})$  y  $\text{SO}_2 + \text{O}_2$  es la formación de  $\text{HgSO}_4$ <sup>36</sup>, que no se ha detectado. Por ello, es posible que cinéticamente esté favorecida la formación de  $\text{HgO}(\text{g})$  a través de la reacción R29:



Además, el  $\text{HgO}(\text{g})$  podría reaccionar con  $\text{HCl}(\text{g})$  generándose  $\text{HgCl}_2$  según la reacción R30:



Teóricamente, si se tienen en cuenta las reacciones que se recogen en el apartado 1.5.1 (R8-R11) también se podría generar  $\text{HgCl}_2$  por reacción entre el  $\text{Hg}^0$  y  $\text{HCl}$ .



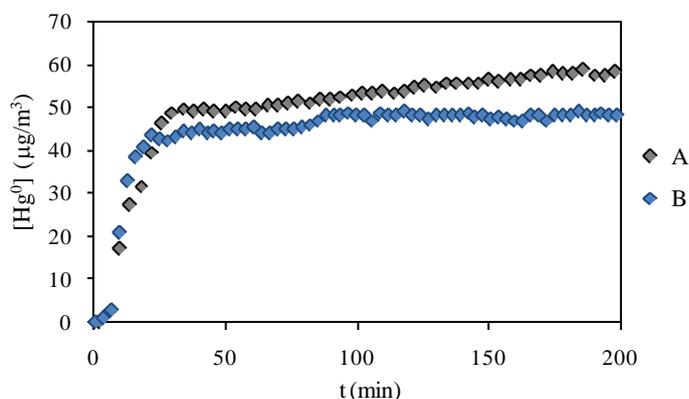
Sin embargo, el hecho de que la oxidación en la atmósfera de  $\text{SO}_2+\text{O}_2$  con y sin  $\text{HCl}$  sea la misma apoya que el mecanismo R29 sea el más probable. Por tanto, en estas condiciones experimentales las especies que contribuyen a una mayor oxidación en ausencia de vapor de agua en la corriente gaseosa son el  $\text{O}_2$  y el  $\text{SO}_2$  cuando se encuentran presentes simultáneamente.

Según acabamos de ver, generando la composición de mercurio a partir de  $\text{Hg}^0$ , la proporción más elevada de  $\text{Hg}^{2+}$  en fase gas es del 33%, en una atmósfera de  $\text{SO}_2+\text{O}_2$  o  $\text{SO}_2+\text{O}_2+\text{HCl}$ . Sin embargo, el porcentaje de  $\text{Hg}^{2+}(\text{g})$  a la entrada de los sistemas de desulfuración de las centrales térmicas PP1 y PP2 (apartado 4.3.3) es mucho mayor, del orden del 80%. Puesto que el interés de este trabajo se centra en la evaluación de la retención de  $\text{Hg}^{2+}$  en la disolución y suspensión del *scrubber*, se seleccionó otro método de preparación de especies de mercurio con el objetivo de obtener la máxima concentración de  $\text{Hg}^{2+}(\text{g})$ , reduciendo la proporción de  $\text{Hg}^0(\text{g})$ , que pasará sin reaccionar a través del reactor.

Para generar una corriente gaseosa de  $\text{Hg}^{2+}$  existen diferentes opciones. En la bibliografía se pueden encontrar varios trabajos<sup>122</sup> en los que se consigue una corriente gaseosa de  $\text{Hg}^{2+}$  mediante una celda de difusión que contiene cristales de  $\text{HgCl}_2$  o  $\text{HgO}$  sometida a una temperatura y un flujo de gas constante. Sin embargo, la manipulación de sustancias puras altamente tóxicas es un inconveniente serio de este procedimiento.

En este trabajo, para generar una corriente gaseosa de  $\text{Hg}^{2+}$  de concentración estable se compararon dos dispositivos. Uno de ellos fue un tubo de permeación de  $\text{HgCl}_2$  a través del que se hizo pasar una corriente de  $\text{N}_2$  y el segundo el evaporador comercial HovaCAL, descrito en el apartado 3.6.2. Recordaremos que el método utilizado para generar mercurio oxidado mediante el HovaCAL consiste en la evaporación de una

disolución preparada a partir de un patrón de  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ . La determinación de la concentración de mercurio en fase gas a la salida del reactor se realizó utilizando el analizador VM 3000, pasando los gases a través de una disolución de  $\text{SnCl}_2$  con el objetivo de que todo el mercurio que llegara al analizador se encontrara como  $\text{Hg}^0$ .



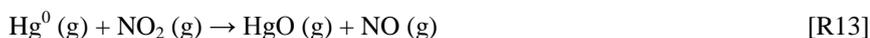
**Figura 5.5.** Emisión de  $\text{Hg}^{2+}$  obtenida mediante un tubo de permeación de  $\text{HgCl}_2$  (A) y mediante el HovaCAL evaporando una disolución de  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  en medio  $\text{HCl}$  (B).

La emisión de  $\text{Hg}^0$  (Figura 5.5) indica que utilizando el evaporador comercial (HovaCAL) se obtiene una concentración de  $\text{Hg}^{2+}$  relativamente estable transcurridos los primeros 25 minutos en los que se produce la estabilización del sistema, mientras que la registrada con el tubo de permeación de  $\text{HgCl}_2$  se incrementa a medida que transcurre el tiempo. Debido a ello y considerando además la gran diferencia entre la concentración detectada experimentalmente ( $50\text{-}60 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) y la estimada por el fabricante ( $18 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , no certificada), se descartó la utilización de un tubo de permeación de  $\text{HgCl}_2$ . De esta forma, cuando era necesario obtener una corriente gaseosa en la que predominara  $\text{Hg}^{2+}$  se utilizaba el evaporador HovaCAL.

Las especies de mercurio en fase gas originadas mediante la evaporación de la disolución de mercurio en el HovaCAL pueden depender de la composición gaseosa. Aunque mediante este dispositivo se consigue obtener  $\text{Hg}^{2+}$  a partir de una disolución de  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ , las especies de mercurio en fase gas pueden modificarse añadiendo  $\text{HCl}$  a la disolución evaporada. Para identificar las especies que pueden generarse en cada caso se realizó un estudio preliminar apoyado en datos teóricos y los resultados se compararon

con los obtenidos experimentalmente. Puesto que en estos experimentos el  $\text{Hg}^{2+}$  se obtiene a partir de la evaporación de una disolución, todas las atmósferas contienen vapor de agua.

La temperatura de operación del evaporador del HovaCAL se fijó en  $200^\circ\text{C}$ . Según datos teóricos de la bibliografía<sup>123</sup>, el  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  no es estable a partir de temperaturas superiores a  $160^\circ\text{C}$ , dado que sufre un proceso de descomposición que da como resultado la formación de distintas especies de mercurio y  $\text{NO}_x$ . Además, pueden ocurrir varias reacciones entre el mercurio y el  $\text{NO}_2$  en las que se forman nitritos y nitratos de mercurio, siendo los productos de reacción inestables en la mayoría de los casos a temperaturas superiores a  $200^\circ\text{C}$ <sup>124</sup>. Sin embargo, estas especies de mercurio podrían formarse a medida que disminuye la temperatura de los gases hasta llegar al reactor. A temperaturas próximas a  $200^\circ\text{C}$  también es posible la formación de  $\text{HgO}(\text{g})$  a partir de la reacción R13, ya descrita en el apartado 1.5.1:



Por tanto, las especies que pueden formarse son:  $\text{Hg}^0(\text{g})$ ,  $\text{HgO}(\text{g})$ ,  $\text{HgCl}_2(\text{g})$  o incluso  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2(\text{g})$ . El  $\text{NO}_2(\text{g})$  formado se descompone a partir de  $150^\circ\text{C}$  según la reacción R31, por lo que en fase gas pueden coexistir  $\text{NO}(\text{g})$  y  $\text{NO}_2(\text{g})$ .

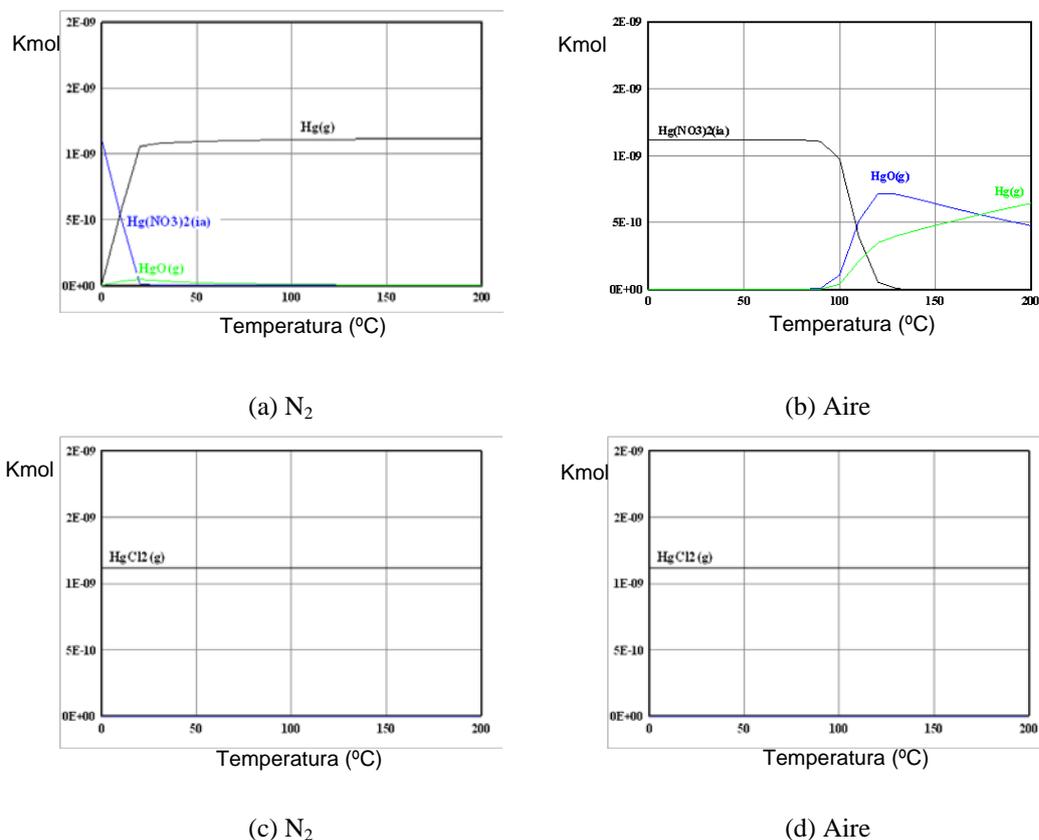


Como punto de partida para el estudio experimental se realizó un estudio teórico basado en datos termodinámicos que permitió predecir las especies que podrían generarse en fase gas en las condiciones de trabajo. Las especies consideradas y su concentración se recogen en la Tabla 5.6.

**Tabla 5.6.** Concentraciones de los compuestos considerados en el estudio de las especies de mercurio en fase gas.

<i>Compuesto</i>	<i>%</i>
$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	6.0
$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2(\text{g})$	$1.12 \cdot 10^{-6}$
$\text{HNO}_3(\text{g})$	$1.90 \cdot 10^{-4}$
$\text{HCl}(\text{g})$	$1.26 \cdot 10^{-2}$

Los diagramas de equilibrio que se muestran en la Figura 5.6 indican que la evaporación de la disolución de  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  a  $200^\circ\text{C}$  en atmósfera de nitrógeno generaría  $\text{Hg}^0$ , mientras que en aire sería posible además la formación de  $\text{HgO}$ . Cuando se añade  $\text{HCl}$  a la disolución, la especie de mercurio más estable termodinámicamente es el  $\text{HgCl}_2$ .

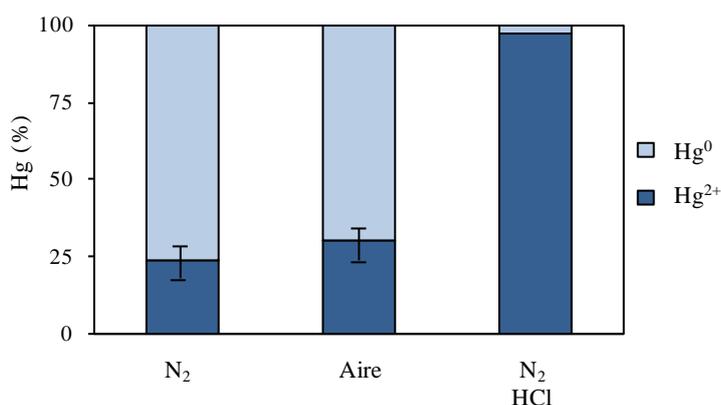


**Figura 5.6.** Diagramas de equilibrio termodinámico de las especies de mercurio (gaseosas y condensadas) generadas mediante la evaporación de una disolución de  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  (a, b) y de  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  en  $\text{HCl}$  (c, d) en atmósfera inerte y en aire.

Experimentalmente, la mezcla de  $\text{Hg}^0$  y de  $\text{Hg}^{2+}$  se generó en el dispositivo HovaCAL, manteniéndose la temperatura del evaporador fija a  $200^\circ\text{C}$  en todos los ensayos. En primer lugar, y al igual que cuando se utilizó el tubo de permeación de  $\text{Hg}^0$ , se evaluó la especiación y posible oxidación homogénea de  $\text{Hg}^0(\text{g})$  en diferentes atmósferas y cuando se añade  $\text{HCl}$  a la disolución de mercurio. Los experimentos se realizaron manteniendo una concentración de mercurio en fase gas de  $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$  durante

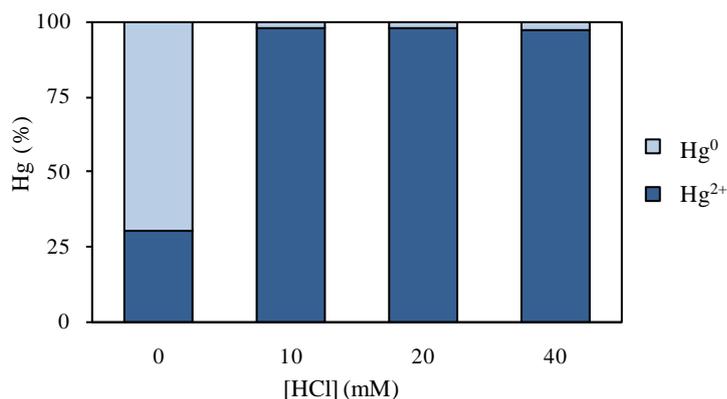
6 horas, para que la cantidad de mercurio recogida en las disoluciones del método Ontario-Hydro fuera lo suficientemente elevada como para permitir su cuantificación  $\leq 0.02 \mu\text{g/mL}$ .

En la Figura 5.7 se muestran los porcentajes de  $\text{Hg}^0$  y  $\text{Hg}^{2+}$  evaluados en cada caso mediante el método Ontario-Hydro. Cuando la evaporación de mercurio se realiza a partir de una disolución de  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  a la que no se le ha añadido HCl, los porcentajes de oxidación en las atmósferas de  $\text{N}_2$  y aire, varían entre el 25 y 30%. Considerando que el método posee una incertidumbre del 10% se puede asumir que no existen diferencias en las atmósferas de  $\text{N}_2$  y aire. Según los datos termodinámicos teóricos, en la atmósfera de aire podría formarse  $\text{HgO}(\text{g})$  además de  $\text{Hg}^0(\text{g})$ , pero los datos experimentales indican que no existen diferencias en la especiación de mercurio en estas atmósferas gaseosas. Sin embargo, cuando se añade HCl a la disolución evaporada es posible generar proporciones elevadas de  $\text{Hg}^{2+}(\text{g})$ .



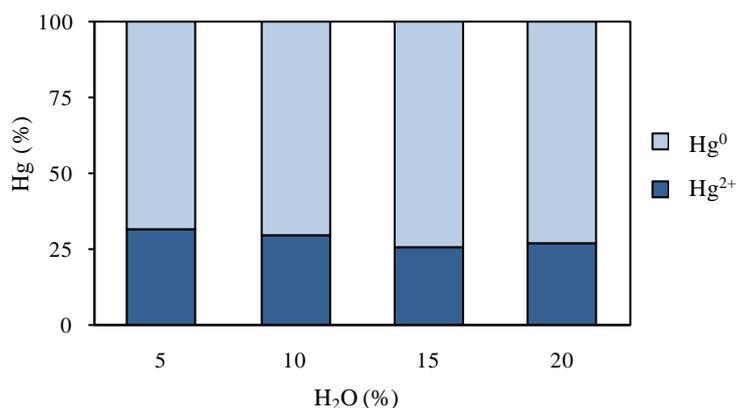
**Figura 5.7.** Porcentajes de  $\text{Hg}^0$  y  $\text{Hg}^{2+}$  en atmósferas de  $\text{N}_2$  y aire.  $[\text{HCl}]_{\text{dis}} = 40 \text{ mM}$ . Composición gaseosa: aire o  $\text{N}_2$ , 6%  $\text{H}_2\text{O}$  y  $100 \mu\text{g/m}^3 \text{ Hg}$ .

Para determinar el comportamiento del mercurio en fase gas cuando se añade HCl a la disolución, se evaporaron disoluciones que poseían diferentes concentraciones de este ácido. Los valores de oxidación reflejados en la Figura 5.8 indican que la proporción de mercurio oxidado es cercana al 100% para concentraciones de HCl comprendidas entre 10 y 40 mM. Por tanto, cuando se añade una pequeña cantidad de HCl a la disolución que se evapora se genera  $\text{HgCl}_2(\text{g})$  o una mezcla de  $\text{HgCl}_2(\text{g})$  y  $\text{HgO}(\text{g})$ .



**Figura 5.8.** Porcentajes de  $Hg^0$  y  $Hg^{2+}$  en función de la concentración de HCl de la disolución. Composición gaseosa: aire, 6%  $H_2O$  y  $100 \mu g/m^3$  Hg.

Como ya se ha comentado, la generación de especies de mercurio en fase gas utilizando el evaporador HovaCAL conlleva la obtención de una atmósfera conteniendo vapor de agua. Puesto que la concentración de mercurio en fase gas depende de la concentración de este elemento en la disolución y del flujo de la misma, también es posible modificar la concentración de vapor de agua en el gas. La posible influencia del porcentaje de vapor agua en la especiación de mercurio se evaluó manteniendo la concentración de mercurio en el gas constante. Para ello, se modificó la concentración de mercurio de la disolución y el flujo de la bomba peristáltica que la impulsa hacia el evaporador. Cuando se modifica la concentración de vapor de agua en fase gas en un intervalo que oscila entre el 5 y 20%, los porcentajes de  $Hg^{2+}(g)$  obtenidos (Figura 5.9) no muestran desviaciones significativas, por lo que puede aceptarse que, en el intervalo evaluado, la presencia de agua no modifica la especiación de mercurio en el sistema utilizado.



**Figura 5.9.** Porcentajes de  $Hg^0$  y  $Hg^{2+}$  en función de la concentración de vapor de  $H_2O$ . Composición gaseosa: aire,  $100 \mu g/m^3 Hg$ .

### 5.2.2. Establecimiento de las condiciones experimentales en presencia de iones sulfito

Puesto que en el *scrubber* solamente pueden ser capturadas las especies de mercurio solubles, es decir las especies de  $Hg^{2+}$ , la reducción de estas especies en disolución es una reacción indeseada. El proceso comúnmente denominado re-emisión de mercurio, aunque no se observó en las plantas de desulfuración estudiadas en este trabajo, es un fenómeno muy común que tiene lugar cuando el  $Hg^{2+}$  es reducido por otras sustancias de la suspensión formada en el *scrubber*. Entre estas especies reductoras, se asume que los iones sulfito son las especies mayoritariamente implicadas en este proceso debido a la abundancia de especies de azufre en estos sistemas. Por ello, en este apartado se definirán los parámetros que pueden influir en la captura de mercurio en presencia de iones sulfito en la disolución. Las variables estudiadas incluyen i) las especies de mercurio, que pueden modificarse en función de la composición de la disolución, ii) el volumen de líquido en el reactor y iii) la temperatura a la que se realizarán los experimentos.

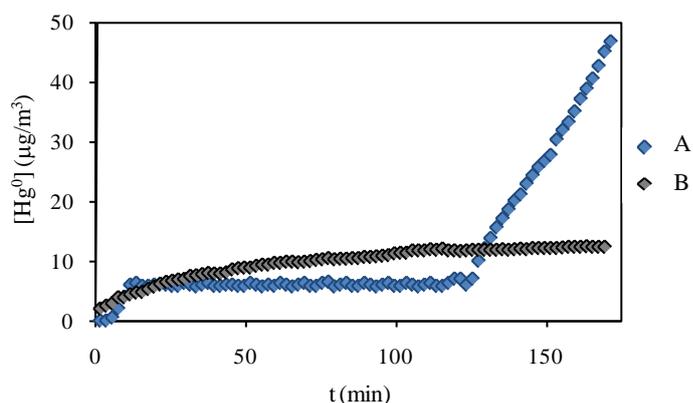
#### 5.2.2.1. Composición de la disolución evaporada

Se realizaron varios ensayos utilizando el HovaCAL para generar las corrientes gaseosas en las que la especie predominante de mercurio fuese  $Hg^{2+}$ . Para ello se utilizaron i) una disolución preparada a partir de  $Hg(NO_3)_2$  y HCl e ii) una disolución

preparada a partir de  $\text{HgCl}_2(\text{s})$ . Las especies de mercurio en fase gas generadas en cada caso y diluidas en una atmósfera de  $\text{N}_2$  se llevaron al reactor conteniendo una disolución de iones sulfito.

Como se ha estudiado en el apartado 5.2.1, las especies formadas a partir de la evaporación de una disolución  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  en  $\text{HCl}$  pueden variar en función de la atmósfera gaseosa. Según los datos termodinámicos teóricos del apartado 5.2.1 las especies de mercurio más probables en  $\text{N}_2$  son  $\text{Hg}^0$  y  $\text{HgCl}_2$ , si bien a medida que disminuye la temperatura a lo largo del sistema también podría formarse  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ . La especie mayoritaria esperada a partir de una disolución de  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  en  $\text{HCl}$  será  $\text{HgCl}_2(\text{g})$ .

En la Figura 5.10 se compara la emisión de  $\text{Hg}^0$  en función del tiempo para las dos disoluciones. En ambos casos durante los primeros minutos se detecta la presencia de una pequeña concentración de  $\text{Hg}^0$ , idéntica a la producida en ausencia de sulfitos.



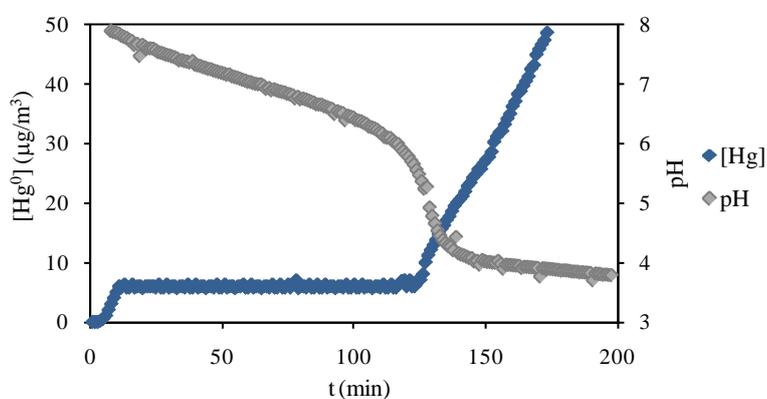
**Figura 5.10.** Emisión de  $\text{Hg}^0$  obtenida para la evaporación de una disolución de  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  en  $\text{HCl}$  (A) y de una disolución de  $\text{HgCl}_2$  (B).  $[\text{S(IV)}]=1\text{mM}$ ; composición gaseosa:  $\text{N}_2$ ,  $130\ \mu\text{g}/\text{m}^3\ \text{Hg}$ ;  $T^a=40^\circ\text{C}$ .

La línea A indica la señal obtenida a partir de una disolución de  $2.0\ \mu\text{g}/\text{mL}$  preparada a partir de un patrón de  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  de  $1000\ \mu\text{g}/\text{mL}$ , siendo la señal de fondo de aproximadamente  $6\ \mu\text{g}/\text{m}^3\ \text{Hg}^0$ . El  $\text{Hg}^{2+}$  queda estabilizado durante un determinado tiempo en el reactor. Ello puede deberse a la formación de especies de mercurio en disolución, tales como  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  o complejos  $\text{Hg-SO}_3^{2-}$ . Sin embargo, a partir de

un tiempo dado, el  $\text{Hg}^{2+}$  ya no queda retenido y se reduce a  $\text{Hg}^0$ . El tiempo medio al que se detectó la reducción fue de  $120 \pm 4$  minutos.

Cuando la disolución de partida fue preparada a partir de  $\text{HgCl}_2(\text{s})$  (línea B), y contenía la misma concentración de mercurio ( $2.0 \mu\text{g/mL}$ ), la formación de  $\text{Hg}^0$  se produce antes y se incrementa lentamente a medida que transcurre el experimento, lo que podría deberse a la condensación parcial de esta especie en el sistema.

A medida que se evapora la disolución de  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  que contiene  $\text{HCl}$ , además de una pequeña cantidad de  $\text{HNO}_3$ , el pH de la disolución del reactor disminuye de manera progresiva, ocurriendo la reducción de mercurio a un tiempo aproximado de 120 minutos y a pH inferiores a 6.0 (Figura 5.11). Por tanto, estos resultados sugieren que el pH de la disolución afecta a la estabilidad de los complejos de mercurio formados.



**Figura 5.11.** Emisión de  $\text{Hg}^0$  y variación del pH durante la evaporación de una disolución de  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  en  $\text{HCl}$ .  $[\text{S(IV)}]=1\text{mM}$ ; composición gaseosa:  $\text{N}_2$ ,  $130 \mu\text{g/m}^3 \text{Hg}$ ;  $T^a=40^\circ\text{C}$ .

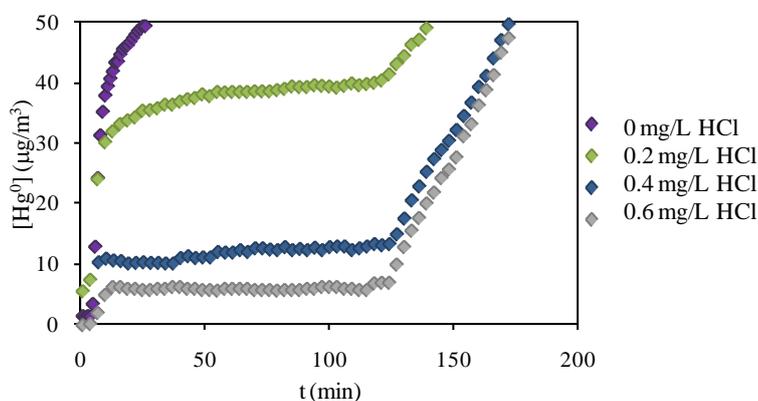
La utilización de disoluciones de  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  permite simular un proceso de retención y posterior emisión de mercurio similar al producido en los sistemas de desulfuración en un tiempo experimental relativamente corto, siendo además esta especie menos tóxica que el  $\text{HgCl}_2$ . Por todo ello, y puesto que la composición del gas se asemeja más a una atmósfera de combustión real, se seleccionó la disolución patrón de  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  como fuente de mercurio para todos los experimentos.

Utilizando el patrón comercial de  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  y en las mismas condiciones experimentales que las utilizadas en el ensayo A (Figura 5.10) se estudió la especiación

de mercurio en fase gas. Los resultados obtenidos indican que la proporción de  $\text{Hg}^{2+}$  es del  $96 \pm 4\%$ , lo que concuerda con la señal de fondo en los ensayos.

Teniendo en cuenta que la presencia de  $\text{HCl}(\text{g})$  no afecta a la especiación de mercurio (apartado 5.2.1), se ha estudiado el efecto que origina la modificación en la concentración de ácido clorhídrico de la disolución evaporada en presencia de iones sulfito. Para llevar a cabo este estudio, se mantuvo constante la concentración de mercurio y se varió la concentración de ácido clorhídrico de la disolución de mercurio evaporada en el HovaCAL, lo que finalmente pudo originar distintas concentraciones de  $\text{HgCl}_2$  en la disolución y, por tanto,  $\text{HgCl}_2(\text{g})$  en la atmósfera gaseosa que llega al reactor.

En la Figura 5.12, en la que se recogen los resultados obtenidos en cada caso, se aprecia que la emisión de  $\text{Hg}^0$  disminuye a medida que aumenta la concentración  $\text{HCl}$  de la disolución.



**Figura 5.12.** Efecto de la concentración de ácido clorhídrico de la disolución de mercurio en la reducción de mercurio.  $[S(\text{IV})]=1 \text{ mM}$ ; composición gaseosa:  $\text{N}_2$ ,  $130 \mu\text{g}/\text{m}^3 \text{ Hg}$ ;  $T^a=40^\circ\text{C}$ .

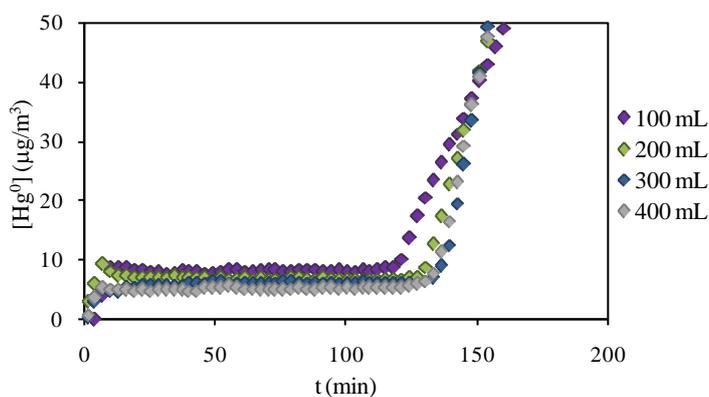
Al aumentar la concentración de  $\text{HCl}$  de la disolución la proporción de  $\text{Hg}^{2+}(\text{g})$  es superior, por lo que se incrementa la acumulación de este elemento en el reactor. Sin embargo, el tiempo al que ocurre la reducción de  $\text{Hg}^{2+}$  permanece constante debido a que las diferencias producidas en el pH de las disoluciones del reactor durante los ensayos son inapreciables. Dado que la especiación de mercurio en fase gas no se modifica en presencia de cloruro de hidrógeno (apartado 5.2.1), estos resultados indican que la reacción entre el cloruro y el mercurio ocurre en disolución al mezclarse ambas especies

y que concentraciones más elevadas de HCl en disolución generan una mayor concentración de  $\text{HgCl}_2(\text{g})$ .

Puesto que las concentraciones de cloruro de hidrógeno en el gas a la entrada de los sistemas de desulfuración de las centrales térmicas estudiadas (apartado 4.3.3) son del orden de  $\text{mg}/\text{m}^3$  se seleccionó la concentración más elevada de HCl para la disolución que se evapora en los ensayos.

### 5.2.2.2. Volumen de líquido del reactor

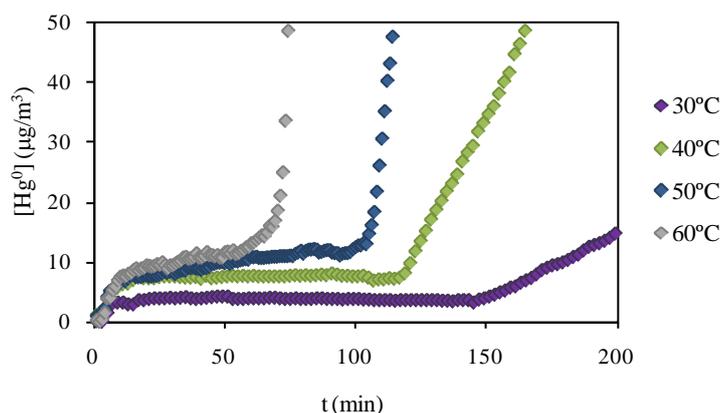
La relación líquido/gas del reactor, que opera en continuo, se refiere a la relación entre el volumen de gas que existe en el mismo respecto al volumen de líquido. Para determinar el efecto de dicha relación en la formación del  $\text{Hg}^0$ , se modificó el volumen del líquido manteniéndose constante tanto la cantidad del agente reductor (sulfito) como la concentración de mercurio en fase gas. Los datos de emisión (Figura 5.13) reflejan que la relación entre el volumen de líquido y el gas no afecta de forma significativa a la reducción del  $\text{Hg}^{2+}$  en el reactor. Se observa que la reacción de reducción ocurre a tiempos ligeramente inferiores cuando el volumen es de 100 mL, lo que podría deberse a una mayor concentración de los iones  $\text{Hg}^{2+}$  y  $\text{SO}_3^{2-}$  en la disolución. A la vista de estos resultados y para minimizar la generación de residuos tóxicos de mercurio en los ensayos se seleccionó un volumen de disolución o suspensión de 100 mL para la realización de todos los experimentos.



**Figura 5.13.** Emisión de  $\text{Hg}^0$  para diferentes volúmenes de disolución. 10 mmoles S(IV); composición gaseosa:  $\text{N}_2$ ,  $130 \mu\text{g}/\text{m}^3$  Hg;  $T^a=40^\circ\text{C}$ .

### 5.2.2.3. Temperatura del reactor

Los sistemas de desulfuración en fase húmeda operan típicamente a temperaturas comprendidas entre 40 y 60°C. Para estudiar el efecto de este parámetro en la velocidad de reducción de  $\text{Hg}^{2+}$ , se realizaron varias pruebas en las que se mantuvo la temperatura del reactor constante en un intervalo comprendido entre 30 y 60°C (Figura 5.14).



**Figura 5.14.** Efecto de la temperatura del reactor en la emisión de mercurio.  $[S(IV)]=1 \text{ mM}$ ; composición gaseosa:  $\text{N}_2$ ,  $130 \text{ } \mu\text{g}/\text{m}^3 \text{ Hg}$ .

Los datos obtenidos reflejan que a temperaturas más bajas disminuye la velocidad de reducción de  $\text{Hg}^{2+}$ , siendo por tanto mayor la retención de mercurio, lo que concuerda con los resultados obtenidos previamente en otros trabajos<sup>125</sup>. Por otro lado, las diferencias encontradas en la concentración de  $\text{Hg}^0$  detectada durante los 70 primeros minutos de los ensayos ponen de manifiesto que a temperaturas más elevadas se favorece la formación de  $\text{Hg}^0$  en el reactor debido a la descomposición de los complejos de mercurio formados. En cualquier caso, como temperatura de trabajo se ha seleccionado 40°C, dado que este valor se encuentra en el intervalo de operación para los sistemas de desulfuración en fase húmeda y permite detectar la reducción de mercurio en un periodo de tiempo relativamente corto.

### 5.3. Comportamiento del mercurio en disoluciones acuosas conteniendo especies de azufre con carácter reductor

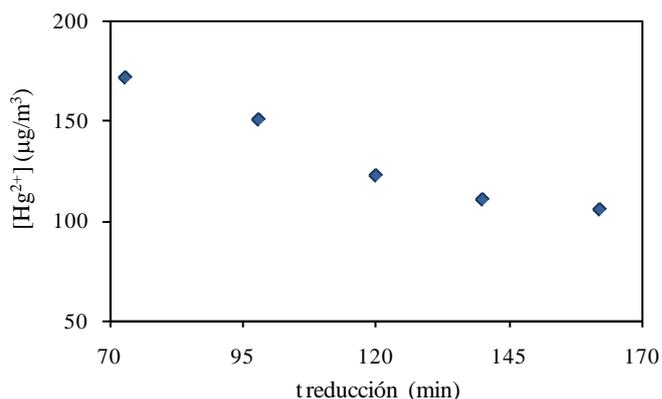
En este apartado resumiremos el estudio de las posibles reacciones producidas por las especies de azufre con carácter reductor cuando éstas se añadieron directamente al medio de reacción en condiciones similares a las de los sistemas de desulfuración. Para ello, se modificaron las concentraciones de mercurio y de oxígeno de la corriente gaseosa que entra en contacto con la disolución, la naturaleza y concentración de las especies reductoras, así como las concentraciones de otros iones. Además, se estudió la estabilidad del mercurio en función del pH y el comportamiento de este elemento en presencia de posibles aditivos.

#### 5.3.1. Influencia de la composición gaseosa en disoluciones acuosas

##### 5.3.1.1. Concentración de mercurio en fase gas

Los resultados obtenidos en los procesos industriales (capítulo 4) indican, como cabe esperar, que el contenido en mercurio de las aguas de desulfuración depende de la concentración de mercurio en fase gas. Además, tal y como se ha visto en el apartado 4.3.2, la recirculación en el sistema de desulfuración de PP2 durante largos periodos de tiempo genera aguas con elevadas concentraciones de mercurio.

La influencia de la concentración de mercurio en el gas en su estabilidad en el reactor se evaluó empleando una disolución acuosa que contenía en todos los casos 1 mmol/L S(IV). Cuando se varió la concentración de mercurio de la disolución evaporada, manteniéndose constante la concentración de HCl, se observaron diferencias en el tiempo necesario para que comenzara a producirse la reducción del  $\text{Hg}^{2+}$ . En la Figura 5.15 se muestra el efecto del incremento de la concentración de  $\text{Hg}^{2+}(\text{g})$ , en un intervalo comprendido entre 100 y 170  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , en su retención en el *scrubber*. La estabilidad del mercurio es mayor para concentraciones más bajas, es decir, a concentraciones altas se produce antes la reducción, lo que conlleva la re-emisión de este elemento. Por tanto, en la central térmica PP2, en la que se generan aguas con una concentración de mercurio más elevada, cabría esperar que su re-emisión fuera más probable.

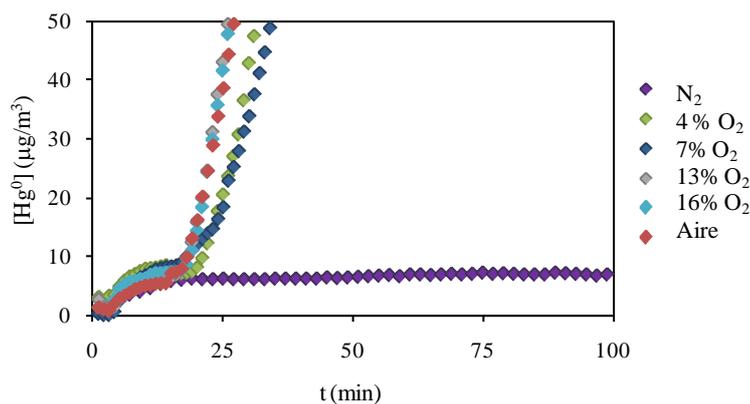


**Figura 5.15.** Efecto de la concentración de mercurio oxidado en fase gas en la reducción.  $[S(IV)]=1\text{ mM}$ ; composición gaseosa:  $N_2$ .

