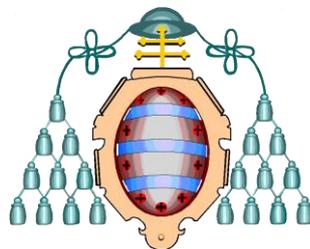


UNIVERSIDAD DE OVIEDO

Departamento de Química Física y Analítica



**NUEVOS DESARROLLOS EN LA
IDENTIFICACIÓN DE ESPECIES DE
MERCURIO EN SÓLIDOS MEDIANTE
DESORCIÓN TÉRMICA**

TESIS DOCTORAL

Marta Rumayor Villamil

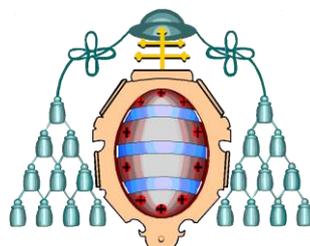
INSTITUTO NACIONAL DEL CARBÓN



2015

UNIVERSIDAD DE OVIEDO

Departamento de Química Física y Analítica



**NUEVOS DESARROLLOS EN LA IDENTIFICACIÓN
DE ESPECIES DE MERCURIO EN SÓLIDOS
MEDIANTE DESORCIÓN TÉRMICA**

**NEW DEVELOPMENTS FOR MERCURY
SPECIATION IN SOLIDS BY THERMAL
DESORPTION**

Tesis presentada por la Ingeniera Química **Marta Rumayor Villamil**
para optar al grado de Doctor con Mención Internacional por la
Universidad de Oviedo



2015



RESUMEN DEL CONTENIDO DE TESIS DOCTORAL

1.- Título de la Tesis	
Español/Otro Idioma: Nuevos desarrollos en la identificación de especies de mercurio en sólidos mediante desorción térmica	Inglés: New developments for mercury speciation in solids by thermal desorption
2.- Autor	
Nombre: Marta Rumayor Villamil	DNI/Pasaporte/NIE:
Programa de Doctorado: Doctorado en Química Física y Analítica	
Órgano responsable: Universidad de Oviedo	

RESUMEN (en español)

El mercurio es un metal pesado muy tóxico para la salud humana y el medioambiente. Es un elemento que puede estar presente en el agua, suelo, sedimentos y en la atmósfera. A pesar de sus bajos niveles de fondo en la naturaleza, la actividad humana (minería, generación eléctrica, etc.) ha incrementado de forma notable la concentración de este elemento en el medioambiente. El mercurio se puede encontrar en diversas especies químicas, cuyas propiedades físicas y químicas varían de una especie a otra. Estas propiedades van a determinar el comportamiento y distribución del mercurio en el medioambiente, su biodisponibilidad y su toxicidad para el ser humano, así como, el desarrollo de estrategias medioambientales que permitan eficazmente su reducción y control.

La determinación analítica de algunas de las especies orgánicas de mercurio más peligrosas, como es el metilmercurio, ya está implantada en muchos laboratorios. Sin embargo, la identificación y cuantificación de las especies inorgánicas de mercurio continua siendo una tarea complicada. La desorción térmica programada es una técnica que se basa en la separación de las especies de mercurio en función de su temperatura de volatilización característica. Es un método que permite el análisis de especies de mercurio de forma simple, directa y rápida. Sin embargo, aún presenta algunas limitaciones inherentes a la técnica que necesitan ser optimizadas, como por ejemplo, la obtención de muestras de referencia que simulen la desorción térmica de cada especie de mercurio en cualquier tipo de matriz, la optimización de las condiciones experimentales para evitar la superposición de picos o la eliminación de cualquier interferencia durante el análisis de las especies de mercurio, concretamente, aquellas que son debidas a los compuestos volátiles desprendidos de muestras con elevado contenido en materia carbonosa.

El objetivo de esta tesis ha sido desarrollar un dispositivo basado en la desorción térmica programada que permita identificar las especies de mercurio en cualquier tipo de sólido de forma sensible y selectiva.

Para ello se prepararon una serie de muestras de referencia de los compuestos de mercurio que están presentes habitualmente en la naturaleza y en los procesos de utilización de carbón. Un dispositivo basado en la desorción térmica, que está disponible comercialmente para el análisis de la concentración total de mercurio, se puso a punto para el análisis de especies de mercurio. Mediante el análisis con este dispositivo (HgTPD) de las muestras de referencia se construyó una librería con las temperaturas características de desorción térmica para cada compuesto de mercurio.

HgTPD demostró su utilidad en la determinación de las especies de mercurio en muestras con bajo contenido en materia orgánica, concretamente en cenizas volantes, suelos, yesos y chars. La especiación de mercurio en estos sólidos permitió por un lado, evaluar el riesgo de algunos de estos sub-productos cuando van a ser depositados en escombreras o reutilizados y por otro, a mejorar el desarrollo de sorbentes específicos para la retención de mercurio en procesos de combustión de carbón a través de identificar el tipo de interacción Hg/sorbente.



La reproducibilidad de la técnica HgTPD fue evaluada mediante el análisis de diferentes muestras con tres dispositivos que trabajan en diferentes condiciones. Las especies de mercurio identificadas con los tres dispositivos fueron similares. Sin embargo, el análisis de muestras carbonosas no pudo ser realizado cuando el gas portador es inerte, debido a la interferencia que causa el humo que se desprende de la materia orgánica y que impide la detección.

Un nuevo dispositivo basado en la desorción térmica fue construido el cual permite la especiación de mercurio en todo tipo de muestras, incluidas aquellas ricas en materia orgánica. La novedad principal de este dispositivo es que consta de dos hornos y dos entradas de gas. Esta nueva configuración es capaz de determinar cada especie de mercurio sin ninguna interferencia e independiente de la matriz en la que se encuentre.

El equipo y método desarrollado fue empleado para la determinación de las especies de mercurio en muestras de carbones. Diferente especiación de mercurio fue observada en función del rango del carbón. Además se identificaron las especies de mercurio retenidas en carbones activos usados como sorbentes en procesos de combustión de carbón, como resultado de lo cual se propuso un mecanismo de retención Hg/sorbente.

RESUMEN (en Inglés)

Mercury is a heavy metal that is highly toxic to human health and the environment. It is an element that may be found in water, soil, sediments and the atmosphere. Despite the low level of mercury in nature, human activity (mining, power generation, etc.) has led to an increase in its concentration in the environment. Mercury can be found in several chemical species with different physical and chemical properties. These properties will determine the behavior and distribution of mercury in the environment, its bioavailability and toxicity, and the development of environmental strategies for successfully controlling and reducing its emission into the atmosphere.

Analysis of some of the most dangerous organic species of mercury, such as methylmercury, is already being implemented in many laboratories. However, identification of inorganic mercury species is still at a low stage of development. Thermal programmed desorption is a technique that is based on the identification of species from their characteristic temperature of desorption. It is a simple, direct and fast method that is easily applicable to mercury speciation. However, there are still some issues that need to be addressed, for example, the preparation of reference samples that simulate the desorption of mercury species in different kinds of matrix, the optimization of experimental conditions to avoid overlapping peaks and to prevent interferences caused mainly by the release of volatile matter from samples with a high content of carbonaceous matter.

The aim of this thesis has been to develop a device based on thermal programmed desorption for identifying mercury species in all types of solids in a sensitive and selective manner.

For this purpose, a series of mercury reference compounds, which are often found both in the natural environment and in coal utilization by-products was analyzed. A commercially available thermal desorption device originally designed for the analysis of the total concentration of mercury was optimized for the identification of mercury species (HgTPD). Analysis of the reference samples by means of HgTPD was used to create a library of mercury compounds together with their characteristic temperatures of desorption.

HgTPD proved to be a useful technique for identifying mercury species in samples with a low organic matter content, in particular, in fly ashes, soils, gypsums and chars. Speciation of mercury in these solids makes it possible to assess the risk involved in depositing these by-products in landfills or in their reuse. In addition, Hg-TPD has proved to be useful for the development of specific sorbents for mercury retention during coal combustion processes by identifying Hg/sorbent interactions.

The reproducibility of the HgTPD technique was evaluated by analyzing several samples in three different devices working under different conditions. The mercury species identified in all three cases were similar. However, analysis of carbonaceous samples cannot be performed



using an inert gas as carrier gas due to interference caused by the smoke released from organic matter.

A new device based on thermal desorption was set up to allow mercury speciation in all types of solid samples, including those enriched in organic matter. The main novelty of this device is that it consists of two furnaces and two gas inlets. The new configuration is able to determine mercury species in all kinds of matrix and without suffering any interference derived from organic matter.

The equipment and method developed was used to determine mercury species in coal samples. Different mercury species were identified as a function of the coal rank. In addition, the mercury species retained on activated carbons used as sorbents in coal combustion processes have been identified. On the basis of these results a novel Hg/sorbent retention mechanism is proposed.

SR. PRESIDENTE DE LA COMISIÓN ACADÉMICA DEL PROGRAMA DE DOCTORADO EN QUÍMICA FÍSICA Y ANALÍTICA

“La ciencia es el alma de la prosperidad de las naciones y la fuente de vida de todo progreso”

Louis Pasteur (1822-1895)

AGRADECIMIENTOS – ACKNOWLEDGEMENTS

Finalizada mi Tesis Doctoral me gustaría expresar con estas líneas mi agradecimiento a todas las personas que de una manera u otra han permitido que esto sea posible.

En primer lugar, quiero agradecer a las directoras de esta Tesis, las Dras. M^a Mercedes Díaz Somoano y M^a Antonia López Antón, por la confianza depositada en mí y porque su dedicación y esfuerzo ha sido fundamental para la realización de este trabajo. Asimismo, a la Dra. M^a Rosa Martínez Tarazona por el privilegio de haber podido contar con su guía y ayuda en todo momento.

Gracias al Dr. José Ignacio García Alonso del Departamento de Química Física y Analítica de la Universidad de Oviedo por aceptar ser tutor de esta tesis.

Gracias al Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) por concederme una beca JAE predoctoral y permitirme realizar este trabajo en el Instituto Nacional del Carbón.

I would like to express my gratitude to Prof. Dr. Harald Biester, my research supervisor during my stay at Technische Universität Braunschweig, for his time, knowledge and facilities given. I would like also to express my gratitude to all the staff and students working there (Carluvy, Monica, Jan-Helge, Tanja, Petra and Angelina) for making me feel like at home, teaching and helping me every time I needed. Likewise, thanks to my flatmates in Germany (Sergio and Laura).

Gracias a las personas del INCAR que de una forma u otra han colaborado en este trabajo, en especial a mis compañeros del grupo de investigación Contaminación por Metales, a mis compañeras del 267 y a las personas que he tenido la oportunidad

de conocer durante estos años. Con ellos (Nuria, Raquel, Luismi, Ana, Tan...) he compartido momentos agradables de trabajo o de desconexión y siempre han estado dispuestos a prestarme su ayuda. Tampoco puedo dejar de mencionar al Servicio de Mantenimiento del INCAR (Nacho y Andrés) cuya ayuda ha sido fundamental en muchas ocasiones.

Quiero también agradecer los buenos momentos pasados con los amigos que he ido conociendo en mi camino hasta aquí (Universidad de Cantabria, SeLyC, Universidad de Oviedo...) y por supuesto, a mis amigos de siempre (Paloma, Marian, Roberto...) por estar ahí, año tras año, animándome como siempre.

Y por último agradecer a mi familia, a mis padres y hermanos (Guadalupe, José M^a, Pablo y Javier), tíos y primas (Carmen, Juan, Carmen...) por su apoyo, ayuda y por cuidarme siempre.

A todos ¡gracias!

ÍNDICE

	RESUMEN	V
	ABSTRACT	VII
	ABREVIATURAS	IX
	LISTA DE FIGURAS	XIII
	LISTA DE TABLAS	XVII
1	INTRODUCCIÓN	1
1.1	PROPIEDADES Y USOS DEL MERCURIO	3
1.2	TOXICIDAD DEL MERCURIO	5
1.3	EL MERCURIO EN EL MEDIO AMBIENTE	7
1.3.1	Ciclo biogeoquímico del mercurio	7
1.3.2	Fuentes de emisión	10
1.3.3	Legislación y normativas	14
1.4	EL MERCURIO Y LAS CENTRALES TÉRMICAS DE COMBUSTIÓN DE CARBÓN	16
1.5	MÉTODOS PARA LA DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO TOTAL DE MERCURIO EN SÓLIDOS	19
1.5.1	Técnicas analíticas para la determinación de mercurio total	20
1.6	IDENTIFICACIÓN DE ESPECIES DE MERCURIO	23
1.6.1	Métodos analíticos para la especiación de mercurio en sólidos	24
1.7	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	30
2	OBJECTIVES	39
3	RESULTADOS	43
3.1	Análisis de compuestos de mercurio de referencia mediante desorción térmica programada	45

3.1.1	Dispositivo experimental HgTPD-1	48
3.1.2	Preparación de las muestras de referencia	52
3.1.3	Identificación y determinación de los compuestos de mercurio	53
3.1.4	Publicaciones relacionadas	55
	Publicación I	57
3.2	Especiación de mercurio en sólidos relacionados con procesos de utilización del carbón	63
3.2.1	Dispositivos experimentales	68
3.2.2	Identificación de las especies de mercurio en cenizas volantes y suelos	69
3.2.3	Publicaciones relacionadas	71
3.2.4	Referencias bibliográficas	71
	Publicación II	73
3.3	Determinación de interacciones Hg/sólido mediante desorción térmica programada en sistemas de limpieza de gases	81
3.3.1	Metodología experimental	86
3.3.2	Resultados	88
3.3.2.1	Identificación de las especies de mercurio en muestras de yesos WFGD (Publicación III)	88
3.3.2.2	Identificación de las especies de mercurio en chars empleados como sorbentes (publicación IV)	89
3.3.3	Publicaciones relacionadas	91
3.3.4	Referencias bibliográficas	91
	Publicación III	95
	Publicación IV	101
3.4	Comparación de resultados obtenidos en diferentes dispositivos de desorción térmica programada	107

3.4.1	Metodología experimental	110
3.4.2	Resultados	113
3.4.3	Publicaciones relacionadas y patentes	118
3.4.4	Referencias bibliográficas	118
	Publicación V	119
	Patente	147
3.5	Aplicación del método de desorción térmica programada a la especiación de mercurio en materiales de carbono	177
3.5.1	Dispositivo experimental	180
3.5.2	Resultados	181
3.5.2.1	Especies de mercurio en carbones	181
3.5.2.2	Especies de mercurio en carbones activos utilizados como sorbentes	181
3.5.3	Publicaciones relacionadas	182
3.5.4	Referencias bibliográficas	183
	Publicación VI	185
4	CONCLUSIONS	211
ANEXO I	Informe del factor de impacto de las publicaciones	217
ANEXO II	Producción científica del autor no incluida en esta tesis doctoral	219

RESUMEN

El mercurio es un metal pesado muy tóxico para la salud humana y el medioambiente. Es un elemento que puede estar presente en el agua, suelo, sedimentos y en la atmósfera. A pesar de sus bajos niveles de fondo en la naturaleza, la actividad humana (minería, generación eléctrica, etc.) ha incrementado de forma notable la concentración de este elemento en el medioambiente. El mercurio se puede encontrar en diversas especies químicas, cuyas propiedades físicas y químicas varían de una especie a otra. Estas propiedades van a determinar el comportamiento y distribución del mercurio en el medioambiente, su biodisponibilidad y su toxicidad para el ser humano, así como, el desarrollo de estrategias medioambientales que permitan eficazmente su reducción y control.

La determinación analítica de algunas de las especies orgánicas de mercurio más peligrosas, como es el metilmercurio, ya está implantada en muchos laboratorios. Sin embargo, la identificación y cuantificación de las especies inorgánicas de mercurio continua siendo una tarea complicada. La desorción térmica programada es una técnica que se basa en la separación de las especies de mercurio en función de su temperatura de volatilización característica. Es un método que permite el análisis de especies de mercurio de forma simple, directa y rápida. Sin embargo, aún presenta algunas limitaciones inherentes a la técnica que necesitan ser optimizadas, como por ejemplo, la obtención de muestras de referencia que simulen la desorción térmica de cada especie de mercurio en cualquier tipo de matriz, la optimización de las condiciones experimentales para evitar la superposición de picos o la eliminación de cualquier interferencia durante el análisis de las especies de mercurio, concretamente, aquellas que son debidas a los compuestos volátiles desprendidos de muestras con elevado contenido en materia carbonosa.

El objetivo de esta tesis ha sido desarrollar un dispositivo basado en la desorción térmica programada que permita identificar las especies de mercurio en cualquier tipo de sólido de forma sensible y selectiva.

Para ello se prepararon una serie de muestras de referencia de los compuestos de mercurio que están presentes habitualmente en la naturaleza y en los procesos de utilización de carbón. Un dispositivo basado en la desorción térmica, que está disponible

comercialmente para el análisis de la concentración total de mercurio, se puso a punto para el análisis de especies de mercurio. Mediante el análisis con este dispositivo (HgTPD) de las muestras de referencia se construyó una librería con las temperaturas características de desorción térmica para cada compuesto de mercurio.

HgTPD demostró su utilidad en la determinación de las especies de mercurio en muestras con bajo contenido en materia orgánica, concretamente en cenizas volantes, suelos, yesos y *chars*. La especiación de mercurio en estos sólidos permitió por un lado, evaluar el riesgo de algunos de estos sub-productos cuando van a ser depositados en escombreras o reutilizados y por otro, a mejorar el desarrollo de sorbentes específicos para la retención de mercurio en procesos de combustión de carbón a través de identificar el tipo de interacción Hg/sorbente.

La reproducibilidad de la técnica HgTPD fue evaluada mediante el análisis de diferentes muestras con tres dispositivos que trabajan en diferentes condiciones. Las especies de mercurio identificadas con los tres dispositivos fueron similares. Sin embargo, el análisis de muestras carbonosas no pudo ser realizado cuando el gas portador es inerte, debido a la interferencia que causa el humo que se desprende de la materia orgánica y que impide la detección.

Un nuevo dispositivo basado en la desorción térmica fue construido el cual permite la especiación de mercurio en todo tipo de muestras, incluidas aquellas ricas en materia orgánica. La novedad principal de este dispositivo es que consta de dos hornos y dos entradas de gas. Esta nueva configuración es capaz de determinar cada especie de mercurio sin ninguna interferencia e independiente de la matriz en la que se encuentre.

El equipo y método desarrollado fue empleado para la determinación de las especies de mercurio en muestras de carbones. Diferente especiación de mercurio fue observada en función del rango del carbón. Además se identificaron las especies de mercurio retenidas en carbones activos usados como sorbentes en procesos de combustión de carbón, como resultado de lo cual se propuso un mecanismo de retención Hg/sorbente.

ABSTRACT

Mercury is a heavy metal that is highly toxic to human health and the environment. It is an element that may be found in water, soil, sediments and the atmosphere. Despite the low level of mercury in nature, human activity (mining, power generation, etc.) has led to an increase in its concentration in the environment. Mercury can be found in several chemical species with different physical and chemical properties. These properties will determine the behavior and distribution of mercury in the environment, its bioavailability and toxicity, and the development of environmental strategies for successfully controlling and reducing its emission into the atmosphere.

Analysis of some of the most dangerous organic species of mercury, such as methylmercury, is already being implemented in many laboratories. However, identification of inorganic mercury species is still at a low stage of development. Thermal programmed desorption is a technique that is based on the identification of species from their characteristic temperature of desorption. It is a simple, direct and fast method that is easily applicable to mercury speciation. However, there are still some issues that need to be addressed, for example, the preparation of reference samples that simulate the desorption of mercury species in different kinds of matrix, the optimization of experimental conditions to avoid overlapping peaks and to prevent interferences caused mainly by the release of volatile matter from samples with a high content of carbonaceous matter.

The aim of this thesis has been to develop a device based on thermal programmed desorption for identifying mercury species in all types of solids in a sensitive and selective manner.

For this purpose, a series of mercury reference compounds, which are often found both in the natural environment and in coal utilization by-products was analyzed. A commercially available thermal desorption device originally designed for the analysis of the total concentration of mercury was optimized for the identification of mercury species (HgTPD). Analysis of the reference samples by means of HgTPD was used to create a library of mercury compounds together with their characteristic temperatures of desorption.

HgTPD proved to be a useful technique for identifying mercury species in samples with a low organic matter content, in particular, in fly ashes, soils, gypsums and chars. Speciation of mercury in these solids makes it possible to assess the risk involved in depositing these by-products in landfills or in their reuse. In addition, Hg-TPD has proved to be useful for the development of specific sorbents for mercury retention during coal combustion processes by identifying Hg/sorbent interactions.

The reproducibility of the HgTPD technique was evaluated by analyzing several samples in three different devices working under different conditions. The mercury species identified in all three cases were similar. However, analysis of carbonaceous samples cannot be performed using an inert gas as carrier gas due to interference caused by the smoke released from organic matter.

A new device based on thermal desorption was set up to allow mercury speciation in all types of solid samples, including those enriched in organic matter. The main novelty of this device is that it consists of two furnaces and two gas inlets. The new configuration is able to determine mercury species in all kinds of matrix and without suffering any interference derived from organic matter.

The equipment and method developed was used to determine mercury species in coal samples. Different mercury species were identified as a function of the coal rank. In addition, the mercury species retained on activated carbons used as sorbents in coal combustion processes have been identified. On the basis of these results a novel Hg/sorbent retention mechanism is proposed.

ABREVIATURAS

AAS	Atomic Absorption Spectroscopy (espectrometría de absorción atómica)
AFS	Atomic Fluorescence Spectroscopy (espectrometría de fluorescencia atómica)
AMA	Advanced Mercury Analyzer (analizador avanzado de mercurio)
AMDE	Atmospheric Mercury Depletion Events (eventos de agotamiento atmosférico del mercurio)
BH	Baghouse (filtro de mangas)
CE	Capillary Electrophoresis (electroforesis capilar)
CLRTAP	Convention on Long-Range Transboundary Air Pollutants (convenio de contaminación transfronteriza de larga distancia)
CRM	Certified Reference Material (material certificado de referencia)
CV-AAS	Cold Vapor Atomic Absorption Spectroscopy (espectroscopía de absorción atómica con generación de vapor frío)
CV-AFS	Cold Vapour Atomic Fluorescence Spectroscopy (espectroscopía de fluorescencia atómica con generación de vapor frío)
DeNOx	sistema de reducción de óxidos de nitrógeno
EPA	Environmental Protection Agency (agencia de protección medioambiental)
E-PRTR	European Pollutant Release and Transfer Register (registro europeo de emisiones y transferencia de contaminantes)
ESP	Electrostatic Precipitator (precipitador electrostático)
EXAFS	Extended X-ray Absorption Fine Structure (espectroscopía de estructura fina por absorción de rayos X extendidos)

X | ABREVIATURAS

FGD	Flue Gas Desulphurization (sistema de desulfuración)
g	gramo
GC	Gas Chromatography (cromatografía de gases)
GF-AAS	Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry (espectrometría de absorción atómica en horno de grafito)
Hg	Mercurio
Hg ⁰	Mercurio elemental
Hg ²⁺	Mercurio oxidado (estado de oxidación II)
Hg ₂ ²⁺	Mercurio oxidado (estado de oxidación I)
Hg-HA	Mercurio unido a ácidos húmicos
Hg-OM	Mercurio unido a la materia orgánica
Hg _p	Mercurio unido a las partículas
Hg-TPD	Temperature Programmed Desorption (desorción térmica programada para especiación de mercurio)
HPLC	High-Performance Liquid Chromatography (cromatografía líquida de alta resolución)
ICP-MS	Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (plasma de acoplamiento inductivo con espectrómetro de masas)
ID	Isotope Dilution (dilución isotópica)
INAA	Instrumental Neutron Activation Analysis (activación neutrónica instrumental)
IOMC	Inter-Organization Programme For The Sound Management of Chemicals (Programa Interinstitucional para la Gestión Racional de los Productos Químicos)

IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
kg	Kilogramo
L	Litro
LLE	Liquid-liquid extraction (extracción líquido-líquido)
LOI	Loss on Ignition (pérdida por calcinación)
m ³	Metro cúbico
mg	Miligramo
min	Minuto
mL	Mililitro
NA	No analizado
NAA	Neutron Activation Analysis (análisis por activación neutrónica)
ng	Nanogramo
NOx	Óxidos de nitrógeno
pg	Picogramo
ppm	Partes por millón
RNAA	Radiochemical Neutron Activation Analysis (aActivación neutrónica radioquímica)
RSD	Relative Standard Deviation (desviación estándar relativa)
s	Segundo
SCE	Sequential Chemical Extraction (extracción química secuencial)
SCR	Selective Catalytic Reduction (sistemas de reducción catalítica selectiva)

XII | ABREVIATURAS

SD	Standard Deviation (desviación estándar)
SEM	Scanning Electron Microscope (microscopio electrónico de barrido)
Sox	Óxidos de azufre
SPE	Solid Phase Extraction (extracción en fase sólida)
T	Temperatura
TMT	2,4,6 trimercaptotriazina trisodio
UE	Unión Europea
UNEP	United Nations Environment Programme (programa de las naciones unidas para el medio ambiente)
US	United States (Estados Unidos de América)
UV	Ultravioleta
WFGD	Wet Flue Gas Desulphurization (sistema de desulfuración en húmedo)
X	Media aritmética
XANES	X-ray Absorption Near Edge Structure (espectroscopía de absorción de rayos X cerca de la estructura del borde)
ZAAS-HFM	Zeeman Atomic Absorption Spectrometry- High Frequency Modulation (Espectrometría de absorción atómica diferencial de Zeeman con alta frecuencia de modulación)
[Hg]	Concentración de mercurio
(g)	gas
°C	grado Celsius

LISTA DE FIGURAS

1	Introducción	1
Figura 1.1	Demanda global de mercurio en 2011	4
Figura 1.2	Consumo global de mercurio (2005)	5
Figura 1.3	Monumento en memoria de las víctimas del Incidente de Minamata (Minamata, Japón)	6
Figura 1.4	Ciclo Biogeoquímico del mercurio	9
Figura 1.5	Flujos estimados de mercurio en el ciclo biogeoquímico del mercurio	11
Figura 1.6	Emisiones globales estimadas de mercurio en 2010	12
Figura 1.7	Emisiones de mercurio en diferentes regiones del mundo (ton/año)	12
Figura 1.8	Emisiones de mercurio a la atmósfera en Europa (2012)	13
Figura 1.9	Consumo de combustible para generación de energía primaria a nivel mundial en el año 2010	14
Figura 1.10	Especies de mercurio a la salida de la caldera de combustión	17
Figura 1.11	Esquema de una central térmica de combustión de carbón pulverizado	18

Figura 1.12	Métodos aplicados para la especiación de mercurio	25
Figura 1.13	Regiones en un espectro de absorción de rayos X	28
Capítulo 3.1	Análisis de compuestos de mercurio de referencia mediante desorción térmica programada	45
Figura 3.1.1	Fundamento de la desorción térmica programada para la identificación de especies de mercurio (HgTPD)	47
Figura 3.1.2	Esquema del dispositivo de especiación HgTPD-1	48
Figura 3.1.3	Esquema detallado del módulo PYRO-915+. (1) Celda analítica, (2) segunda cámara del atomizador, (3) primera cámara del atomizador, (4) navecilla portamuestras y (5) haz de luz procedente del analizador RA-915M.	49
Figura 3.1.4	Detalle de la navecilla portamuestras	50
Figura 3.1.5	Principio de operación de la absorción atómica diferencial de Zeeman	51
Capítulo 3.2	Especiación de mercurio en sólidos relacionados con procesos de utilización del carbón	63
Figura 3.2.1	Fotografías obtenidas por SEM de la ceniza volante CTA	66
Figura 3.2.2	Distintas áreas de la planta de coquización del INCAR: A.-Batería de coquización; B.-Puertas de los hornos; C.-Planta de subproductos; D.-Deshornado del coque; E.-Estación de mezclas; F.-Gasómetro; G.-Torre de apagado; H.-Planta de precalentamiento.	67
Figura 3.2.3	Unidad de extracción Vac Elut 20 Manifold (Varian)	69
Capítulo 3.3	Determinación de interacciones Hg/sólido mediante desorción térmica programada en sistemas de limpieza de gases	81

Figura 3.3.1	Dispositivo experimental usado para la retención de mercurio en el sorbente	87
Figura 3.3.2	Mecanismo de interacción Hg/yeso WFGD	88
Figura 3.3.3	Distribución de las especies de mercurio en los chars post-retención	90
Capítulo 3.4	Comparación de resultados obtenidos en diferentes dispositivos de desorción térmica programada	107
Figura 3.4.1	Dispositivo de desorción térmica programada HgTPD-1	111
Figura 3.4.2	Dispositivo de desorción térmica programada HgTPD-2	112
Figura 3.4.3	Dispositivo de desorción térmica programada HgTPD-3	113
Figura 3.4.4	Dispositivo de desorción térmica programada HgTPD-1B	116
Figura 3.4.5	Perfiles de desorción térmica de una muestra de carbón obtenidos en los dispositivos HgTPD-1 y HgTPD-1B	117
Capítulo 3.5	Aplicación del método de desorción térmica programada a la especiación de mercurio en materiales de carbono	177
Figura 3.5.1	Nuevo dispositivo de desorción térmica programada (Rumayor y otros. Patente)	180

LISTA DE TABLAS

1	Introducción	1
Tabla 1.1	Clasificación de las especies de mercurio durante el Ciclo biogeoquímico	10
Tabla 1.2	Límites de detección técnicas análisis de mercurio total	21
Capítulo 3.1	Análisis de compuestos de mercurio de referencia mediante desorción térmica programada	45
Tabla 3.1.1	Rampa de calentamiento optimizada para los análisis de especiación	50
Tabla 3.1.2	Temperaturas de desorción térmica de los compuestos puros de mercurio	53
Tabla 3.1.3	Resultados de exactitud y precisión en el análisis por HgTPD del HgS rojo [Hg]= 744 mg·kg ⁻¹	54
Tabla 3.1.4	Resultados de recuperación para el análisis por Hg-TPD del HgS rojo	55
Capítulo 3.2	Especiación de mercurio en sólidos relacionados con procesos de utilización del carbón	63
Tabla 3.2.1	Fracciones de mercurio en el método de extracción química secuencial	69
Tabla 3.2.2	Contenido en mercurio total obtenido con las técnicas de SCE y HgTPD	70
Capítulo 3.3	Determinación de interacciones Hg/sólido mediante desorción térmica programada en sistemas de limpieza de gases	81

Tabla 3.3.1	Composición de las atmósferas de combustión y oxicombustión	87
Capítulo 3.4	Comparación de resultados obtenidos en diferentes dispositivos de desorción térmica programada	107
Tabla 3.4.1	Temperaturas características de desorción de los compuestos de mercurio de referencia obtenidas en HgTPD-1, HgTPD-2 y HgTPD-3	114

1. Introducción

1. 1. PROPIEDADES Y USOS DEL MERCURIO

El mercurio es un metal pesado de color plateado que se caracteriza por ser el único metal líquido a temperatura y presión ambiente. Su nombre y símbolo, Hg, proceden de la palabra griega Ὑδραργυρος, en latín *hydrargyros* “agua plateada”, que hace referencia a su morfología. Se caracteriza por su baja solubilidad en agua y su elevada volatilidad.

El uso del mercurio y algunos de sus compuestos data del primer milenio A.C, cuando ya se empleaba el cinabrio (HgS) como pintura y pigmento ornamental. El mercurio fue incluso utilizado durante los siglos XVI y XVIII como antiséptico y medicamento. Sus propiedades tan peculiares hicieron que se siguiera empleando a lo largo de la historia, pero su uso se acentuó a partir del descubrimiento del método de amalgamación en frío de los minerales de plata, en 1557. Posteriormente aparecieron el barómetro de mercurio (Torricelli, 1643) y el termómetro de mercurio (Fahrenheit, 1714).

Pese a que hoy en día se conoce la peligrosidad que supone su empleo, el mercurio se ha seguido utilizando en diversos productos y procesos en todo el mundo. El mercurio elemental se utiliza en la minería del oro y la plata en pequeña escala; como catalizador en la producción de cloro-álcali; en algunos productos como los manómetros de medición y control; en los termómetros, interruptores eléctricos; lámparas fluorescentes, y amalgamas dentales (Figura 1.1). Los compuestos del mercurio se utilizan en baterías a partir de celdas Zn/Hg, biocidas en la industria del papel, productos farmacéuticos, pinturas y desinfectantes de semillas y como reactivos de laboratorio y catalizadores industriales.