A la vista de estos resultados, para realizar el resto de experimentos se seleccionó una concentración de mercurio oxidado lo suficientemente elevada como para detectar diferencias en los parámetros objeto de estudio. La utilización de un gas con una concentración de mercurio elevada permitió generar aguas con altas concentraciones de mercurio, similares a las de la central térmica PP2. La concentración de mercurio total en el gas se fijó en torno a  $130\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ , si bien se ha modificado ligeramente en algunos ensayos variando el flujo de la bomba peristáltica y la concentración de la disolución de mercurio preparada para cada serie de experimentos.

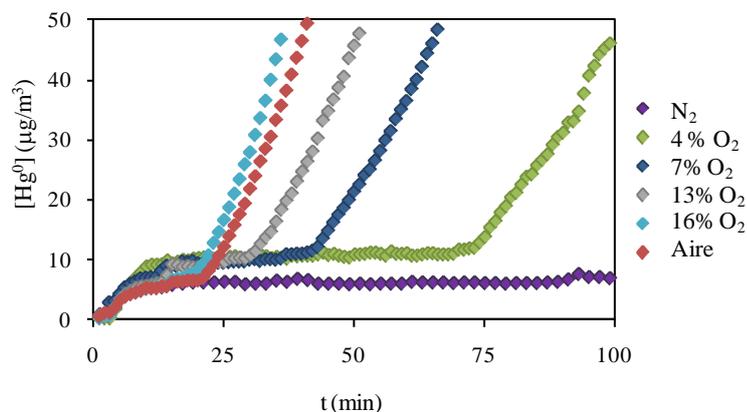
### 5.3.1.2. Concentración de oxígeno en fase gas

En los sistemas de desulfuración es frecuente inyectar un flujo adicional de aire con el objetivo de oxidar los iones sulfito (oxidación forzada), favoreciendo así la formación de yeso. Para simular estas condiciones de operación se ha evaluado la influencia del oxígeno en la re-emisión de mercurio en el *scrubber* en presencia de iones sulfito. Para ello se varió el porcentaje de  $O_2$  en la corriente gaseosa a la entrada del reactor entre el 4 y 21%, manteniéndose constante el flujo total de gas.



**Figura 5.16.** Emisión de mercurio elemental para diferentes concentraciones de  $O_2$ .  $[S(IV)]=1$  mM;  $130 \mu\text{g}/\text{m}^3$  Hg.

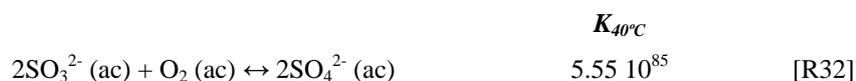
En la Figura 5.16 se observa que se produce una mayor emisión de  $Hg^0$  cuando la corriente gaseosa contiene  $O_2$ , si bien no se aprecia una relación directa entre la emisión de  $Hg^0$  y la proporción de  $O_2$  cuando la concentración de sulfitos es 1 mM. Cuando se incrementa la concentración de iones sulfito en el reactor hasta 10 mM (Figura 5.17) se aprecia que la retención de mercurio es mayor para porcentajes de oxígeno más bajos.



**Figura 5.17.** Emisión de mercurio elemental para diferentes concentraciones de  $O_2$ .  $[S(IV)]=10$  mM;  $130 \mu\text{g}/\text{m}^3$  Hg.

Puesto que no hay oxidación de  $Hg^0$  en fase gas cuando solamente el oxígeno se encuentra presente en la corriente gaseosa (apartado 5.2.1) y que el oxígeno únicamente

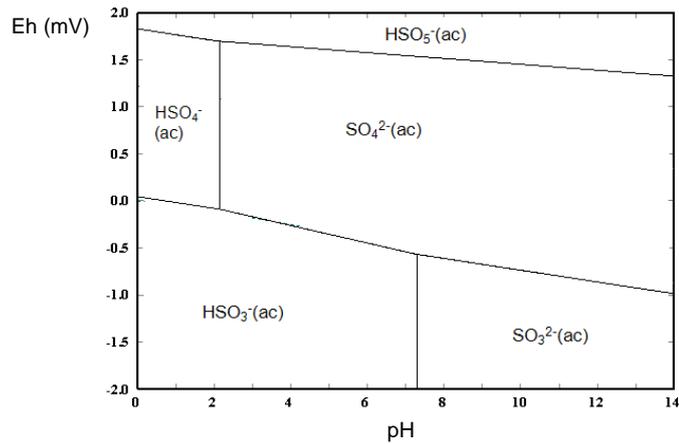
puede modificar las especies de azufre, estas diferencias solo pueden estar relacionadas con la presencia de iones sulfito. El oxígeno promueve la oxidación de los iones sulfito de la disolución según la reacción R32.



Por tanto, este hecho sugiere que en determinadas condiciones los iones sulfito pueden contribuir en cierta medida a la retención del mercurio en la disolución. Así, el oxígeno puede promover la re-emisión de  $\text{Hg}^0$  debido a que disminuye la cantidad de iones sulfito y, por tanto, la estabilidad de los complejos  $\text{Hg-SO}_3^{2-}$ , tales como  $\text{HgSO}_3$  o  $\text{Hg}(\text{SO}_3)_2^{2-}$ . Por otra parte, la formación de  $\text{HgSO}_4$  no parece probable dado que no existe retención de mercurio en presencia de los iones sulfato formados a partir de la oxidación de los iones sulfito (reacción R32).

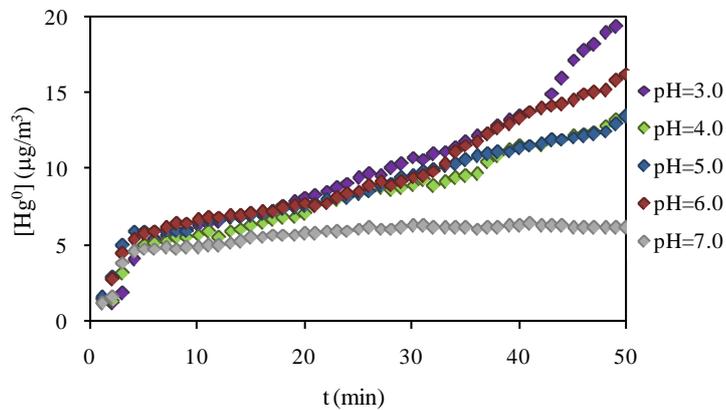
### 5.3.2. Efecto del pH

Uno de los parámetros más influyentes en la estabilidad del mercurio en disolución es el control del pH, dado que afecta a la formación de especies reductoras. De hecho, los resultados obtenidos en el apartado 5.2.2.1 indicaban que existía una dependencia entre el pH y la reducción del  $\text{Hg}^{2+}$ . Según el diagrama potencial redox-pH obtenido para disoluciones 1 mM de azufre a la temperatura de operación de los sistemas de desulfuración (Figura 5.18), la especie reductora predominante es el ión  $\text{HSO}_3^-$  para pH comprendidos entre 3.0 y 7.0.



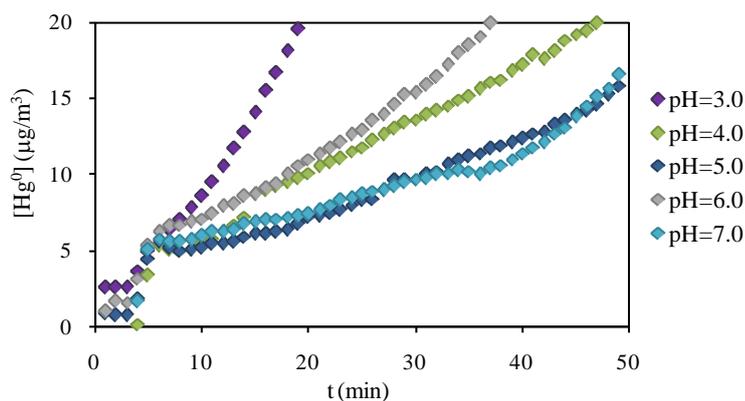
**Figura 5.18.** Diagrama Eh-pH de las especies de azufre.  $T^a=40^{\circ}\text{C}$ ;  $1\text{ mM S}$ .

Para evaluar el efecto del pH inicial en la re-emisión de mercurio, se ajustó su valor añadiendo ácido sulfúrico diluido antes de que comenzase la reacción con el  $\text{Hg}^{2+}$ . Los resultados obtenidos experimentalmente (Figura 5.19) indican que a pH inferiores a 7.0 se produce primero la reducción de mercurio. A pH 7.0 los iones sulfito pueden existir en disolución, por lo que la retención del mercurio en el reactor puede deberse a la formación de complejos  $\text{Hg-SO}_3^{2-}$ . Para pH inferiores a 7.0 no se ha detectado una relación directa entre el pH de la suspensión del reactor y la velocidad de re-emisión de mercurio.



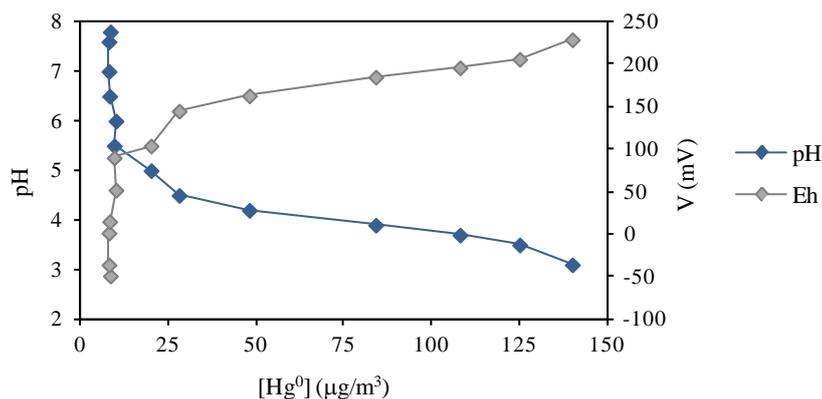
**Figura 5.19.** Emisión de mercurio elemental a diferentes pH ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).  $[\text{S(IV)}]=1\text{ mM}$ ; composición gaseosa:  $\text{N}_2$ ,  $130\ \mu\text{g}/\text{m}^3\ \text{Hg}$ .

En los test realizados añadiendo al reactor hidróxido de sodio para regular el pH inicial, además de sulfito de sodio y ácido sulfúrico, el mercurio muestra un comportamiento diferente (Figura 5.20). Si se compara la emisión de  $\text{Hg}^0$  para valores de pH comprendidos entre 3.0 y 7.0, se observa que la estabilidad del mercurio es mayor a pH 7.0, al igual que sucedía cuando no se añadía hidróxido de sodio a la disolución. Si se comparan las Figuras 5.19 y 5.20, se aprecia menor retención de mercurio cuando se añaden más iones a la disolución, por lo que estos resultados ponen de manifiesto que la captura del  $\text{Hg}^{2+}$  depende además de la fuerza iónica del medio.



**Figura 5.20.** Emisión de mercurio elemental a diferentes pH ( $\text{NaOH}$  y  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).  $[\text{S(IV)}]=1\text{mM}$ ; composición gaseosa:  $\text{N}_2$ ,  $130\ \mu\text{g}/\text{m}^3\ \text{Hg}$ .

Para corroborar este comportamiento en presencia de iones carbonato se varió el pH de la suspensión añadiendo ácido sulfúrico a la lechada de caliza en atmósfera de aire en lugar de  $\text{N}_2$ .



**Figura 5.21.** Influencia del pH y el potencial redox (mV) en la emisión de mercurio elemental.  $[S(IV)]=1$  mM; absorbente: 20 mg caliza CaC; composición gaseosa: aire,  $130 \mu\text{g}/\text{m}^3$  Hg.

En la Figura 5.21 se representa el pH y el potencial redox registrados de forma continua. Estos datos indican que la emisión de  $\text{Hg}^0$  comienza para pH inferiores a 5.5 y alcanza valores superiores a  $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$  para pH inferiores a 4.0 y potenciales superiores a 150 mV.

Los resultados en presencia de absorbente concuerdan con los obtenidos en disolución. Por tanto, se puede concluir que pH ácidos favorecen la re-emisión de mercurio cuando el  $\text{Hg}^{2+}$  reacciona con una suspensión conteniendo caliza e iones sulfito.

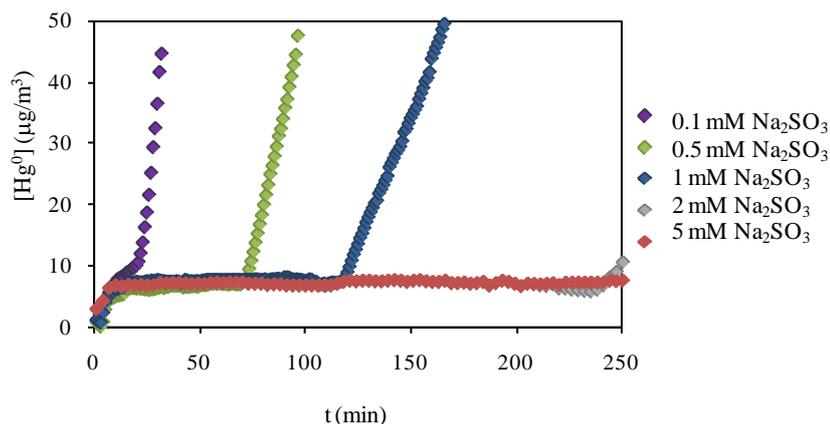
### 5.3.3. Influencia de la presencia de iones en la disolución

#### 5.3.3.1. Iones sulfito y bisulfito

##### 5.3.3.1.1. Concentración de iones sulfito

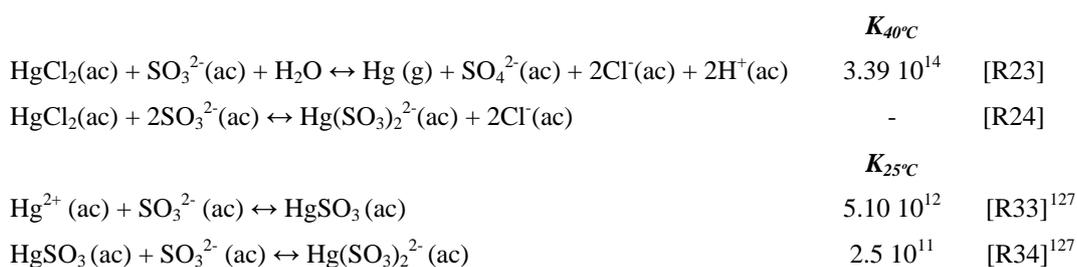
En la práctica, las especies de azufre pueden alcanzar concentraciones del orden de mmoles/L en la fracción líquida de la lechada<sup>126</sup>. Sin embargo, como ya se sugirió en el apartado 5.3.1.2, la presencia de iones sulfito en concentraciones más elevadas podría modificar el comportamiento del mercurio en disolución.

Para estudiar este efecto, en primer lugar se varió la concentración de iones sulfito en el reactor conteniendo únicamente agua y manteniendo constantes el resto de variables de los experimentos.



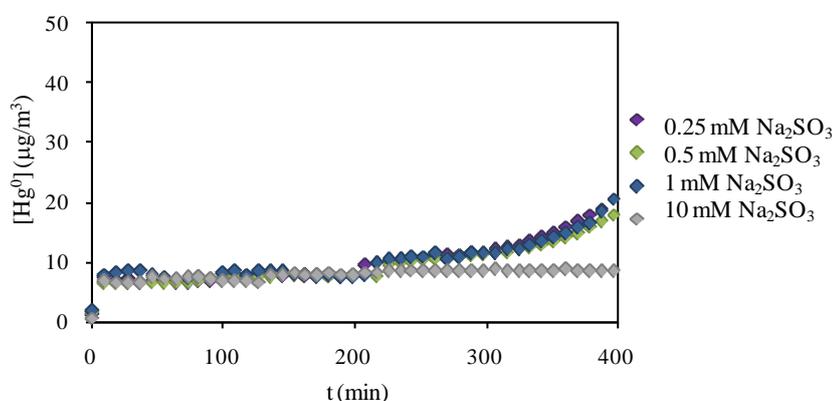
**Figura 5.22.** Efecto de la concentración de  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  en la reducción de mercurio. Composición gaseosa:  $\text{N}_2$ ,  $130 \mu\text{g}/\text{m}^3 \text{Hg}$ .

Los datos recogidos en la Figura 5.22 indican que no se produce una reducción inmediata del  $\text{Hg}^{2+}$  retenido en el reactor, sino que ésta comienza tras un periodo de tiempo que es proporcional a la concentración de iones sulfito presentes. Se ha detectado una mayor emisión de  $\text{Hg}^0$  para concentraciones de iones sulfito más bajas. Esto confirma que los iones sulfito no solo son responsables de la reducción de especies oxidadas de mercurio según la reacción R23, sino que si se encuentran presentes en concentraciones más elevadas permiten la formación de especies de mercurio relativamente estables como  $\text{HgSO}_3$  y  $\text{Hg}(\text{SO}_3)_2^{2-}$  mediante las reacciones R24, R33 y R34. Los complejos formados entre los iones  $\text{Hg}^{2+}$  y  $\text{SO}_3^{2-}$  son estables a  $25^\circ\text{C}$  según los datos termodinámicos recogidos en la bibliografía (reacciones R33 y R34). Para realizar el resto de experimentos se seleccionó una concentración de iones sulfito 1mM, de tal forma que no se alargase en exceso el tiempo del ensayo.



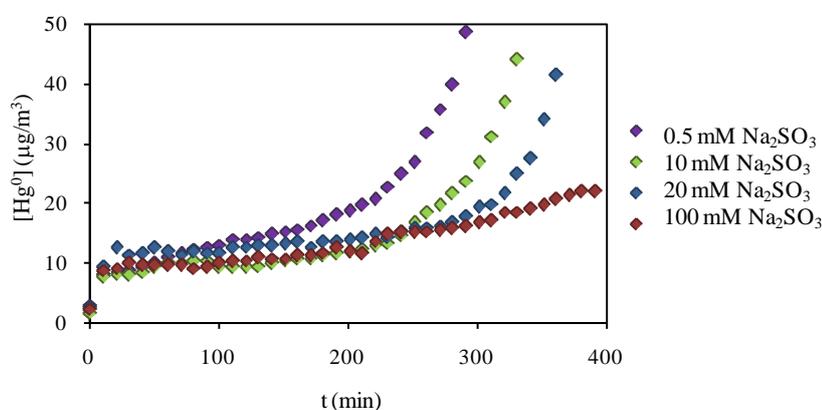
Una vez definido el comportamiento del mercurio en disolución acuosa, se estudió el efecto de la variación de la concentración de iones sulfito añadiendo caliza a la disolución del reactor y utilizando aire en la corriente gaseosa, para su comparación con los resultados obtenidos en atmósfera inerte. La utilización de aire como gas portador ha permitido simular las condiciones de oxidación forzada que se dan en los sistemas de desulfuración que producen sulfato de calcio. En estas condiciones experimentales, la formación de yeso únicamente puede ocurrir a partir de la reacción entre la caliza y los iones sulfato generados a partir de la oxidación de los iones sulfito.

Los datos de emisión de  $\text{Hg}^0$  obtenidos durante 400 minutos (Figura 5.23) indican que en condiciones de oxidación forzada y en presencia de caliza, la retención del mercurio oxidado en el reactor es del 100% para una concentración de iones sulfito de 10 mM. Además, al igual que ocurría en atmósfera inerte, la retención de mercurio es mayor para concentraciones más elevadas de iones sulfito. En estas condiciones experimentales se observa un incremento en la retención bien debido a la formación de un carbonato básico de mercurio ( $\text{HgCO}_3 \cdot 2\text{HgO}$  o  $\text{HgCO}_3 \cdot 3\text{HgO}$ ) o a un proceso de adsorción del  $\text{Hg}^{2+}$  sobre las partículas de caliza o de yeso. Además, es probable que la adición de carbonato de calcio a la disolución, que incrementa el pH de la misma, estabilice el mercurio a través de la formación de complejos entre los iones  $\text{Hg}^{2+}$  y  $\text{SO}_3^{2-}$ .



**Figura 5.23.** Emisión de mercurio elemental para diferentes concentraciones de  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ . Absorbente: 20 mg caliza  $\text{CaC}$ ; composición gaseosa: aire,  $130 \mu\text{g}/\text{m}^3$  Hg.

Como ya se ha mencionado previamente, las aguas de los sistemas de desulfuración son recirculadas frecuentemente durante largos periodos de tiempo, de tal forma que la cantidad de mercurio disuelta va aumentando de forma progresiva. Para simular este proceso de acumulación, se añadió al reactor mercurio disuelto antes de iniciar el ensayo de retención. Se aprecia que cuando la suspensión del reactor posee mercurio (Figura 5.24) existe de nuevo una mayor retención de este elemento para concentraciones mucho más elevadas de iones sulfito. Si comparamos las Figuras 5.23 y 5.24, se observa además que cuando la corriente gaseosa contiene  $O_2$  la presencia de mercurio en la disolución del reactor favorece la reducción de  $Hg^{2+}$ . Por tanto, la re-emisión de mercurio se favorece en aguas con elevado contenido en mercurio y bajas concentraciones de iones sulfito.



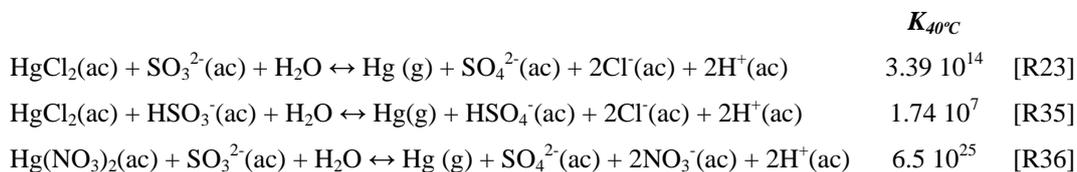
**Figura 5.24.** Emisión de mercurio elemental para diferentes concentraciones de  $Na_2SO_3$ . Reactor: 20 mg caliza  $CaC$ , 0.4  $\mu g/mL$   $Hg$ ; composición gaseosa: aire, 130  $\mu g/m^3$   $Hg$ .

#### 5.3.3.1.2. Especies de S (IV)

En el apartado 5.3.3.1.1 se ha comprobado que la concentración de iones sulfito afecta de forma significativa a la estabilidad del mercurio. Con el objetivo de analizar los mecanismos por los que el mercurio es reducido, se ha estudiado la emisión de  $Hg^0$  en presencia de iones sulfito y bisulfito.

Puesto que los iones sulfito y bisulfito son fácilmente oxidables y para arrastrar el  $Hg^0$  no retenido y el  $Hg^0$  generado en el reactor se ha utilizado nitrógeno en la corriente

gaseosa. En esta atmósfera gaseosa cabe esperar que las especies que puedan formarse en el reactor sean  $\text{Hg}^0$ ,  $\text{HgCl}_2$  o incluso  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ . Las constantes de equilibrio para cada una de las posibles reacciones de reducción a  $40^\circ\text{C}$ , calculadas a partir de la energía libre de Gibbs mediante el software HSC Chemistry, se muestran a continuación:

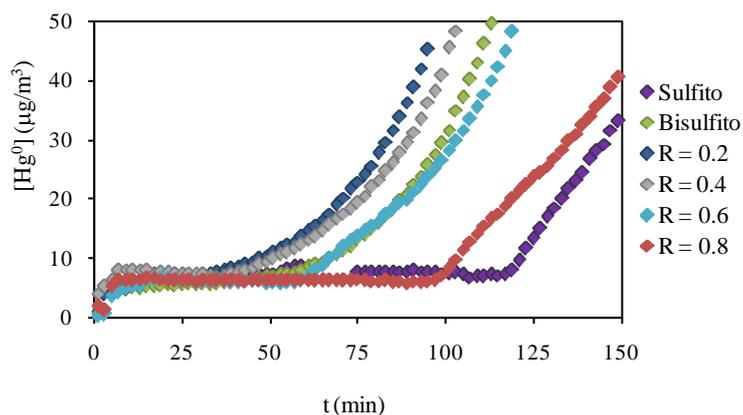


Según estos datos, y sin considerar factores cinéticos, las reacciones de reducción mediante iones sulfito y bisulfito son posibles. Las constantes de equilibrio más elevadas son las de las reacciones en las que se encuentran implicados los iones sulfito, alcanzándose el valor más elevado para la reacción de reducción de  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ .

Para evaluar los resultados experimentales, se ha definido R como la relación entre la concentración de iones sulfito y bisulfito (ecuación E14) y se ha seguido la evolución de la emisión de  $\text{Hg}^0$  para diferentes valores de R, manteniéndose constante la concentración total de S(IV) en el reactor.

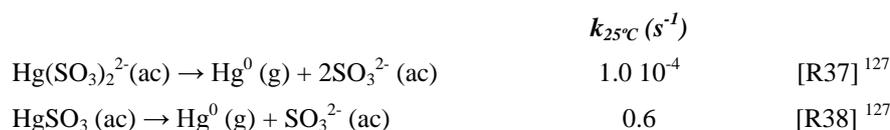
$$R = \frac{[\text{Na}_2\text{SO}_3]}{[\text{NaHSO}_3]} \quad [\text{E14}]$$

En la Figura 5.25 se muestra la emisión de  $\text{Hg}^0$  para R comprendidas entre 0.2 y 0.8 y para cada especie de azufre individualmente, sulfito y bisulfito. A partir de los resultados obtenidos se deduce que la emisión de  $\text{Hg}^0$  se produce a tiempos más cortos cuando ambos iones se encuentran presentes en la disolución y a medida que la relación R aumenta se incrementa la estabilidad del mercurio en disolución.



**Figura 5.25.** Emisión de mercurio elemental en función del contenido en sulfito sódico y bisulfito sódico.  $[S(IV)]=1\text{ mM}$ ; composición gaseosa:  $N_2$ ,  $130\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3\text{ Hg}$ .

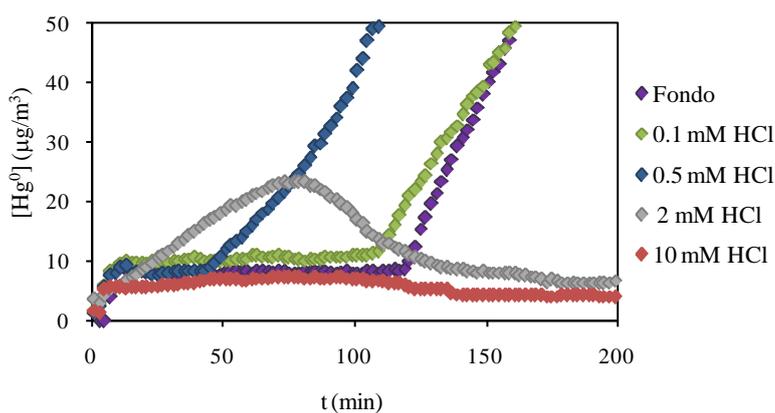
Los datos teóricos indicaban que la reducción mediante iones sulfito (R23) era ligeramente más rápida que mediante los iones bisulfito (R24), pero experimentalmente se ha encontrado que los iones sulfito podrían estabilizar durante un tiempo el  $\text{Hg}^{2+}$  en la disolución formando  $\text{Hg}(\text{SO}_3)_2^{2-}$  o  $\text{HgSO}_3$ , siendo este último menos estable según las constantes recogidas en la bibliografía para ambos complejos:



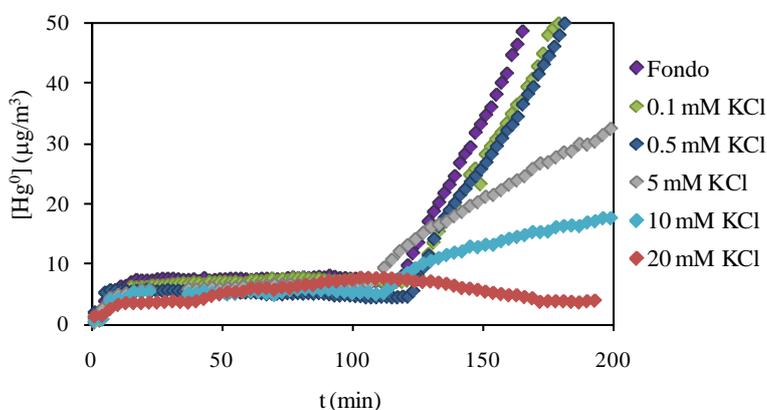
### 5.3.3.2. Iones halogenuro

Como se comprobó en el apartado 4.7, la mayor parte del HF y HCl que se encuentran presentes en los gases de combustión quedan retenidos en los subproductos de los *scrubbers*. Este apartado se centra en la descripción de los resultados obtenidos en el estudio de las reacciones en disolución entre el mercurio, los iones sulfito y halogenuro que puede contener la fracción líquida de la lechada de yeso.

En la Figura 5.26 se presentan las gráficas de emisión de  $\text{Hg}^0$  para disoluciones en el reactor conteniendo diferentes cantidades de HCl (a) y KCl (b), en las que el fondo de los experimentos realizados se corresponde con la disolución preparada con sulfito sódico sin iones cloruro.



(a)



(b)

**Figura 5.26.** Emisión de mercurio elemental para diferentes concentraciones de HCl (a) y KCl (b).  $[S(IV)]=1$  mM; composición gaseosa:  $N_2$ ,  $130 \mu g/m^3$  Hg.

Se observa que en presencia de iones cloruro, la retención de mercurio es significativa a partir de una concentración 2 mM HCl o 5 mM KCl, obteniéndose una retención del 100% del  $Hg^{2+}$  generado con el evaporador para 10 mmoles/L HCl o 20 mmoles/L KCl.

Comparando las Figuras 5.26.a y 5.26.b se aprecia que para una concentración 10 mmoles/L de iones  $Cl^-$ , la emisión de mercurio es mayor cuando la especie que se añade

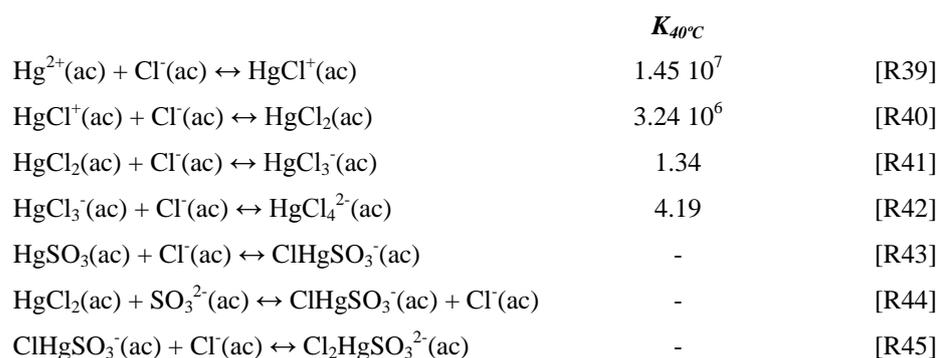
es KCl. Este hecho indica que el pH de la disolución modifica la estabilidad de este elemento en disolución.

Los resultados de la Figura 5.26.a indican que para concentraciones comprendidas entre 0.1 y 2 mM HCl la emisión de mercurio tiene lugar a tiempos cortos. Sin embargo, cuando la concentración de HCl es superior a 2 mM el  $\text{Hg}^{2+}$  es estable en disolución. En la Tabla 5.7 se recogen los valores iniciales de pH y potencial redox de varias disoluciones de HCl e iones sulfito. Cuando la disolución contiene 2 mM HCl el descenso en el pH es apreciable y se favorece la reducción del  $\text{Hg}^{2+}$ . Sin embargo, concentraciones superiores de HCl podrían favorecer la formación de complejos  $\text{HgCl}_x^{2-x}$ , disminuyendo además la estabilidad de los iones reductores.

**Tabla 5.7.** Valores iniciales de pH y potencial redox (mV) obtenidos para las disoluciones 1 mM  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  y distintas concentraciones de HCl.

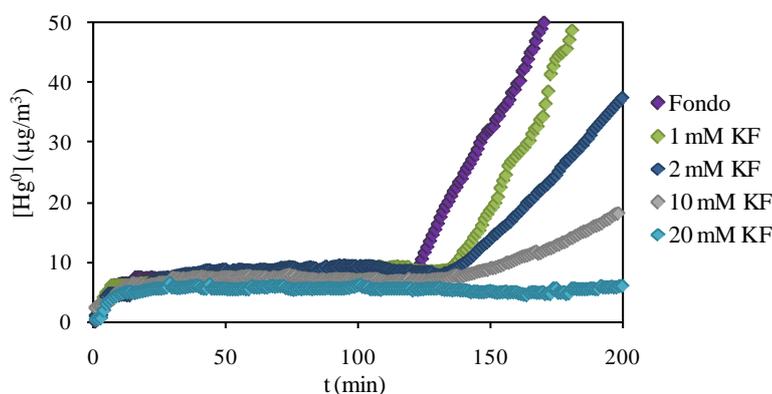
[HCl] (mM)	pH	Eh (mV)
0.1	8.0	-44
0.5	7.2	4
2	3.0	237
10	2.0	294

Según estos resultados, elevadas concentraciones de iones cloruro en la disolución pueden promover el desplazamiento de los equilibrios de reacción de tal forma que se formarían, además de  $\text{HgCl}_x^{2-x}$  (R39-R42), complejos estables entre los iones  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$  y  $\text{Cl}^-$  de acuerdo con las reacciones R43, R44 y R45:



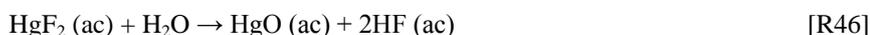
Por tanto, la retención de mercurio depende del efecto del pH y de la concentración de iones cloruro en el conjunto de los equilibrios que pueden darse con las especies de  $\text{Hg}^{2+}$ .

Tal y como se ha discutido en el apartado 4.7, el HF que se encuentra en los gases de combustión es retenido de manera cuantitativa en los subproductos del *scrubber*, alcanzándose concentraciones elevadas de iones fluoruro en la fase líquida. Dado que el  $\text{Hg}^{2+}$  es capaz de interaccionar con los halógenos en disolución, la presencia de estos aniones en la fracción líquida de la lechada del *scrubber* podría modificar el comportamiento del mercurio.

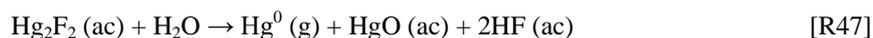


**Figura 5.27.** Emisión de mercurio elemental para diferentes concentraciones de iones fluoruro.  $[S(IV)]=1 \text{ mM}$ ; composición gaseosa  $\text{N}_2$ ,  $130 \text{ } \mu\text{g}/\text{m}^3 \text{ Hg}$ .

Los datos obtenidos cuando se evaluó la reducción de mercurio para distintas concentraciones de KF (Figura 5.27) indican que los iones fluoruro inhiben la re-emisión de mercurio en una magnitud similar a como lo hacen los iones cloruro. El aumento en la estabilidad de mercurio a medida que se incrementa la concentración de fluoruros podría ser debido a la formación de complejos entre los iones  $\text{Hg}^{2+}$  y  $\text{F}^-$  tales como el  $\text{HgF}_2$ , que descompone en disolución según la reacción R46:

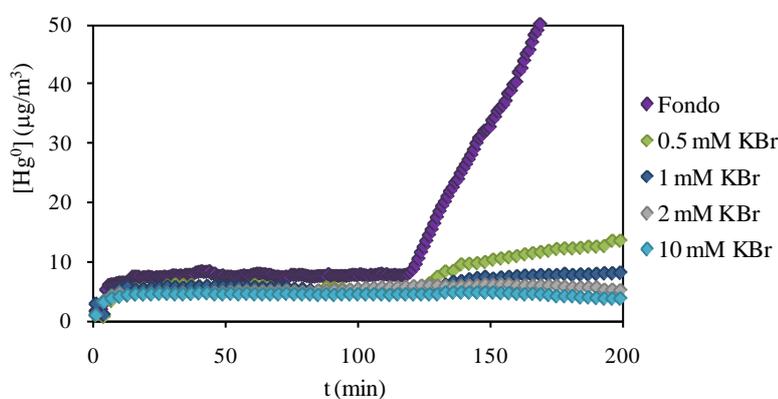


La formación de  $\text{Hg}_2\text{F}_2$  se descarta en estas condiciones experimentales dado que esta especie descompone generando  $\text{Hg}^0$  según la reacción R47:



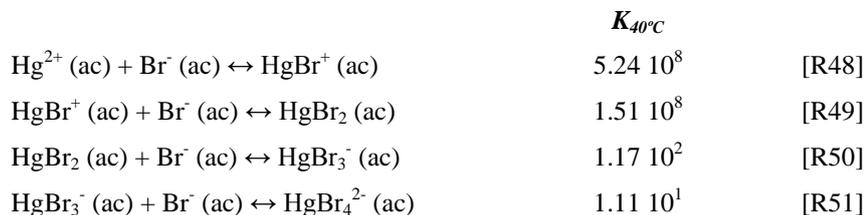
Puesto que en este trabajo se evalúa la adición de sulfato de aluminio al *scrubber* para favorecer que los iones fluoruro queden retenidos en el agua (apartado 4.3), debe considerarse que cuando se usa este aditivo puede modificarse la estabilidad del mercurio en disolución. Según los datos experimentales, esta acumulación de fluoruros en las aguas podría inhibir la reducción del mercurio.

Para estimar la dependencia entre la concentración de los iones bromuro cuando existen iones sulfito en el medio de reacción y la estabilidad del mercurio en disolución, se realizaron varios ensayos. Las gráficas de emisión de  $\text{Hg}^0$  obtenidas (Figura 5.28) indican que se pueden lograr retenciones elevadas de mercurio en presencia de pequeñas cantidades de iones bromuro en la disolución.



**Figura 5.28.** Emisión de mercurio elemental para diferentes concentraciones de iones bromuro.  $[S(IV)] = 1 \text{ mM}$ ; composición gaseosa  $\text{N}_2$ ,  $130 \text{ µg/m}^3 \text{ Hg}$ .

Los complejos que pueden formarse en función de la concentración de iones bromuro en la disolución son  $\text{HgBr}^+$ ,  $\text{HgBr}_2$ ,  $\text{HgBr}_3^-$  y  $\text{HgBr}_4^{2-}$  según las reacciones R48-R51, siendo todos ellos más estables que los complejos  $\text{HgCl}_x^{2-x}$ .