La creciente preocupación sobre los riesgos del mercurio, la disponibilidad de sustitutos a este elemento y las cada vez más estrictas leyes impuestas, hacen que muchos usos del mercurio estén desapareciendo. Es complicado disponer de datos precisos sobre

la demanda mundial de mercurio. Las tendencias actuales apuntan a que los usos del mercurio continuarán disminuyendo a excepción de la minería artesanal de oro y plata y, la producción de monómeros de cloruro de vinilo y la industria cloro-alcalina, que según los últimos datos ofrecidos por la UNEP y correspondientes al año 2011, suponen el 60% de la demanda global de mercurio [1]

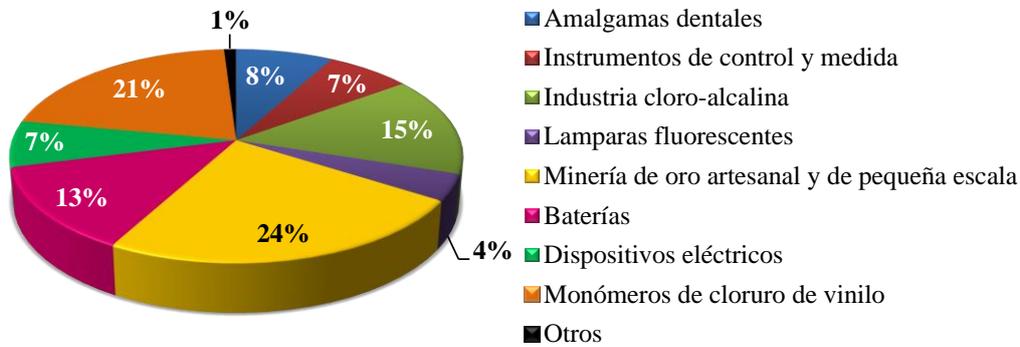


Figura 1.1. Demanda global de mercurio en 2011 [2]

Hace unos años, el comercio del mercurio era liderado por Norte América y Europa pero actualmente estas regiones han sido superadas por el sur y este de Asia, especialmente China (Figura 1.2). Se estima que la Unión Europea supe el 30% de la demanda global de mercurio mientras que su consumo representa el 10% de la demanda mundial.

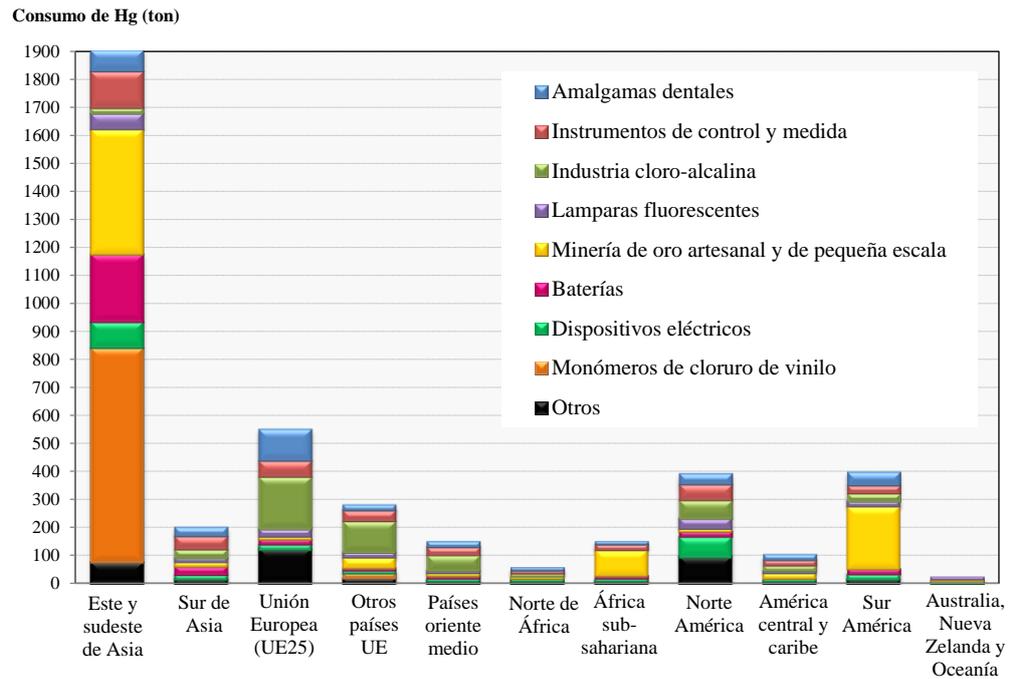


Figura 1.2. Consumo global de mercurio (2005) [2]

1.2. TOXICIDAD DEL MERCURIO

El mercurio entra fácilmente en la cadena alimentaria, generalmente a partir de productos agrícolas o pescado. El primer caso de envenenamiento colectivo por mercurio se produjo se Minamata (Japón) en el año 1953 (Figura 1.3.). La causa de la enfermedad era la ingestión de pescado y de marisco contaminado de mercurio provocado por los vertidos de la empresa petroquímica Chisso. Esta empresa usaba sulfato de mercurio y cloruro de mercurio como catalizadores en la producción de acetaldehído y de cloruro de vinilo. Las aguas residuales de la planta eran descargadas en la Bahía de Minamata y contenían mercurio inorgánico y metilmercurio. Los efectos de la denominada “Enfermedad de Minamata” fueron ataxia, alteración sensorial, alteración de la vista y el oído, e incluso, parálisis y muerte [3]. Años más tarde, en 1971, murieron más de 400 personas en Irak después de que se importase un grano tratado con un fungicida que

contenía mercurio y se utilizase para hacer harina [4]. Los que mostraron efectos más graves fueron los hijos de las mujeres que habían comido pan contaminado durante el embarazo.



Figura 1.3. Monumento en memoria de las víctimas del Incidente de Minamata (Minamata, Japón)

Es conocido que el mercurio y sus compuestos son sustancias sumamente tóxicas, especialmente para el feto y los niños en desarrollo. La toxicidad del mercurio depende de su forma química, por lo tanto, la sintomatología varía según se trate de una exposición al mercurio elemental, a los compuestos inorgánicos de mercurio o a los compuestos orgánicos de mercurio. En general, la principal fuente de exposición es la dieta, destacando también las exposiciones laborales, las amalgamas dentales y el uso de cosméticos.

El mercurio elemental y las sales inorgánicas de mercurio son neurotóxicos. El mercurio elemental penetra con facilidad la barrera de sangre del cerebro y además, tiene efectos negativos en el riñón y en la glándula tiroidea. Las exposiciones a vapores de mercurio elemental pueden resultar en una respuesta conocida como acrodinia, que conlleva una descamación de la palma de las manos y planta de los pies, transpiración profusa, prurito, sarpullido, dolores articulares, aumento de la presión sanguínea y

taquicardia [5]. La exposición a sales de mercurio inorgánico puede causar un daño corrosivo en el estómago y los intestinos, además de un daño renal importante.

Uno de los compuestos orgánicos más preocupantes es el metilmercurio. Este compuesto es neurotóxico y provoca efectos perjudiciales en el cerebro, especialmente durante la formación. Además, daña el sistema cardiovascular y conlleva un incremento en la mortalidad. En los niños puede causar daño neurológico, con síntomas tales como retraso mental, convulsiones, pérdida de visión y de audición, retraso en el desarrollo, trastornos del lenguaje y pérdida de memoria. Según estudios científicos desarrollados en las poblaciones Inuit de la región de Quebec (Canadá), donde los niveles de contaminación de mercurio son los más altos del mundo, los niños son más propensos a sufrir trastornos por déficit de atención e hiperactividad [6].

1.3. EL MERCURIO EN EL MEDIO AMBIENTE

1.3.1. Ciclo biogeoquímico del mercurio

El mercurio elemental (Hg^0) es la forma de mercurio más abundante en la atmósfera, aunque una pequeña proporción también se encuentra como mercurio oxidado (Hg_2^{2+} y Hg^{2+}). La concentración media de Hg^0 en la atmósfera es de aproximadamente $1.6 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ mientras que la concentración del mercurio oxidado y el mercurio unido a las partículas (Hg_p) se encuentra en el rango de $1\text{-}100 \text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$ [7].

El mercurio está presente en todos los compartimentos medioambientales (atmósfera, geosfera, hidrosfera y biosfera) y a diferencia de lo que sucede con los compuestos orgánicos, su degradación no se produce en el medio. Por lo tanto, la cantidad de mercurio total ha permanecido constante desde la formación del planeta aunque, como es natural, la distribución de este elemento no es uniforme ni homogénea. La concentración, transformación, movilidad y acumulación de mercurio en un compartimento dado dependerá de numerosos factores, tales como el pH, la temperatura, presencia de componentes orgánicos, así como de las actividades microbianas y

antropogénicas. El conjunto de todos estos procesos se denomina Ciclo biogeoquímico del mercurio (Figura 1.4).

La entrada de mercurio al ciclo biogeoquímico se produce tanto a partir de procesos naturales (actividad geotérmica, volcanes, erosión) como de la actividad humana (emisiones antropogénicas). El Hg^0 es muy volátil y se oxida lentamente lo que hace que pueda permanecer hasta un año en la atmósfera y sea capaz de transportarse largas distancias. Se ha demostrado que el Hg^0 troposférico es transportado incluso a altas latitudes [8], en donde se deposita fácilmente en la superficie de la tierra en primavera. Esto se denomina Eventos de Agotamiento Atmosférico del Mercurio (AMDE-Atmospheric Mercury Depletion Events) [9]. Las interacciones del mercurio en la atmósfera implican reacciones en fase gaseosa, reacciones en fase acuosa (en las gotas de lluvia, niebla y partículas de aerosol), repartos de las especies de mercurio elemental y oxidado entre las fases gaseosa y sólida e interacciones con las partículas sólidas. El Hg^0 puede ser oxidado en la atmósfera por el ozono, los radicales $-OH$ e incluso, estudios recientes incluyen una tasa de oxidación por halógenos como el bromo (Br). Por otro lado, las formas oxidadas (Hg^+ y Hg^{2+}) son más reactivas y aunque también se emiten a la atmósfera, su proporción es menor. Las formas oxidadas de mercurio se solubilizan rápidamente con las gotas de lluvia, o bien, se asocian a partículas. El tiempo de vida en la atmósfera de las formas oxidadas de mercurio es de unos días y éstas tienden a depositarse en lugares cercanos a la fuente por procesos de deposición húmedos o secos [10].

Una proporción del mercurio depositado en el suelo, aguas superficiales y en la vegetación será re-emitido de nuevo a la atmósfera. La re-emisión de mercurio es el resultado de procesos naturales que convierten las formas inorgánicas y orgánicas de mercurio en mercurio elemental. Aunque la re-emisión es consecuencia de procesos naturales, es importante destacar, que la re-emisión en ningún caso puede considerarse una fuente de emisión natural ya que este mercurio puede proceder originariamente de fuentes naturales o antropogénicas, resultando muy difícil de predecir su origen.

Las especies de mercurio que se depositan en el suelo o los sistemas acuáticos están sujetas a un gran número de reacciones químicas y biológicas. Las condiciones de

estos medios como el pH, temperatura y contenidos en sales y componentes orgánicos del suelo, favorecen la formación de compuestos orgánicos e inorgánicos. Una gran parte del mercurio que se encuentra en el suelo está unido a la materia orgánica como el humus, que puede ser lixiviado por la escorrentía. El mercurio tiene un elevado tiempo de vida en el suelo y puede liberarse a las aguas superficiales durante cientos de años [11]. El destino final del mercurio son los sedimentos de los sistemas acuáticos. Este mercurio será enterrado por otros sedimentos, metilado por medio de bacterias, o bien, entrará de nuevo a los sistemas acuáticos tras episodios de tormentas o por la acción de las olas. Los sedimentos del fondo marino se consideran los únicos depósitos para la eliminación del mercurio a largo plazo, ya que el mercurio queda físico-químicamente inmovilizado y estable [12]. Una de las reacciones más preocupantes que puede sufrir el mercurio es la metilación, donde se transforma en su forma orgánica más tóxica, el metilmercurio. Este compuesto tiene la capacidad de acumularse en los organismos (bioacumulación) y de concentrarse en la cadena alimentaria (biomagnificación).

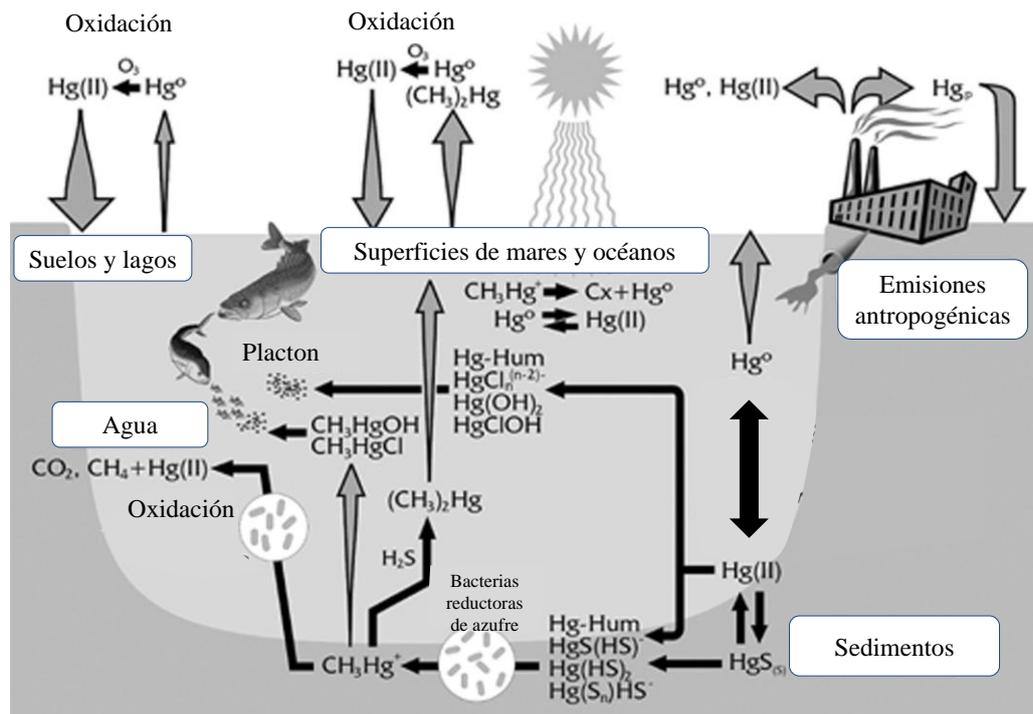


Figura 1.4. Ciclo Biogeoquímico del mercurio

Las principales especies que se pueden encontrar durante el Ciclo Biogeoquímico del mercurio se resumen en la Tabla 1.1. En función de sus propiedades, se clasifican en tres grupos: los compuestos volátiles, los compuestos reactivos y los no reactivos. Las especies reactivas pertenecen al grupo más complicado en cuanto a que su biodisponibilidad y toxicidad es elevada, por el contrario, las no reactivas son especies más estables en el medioambiente como el sulfuro de mercurio, HgS.

Tabla 1.1. Clasificación de las especies de mercurio durante el Ciclo biogeoquímico [13]

Propiedades	Especies químicas
Compuestos volátiles	Hg ⁰ ; (CH ₃) ₂ Hg
Especies reactivas	Hg ²⁺ ; HgX ₂ , HgX ₃ ⁻ y HgX ₄ ²⁻ (X: -OH, Cl ⁻ y Br ⁻); HgO; Complejos de Hg ²⁺ ; metilmercurio (CH ₃ Hg ⁺ , CH ₃ HgCl, CH ₃ HgOH)
Especies no-reactivas	Hg(CN) ₂ ; HgS; Hg ²⁺ unido a S en la materia húmica

1.3.2. Fuentes de emisión

Los metales pesados y en general los elementos traza como el mercurio, están presentes en la corteza terrestre, los suelos y las plantas en concentraciones relativamente bajas (mg·kg⁻¹). Como se ha mencionado en la sección 1.3.1, el mercurio puede liberarse de forma natural durante la actividad geotérmica, episodios volcánicos, incendios, por evaporación de las superficies acuáticas o debido a la erosión. Las emisiones naturales de mercurio son responsables de un nivel de fondo en el medioambiente, presente incluso antes de la aparición del ser humano. Sin embargo, tras la revolución industrial la actividad humana ha incrementado la liberación de mercurio al medio ambiente, superando a las emisiones naturales de este elemento [14]. Las emisiones de mercurio antropogénicas pueden clasificarse en tres categorías:

i) Emisiones antropogénicas debidas a la liberación de mercurio contenido como impureza en otras materias primas como los combustibles fósiles, en particular el carbón y algunos minerales.

ii) Emisiones antropogénicas debidas al empleo del mercurio en productos y procesos, y que se libera durante la producción o posterior eliminación e incineración de estos productos.

iii) Emisiones debidas a la re-emisión del mercurio de suelos, sedimentos y agua que proviene de deshechos y residuos que se han vertido en el pasado.

El Programa Medioambiental de las Naciones Unidas (UNEP) estima que anualmente las emisiones antropogénicas contribuyen un 30% del total, mientras que las naturales suponen un 10%, y el 60% restante corresponde a la re-emisión del mercurio acumulado durante las últimas décadas en los sólidos y océanos (Figura 1.5) [2].

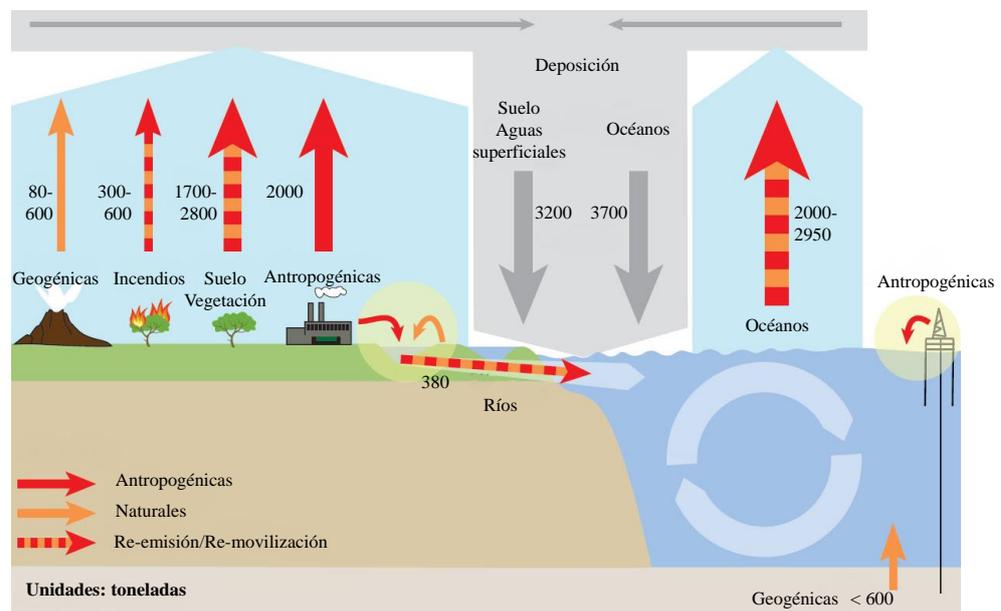
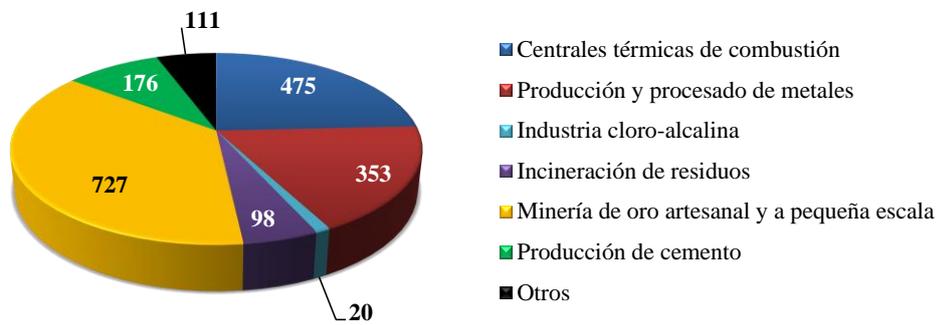


Figura 1.5. Flujos estimados de mercurio en el ciclo biogeoquímico del mercurio [2]

El último inventario sobre emisiones globales de mercurio estima que 1960 toneladas de este elemento fueron emitidas directamente a la atmósfera por la actividad humana. La principal fuente de emisiones de mercurio es la minería artesanal de oro y plata, con 727 toneladas (Figura 1.6). Los datos recogidos confirman también la posición de la combustión del carbón como una de las principales fuentes de emisión, siendo responsable de la emisión de 475 toneladas de mercurio al aire. En la industria cloro-

alcalina cada vez es más frecuente el empleo de nuevas tecnologías que sustituyen a las antiguas celdas de mercurio, por lo que las emisiones en este sector se están reduciendo notablemente. Otra fuente importante es la producción de monómeros de cloruro de vinilo, aunque la información respecto a este sector es bastante confusa y no existen datos de emisiones al aire. Se estima que en el año 2012 y sólo en China, se emplearon 800 toneladas de mercurio en esta industria. El rápido crecimiento económico sufrido en las últimas décadas por países como China e India ha llevado a suplir la gran demanda de energía con la combustión del carbón [2] lo que ha repercutido en un aumento de las emisiones globales de mercurio. El 50 % de las emisiones globales de mercurio proceden del Este y sureste de Asia (Figura 1.7).



Unidades: ton Hg

Figura 1.6. Emisiones globales estimadas de mercurio en 2010 [2]

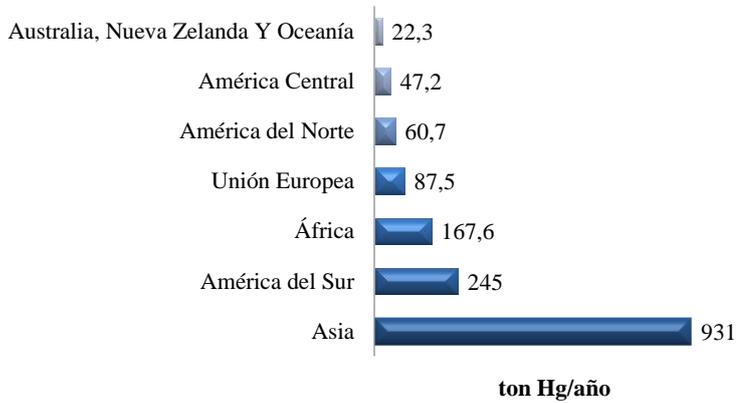


Figura 1.7. Emisiones de mercurio en diferentes regiones del mundo (ton/año) [2].

En Europa, las centrales térmicas de combustión del carbón representan la mayor fuente antropogénica de emisión a la atmósfera. Según los últimos datos publicados en el 2012 por el Registro Europeo de Emisiones y Transferencia de Contaminantes (E-PRTR), las instalaciones de combustión fueron responsables del 55.4% del total de las emisiones de mercurio a la atmósfera [15] (Figura 1.8).

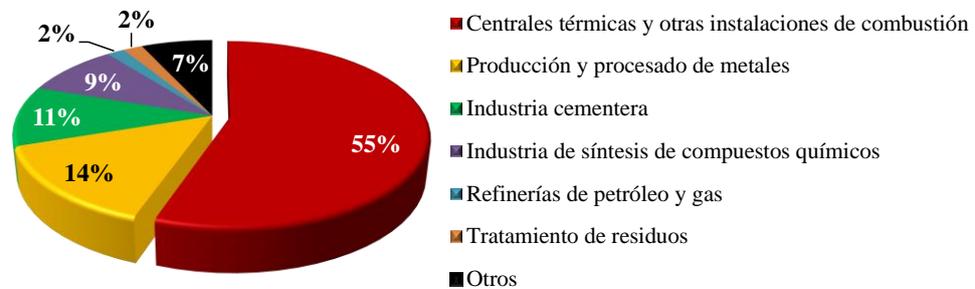


Figura 1.8. Emisiones de mercurio a la atmósfera en Europa (2012) [15]

El carbón es uno de los combustibles fósiles más utilizados para la generación de energía eléctrica en el mundo (Figura 1.9) [16]. El gran consumo y las abundantes reservas de este combustible hacen que este sector sea uno de los más preocupantes respecto a las emisiones que genera, entre las que se encuentra el mercurio. Mientras que las emisiones de mercurio procedentes de la incineración de residuos o la industria clor-álcali han disminuido enormemente durante los últimos años, las emisiones debidas a la producción y procesado de metales, la industria cementera y la combustión del carbón han aumentado entre los años 1970 a 2008 de un 14% a 20%, de un 5% a un 16% y de un 23% a un 40%, respectivamente [17].

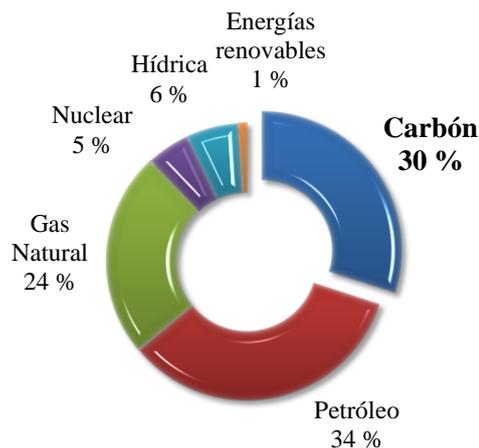


Figura 1.9. Consumo de combustible para generación de energía primaria a nivel mundial en el año 2010 [16]

1. 3. 3 Legislación y normativas

El mercurio es considerado un contaminante global o de difusión transfronteriza. De hecho, se han encontrado elevadas concentraciones de mercurio en los polos Ártico y Antártico, regiones que están prácticamente deshabitadas. En países como Canadá, se estima que recibe 10 veces más mercurio del que emite cada año. Por tanto, en un esfuerzo por evitar que la liberación de mercurio siga aumentando, muchos países han implementado leyes, reglamentos, políticas, iniciativas y acuerdos destinados a reducir su amenaza.

El primer Convenio de relevancia internacional fue el Convenio de contaminación transfronteriza de larga distancia (CLRTAP- *Convention on Long-Range Transboundary Air Pollutants*) de 1983 en el marco de la Comisión Económica de las Naciones Unidas para Europa. Actualmente tiene 51 participantes, incluidos Europa, Rusia, Canadá y Estados Unidos. Uno de los Protocolos es sobre Metales Pesados, éste entró en vigor en 2003 y en la actualidad tiene 30 participantes. Este protocolo tiene como objetivo tres metales: mercurio, plomo y cadmio. Se trata del primer tratado sobre mercurio cuyo objetivo es disminuir las emisiones procedentes de fuentes industriales,

procesos de combustión e incineración de residuos y además sugiere el uso de las mejores técnicas disponibles para su control.

En 2002, el Consejo de Gobierno del Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (UNEP- United Nations Environment Programme) presentó el "Informe de Evaluación Global de Mercurio", desarrollado en cooperación con otros miembros del Programa Interinstitucional para la Gestión Racional de los Productos Químicos (IOMC). Basándose en esta evaluación, el Consejo de Gobierno acordó una mayor acción internacional para minimizar los riesgos del mercurio en la salud humana y el medio ambiente. En 2009 el Consejo de Gobierno de la UNEP acordó adoptar nuevas medidas sobre dicha sustancia. En consecuencia, se creó un Comité Intergubernamental de negociación encargado de elaborar un instrumento jurídicamente vinculante a nivel mundial sobre el mercurio. En enero de 2013, el Comité Intergubernamental de Negociación acordó el texto del Convenio de Minamata sobre el Mercurio [18], el cual fue abierto a firma y en la actualidad ha sido ya firmado por 128 gobiernos y ratificado por 12 de ellos. El Convenio tiene por objetivo proteger la salud humana y el medio ambiente de las emisiones antropogénicas de mercurio, siendo una de las prioridades aquellas que provienen de plantas industriales de gran escala, tales como las centrales eléctricas de combustión de carbón.

La Unión Europea (UE) adoptó la Estrategia comunitaria sobre el Mercurio en el año 2005, proponiendo 20 medidas enfocadas a la reducción de las emisiones de mercurio al medio ambiente y la exposición del ser humano a dicho elemento.

El 16 de Diciembre de 2011, la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (US EPA- *Environmental Protection Agency*) estableció por primera vez los estándares nacionales para reducir el mercurio emitido por las centrales térmicas de combustión de carbón y otras plantas de energía [19]. Estos estándares están basados en lo establecido en la norma *Clean Air Mercury* del año 2005, que fijaba un objetivo del 70% de reducción de las emisiones de mercurio para el año 2018. Estas plantas tienen la obligación de aplicar la tecnología disponible para reducir las emisiones de mercurio en un plazo de 4 años.

En el 2006, Canadá también estableció estándares para la reducción de las emisiones de mercurio procedentes de las centrales térmicas (*Canada-wide Standards for Mercury Emissions from Coal-fired Electric Power Generation Plants*) [20].

En países asiáticos como China, que con más de 200 plantas de combustión del carbón es el mayor emisor de mercurio a la atmósfera [11], la reducción de la contaminación de mercurio es un asunto prioritario en las políticas y programas medioambientales. En los últimos años se han sustituido algunos procesos que emplean mercurio, e incluso, algunas plantas cloro-álcali han sido cerradas. Sin embargo, aún no tiene legislación estricta para el control de las emisiones de mercurio en las centrales térmicas de combustión de carbón.

1.4. EL MERCURIO Y LAS CENTRALES TÉRMICAS DE COMBUSTIÓN DE CARBÓN

El mercurio suele encontrarse en el carbón en un rango de concentraciones que oscila entre $0.02-1.0 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ [21]. Cuando el carbón se quema en una central térmica, todo el mercurio que está presente en él es liberado como mercurio elemental (Hg^0). Durante el enfriamiento de los gases, el mercurio puede ser parcialmente oxidado mediante reacción con los gases presentes en la atmósfera de combustión, o mediante la reacción con las partículas generadas en la propia combustión. Las proporciones de mercurio elemental y oxidado (35 - 95%), varían en función del tipo de carbón, de la composición de la corriente gaseosa y partículas presentes en el gas, así como del uso de dispositivos de control para otros contaminantes que disponga la planta [22]. Durante este proceso se forman especies inorgánicas de mercurio Hg_2^{2+} y principalmente de Hg^{2+} , dada la inestabilidad de los compuestos en el estado mercurioso a baja concentración [23-24] (Figura 1.10). Estas especies se pueden encontrar en fase gas o pueden reaccionar y unirse físicamente a la superficie de las partículas (Hg_p).



Figura 1.10. Especies de mercurio a la salida de la caldera de combustión

Debido a la baja concentración en la que se presenta el mercurio en el carbón, la determinación exacta de la forma química en la que se encuentra este elemento asociado al carbón actualmente supone un desafío para la comunidad científica. Conocer la especiación de mercurio es una pieza fundamental, no sólo para comprender la procedencia del mercurio y los procesos geoquímicos que han ocurrido durante la formación del carbón, sino también, para llevar a cabo una adecuada estrategia de control de las emisiones de este elemento en las centrales térmicas de carbón.

Generalmente las especies de mercurio inorgánicas son reactivas y solubles por lo que pueden asociarse a la materia particulada o disolverse posteriormente. Las partículas que contienen especies de mercurio, podrán ser retenidas de manera eficaz en los sistemas de control de partículas como los precipitadores electrostáticos (ESP) y los filtros de mangas (BH). Otra parte del mercurio oxidado, podrá disolverse en los sistemas de desulfuración en húmedo de los gases de combustión (WFGD), estas unidades pueden

disolver el Hg^{2+} con una gran eficiencia (85-90%) [25]. Sin embargo, cuando se trata del Hg^0 , su control es más difícil debido a su elevada volatilidad e insolubilidad, pudiendo alcanzar la chimenea de la planta y ser emitido a la atmósfera [26] (Figura 1.11). La presencia de sistemas de reducción catalítica selectiva (SCR) (utilizados para el control de NO_x) resultan efectivos en la reducción de Hg^0 de los gases de combustión, ya que favorecen la oxidación del Hg^0 , y por tanto, su posterior retención en los sistemas de desulfuración [27-28].

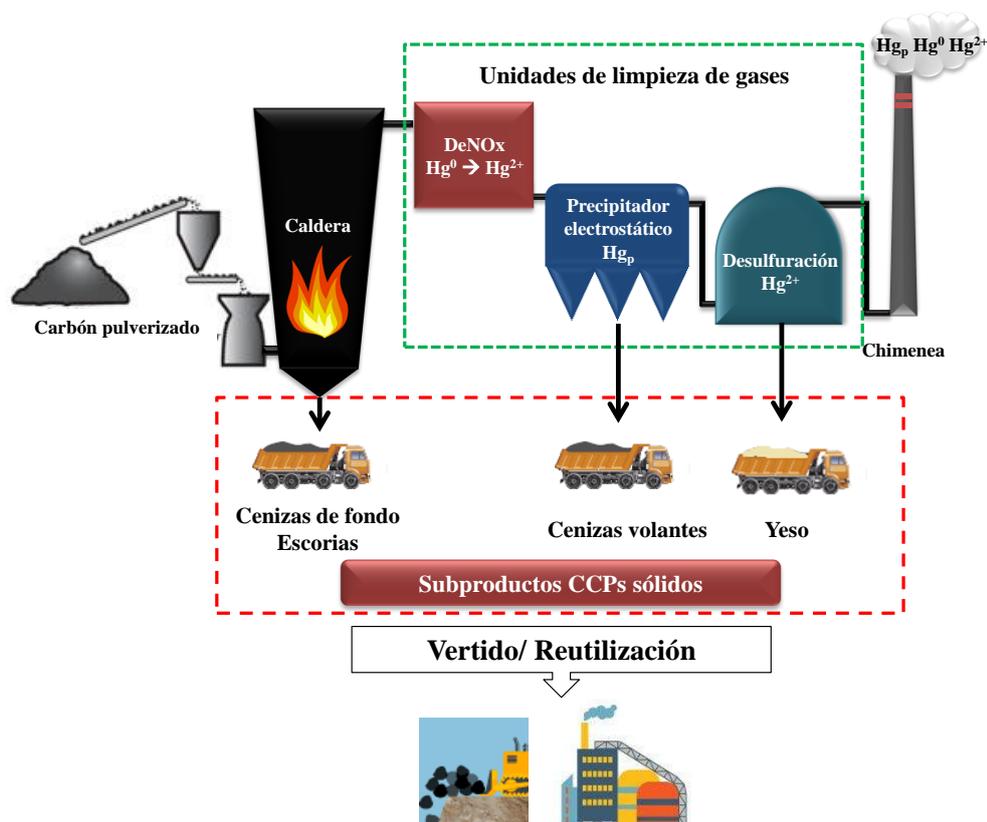


Figura 1.11. Esquema de una central térmica de combustión de carbón pulverizado

La presencia de mercurio en los subproductos sólidos del proceso de combustión de carbón, como las cenizas volantes y los yesos del sistema FGD,

condiciona su calidad para ser reutilizados o tratados como residuos y depositados en escombreras. Dependiendo de la especie de mercurio, una cantidad de este elemento podría lixiviarse de la superficie de las partículas y terminar en las aguas subterráneas o superficiales, o bien, emitirse de nuevo a la atmósfera.