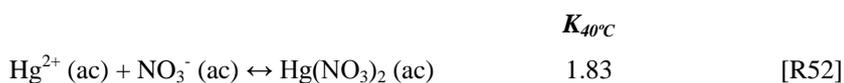


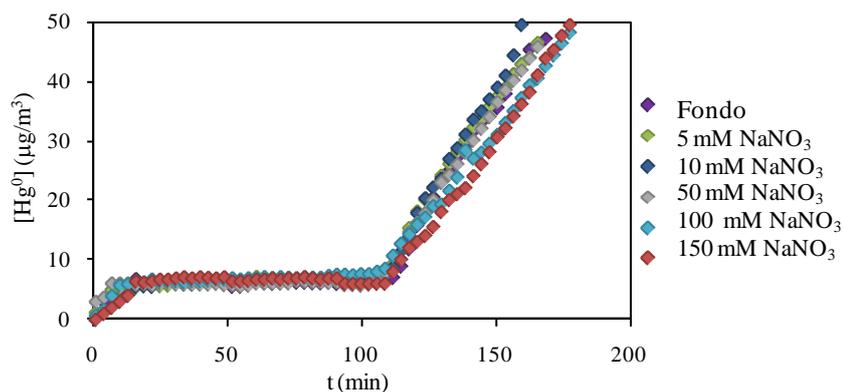
La inyección de cloro en la corriente gaseosa es una tecnología que ha sido ampliamente estudiada con el objetivo de incrementar la oxidación de mercurio en fase gas. Actualmente los estudios en desarrollo para incrementar dicha oxidación se centran en la inyección de compuestos de bromo<sup>128</sup>. Los resultados derivados de los ensayos en este trabajo indican que si se comparan las técnicas de inyección de cloro y bromo en la corriente gaseosa, esta última permite inhibir la re-emisión de mercurio en el *scrubber* de forma más eficaz, lo que disminuye además el riesgo de corrosión en los equipos de combustión.

### 5.3.3.3. Iones nitrato

Actualmente las plantas de combustión de carbón están implementando los sistemas de reducción selectiva catalítica diseñados para el control de los NO<sub>x</sub>, que permiten su transformación en nitrógeno y vapor de agua. Sin embargo, en las plantas que no poseen estos sistemas, como es el caso de las estudiadas en este trabajo, gran parte de los NO<sub>x</sub> son retenidos en los sistemas de desulfuración, de tal forma que en la fracción líquida de la lechada de yeso se alcanzan concentraciones elevadas de iones nitrato.

Aunque la reacción entre el Hg<sup>2+</sup> y los iones NO<sub>3</sub><sup>-</sup> es posible termodinámicamente (R52), su constante de equilibrio es inferior a la correspondiente para la reducción del HgCl<sub>2</sub> (reacción R23 del anexo III). De hecho, en los resultados experimentales obtenidos en este estudio (Figura 5.29) no se han detectado diferencias significativas en la emisión de Hg<sup>0</sup> para el amplio intervalo de concentración de iones nitrato estudiado. Por tanto, puede concluirse que la presencia de iones nitrato no afecta a la reducción del Hg<sup>2+</sup>.



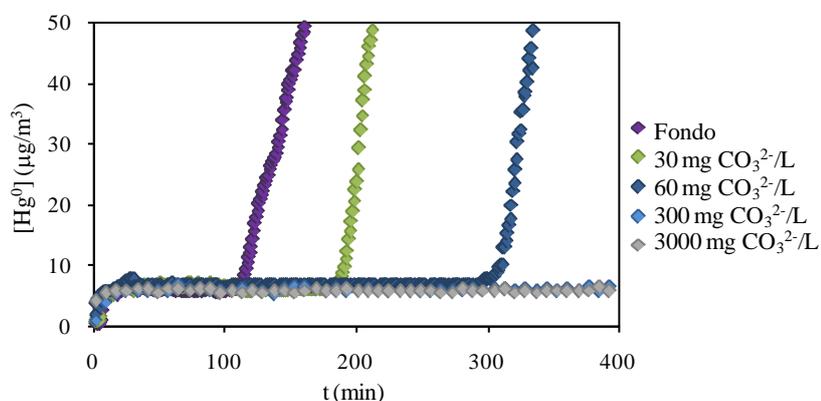


**Figura 5.29.** Emisión de mercurio elemental para diferentes concentraciones de nitrato de sodio;  $[S(IV)]=1$  mM; composición gaseosa:  $N_2$ ,  $130 \mu\text{g}/\text{m}^3$  Hg.

#### 5.3.3.4. Iones carbonato

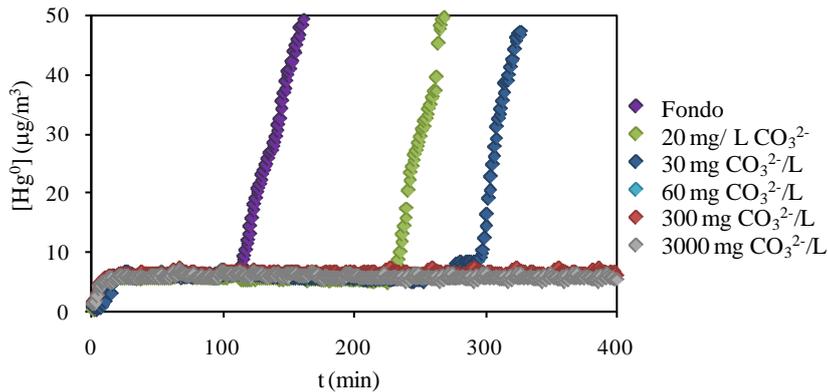
La proporción de caliza que se añade a la lechada en los sistemas de desulfuración puede afectar a la retención de mercurio. Para realizar este estudio se añadió al reactor la caliza muestreada en la central térmica PP2, que se ha denominado CaC.

Los datos recogidos en la Figura 5.30 indican que la reacción de reducción se retarda a medida que se incrementa el contenido en caliza. Así, se confirma que la presencia de iones carbonato produce un incremento en el pH de la suspensión, estabilizando los iones sulfito en la suspensión y favoreciendo la retención de mercurio.



**Figura 5.30.** Emisión de mercurio elemental para diferentes cantidades de caliza CaC.  $[S(IV)]=1$  mM; composición gaseosa:  $N_2$ ,  $140 \mu\text{g}/\text{m}^3$  Hg.

Para comprobar si el calcio y las impurezas de la caliza ejercen algún tipo de influencia en el comportamiento del mercurio, se ha utilizado carbonato de sodio en lugar de caliza. El comportamiento del mercurio (Figura 5.31) es similar al encontrado en el caso de la caliza CaC. Las curvas de re-emisión únicamente difieren en que el tiempo al que se detecta reducción de  $\text{Hg}^{2+}$  es menor en el caso de la caliza CaC, debido a que la alcalinidad que proporciona es significativamente menor a la que se genera mediante la adición de carbonato de sodio.



**Figura 5.31.** Emisión de mercurio elemental para diferentes cantidades de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .  $[S(\text{IV})]=1 \text{ mM}$ ; composición gaseosa:  $\text{N}_2$ ,  $140 \mu\text{g}/\text{m}^3 \text{ Hg}$ .

La re-emisión de mercurio únicamente se produce cuando el pH de la suspensión en el reactor disminuye hasta 6. Por tanto, los resultados que acabamos de ver confirman de nuevo que la presencia de especies que generan pH más básicos favorece la retención de mercurio debido a la formación de complejos entre los iones  $\text{Hg}^{2+}$  y  $\text{SO}_3^{2-}$ , tales como  $\text{Hg}(\text{SO}_3)_2^{2-}$ .

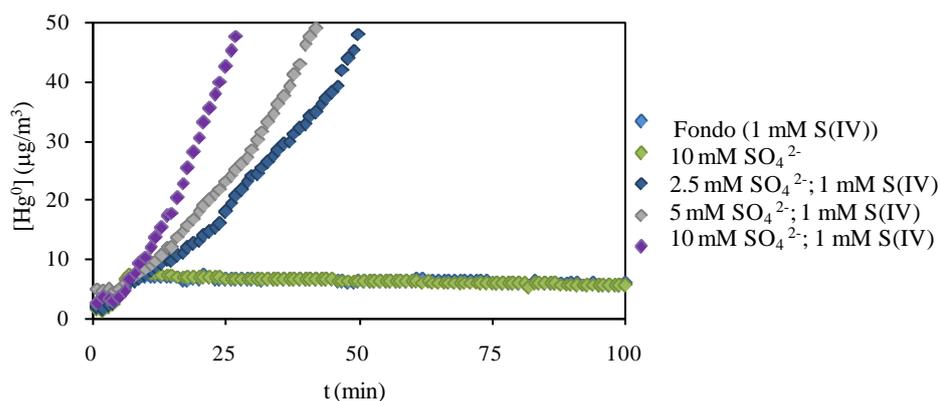
#### 5.3.4. Utilización de aditivos

Este apartado se centra en el estudio de la influencia de la incorporación de aditivos al *scrubber* en la estabilización del mercurio. Como se ha comentado en el apartado 3.1, en la central térmica PP2 se añade sulfato de aluminio al sistema de desulfuración con el objetivo de disminuir el contenido de flúor en el yeso. En la actualidad se conocen las implicaciones del uso de este aditivo en la lixiviación del flúor en el yeso de

desulfuración<sup>117</sup>, pero se desconoce su influencia en el comportamiento del mercurio en los *scrubbers*. Por otra parte, se ha determinado asimismo el efecto de la adición de hidrogenosulfuro en la captura de mercurio en las condiciones experimentales, puesto que la precipitación con sulfuros ha sido un método ampliamente utilizado con el objetivo de eliminar metales tanto en aguas como en la lechada de yeso<sup>60,129</sup>. Además, se evaluó el efecto de la adición de partículas de ceniza volante dado que, como ya se ha mencionado en el apartado 1.3, aunque son eliminadas en los precipitadores electrostáticos, una pequeña cantidad de las partículas más finas pueden atravesarlos y llegar a los sistemas de desulfuración. En este apartado estos aditivos se evalúan en ausencia de yeso con el objetivo de conocer su comportamiento en disolución, pero más adelante se estudiarán, junto a otros aditivos, en presencia de lechada de yeso.

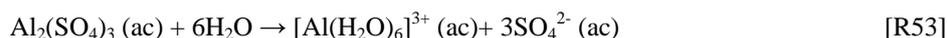
#### **5.3.4.1. Adición de sulfato de aluminio**

Los resultados obtenidos cuando se evaluó la influencia de la adición de distintas concentraciones de sulfato de aluminio al reactor conteniendo una concentración de iones sulfito de 1 mM indican que, en las condiciones de trabajo, la presencia de sulfato aluminio favorece la reducción del mercurio en disolución. En la Figura 5.32 se presentan las emisiones de  $\text{Hg}^0$  para diferentes proporciones de este aditivo en el reactor, observándose una relación directa entre la concentración de sulfato de aluminio y la re-emisión de mercurio al gas. Cuando la concentración de sulfatos es de 10 mM y en presencia de iones sulfito, la reducción ocurre rápidamente. Como cabe esperar, para la misma concentración de iones sulfato en ausencia de iones sulfito no se produce reducción de  $\text{Hg}^{2+}$ , dado que la especie responsable de este proceso no se encuentra presente.

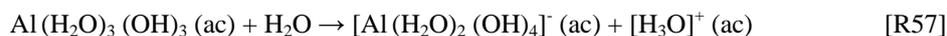
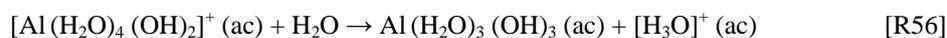
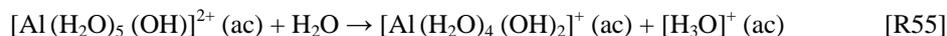


**Figura 5.32.** Emisión de mercurio elemental para diferentes concentraciones de sulfato de aluminio.  $[S(IV)] = 1 \text{ mM}$ ; composición gaseosa:  $N_2$ ,  $130 \mu\text{g}/\text{m}^3 \text{ Hg}$ .

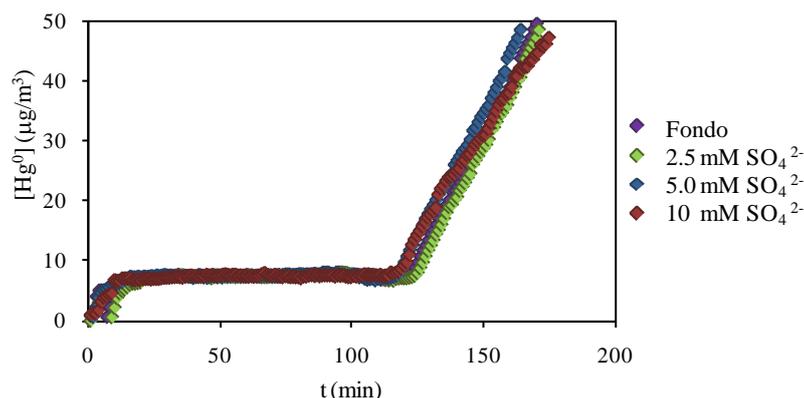
Para interpretar este comportamiento recordaremos que el sulfato de aluminio en disolución acuosa se hidroliza formando un ión hidratado de aluminio según la reacción R53:



Los complejos de aluminio actúan como donores de protones según las reacciones R54-R57, disminuyendo el pH y modificando la estabilidad del mercurio en la disolución.



El  $\text{Al}^{3+}$  es un catión anfótero que puede dar lugar a distintas reacciones en función del pH de la disolución. Para confirmar que el aluminio es el ión responsable de la reducción, y descartar la posible intervención de los iones sulfato, se llevaron a cabo experimentos con la misma concentración de iones sulfato, originados a partir de sulfato de sodio (Figura 5.33).

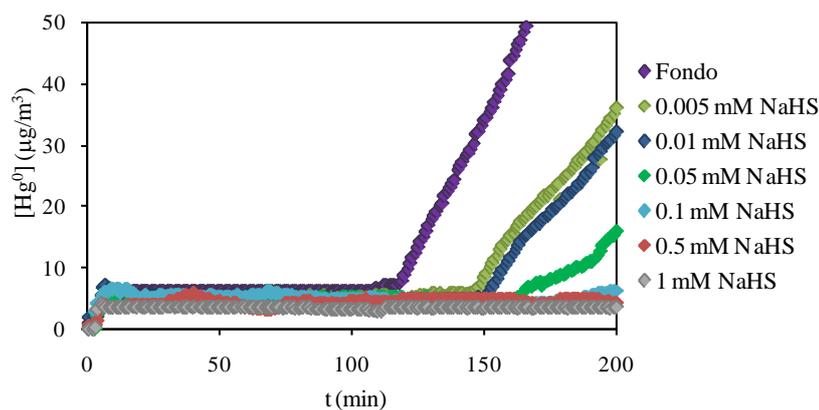


**Figura 5.33.** Emisión de mercurio elemental para diferentes concentraciones de sulfato de sodio.  $[S(IV)] = 1 \text{ mM}$ ; composición gaseosa:  $N_2$ ,  $130 \text{ } \mu\text{g}/\text{m}^3 \text{ Hg}$ .

Los resultados obtenidos indican que no existen diferencias significativas en la retención de mercurio para las cantidades de sulfato de sodio añadidas al reactor. Estos datos demuestran que el aditivo utilizado en la central térmica PP2 promueve la reducción del  $\text{Hg}^{2+}$  debido al descenso que provoca en el pH. Además, no se puede descartar que la formación de complejos de  $\text{Al}^{3+}$  en disolución pueda inhibir la formación de complejos estables de  $\text{Hg}^{2+}$ .

#### 5.3.4.2. Adición de hidrogenosulfuro de sodio

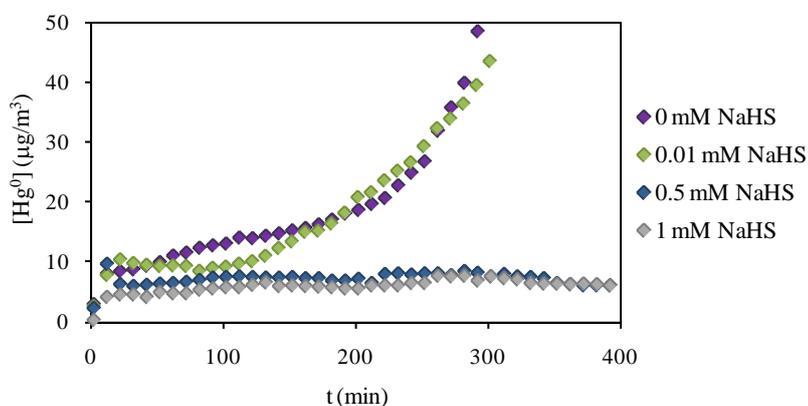
Además del sulfato de aluminio, que es adicionado al *scrubber* de la central térmica PP2 con fines no relacionados con la retención de mercurio, se puede considerar la utilización de otros aditivos que de alguna manera modifiquen directamente la retención de este elemento. En este apartado se ha evaluado la capacidad de retención de mercurio de los sulfuros en disolución y cuando se añadió caliza a la misma. En la Figura 5.34 se observa como para la concentración de mercurio total presente en fase gas ( $130 \text{ } \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) todo el  $\text{Hg}^{2+}$  queda retenido para concentraciones muy bajas de hidrogenosulfuro de sodio (0.5 mM).



**Figura 5.34.** Emisión de mercurio elemental para diferentes concentraciones de NaHS.  $[S(IV)]=1$  mM; composición gaseosa:  $N_2$ ,  $130 \mu\text{g}/\text{m}^3$  Hg.

El hidrogenosulfuro de sodio reacciona con el mercurio generándose HgS según la reacción R27, que se recoge en el anexo III. La adición de sulfuros favorece la estabilidad del mercurio en la fase sólida y, en consecuencia, su recuperación con el yeso con las ventajas e inconvenientes que ello conlleva.

Cuando se estimó el efecto de la adición de iones hidrogenosulfuro en la retención de mercurio en condiciones de oxidación forzada y suponiendo recirculación de las aguas para lo que se añadió una pequeña cantidad de mercurio a la suspensión de caliza al inicio de los ensayos, se encontraron resultados similares (Figura 5.35).



**Figura 5.35.** Emisión de mercurio elemental para diferentes concentraciones de NaHS. Absorbente: 20 mg caliza CaC,  $[S(IV)]=0.5$  mM,  $[Hg]=0.4 \mu\text{g}/\text{mL}$ ; composición gaseosa: aire,  $130 \mu\text{g}/\text{m}^3$  Hg.

### 5.3.4.3. Adición de partículas de ceniza volante

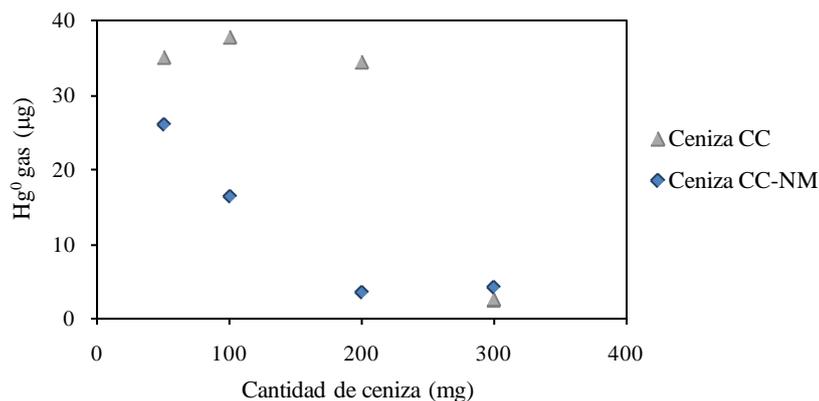
Para determinar el efecto de la presencia de estas partículas se añadieron varias cantidades de las fracciones de cenizas volantes, que se obtuvieron tal y como se ha descrito en el apartado 3.5. Debe señalarse que en este estudio, en cualquier caso, tanto la concentración de partículas como su tamaño han sido sobrestimados.

Los estudios preliminares se realizaron con disoluciones 1 mM Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> a las que se añadieron diferentes cantidades de las cenizas CC y CC-NM. El pH inicial de las suspensiones varió entre 8.5 y 9.0 (Tabla 5.8), por lo que puede considerarse que para las diferentes cantidades de ceniza añadida no modifican de forma significativa el pH.

**Tabla 5.8.** pH de las suspensiones de iones sulfito y partículas de ceniza CC y CC no magnética (CC-NM).

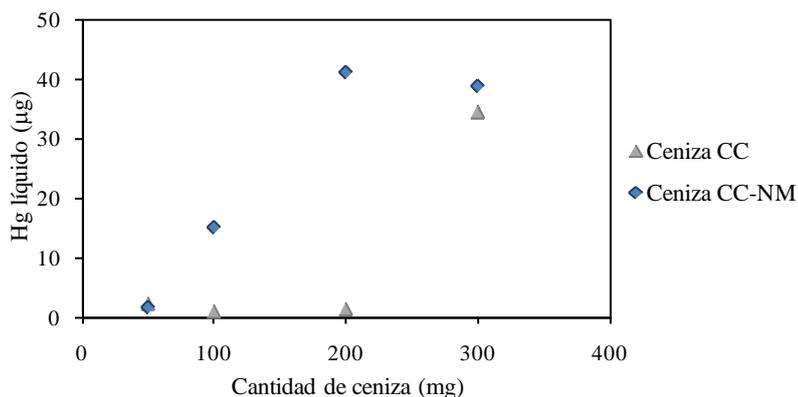
	<i>CC</i>	<i>CC-NM</i>
Ceniza (mg)	pH	pH
50	8.5	8.5
100	8.8	8.5
200	8.6	9.0
300	8.9	8.9

En la Figura 5.36 se muestra la cantidad total de Hg<sup>0</sup>(g) emitida en fase gas durante 120 minutos de experimento para diferentes cantidades de ceniza. En ausencia de cenizas el Hg<sup>2+</sup> quedaría retenido durante este tiempo de ensayo. Los resultados indican que cuando se utiliza la ceniza CC solamente se observa un incremento notable en la retención de mercurio para elevadas cantidades (300 mg), muy superiores a las que cabe esperar en el *scrubber*. Sin embargo, para la ceniza CC-NM se observa una disminución importante en la cantidad de Hg<sup>0</sup>(g) emitido a medida que aumenta la cantidad de ceniza. Una posible explicación para este hecho sería que las partículas de la ceniza CC aportan iones metálicos que intervienen en la reducción del Hg<sup>2+</sup>.



**Figura 5.36.** Efecto de la cantidad de ceniza añadida en función del mercurio elemental emitido en fase gas.  $[S(IV)]=1\text{ mM}$ ; composición gaseosa:  $N_2$ ,  $130\ \mu\text{g}/\text{m}^3\ \text{Hg}$ .

Los datos obtenidos a partir del mercurio analizado en la fracción líquida se recogen en la Figura 5.37. Estos datos prueban que se consigue estabilizar una mayor cantidad de mercurio en la fracción líquida a medida que se incrementa la cantidad de ceniza CC-NM, mientras que en el caso de la ceniza CC solamente se retiene mercurio en el líquido para elevadas cantidades de la misma.



**Figura 5.37.** Efecto de la adición de cenizas volantes en la cantidad de mercurio retenida en la fracción líquida.

Puesto que la diferencia más notable en la composición de ambas fracciones de cenizas es su contenido en hierro (apartado 5.1.2) estos resultados sugieren que las cenizas que aportan iones metálicos  $M^{2+}$  a la suspensión, favorecen la reducción del  $\text{Hg}^{2+}$

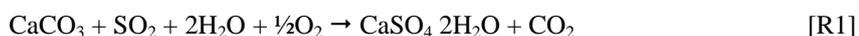
frente a las partículas empobrecidas en materiales magnéticos. No obstante, la cantidad de cenizas que llega al sistema de desulfuración es muy pequeña, por lo que este efecto podría resultar inapreciable. Asimismo, resulta necesario corroborar estos resultados cuando la suspensión contiene un absorbente como yeso y/o caliza.

#### 5.4. Comportamiento del mercurio en presencia de yeso y caliza

En el apartado 5.3 se ha realizado un estudio exhaustivo de la influencia de la composición gaseosa y de las reacciones químicas del mercurio en disolución y, en algunos casos, cuando se añaden pequeñas cantidades de caliza para incrementar el pH. En este apartado se evalúa el comportamiento del mercurio en función de la composición gaseosa y de los iones presentes en una lechada de yeso y/o caliza. Para ello se ha mantenido la temperatura del reactor a 40°C y se ha utilizado una corriente gaseosa con una concentración de mercurio de mayor similitud a las que pueden generarse en las centrales térmicas. Por último, se estudia la utilización de posibles aditivos con el objetivo de incrementar la captura del  $\text{Hg}^{2+}$  en el *scrubber*.

##### 5.4.1. Efecto de la cantidad de absorbente y proporción de caliza/yeso

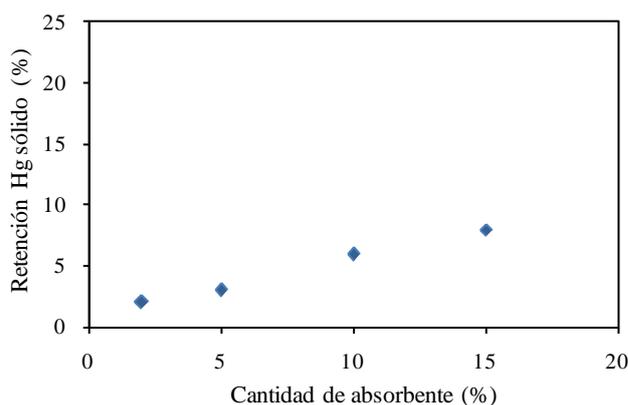
Recordaremos que en un *scrubber* a escala industrial el sulfato de calcio o yeso se genera a partir del  $\text{SO}_2$  presente en el gas de combustión a depurar (reacción R1).



En este estudio se ha obtenido la mayor proporción del yeso en la suspensión por adición de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a la lechada de caliza, y el resto se va produciendo durante el experimento a partir del  $\text{SO}_2$  presente en la corriente gaseosa. La cantidad de ácido añadida inicialmente al reactor, al igual que la concentración de  $\text{SO}_2$  en fase gas, repercute no solo en el pH de la suspensión resultante sino también en las proporciones de caliza y yeso generados.

Cuando la corriente gaseosa entra en contacto con la suspensión en el reactor, el  $\text{Hg}^{2+}(\text{g})$  puede disolverse en la fracción líquida y reaccionar con las especies presentes, permanecer en disolución y/o precipitar con la fase sólida o adsorberse en las partículas

de yeso o caliza. Para conocer la capacidad de retención de mercurio en función de la proporción de sólidos totales se varió la cantidad de absorbente sólido (caliza) manteniendo constante la relación caliza/yeso. La proporción de mercurio retenida en el sólido para diferentes cantidades de absorbente, cuando se utilizó el dispositivo descrito en el apartado 3.6.1 y una corriente gaseosa que contenía una mezcla de  $\text{Hg}^0(\text{g})$  (67%) y  $\text{Hg}^{2+}(\text{g})$  (33%) en 12%  $\text{O}_2$  y  $5000 \text{ mg/m}^3 \text{ SO}_2$ , se muestra en la Figura 5.38.



**Figura 5.38.** Relación entre el porcentaje en peso de absorbente de la lechada y la retención de mercurio en el sólido. Relación caliza/yeso=50/50; composición gaseosa: 12%  $\text{O}_2$ ,  $5000 \text{ mg/m}^3 \text{ SO}_2$  y  $100 \text{ } \mu\text{g/m}^3 \text{ Hg}$ .

Como puede observarse, la retención de mercurio en el sólido se incrementa ligeramente con el aumento del porcentaje de absorbente en la suspensión. Por tanto, es probable que la captura de mercurio pueda producirse parcialmente como consecuencia de una adsorción física del mismo sobre las partículas de caliza y yeso o de la formación de  $\text{HgSO}_4$ , que descompone generando  $\text{HgO}(\text{s})$  al pH de los ensayos, o de un carbonato básico de mercurio. En esta atmósfera gaseosa ( $\text{SO}_2+\text{O}_2$ ) existía un 33% de  $\text{Hg}^{2+}$  (apartado 5.2.1). Sin embargo, los porcentajes de retención en estos ensayos son inferiores y varían entre el 2 y el 8%. Puesto que los valores iniciales de pH son superiores a 6.0 en todos los casos, es probable que se formen especies de S(IV), capaces de reducir el mercurio disuelto y re-emitirlo como  $\text{Hg}^0$ . Además, también es posible que las impurezas de la caliza catalicen la reducción del  $\text{Hg}^{2+}$ .

Para evaluar el efecto de la proporción de caliza y yeso formado se han realizado varios experimentos variando el volumen de ácido sulfúrico añadido, manteniendo una concentración de caliza en la lechada del 15% con el fin de capturar el  $\text{SO}_2(\text{g})$  durante el ensayo. Puesto que la corriente gaseosa contiene  $\text{SO}_2$ , la transformación de caliza en yeso se produce también a medida que transcurre el experimento. En la Tabla 5.9 se muestra la retención total para diferentes relaciones teóricas caliza/yeso al inicio del ensayo y la fracción de mercurio retenida en las fases líquida y sólida, calculada mediante el análisis en los subproductos del *scrubber*. Los resultados de retención obtenidos mediante el análisis de mercurio en los subproductos fueron similares a los calculados mediante el método matemático descrito en el apartado 3.7.1.

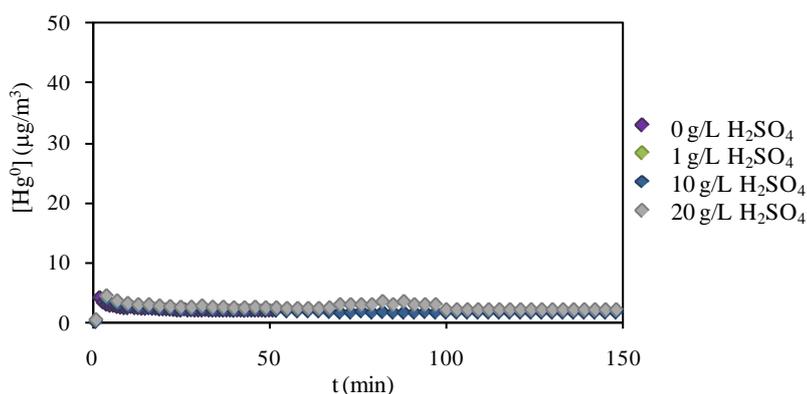
**Tabla 5.9.** Influencia de la relación inicial caliza/yeso en la retención de mercurio. 15% caliza CaC; composición gaseosa: 12%  $\text{O}_2$ , 5000  $\text{mg}/\text{m}^3$   $\text{SO}_2$  y 100  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  Hg.

<b>Relación caliza/yeso</b>	<b>50/50</b>	<b>60/30</b>	<b>90/10</b>
Retención líquido (%)	0	0	0
Retención sólido (%)	100	100	100
Retención reactor (%)	8	7	7

Los resultados indican que no existen diferencias significativas en la retención de mercurio para porcentajes teóricos de transformación de caliza que oscilan entre el 10 y 50% al inicio de los ensayos. El mercurio queda retenido en la fracción sólida en proporciones que varían entre el 7 y 8%, mientras que no se ha detectado mercurio en la fracción líquida. Puesto que en esta atmósfera sintética la concentración de mercurio total es de 100  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  y existe un 33% de  $\text{Hg}^{2+}$ , el 75% del mercurio oxidado que llega al reactor es reducido en estas condiciones.

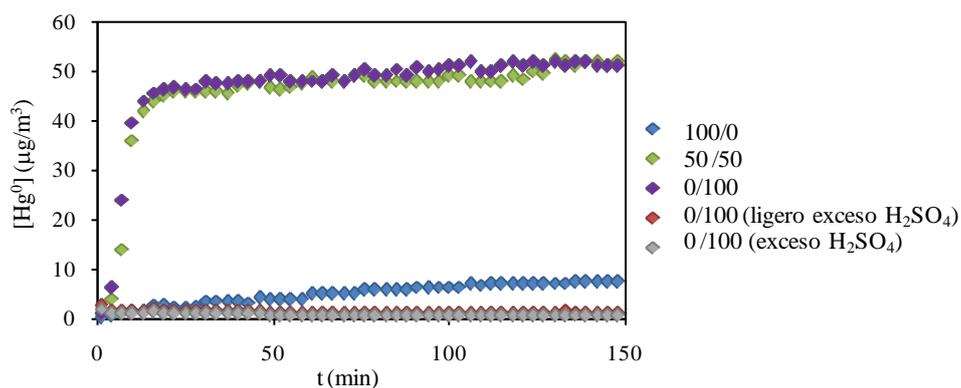
Según estos resultados, la relación caliza/yeso no influye en la retención de mercurio cuando el gas contiene una concentración de  $\text{Hg}^{2+}$  de aproximadamente 33  $\mu\text{g}/\text{m}^3$   $\text{Hg}^{2+}$ . Con el objetivo de confirmar estos resultados, se ha completado el estudio para una concentración inferior de  $\text{Hg}^{2+}$  en el gas utilizando el dispositivo descrito en el apartado 3.6.2 y evaluando la retención en función de diferentes proporciones de yeso. Para ello en primer lugar, se ha variado únicamente la concentración de iones sulfato en

el reactor en ausencia de caliza. La concentración de iones sulfato añadida fue del orden de la obtenida en las aguas recuperadas del sistema de desulfuración de la central térmica PP2. No se han encontrado diferencias en la concentración de  $\text{Hg}^0$  detectada por el analizador en el intervalo comprendido entre 0 y 20 g/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Figura 5.39). Por tanto, puede concluirse que, en ausencia de caliza y cuando la atmósfera gaseosa contiene solamente  $\text{Hg}^{2+}(\text{g})$  en  $\text{N}_2$ , la concentración de sulfatos no afecta a la estabilidad del mercurio debido a que no se forman iones reductores. Este hecho concuerda con los resultados obtenidos en el apartado 5.3.4.1.



**Figura 5.39.** Efecto de los iones sulfato en la estabilidad del mercurio.  $[\text{HCl}]_{\text{dis}}=10 \text{ mM}$ ; composición gaseosa:  $\text{N}_2$ ,  $50 \mu\text{g}/\text{m}^3 \text{ Hg}$ .

Para estimar la retención de mercurio en función de la cantidad de yeso generada se añadió el volumen necesario de ácido sulfúrico para obtener concentraciones comprendidas entre 0 y 20 g/L, manteniendo constante la cantidad de caliza. Los ensayos se realizaron en atmósfera de nitrógeno para favorecer la formación de iones sulfito, por lo que se seleccionó una proporción de caliza inferior (1%). En la Figura 5.40 se observa que, en estas condiciones, se genera una pequeña cantidad de  $\text{Hg}^0$  cuando el  $\text{Hg}^{2+}(\text{g})$ , en una atmósfera inerte, entra en contacto con la suspensión de caliza en ausencia de especies de azufre (relación caliza/yeso = 100/0). Por tanto, la re-emisión de mercurio o reducción del  $\text{Hg}^{2+}$  no solo depende de la formación de especies reductoras de azufre en el reactor, sino que también parece estar influida por las impurezas de la caliza, hecho que se discutirá en el apartado 5.4.2.



**Figura 5.40.** Efecto de la relación teórica caliza/yeso en la reducción de mercurio.  $[HCl]_{dis}=10$  mM; 1% caliza CaC; composición gaseosa:  $N_2$ ,  $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$  Hg.

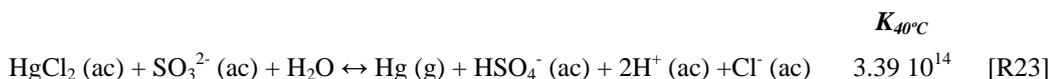
Los datos que se muestran en la Figura 5.40 indican que se produce una reducción de  $\text{Hg}^{2+}$  significativa cuando la relación teórica caliza/yeso es de 50/50 y 0/100, por lo que es probable que se formen iones reductores en la suspensión. Sin embargo, en exceso de ácido sulfúrico no se detectó re-emisión de mercurio.

En la Tabla 5.10 se recoge el pH inicial de las suspensiones, la concentración de mercurio en la fracción sólida y los porcentajes de retención de mercurio en las fracciones sólida y líquida. Para relaciones caliza/yeso 50/50 y 0/100, se reduce la mayor parte del mercurio, siendo por tanto la retención de mercurio en el absorbente y en la fracción líquida muy baja. En cambio, cuando existe un exceso de ácido sulfúrico el mercurio queda disuelto en la fracción líquida en un porcentaje superior al 97%.

**Tabla 5.10.** pH inicial de las suspensiones, concentración de mercurio en el absorbente y retención de mercurio en los subproductos para diferentes relaciones caliza/yeso.

<b>Relación caliza/yeso</b>	<b>pH</b>	<b>[Hg] sólido (<math>\mu\text{g}/\text{g}</math>)</b>	<b>Retención Hg sólido (%)</b>	<b>Retención Hg líquido (%)</b>
50/50	7.6	0.44	2	2
0/100	7.4	0.36	2	n.d.
0/100 ligero exceso $\text{H}_2\text{SO}_4$	4.0	0.38	2	98
0/100 exceso de $\text{H}_2\text{SO}_4$	2.0	0.18	1	99

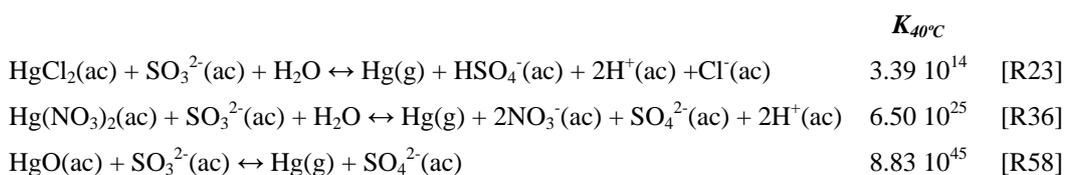
Al inicio de los experimentos cuando la relación caliza/yeso inicial era de 50/50 y 0/100 el pH es superior a 7.0 (Tabla 5.11), pudiendo ocurrir la reacción R23:



Al aumentar la concentración de sulfatos, el equilibrio de la reacción R23 se desplazaría hacia la izquierda, promoviendo la estabilidad del  $\text{Hg}^{2+}$  en la disolución y, en consecuencia, inhibiendo su reducción. De hecho, en exceso de ácido sulfúrico (pH = 4.0 y 2.0) el  $\text{Hg}^{2+}$  no se reduce, ya que formación de  $\text{Hg}^0$  ocurriría para pH superiores a los que los iones sulfito podrían formarse (apartado 5.3.2). Por tanto, los datos obtenidos indican que la re-emisión de  $\text{Hg}^0$  podría evitarse utilizando una lechada de caliza más ácida.

Si se comparan los valores de pH de las suspensiones formadas (Tabla 5.11) se aprecia que para la suspensión de pH 2.0 la concentración de mercurio en el sólido se reduce a 0.18  $\mu\text{g/g}$ . Este hecho sugiere que pH muy ácidos podrían favorecer que las especies de mercurio presentes en el yeso se solubilizan en la fracción líquida. Esta observación justificaría las diferencias en la retención de mercurio en los yesos obtenidos en las centrales térmicas PP1 y PP2.

Las especies de mercurio que pueden estar presentes en los subproductos son  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{HgO}$  o incluso  $\text{HgSO}_4$   $2\text{HgO}$ , siendo  $\text{HgCl}_2$  la más probable. Teóricamente, a partir de la constante de equilibrio de las posibles reacciones de reducción de  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  y  $\text{HgO}$  (R23, R36, R58), se deduce que todas ellas son posibles.