Por lo tanto, es importante conocer la cantidad total de mercurio en cada una de las partes del proceso, pero también las especies químicas. El conocer la especiación de mercurio ayuda a determinar su comportamiento durante el proceso de combustión, y con ello, a desarrollar la mejor tecnología para su control. Además, permite determinar el riesgo de los subproductos generados durante el proceso.

1.5. METODOS PARA LA DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO TOTAL DE MERCURIO EN SOLIDOS

Algunas de las características del mercurio y sus especies son la elevada volatilidad, la afinidad por la adsorción superficial y la permeabilidad por las superficies plásticas, por lo tanto la determinación analítica de este elemento pasa por un correcto muestreo, preparación y conservación de la muestra para evitar la pérdida del analito.

Los métodos para la determinación de mercurio total en sólidos pueden realizarse directamente en la muestra sólida, pero la mayoría se llevan a cabo en la muestra en disolución. Los métodos de disolución requieren generalmente de uno o más agentes oxidantes que actúan en un medio ácido. Los reactivos más comunes son HNO_3 , HCl , BrCl , H_2SO_4 , HClO_4 , H_2O_2 , V_2O_5 , KMnO_4 y $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Las muestras se digieren normalmente en recipientes cerrados o sellados a temperaturas de 90-100°C. Es frecuente obtener resultados erróneos debido a la digestión incompleta de la matriz. En el caso de muestras sólidas, como suelos y sedimentos, se realiza una digestión ácida incluyendo HF con el fin de eliminar completamente el Hg de la matriz inorgánica [29].

Los análisis sobre la muestra sólida requieren a menudo una combustión o pirólisis de la matriz (incineración en seco), y se pueden realizar bajo condiciones reductoras u oxidantes. Normalmente combinan una amalgamación con un metal noble o una pre-concentración en una solución oxidante y otros materiales absorbentes.

Debido a que la mayoría de las muestras tienen unas concentraciones de mercurio muy bajas, suele ser generalmente necesaria una etapa de pre-concentración, incluso cuando se van a utilizar detectores muy sensibles y sofisticados. Se pueden emplear principalmente dos métodos: 1) extracción líquido-líquido (LLE- *Liquid-Liquid Extraction*) y 2) la extracción en fase sólida (SPE- *Solid Phase Extraction*). Los métodos de SPE para pre-concentración son los más populares debido a su simplicidad y bajo consumo de disolventes orgánicos. Estos métodos se basan en la inmovilización física o química del mercurio en distintos soportes o superficies sólidas. Los soportes sólidos por excelencia son aquellos que contienen moléculas de azufre como ligandos debido a la elevada afinidad y selectividad del mercurio por el azufre. Asimismo, también son eficaces los metales nobles como el oro, el paladio y la plata para la retención y pre-concentración del mercurio en fase vapor.

1.5.1. Técnicas analíticas para la determinación de mercurio total

Una de las técnicas instrumentales no destructivas y más adecuadas para la determinación directa de mercurio en sólidos, es la activación neutrónica (NAA- *Neutron Activation Analysis*), sin embargo, este método se encuentra muy limitado por la accesibilidad del reactor necesario. El método más conocido para la determinación de mercurio total es la espectroscopía de absorción atómica con generación de vapor frío (CV-AAS *Cold Vapor Atomic Absorption Spectroscopy*), que poco a poco, ha ido cediendo protagonismo a otra técnica más sensible; la espectroscopía de fluorescencia atómica con generación de vapor frío (CV-AFS *Cold Vapour Atomic Fluorescence Spectroscopy*). En ambos casos, el mercurio tiene que estar presente como $\text{Hg}^0(\text{g})$ para su detección. El mercurio elemental generado por reducción y evaporación de las especies de mercurio presentes en la muestra sólida o disuelta, es arrastrado, por una corriente gaseosa, hasta la celda de medida y detección de absorción atómica o fluorescencia.

Los límites de detección de algunas de estas técnicas se recogen en la Tabla 1.2. Cabe señalar que estos límites de detección dependen del procedimiento analítico global, que incluye la preparación de la muestra previa a la etapa de cuantificación final.

Tabla 1.2. Límites de detección de las técnicas de análisis de mercurio total [30]

Método		Límites de detección
AAS	Horno de grafito (GF AAS)	1 ng g ⁻¹
	Vapor frío (CV AAS)	0.1-1 ng g ⁻¹
AFS	Vapor frío (CV AFS)	0.001-0.1 ng g ⁻¹
NAA	Instrumental (INAA)	1-10 ng g ⁻¹
	Radioquímica (RNAA)	0.01-1 ng g ⁻¹
MS	Plasma con acoplamiento inductivo (ICP-MS)	0.01 ng g ⁻¹

i. Espectrometría de absorción atómica de vapor frío (CV-AAS):

En la determinación CV-AAS se emplea un agente reductor (SnCl_2 o NaBH_4) de manera que se libere vapor de Hg^0 de la solución de muestra, y éste, se detecte mediante espectrometría de absorción atómica. La espectrometría de absorción atómica (AAS) se basa en que los átomos en estado fundamental pueden absorber radiación electromagnética a longitudes de onda características, siendo la adsorción de esta radiación, proporcional a la concentración de átomos en el camino óptico. En el caso del mercurio se mide la absorción a 253.65 nm en la región de ultravioleta (UV), emitida por una lámpara de vapor de mercurio o de cátodo hueco. El análisis de mercurio por CV-AAS puede sufrir una serie de interferencias espectrales debido a la presencia de vapor de agua, NO_2 , SO_2 , ozono y otros compuestos orgánicos e inorgánicos [31]. Algunas de estas interferencias pueden ser eliminadas con éxito mediante la corrección de fondo de Zeeman. Para ello la lámpara de mercurio se coloca en un campo magnético permanente, lo que resulta en una división de las líneas atómicas en bandas. Se puede comparar la absorción en presencia y ausencia del campo magnético, siendo la diferencia la absorción atómica de interés. Aunque esta corrección es muy eficaz, podría depender de la concentración de los gases de interferencia.

ii. Espectrometría de absorción atómica en horno de grafito (GFAAS): En la determinación GF-AAS (GF-AAS-*Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry*) las muestras, generalmente disueltas aunque en algún caso en suspensión, se depositan en un tubo de grafito de pequeño tamaño. Este tubo se calienta

mediante un programa eléctrico a temperaturas entre 1200 y 3000 °C. La matriz de la muestra y las impurezas se queman, las especies de mercurio son vaporizadas y atomizadas para su medida por AAS. Esta técnica requiere menores volúmenes de muestra que CV-AAS, además, presenta pocas interferencias espectrales.

iii. Espectrometría de fluorescencia atómica de vapor frío (CV-AFS): La determinación AFS de mercurio se fundamenta en la detección de la energía radiante emitida cuando se hace incidir sobre los átomos de mercurio, generados desde la muestra por los mismos procedimientos descritos para la absorción atómica, un haz de luz perpendicular. Los átomos son excitados por la absorción de radiación electromagnética y al relajarse al estado basal liberan el exceso de energía en forma de fotones. Con la detección AFS se logran mejores sensibilidades (menos de 1 picogramo) y linealidad en un intervalo de concentración más amplio respecto a la detección por AAS. En este caso, es necesario evitar la extinción de la señal de fluorescencia por sustancias gaseosas tales como CO/CO₂, O₂, N₂. Como en el caso de AAS, la AFS detecta mercurio elemental. Tanto en AFS como en AAS, los compuestos orgánicos volátiles pueden causar absorción no específica. Estas interferencias se pueden evitar mediante la optimización del procedimiento analítico. Las interferencias más graves pueden ocurrir cuando se determina el mercurio en muestras geológicas [32], debido a las altas concentraciones de algunos elementos como el paladio, platino, oro, plata, antimonio, cobre, zinc o plomo. Mediante la selección apropiada del pH y el agente reductor en la preparación de la muestra, estas interferencias pueden ser minimizadas o eliminadas completamente.

iv. Análisis por activación neutrónica (NAA): El análisis por activación neutrónica (NAA) es un proceso nuclear. La muestra es bombardeada con neutrones provocando que los elementos formen isótopos radiactivos. Estudiando los espectros de las emisiones de la muestra radiactiva se puede determinar la concentración del analito. La preparación de las muestras es mínima, por lo que casi no hay problemas de contaminación. Si se irradian directamente las muestras, la técnica se denomina *Instrumental NAA* (INAA). Cuando las muestras irradiadas son sometidas a un tratamiento químico para eliminar las especies que provocan interferencias, la técnica se denomina *Radioquímica NAA* (RNAA). La técnica de NAA es muy fiable y se suele

utilizar como método de referencia. Sin embargo, requiere instalaciones muy costosas y personal bien capacitado.

v. **Plasma con acoplamiento inductivo-espectrometría de masas (ICP-MS):** En la técnica ICP-MS (*Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*) se emplea un plasma como fuente de ionización. La muestra es vaporizada e ionizada en un plasma de Argón a elevada temperatura. Los iones son separados y detectados por un espectrómetro de masas. A pesar de que el análisis por ICP-MS tiene una excelente sensibilidad para el mercurio (teóricamente menor de 100 pg Hg), ésta se ve disminuida por la volatilidad de sus compuestos y por los efectos de memoria del equipo.

La mayor limitación de gran parte de la técnicas mencionadas anteriormente, reside en la necesidad de disolver la muestra, por esta razón hoy en día se tienden a emplear técnicas basadas en el método US EPA 7473 [33], el cual permite el análisis de las muestras sólidas sin necesidad de preparación previa. Este método ha sido probado en una gran variedad de matrices [34-37]. Generalmente su principio de operación se basa en la descomposición térmica de la muestra, seguido de una reducción catalítica del mercurio, el mercurio elemental en fase vapor se captura en un amalgamador de oro y posteriormente se desorbe y se mide por espectrometría de absorción atómica. El análisis directo de mercurio ofrece muchas ventajas: no se requiere preparación de la muestra, se reduce la generación de residuos peligrosos, disminuye el número de errores analíticos y se ahorran costes.

1.6. IDENTIFICACION DE ESPECIES DE MERCURIO

Como ya se ha comentado en las secciones anteriores, el comportamiento del mercurio en el medio ambiente no puede predecirse solamente en base a su concentración total sino también es necesario disponer de técnicas que permitan distinguir entre las diferentes especies químicas incluso en concentraciones del orden de ultratrazas.

La identificación y cuantificación de las formas químicas individuales de un analito se denomina análisis de especiación. En la mayoría de estudios se considera análisis de especiación al análisis de las formas de un analito según su estado de oxidación, su coordinación, su solubilidad e incluso, por la fase en la que se encuentran. La IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) considera que “la especiación química es la identificación y cuantificación de las diferentes especies químicas de un mismo elemento presentes en una muestra o matriz real, de manera que la suma de todas esas especies debe corresponder al contenido total de la muestra estudiada” [38].

En la actualidad, el análisis de la especiación del mercurio está generando cada vez más interés en el campo de la investigación en química analítica, y probablemente, seguirá siendo un tema de investigación en el futuro, ya que se está prestando cada vez más atención a la seguridad alimentaria y la contaminación ambiental. Es indudable que el análisis de la especiación del mercurio ofrece una información muy valiosa para evaluar correctamente los riesgos y entender su comportamiento.

Los análisis de especiación de mercurio requieren técnicas muy sensibles donde se conserve la integridad de las especies durante el muestreo y todo el procedimiento analítico. Hay que tener en cuenta que la estabilidad de las especies puede verse afectada por pequeños cambios en las condiciones ambientales. Las tendencias actuales se encaminan al desarrollo de métodos de análisis limpios, automáticos, sin reactivos y respetuosos con el medioambiente.

1.6.1. Métodos analíticos para la especiación de mercurio en sólidos.

Hoy en día existen métodos de rutina implantados en los laboratorios que permiten identificar y cuantificar algunos de los compuestos orgánicos de mercurio más tóxicos, como cloruro de metilmercurio y dimetilmercurio, los cuáles son separados del mercurio oxidado (Hg^{2+}). A diferencia de los compuestos orgánicos de mercurio, la determinación de especies inorgánicas todavía presenta muchas dificultades. Entre las limitaciones para la especiación de mercurio se encuentra que el número de materiales de

referencia certificados (CRMs-*Certified Reference Materials*) en especies de mercurio concretas, es muy limitado [39]. Solamente están disponibles un bajo número de CRMs para compuestos de metilmercurio. Pero no se dispone todavía de ningún CRM certificado en especies inorgánicas de mercurio. Por esta razón, el control de calidad de los resultados es limitado en muchos laboratorios.

En general, los métodos más utilizados para la especiación de mercurio, se pueden clasificar en métodos cromatográficos y métodos no cromatográficos (Figura 1.12). Los métodos cromatográficos, se basan en acoplar una técnica de separación, como la cromatografía de gases (GC- *Gas Chromatography*) o la cromatografía líquida de alta resolución (HPLC- *High-performance liquid chromatography*), a un detector atómico sensible, como por ejemplo, plasma de acoplamiento inductivo con espectrómetro de masas (ICP-MS- *Inductively coupled plasma mass spectrometry*), espectrometría de absorción atómica (AAS) o espectrometría de fluorescencia atómica (AFS).

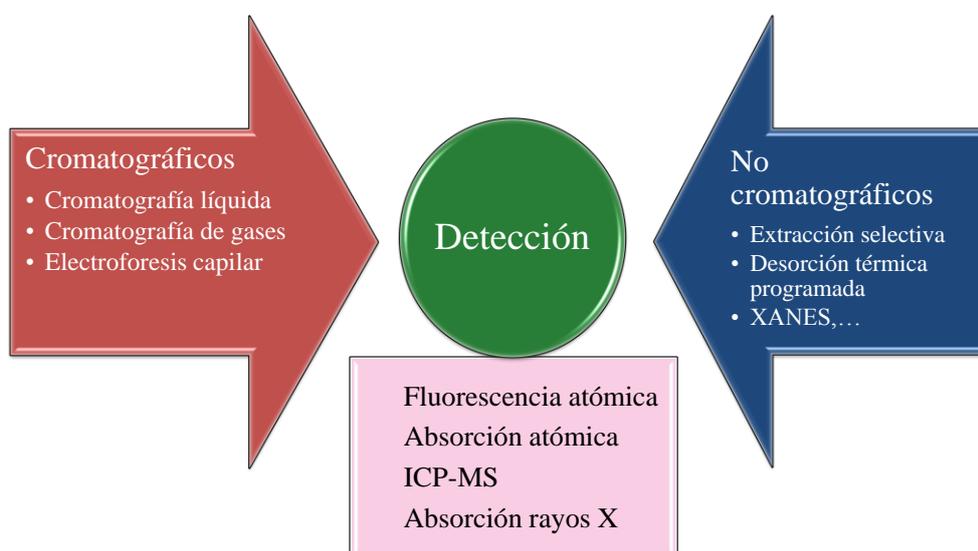


Figura 1.12. Métodos aplicados para la especiación de mercurio

Entre los métodos no-cromatográficos más empleados están: i) la extracción química secuencial (SCE- *Sequential Chemical Extraction*) ii) la espectroscopia de absorción de rayos X (EXAFS- *Extended X-Ray Absorption Fine Structure* o XANES- X-

Ray Absorption Near Edge Structure) y iii) la desorción térmica programada (TPD-*Temperature Programmed Desorption*).

i. Cromatografía de gases (GC): Es la técnica más utilizada para la separación de especies de Hg orgánicas y Hg^{2+} debido a su alta eficiencia de separación y la capacidad para acoplarse, fácilmente, con métodos de pre-concentración. Esta técnica se puede aplicar a un gran número de muestras ambientales y biológicas, como sedimentos, plantas, pescado y sangre. Permite identificar especies volátiles (Hg^0 y metilmercurio) mediante su desorción de soportes donde han sido previamente pre-concentradas. Una desventaja de esta técnica es la inyección directa de mercurio iónico. Estas especies pueden deteriorar el rendimiento de la columna y provocar un daño en el detector. Las especies de mercurio iónicas necesitan ser convertidas a especies de mercurio no polares por derivatización antes de la inyección en la columna de GC.

ii. Cromatografía líquida (HPLC): La cromatografía líquida se puede emplear como técnica de pre-concentración previa a la cromatografía de gases (GC), pero también es eficaz en la separación de compuestos orgánicos de mercurio. Cabe destacar que en HPLC no es necesario derivatizar los compuestos iónicos, por lo que el procedimiento analítico es mucho más simple. En muestras con niveles muy bajos de mercurio es necesario llevar a cabo una pre-concentración.