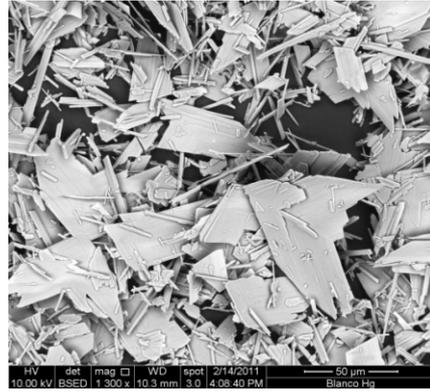


En lo que se refiere a las especies de mercurio, algunos autores sugieren que es probable que este elemento se encuentre en el yeso como  $\text{HgSO}_4$ <sup>47</sup>. Si la suspensión del

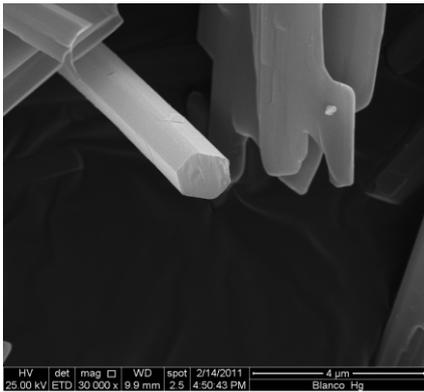
reactor contiene una elevada concentración de iones sulfato, a medida que transcurre el tiempo se va formando sulfato de calcio, que precipita. El exceso de iones sulfato podría interaccionar con los iones  $\text{Hg}^{2+}$  formándose  $\text{HgSO}_4$ , que descompone en medio ácido. Los productos que se generarían como consecuencia de esta descomposición serían ácido sulfúrico y  $\text{HgSO}_4 \cdot 2\text{HgO}$ , que se encontraría en disolución como moléculas no disociadas<sup>52</sup>. En estas condiciones el pH resultante es ácido, impidiéndose la formación de iones sulfito y, por tanto, la formación de  $\text{Hg}^0$ . Sin embargo, puesto que los valores de retención de mercurio en los sólidos son bajos (Tabla 5.10) es muy probable que la especie presente sea  $\text{HgCl}_2$ .

Para comprobar la presencia de iones sulfito en las suspensiones en las que se produjo la reducción de mercurio, se analizó una alícuota de la fracción líquida de la suspensión mediante cromatografía iónica (apartado 3.3.4.1). Para ello los iones sulfito en disolución, tanto de las muestras como de los patrones de calibrado, se estabilizaron con formaldehído. Mediante estos análisis no se detectaron iones sulfito, de lo que se deduce que estos iones podrían ser intermedios de reacción.

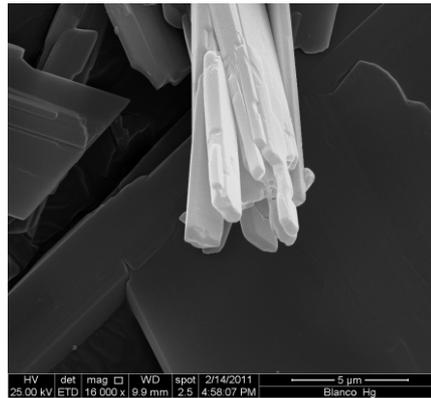
Los resultados de los análisis por XRD indican que el yeso generado contiene  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  como especie mayoritaria y una pequeña proporción de  $\text{CaCO}_3$ . El análisis de carbono total de la muestra obtenida a partir de una relación teórica caliza/yeso 0/100 permitió estimar que la cantidad de caliza residual en la muestra fue del 8%, lo que refleja el elevado grado de conversión en yeso. Mediante SEM se observó que el yeso generado se encuentra constituido por láminas superpuestas y agujas alargadas. En las condiciones experimentales el  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  cristaliza como yeso espejuelo formando láminas apiladas (Figura 5.41.a), observándose además agujas alargadas y finas con forma de prisma hexagonal, correspondientes al yeso fibroso (Figuras 5.41.b y 5.41.c).



(a)



(b)

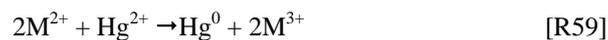


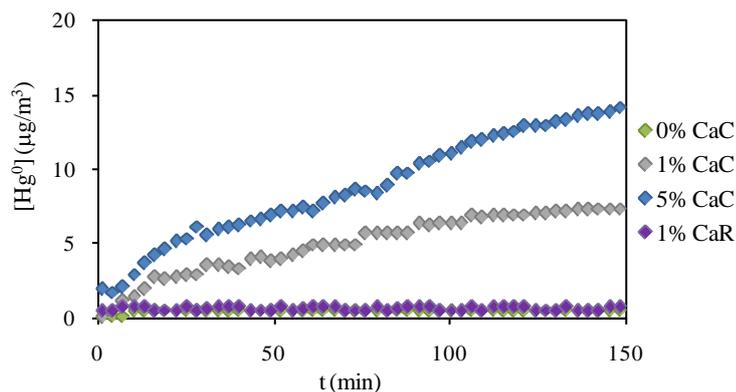
(c)

**Figura 5.41.** Imágenes de SEM del yeso generado a partir de una relación teórica caliza/yeso 0/100: (a) láminas y agujas, (b) y (c) agujas.

#### 5.4.2. Influencia de distintas calizas

A partir de la Figura 5.40 del apartado 5.4.1 se comprobó que, en atmósfera de nitrógeno y en ausencia de especies de azufre en el reactor, parte del  $\text{Hg}^{2+}$  era reducido a  $\text{Hg}^0$  cuando la suspensión contenía caliza  $\text{CaC}$ . Los experimentos realizados con distintas proporciones de la misma caliza (Figura 5.42) indican que se produce un incremento en la concentración de  $\text{Hg}^0$  en el gas a medida que se aumenta la cantidad de esta caliza. Sin embargo, no se produjo reducción de mercurio cuando se usó carbonato de calcio comercial (CaR), sugiriendo que la naturaleza de la caliza o las impurezas de metales podrían favorecer la reducción del  $\text{Hg}^{2+}$  según la reacción R59.



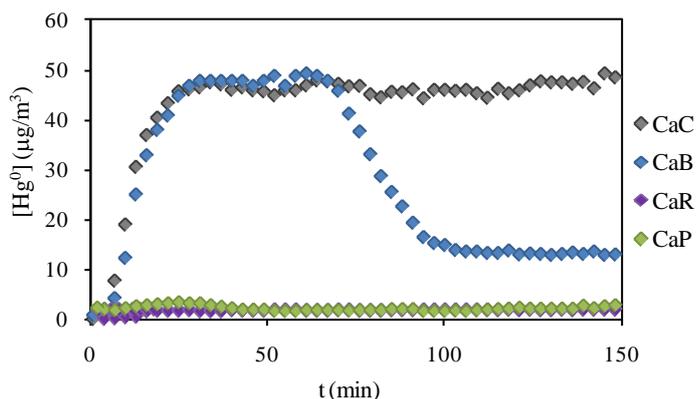


**Figura 5.42.** Emisión de mercurio para suspensiones con diferente porcentaje de caliza CaC y CaR.  $[HCl]_{dis}=10\text{ mM}$ ; composición gaseosa:  $N_2$ ,  $50\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3\text{ Hg}$ .

Para realizar el estudio de la influencia del absorbente se relacionaron los resultados de emisión de  $Hg^0$  obtenidos con el yeso procedente de la caliza CaC en el apartado 5.4.1, con los correspondientes cuando se usaron otras calizas (CaP y CaB) y carbonato de calcio comercial (CaR).

Como se muestra en la Figura 5.43, el comportamiento del mercurio difiere para las diferentes calizas empleadas. Los datos de emisión de mercurio indican que la mayor parte del mercurio que entra en contacto con la lechada de yeso generada a partir de las calizas CaC y CaB es reducida a  $Hg^0$ . Puesto que el análisis de la fracción líquida de la lechada de yeso reveló que las concentraciones de los iones metálicos, tales como el hierro y manganeso, eran inferiores a  $1\text{ }\mu\text{g}/\text{mL}$  y dada la cantidad de especies de azufre en la suspensión, la reacción más probable es la reducción del  $Hg^{2+}$  a través de los iones sulfito según la reacción R23.

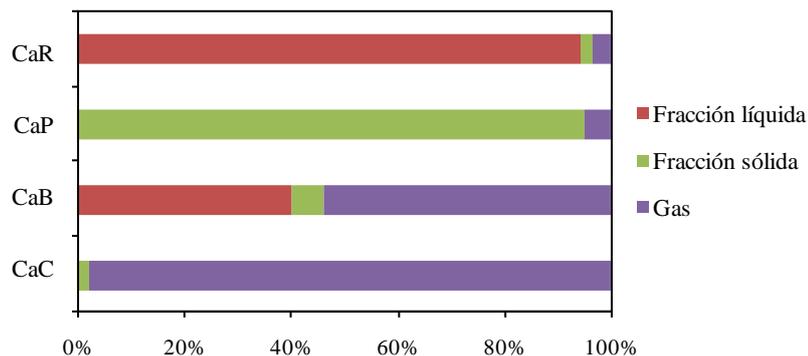




**Figura 5.43.** Emisión de mercurio elemental en los ensayos con yesos generados a partir de diferentes calizas.  $[HCl]_{dis} = 10 \text{ mM}$ ; 1% caliza, relación teórica caliza/yeso 0/100; composición gaseosa:  $N_2$ ,  $50 \mu\text{g}/\text{m}^3 \text{ Hg}$ .

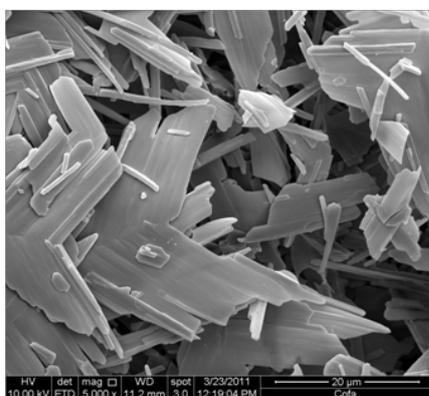
La re-emisión de  $\text{Hg}^0$  en los ensayos realizados con las calizas CaC y CaB puede asociarse, entre otros mecanismos, a su menor reactividad frente al  $\text{SO}_2$  (apartado 5.1.1) y, por tanto, a su mayor capacidad para formar iones sulfito. Así, la estabilidad del mercurio podría relacionarse con la reactividad de las calizas, dado que las más reactivas favorecen la retención de este elemento en los subproductos de desulfuración.

En los ensayos realizados se utilizó la misma cantidad de caliza y ácido sulfúrico, previa comprobación de que el pH de los ensayos se encontraba en el intervalo de operación de los *scrubbers* y se mantenía relativamente constante debido a la formación de una reguladora de iones carbonato y bicarbonato. Sin embargo, al analizar el mercurio en los subproductos, se observa que su reparto en la fase sólida y en la líquida es diferente (Figura 5.44). Cuando se usa como absorbente la caliza CaC o CaB una fracción importante del mercurio sufre reducción y es eliminada en el gas. En cambio, cuando se usa el carbonato de calcio comercial (CaR) y la caliza CaP el mercurio queda retenido prácticamente en su totalidad en la fracción líquida y en la sólida, respectivamente.

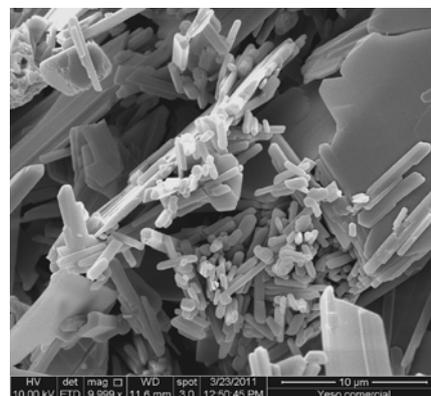


**Figura 5.44.** Reparto de mercurio en los subproductos de desulfuración para diferentes calizas.

La distribución del mercurio en las distintas fases también podría depender de la propia morfología del yeso formado. De hecho, mediante SEM se observó que las características de los yesos formados en ambos casos era diferente (Figura 5.45). Mientras que el yeso generado con la caliza CaP se encuentra constituido fundamentalmente por láminas (Figura 5.45.a), el yeso CaR se compone en gran medida de agregados de prismas de pequeño tamaño (Figura 5.45.b). Por tanto, la retención de mercurio en el yeso obtenido a partir de CaP podría deberse a su adsorción sobre las láminas de yeso, sin descartar la posible influencia de las impurezas de la caliza de partida.



(a)



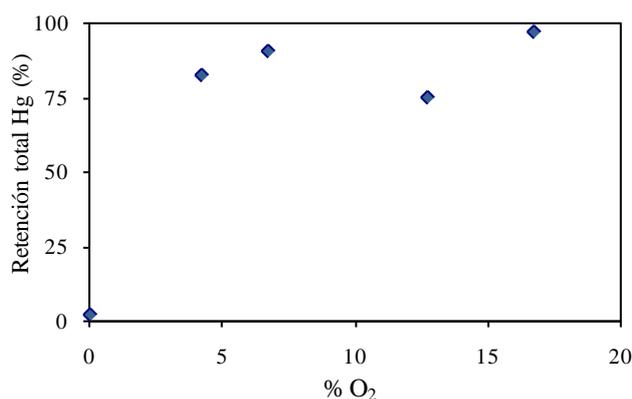
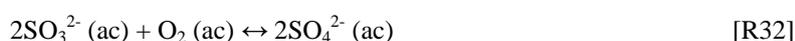
(b)

**Figura 5.45.** Fotografías obtenidas mediante SEM de los yesos generados a partir de las calizas CaP (a) y CaR (b).

### 5.4.3. Influencia de la composición gaseosa en presencia de sólidos

#### 5.4.3.1. Concentración de oxígeno en fase gas

Tal y como se ha comprobado en el apartado 5.4.1, cuando la relación teórica caliza CaC/yeso es de 0/100 se obtiene un subproducto sólido que contiene fundamentalmente yeso. Cuando el reactor contiene una suspensión con esta proporción teórica caliza/yeso y se hace pasar a su través una atmósfera gaseosa inerte conteniendo  $\text{Hg}^{2+}(\text{g})$ , la mayor parte del mercurio sufre reducción, por lo que la proporción de este elemento retenida en la fracción sólida y líquida en estas condiciones es muy baja (Figura 5.44). Sin embargo, cuando se incrementa la proporción de oxígeno en la atmósfera gaseosa (Figura 5.46) se llegan a alcanzar retenciones de hasta el 97%. Este comportamiento se debe a que el oxígeno inhibe la formación de los iones sulfito en la suspensión según la reacción R32 y, por tanto, favorece la captura de mercurio.



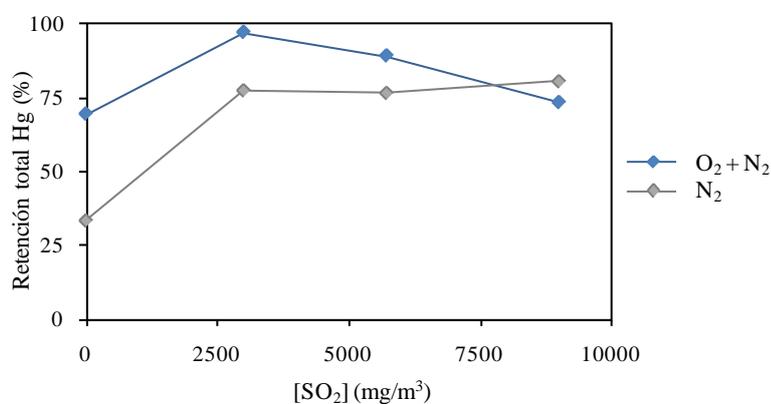
**Figura 5.46.** Relación entre la proporción de mercurio retenida en el reactor y el porcentaje de oxígeno en la corriente gaseosa a la entrada del reactor.

El efecto del oxígeno en estas condiciones experimentales difiere del encontrado cuando se añadían iones sulfito (apartado 5.3.1.2). En aquel caso, el oxígeno impedía la formación de complejos estables de  $\text{Hg}^{2+}$  en la disolución. En cambio, cuando los iones reductores se forman a partir de la caliza y el ácido sulfúrico presente, la presencia de oxígeno impide su formación.

### 5.4.3.2. Concentración de $SO_2$ en fase gas

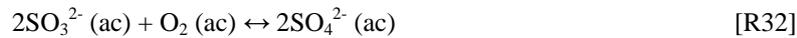
En una planta de desulfuración a escala industrial, la composición de los gases procedentes de la combustión depende de las características del combustible empleado. En función del contenido en azufre del combustible y de las condiciones de operación, la concentración de  $SO_2$  en el gas que alcanza el sistema de desulfuración puede variar en gran medida. Así, en este apartado se pretende determinar el efecto que posee la concentración de  $SO_2$  en  $N_2$  y cuando contiene además un 20% de  $O_2$  en  $N_2$  ( $O_2+N_2$ ). Es importante señalar que el oxígeno afecta no solo a las especies de mercurio que pueden formarse en fase gas según los datos del apartado 5.2.1, sino también a las proporciones de sulfato y sulfito de calcio que se generan en el reactor. Para incrementar la eficiencia de retención de azufre no se añadió inicialmente ácido sulfúrico a la suspensión preparada con la caliza  $CaC$  y se incrementó el porcentaje en sólidos hasta el 5%.

Como se muestra en la Figura 5.47, la retención de mercurio en ausencia de  $SO_2$  es del 33% en ausencia de  $O_2$  en el gas. El resto del mercurio, como se había comprobado en el apartado 5.4.2, es reducido por los iones metálicos procedentes de la caliza. Además, en la atmósfera gaseosa constituida por  $SO_2$  en  $N_2$  se observa que la retención de mercurio se incrementa a valores próximos al 75%.



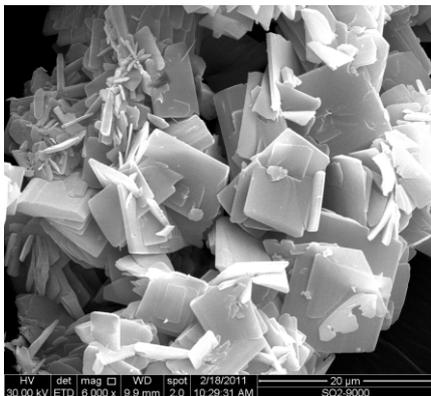
**Figura 5.47.** Relación entre la proporción de mercurio retenida en el reactor y la concentración de dióxido de azufre en la corriente gaseosa a la entrada del reactor.  $[HCl]_{dis}=10$  mM; 5% caliza  $CaC$ ; composición gaseosa:  $SO_2+N_2$  o  $SO_2+O_2+N_2$ ,  $50 \mu g/m^3$  Hg.

En los ensayos realizados con  $O_2+N_2+SO_2$  la retención de mercurio se incrementa de forma significativa respecto a la atmósfera de  $N_2+SO_2$ , dado que el oxígeno inhibe la formación de iones sulfito según la reacción R32.

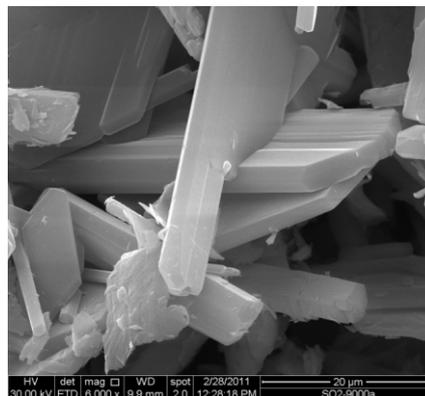


Sin embargo, se detecta una disminución en la retención total de mercurio cuando la concentración de  $SO_2$  pasa de 3000 a 9000  $mg/m^3$ . Estas diferencias indican que la concentración de iones sulfito también se incrementa, favoreciéndose la formación de  $Hg^0$ .

Por otro lado, la retención de mercurio también podría relacionarse con la naturaleza y la morfología de los productos formados. Cuando la composición gaseosa contiene  $O_2+N_2+SO_2$  la mayor parte del azufre puede encontrarse formando yeso, mientras que cuando se compone de  $N_2+SO_2$  lo más probable es la formación de sulfito de calcio. Las imágenes de SEM de los subproductos generados en atmósfera de  $N_2+SO_2$ , es decir, en condiciones típicas de los sistemas de desulfuración que operan sin oxidación forzada, reflejan que el sólido precipita en forma de agregados de láminas de diferente espesor (Figura 5.48.a).



(a)

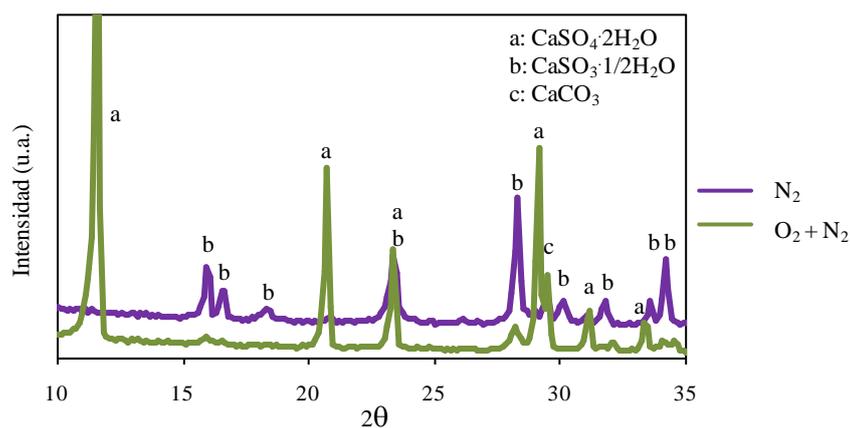


(b)

**Figura 5.48.** Fotografías obtenidas mediante SEM de los subproductos obtenidos en los ensayos en presencia de  $N_2+SO_2$  (a) y  $O_2+N_2+SO_2$  (b).

Sin embargo, cuando la atmósfera gaseosa contiene  $O_2+N_2+SO_2$  el sólido se encuentra constituido por láminas y prismas hexagonales (Figura 5.48.b). Así, en exceso

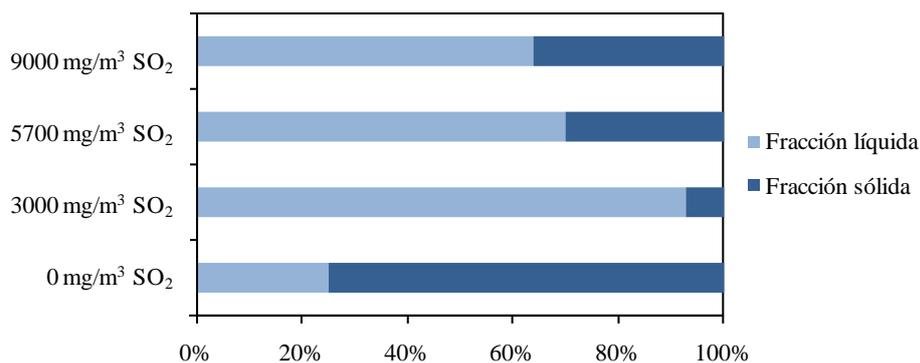
de oxígeno o en condiciones de oxidación forzada el azufre se encuentra formando sulfato de calcio ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). De hecho, los resultados de XRD (Figura 5.49) confirman que la especie mayoritaria en  $\text{N}_2 + \text{SO}_2$  es  $\text{CaSO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ , mientras que en  $\text{O}_2 + \text{N}_2 + \text{SO}_2$  existe  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y cantidades inferiores de  $\text{CaSO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ . El sólido obtenido para concentraciones muy elevadas de  $\text{SO}_2$  en  $\text{N}_2 + \text{O}_2$  ( $9000 \text{ mg/m}^3 \text{ SO}_2$ ) posee un contenido en carbono del 8%, lo que indica el elevado grado de conversión de caliza en yeso.



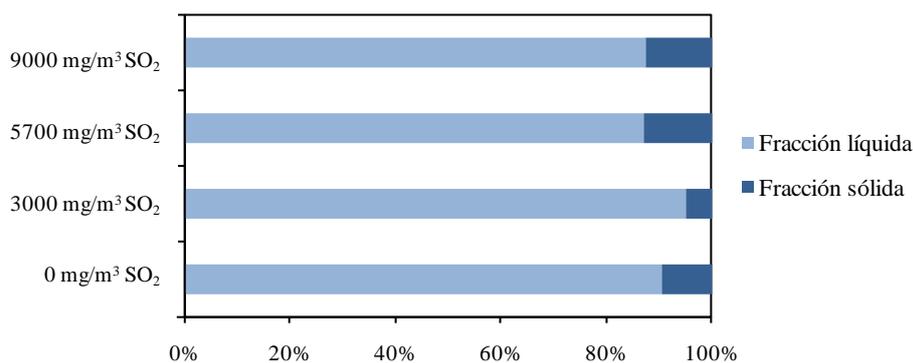
**Figura 5.49.** Difractogramas de las muestras sólidas obtenidas en  $\text{N}_2$  y  $\text{O}_2 + \text{N}_2$ .  $[\text{SO}_2] = 9000 \text{ mg/m}^3$ .

Por todo ello, la mayor retención de mercurio en atmósfera de  $\text{O}_2 + \text{N}_2 + \text{SO}_2$  puede deberse a la capacidad del oxígeno para inhibir las reacciones de reducción del  $\text{Hg}^{2+}$ .

En las Figuras 5.50.a y 5.50.b se presenta el reparto de mercurio en los subproductos sólidos y líquidos para diferentes concentraciones de  $\text{SO}_2$  en  $\text{N}_2$  y en  $\text{O}_2 + \text{N}_2$ . En atmósfera inerte y cuando el  $\text{SO}_2$  no se encuentra presente en la corriente gaseosa una pequeña proporción de mercurio queda retenida en el reactor (Figura 5.50.a), siendo la retención en el sólido del 75%. La retención total de mercurio en  $\text{O}_2 + \text{N}_2 + \text{SO}_2$  es superior a la obtenida en  $\text{N}_2 + \text{SO}_2$  (Figura 5.47). En cambio, en ambos casos se observa un incremento ligero en la proporción de mercurio retenida en el sólido a medida que aumenta la concentración de  $\text{SO}_2$ .



(a)



(b)

**Figura 5.50.** Reparto de mercurio en los subproductos de desulfuración en función de la concentración de SO<sub>2</sub> en N<sub>2</sub> (a) y en O<sub>2</sub>+N<sub>2</sub> (b).

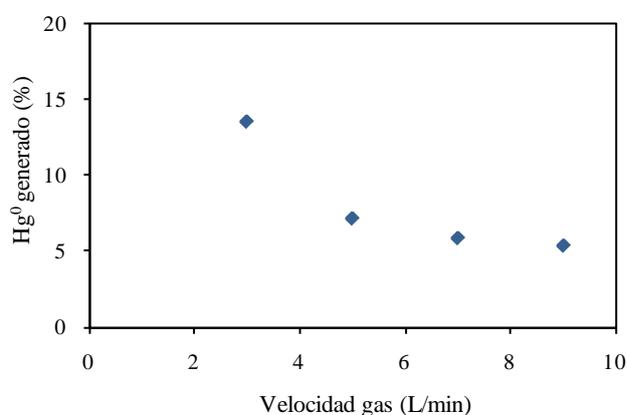
Debe notarse que el porcentaje de retención total de mercurio cuando la concentración de SO<sub>2</sub> en fase gas es de 9000 mg/m<sup>3</sup> es similar en ausencia y en presencia de O<sub>2</sub> (Figura 5.47), pero la retención de mercurio en el sulfito de calcio es significativamente superior a la obtenida en el yeso (Figuras 5.50.a y 5.50.b). Esto indica que el Hg<sup>2+</sup> queda más fácilmente retenido en las partículas de sulfito de calcio, hecho que también ha sido encontrado a escala industrial<sup>130</sup>. En cambio, cuando existe oxígeno en el gas es posible la formación de HgSO<sub>4</sub>, que en un medio ligeramente ácido forma HgSO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O, compuesto que se presenta en la fracción líquida como moléculas no disociadas<sup>52</sup>.

En resumen, la captura de mercurio puede favorecerse a escala industrial mediante la inyección de oxígeno en el *scrubber* o con el uso de combustibles de bajo contenido en

azufre, mientras que se puede lograr que las especies de  $\text{Hg}^{2+}$  sean retenidas en la fase sólida si el sistema opera sin oxidación forzada.

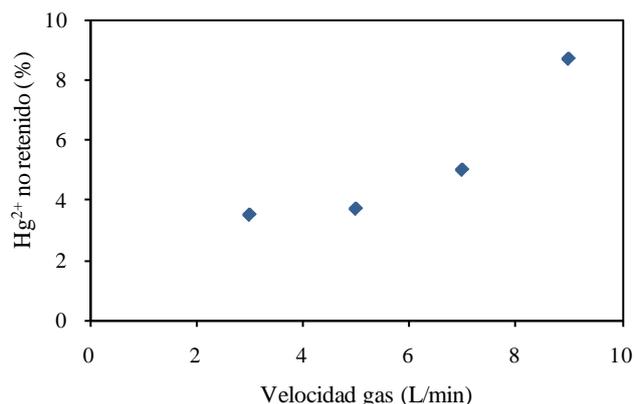
#### 5.4.4. Influencia de la velocidad del gas

El tiempo de contacto se relaciona con la relación L/G de los *scrubbers*, que refleja la transferencia de masa entre el gas y el líquido. Para evaluar la magnitud de este efecto, se ha determinado la influencia de la relación L/G manteniendo tanto el nivel de lechada de yeso como su proporción en sólidos constantes en el reactor y aumentando el flujo de gas conteniendo  $\text{Hg}^{2+}$  en el intervalo de operación del HovaCAL (2.5-10 L/min).



**Figura 5.51.** Relación entre la reducción de mercurio y la velocidad del gas que atraviesa el reactor. 1% caliza CaC, relación teórica caliza/yeso 0/100. [HCl] dis=20 mM; composición gaseosa:  $100 \mu\text{g}/\text{m}^3 \text{Hg}^{2+}$ , aire.

Disminuyendo el flujo de gas se favorece el contacto de las especies de mercurio presentes en el gas con la lechada de yeso (Figura 5.51), incrementándose la formación de  $\text{Hg}^0$  en el reactor. Además, se observa que a flujos elevados una cantidad significativa de  $\text{Hg}^{2+}$  no es retenida en el reactor (Figura 5.52).



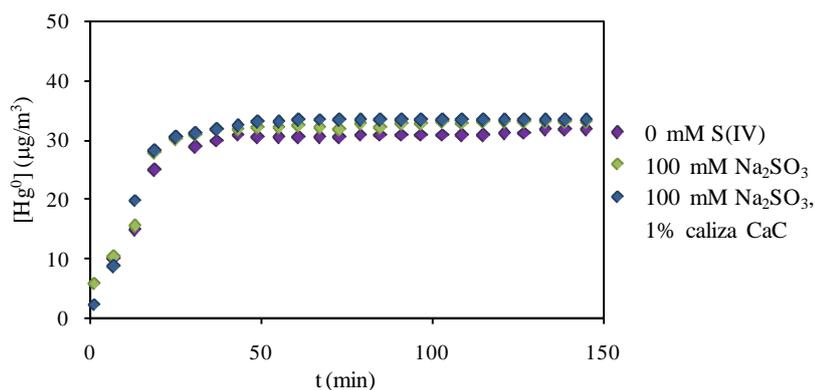
**Figura 5.52.** Relación entre el% de mercurio oxidado no retenido en el reactor y la velocidad del gas que lo atraviesa.

Conviene recordar que durante el muestreo PP2-2008 la central térmica operó con una relación L/G más baja que en PP2-2007, es decir, el volumen de gas por unidad de tiempo que atravesó el *scrubber* fue superior. Por tanto, los datos obtenidos a escala de laboratorio corroboran los resultados a escala industrial, dado que durante el muestreo PP2-2008 la captura de mercurio oxidado se reducía. Por tanto, velocidades del gas de entrada al *scrubber* bajas, o lo que es lo mismo relaciones L/G elevadas, favorecen la transferencia de masa entre las especies oxidadas de mercurio en el gas y la suspensión.

#### 5.4.5. Presencia de especies de S(IV)

Aunque ya se ha demostrado previamente que la reducción de mercurio puede producirse como consecuencia de la formación de especies de azufre de carácter reductor en la fracción líquida del *scrubber* (apartado 5.3), es necesario evaluar el efecto de la adición de sulfito sódico en presencia de caliza para la comparación de los resultados.

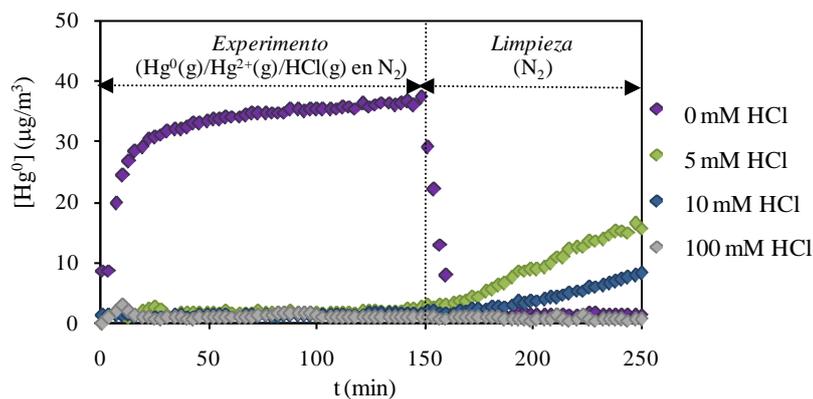
El estudio se ha realizado para concentraciones bajas de  $\text{Hg}^{2+}(\text{g})$ , cuando la corriente gaseosa contenía una mezcla de  $\text{Hg}^0(\text{g})$  y  $\text{Hg}^{2+}(\text{g})$ , y para concentraciones más elevadas de  $\text{Hg}^{2+}(\text{g})$ . Los datos obtenidos para la mezcla de  $\text{Hg}^0$  y  $\text{Hg}^{2+}$  (Figura 5.53) indican que la presencia de sulfito sódico en el reactor no modifica la retención de mercurio de forma significativa, incluso en presencia de la caliza CaC, con la que se había observado reducción de mercurio en el reactor.



**Figura 5.53.** Efecto de la presencia de especies de S(IV) y de la caliza CaC en la reducción de mercurio. Composición gaseosa:  $N_2$ ,  $50 \mu\text{g}/\text{m}^3 \text{Hg}$ .

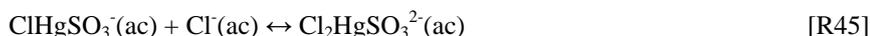
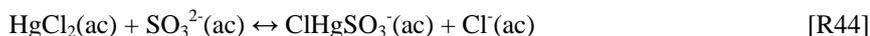
Cuando se añade HCl a la disolución evaporada en concentraciones comprendidas entre 5 y 100 mM todo el mercurio se encuentra presente como  $\text{Hg}^{2+}(\text{g})$  y, como consecuencia, una mayor cantidad de este elemento es retenida en la suspensión del reactor (Figura 5.54). En ausencia de HCl en la disolución que se evapora, la concentración de  $\text{Hg}^0$  es significativa y, al igual que cuando existe una mezcla de  $\text{Hg}^0$  y  $\text{Hg}^{2+}$  (Figura 5.53), no se detecta re-emisión de mercurio debida a las especies de S(IV).

En la Figura 5.54 se aprecia que cuando la evaporación de mercurio se produce a partir de una disolución conteniendo HCl, es decir, cuando se espera que una de las especies de mercurio en el gas sea  $\text{HgCl}_2(\text{g})$  y se produzca asimismo una concentración significativa de  $\text{HCl}(\text{g})$ , una vez finalizado el experimento y durante la etapa de limpieza en la que no se introduce mercurio en el reactor, la concentración de  $\text{Hg}^0$  aumenta. Este incremento en la concentración de  $\text{Hg}^0$  es menor cuando el mercurio se genera en disoluciones con concentraciones más elevadas de HCl.

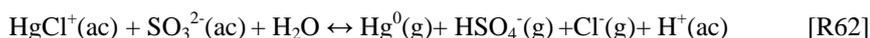
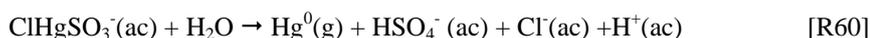


**Figura 5.54.** Efecto de la adición de  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  al reactor en la emisión de mercurio para la evaporación de disoluciones conteniendo diferentes cantidades de HCl. 1% caliza CaC, 100 mM  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ; composición gaseosa:  $\text{N}_2$ ,  $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$  Hg.

La formación de  $\text{Hg}^0$  podría producirse como consecuencia de que se agoten los iones cloruro y los complejos formados entre los iones  $\text{Hg}^{2+}$  y  $\text{Cl}^-$  no sean estables y se descompongan generando  $\text{Hg}^0$ . Las posibles reacciones que explican la retención de mercurio en el reactor en presencia de iones cloruro y sulfito son las que se recogen en el apartado 5.3.3.2:



Las reacciones que implican la formación de  $\text{Hg}^0$  a partir de la descomposición de complejos de  $\text{Hg}^{2+}$  en estas condiciones son:



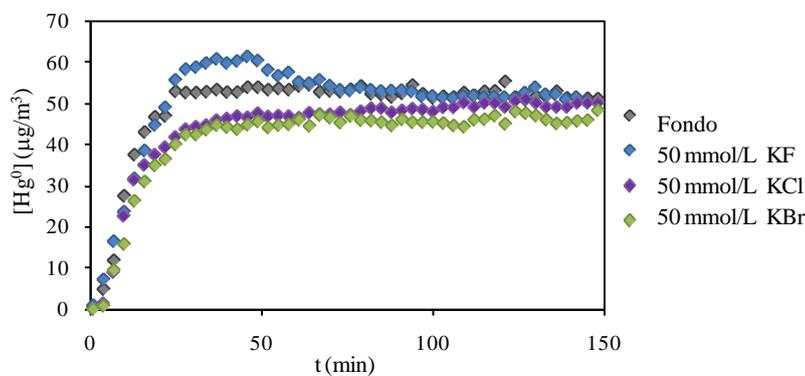
El diagrama de equilibrio termodinámico obtenido para una composición análoga a la de la suspensión empleada se muestra en la Figura I del Anexo II. Los datos obtenidos predicen que, en estas condiciones, el mercurio no sufre reducción sino que, en exceso de HCl en el gas, se encuentra formando  $\text{HgCl}_4^{2-}$ . Experimentalmente, no se ha detectado  $\text{Hg}^0$ , por lo que el mercurio podría encontrarse formando  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{HgCl}_3^-$  o  $\text{HgCl}_4^{2-}$  en función de la cantidad de iones cloruro disponible. Sin embargo, puesto que las especies

formadas generan  $\text{Hg}^0(\text{g})$  y los complejos  $\text{HgCl}_x^{2-x}$  son estables, es probable que las especies de mercurio presentes sean las consideradas en las reacciones R60 y R61.