La principal ventaja de la HPLC es la posibilidad de separar simultáneamente una gran variedad de compuestos orgánicos de mercurio. La técnica HPLC se puede acoplar directamente con detectores espectrofotométricos como ICP-MS y AAS. Sin embargo, la eficiencia del acoplamiento es baja y pueden aparecer algunas interferencias que son minimizadas utilizando una post-columna de derivatización que convierten el Hg^{2+} en Hg^0 [40].

iii. Electroforesis capilar (CE): CE es una técnica relativamente nueva para el análisis de la especiación de mercurio. Tiene algunas ventajas sobre GC y HPLC en términos de velocidad de separación, eficiencia, resolución y volumen de muestra necesario. Se puede emplear como herramienta complementaria a la GC y HPLC [41]. El sistema de detección más empleado es el UV-Visible.

iv. Dilución isotópica (ID): La determinación ID (*ID- Isotope dilution*) se basa en la medida de las relaciones isotópicas en una muestra en la que la composición isotópica ha sido alterada por la adición de una masa conocida de una especie enriquecida isotópicamente, que se denomina trazador. Se mide la relación del isótopo añadido respecto a la relación isotópica natural. Esta técnica tiene asociados algunos problemas de contaminación durante el pretratamiento de la muestra, sin embargo, es una técnica muy poderosa y se suele emplear para la optimización de pre-tratamientos y en validaciones de otros métodos de especiación. Los resultados analíticos obtenidos son de alta precisión ya que las pérdidas de los analitos que se producen después de equilibrado de isótopos no tienen ningún efecto en el resultado final.

v. Extracción química secuencial (SCE): Esta técnica permite separar las especies de mercurio en función de su solubilidad en los distintos disolventes empleados secuencialmente [42]. La elección adecuada del disolvente depende de las especies de mercurio que interese extraer, y hoy en día, no hay consenso acerca de los reactivos o protocolos de extracción.

En la mayoría de estos procedimientos se pueden extraer hasta cinco fracciones:

- Una denominada intercambiable, que contiene la parte del mercurio móvil y biodisponible como el HgCl_2 ;
- Una soluble en medio ácido que contiene especies como el HgO y HgSO_4 o compuestos que han co-precipitado con el carbonato;
- Una fracción que contiene Hg unido a óxidos metálicos tales como óxidos de Fe, Al y Mn;
- Una orgánica que contiene el mercurio unido a la materia orgánica y
- e) una fracción residual que contiene la parte de Hg unido a los elementos que no puede ser extraído por los reactivos anteriores como el HgS y HgSe . La concentración del mercurio contenido en cada fracción se determina por cualquier técnica válida para el análisis de mercurio total (Sección 1.5.1).

Los principales inconvenientes de este método son la baja selectividad, debido a que la extracción completa de cada fracción depende en gran medida del tiempo, no es posible diferenciar entre todas las especies de mercurio y se trata de un método tedioso con numerosas fuentes de incertidumbre, errores y contaminaciones.

vi. Espectroscopia de Absorción de Rayos X: Las técnicas de espectroscopia de absorción de rayos X se basan en que la absorción de los átomos varía

en función de su entorno de átomos vecinos, obteniéndose espectros característicos de cada compuesto. Los espectros de absorción de rayos X generalmente tienen tres regiones (Figura 1.13): 1) La región pre-borde, en la que los electrones se pueden excitar por las transiciones impedidas a los orbitales moleculares desocupados de energía más bajos; 2) la espectroscopía de absorción de rayos X cerca de la estructura del borde (XANES- *X-Ray Absorption Near-Edge Structure*), en la cual el electrón se excita en las transiciones permitidas, principalmente a orbitales moleculares desocupados y 3) espectroscopía de estructura fina por absorción de rayos X extendidos (EXAFS- *Extended X-Ray Absorption Fine Structure*), en la que el electrón se ioniza y rebota en la región de átomos vecinos.

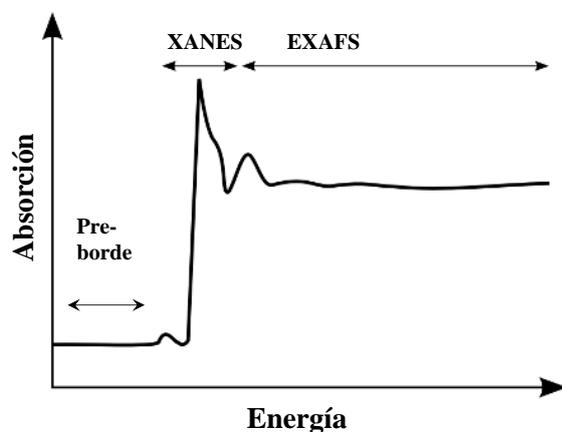


Figura 1.13. Regiones en un espectro de absorción de rayos X

La técnica XANES puede dar información sobre el estado de oxidación y la geometría del elemento absorbente, y por comparación con las estructuras conocidas se podrían identificar las especies presentes en una muestra. La energía para excitar un electrón aumenta a medida que aumenta el estado de oxidación. Así, la energía en el borde a menudo se identifica en el primer punto de inflexión del espectro de XANES, este punto aumentará a medida que el estado de oxidación de los elementos de absorción aumente. La geometría, la estructura molecular y la estructura orbital del metal también afectarán a la forma y las características del borde. Por lo general, la identificación es

muy compleja, los espectros XANES se comparan con espectros modelo que se supone que son similares en estructura a la de la muestra en estudio.

La técnica EXAFS proporciona información sobre el número, el tipo y las distancias de los átomos vecinos más cercanos al átomo de absorción. Tras una ionización, el vector de onda de fotoelectrones rebota en los átomos cercanos, produciendo una superposición de ondas que pueden ser deconvolucionadas y comparadas con los compuestos modelo.

Mediante estas técnicas se pueden analizar muestras sólidas, tales como minerales, suelos, sedimentos, sólidos utilizados para la captura de mercurio en procesos de combustión de carbón [43-48] y material vegetal y también muestras gaseosas o soluciones líquidas. Las muestras sólidas se colocan en espaciadores que consisten en placas, por ejemplo de aluminio, con una abertura rectangular en el centro donde se deposita la muestra y se cubre con una cinta de Mylar. Estas cintas son especiales ya que no absorben los rayos X [49].

Una de las desventajas de estas técnicas son sus límites de detección siendo solamente útiles para las muestras más contaminadas. Además es posible que algunos compuestos no se identifiquen o se identifiquen incorrectamente, ya que algunos espectros de distintas especies pueden ser similares. Esto puede ser minimizado estudiando diversas regiones de los espectros obtenidos.

vii. Desorción térmica programada para especiación de mercurio (Hg-TPD): En los últimos años ha habido un creciente interés por la desorción térmica programada como técnica analítica para la identificación de especies de mercurio en sólidos. La técnica de la desorción térmica ha sido históricamente utilizada para la determinación del mercurio total en minerales y también para descontaminación de residuos [50-51]. Sin embargo en las últimas décadas esta técnica ha comenzado a aplicarse con éxito al análisis de compuestos de mercurio en distintos tipos de sólidos como suelos contaminados [52-56], sedimentos [57-59], residuos [60], sorbentes de hierro y carbones activos [61], residuos de lámparas fluorescentes [62], materia particulada de aerosoles [63] y subproductos de plantas de combustión [64-70].

Generalmente para llevar a cabo este análisis se utilizan dispositivos contruidos con unidades de calentamiento, dónde se descompone la muestra a temperatura controlada, acopladas a equipos comerciales de detección como ICP-MS o AAS. Para realizar la identificación de las especies de mercurio es necesario preparar muestras de referencia de compuestos de mercurio. Cada especie de mercurio en la muestra es identificada en función de su temperatura característica de desorción por comparación con los compuestos de referencia.

Esta técnica presenta la ventaja que no requiere del uso de reactivos, es una determinación directa y rápida, que incluso puede utilizarse como método de cribado o *screening* para confirmar la presencia o ausencia de una determinada especie. Además se pueden alcanzar unos límites de detección muy bajos, permitiendo el análisis de una gran variedad de muestras y especies de mercurio. Sin embargo, hoy en día todavía presenta algunos problemas que necesitan ser resueltos. Entre ellos, se destaca: i) la selectividad, ya que en algún caso se produce una superposición de picos impidiendo una correcta identificación de las especies y ii) la interferencia producida por la materia orgánica, que puede desprenderse durante el calentamiento de los materiales de carbono en atmósfera inerte y que impide el análisis de muestras de carbón y en general de todas aquellas ricas en materia carbonosa.

En cualquier caso, los métodos de especiación de mercurio y fundamentalmente aquellos basados en los novedosos métodos desarrollados en las últimas décadas, siguen en desarrollo y aún quedan algunas cuestiones por resolver antes de lograr una fiabilidad completa de los resultados.

1.7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] UNEP. *Mercury: Time to act*. Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (2013) 1-42.

- [2] UNEP. *Global mercury assessment 2013: sources, emissions, releases and environmental transport*. Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (2013) 1-42.
- [3] Ekino S, Susa M, Ninomiya T, Imamura K, Kitamura T. *Minamata disease revisited: An update on the acute and chronic manifestations of methyl mercury poisoning*. Journal of the Neurological Sciences 262 (2007) 131-144.
- [4] Greenwood MR. *Methylmercury poisoning in Iraq. An epidemiological study of the 1971–1972 outbreak*. Journal of Applied Toxicology 5-3 (1985) 148-159.
- [5] Fagala GE, Wigg CL. *Psychiatric Manifestations of Mercury Poisoning*. Journal of the American Academy of Child & Adolescent Psychiatry 31-2 (1992) 306-311.
- [6] Boucher O, Jacobson SW, Plusquellec P, Dewailly E, Ayotte P, Forget-Dubois, N, Jacobson JL, Muckle G. *Prenatal methylmercury, postnatal lead exposure, and evidence of attention deficit/ hyperactivity disorder among Inuit children in Arctic Québec*. Environmental Health Perspectives 120-10 (2010) 1456-61.
- [7] Selin NE. *Global Biogeochemical Cycling of Mercury: A Review*. Annual Review of Environment and Resources 34 (2009) 43-63.
- [8] Pacyna EG, Pacyna JM, Steenhuisen, F, Wilson S. *Global anthropogenic mercury emission inventory for 2000*. Atmospheric Environment 40 (2006) 4048-4063.
- [9] AMAP. *Assessment 2011: Mercury in the Arctic*. Arctic Monitoring and Assessment Programme (2011).
- [10] Steffen A, Douglas T, Amyot M, Ariya P, Aspö K et al. *A synthesis of atmospheric mercury depletion event chemistry in the atmosphere and snow*. Atmospheric Chemistry and Physics 8 (2008) 1445-1482.
- [11] Pirrone N, Cinnirella S, Feng X, Finkelman RB, Friedli HR, Leaner J, Mason R, Mukherjee AB, Stracher GB, Streets DG, and Telmer K. *Global mercury emissions to the atmosphere from anthropogenic and natural sources*. Atmospheric Chemistry and Physics 10 (2010) 5951-5964.

- [12] UNEP. *Global mercury assessment*. Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (2002) 1-266.
- [13] Lindqvist O, Jernelov A, Hohansson K, Rodhe H. *Mercury in the Swedish environment: Global and local sources*. National Swedish Protection Board. Solna, Sweden (1984).
- [14] Fitzgerald, W. F.; Engstrom, D. R.; Mason, R. P.; Nater, E. A. *The case for atmospheric mercury contamination in remote areas*. Environmental Science & Technology 32 (1998) 1-7.
- [15] E-PRTR. Registro Europeo de Emisiones y Transferencia de Contaminantes. <http://prtr.ec.europa.eu/Home.aspx>.
- [16] World Coal Association, (2012). <http://www.worldcoal.org/resources/coal-statistics/coal-matters/>.
- [17] Muntean M, Janssens-Maenhout G, Song S, Selin NE, Olivier JGJ, Guizzardi D, Maas R, Dentener F. *Trend analysis from 1970 to 2008 and model evaluation of EDGARv4 global gridded anthropogenic mercury emissions*. Science of the Total Environment 494–495 (2014) 337-350.
- [18] Convenio de Minamata sobre el Mercurio (2013). http://www.mercuryconvention.org/Portals/11/documents/Booklets/Minamata%20Convention%20on%20Mercury_booklet_Spanish%20REV%201.pdf
- [19] EPA. *National Emission Standards for Hazardous Air Pollutants from Coal and Oil-fired Electric Utility Steam Generating Units and Standards of Performance for Fossil-Fuel-Fired Electric Utility, Industrial-Commercial-Institutional, and Small Industrial- Commercial-Institutional Steam Generating Units*. Environmental Protection Agency (2011). <http://www.epa.gov/mats/pdfs/20111216MATSfinal.pdf>.
- [20] *Canada-wide Standards for Mercury Emissions from Coal-fired Electric Power Generation Plants* (2012). http://www.ccme.ca/files/Resources/air/mercury/hg_epg_cws_w_annex.pdf.
- [21] Swaine DJ. *Trace Elements in Coal*, Butterworth, London, UK (1990) 128-134.

- [22] Pavlish JH, Hamre LL, Zhuang Y. *Mercury control technologies for coal combustion and gasification systems*. Fuel 89 (2010) 838-847.
- [23] Galbreath KC, Zygarlicke CJ. *Mercury transformations in coal combustion flue gas*. Fuel Processing Technology 65–66 (2000) 289-310.
- [24] Olson E, Sharma R, Pavlish J. *On the analysis of mercury nitrate in flue gas by GC-MS*. Analytical and Bioanalytical Chemistry 374 (2002) 1045-1049.
- [25] Pavlish JH, Sondreal EA, Mann MD, Olson ES, Galbreath KC, Laudal DL, Benson SA. *Status review of mercury control options for coal-fired power plants*. Fuel Processing Technology 82 (2003) 89-165.
- [26] Presto AA, Granite EJ. *Survey of catalysts for oxidation of mercury in flue gas*. Environmental Science & Technology 40-18 (2006) 5601-5609.
- [27] Withum JA, Tseng SC, Locke JE. *Mercury Emissions from Coal-Fired Facilities with SCR-FGD Systems*. DOE/NETL's Mercury Control Technology R&D Program Review (2005) 12-14.
- [28] Yang HM, Pan WP. *Transformation of mercury speciation through the SCR system in power plants*. Journal of Environmental Sciences 19 (2007) 181-184.
- [29] Kocman D, Horvat M, Kotnik J. *Mercury fractionation in contaminated soils of the Idrija mercury mine region*. Journal of Environmental Monitoring 6 (2004) 696–703.
- [30] Pirrone N, Mahaffey KR. *Dynamics of mercury pollution on regional and global scales: Atmospheric Processes and Human Exposures Around the World*. Springer (2005).
- [31] Schroeder WH. *Sampling and Analysis of Mercury and its Compounds in the Atmosphere*, Environmental Science & Technology 16-7 (1982) 394-400.
- [32] Horvat M, Lupsina V, Pihlar B. *Determination of total mercury in coal fly ash by atomic absorption spectrometry*. Analytica Chimica Acta 243 (1991) 71-79.

- [33] US EPA Method 7473. *Mercury in solids and solutions by thermal decomposition, amalgamation, and atomic absorption spectrophotometry*. Environmental Protection Agency, Washington (2007).
- [34] Nortje J. *Determination of Total Mercury in Sorbent Tubes Using Direct Mercury Analysis*. American Laboratory 40 (2008) 22-23.
- [35] Carbonell G, Bravo JC, Fernandez C, Tarazona JV. *A New Method for Total Mercury and Methyl Mercury Analysis in Muscle of Seawater Fish*. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology 83 (2009) 210-213.
- [36] Maggi C, Berducci MT, Bianchi J, Giani M, Campanella L. *Methylmercury determination in marine sediment and organisms by Direct Mercury Analyser*. Analytica Chimica Acta 641 (2009) 32-36.
- [37] Torres DP, Martins-Teixeira MB, Silva EF, Queiroz HM. *Method development for the control determination of mercury in seafood by solid-sampling thermal decomposition amalgamation atomic absorption spectrometry (TDA AAS)*. Food Additives and Contaminants Part a-Chemistry Analysis Control Exposure & Risk Assessment 29 (2012) 625-632.
- [38] Templeton DM, Ariese F, Cornelis R, Danielsson LG, Muntau H, Leeuwen HPV, and Lobiński R. *Guidelines for terms related to chemical speciation and fractionation of elements. Definitions, structural aspects, and methodological approaches*. Pure and Applied Chemistry 72-8 (2000) 1453-1470.
- [39] Stoeppler M, Wolf WR, Jenks PJ. *Reference Materials for Chemical Analysis – Certification, Availability and Proper Usage*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, (2001) 49-110.
- [40] Leermakers M, Baeyens W, Quevauviller P, Horvat M. *Mercury in environmental samples: speciation, artifacts and validation*. Trends in Analytical Chemistry 24 (2005) 383-393.
- [41] Kubán P, Pelcová P, Margetínová J, Kubán V. *Mercury speciation by CE: an update*. Electrophoresis 30 (2009) 92-99.

- [42] Issaro N, Abi-Ghanem C, Bermond A. *Fractionation studies of mercury in soils and sediments: A review of the chemical reagents used for mercury extraction*. *Analytica Chimica Acta* 631 (2009) 1-12.
- [43] Huggins FE, Huffman GP, Dunham GE, Senior CL. *XAFS examination of mercury sorption on three activated carbons*. *Energy Fuel*. 13 (1999) 114-121.
- [44] Huggins FE, Yap N, Huffman GP, Senior CL. *XAFS characterization of mercury captured from combustion gases on sorbents at low temperatures*. *Fuel Processing Technology* 82 (2003) 167-196.
- [45] Hutson ND, Attwood BC, Scheckel KG. *XAS and XPS characterization of mercury binding on brominated activated carbon*. *Environmental Science & Technology* 41 (2007) 1747-1752.
- [46] Laumb JD, Benson SA, Olson EA. *X-ray photoelectron spectroscopy analysis of mercury sorbent surface chemistry*. *Fuel Processing Technology* 85 (2004) 577-585.
- [47] Olson ES, Crocker CR, Benson SA, Pavlish JH, Holmes MJ. *Surface compositions of carbon sorbents exposed to simulated low-rank coal flue gases*. *Journal of the Air & Waste Management Association* 55 (2005) 747-754.
- [48] Terzano R, Santoro A, Spagnuolo M, Vekemans B, Medici L, Janssens K, Göttlicher J, Denecke MA, Mangold S, Ruggiero P. *Solving mercury (Hg) speciation in soil samples by synchrotron X-ray microspectroscopic techniques*. *Environmental Pollution* 158 (2010) 2702-2709.
- [49] *Mercury Speciation in the Environment Using X-ray Absorption Spectroscopy*. Joy Cooke Andrews Springer-Verlag. Berlin Heidelberg (2006).
- [50] NIMD. *Mercury Contaminated Sites: A Review of Remedial Solutions Proc. National Institute for Minamata Disease Forum*. Minamata, Japan (2001).
- [51] Wang J, Feng X, Anderson CWN, Xing Y, Shang L. *Remediation of mercury contaminated sites – A review*. *Journal of Hazardous Materials* 221-222 (2012) 1–18.

- [52] Windmoller CC, Wilken RD, Jardim WDF. *Mercury speciation in contaminated soils by thermal release analysis*. Water, Air and Soil Pollution 89 (1996) 399-416.
- [53] Biester H, Müller G, Schöler HF. *Binding and mobility of mercury in soils contaminated by emissions from chlor-alkali plants*. Science of the Total Environment 284 (2002) 191-203.
- [54] Bollen A, Wenke A, Biester H. *Mercury speciation analyses in HgCl₂-contaminated soils and groundwater—Implications for risk assessment and remediation strategies*. Water research 42 (2008) 91- 100.
- [55] Higuera P, Oyarzun R, Biester H, Lillo J, Lorenzo S. *A first insight into mercury distribution and speciation in soils from the Almaden mining district, Spain*. Journal of Geochemical Exploration 80 (2003) 95-104.
- [56] Coufalík P, Krásenský P, Dosbaba M, Komárek J. *Sequential extraction and thermal desorption of mercury from contaminated soil and tailings from Mongolia*. European Journal of Chemistry 10-5 (2012) 1565-1573.
- [57] Biester H, Gosar M, Covelli S. *Mercury speciation in sediments affected by dumped mining residues in the drainage area of the Idrija Mercury Mine, Slovenia*. Environmental Science & Technology 34 (2000) 3330-3336.
- [58] Bombach G, Bombach K, Klemm W. *Speciation of mercury in soils and sediments by thermal evaporation and cold vapor atomic absorption*. Fresenius' Journal of Analytical Chemistry 350 (1994) 18-20.
- [59] Reis AT, Coelho JP, Rodrigues SM, Rocha R, Davidson CM, Duarte AC, Pereira E. *Development and validation of a simple thermo-desorption technique for mercury speciation in soils and sediments*. Talanta 99 (2012) 363-638.
- [60] Hojdová M, Navrátil T, Rohovec J. *Distribution and Speciation of Mercury in Mine Waste Dumps*. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology 80 (2008) 237-241.

- [61] Ozaki M, Uddin MdA, Sasaoka E, Wu S. *Temperature programmed decomposition desorption of the mercury species over spent iron-based sorbents for mercury removal from coal derived fuel gas*. Fuel 87 (2008) 3610-3615.
- [62] Raposo C, Windmoller CC, Junior WAD. *Mercury speciation in fluorescent lamps by thermal release analysis*. Waste Management 23 (2003) 879-886.
- [63] Feng X, Lu J, Gregoire DC, Hao y, Banic CM, Schroeder WH. *Analysis of inorganic mercury species associated with airborne particulate matter/ aerosols: method development*. Analytical and Bioanalytical Chemistry 380 (2004) 683-689.
- [64] Li J, Yuan Y, Perry R, Maroto-Valer MM. *Thermal desorption and speciation of mercury in fly ash*. Preprints of Papers- American Chemical Society, Division of Fuel Chemistry 52-2 (2007) 511-512.
- [65] Lee JY, Cho K, Cheng L, Keener TC, Jegadeesan G, Al-Abed SR. *Investigation of a mercury speciation technique for flue gas desulfurization materials*. Journal of the Air & Waste Management Association 59 (2012) 972-979.
- [66] Liu X, Wang S, Zhang L, Wu Y, Duan L, Hao J. *Speciation of mercury in FGD gypsum and mercury emission during the wallboard production in China* Fuel. 11 (2013) 621-627.
- [67] Lopez-Anton MA., Yuan Y, Perry R, Maroto-Valer MM. *Analysis of mercury species present during coal combustion by thermal desorption*. Fuel 89 (2010) 629-634.
- [68] Lopez-Anton MA, Perry R, Abad-Valle P, Díaz-Somoano M, Martínez-Tarazona MR, Maroto-Valer MM. *Speciation of mercury in fly ashes by temperature programmed decomposition*. Fuel Processing Technology 92 (2011) 707-711.
- [69] Rallo M, Lopez-Anton MA, Meij R, Perry R, Maroto-Valer MM. *Study of mercury in by-products from a Dutch co-combustion power station*. Journal of Hazardous Materials 174 (2010) 28-33.

- [70] Rallo M, Lopez-Anton MA, Perry R, Maroto-Valer MM. *Mercury speciation in gypsums produced from flue gas desulfurization by temperature programmed decomposition*. Fuel 89 (2010) 2157-2159.

2. Objectives

Thermal Programmed Desorption (HgTPD) is a useful analytical technique for identifying inorganic mercury species in solid samples. This technique which is accessible and economically viable for any laboratory is a simple and rapid technique which does not require the use of any reagents or sample pretreatment. HgTPD is currently under development, and its optimization will be essential for determining the fate of mercury in sub-products and wastes contaminated with this element and for helping to understand the process of mercury pollution, particularly in relation to coal combustion. Some issues still remain unresolved for the correct identification of mercury species in solid samples. These issues are mainly related to the preparation of reference samples that simulate the desorption of compounds as a function of the matrix of the sample, the optimization of different variables that affect the widening or overlapping of peaks and interference arising from the high content of carbonaceous matter.

This thesis addresses the development of an analytical device based on thermal desorption that is able to identify mercury species in solid samples in a sensitive and selective manner. The specific objectives of the thesis are summarized below:

- To modify and optimize a commercial device originally designed for the determination of the total mercury in solid and liquid samples for the speciation of mercury in solid samples (HgTPD).
- To build up a library with the characteristic desorption profiles of mercury species by using several commercial and synthesized reference mercury compounds.
- To identify the mercury species present in solid samples with low contents carbonaceous matter taken from coal utilization processes.
- To use the results of mercury speciation obtained with HgTPD as a tool for understanding the mechanisms of mercury interaction with the sub-products of power plants.

- To verify the reliability of the HgTPD technique by comparing the results obtained from three different devices based on thermal programmed desorption.
- To design and optimize a new device based on HgTPD for the speciation of mercury in all types of samples, particularly those with a high content of carbonaceous matter.

3. Resultados

Capítulo 3.1

**Análisis de compuestos de
mercurio de referencia
mediante desorción térmica
programada**

La desorción térmica programada acoplada a un detector sensible de mercurio sólo está comercialmente disponible para la determinación total de mercurio en muestras sólidas y líquidas. Sin embargo, ha demostrado ser también una técnica muy prometedora para la identificación de especies de mercurio en sólidos. Es una técnica analítica directa, que no necesita tratamiento previo de la muestra, rápida y alcanza límites de detección $< 1 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$.

La técnica, que se ha denominado en este trabajo HgTPD, se basa en la separación de las diferentes especies de mercurio en función de su temperatura de desorción característica. El comportamiento de desorción de las distintas especies de mercurio de la matriz sólida va a depender tanto de mecanismos cinéticos y termodinámicos, como de procesos de evaporación.

El método consiste en aplicar una rampa de calentamiento a un horno en el que se introduce la muestra. Las distintas especies de mercurio, que se van liberando de la matriz sólida, son arrastradas por una corriente de gas portador, se reducen a Hg^0 en un horno convertidor a elevada temperatura y posteriormente, el Hg^0 es detectado en un analizador de mercurio elemental en continuo (Figura 3.1.1). Los resultados se expresan mediante curvas de desorción térmica, que representan la señal de mercurio obtenida en el analizador frente a la temperatura del horno de desorción. Las especies de mercurio se caracterizan por las temperaturas del ancho y altura máxima de pico.

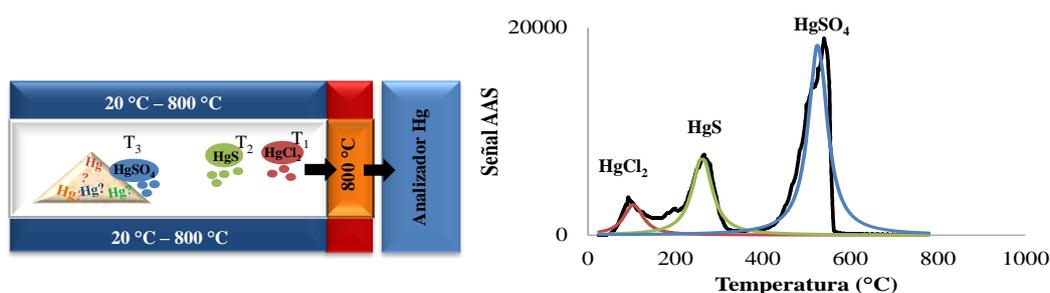


Figura 3.1.1. Fundamento de la desorción térmica programada para la identificación de especies de mercurio (HgTPD).

En el trabajo presentado en este capítulo (Publicación I), se ha optimizado un dispositivo basado en la desorción térmica programada para su aplicación a la especiación de mercurio. Para ello se han preparado y analizado una serie de compuestos comerciales de mercurio que se utilizarán como patrones de referencia para identificar distintas especies de mercurio en diferentes tipos de muestras sólidas.

3. 1. 1. Dispositivo experimental (HgTPD-1)

El equipo optimizado es un dispositivo comercial de la casa Ohio Lumex que permite el análisis de mercurio total. El dispositivo denominado HgTPD-1 se muestra esquemáticamente en la Figura 3.1.2. Este dispositivo consta de un pirolizador (PYRO-915+) acoplado a un analizador de mercurio (RA-915M).

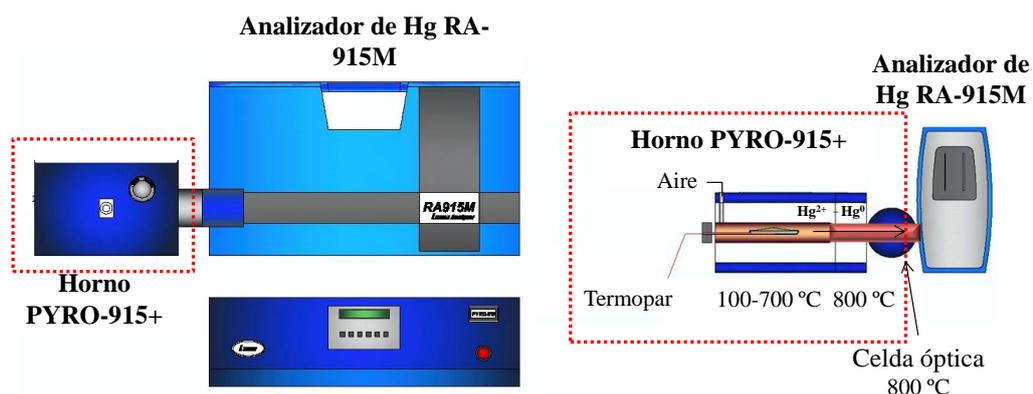


Figura 3.1.2. Esquema del dispositivo de especiación HgTPD-1

En los siguientes apartados se describe detalladamente cada una de las unidades de este dispositivo y las modificaciones que se han realizado:

i. Pirolizador

El pirolizador PYRO-915+ consta de dos zonas (Figura 3.1.3). La primera zona consiste en un evaporador con una temperatura programable entre 100 y 700 °C y es donde se introduce la muestra en una navecilla de cuarzo. En esta primera zona tiene lugar la desorción de las especies de mercurio a distintas temperaturas. La segunda zona consiste en un horno convertidor catalítico en el que tiene lugar la reducción de las especies de mercurio oxidado a mercurio elemental $\text{Hg}^0(\text{g})$. Este horno opera a una temperatura constante de aproximadamente 800 °C, asegurando así, la eficiencia completa de la reacción.

La celda óptica también se mantiene aproximadamente a 800 °C evitando condensaciones y reacciones indeseadas con los gases de combustión de forma que no haya pérdidas de Hg^0 . El gas portador es aire a un caudal de $1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$.

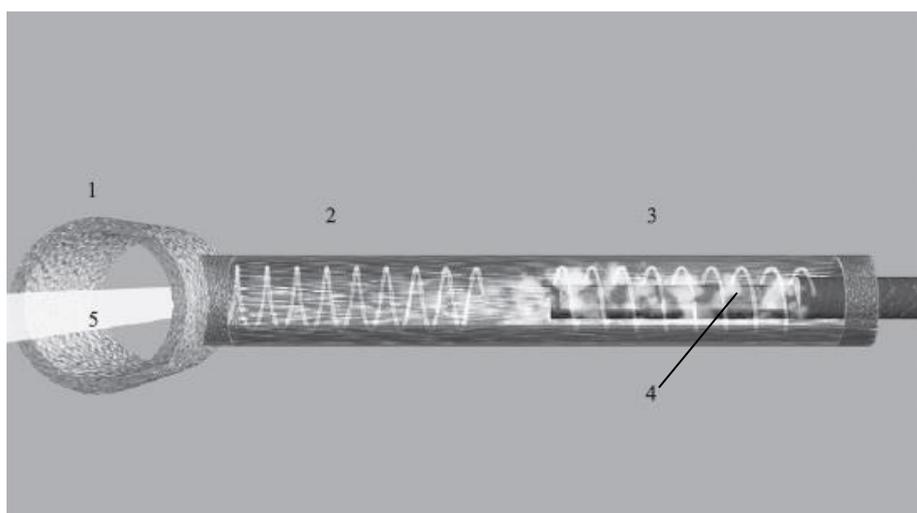


Figura 3.1.3. Esquema detallado del módulo PYRO-915+. (1) Celda analítica, (2) segunda cámara del atomizador, (3) primera cámara del atomizador, (4) navecilla portamuestras y (5) haz de luz procedente del analizador RA-915M.