#### 5.4.6. Influencia de iones halogenuro en la suspensión del reactor

En los muestreos PP2-2007 y PP2-2008 se han encontrado concentraciones de iones fluoruro en las aguas de los sistemas de desulfuración significativamente diferentes (apartado 4.3.2), siéndolo también la proporción de mercurio retenida en ambos muestreos. Además, se ha comprobado que los iones  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$  y  $\text{Br}^-$  son capaces de formar complejos estables con el mercurio en disoluciones acuosas de iones sulfito (apartado 5.3.3.2) y, por tanto, de inhibir su reducción.

Para estudiar la posible relación entre la re-emisión de mercurio y la concentración de halogenuros se ha añadido a la lechada de caliza sales de estos iones. Es necesario recordar aquí que parte de estos iones pueden precipitar formando  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$  y  $\text{CaBr}_2$ , siendo los dos últimos sólidos parcialmente solubles en la fracción líquida. En la Figura 5.55 se indica la señal de fondo cuando el reactor contiene yeso generado a partir de la caliza  $\text{CaC}$  y el ácido sulfúrico necesario para obtener una relación caliza/yeso teórica 0/100. Esta señal es debida, como ya se ha comentado (apartado 5.4.2), a la reacción entre el  $\text{Hg}^{2+}$  y los iones  $\text{SO}_3^{2-}$ .



**Figura 5.55.** Influencia de varios halogenuros en la emisión de mercurio.  $[\text{HCl}]_{\text{dis}} = 10 \text{ mM}$ ; 1% caliza  $\text{CaC}$ , relación teórica caliza/yeso 0/100; composición gaseosa:  $\text{N}_2$ ,  $50 \mu\text{g}/\text{m}^3 \text{ Hg}$ .

Las curvas de emisión de mercurio recogidas en la Figura 5.55 reflejan que no existen diferencias significativas en la retención de mercurio en presencia de sales de iones  $F^-$ ,  $Cl^-$  y  $Br^-$ . Sin embargo, la concentración de mercurio en los sólidos sí difiere en función de los iones presentes en la disolución (Tabla 5.11). Las concentraciones de mercurio en la fracción sólida cuando se añaden iones cloruro o bromuro son similares a la obtenida en ausencia de estos iones. Sin embargo, cuando se añaden iones fluoruro a la suspensión la concentración de mercurio en el yeso es significativamente mayor (1.25  $\mu\text{g/g}$ ), lo que indica que parte del mercurio puede quedar adsorbido sobre las partículas de  $\text{CaF}_2$ .

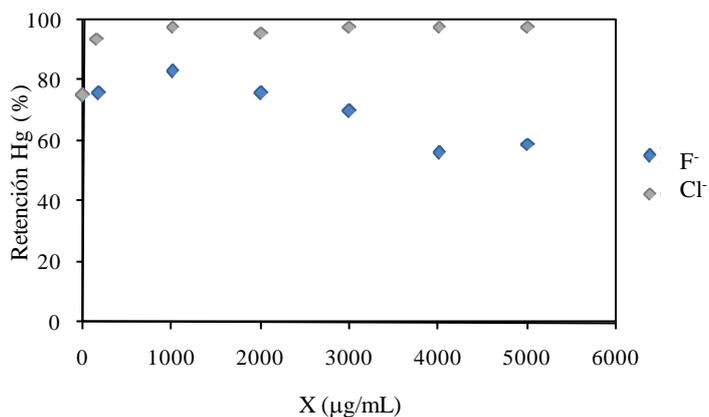
**Tabla 5.11.** Concentración de halogenuros ( $X = F^-$ ,  $Cl^-$  o  $Br^-$ ) en las fracciones líquidas obtenidas en los ensayos de retención y concentración de mercurio en la fracción sólida.

<i>Ensayo</i>	<i>Concentración X (g/L)</i>	<i>[Hg] fracción sólida (<math>\mu\text{g/g}</math>)</i>
Yeso CaC (fondo)	-	0.35
Yeso CaC, 50 mmol/L $F^-$	0.33	1.25
Yeso CaC, 50 mmol/L $Cl^-$	20.5	0.30
Yeso CaC, 50 mmol/L $Br^-$	3.94	0.28

Los análisis de las fracciones líquidas (Tabla 5.11) indican que la concentración de halogenuros en las aguas es elevada, incluso cuando se añade KF a la suspensión de yeso. Por tanto, el comportamiento del mercurio encontrado sugiere que la reducción del mercurio es más favorable que la formación de complejos  $\text{HgX}_2$  en la lechada de yeso. De hecho, la constante de equilibrio de la reacción de reducción del  $\text{Hg}^{2+}$  es superior a las correspondientes para la formación de las distintas especies  $\text{HgX}_2$ .

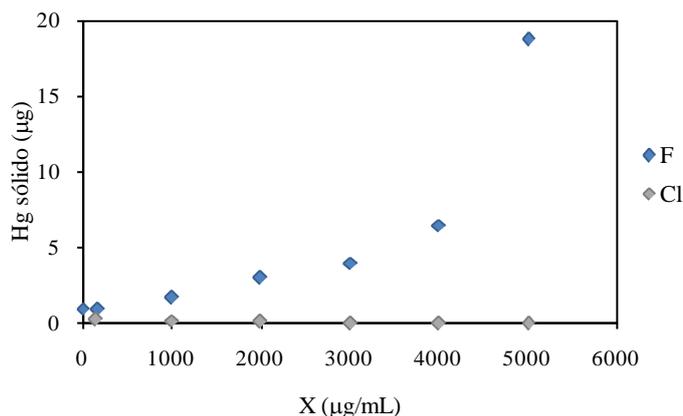
	$K_{40^\circ\text{C}}$	
$\text{Hg}^{2+}(\text{ac}) + \text{SO}_3^{2-}(\text{ac}) + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Hg}^0(\text{g}) + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{ac})$	$2.31 \cdot 10^{17}$	[R63]
$\text{Hg}^{2+}(\text{ac}) + 2\text{F}^-(\text{ac}) \leftrightarrow \text{HgF}_2(\text{ac})$	$4.90 \cdot 10^{-2}$	[R64]
$\text{Hg}^{2+}(\text{ac}) + 2\text{Cl}^-(\text{ac}) \leftrightarrow \text{HgCl}_2(\text{ac})$	$4.70 \cdot 10^{13}$	[R65]
$\text{Hg}^{2+}(\text{ac}) + 2\text{Br}^-(\text{ac}) \leftrightarrow \text{HgBr}_2(\text{ac})$	$7.92 \cdot 10^{16}$	[R66]

A escala industrial se observó que las concentraciones de fluoruros en las fracciones líquidas de las lechadas de yeso, recogidas durante los muestreos PP1, PP2-2007 y PP2-2008, variaban entre 54 y 1055  $\mu\text{g/mL}$ , mientras que las de los iones cloruro entre 856 y 3369  $\mu\text{g/mL}$  (apartado 4.3.2). Dado que los resultados derivados de las especies de mercurio en fase gas durante los muestreos indicaban que no ocurría re-emisión de mercurio y para confirmar la influencia de los halogenuros en el reparto de este elemento en los subproductos, se realizaron ensayos añadiendo al reactor sulfato de calcio y mercurio a partir de una disolución patrón de  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  para obtener una concentración final de este elemento de 2  $\mu\text{g/mL}$ , similar a las de las fracciones líquidas de los muestreos realizados en PP2. En los resultados obtenidos en estas condiciones pasando una corriente gaseosa inerte a través del reactor para eliminar el  $\text{Hg}^0$ , se observa que la retención de  $\text{Hg}^{2+}$  es del 76% en ausencia de iones halogenuro (Figura 5.56), lo que se debe a que la estabilidad del  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  en la disolución es inferior a la del  $\text{HgCl}_2$  que se generaba mediante el HovaCAL en el resto de los ensayos. Los iones cloruro estabilizan el mercurio en la suspensión impidiendo la formación de  $\text{Hg}^0$ , debido a la mayor estabilidad de los complejos entre los iones  $\text{Hg}^{2+}$  y  $\text{Cl}^-$ . Los iones fluoruro, a concentraciones superiores a 1000  $\mu\text{g/mL}$ , pueden favorecer la formación de  $\text{HgF}_2$  en la suspensión, que descompone generando  $\text{HgO}(\text{s})$ . Sin embargo, para concentraciones más elevadas de iones fluoruro éstos precipitan como  $\text{CaF}_2$  y parte del mercurio es eliminado del reactor como  $\text{Hg}^0$ .



**Figura 5.56.** Retención de mercurio en el reactor para diferentes concentraciones de halogenuros ( $X=\text{F}^-$  o  $\text{Cl}^-$ ) en la suspensión del reactor. 1% yeso,  $[\text{Hg}]=2.0 \mu\text{g/mL}$ ; composición gaseosa:  $\text{N}_2$ .

Se observa que la cantidad de mercurio retenida en el sólido no depende de la concentración de cloruros (Figura 5.57). Considerando la retención total (Figura 5.56), puede afirmarse que el incremento en la concentración de iones cloruro favorece la formación de complejos  $\text{HgCl}_x^{2-x}$  en la fracción líquida. Sin embargo, se aprecia de nuevo un incremento en la cantidad de mercurio en el sólido para la adición de concentraciones muy elevadas de iones fluoruro, lo que puede deberse a su adsorción sobre las partículas de  $\text{CaF}_2$  o a la formación de  $\text{HgF}_2$ , que descompone generando  $\text{HgO}(s)$ .



**Figura 5.57.** Cantidad de mercurio en la fracción sólida para diferentes concentraciones de halogenuros ( $X = F$  o  $Cl$ ) en la fracción líquida del reactor. 1% yeso,  $[\text{Hg}] = 2.0 \mu\text{g/mL}$ ; composición gaseosa:  $\text{N}_2$ .

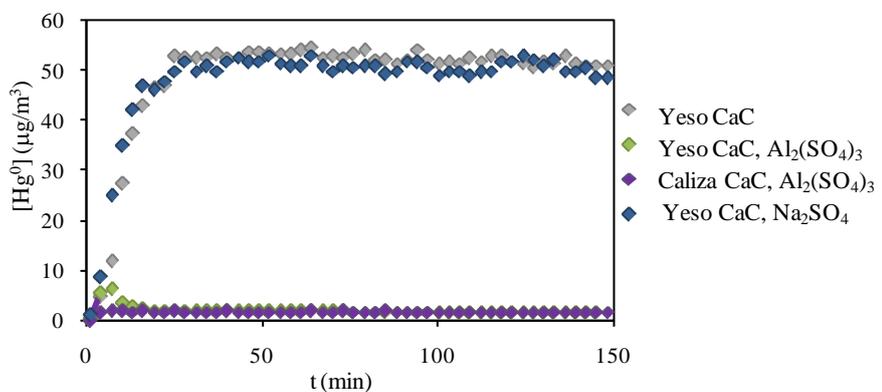
#### 5.4.7. Utilización de aditivos

En el apartado 5.4.2 se mostraron los resultados de varios test que indicaban que, para una relación caliza  $\text{CaC}/\text{ácido}$  dada, el mercurio era liberado del reactor a medida que el gas entraba en contacto con la suspensión de yeso. Los iones sulfito o bien los iones metálicos procedentes de la caliza favorecían la reducción de las especies de mercurio oxidado. Por ello, puede plantearse la utilización de aditivos que permitan capturar el  $\text{Hg}^{2+}$  en la suspensión del *scrubber*. Para evaluar el efecto de diferentes aditivos, los experimentos se han realizado con la caliza  $\text{CaC}$ , que permitía la formación de  $\text{Hg}(g)$  en la suspensión cuando la corriente gaseosa contenía nitrógeno (apartado 5.4.2). En este apartado se evalúa el efecto que poseen en la captura de mercurio: i) el aditivo utilizado en la central térmica PP2, ii) hidrogenosulfuro de sodio, iii) tiosulfato de

sodio y iv) TMT. Además se estimó el efecto del uso de reactivos de carácter oxidante (Fenton), ya empleados para incrementar la oxidación de mercurio en fase gas<sup>131</sup>, en la retención de este elemento en el *scrubber*.

#### 5.4.7.1. Adición de sulfato de aluminio a la lechada de yeso

Al reactor, conteniendo una suspensión de yeso preparada a partir de la caliza CaC, se añadió una pequeña cantidad de sulfato de aluminio, que se corresponde con 1 mmol de iones sulfato. Cuando se añade este aditivo al reactor conteniendo yeso se ha observado que el pH de la suspensión disminuye a 2.5 y que el  $\text{Hg}^{2+}$  no se reduce (Figura 5.58). Además, si se añade una cantidad de iones sulfato similar en presencia caliza CaC tampoco se detecta  $\text{Hg}^0$ . Ello indica que el aditivo impide la generación de  $\text{Hg}^0$ , producida por los iones sulfato.



**Figura 5.58.** Influencia del sulfato de aluminio en la emisión de mercurio.  $[\text{HCl}]_{\text{dis}} = 10 \text{ mM}$ ;  $1 \text{ mmol } \text{SO}_4^{2-} (\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \text{ o } \text{Na}_2\text{SO}_4)$ . Composición gaseosa:  $\text{N}_2$ ,  $50 \text{ } \mu\text{g}/\text{m}^3 \text{ Hg}$ .

Para confirmar que la retención de mercurio en presencia de sulfato de aluminio se debe a la disminución en el pH y no a la presencia de los iones sulfato, se ha empleado además  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  como fuente de iones sulfato. Los resultados obtenidos demuestran que cuando se añade la misma cantidad de iones sulfato como sal de sodio se produce reducción (Figura 5.58). Por tanto, el sulfato de aluminio inhibe la reducción del mercurio oxidado posiblemente como consecuencia de la disminución del pH en la suspensión.

En la Tabla 5.12 se recogen los porcentajes de mercurio retenido en los diferentes subproductos. Los valores indican que en ausencia de sulfato de aluminio (experimentos A y D) existe una retención muy baja en los subproductos, dado que la mayor parte del mercurio es eliminada en el gas. Sin embargo, cuando el sulfato de aluminio se encuentra presente en el reactor, bien sea en ausencia de yeso (experimento B) o en su presencia (experimento C) el mercurio es retenido fundamentalmente en la fracción líquida. Por tanto, puede concluirse que la presencia de sulfato de aluminio en el reactor disminuye el pH impidiendo la reducción del  $\text{Hg}^{2+}$ .

**Tabla 5.12.** Reparto de mercurio en la fracción sólida y líquida de los subproductos.

<i>Experimento</i>	<i>Retención Hg fracción sólida (%)</i>	<i>Retención Hg fracción líquida (%)</i>
A (yeso CaC)	2	n.d.
B (caliza CaC, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ )	3	97
C (yeso CaC, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ )	2	98
D (yeso CaC, $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )	3	n.d.

Las retenciones obtenidas en este apartado son similares a las presentadas en la Tabla 5.10 del apartado 5.4.1. En ambos casos la retención de mercurio es superior para suspensiones preparadas a partir de la caliza CaC más ácidas. Por tanto, estos resultados confirman que el valor del pH es crítico en los procesos de re-emisión de mercurio.

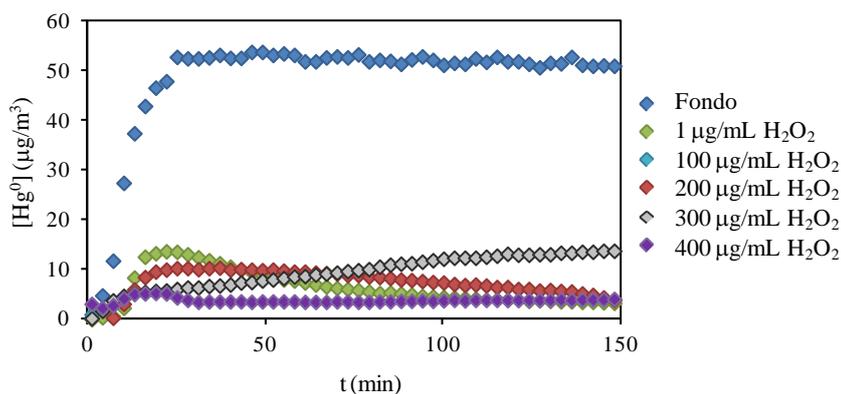
En la Figura II del Anexo II se muestra el diagrama de equilibrio termodinámico obtenido para las condiciones experimentales utilizadas. Según estos datos, las especies de mercurio que pueden formarse en ausencia y en presencia de sulfato de aluminio son similares, dado que la cantidad de sulfato que aporta el aditivo es despreciable frente a la que añade para formar el yeso.

#### **5.4.7.2. Adición de reactivos Fenton ( $\text{FeCl}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ y $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{H}_2\text{O}_2$ ) a la lechada de yeso**

La combinación de  $\text{FeCl}_3$  y  $\text{H}_2\text{O}_2$  o  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  y  $\text{H}_2\text{O}_2$  permite generar radicales  $\text{OH}^\bullet$ , que son susceptibles de oxidar el  $\text{Hg}^0$  que llega a los sistemas de desulfuración. El radical  $\text{OH}^\bullet$  es capaz de promover la oxidación del  $\text{Hg}^0$  a  $\text{Hg}^{2+}$ , siendo este último

retenido en los sistemas de desulfuración. Los reactivos implicados en este proceso no solo son potencialmente capaces de oxidar el  $\text{Hg}^0$ , sino que también podrían inhibir las reacciones de reducción de las especies oxidadas de mercurio.

En primer lugar, se hizo pasar la corriente gaseosa de  $\text{N}_2$  conteniendo  $\text{Hg}^{2+}$  a través de la lechada de yeso preparada a partir de la caliza  $\text{CaC}$  y a la que se añadieron diferentes cantidades de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Los datos obtenidos indican que el  $\text{H}_2\text{O}_2$  inhibe la reducción de mercurio, si bien no se ha detectado una relación entre la cantidad de  $\text{H}_2\text{O}_2$  añadida y la retención de este elemento en el reactor (Figura 5.59).

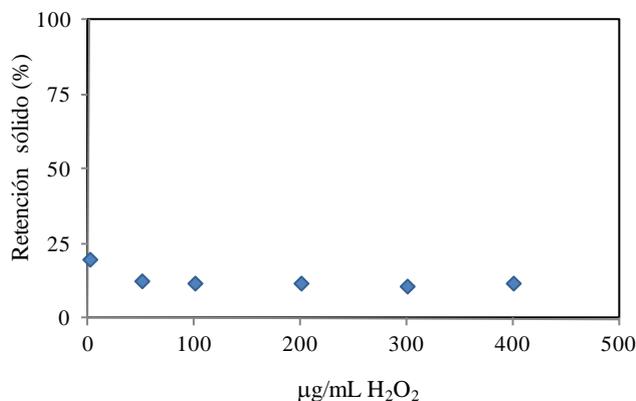


**Figura 5.59.** Efecto de la concentración de  $\text{H}_2\text{O}_2$  en la retención de mercurio. Composición gaseosa:  $\text{N}_2$ ,  $50 \mu\text{g}/\text{m}^3 \text{Hg}$ .

Como se había visto en el apartado 5.4.1, la retención de mercurio en el sólido era del 2% en ausencia de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Tabla 5.10). Esta baja retención se debe a que la mayor parte del mercurio gaseoso que entra en contacto con la suspensión del *scrubber* sufre reducción. En cambio, en presencia de  $\text{H}_2\text{O}_2$  la retención de mercurio se incrementa de forma significativa, tal y como puede observarse además en los resultados de la Figura 5.60, donde se representa la retención de mercurio en la fracción sólida respecto a la cantidad de  $\text{H}_2\text{O}_2$  añadida. El porcentaje de mercurio retenido en el sólido varía entre el 11 y 20% para las diferentes concentraciones de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , quedando el resto disuelto en la fracción líquida.

El potencial redox del par  $\text{Hg}^0/\text{Hg}^{2+}$  es 0.85 V. Según los datos de la bibliografía, para que esta reacción se lleve a cabo es necesario tener exceso de  $0.3\text{-}0.4 \text{ V}^{132}$ , por lo

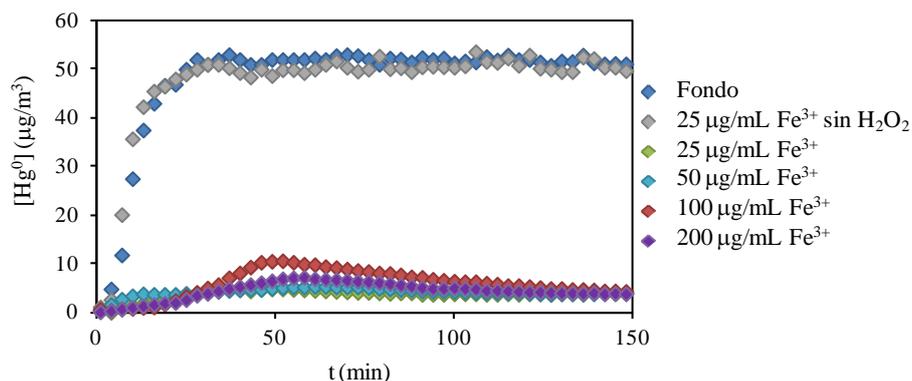
que el potencial de oxidación de los oxidantes debe ser de al menos 1.2 V. El  $\text{H}_2\text{O}_2$  cumple este requisito, por lo que puede actuar oxidando el  $\text{Hg}^0$  que se genera. Además, esta especie oxidante impide la formación de las especies reductoras de azufre.



**Figura 5.60.** Relación entre la proporción de mercurio retenida en la fracción sólida y la concentración de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

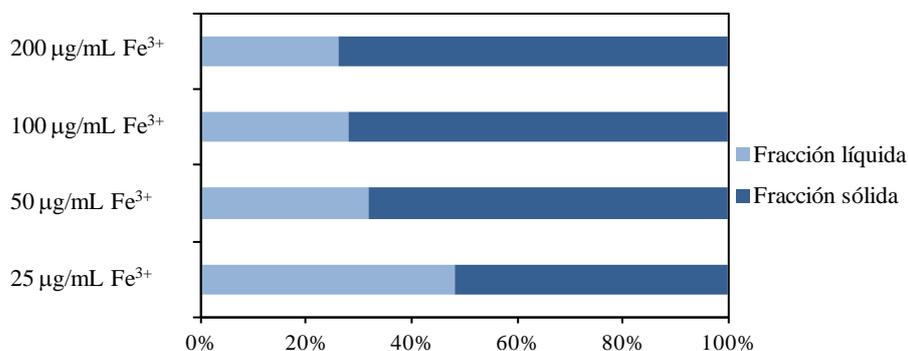
Los datos termodinámicos recogidos en el Figura III del Anexo II reflejan un incremento en la formación de  $\text{HgSO}_4$  al adicionar  $\text{H}_2\text{O}_2$ . El  $\text{HgSO}_4$  al pH de la suspensión, que oscila en torno a 7, descompone generando  $\text{HgO}(s)$ , incrementándose así el porcentaje de mercurio retenido en el yeso. No obstante, la mayor parte del  $\text{HgCl}_2(g)$  que entra en el reactor queda retenido en la fracción líquida.

Los resultados obtenidos cuando se varió la concentración de  $\text{FeCl}_3$  manteniéndose constante la proporción de  $\text{H}_2\text{O}_2$  indican que ambos reactivos inhiben la reducción de mercurio, no habiéndose detectado una relación directa entre la cantidad de  $\text{FeCl}_3$  y el  $\text{Hg}^0$  generado (Figura 5.61). Además, no se han observado diferencias en la reducción del  $\text{Hg}^{2+}$  cuando solamente se añadió  $\text{FeCl}_3$ , lo que pone de manifiesto que en las condiciones experimentales los iones cloruro no son capaces de estabilizar el mercurio en la lechada de yeso, como ya se había comprobado previamente en el apartado 5.4.6.



**Figura 5.61.** Efecto de la concentración de  $\text{FeCl}_3$  en la retención de mercurio ( $[\text{H}_2\text{O}_2]=200 \mu\text{g/mL}$ ). Composición gaseosa:  $\text{N}_2$ ,  $50 \mu\text{g/m}^3 \text{Hg}$ .

En la Figura 5.62 se muestran los porcentajes de retención de mercurio en la fracción sólida y líquida de la lechada de yeso para diferentes concentraciones de  $\text{FeCl}_3$ .



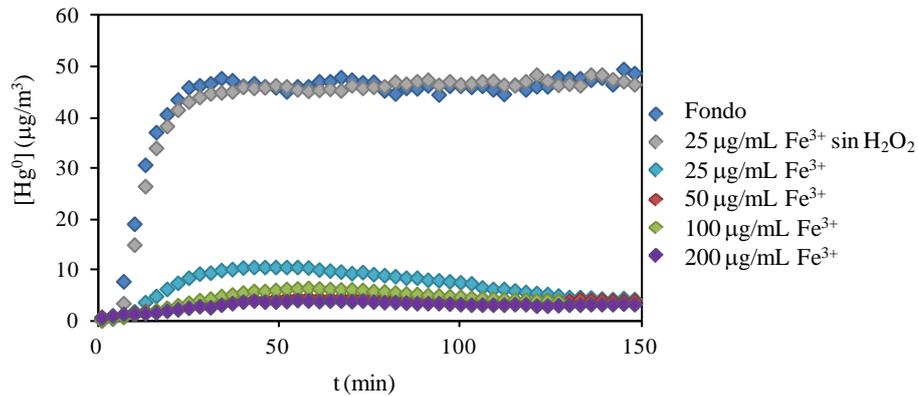
**Figura 5.62.** Relación entre la proporción de mercurio retenida en la fracción sólida y líquida respecto a la concentración de  $\text{FeCl}_3$  ( $[\text{H}_2\text{O}_2]=200 \mu\text{g/mL}$ ).

Estos resultados indican que a medida que se incrementa la concentración de  $\text{FeCl}_3$  en el reactor, aumenta la retención de mercurio en la fracción sólida. Una posible explicación sería que el mercurio se adsorbe sobre el yeso y/o sobre el  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  que podría precipitar al pH de la suspensión.

La existencia de  $\text{H}_2\text{O}_2$  en el medio, ya sea en presencia o ausencia de  $\text{FeCl}_3$ , impide la formación de  $\text{Hg}^0$ . Por tanto, la estabilidad del mercurio en el reactor se debe

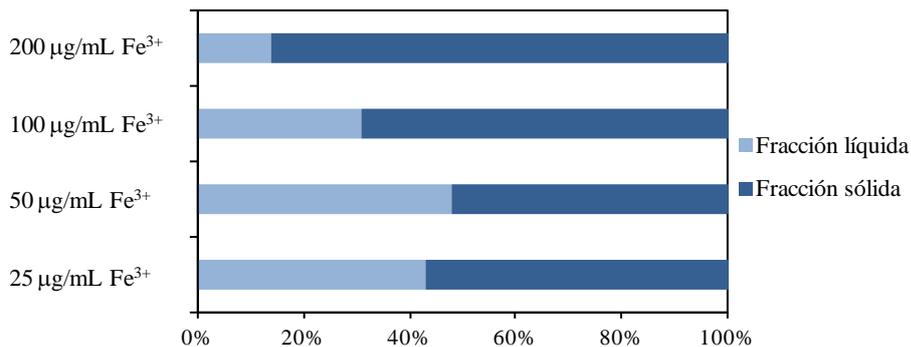
esencialmente al efecto oxidante del  $\text{H}_2\text{O}_2$ . El  $\text{H}_2\text{O}_2$ , incluso en pequeñas cantidades, impide la reducción de los iones  $\text{SO}_4^{2-}$  a  $\text{SO}_3^{2-}$  y, por tanto, evita re-emisión del mercurio.

Los datos derivados de los ensayos realizados con  $\text{FeCl}_3$  se compararon con los obtenidos con  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ . En la Figura 5.63 se aprecia que el  $\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$  no afecta a la reducción de mercurio, mientras que cuando se añade además  $\text{H}_2\text{O}_2$  el mercurio se estabiliza en la suspensión.



**Figura 5.63.** Efecto del  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  en la retención de mercurio ( $[\text{H}_2\text{O}_2]=200 \mu\text{g/mL}$ ). Composición gaseosa:  $\text{N}_2$ ,  $50 \mu\text{g/m}^3 \text{Hg}$ .

Aunque la proporción de  $\text{Hg}^0$  emitida es similar para las diferentes concentraciones de  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  en presencia de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , se observa que a medida que se incrementa la concentración de  $\text{Fe}^{3+}$  en la lechada de yeso se favorece la retención de mercurio en el sólido (Figura 5.64).

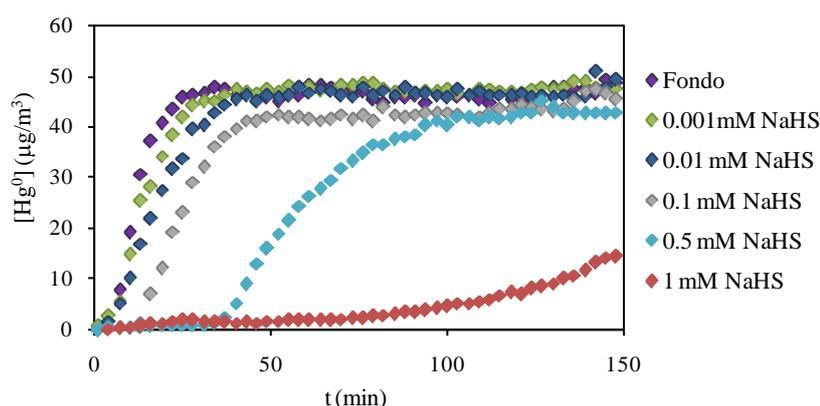


**Figura 5.64.** Relación entre la proporción de mercurio retenido en la fracción sólida y líquida de la lechada y la concentración de  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)$  ( $[\text{H}_2\text{O}_2]=200 \mu\text{g/mL}$ ).

Si se compara la retención de mercurio en la fracción sólida para las diferentes sales de hierro (Figuras 5.62 y 5.64) se puede concluir que la retención se favorece cuando se añade  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ . Este hecho sugiere que la adición de iones sulfato a la disolución a pH en torno a 7 podría favorecer la formación de  $\text{HgSO}_4$ , que puede precipitar o descomponer generando  $\text{HgO}(\text{s})$ . Estos resultados son de elevado interés dado que es preferible que el mercurio quede retenido en el sólido en lugar de en el líquido, siempre y cuando se compruebe su estabilidad frente a posibles procesos de lixiviación.

#### 5.4.7.3. Adición de hidrogenosulfuro de sodio a la lechada de yeso

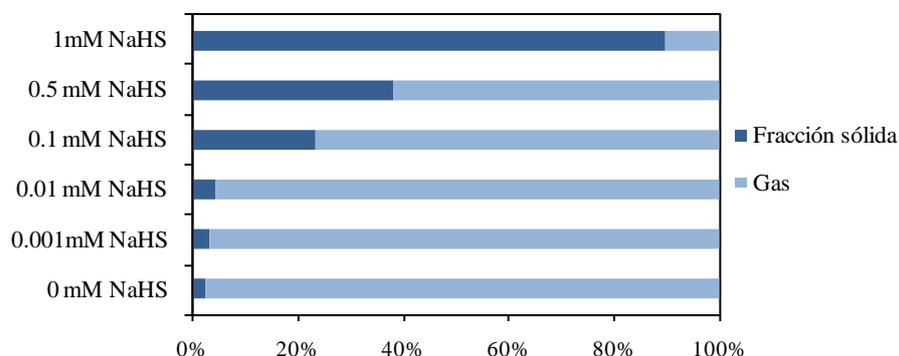
En la Figura 5.65 se muestra la emisión de mercurio para diferentes cantidades de NaHS añadidas a la suspensión de yeso. Los resultados indican que en ausencia de NaHS la mayor parte del mercurio que llega al reactor se reduce a mercurio elemental gaseoso, que es eliminado en el gas. Se observa además que en las condiciones utilizadas es necesaria una concentración de NaHS en la lechada de caliza superior a 1mM para obtener un incremento significativo en la retención de mercurio en el reactor.



**Figura 5.65.** Efecto de la concentración de NaHS en la retención de mercurio. Composición gaseosa:  $\text{N}_2$ ,  $50 \mu\text{g}/\text{m}^3 \text{Hg}$ .

En la Figura 5.66 se muestra el reparto del mercurio en el gas y los subproductos de desulfuración para diferentes concentraciones de hidrogenosulfuro. Los resultados de retención en la fracción líquida no se muestran dado que se encontraban por debajo del límite de detección de la técnica utilizada. Estos datos reflejan que al incrementarse la

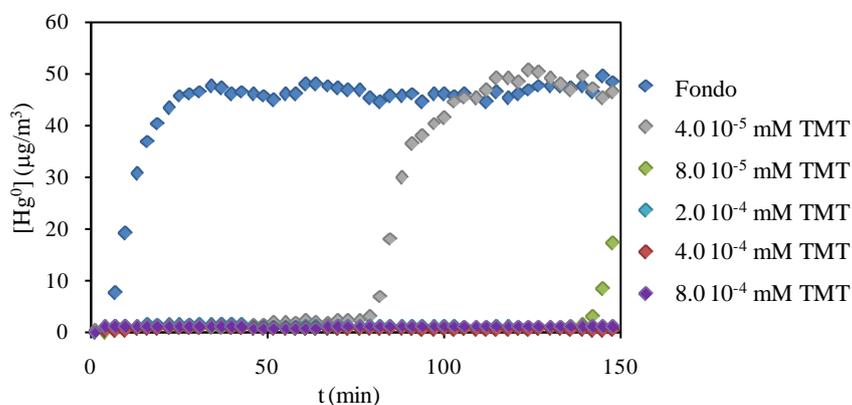
concentración de hidrogenosulfuro en la lechada aumenta la retención en el sólido, lo que se debe a la formación de  $\text{HgS}$ , que queda adsorbido sobre las partículas de yeso.



**Figura 5.66.** Reparto de mercurio en el gas y en la fracción sólida en función de la concentración de hidrogenosulfuro de sodio.

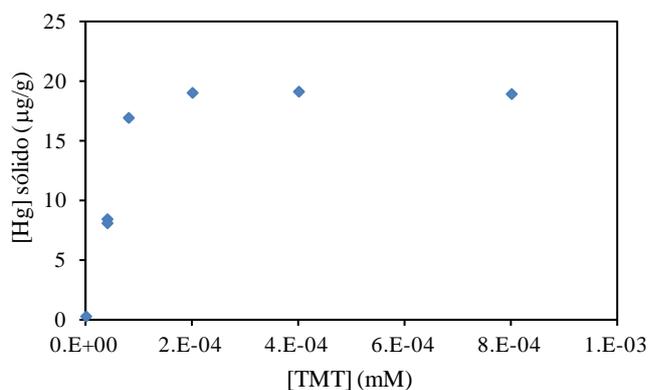
#### 5.4.7.4. Adición de TMT a la lechada de yeso

En la Figura 5.67 se muestra la emisión de mercurio elemental gaseoso para diferentes concentraciones de TMT. El aditivo inhibe la re-emisión de mercurio para concentraciones superiores a  $2 \cdot 10^{-4}$  mM durante 150 minutos. La cantidad de  $\text{Hg}^0$  generada durante los ensayos únicamente fue significativa para  $4.0 \cdot 10^{-5}$  mmoles/L TMT.



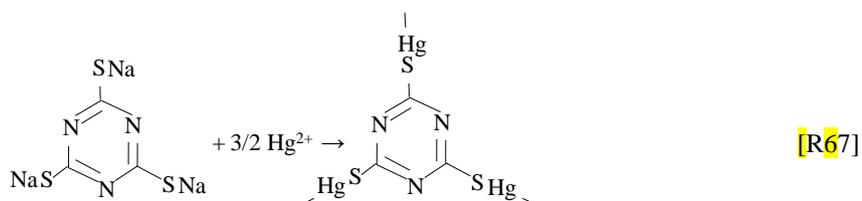
**Figura 5.67.** Efecto de la concentración de TMT en la retención de mercurio. Composición gaseosa:  $\text{N}_2$ ,  $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$   $\text{Hg}$ .

En la Figura 5.68 se muestra la relación existente entre la proporción de aditivo y la cantidad de mercurio retenida en la fracción sólida de la lechada de yeso. Estos datos indican que la mayor parte del mercurio presente en fase gas queda retenida en la fracción sólida y que para una concentración de mercurio de  $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$  y  $2 \cdot 10^{-4}$  mM TMT en la suspensión se tiene una retención del 100% del  $\text{Hg}^{2+}$ .



**Figura 5.68.** Relación entre la concentración de mercurio en la fracción sólida y la concentración de aditivo.

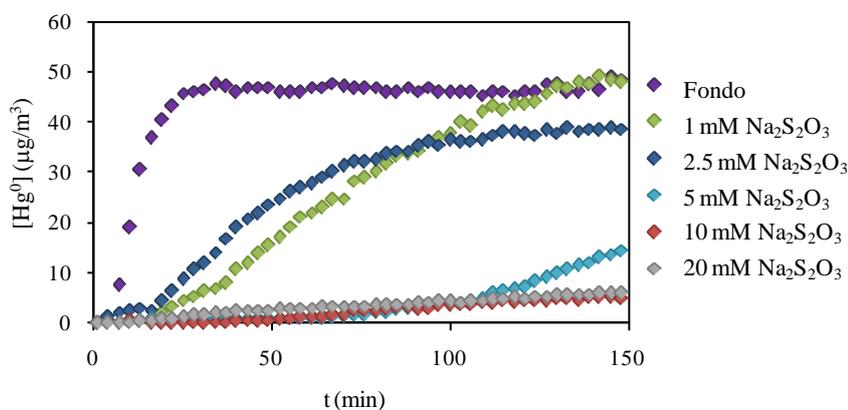
Si comparamos los aditivos NaHS y TMT y teniendo en cuenta la estequiometría de las reacciones R27 y R67 (1 y 1.5 respectivamente) se puede concluir que el aditivo TMT posee una capacidad de retención muy superior a la del NaHS.



#### 5.4.7.5. Adición de tiosulfato de sodio a la lechada de yeso

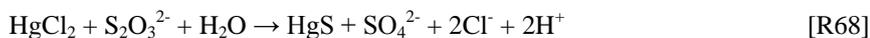
El tiosulfato es capaz de inhibir la oxidación de las especies de azufre presentes en los *scrubbers* y, por tanto, de modificar los equilibrios entre los iones sulfito/sulfato. Sin embargo, su poder reductor no es lo suficientemente elevado como para convertir el  $\text{Hg}^{2+}$  en  $\text{Hg}^0$ .

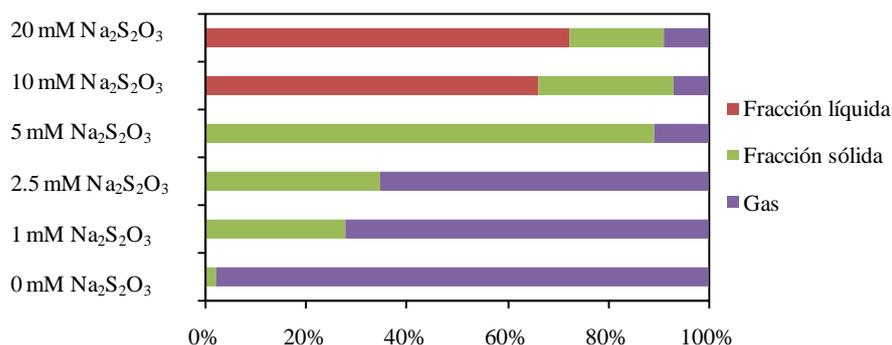
Los datos experimentales obtenidos reflejan una reducción en la emisión de  $\text{Hg}^0$  a medida que se incrementa el contenido en tiosulfato de sodio (Figura 5.69), si bien la retención de mercurio no llega a alcanzar el 100% para concentraciones comprendidas entre 10 y 20 mM.



**Figura 5.69.** Efecto de la concentración de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  en la retención de mercurio. Composición gaseosa:  $\text{N}_2$ ,  $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$   $\text{Hg}$ .

En la Figura 5.70 se muestra la distribución de mercurio en el gas y en los subproductos de desulfuración (fracción sólida y líquida). Estos datos reflejan que la retención en el sólido se incrementa con el contenido en aditivo para concentraciones comprendidas entre 1 y 5 mM, lo que puede deberse a que el tiosulfato favorece la formación de  $\text{HgS}$  según la reacción R68:





**Figura 5.70.** Reparto de mercurio en el gas y los subproductos de desulfuración en función de la concentración de tiosulfato de sodio.

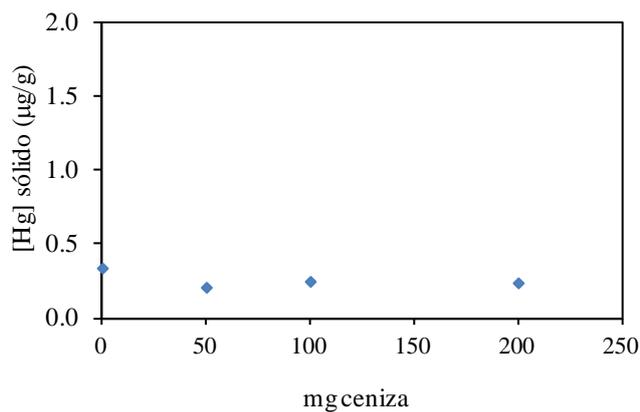
Sin embargo, para concentraciones más elevadas de tiosulfato (10 y 20 mM) una alta proporción de este elemento pasa a la fracción líquida. Cuando la concentración en iones tiosulfato es más elevada podrían formarse los complejos  $\text{HgS}_2\text{O}_3$  y  $\text{Hg}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{2-}$ , que, según algunos autores<sup>133</sup>, son estables en disolución.

Por tanto, este aditivo permite la retención del mercurio en el sólido a bajas concentraciones y en la fracción líquida a concentraciones más elevadas. Además, posee varias ventajas respecto al resto de aditivos utilizados ya que no es tóxico y su coste es relativamente bajo.

#### 5.4.7.6. Adición de partículas de ceniza volante a la lechada de yeso

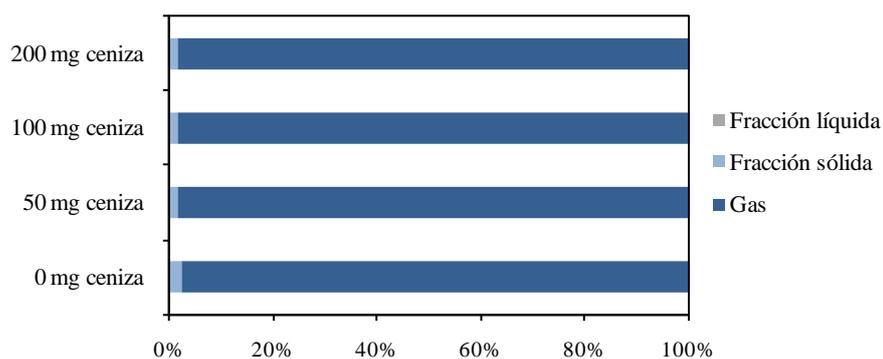
Para evaluar el efecto del material particulado en la retención de mercurio en los subproductos de desulfuración se añadieron las cenizas preparadas según se ha descrito en el apartado 3.5. En ausencia de cenizas y cuando se usaba como absorbente la caliza  $\text{CaC}$ , la mayor parte del mercurio que entraba en el reactor era eliminado en el gas. Cuando además se añaden cenizas al reactor, puede esperarse que se produzca la reducción de mercurio por reacción con los iones sulfito y los iones metálicos de las cenizas volantes.

La relación entre la concentración de mercurio en la fracción sólida, constituida por el yeso y las partículas de ceniza volante, y la cantidad de ceniza añadida se presenta en la Figura 5.71. Los datos indican que la presencia de ceniza no afecta a la cantidad de mercurio retenida en el sólido de desulfuración.



**Figura 5.71.** Relación entre la concentración de mercurio en la fracción sólida y la cantidad de ceniza volante. Composición gaseosa:  $N_2$ ,  $50 \mu\text{g}/\text{m}^3 \text{Hg}$ .

Los porcentajes de retención obtenidos indican que la presencia de partículas de ceniza tampoco modifica la distribución de mercurio en la fracción líquida ni en el gas de salida del reactor (Figura 5.72).



**Figura 5.72.** Reparto de mercurio en los diferentes subproductos en función de la cantidad de ceniza añadida.

## 5.5. Ensayos de lixiviación

Puesto que uno de los objetivos de la optimización de la retención del mercurio es su captura en la fase sólida, siempre y cuando las especies retenidas en el sólido sean estables, era necesario llevar a cabo un estudio de la posible lixiviación del mercurio que quedó retenido en varias muestras de yeso, controlando el pH de todas las disoluciones obtenidas tras la filtración.

El pH del agua destilada empleada en el ensayo fue de 6.0 y tras la lixiviación y filtrado de las disoluciones el pH las fracciones líquidas osciló entre 5.5 y 7.0, a excepción del ensayo realizado con  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , en el que el pH disminuyó a 4.2. La variación del pH entre los yesos es muy pequeña, por lo que no se pueden establecer diferencias en este parámetro. Sin embargo, puede decirse que la adición del sulfato de aluminio al sistema de desulfuración debe realizarse en pequeñas proporciones para evitar la acidificación del medio en los casos en los que el yeso resultante sea depositado. No obstante, la relación  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3/\text{CaCO}_3$  que se añadió en el ensayo fue más elevada que la utilizada en el sistema de desulfuración de la central térmica PP2.

Los compuestos de mercurio que se pueden encontrar en los yesos según los mecanismos propuestos son  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{HgS}$ ,  $\text{HgO}$  y  $\text{HgSO}_4$ . A excepción del  $\text{HgS}$ , la mayor parte de estas especies son solubles en agua en diferente proporción<sup>134</sup>. La especie de mercurio más soluble es el  $\text{HgCl}_2$ , mientras que el  $\text{HgO}$  y el  $\text{HgSO}_4$  son parcialmente solubles en agua. Cuando se utilizan como aditivos TMT,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  y  $\text{NaHS}$  las especies de mercurio que se espera que se formen son  $\text{Hg}_3(\text{TMT})$  y  $\text{HgS}$ , que son insolubles en agua.

Cuando se analizó el mercurio presente en la fase líquida (Tabla 5.13), se observó que en los yesos generados a partir de las calizas CaC y CaP no se produce lixiviación de mercurio. Dado que no se ha detectado mercurio en la fracción líquida para el yeso generado a partir de la caliza CaP (16.9  $\mu\text{g/g}$ ) es probable que las especies presentes sean  $\text{HgS}$ ,  $\text{HgO}$  o  $\text{HgSO}_4$ .

**Tabla 5.13.** Mercurio retenido y porcentaje de mercurio lixiviado en los yesos obtenidos tras los ensayos de retención.

<i>Test</i>	<i>Composición gaseosa del ensayo</i>	<i>Hg inicial (µg/g)</i>	<i>Hg lixiviado (%)</i>
Yeso CaP	N <sub>2</sub>	16.9	n.d.
Yeso CaC	N <sub>2</sub>	0.34	n.d.
Yeso CaC + 3 mM Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	N <sub>2</sub>	0.42	n.d.
Yeso CaC + 50 µg/mL H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	1.80	n.d.
Yeso CaC + 50 µg/mL FeCl <sub>3</sub> + 200 µg/L H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	6.37	3
Yeso CaC + 50 µg/mL Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> + 200 µg/mL H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	5.20	n.d.
Yeso CaC + 5 mM NaHS	N <sub>2</sub>	14.0	n.d.
Yeso CaC + 5 mM Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	N <sub>2</sub>	12.3	n.d.
Yeso CaC + 2 · 10 <sup>-4</sup> mM TMT	N <sub>2</sub>	19.5	n.d.
Yeso 170 µg/mL F	N <sub>2</sub>	1.07	n.d.
Yeso 5000 µg/mL F	N <sub>2</sub>	28.8	9
Yeso CaC	N <sub>2</sub> 5700 mg/m <sup>3</sup> SO <sub>2</sub>	0.91	n.d.
Yeso CaC	N <sub>2</sub> 9000 mg/m <sup>3</sup> SO <sub>2</sub>	1.17	n.d.
Yeso CaC	N <sub>2</sub> + O <sub>2</sub> 9000 mg/m <sup>3</sup> SO <sub>2</sub>	0.33	n.d.

Además, se detectó mercurio tras el ensayo de lixiviación con el yeso tratado con FeCl<sub>3</sub>. Si se compara este ensayo con el realizado con Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, se observa que las muestras de partida tienen un contenido en mercurio similar. Por tanto, es probable que cuando se usa FeCl<sub>3</sub> en la suspensión de absorción el mercurio se presente en forma de HgCl<sub>2</sub>, que se disuelve en los ensayos de lixiviación. No se observó lixiviación de mercurio en los yesos obtenidos cuando se utilizó H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para prevenir la re-emisión; sin embargo, este resultado puede deberse a la baja concentración de mercurio del yeso de partida y a que este elemento se encuentra formando, además de HgCl<sub>2</sub>, otras especies de mercurio con menor solubilidad como el HgSO<sub>4</sub> y HgO.

Los ensayos de lixiviación realizados con el yeso generado en presencia de NaHS, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y TMT indican que, a pesar de las elevadas concentraciones de mercurio en los

yesos, la especie de mercurio presente es insoluble en agua. Por tanto, la pequeña proporción de aditivo utilizado es suficiente para estabilizar todo el mercurio como  $\text{Hg}_3(\text{TMT})$  y  $\text{HgS}$ .

En el apartado 5.4.6 se observó que la concentración de mercurio en el sólido se incrementaba con la cantidad de KF añadida a la lechada de yeso. Sin embargo, los ensayos de lixiviación indican que el mercurio se encuentra formando especies solubles. En los ensayos realizados en atmósferas de nitrógeno y aire, pero generando el yeso a partir de  $\text{SO}_2$  en fase gas no se observó lixiviación de mercurio, lo que puede deberse de nuevo a la baja concentración de mercurio en las muestras de partida.

La información que aporta la evaluación de la concentración de mercurio lixiviado pone de manifiesto la gran estabilidad del mercurio en los yesos de desulfuración generados en los ensayos. Únicamente se ha detectado lixiviación de mercurio cuando el yeso se generó en una lechada que contenía una concentración elevada de fluoruros o cloruros.

## 5.6. Resumen de los resultados a escala de laboratorio

Los resultados experimentales indican que la extensión en la que ocurre la retención de mercurio depende de:

a) *la composición gaseosa*. A temperaturas próximas a las de operación de los precipitadores electrostáticos, la presencia de  $\text{HCl}(\text{g})$  no modifica la especiación de mercurio en el gas. En cambio, se ha detectado un incremento significativo en la proporción de  $\text{Hg}^{2+}(\text{g})$  cuando la mezcla gaseosa contenía  $\text{SO}_2$  y  $\text{O}_2$ . Este hecho sugiere que carbones con un contenido en azufre superior y, por tanto, que producen una concentración más elevada de  $\text{SO}_2$  pueden generar una mayor proporción de  $\text{Hg}^{2+}(\text{g})$  a la entrada del *scrubber*. Sin embargo, aunque las concentraciones de  $\text{SO}_2$  son muy diferentes en los gases de combustión de PP1 y PP2, siguen siendo lo suficientemente elevadas como para que la especiación de mercurio fuera similar en ambas.

Los resultados derivados de los experimentos indican que los iones sulfito son capaces de transformar el  $\text{Hg}^{2+}$  capturado en el *scrubber* en  $\text{Hg}^0$ . Cuando el reactor

contiene lechada de yeso, la retención de mercurio se incrementa de forma significativa para porcentajes de oxígeno más elevados, ya que se inhibe la formación de iones sulfito. Además, concentraciones de  $\text{SO}_2$  más bajas en el gas impiden la formación de  $\text{Hg}^0$  debido a que disminuye la formación de especies reductoras de azufre en la suspensión. En los sistemas de desulfuración en los que se genera sulfato de calcio es más probable la formación de  $\text{HgSO}_4$ , que en medio ácido descompone generando  $\text{HgSO}_4 \cdot 2\text{HgO}$  en la fracción líquida. Sin embargo, si el sistema no opera en condiciones de oxidación forzada, la proporción de mercurio en el sólido formado ( $\text{CaSO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ) es significativamente superior.

*b) composición de la disolución del scrubber.* Puesto que el  $\text{Hg}^{2+}$  es retenido en los *scrubbers*, la recirculación del líquido en el sistema produce un incremento progresivo en la concentración de este elemento. Los ensayos realizados a escala de laboratorio indican que la acumulación de mercurio favorece que se desencadenen reacciones de reducción, disminuyendo así la eficiencia de retención. Asimismo, la temperatura de operación de los sistemas de desulfuración ejerce un efecto significativo en la re-emisión de este elemento.

Los resultados de los experimentos demuestran que la retención de mercurio en los *scrubbers* depende tanto de la cantidad de caliza en la lechada como de las propias características del sorbente. La captura de mercurio puede incrementarse en la fracción sólida aumentando el porcentaje en sólidos de la lechada de caliza, lo que sugiere que el mercurio podría quedar adsorbido a las partículas de yeso o caliza. Por otro lado, los resultados derivados de los ensayos revelan que las características de las calizas afectan de forma significativa a la retención de mercurio. Se ha encontrado que las calizas que generan una alcalinidad más elevada y, en consecuencia, son más reactivas, retienen una mayor cantidad de mercurio en la suspensión. Además, el reparto del mercurio en la fracción líquida y sólida depende de la caliza de partida, lo que podría estar relacionado con su composición y/o las características morfológicas de los yesos formados.

*c) pH.* Una de las variables que afecta en una magnitud importante a la retención de mercurio es el pH. Los resultados de la evaluación de este parámetro obtenidos en presencia de caliza como absorbente difieren de los encontrados utilizando disoluciones

captadoras de  $\text{Hg}^{2+}$  conteniendo iones sulfito. Cuando se usaron disoluciones captadoras conteniendo iones sulfito, la disminución del pH de la disolución favorece la generación de especies de mercurio menos estables, como  $\text{HgSO}_3\text{H}^+$ . Sin embargo, cuando se usaron suspensiones de yeso ácidas se inhibe la reducción de las especies de  $\text{Hg}^{2+}$  y este elemento queda retenido fundamentalmente en la fracción líquida de la lechada de yeso. Este incremento en la captura de mercurio puede ser debido a que a estos valores de pH se impide la formación de iones sulfito. Estos resultados concuerdan con los obtenidos a escala industrial, ya que se detectó una proporción importante de  $\text{Hg}^{2+}$  en la fracción líquida del *scrubber* de PP2 cuyo pH era inferior a 5.

*d) relación L/G.* El incremento en la velocidad del gas influye de forma significativa en la eficiencia de retención del  $\text{Hg}^{2+}$ . Los resultados demuestran que la relación L/G afecta tanto a la formación de  $\text{Hg}^0$  como a la eficiencia de retención de las especies solubles de mercurio. La retención del  $\text{Hg}^{2+}$  puede favorecerse cuando los *scrubbers* operan con relaciones L/G elevadas. Este hecho corrobora que las discrepancias halladas en los muestreos realizados en la central térmica PP2 se deben a variaciones en este parámetro de operación.

*e) metales procedentes de las calizas o cenizas volantes.* Mientras que no se han detectado diferencias en la reducción de mercurio cuando se forman iones reductores en la suspensión de yeso, se ha encontrado que los metales que provienen de las cenizas, en contacto con disoluciones conteniendo solamente iones sulfito, pueden favorecer la reducción de las especies oxidadas de mercurio. Además, se ha encontrado que los metales que provienen de las calizas son capaces de reducir las especies de  $\text{Hg}^{2+}$ . Por tanto, las especies responsables de la reducción no son solamente los iones sulfito que se forman durante el proceso de absorción de  $\text{SO}_2$ , sino que, además, los metales procedentes de la disolución de la caliza o de las cenizas volantes también son especies capaces de transformar el  $\text{Hg}^{2+}$  disuelto en la suspensión en  $\text{Hg}^0$ .

*f) presencia de iones y aditivos.* En los experimentos realizados se ha encontrado que en disoluciones con concentraciones relativamente elevadas de iones sulfito el mercurio es capaz de formar complejos estables, tales como  $\text{HgSO}_3$  o  $\text{Hg}(\text{SO}_3)_2^{2-}$ , que descomponen generando  $\text{Hg}^0$  en presencia de  $\text{O}_2$ . La estabilidad del mercurio en estas

disoluciones no depende de la concentración de iones nitrato y sulfato, pero se incrementa con el contenido en iones fluoruro, cloruro y bromuro, siendo los complejos formados con los iones bromuro los más estables. A continuación se muestran de forma esquemática los mecanismos en los que se encuentran implicados tanto los halogenuros y los iones metálicos (Figura 5.73) como los iones sulfito y bisulfito (Figura 5.74).

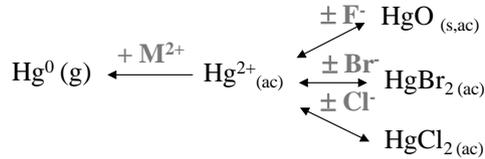


Figura 5.73. Reacciones entre el  $\text{Hg}^{2+}$ , los halogenuros y los iones metálicos ( $\text{M}^{2+}$ ).

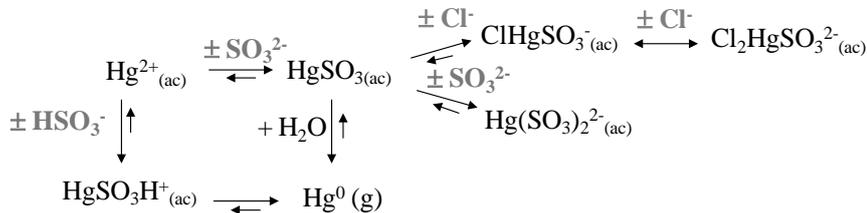
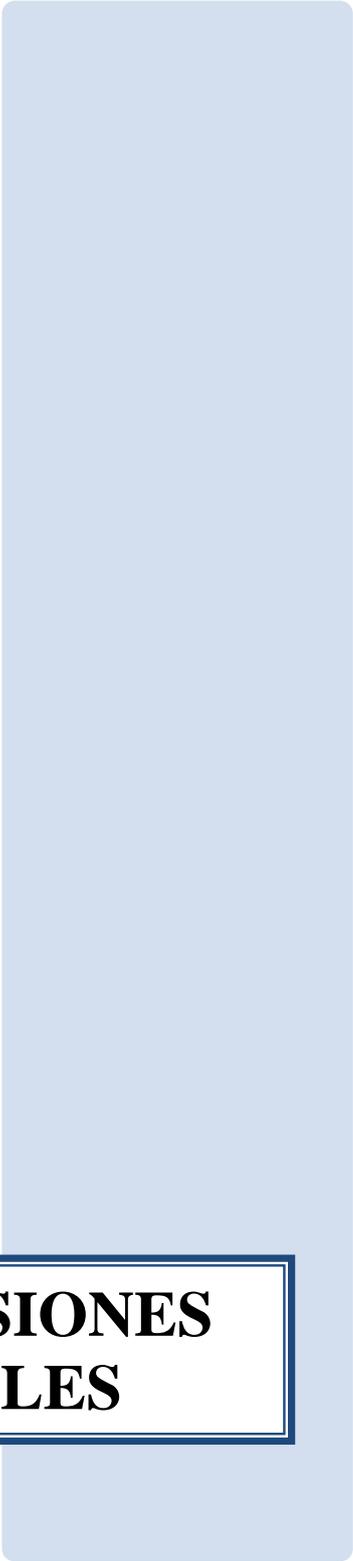


Figura 5.74. Reacciones entre el  $\text{Hg}^{2+}$  y los iones sulfito y bisulfito.

Sin embargo, los halogenuros no inhiben la reducción de mercurio en presencia de lechada de yeso, debido a que termodinámicamente es más favorable la reducción del  $\text{Hg}^{2+}$  a través de los iones sulfito. Por ello, resulta necesaria la utilización de aditivos capaces de retener de forma eficaz el  $\text{Hg}^{2+}$  como NaHS, TMT o  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . La captura de mercurio en el sólido se consigue para concentraciones muy bajas de TMT y NaHS. El tiosulfato de sodio se presenta además como un aditivo con una aplicación ventajosa en los sistemas que operan sin oxidación forzada ya que, en la dosis adecuada, permite que el mercurio quede retenido en la fase sólida.

Los ensayos de lixiviación realizados con los yesos obtenidos a escala de laboratorio, que tenían un mayor contenido en mercurio, demostraron que en la mayor parte de los casos el mercurio era estable. Cuando se añadió TMT,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  o sulfuros no se detectó lixiviación, lo que corrobora que este elemento se encuentra como  $\text{Hg}_3\text{TMT}$  o  $\text{HgS}$ .



## **6. CONCLUSIONES GENERALES**



En esta memoria se han presentado y discutido los resultados obtenidos tanto a escala industrial como a escala de laboratorio para el estudio de la retención de especies gaseosas de mercurio en los sistemas de desulfuración en fase húmeda. Las principales conclusiones extraídas de este trabajo pueden resumirse en los siguientes puntos:

1. La utilización de coque de petróleo como co-combustible no muestra un efecto apreciable en la magnitud de las emisiones de mercurio ni en la especiación de este elemento, dado que el carbón, que constituye parcial o totalmente la mezcla combustible, es el principal aporte de mercurio. Aunque el contenido en azufre y mercurio de los gases procedentes de la combustión de dos centrales térmicas difieran de forma significativa, la especiación de mercurio en fase gas a la entrada del *scrubber* y la eficiencia de retención de este elemento en los precipitadores electrostáticos pueden ser similares.

2. La eficiencia de retención de mercurio oxidado en distintos *scrubbers* puede ser muy diferente. En los *scrubbers* de las plantas estudiadas no se ha detectado re-emisión de mercurio elemental. En cambio, en una de las plantas de desulfuración la retención de mercurio oxidado alcanzó el 91%, mientras que en la segunda solamente llegó al 72%.

3. En un mismo *scrubber* al que llegan concentraciones de mercurio similares, la eficiencia en la retención puede variar considerablemente si se modifican las condiciones. La alteración de la relación L/G en el *scrubber* disminuyó la eficiencia desde el 72 al 21% en la misma planta de desulfuración. Los ensayos realizados a escala de laboratorio apuntan a que la causa del descenso de la eficiencia de retención de  $\text{Hg}^{2+}$  podría estar relacionada con la disminución de la relación L/G.

4. El reparto de mercurio entre la fase líquida y sólida de la lechada de yeso difiere en los *scrubbers* de las plantas estudiadas. Independientemente de las distintas concentraciones de mercurio que modifican la eficiencia en la captura en el *scrubber*, según los resultados obtenidos a escala de laboratorio, la retención en el yeso o la formación de distintas especies solubles en la fase líquida depende del

pH de operación. Además, las características de la caliza también afectan de forma significativa al reparto de mercurio en los subproductos.

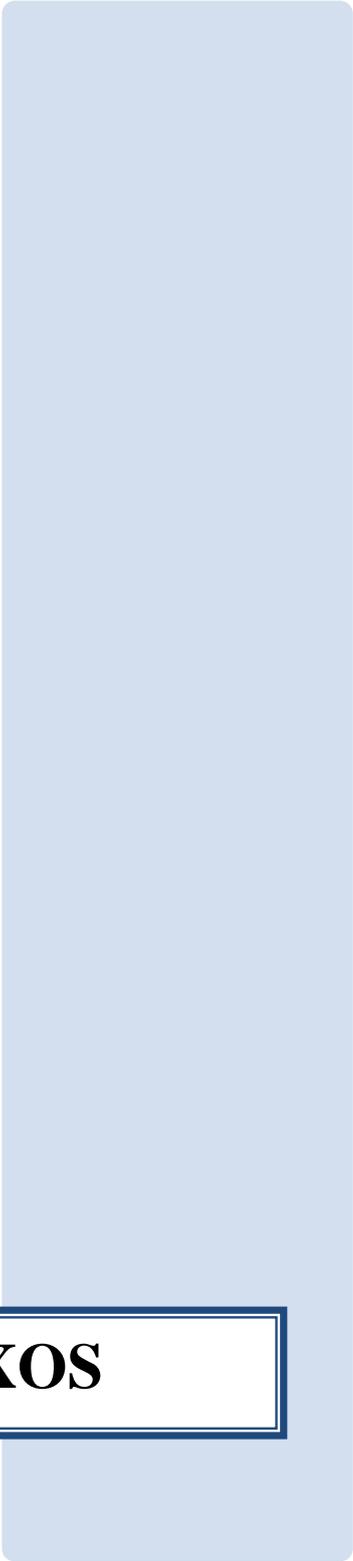
5. Los mecanismos de retención de mercurio en los sistemas de desulfuración dependen de la concentración de iones sulfito. En disoluciones acuosas de iones sulfito se favorece la estabilidad del mercurio cuando disminuye la concentración de oxígeno y se incrementa el pH. Sin embargo, en suspensiones de yeso, a las que no se adicionaron iones sulfito, la retención de mercurio se incrementa para porcentajes de oxígeno más elevados y pH bajos, ya que se inhibe la formación de iones reductores.

6. En presencia de iones sulfito los halogenuros actúan estabilizando el  $\text{Hg}^{2+}$ , siendo los complejos formados con los iones bromuro los más estables. Sin embargo, la captura de mercurio en suspensiones de yeso no se ve afectada por la presencia de halogenuros, dado que la reducción del  $\text{Hg}^{2+}$  debida a los iones sulfito es más favorable.

7. Además de los iones sulfito, los metales procedentes de las calizas y de las partículas de cenizas volantes no retenidas en el precipitador y que pueden alcanzar el sistema de desulfuración también contribuyen a la reducción del  $\text{Hg}^{2+}$ .

8. La utilización de aditivos tales como NaHS,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  y TMT permite disminuir la re-emisión de mercurio en los *scrubbers* y concentrar este elemento en la fracción sólida.

9. Las especies de mercurio asociadas a los yesos no lixivian en agua, lo que sugiere que este elemento se encuentra como HgS, HgO o  $\text{HgSO}_4$  y HgS o  $\text{Hg}_3\text{TMT}$  si se usan los aditivos anteriores.



## **7. ANEXOS**



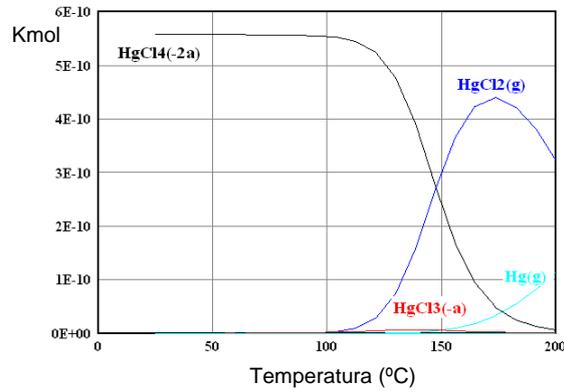
**Anexo I**  
**Balances de materia**

*Tabla I. Valores calculados para cada uno de los flujos totales de entrada y salida de mercurio en las centrales térmicas muestreadas (g/h).*

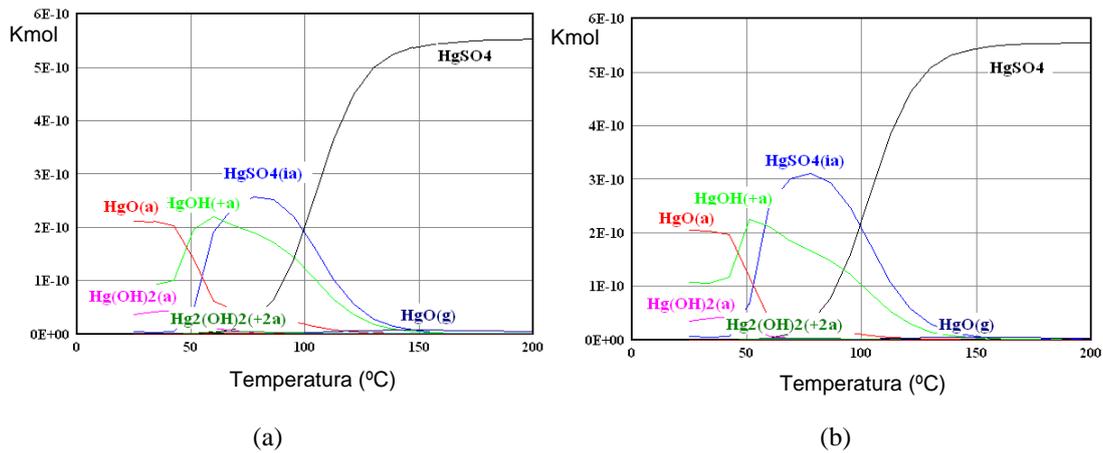
	<i>PP1</i>	<i>PP2-2007</i>	<i>PP2-2008</i>
<b>ENTRADAS</b>			
Combustible	17	29	32
Caliza	0	0	0
Agua de recogida de escoria	0	0	0
Agua de aporte	0	0	0
Agua recuperada	0	46	44
<b>Total</b>	17	75	76
<b>SALIDAS</b>			
Cenizas volantes	1.6	3.0	2.6
Escorias	0	0	0
Agua de escoria	0	0	0
Yeso	6.8	4.0	2.6
Agua filtrada	1	56	49
Gas salida desulfuración	3.1	10	25
Partículas salida desulfuración	0.015	0.01	0
<b>Total</b>	12.5	73	79
<b>Salida/entrada (%)</b>	74	97	104

## Anexo II

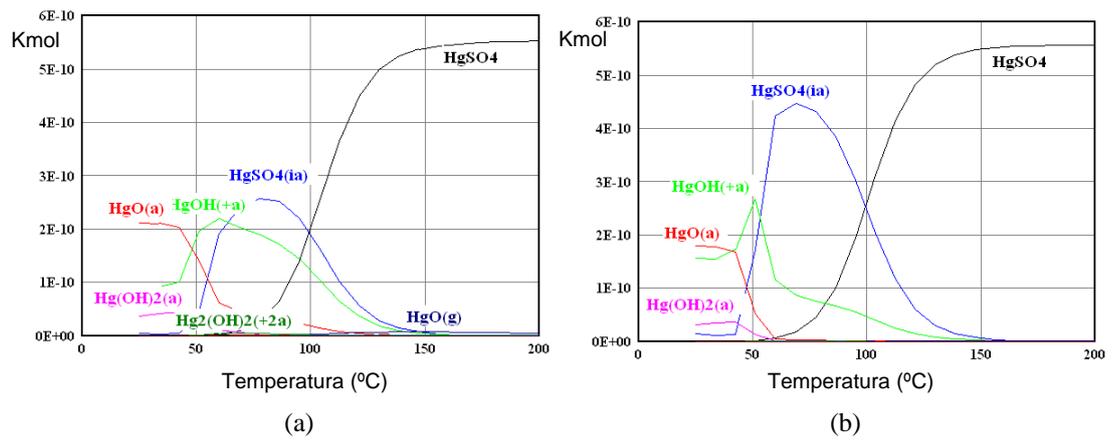
### Diagramas de equilibrio



**Figura I.** Diagrama de equilibrio obtenido para la adición de 100 mmoles/L sulfito de sodio a la lechada de caliza (1% caliza CaC).



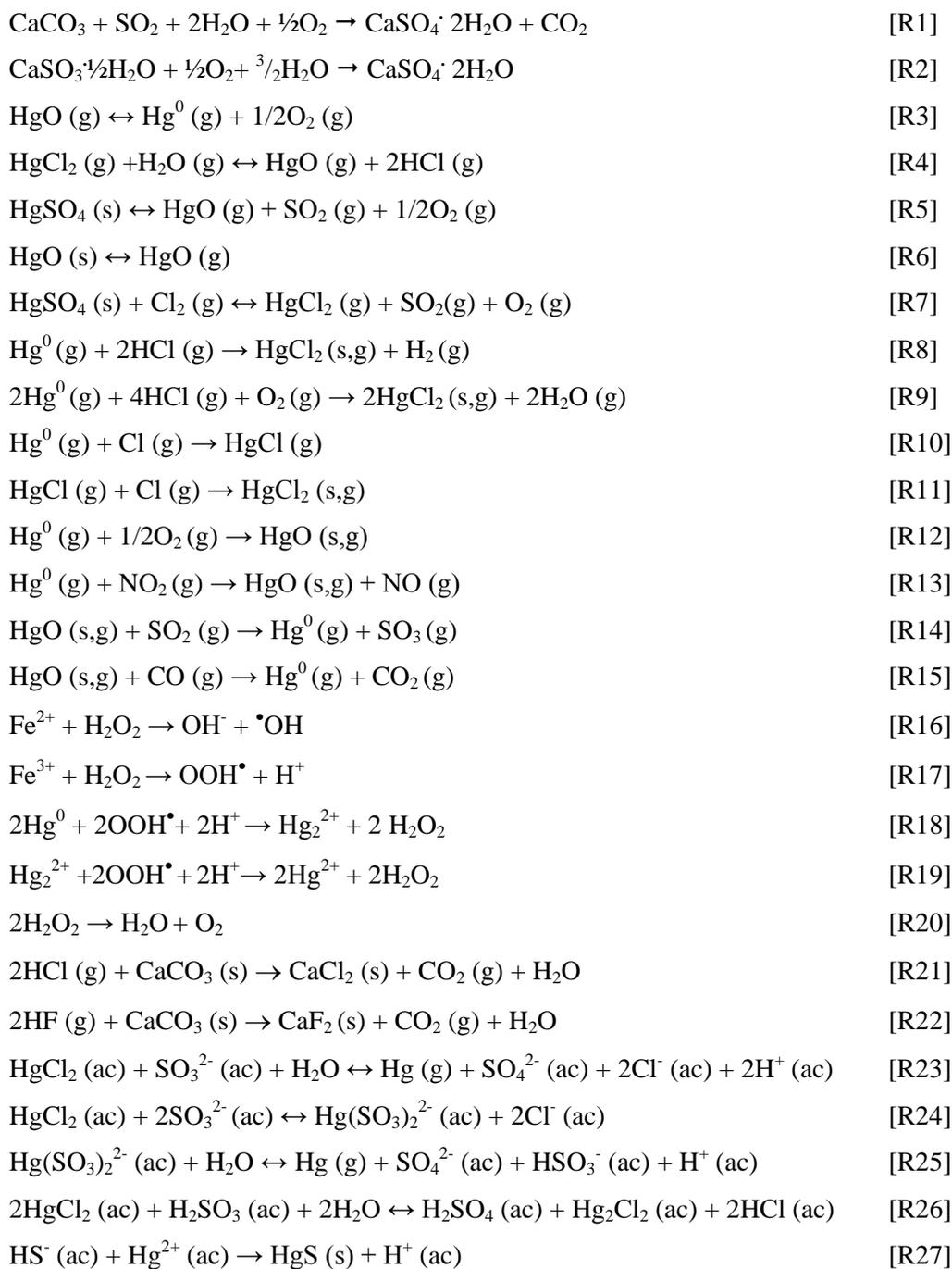
**Figura II.** Diagramas de equilibrio obtenidos en ausencia de  $Al(SO_4)_3$  en el reactor (a) y con  $3.6 \cdot 10^{-10}$  Kmol  $Al(SO_4)_3$ . 1% caliza CaC, relación teórica caliza/yeso 0/100.

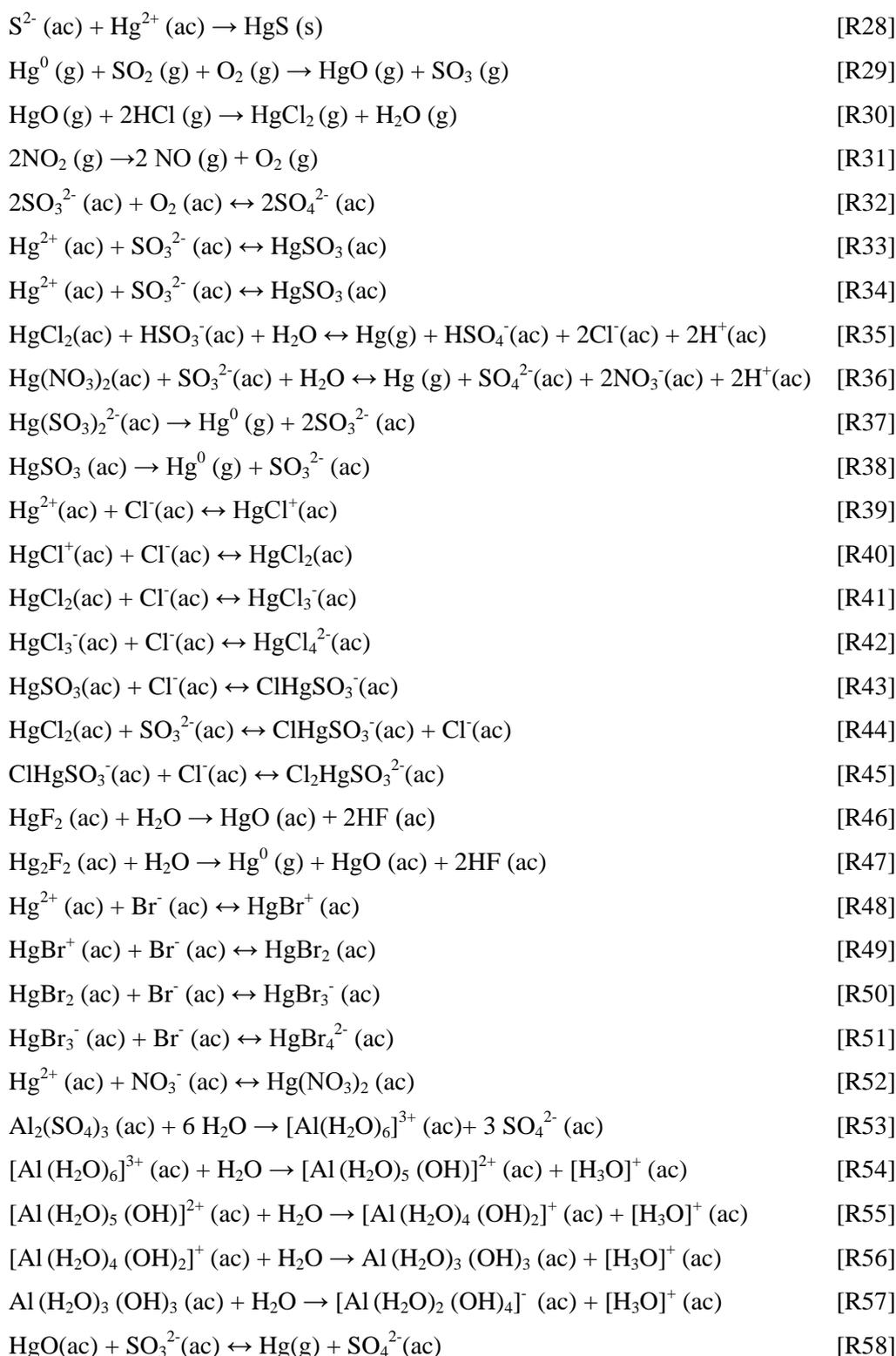


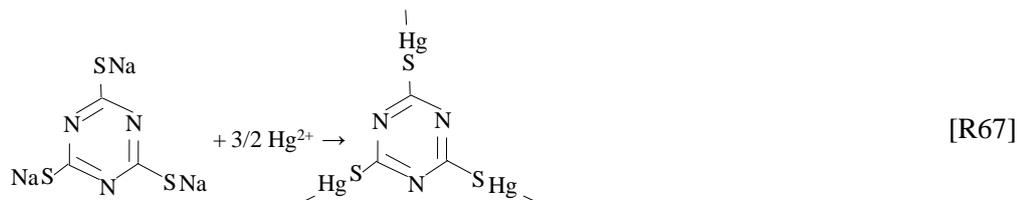
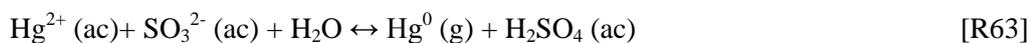
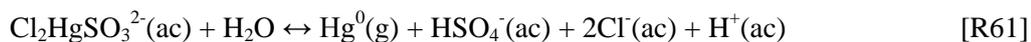
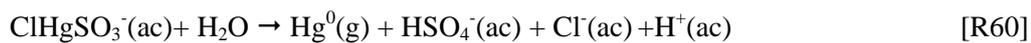
**Figura III.** Diagramas de equilibrio obtenidos en ausencia de  $H_2O_2$  en el reactor (a) y con  $400 \mu\text{g/L } H_2O_2$  (b). 1% caliza CaC, relación teórica caliza/yeso 0/100.

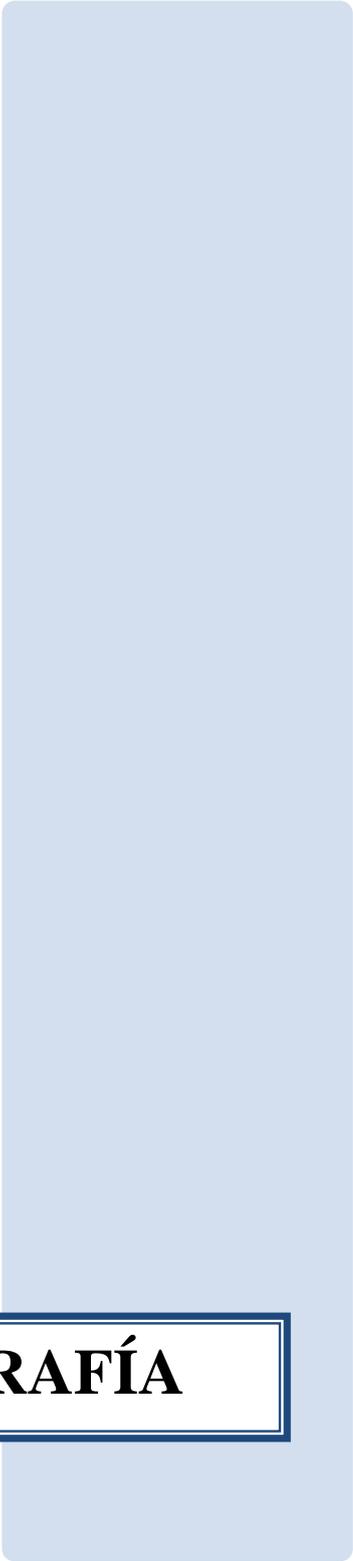
### Anexo III

#### Reacciones químicas









## **8. BIBLIOGRAFÍA**



- <sup>1</sup> Lindberg, S.E.; Hanson, P.J.; Meyers, T.P.; Kim, K.Y. *Air/surface exchange of mercury vapor over forests: the need for a reassessment of continental biogenic emissions*. Atmospheric Environment 32 (1998) 895-908.
- <sup>2</sup> Pirrone, N.; Cinnirella, S.; Feng, X.; Finkelman, R. B.; Friedli, H. R.; Leaner, J.; Mason, R.; Mukherjee, A. B.; Stracher, G. B.; Streets, D. G. and Telmer, K. *Global mercury emissions to the atmosphere from anthropogenic and natural sources*. Atmos. Chem. Phys. 10 (2010) 5951-5964.
- <sup>3</sup> [www.epa.gov/mercury](http://www.epa.gov/mercury).
- <sup>4</sup> <http://prtr.ec.europa.eu>.
- <sup>5</sup> Mukherjee A.B.; Zevenhoven R.; Bhattacharya P., Sajwan K.S. and Kikuchi R. *Mercury flow via coal and coal utilization by-products: A global perspective*. Resources, Conservation and Recycling 52 (2008) 571-591.
- <sup>6</sup> Zhang, L.; Wong, M. H. *Environmental mercury contamination in China: Sources and impacts*. Environ. International 33 (2007) 108-121.
- <sup>7</sup> Reilly S. B.; MacCarty K. M.; N. Steckling and B. Lettmeier. *Mercury Exposure and children's health*. Curr Probl Pediatr Adolesc Health Care 40 (2010) 186-215.
- <sup>8</sup> No. 05-1097. United States Court of Appeals for the District of Columbia Circuit on Petitions for Review of the Final Action of The Environmental Protection Agency. Decided February 8, 2008.
- <sup>9</sup> Swaine D. J. *Trace elements in coal*. Ed. Butterworth and Co., London, 1990.
- <sup>10</sup> Norton G.A.; Yang H.Q.; Brown R.C.; Laudal D.L.; Dunham G.E. and Erjavec J. *Heterogeneous oxidation of mercury in simulated post combustion conditions*. Fuel 82 (2003) 107-116.
- <sup>11</sup> Park K.S.; Seo Y.C.; Lee S.J. and Lee J.H. *Emission and speciation of mercury from various combustion sources*. Powder Technology 180 (2008) 151-156.

- <sup>12</sup> Kostova I. J.; Hower J. C.; Mastalerz M.; Vassilev S. V. *Mercury capture by selected Bulgarian fly ashes: Influence of coal rank and fly ash carbon pore structure on capture efficiency*. Applied Geochemistry 26 (2011) 18-27.
- <sup>13</sup> López-Antón M.A.; Díaz-Somoano M.; Martínez-Tarazona M.R. *Mercury retention by fly ashes from coal combustion: influence of the unburned carbon content*. Ind. Eng. Chem. Res. 46 (2007) 927-931.
- <sup>14</sup> Yang X.; Zhuo Y.; Duan Y.; Chen L.; Yang L.; Zhang L., Jiang Y. and Xu X. *Mercury speciation and its emissions from a 220MW pulverized coal-fired boiler power plant in flue gas*. Korean J. Chem. Eng. 24 (2007) 711-715.
- <sup>15</sup> Goodarzi F.; Huggins F.E.; Sanei H. *Assessment of elements, speciation of As, Cr, Ni and emitted Hg for a Canadian power plant burning bituminous coal*. International Journal of Coal Geology 74 (2008) 1-12.
- <sup>16</sup> Hower, J. C., Finkelman, R. B., Rathbone, R. F.; Goodman, J. *Intra- and inter-unit variation in fly ash petrography and mercury adsorption: examples from a western Kentucky power station*. Energy Fuels 14 (2000) 212-216.
- <sup>17</sup> Yan, R., Liang, D. T.; Tay, J. H. *Control of mercury vapor emissions from combustion flue gas*. Environ. Sci. Pollut. Res. 10 (2003) 399-407.
- <sup>18</sup> DeVito M.S.; Withum J.A.; Statnick R.M. *Flue gas Hg measurements from coal-fired boilers equipped with wet scrubbers*. International Journal of Environment and Pollution 17 (2002) 126-142.
- <sup>19</sup> Quick W. J.; Irons R.M.A. *Trace element partitioning during the firing of washed and untreated power station coals*. Fuel 81 (2002) 665-672.
- <sup>20</sup> Romero, C. E., Li, Y., Bilirgen, H., Sarunac, N.; Levy, E. K. *Modification of boiler operating conditions for mercury emissions reductions in coal-fired utility boilers*. Fuel 85 (2006) 204-212.

- <sup>21</sup> Yan, N-Q.; Qu, Z.; Chi, Y.; Qiao, S-H.; Dod, R. L.; Chang, S-G.; Miller, C. *Enhanced elemental mercury removal from coal-fired flue gas by sulfur-chlorine compounds*. Environ. Sci. Technol. 43 (2009) 5410-5415.
- <sup>22</sup> Liu, S-H., Yan, N-Q.; Liu, Z-R., Qu, Z., Wang, H. P., Chang, S-G.; Miller, C. *Using bromine gas to enhance mercury removal from flue gas of coal-fired power plants*. Environ. Sci. Technol. 41 (2007) 1405-1412.
- <sup>23</sup> Kilgroe, J. D.; Sedman, C. B.; Srivastava, R. K.; Ryan, J.V.; Lee, C. W.; Thorneloe, S. A. *Control of mercury emissions from coal-fired electric utility boilers*. EPA Report 600/R-01/109, April 2002.
- <sup>24</sup> Withum, J. A.; Tseng, S. C.; Locke, J. E. *Mercury Emissions from Coal-Fired Facilities with SCR-FGD Systems*. DOE/NETL's Mercury Control Technology Conference, December 2006.
- <sup>25</sup> Lee, C. W.; Srivastava, R. K. *Investigation of Selective Catalytic Reduction Impact on Mercury Speciation under Simulated NO<sub>x</sub> Emission Control Conditions*. Air & Waste Manage. Assoc. 54 (2004) 1560-1566.
- <sup>26</sup> Richardson, C.; Machalek, T.; Miller, S.; Dene, C.; Chang, R. *Effect of NO<sub>x</sub> control process on mercury speciation in utility flue gas*. Journal of the Air and Waste Management Association 52 (2002) 941-947.
- <sup>27</sup> Laudal, D.L.; Wocken, C.A.; Chu, P.; Brickett, L.A.; Le, C.W. *Evaluation of the effect of SCR on mercury speciation and emissions*. Conference on Mercury, Trace Elements, and Particulate Matter - Air Quality IV, 2003.
- <sup>28</sup> Cheng, C. M.; Hack, P.; Chu, P.; Chang, Y.-N. et al. *Partitioning of Mercury, Arsenic, Selenium, Boron, and Chloride in a Full-Scale Coal Combustion Process Equipped with Selective Catalytic Reduction, Electrostatic Precipitation, and Flue Gas Desulfurization Systems*. Energy Fuels 23 (2009) 4805-4816.
- <sup>29</sup> Meij, R.; Winkel, H. *The emissions of heavy metals and persistent organic pollutants from modern coal-fired power stations*. Atmospheric Environment 41 (2007) 9262-9272.

- <sup>30</sup> Smith, I. M. *Management of FGD Residues*. IEA Clen Coal Centre. August 2006.
- <sup>31</sup> Pavlish, J. H.; Sondreal, E. A.; Mann, M. D.; Olson, E. S.; Galbreath, K. C.; Laudal, D. L.; Benson, S. A. *Status review of mercury control options for coal-fired power plants*. Fuel Processing Technology 82 (2003) 89-165.
- <sup>32</sup> Babcock and Wilcox Co. and McDermott Technology. *Full-scale testing of enhanced mercury control technologies for wet FGD systems*. Final Report, DE-FC26-00NT41006, May 2003.
- <sup>33</sup> Hein, K.R.G, Unterberger S. *Status and Prospects of air toxic emissions reduction technologies for coal-fired power plants in Europe*. Presented in Glasgow, Scotland 2004.
- <sup>34</sup> Galbreath, K. C.; Zygarlicke, C. J. *Mercury speciation in coal combustion and gasification flue gases*. Environ. Sci. Technol. 30 (1996) 2421-2426.
- <sup>35</sup> Richardson, C.; Machalek, T.; Miller, S.; Dene, C.; Chang, R. *Effect of NO<sub>x</sub> control process on mercury speciation in utility flue gas*. Journal of the Air and Waste Management Association 52 (2002) 941-947.
- <sup>36</sup> Frandsen, F.; Dam-Johansen, K.; Rasmussen, P. *Trace elements from combustion and gasification of coal-An equilibrium approach*. Progress in Energy and Combustion Science 20 (1994) 115-138.
- <sup>37</sup> Senior, C. L.; Sarofim, A. F.; Zeng, T.; Helble, J. J.; Mamani-Paco, R. *Gas-phase transformations of mercury in coal-fired power plants*. Fuel Process. Technol. 63 (2000) 197-213.
- <sup>38</sup> Sliger, R. N.; Kramlich, J. C.; Marinov, N. M. *Towards the development of a chemical kinetic model for the homogeneous oxidation of mercury by chlorine species*. Fuel Process. Technol. 65-66 (2000) 423-438.
- <sup>39</sup> Laudal, D.L.; Brown, T. D.; Nott, B.R. *Effects of flue gas constituents on mercury speciation*. Fuel Processing Technology 65-66 (2000) 157-165.

- <sup>40</sup> Meij, R., Vredendregt, L.H.J., Winkel, H.T. *The fate and behavior of mercury in coal-fired power plants*. Journal of the Air and Waste Management Association 52 (2002) 912-917.
- <sup>41</sup> Hong-Liang, G.; Jijin, L.; Jin-Song, Z.; Zhong-Yang, L.; Kefa, C. *Experimental Study of Factors Affecting Mercury Speciation in Coal-fired Flue Gases*. International Conference on Power Engineering, October 2007, China.
- <sup>42</sup> Hutson, N. D.; Krzyzynska, R.; Srivastava, R. K. *Simultaneous Removal of SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> and Hg from Coal Combustion Flue Gas using a NaClO<sub>2</sub>-Enhanced scrubber*. Ind. Eng. Chem. Res. 47 (2008) 5825-5831.
- <sup>43</sup> Primo, O.; Rueda, A.; Rivero M. J.; Ortiz, I. *An Integrated Process, Fenton Reaction-Ultrafiltration, for the Treatment of Landfill Leachate: Pilot Plant Operation and Analysis*. Ind. Eng. Chem. Res. 47 (2008) 946-952.
- <sup>44</sup> Lu, D.; Anthony, E.J.; Tan, Y.; Dureau, R.; Ko, V.; Douglas, M. A. *Mercury removal from coal combustion by Fenton reactions- Part A: Bench scale tests*. Fuel 86 (2007) 2789-2797.
- <sup>45</sup> Li-Ping, Z.; Yan C.; Wen-Ying, L.; Wei-Ping, P.; Ke-Chang, X. *Effect of the existing air pollutant control devices on mercury emission in coal-fired power plants*. Journal of Fuel Chemistry and Technology 38 (2010) 641-646.
- <sup>46</sup> Constantinou, E.; Seigneur, C; Wu, X.A. *Development and application of a reactive plume model for mercury emissions*. Water Air and Soil Pollution 80 (1995) 325-335.
- <sup>47</sup> Díaz-Somoano M.; Unterberger, S.; Hein, K. R.G. *Mercury emission control in coal-fired plants: The role of wet scrubbers*. Fuel Processing Technology 88 (2007) 259-263.
- <sup>48</sup> Bullock, O. R.; Brehme, K. A. *Atmospheric mercury simulation using the CMAQ model: formulation description and analysis of wet deposition results*. Atmospheric Environment 36 (2002) 2135-2146.

- <sup>49</sup> Chang, J. C. S. *Simulation and Evaluation of Elemental Mercury Concentration Increase in Flue Gas Across a Wet Scrubber*. Environ. Sci. Technol. 37 (2003) 5763-5766.
- <sup>50</sup> Miller, C.E.; Feeley, T.J.; Aljoe, W.W.; Lani, B.W.; Schroeder, K.T.; Kairies, C.; McNemar, A.T.; Jones, A.P.; Murphy, J.T. *Mercury Capture and Fate Using Wet FGD at Coal-Fired Power Plants*. DOE/NETL Mercury and Wet FGD R&D: Pittsburgh, PA, 2006.
- <sup>51</sup> Chang, J. C. S. *Pilot Plant Testing of Elemental Mercury Reemission from a Wet Scrubber*. Energy & Fuels 22 (2008) 338-342.
- <sup>52</sup> Wang, Y.; Liu, Y.; Wu, Z.; Mo, J.; Cheng, B. *Experimental study on the absorption behaviors of gas phase bivalent mercury in Ca-based wet flue gas desulfurization slurry system*. Journal of Hazardous Materials 183 (2010) 902-907.
- <sup>53</sup> Wo, J.; Zhang, M.; Cheng, X.; Zhong, X.; Xu, J.; Xu, X. *Hg<sup>2+</sup> reduction and re-emission from simulated wet flue gas desulfurization liquors*. Journal of Hazardous Materials 172 (2009) 1106-1110.
- <sup>54</sup> Wu, C.-L., Cao, Y.; He, C.-C.; Dong, Z.-B.; Pan, W.-P. *Study of elemental mercury re-emission through a lab scale simulated scrubber*. Fuel 89 (2010) 2072-2080.
- <sup>55</sup> Roy, S.; Rochelle, G. T. *Simultaneous absorption of mercury and chlorine in sulfite solutions*. Chemical Engineering Science 59 (2004) 1309-1323.
- <sup>56</sup> Blythe, G. M.; Currie, J.; DeBerry, D.W.; Miller, C. *Bench scale kinetics study of mercury reactions in FGD liquors*. Cooperative Agreement No: DE-FC26-04NT42314. Final report, 2008.
- <sup>57</sup> Vogg, H.; Braun, H.; Metzger, M.; Schneider, J. *The specific role of cadmium and mercury in municipal solid waste incineration*. Waste Management & Research 4 (1986) 65-74.

- <sup>58</sup> Wu, C.; Cao, Y.; Dong, Z.; Pan, W. *Impacting Factors of elemental mercury re-emission across a lab-scale simulated scrubber*. Product Engineering and Chemical Technology 18 (2010) 523-528., H.
- <sup>59</sup> Gutberlet, H. *Effect of Fuel Quality and Engineering Parameters on Sulphite oxidation side reactions in flue gas desulphurization units*. VGB Power Tech 8 (2000).
- <sup>60</sup> Ghorishi, B.; Downs, B.; Renninger, S. *Role of sulfides in the sequestration of mercury by wet scrubbers*. Combined Power Plant Air Pollutant Control Mega Symposium, Maryland, U.S.A, 2006.
- <sup>61</sup> Tang, T.; Xu, J.; Lu, R.; Wo, J.; Xu, X. *Enhanced  $Hg^{2+}$  removal and  $Hg^0$  re-emission control from wet fuel gas desulfurization liquors with additives*. Fuel 89 (2010) 3613-3617.
- <sup>62</sup> Berland, T.D., Pflughoeft-Hasset, D. F., Dockter, B.A., Eylans, K.E., Hasset, D.J.; Heebink, L.V. *Review of handling and use of FGD material*. CARRC topical report, Gran Foks, USA, Energy & Environmental Research Center, 2003.
- <sup>63</sup> Kiil S., Nygaard H., Johnsson J.E. *Simulation studies of the influence of HCl adsorption on the performance of a wet flue gas desulphurization pilot plant*. Chemical Engineering Science 57 (2002) 347-354.
- <sup>64</sup> Eurogypsum. *FGD gypsum quality criteria and analysis methods*. Brussels, Association of European Gypsum Industries, 2005.
- <sup>65</sup> Stergarsek, A.; Horvat, M.; Kotnik, J.; Tratnik, J; Frkal, P.; Kocman, D.; Jaćimović, R; Fajon, V.; Ponikvar, M.; Hrastel, I.; Lenart, J.; Debeljak, B.; Čujež, M. *The role of flue gas desulphurisation in mercury speciation and distribution in a lignite burning power plant*. Fuel 87 (2008) 3504-3512.
- <sup>66</sup> Heebink, L.V.; Hassett, D.J. *Mercury release from FGD*. Fuel 84 (2005) 1372-1377.
- <sup>67</sup> Lee, J.-Y.; Cho, K., Cheng, L., Keener, T.C., Jegadeesan, G.; Al-Abed, S.R. *Investigation of a mercury speciation technique for flue gas desulfurization materials*. Journal of the Air and Waste Management Association 59 (2009) 972-979.

- <sup>68</sup> Kim, C.S.; Bloom, N. S.; Rytuba J.J.; Brown, G. *Mercury Speciation by X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy and Sequential Chemical Extractions: A Comparison of Speciation Methods*. Environ. Sci. Technol. 37 (2003) 5102-5108.
- <sup>69</sup> Biester, H.; Scholz, C. *Determination of Mercury Binding Forms in Contaminated Soils, Mercury Pyrolysis versus Sequential Extractions*. Environ. Sci. Technol. 31 (1997) 233-239.
- <sup>70</sup> Bloom, N.S.; Preus, E.; Katon, J.; Hiltner, M. *Selective extractions to assess the biogeochemically relevant fractionation of inorganic mercury in sediments and soils*. Analytica Chimica Acta 479 (2003) 233-248.
- <sup>71</sup> Rallo, M.; Lopez-Anton, M. A.; Meij, R.; Perry, R.; Maroto-Valer, M. M. *Study of mercury in by-products from a Dutch co-combustion power station*. Journal of Hazardous Materials 174 (2010) 28-33.
- <sup>72</sup> Rallo, M.; Lopez-Anton, M. A.; Perry, R.; Maroto-Valer, M. M. *Mercury speciation in gypsums produced from flue gas desulfurization by temperature programmed decomposition*. Fuel 89 (2010) 2157-2159.
- <sup>73</sup> *Production and Utilisation of CCPs in 2008 in Europe (EU 15)*. European Coal Combustion Products Association (ECOBA). [www.ecoba.org](http://www.ecoba.org).
- <sup>74</sup> *2008-2009 Coal Combustion Product (CCP) Production & Use Survey Report*. American Coal Ash Association (ACAA). [www.ACAA-USA.org](http://www.ACAA-USA.org).
- <sup>75</sup> Siddique, R. *Utilization of coal combustion by-products in sustainable construction materials*. Resources, Conservation and Recycling 54 (2010) 1060-1066.
- <sup>76</sup> Butalia, T.S.; Wolfe, W. E. *Evaluation of permeability characteristics of FGD materials*. Fuel 78 (1999) 149-152.
- <sup>77</sup> Leiva, C.; Garcia Arenas, C.; Vilches, L.F.; Vale, J.; Gimenez, A.; Ballesteros, J.C.; Fernandez-Pereira, C. *Use of FGD gypsum in fire resistant panels*. Waste Management 30 (2010) 1123-1129.

- <sup>78</sup> Hua, M.; Wang, B.; Chen, L.; Wang, Y.; Quynh, V.M.; He, B.; Li, X. *Verification of lime and water glass stabilized FGD gypsum as road sub-base*. Fuel 89 (2010) 1812-1817.
- <sup>79</sup> Decisión 2003/33/CE, del Consejo, de 19 de diciembre de 2002. *Criterios y procedimientos de admisión de residuos en los vertederos*.
- <sup>80</sup> Kairies, C. L.; Schroeder, K. T.; Cardone, C. R. *Mercury in gypsum produced from flue gas desulphurization*. Fuel 85 (2006) 2530-2536.
- <sup>81</sup> Kairies, C.; Cardone, C.; Schroeder, K. *Leaching of CUB Using a CSTX*. World of Coal Ash (WOCA) Symp, Lexington, 2005.
- <sup>82</sup> Souhail, R.; Al-Abed; Jegadeesan, G.; Scheckel K.G.; Tolaymat T. *Speciation. Characterization and Mobility of As, Se, and Hg in Flue Gas Desulphurization Residues*. Environ. Sci. Technol. 42 (2008) 1693-1698.
- <sup>83</sup> Anuela-Tapola, L.; Hatanpaa, E.; Hoffren, H.; Laitinen, T.; Larjava, K. *A study of trace element behaviour in two modern coal-fired power plants II. Trace element balances in two plants equipped with semi-dry flue gas desulphurization facilities*. Fuel Process Technol 55 (1998) 13-34.
- <sup>84</sup> Álvarez-Rodríguez, R.; Clemente-Jul, C.; Martín-Rubí, J. A. *Behaviour of the elements introduced with the fuels in their distribution and immobilization between the coal-petroleum coke IGCC solid products*. Fuel 86 (2007) 2081-2089.
- <sup>85</sup> Niksa, S.; Fujiwara, N. *The impact of wet flue gas desulphurization scrubbing on mercury emissions from coal fired power stations*. J Air Waste Manag Assoc. 55 (2005) 970-7.
- <sup>86</sup> Álvarez-Ayuso, E.; Querol, X. *Stabilization of FGD gypsum for its disposal in landfills using amorphous aluminium oxide as a fluoride retention additive*. Chemosphere 69 (2007) 295-302.
- <sup>87</sup> UNE-EN 1911:1998, Air Quality, Stationary emissions-Manual Method of determination of the concentration of HCl.

- <sup>88</sup> ISO 562/1981. *Hard coal and coke. Determination of volatile matter.*
- <sup>89</sup> ISO 1171/1997, *Solid mineral fuels - Determination of ash.*
- <sup>90</sup> Dressler, V.L.; Pozebon, D.; Flores, E. L. M.; Paniz, J. N. G.; Flores, E. M. M. *Determination of Fluoride in Coal Using Pyrohydrolysis for Analyte Separation.* Chem. Soc. 14 (2003) 334-338.
- <sup>91</sup> Wood, R.A.; Dale, L.S.; Riley, K. W. *A borate fusion method for the determination of fluorine in coal.* Fuel 82 (2003) 1587-1590.
- <sup>92</sup> Motalane, M.P.; Strydom, C.A. *Potencial groundwater contamination by fluoride from two south african phosphogypsums.* Water SA 30 (2004) 465-468.
- <sup>93</sup> Martínez Tarazona, M. R.; Suárez-Fernández, G. P.; Cardin, J.M. *Fluorine in Asturian Coals.* Fuel 73 (1994) 1209-1213.
- <sup>94</sup> ASTM D5987 - 96(2007). *Standard Test Method for Total Fluorine in Coal and Coke by Pyrohydrolytic Extraction and Ion Selective Electrode or Ion Chromatograph Methods.*
- <sup>95</sup> Quevauviller, P.; Van Loenen, H.; Lingerak, W; Griepink, B. *Certified reference materials for the quality control of fluorine in coal, fly ash and clay.* J. Anal Chem 350 (1994) 101-108.
- <sup>96</sup> ASTM D 4208-02, *Standard Test Method for Total Chlorine in Coal by the Oxygen Bomb Combustion/Ion Selective Electrode Method.*
- <sup>97</sup> Meij, R. *Trace element behaviour in coal-fired power plants.* Fuel Processing Technology 39 (1994) 199-217.
- <sup>98</sup> Krissmann, J.; Siddiqi, M.A.; Peters-Gerth, P. *A Study of the Thermodynamic Behavior of Mercury in a Wet Flue Gas Cleaning Process.* Ind. Eng. Chem. Res. 37 (1998) 3288-3294.
- <sup>99</sup> Yu, L.-P.; Yan, X.-P. *Factors affecting the stability of inorganic and methylmercury during sample storage.* TrAC Trends in Analytical Chemistry 22 (2003) 245-253.

- <sup>100</sup> Parker, J. L.; Bloom, N. S. *Preservation and storage techniques for low-level aqueous mercury speciation*. Science of The Total Environment 337 (2005) 253-263.
- <sup>101</sup> Hower, J. C., Senior, C. L.; Suuberg, E. M.; Hurt, R. H.; Wilcox, J. L.; Olson, E. S. *Mercury capture by native fly ash carbons in coal-fired power plants*. Progress in Energy and Combustion Science 36 (2010) 510-529.
- <sup>102</sup> Mishra, S.B.; Langwenya, S.P.; Mamba, B.B.; Balakrishnan, M. *Study on surface morphology and physicochemical properties of raw and activated South African coal and coal fly ash*. Physics and Chemistry of the Earth 35 (2010) 811-814.
- <sup>103</sup> Dai, S.; Ren, D. *Fluorine concentration of coals in China: an estimation considering coal reserves*. Fuel 85 (2006) 929-935.
- <sup>104</sup> Luo, K.; Ren, D.; Xu, L.; Dai, S.; Cao, D.; Feng, F.; Tan, J. *Fluorine content and distribution pattern in Chinese coals*. International Journal of Coal Geology 57 (2004) 143-149.
- <sup>105</sup> Dunham, G. E.; DeWall, R. A.; Senior, C. L. *Fixed-bed studies of the interactions between mercury and coal combustion fly ash*. Fuel Process. Technol. 82 (2003) 197-213.
- <sup>106</sup> Gale, T. K.; Lani, B. W.; Offen, G. R. *Mechanisms governing the fate of mercury in coal-fired power systems*. Fuel Process. Technol. 89(2008) 139-151.
- <sup>107</sup> Meij, R. *Trace element behaviour in coal-fired power plants*. Fuel Processing Technology 39 (1994) 199-217.
- <sup>108</sup> Anuela-Tapola, L.; Hatanpaa, E.; Hoffren, H.; Laitinen, T.; Larjava, K. *A study of trace element behaviour in two modern coal-fired power plants II. Trace element balances in two plants equipped with semi-dry flue gas desulphurization facilities*. Fuel Process Technol 55 (1998) 13-34.
- <sup>109</sup> Quick, W. J.; R. Irons, M. A. *Trace element partitioning during the firing of washed and untreated power station coals*. Fuel 81 (2002) 665-672.
- <sup>110</sup> Laudal, D. L.; Brown, T. D.; Nott, B. R. *Effects of flue gas constituents on mercury speciation*. Fuel Processing Technology 65-66 (2000) 157-165.

- <sup>111</sup> Zhang, L.; Zhuo, Y.; Chen, L.; Xu, X.; Chen, C. *Mercury emissions from six coal-fired power plants in China*. *Fuel Processing Technology* 89 (2008) 1033-1040.
- <sup>112</sup> Pudasainee, D.; Lee, S. J.; Lee, S.-H.; Kim, J.-H.; Jang, H.-N.; Cho, S.-J.; Seo, Y.-C. *Effect of selective catalytic reactor on oxidation and enhanced removal of mercury in coal-fired power plants*. *Fuel* (89) 804-809.
- <sup>113</sup> Kim, J.-H.; Pudasainee, D.; Yoon, Y.-S.; Son, S.-U.; Seo, Y.-C. *Studies on Speciation Changes and Mass Distribution of Mercury in a Bituminous Coal-Fired Power Plant by Combining Field Data and Chemical Equilibrium Calculation*. *Ind. Eng. Chem. Res.* 49 (2010) 5197–5203.
- <sup>114</sup> EPA-600/R-01-109. *Control of mercury emissions from coal-fired electric utility boilers*. US EPA, 2002a
- <sup>115</sup> López-Antón, M.A.; Díaz-Somoano, M.; Abad-Valle, P.; Martínez-Tarazona, M. R. *Mercury and selenium retention in fly ashes: influence of unburned particle content*. *Fuel* 86 (2007) 2064-2070.
- <sup>116</sup> Hower, J. C.; Robertson, J. D.; Roberts, J. M. *Petrology and minor element chemistry of combustion by-products from the co-combustion of coal, tire-derived fuel, and petroleum coke at a western Kentucky cyclone-fired unit*. *Fuel Processing Technology* 74 (2001) 125-142.
- <sup>117</sup> Álvarez-Ayuso, E.; Querol, X.; Ballesteros, J.C.; Giménez, A. *Risk minimisation of FGD gypsum leachates by incorporation of aluminium sulphate*. *Science of the total environment*. 406 (2008) 69-75.
- <sup>118</sup> Ahmed, M. A. K.; Fjellvåg, H.; Kjekshus, A. *On synthesis, structure and thermal stability of mercury and lead sulfates and oxide sulfates*. *Thermochimica Acta* 390 (2002) 113-121.
- <sup>119</sup> Amrhein, G.T.; Holmes, M.J.; Bailey, R.T.; Kudlac, G.A.; Downs, W.; Madden, D.A. *Advanced Emissions Control Development Program, Phase III- Final Report*. DOE Contract DE-FC22-94PC94251 (1999).

- <sup>120</sup> Park, K.S.; Seo, Y.-C.; Lee, S.J.; Lee, J.H. *Emission and speciation of mercury from various combustion sources*. Powder Technology 180 (2008) 151-156.
- <sup>121</sup> Lee, S.J.; Seo, Y.C.; Jang, H.N.; Park, K.S.; Baek, J.I.; An, H.S.; Song, K.C. *Speciation and mass distribution of mercury in a bituminous coal-fired power plant*. Atmos. Environ. 40 (2006) 2215-2224.
- <sup>122</sup> Xiao, Z.; Sommar, J.; Wei, S.; Lindqvist O. *Sampling and determination of gas phase divalent mercury in the air using a KCl coated denuder*. Fresenius J Anal Chem (1997) 358, 386-391.
- <sup>123</sup> Hall, B.; Schager, P.; Lindqvist, O. *Chemical reactions of mercury in combustion flue gases*. Water, Air and Soil Pollution 56 (1991) 3-14.
- <sup>124</sup> Freeman, E.S.; Gordon S. *The Reaction between Mercury and Nitrogen Dioxide*. 1956, J. Amer. Chem. Soc 78 (1956) 1813.
- <sup>125</sup> Chang, J.C.S. *Simulation and evaluation of elemental mercury concentration increase in flue gas across a wet scrubber*. Environmental Science and Technology 37 (2003) 5763-5766.
- <sup>126</sup> Munthe, J., Xiao, Z.F.; Lindqvist, O. *The aqueous reduction of divalent mercury by sulfite*. Water, Air and Soil Pollution 56 (1991) 621-630.
- <sup>127</sup> Constaniou, E.; Wu, X.A.; Seigneur, C. *Development and application of a reactive plume model for mercury emissions*. Water, Air and Soil Pollution 80 (1995) 325-335.
- <sup>128</sup> Niksa, S.; Naik, C.V.; Berry, M. S.; Monroe, L. *Interpreting enhanced Hg oxidation with Br addition at Plant Miller*. Fuel Processing Technology 90 (2009) 1372-1377.
- <sup>129</sup> Lewis, A. E. *Review of metal sulphide precipitation*. Hydrometallurgy 104 (2010) 222-234.
- <sup>130</sup> Hower, J.C.; Robl, T.L., Anderson, C., Thomas, G.A., Sakulpitakphon, T., Mardon, S.M.; Clark, W.L. *Characteristics of coal combustion products (CCP's) from Kentucky power plants, with emphasis on mercury content*. Fuel 84 (2005) 1338-1350.

- <sup>131</sup> Lu, D., Anthony, E. J., Tan, Y., Dureau, R., Ko, V.; Douglas, M. A. *Mercury removal from coal combustion by Fenton reactions - Part A: Bench-scale tests*. Fuel 86 (2007) 2789-2797.
- <sup>132</sup> Xinhua, X.; Qunfeng, Y.; Tingmei, T., Dahui W. *Hg<sup>0</sup> oxidative absorption by K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> solution catalysed by Ag<sup>+</sup> and Cu<sup>2+</sup>*. Journal of Hazardous Materials 158 (2008) 410-416.
- <sup>133</sup> Blythe, G. M.; Currie, J.; DeBerry, D. W. *Bench-scale Kinetics Study of Mercury Reactions in FGD Liquors*. Cooperative Agreement No: DE-FC26-04NT42314, august 2008.
- <sup>134</sup> Bloom, N. S.; Preus, E.; Katon, J.; Hiltner, M. *Selective extractions to assess the biogeochemically relevant fractionation of inorganic mercury in sediments and soils*. Anal. Chim. Acta 479 (2003) 233-248.



## **9. PUBLICACIONES Y CONGRESOS**



**PUBLICACIONES**

1. R. Ochoa-González, P. Córdoba, M. Díaz-Somoano, O. Font, M.A. López-Antón, C. Leiva, M.R. Martínez-Tarazona, X. Querol, C. Fernández Pereira, A. Tomas, P. Gómez, P. Mesado. “*Differential partitioning and speciation of Hg in wet FGD facilities of two Spanish PCC power plants*”. Chemosphere, aceptada.
2. R. Ochoa-González, M. Díaz-Somoano, M.A. López Antón and M. Rosa Martínez-Tarazona. “*Effect of adding aluminium salts to wet FGD systems upon the stabilization of mercury*”. Fuel (enviada).
3. M. A. López-Antón, M. Díaz-Somoano, R. Ochoa-González, M. R. Martínez-Tarazona. “*Analytical methods for mercury analysis in coal and coal combustion by-products*”. International Journal of Coal Geology (enviada).
4. R. Ochoa-González, M. Díaz-Somoano and M. Rosa Martínez-Tarazona. “*Influence of limestone characteristics on mercury removal in wet FGD systems*”. Journal of Hazardous materials (en preparación).
5. R. Ochoa-González, M. Díaz-Somoano and M. Rosa Martínez-Tarazona. “*Study of oxidised mercury capture in simulated desulphurization aqueous solutions*”. Fuel Processing Technology (en preparación).
6. R. Ochoa-González, M. Díaz-Somoano and M. Rosa Martínez-Tarazona. “*Effect of anions concentrations and pH on  $Hg^{2+}$  reduction in simulated desulphurization aqueous solutions*”. Environmental Science and Technology (en preparación).
7. R. Ochoa-González, M. Díaz-Somoano and M. Rosa Martínez-Tarazona. “ *$Hg^0$  re-emission control from wet flue gas desulphurization slurries with additives*”. Chemosphere (en preparación).



## CONGRESOS

1. R. Ochoa-González, P. Abad-Valle, M. Díaz-Somoano, M.A. López-Antón, M. R. Martínez-Tarazona. “*Reparto de mercurio y otros elementos traza en una central térmica actual*”. IX Reunión del Grupo Español del Carbón (GEC), Teruel, 2007. Contribución: póster.
2. R. Ochoa-González, M. Díaz-Somoano, M.A. López-Antón, M.R. Martínez-Tarazona. “*A scrubber chemistry approach to trace element removal*”. 7<sup>th</sup> European Conference on Coal Research and its Applications, Cardiff (UK), 2008. Contribución: póster.
3. R. Ochoa-González, M. Díaz-Somoano, O. Font, C. Leiva, M.A. López-Antón, M. Izquierdo, X. Querol, M.R. Martínez-Tarazona, C. Fernandez, A. Tomás, P. Gómez, A. Giménez, S. Rico, E. Alvarez. “*Differential partitioning and speciation of Hg in wet FGD facilities of PCC power plants*”. World Of Coal Ashes, WOCA, Kentucky (USA), 2009. Contribución: póster.
4. O. Font, M. Izquierdo, R. Ochoa-González et al. “*Fate of pollutants in PCC-FGD power plants*”. World Of Coal Ashes, WOCA, Kentucky (USA), 2009. Contribución: comunicación Oral.
5. O. Font, C. Leiva, M.A. López-Antón, R. Ochoa-González, et al. “*Control of gaseous and PM emissions by flue gas desulphurisation system in a Spanish co-combustion power plant*”. Energy Efficiency and Air Pollutant Control Conference, Wroclaw (Polonia), 2009. Contribución: comunicación Oral.
6. R. Ochoa-González, E. Díaz Martínez, O. Font, et al. “*Study of boron behaviour in a coal combustion power plant by using a fusion / ICP-MS method for analysis*”. Energy Efficiency and Air Pollutant Control Conference, Wroclaw (Polonia), 2009. Contribución: comunicación Oral.

7. R. Ochoa-González, M. Díaz-Somoano, M. R. Martínez-Tarazona. “*Variables que afectan a la retención de mercurio en los sistemas de desulfuración*”. Reunión del Grupo Español del Carbón (GEC), Gerona, 2010. Contribución: póster.

8. R. Ochoa-González, M. Díaz-Somoano, M. R. Martínez-Tarazona. “*Aqueous Chemistry of mercury in flue gas desulphurization conditions*”. International Conference on Coal Science and Technology (ICCS&T), Oviedo, 2011. Contribución: comunicación oral.

## ARTICLE IN PRESS

Chemosphere xxx (2011) xxx–xxx



Contents lists available at ScienceDirect

Chemosphere

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/chemosphere](http://www.elsevier.com/locate/chemosphere)

## Differential partitioning and speciation of Hg in wet FGD facilities of two Spanish PCC power plants

R. Ochoa-González<sup>a</sup>, P. Córdoba<sup>b</sup>, M. Díaz-Somoano<sup>a,\*</sup>, O. Font<sup>b</sup>, M.A. López-Antón<sup>a</sup>, C. Leiva<sup>c</sup>, M.R. Martínez-Tarazona<sup>a</sup>, X. Querol<sup>b</sup>, C. Fernández Pereira<sup>c</sup>, A. Tomás<sup>d</sup>, P. Gómez<sup>d</sup>, P. Mesado<sup>d</sup>

<sup>a</sup> Instituto Nacional del Carbón (INCAR-CSIC), Francisco Pintado Fé, 26, 33011 Oviedo, Spain

<sup>b</sup> Institute of Environmental Assessment and Water Research (IDÆA-CSIC), Jordi Girona 18-26, E-08034 Barcelona, Spain

<sup>c</sup> Escuela Superior de Ingenieros de Sevilla, Departamento de Ingeniería Química y Ambiental, Camino de los Descubrimientos, s/n. Isla de la Cartuja, 41092 Sevilla, Spain

<sup>d</sup> ENDESA GENERACIÓN, S.A. Ribera del Loira, 60, Planta 2, Sector E, 28042 Madrid, Spain

## ARTICLE INFO

## Article history:

Received 30 March 2011

Received in revised form 20 June 2011

Accepted 21 June 2011

Available online xxx

## Keywords:

Mercury partitioning

Speciation

Removal

Wet FGD

## ABSTRACT

This paper evaluates the speciation and partitioning of mercury in two Spanish pulverised coal combustion power plants (PP1 and PP2), equipped with wet limestone-based flue gas desulphurisation facilities (FGD) operating with forced oxidation and re-circulation of FGD water streams. These plants are fed with coal (PP1) and coal/pet-coke blends (PP2) with different mercury contents. The behaviour, partitioning and speciation of Hg were found to be similar during the combustion processes but different in the FGD systems of the two power plants. A high proportion (86–88%) of Hg escaped the electrostatic precipitator in gaseous form, Hg<sup>2+</sup> being the predominant mercury species (68–86%) to enter the FGD. At this point, a relatively high total Hg retention (72% and 65%) was achieved in the PP1 and PP2 (2007) FGD facilities respectively. However, during the second sampling campaign for PP2 (2008), the mercury removal achieved by the FGD was much lower (26%). Lab-scale tests point to liquid/gas ratio as the main parameter affecting oxidised mercury capture in the scrubber. The partitioning of the gaseous mercury reaching the FGD system in the wastes and by-products differed. In the low mercury input power plant (PP1) most of the mercury (67%) was associated with the FGD gypsum. Moreover in PP2 a significant proportion of the gaseous mercury reaching the FGD system remained in the aqueous phase (45%) in the 2007 sampling campaign while most of it escaped in 2008 (74%). This may be attributed to the scrubber operating conditions and the different composition and chemistry of the scrubber solution probably due to the use of an additive.

© 2011 Elsevier Ltd. All rights reserved.

## 1. Introduction

Mercury is an element of special environmental concern because of its toxicity, persistence and bioaccumulation in the environment (US EPA, 2011). Today about 66% of total worldwide mercury emissions come from coal-fired power plants and future predictions point to an increase in this contribution due to the important role of coal combustion in electricity generation in developing countries (Pacyna et al., 2010). The major pathways for mercury release from coal combustion are via air and wastes. Unlike most other heavy metals, the majority of the mercury in the exhaust gas from combustion remains in gas phase (Meij, 1991; Clarke and Sloss, 1992; Sloss, 1995; Miller et al., 2002; Park et al., 2008). During combustion, most of the Hg bound in the coal is released as gaseous elemental mercury. Subsequent cooling of the combustion gas and interactions between the gaseous Hg<sup>0</sup>

and other combustion products convert Hg<sup>0</sup> to gaseous oxidised mercury (Hg<sup>2+</sup>) and particle-bound mercury (Hg<sub>p</sub>) (Sloss, 1995; Park et al., 2008). The extent of this transformation depends on the characteristics of the coal and combustion conditions (Park et al., 2008). Particle-bound mercury can be retained in particle control devices such as electrostatic precipitators (ESPs). However, gaseous elemental and oxidised mercury are emitted to the environment in different proportions.

The 1990 Clean Air Act Amendments listed mercury compounds as hazardous air pollutants and required the Environmental Protection Agency (EPA) to establish technology-based standards for certain sources that emit these air toxics. In line with this requirement, EPA is developing air toxics emissions standards for power plants and intends to propose air toxics standards for coal- and oil-fired electric generating units by March 10, 2011 and finalize a rule by November 16, 2011 (US EPA, 2011). In Europe, the European Commission launched the EU Mercury strategy in 2005 (EC, 2005). In this document coal burning is identified as one of the largest sources of mercury release. Coal burning in plants

\* Corresponding author. Fax: +34 985 297662.

E-mail address: [mercedes@incarc.csic.es](mailto:mercedes@incarc.csic.es) (M. Díaz-Somoano).

0045-6535/\$ - see front matter © 2011 Elsevier Ltd. All rights reserved.

doi:10.1016/j.chemosphere.2011.06.081

Please cite this article in press as: Ochoa-González, R., et al. Differential partitioning and speciation of Hg in wet FGD facilities of two Spanish PCC power plants. Chemosphere (2011), doi:10.1016/j.chemosphere.2011.06.081

## ARTICLE IN PRESS

2

R. Ochoa-González et al. / *Chemosphere* xxx (2011) xxx–xxx

above 50 MWth is covered by the Integrated Pollution Prevention and Control and 2001/80/EC Directives.

Among the different systems proposed for the reduction of mercury emissions in power stations, multi-pollutant gas cleaning systems are considered a valuable option in terms of efficiency and low investment (Niksa and Fujiwara, 2005; Álvarez-Ayuso et al., 2006; Meij and Te Winkel, 2006; Díaz-Somoano et al., 2007; Meij and Te Winkel, 2007; Senior, 2007; Cao et al., 2008; Hutson et al., 2008; Stergaršek et al., 2008; Tao et al., 2009). In this approach, the wet flue gas desulfurization (wet FGD) units installed in power plants for SO<sub>2</sub> capture could be optimized for the co-capture of pollutants other than sulphur, including some mercury species. Unlike elemental mercury, which is not water-soluble, oxidised mercury compounds such as HgCl<sub>2</sub> dissolve in water. Therefore, wet FGD technologies could be used for the co-removal of highly-soluble oxidised mercury (8–72%) (Niksa and Fujiwara, 2005; Meij and Te Winkel, 2006; Díaz-Somoano et al., 2007; Senior, 2007; Hutson et al., 2008; Stergaršek et al., 2008; Tao et al., 2009), a portion of which could be retained in the FGD slurry and FGD gypsum end-product. Accordingly, FGD facilities should be regarded as potential systems for mercury reduction emissions. However, this fact makes that high amount of toxic species could be present in the produced gypsum. For these reasons, it is important to have a clear understanding of the speciation and partitioning of mercury in wet FGD facilities and to determine which parameters influence mercury behaviour in these facilities. It is known that the efficiency of FGD plants for mercury emission reductions may vary considerably even among similar units due to the wide range of operational parameters and to the different pollution control devices employed (ESP and De-NO<sub>x</sub>).

The objective of this study was to evaluate the speciation and partitioning of mercury in two Spanish Pulverised Coal Combustion (PCC) power plants equipped with wet limestone-based FGD facilities operating with forced oxidation and re-circulation of FGD water streams. These plants are fed with coal and coal/petroleum coke blends that have different mercury contents. The results were obtained from the simultaneous sampling of solid, liquid and gaseous streams and their subsequent analysis in two separate laboratories to ensure the accuracy of the quantitative analysis. On the basis of the results mercury retention efficiency in wet FGD facilities operating with recirculation of FGD water streams was evaluated.

## 2. Materials and methods

### 2.1. Power stations and sampling procedures

Three sampling campaigns were undertaken in two large (1050 and 1200 MW) Spanish PCC power stations (labelled PP1 and PP2, respectively) equipped with wet limestone-based with forced oxidation FGD systems (Ochoa et al., 2009). The PP1 power plant was fed with a 100% coal blend (60:40 local sub-bituminous coal: bituminous coal), containing a relatively low mercury input (16 g h<sup>-1</sup> per unit). The PP2 power plant was fed with 82:18 and 84:16 coal:petroleum coke blends for the 2007 and 2008 samplings respectively. These combustible blends provided a relatively high mercury input (30–31 g h<sup>-1</sup>).

Both FGD systems use limestone as reagent and operate in forced oxidation mode in order to ensure the conversion of the captured SO<sub>2</sub> to CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O. The gypsum slurry was discharged over filters, previous separation of the liquid fraction by hydro-cyclones which was re-used in the scrubber. In PP1 the limestone slurry was prepared by mixing the pulverised limestone with the process water (taken from a nearby reservoir and subsequently treated to reduce the content of salts) and a fraction of the

re-circulated water in the reagent tank. The remaining filtered water (45%) was sent directly to the spray nozzles of the scrubber. In PP2 the filtered water was sent directly to the spray-nozzles and was not used in the preparation of the limestone slurry. In this plant the limestone slurry is prepared with process water also arising from a nearby reservoir. Furthermore, an aluminium additive was injected into the scrubber of PP2 plant in order to improve the sorption of SO<sub>x</sub> by Ca and to favour the reaction of F with the Al preventing the presence of F in the gypsum (Álvarez-Ayuso et al., 2008; Font et al., 2008). It should be pointed out that the amount of additive dosed to the scrubber was in 2007 twice the amount added in 2008.

The sampling campaigns were carried out at 100% maximum capacity and 100% desulphurisation over two consecutive days. Solid, liquid and gaseous streams were collected simultaneously from each power plant in order to calculate the mass balance of mercury. The solid samples were mixed, crushed, milled and rafted and representative samples of each sampling day were analysed. The water streams and gas trapping solution samples were filtered in situ. K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> was employed to stabilize the mercury in the solutions. All the samples were divided into two groups for analysis in two separate laboratories [a] and [b].

The concentration of mercury in the gas was measured at two different sampling points, upstream, (IN)-FGD, and downstream, (OUT)-FGD, in the FGD unit. The speciation of mercury emissions were determined according Ontario-Hydro method (ASTM D6784-02, 2008). In such a method a sample of 1 m<sup>3</sup> (or higher) was withdrawn from the flue gas stream through a filter system. Due to the high solubility in water of oxidised mercury, it was trapped in bottles containing a chilled aqueous solution of KCl. Elemental Hg is collected in the subsequent bottles containing chilled solutions of 5% HNO<sub>3</sub> in 10% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and 4% KMnO<sub>4</sub> in 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

### 2.2. Mercury analysis

The mercury content of the solid, liquid, gaseous and particulate matter (PM) samples was measured by means of an Automatic Mercury Analyser (AMA-254) in two separate laboratories, [a] and [b], following the ASTM Standard D 6722-01 method (ASTM, 2006). The solid samples were previously acid digested following the method devised by Querol et al. (1995) whereas the particulate Hg contents were determined directly from the quartz filter samples.

### 2.3. Lab-scale tests

In order to investigate the different mercury behaviour observed during the two sampling campaigns carried out in PP2, a lab-scale device was built (Fig. 1). The apparatus consists of a closed glass vessel in a thermostat system to ensure a constant temperature. A calibration gas generator system (HOVACAL, IAS GmbH) coupled with an evaporator was used to generate oxidised mercury in gas phase.

Limestone slurry was prepared using sulphuric acid and the limestone collected during the sampling campaign in PP2. A simulated flue gas containing nitrogen, oxygen and a known amount of mercury was passed through the slurry solution. When sulphite ions were added to the reaction vessel flue gas only contained mercury and nitrogen in order to favour Hg<sup>0</sup> formation. A continuous mercury emission monitors (VM3000) was used to follow elemental mercury concentration in gas phase. The continuous mercury analyser was replaced by Ontario-Hydro sampling train when mercury speciation at the gas outlet was necessary.

Please cite this article in press as: Ochoa-González, R., et al. Differential partitioning and speciation of Hg in wet FGD facilities of two Spanish PCC power plants. *Chemosphere* (2011), doi:10.1016/j.chemosphere.2011.06.081

## ARTICLE IN PRESS

R. Ochoa-González et al./Chemosphere xxx (2011) xxx-xxx

3

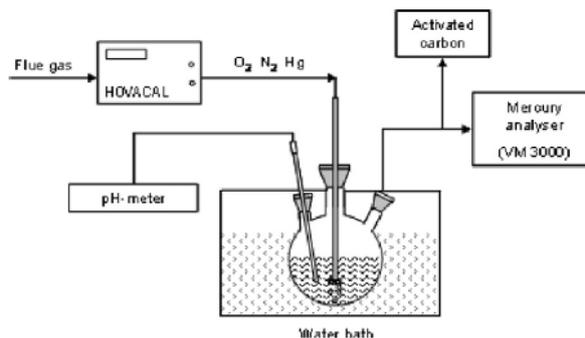


Fig. 1. Schematic diagram of lab-scale scrubber used for the experimental tests.

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Mercury analysis

The results of the mercury analysis obtained by the two laboratories [a] and [b] were in good agreement. The differences between the mercury concentrations obtained in the two laboratories are calculated, as well as the reproducibility value ( $R$ ) both in accordance with the ASTM, D-6722-01 standard method (ASTM, 2006). The differences between results obtained for mercury concentrations in both laboratories were lower than 0.01 ppm except for gypsum samples in which the values ranged between 0.02 and 0.04 ppm. The  $R$  value provides an indication of the deviations between the results from the two laboratories but it is based only on the mercury content range between 0.017 and  $0.586 \mu\text{g g}^{-1}$  in accordance with ASTM rules. Due to the high correlation between the results obtained in both laboratories the results of all the mercury analyses are reported as mean values.

#### 3.2. Mercury mass balances

In order to validate the design of the sampling campaign and to assure the reliability of the results, the following mass balance calculations were performed: (i) through the entire installation (total), (ii) around the Boiler + ESP, and (iii) around the FGD system. The different stream flows are based on information provided by the power plant.

Table 1 shows all the inputs and outputs considered for the mass balance calculations therefore the achieved mass balance closure. In general good mass balance closures were achieved, with Out/In ratios ranging from 0.8 to 1.0 (Table 1). Mercury flows of the different sampled streams are shown in Fig. 2. As expected, the feed fuel blend is the main source of mercury in the combustion process. In PP1 this input was  $16 \text{ g h}^{-1}$  of mercury and it was higher in PP2, close to  $30 \text{ g h}^{-1}$  (Table 1). An additional contribution to mercury input in PP2 came from the re-circulated water ( $45\text{--}50 \text{ g h}^{-1}$ ), but this was compensated for by the mercury output from the scrubber, the gypsum slurry (water + solid gypsum), 60 and  $53 \text{ g h}^{-1}$  in PP2 (2007) and PP2 (2008), respectively (Table 1). The high concentration of mercury in the water is a consequence of its accumulation as it dissolves over consecutive cycles. If all the inputs are added up, the total mercury input to FGD amounted to 16 and almost  $80 \text{ g h}^{-1}$  in the PP1 and PP2 plants respectively though it should be remembered that in PP2 a 45% of the water is returned to the plant.

Mercury behaviour during combustion was similar in the two power plants. A very low proportion of the incoming mercury

**Table 1**  
Mass balances around the boiler and ESP (PCC system); FGD (FGD) and the whole installation (Total); Hg ( $\text{g h}^{-1}$ ).

Stream		PP1	PP2 (2007)	PP2 (2008)
<b>Total</b>				
Fuel blend	IN	15.5	30.0	30.8
Limestone		0.09	0.00	0.02
Process water		0.17	0.00	0.00
Recirculated water		0.14	49.3	44.8
Fly ash	OUT	1.58	3.11	3.07
Slag		0.02	0.04	0.01
Slag Water		0.00	0.05	0.05
Gypsum		6.90	3.95	3.62
Gypsum slurry Water		0.60	56.0	49.3
PM-OUT		0.01	0.01	0.00
Gas-OUT		3.57	9.31	21.1
$\Sigma\text{OUT}/\Sigma\text{IN}$		0.8	0.9	1.0
<b>PCC</b>				
Fuel blend	IN	15.5	30.0	30.8
Fly ash	OUT	1.58	3.11	3.07
Slag		0.02	0.04	0.01
Slag water		0.00	0.05	0.05
PM-IN		0.00	0.00	0.01
Gas-IN		10.9	24.9	26.6
$\Sigma\text{OUT}/\Sigma\text{IN}$		0.8	1.0	1.0
<b>FGD</b>				
Limestone	IN	0.09	0.00	0.02
Process water		0.17	0.00	0.00
Recirculated water		0.14	49.3	44.8
PM-IN		0.00	0.00	0.01
Gas-IN		10.9	24.9	26.6
Gypsum	OUT	6.90	3.95	3.62
Gypsum slurry water		0.60	56.0	49.3
PM-OUT		0.01	0.01	0.00
Gas-OUT		3.57	9.31	21.1
$\Sigma\text{OUT}/\Sigma\text{IN}$		1.0	0.9	1.0

was retained in the slag (<0.1%), whereas in the pulverised fly ash only 10% was captured. Due to the high volatility of mercury, most of this element (86 at PP1 and 78–89% at PP2) escapes the ESP in gas phase. As a result 11 and  $25\text{--}27 \text{ g h}^{-1}$  of mercury reached the FGD system in gas phase in PP1 and PP2, respectively (Table 2).

#### 3.3. Mercury removal in FGD systems

Significant differences were observed for mercury behaviour in the FGD plants and as a consequence, after passing through the FGD system (OUT-FGD) different mercury concentrations were emitted in gas phase, 3.6, 9.3 and  $21 \text{ g h}^{-1}$  in PP1, PP2-2007 and

## ARTICLE IN PRESS

4

R. Ochoa-González et al./Chemosphere xxx (2011) xxx-xxx

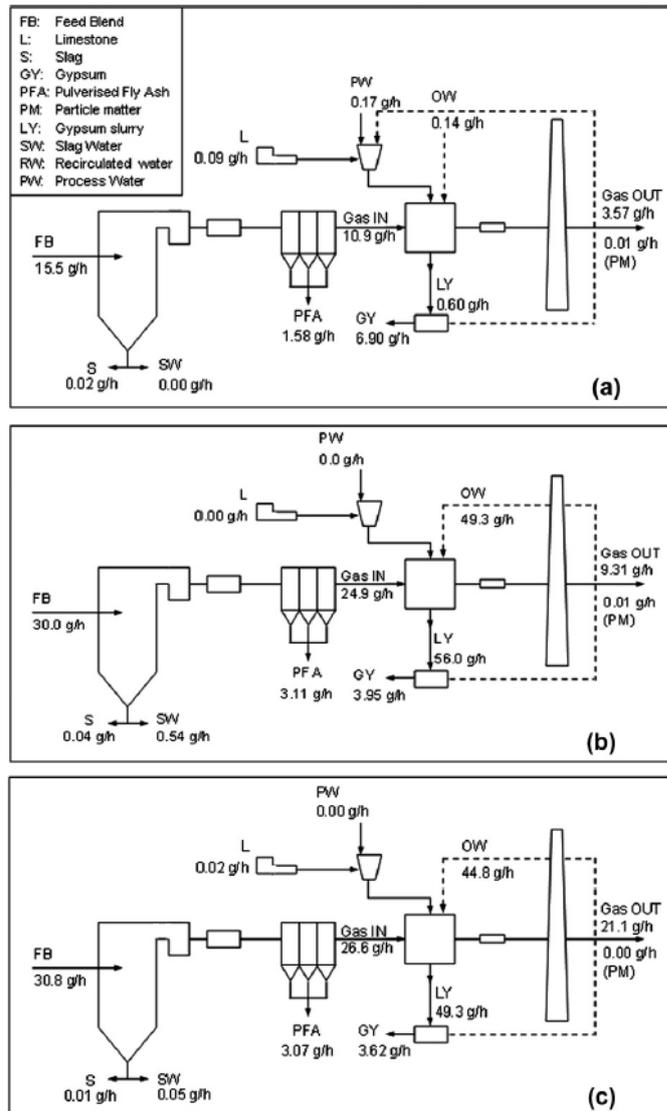


Fig. 2. Schematic diagrams of the mercury flows in the sampled power plants in: (a) PP1, (b) PP2 (2007), and (c) PP2 (2008) sampling campaigns.

PP2-2008, respectively (Table 2). The concentrations of Hg in the gaseous streams IN and OUT-FGD in the three samplings are summarised in Table 2. As previously mentioned most of the mercury escapes the ESP in gas phase, 7.8 and approximately  $20 \mu\text{g m}^{-3}$  of mercury input in the gas phase to the FGD system in PP1 and PP2, respectively (Table 2). These concentrations represent a flow of 11 and approximately  $25\text{--}27 \text{ g h}^{-1}$  of gaseous mercury input to the

FGD in PP1 and PP2, respectively. Most of this gaseous mercury was found to be in oxidised form. In PP1, 74% of the incoming mercury was  $\text{Hg}^{2+}$  whereas in PP2 it was 85% and 88% for each sampling campaign. These results agree with the generally held view that  $\text{HgCl}_2$  can be expected to be the predominant species under the typical operating conditions of ESP prior to entry into the FGD plant (Meij and Te Winkel, 2006).

Please cite this article in press as: Ochoa-González, R., et al. Differential partitioning and speciation of Hg in wet FGD facilities of two Spanish PCC power plants. Chemosphere (2011), doi:10.1016/j.chemosphere.2011.06.081

## ARTICLE IN PRESS

R. Ochoa-González et al./Chemosphere xxx (2011) xxx–xxx

5

**Table 2**  
Concentrations of main gaseous pollutants and mercury in the gas stream flowing IN and OUT of the FGD.

$\mu\text{g m}^{-3}$ ( $\text{g h}^{-1}$ )	IN-FGD			OUT-FGD		
	PP1	PP2	PP2	PP1	PP2	PP2
		2007	2008		2007	2008
$\text{Hg}_{\text{total}}$	7.8 (11)	20.5 (25)	19.0 (27)	2.2 (3.6)	7.1 (9.3)	14.0 (21)
$\text{Hg}^{2+}$	5.8 (8.1)	17.5 (21)	16.8 (24)	0.6 (1.0)	4.7 (6.2)	12.3 (18)
$\text{Hg}^0$	2.0 (2.8)	3.0 (3.6)	2.2 (3.1)	1.6 (2.6)	2.4 (3.1)	1.7 (2.6)
$\text{Hg}_{\text{ox}}$ <sup>a</sup>	1.3 (2.3)	7.3 (14.4)	0.7 (28.6)	8.8 (370)	9.4 (78)	1.8 (147)
F	6188	7191	6148	233	51	93
$\text{Cl}^-$	6188	7191	6148	233	51	93
$\text{SO}_2$ <sup>b</sup>	14.6 <sup>b</sup>	4319	4746	988	779	555

<sup>a</sup>  $\text{ng m}^{-3}$ .<sup>b</sup>  $\text{mg m}^{-3}$ .

A relatively high total mercury removal was achieved in the scrubber of PP1 (72%) and PP2 (2007) (65%). However a lower total mercury abatement was attained during the second sampling campaign in PP2 (26%) (Table 3). As was expected, due to the different solubility of Hg species, elemental mercury passed through the FGD systems being emitted in gaseous form. The emission of elemental mercury represents 3–5% of the total mercury input. The fact that the quantity of elemental mercury at the FGD outlet and inlet was found to be similar implies that oxidised mercury reduction and re-emission as elemental mercury that take place in some FGD plants (Meij and Te Winkel, 2006; Díaz-Somoano et al., 2007; Senior, 2007; Hutson et al., 2008; Stergaršek et al., 2008) did not occur in the plants evaluated in this study. The main mercury species retained in the FGD was oxidised mercury with retention efficiencies ranging from 67% to 62% in PP1 and PP2 (2007) respectively, although it was found to be notably lower (23%) in PP2 (2008). These different mercury abatements could be due to the different mercury concentrations in the scrubber. The highest oxidised mercury abatement occurred in PP1 where the mercury concentration input in gas phase was low. However, this variation in mercury concentration cannot explain the different mercury behaviour in the FGD plant in the two sampling campaigns of PP2. In order to explain this fact, a thorough investi-

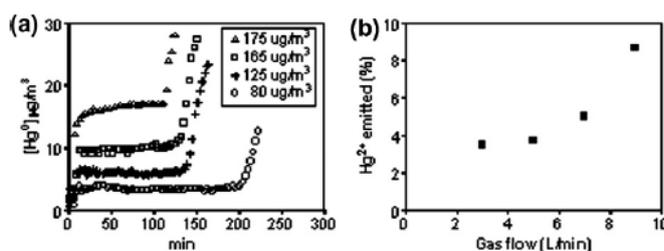
**Table 3**  
Mercury retention in the FGD systems of the PP1 and PP2 power stations.

Hg removal (%)	Total Hg (%)	$\text{Hg}^{2+}$ (%)	$\text{Hg}^0$ (%)
PP1	72	67	5
PP2 (2007)	65	62	3
PP2 (2008)	26	23	3

gation on mercury behaviour in FGD systems has been carried out using a lab-scale device (Fig. 1). As a first approach it was considered that in these Spanish power plants an important flow of water coming from the scrubber is re-circulated. As a consequence, a high concentration of mercury can be reached in the FGD water stream, representing a serious drawback because equilibrium between the aqueous and gas phases would lead to the formation of the gaseous form of mercury according to the Henry's Law. So a sequence of tests has been carried out using different mercury concentration in the scrubber solution. The results (Fig. 3a) show that in the experimental conditions an increase in mercury concentration in flue gas favours mercury reduction and re-emission. However no correlation with the amount of  $\text{Hg}^{2+}$  in gas phase was observed. Consequently the variation in mercury concentration cannot explain the different mercury behaviour in the FGD plant in the two sampling campaigns of PP2.

In addition to mercury content, variations in the concentration of other components in the gas and aqueous phases may play an important role. The content of halogen in both the gases and water is also known to modify mercury behaviour and mercury oxidation (Senior, 2007). Although the proportion of mercury species and chloro input in the FGD were similar in the two samplings at PP2, the fluorine content differed (Table 2). In PP2 2008 sampling the amount of gaseous fluorine that reached the scrubber was  $28.6 \text{ mg m}^{-3}$ , while in PP2 2007 it amounted to  $14.4 \text{ mg m}^{-3}$ , as a consequence of the different F contents in the fuel blend (378 and 182 ppm, respectively). However, lab-tests show that no effect on oxidised mercury removal should be expected due to fluorine concentration in the scrubbing liquor. Experiments with fluorine concentrations of 0–4000 ppm have been carried out. However, no differences between oxidised mercury in the gas coming from the scrubber were detected.

Finally the influence of the liquid/gas ratio ( $L/G$ ) has been tested. For the lab-scale tests the amount of liquid remained constant while the amount of gas passing through the system was increased. This parameter is directly related to residence time of the gases in the scrubber. Results show that oxidised mercury capture decreases when gas flow through the FGD increases (Fig. 3b). Most of the oxidised mercury is captured in the scrubber until a gas flow value in which the oxidised mercury capture decreased notably, probably due to the low residence time of the gas in the scrubber. This fact reveals that the low oxidised mercury removal in PP2 (2008) is probably due to  $L/G$  ratio. Although the flow of the limestone slurry was quite similar in both sampling campaigns in PP2, the gas flow through the scrubber was a 16% higher in 2008 than in 2007 producing a decrease in the residence time of the gases in the scrubber and a lower oxidised mercury removal. The oxidised mercury that is not dissolve in the aqueous phase goes out to the FGD.

**Fig. 3.** Lab-scale test results: (a) influence of mercury concentration in elemental mercury emission, and (b) influence of gas flow through the scrubber solution on oxidised mercury emission.

Please cite this article in press as: Ochoa-González, R., et al. Differential partitioning and speciation of Hg in wet FGD facilities of two Spanish PCC power plants. Chemosphere (2011), doi:10.1016/j.chemosphere.2011.06.081

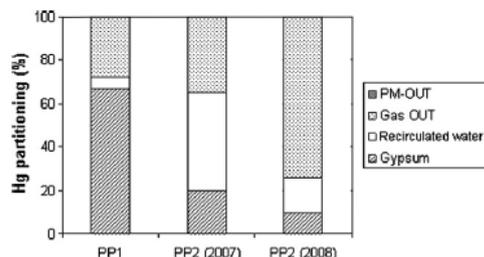


Fig. 4. Mercury distribution in the FGD by-products.

### 3.4. Mercury partitioning in the FGD by-products

Mercury partitioning in the FGD by-products was also observed to differ during the three sampling campaigns (Fig. 4). In PP1 most of the outgoing mercury was associated with the FGD gypsum (67%) while a low proportion was trapped by the gypsum slurry water (5%). The rest of the gaseous mercury input remained in gas phase (28%). The high retention of Hg in the gypsum by wet FGD plant in PP1 suggests that an insoluble Hg species, such as Hg-sulphate (Cao et al., 2008), may have been present in the scrubber. In the wet FGD plant of PP2 the partitioning was different from that of PP1 as most of the mercury was retained in the FGD water streams. In 2007 sampling 45% of the gaseous mercury that reached the FGD system was collected with the gypsum slurry water, while 20% was associated with the gypsum. A relatively high proportion of mercury remained in gas phase (35%). In the PP2 2008 sampling campaign, the mercury in the aqueous solution amounted to 16% against 10% for gypsum.

The difference observed between PP1 and PP2 is probably related with the use of Al-sulphate in PP2. This compound could favour the formation of soluble mercury species (HgO) instead of HgSO<sub>4</sub> which is commonly associated with calcium sulphate particles. Although more research is necessary, the different partitioning of mercury in PP1 and PP2 is probably related to the use of Al-sulphate.

### 4. Conclusions

The amount of mercury removed in a FGD unit is highly influenced by the mercury concentration entering the scrubber. This parameter is clearly related to the amount of mercury fed to the boiler and to the efficiency of the particle control device. However, it should be remarked that a high amount of mercury and other species such as halogens, are being introduced to the scrubber due to the recirculation of the water. Moreover, the results discussed in this work underline the importance of carrying out a thorough control of the working conditions in the scrubber, being the *L/G* ratio an important parameter related to the oxidised mercury removal due to mass transfer and the gas residence time in the scrubber.

The use of an additive in PP2 favours the presence of mercury in the aqueous phase avoiding its association with the resulting gypsum. However some precaution should be taken because this water can be partially re-circulated to the scrubber.

### Acknowledgements

This work was carried out with a Grant from the research fund for coal and steel (RFCR-CT-2006-00006). R.O.G. thanks FICYT

(Regional Research Programme) for funding her PhD formation through a fellowship. M.D.S thanks CSIC for financing the PI-2007801008 Project. We would like to thank to the staff of the power plants for their support, help and kind assistance before, during and after the sampling campaigns.

### References

- Álvarez-Ayuso, E., Querol, X., Ballesteros, J.C., Giménez, A., 2008. Risk minimisation of FGD gypsum leachates by incorporation of aluminium sulphate. *Sci. Total Environ.* 406, 69–75.
- Álvarez-Ayuso, E., Querol, X., Tomás, A., 2006. Environmental impact of a coal combustion-desulphurisation plant: abatement capacity of desulphurisation process and environmental characterisation of combustion by-products. *Chemosphere* 65, 2009–2017.
- ASTM, 2006. American Society for Testing and Materials (ASTM) D6722-01 Standard Test Method For Total Mercury In Coal And Coal Combustion Residues By Direct Combustion Analysis, West Conshohocken, PA.
- ASTM, 2008. American Society for Testing and Materials (ASTM) D6784-02 (2008) Standard Test Method For Elemental, Oxidized, Particle-Bound And Total Mercury In Flue Gas Generated From Coal-Fired Stationary Sources (Ontario Hydro Method), West Conshohocken, PA.
- Cao, Y., Cheng, C.M., Chen, C.W., Liu, M., Wanga, C., Pan, W.P., 2008. Abatement of mercury emissions in the coal combustion process equipped with a Fabric Filter Baghouse. *Fuel* 87, 3322–3330.
- Clarke, L.B., Sloss, L.L., 1992. Trace element emissions from coal combustion and gasification. *IEA Coal Research Report IEAPER/49*, 111 pp.
- Díaz-Somoano, M., Unterberger, S., Hein, K.R.G., 2007. Mercury emission control in coal-fired plants: the role of wet scrubbers. *Fuel Process. Technol.* 88, 259–263.
- EC, 2005. Communication from the Commission to the Council and the European Parliament, 28th January 2005 – Community Strategy Concerning Mercury-COM (2005) 20, Brussels.
- Font, O., Querol, X., Moreno, T., Ballesteros, J. C., Giménez, A., 2008. Effect of aluminium sulphate addition on reducing the leachable potential of fluorine from FGD gypsum. In: *Proceedings: 2nd International Conference on Engineering for Waste Valorisation* (ISBN: 978-960-530-101-9), Patras, Greece, Paper 150.
- Hutson, N.D., Krzyzyska, R., Srivastava, R.K., 2008. Simultaneous removal of SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, and Hg from coal flue gas using a NaClO<sub>2</sub>-enhanced wet scrubber. *Ind. Eng. Chem. Res.* 47, 5825–5831.
- Meij, R., 1991. The fate of mercury in coal-fired power plants and influence of wet flue-gas desulfurization. *Water Air Soil Pollut.* 56, 21–33.
- Meij, R., Te Winkel, H., 2006. Mercury emissions from coal-fired power stations: the current state of the art in the Netherlands. *Sci. Total Environ.* 368, 393–396.
- Meij, R., Te Winkel, H., 2007. The emissions of heavy metals and persistent organic pollutants from modern coal-fired power stations. *Atmos. Environ.* 41, 9262–9272.
- Miller, B.B., Kandiyoti, R., Dugwell, D.R., 2002. Trace element emissions from co-combustion of secondary fuels with coal: a comparison of bench-scale experimental data with predictions of a thermodynamic equilibrium model. *Energy Fuels* 16, 956–963.
- Niksa, S., Fujiwara, N., 2005. The impact of wet flue gas desulfurization scrubbing on mercury emissions from coal-fired power stations. *J. Air Waste Manage. Assoc.* 55, 970–977.
- Ochoa, R., Díaz-Somoano, M., Font, O., Leiva, L., López-Antón, M.A., Izquierdo, M., Querol, X., Martínez-Tarazona, M.R., Fernández, C., Tomás, A., Gómez, P., Giménez, A., Rico, S., Álvarez, E., 2009. Differential partitioning and speciation of Hg in wet FGD facilities of PCC power plants. In: *Proceedings of the World of Coal Ashes, WCOA*, May 4–7, Lexington, Kentucky.
- Pacyna, E.G., Pacyna, J.M., Sundseth, K., Munthe, J., Kindbom, K., Wilson, S., Steenhuisen, F., Maxson, P., 2010. Global emission of mercury to the atmosphere from anthropogenic sources in 2005 and projections to 2020. *Atmos. Environ.* 44, 2487–2499.
- Park, K.S., Seo, Y.-C., Lee, S.J., Lee, J.H., 2008. Emission and speciation of mercury from various combustion sources. *Powder Technol.* 180, 151–156.
- Querol, X., Fernández-Turiel, J.L., López-Soler, A., 1995. Trace elements in coal and their behaviour during combustion in a large power station. *Fuel* 74, 331–343.
- Senior, C., 2007. Review of the role of aqueous chemistry in mercury removal by acid gas scrubbers on incinerator systems. *Environ. Eng. Sci.* 24, 1129–1134.
- Sloss, L.L., 1995. *Mercury Emissions And Effects: The Role Of Coal*. IEA Coal Research IEAPER/19, 39 pp., London, UK.
- Stergaršek, A., Horvat, M., Kotnik, J., Tratnik, J., Frkal, P., Kočman, D., Jačimović, F., Fajon, R.V., Ponikvar, M., Hrastel, I., Lenart, J., Debeljak, B., Čujež, M., 2008. The role of flue gas desulfurisation in mercury speciation and distribution in a lignite burning power plant. *Fuel* 87, 3504–3512.
- Tao, Y., Zhuo, Y., Zhang, L., Chen, C., Xu, X., 2009. Mercury transformation across various air pollution control devices in a 200 MW coal-fired boiler of China. *Asia-Pac. J. Chem.* 5, 756–762.
- US Environmental Protection Agency (EPA), 2011. Reducing Toxic Emissions From Power Plants. Proposed Rule To Control Mercury And Other Toxic Air Emissions From Powerplants, <<http://www.epa.gov/airquality/powerplanttoxics/actions>>.