La navecilla portamuestras ha sido modificada para permitir el paso de un termopar encamisado. Éste está situado cerca de la muestra, de tal manera, que permite registrar la temperatura exacta de la muestra en cada momento de la desorción (Figura 3.1.4).

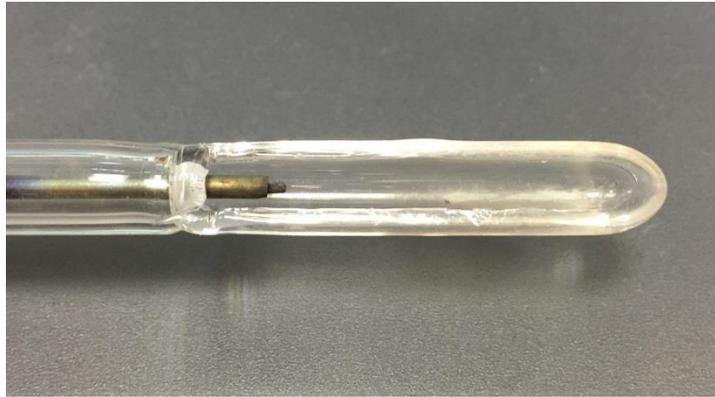


Figura 3.1.4. Detalle de la navecilla portamuestras

El módulo pirolizador dispone comercialmente de ocho rampas fijas de calentamiento diseñadas para el análisis de mercurio total. Además, dispone de tres modos libres en los que se permite programar rampas en 4 pasos. La programación en estos modos libres es limitada y el tiempo total del análisis puede ser únicamente de hasta 900 s. Estos modos de programación libres, se han utilizado para optimizar la rampa de calentamiento que será usada en la identificación de las especies de mercurio en este trabajo (Tabla 3.1.1).

Tabla 3.1.1 Rampa de calentamiento optimizada para los análisis de especiación

Tiempo (s)	Rampa de calentamiento (°C·min⁻¹)
0-575	40
576-775	50
776-900	80

ii. Analizador de mercurio

El analizador de mercurio RA-915M, acoplado al módulo de pirólisis, cuantifica el mercurio elemental que se ha volatilizado de la muestra sólida. El método de análisis se basa en la espectrometría de absorción atómica diferencial de Zeeman, utilizando luz polarizada con alta frecuencia de modulación (ZAAS-HFM) (Figura 3.1.5).

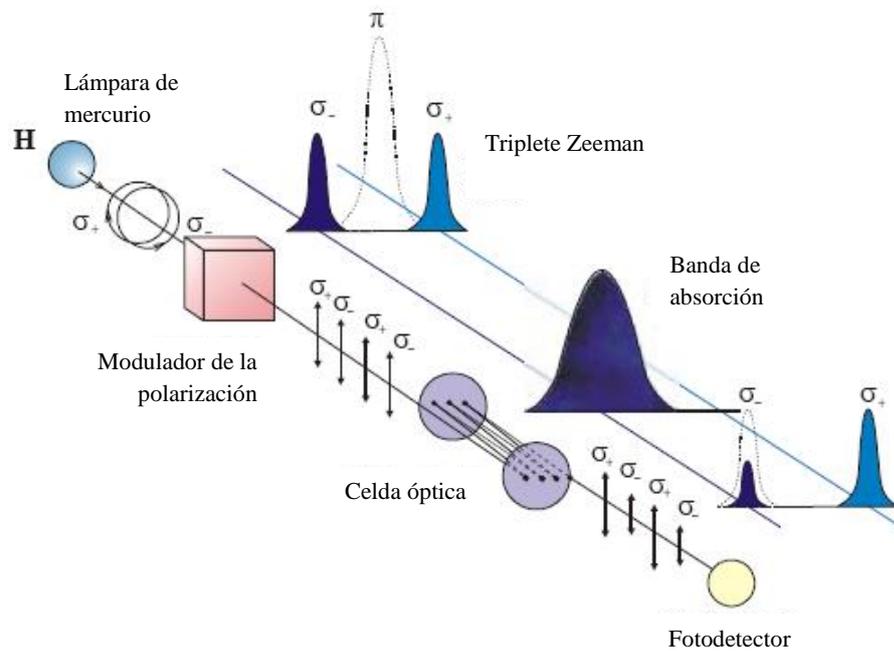


Figura 3.1.5. Principio de operación de la absorción atómica diferencial de Zeeman

El equipo comercial permite trabajar hasta concentraciones de $200000 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ con una precisión del 20%. Los límites de detección para el análisis total de mercurio pueden ser de hasta $0.5 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$.

ii. Registro y procesado de datos

El software del equipo (RAPID) registra y permite visualizar los datos de la señal de absorción de mercurio (señal AAS) frente al tiempo de análisis. Además, el software calcula la concentración de la muestra ($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$) mediante una recta de calibrado a partir del peso introducido de la muestra (mg) y el área del pico de desorción.

En el software se ha incluido un nuevo parámetro que recoge la señal del termopar acoplado a la navicilla de cuarzo. De este modo se registra, durante todo el análisis, la temperatura de la muestra. Finalmente los perfiles de desorción térmica representan la señal de absorción de mercurio (señal AAS) frente a la temperatura de la muestra ($^{\circ}\text{C}$).

3. 1. 2 Preparación de las muestras de referencia

Con el objetivo de realizar una correcta identificación de las especies de mercurio en muestras reales, es necesario conocer el comportamiento y las características de desorción de los distintos compuestos de mercurio que serán utilizados como muestras de referencia. Estas muestras se han preparado a partir de compuestos puros de mercurio comerciales (Sigma Aldrich). El criterio para la selección de los siguientes compuestos puros es que pueden encontrarse normalmente en muestras geológicas, en productos y subproductos relacionadas con la combustión del carbón y en otros procesos industriales: HgCl_2 , HgS , HgSO_4 , HgO , Hg_2Cl_2 , Hg_2SO_4 , HgBr_2 , HgI_2 , $\text{Hg}(\text{CN})_2$, $\text{HgCl}_2\text{O}_8\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\text{Hg}(\text{SCN})_2$, HgF_2 , $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Las muestras de referencia se han preparado mediante la dilución de los compuestos puros de mercurio en una matriz sólida inerte de sílice, utilizando un mortero de ágata para la homogeneización del tamaño de partícula y un agitador rotativo para la correcta mezcla de los sólidos. Se han mezclado 10 mg de cada compuesto de Hg puro con sílice hasta obtener unas muestras de referencia con concentraciones de Hg entre 10 y $800 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$.

3.1.3 Identificación y determinación de los compuestos de mercurio

Se han analizado cada una de las muestras de referencia mediante el dispositivo descrito en la sección 3.1.1 y se han obtenido los correspondientes perfiles de desorción térmica. Los perfiles de desorción para cada especie de mercurio se caracterizan por su temperatura máxima de desorción y el intervalo de temperatura donde tiene lugar su desorción. La Tabla 3.1.2 recoge las características de desorción térmica para los quince compuestos de mercurio estudiados. Cada compuesto de mercurio se ha analizado al menos 4 veces. El límite de confianza de los resultados es representado por la desviación estándar.

Tabla 3.1.2. Temperaturas de desorción térmica de los compuestos puros de mercurio

Compuestos de mercurio	T máxima (°C)	T inicio - T fin (°C)
HgI₂	100±12	60-180
HgBr₂	110±9	60-220
Hg₂Cl₂	141±7	60-250
HgCl₂	130±4	90-350
HgS rojo	305±12	210-340
HgF₂	234±42; 449±12	120-350; 400-500
HgO rojo	308±1; 471±5	200-360; 370-530
HgO amarillo	284±7; 469±6	190-380; 320-540
Hg₂SO₄	295±4; 514±4	200-400; 410-600
HgSO₄	630±18	500-600
Hg(SCN)₂	177±4; 288±4	100-220; 250-340
Hg(CN)₂	267±1	140-360
Hg(NO₃)₂·H₂O	215±4; 280±13; 460±25	150-370; 375-520
Hg₂(NO₃)₂·2H₂O	264±35; 427±19	120-375; 376-500
HgCl₂O₈·H₂O	273±1; 475±5; 590±9	154-360; 380-510; 520-650

Los resultados obtenidos demuestran que es posible la separación e identificación de las especies de mercurio mediante la técnica analítica HgTPD. En general podemos concluir que siguen el siguiente orden creciente: $\text{HgI}_2 < \text{HgBr}_2 < \text{Hg}_2\text{Cl}_2 = \text{HgCl}_2 < \text{Hg}(\text{CN})_2 < \text{HgCl}_2\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O} < \text{Hg}(\text{SCN})_2 < \text{HgS}(\text{rojo}) < \text{HgF}_2 < \text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} < \text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} < \text{HgO}(\text{amarillo, rojo}) < \text{Hg}_2\text{SO}_4 < \text{HgSO}_4$.

Por otra parte, la exactitud y precisión de la determinación de Hg con esta técnica se ha evaluado mediante la desviación estándar (SD) y la desviación estándar relativa (RSD). Para ello, la muestra de referencia HgS rojo se ha analizado diez veces (Tabla 3.1.3).

Tabla 3.1.3. Resultados de exactitud y precisión en el análisis por HgTPD del HgS rojo

$$[\text{Hg}] = 744 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$$

Muestra	[Hg]($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)
1	836
2	809
3	836
4	757
5	769
6	769
7	729
8	779
9	696
10	707
X (mg Kg^{-1})	768,7
SD	49,0
RSD (%)	6,4

Los resultados pueden ser considerados como precisos, siendo el valor de la desviación estándar relativa inferior al 10%.

Debido a la dificultad de obtener muestras de referencia homogéneas, como consecuencia de la elevada dilución que se lleva a cabo con el material inerte, se ha calculado el porcentaje de recuperación o diferencia entre las concentraciones teóricas o esperadas y la concentración realmente obtenida con el equipo de análisis. Para calcular

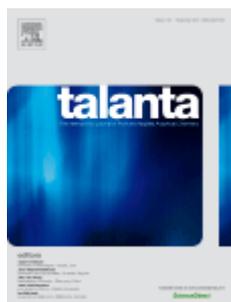
la recuperación del análisis (%) se prepararon cinco muestras de referencia del compuesto HgS rojo (Tabla 3.1.4). Se obtuvieron recuperaciones en el rango entre 79-104%.

Tabla 3.1.4. Resultados de recuperación para el análisis por Hg-TPD del HgS rojo.

Réplica	[Hg] teórica (mg·kg ⁻¹)	[Hg] obtenida (mg·kg ⁻¹)	Recuperación (%)
1	979	776	79
2	428	382	89
3	390	405	104
4	506	414	82
5	392	310	79

3.1.4 Publicaciones relacionadas

❖ Publicación I



Mercury compounds characterization by thermal desorption

Rumayor M, Diaz-Somoano M, Lopez-Anton MA, Martinez-Tarazona MR.

Talanta

2013. 114 pp 318–322.

doi:10.1016/j.talanta.2013.05.059



Contents lists available at ScienceDirect

Talanta

journal homepage: www.elsevier.com/locate/talanta

Mercury compounds characterization by thermal desorption



M. Rumayor, M. Diaz-Somoano*, M.A. Lopez-Anton, M.R. Martinez-Tarazona

Instituto Nacional del Carbón (CSIC), C/Francisco Pintado Fe No. 26, 33011 Oviedo, Spain

ARTICLE INFO

Article history:
Received 25 February 2013
Received in revised form
20 May 2013
Accepted 27 May 2013
Available online 31 May 2013

Keywords:
Mercury speciation
Solid samples
Thermal desorption

ABSTRACT

The ability to accurately determine metal mercury content and identify different mercury species in solid samples is essential for developing remediation and control strategies. The aim of the present study is to characterize mercury compounds based on thermal desorption. For this purpose a series of samples was prepared and the operational parameters—heating velocity, carrier gas—were optimized. Fifteen commercial mercury compounds were analyzed for use as fingerprints. The results of the study show that the identification of mercury species by the method of thermal desorption is possible. The temperature of desorption increased according to the following order $\text{HgI}_2 < \text{HgBr}_2 < \text{Hg}_2\text{Cl}_2 < \text{HgCl}_2 < \text{Hg}(\text{CN})_2 < \text{HgCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} < \text{Hg}(\text{SCN})_2 < \text{HgS} \text{ (red)} < \text{HgF}_2 < \text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} < \text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} < \text{HgO} \text{ (yellow, red)} < \text{Hg}_2\text{SO}_4 < \text{HgSO}_4$. A comparison of the estimated total mercury content with the mercury content calculated by integrating the area of the desorption curve shows that recoveries of 79–104% for HgS can be estimated. The proposed method represents a significant step forward in direct mercury analysis in solid samples.

© 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Mercury (Hg) species are potentially toxic compounds, having special concern for human health and the environment. Mercury enters the environment after being released from natural and anthropogenic sources [1]. Because Hg cycles, it can be carried over long distances far away from the source of its emission. It is then deposited in aquatic environments through precipitation and is generally found in organic form as methylmercury.

Mercury is rare in its native state. The main mercury ores include cinnabar and calomel, though there are a few other secondary minerals (corderoite, livingstonite, etc.). Rocks, sediments, water, and soil, all contain small amounts of mercury, which may be released into the environment due to exposure to wind, water, and volcanic activity. However human activity has increased the mobilization and transformations of mercury into the environment [2]. Until now most attention has been directed towards the total amount of mercury. However the behavior of Hg when it is emitted from different sources and its final fate and distribution in byproducts depend to a large extent on the form in which it occurs [3]. Each mercury species in a solid matrix interact in different ways, exhibiting a different degree of solubility and mobility. Moreover the development of mercury remediation and control technologies [4] must take into account mercury associations and the interaction of mercury with solids.

Sequential extraction procedures based on the different solubilities of Hg compounds are commonly used for Hg speciation studies

[5–9]. These methods normally consist of several steps with one or more reagents, making the procedure both tedious and time consuming. Sample contamination or losses of mercury through volatilization are problems generally associated with these methods [10,11]. Other limitations are the poor reproducibility and selectivity of the results. The advantages of these methods, however, are that they are quite easy to carry out in a standard laboratory and they are relatively cheap. As alternatives, instrumental methods such as X-ray adsorption fine structure spectroscopy (EXAFS) [12,13] and X-ray absorption near edge structure (XANES) [14], have been applied for mercury speciation in sediments and soils, but, these techniques are expensive and the detection limits (100 mg kg^{-1}) are not usually appropriate for the analysis of the majority of solid samples. Additionally, for decades, thermal desorption techniques have been applied for mercury speciation to a variety of solid samples such as sediments [15–21], iron-based sorbents for mercury removal [22], fluorescent lamp wastes [23], airborne particulate matter [24] and combustion power station by-products [25–27]. However reproducible results have still not been obtained, in part due to the lack of reference materials for validation purposes. To fill this gap, this study aims to characterize mercury compounds by their behavior during thermal desorption. Although thermo-desorption is not a new technique the proposed application represents a significant step forward for mercury direct analysis in solid samples.

2. Materials and methods

For this study an advanced RA-915 Mercury analyzer coupled to a Pyro-915 furnace, both from Lumex, were used. This mercury

* Corresponding author. Tel.: +34 985119090; fax: +34 985297662.
E-mail address: mercedes@incar.csic.es (M. Diaz-Somoano).

analyzer is a highly versatile equipment that can be used to determine Hg contents in air, liquids and solids both in laboratory and field conditions. The operation of an RA-915 analyzer is based on differential Zeeman atomic absorption spectrometry using high frequency modulation of light polarization. The PYRO-915+ furnace consists of two chambers in series. The first one serves to evaporate liquids and pyrolyze the solid samples. In this section the mercury compounds are released from the solid matrix under a controlled heating mode. The second chamber is kept at approximately 800 °C and is used to reduce the mercury compounds to elemental mercury and to eliminate smoke and interference compounds. The temperature of the first chamber is continuously monitored by means of a thermocouple. Calibration coefficient is set using standard mercury-containing sample. A feature of the equipment is the high calibration stability.

For the purpose of the present study the heating mode was optimized until a good signal resolution was obtained. As can be seen in Table 1 a four-step program was set up. The temperature rate was kept at 40 °C min⁻¹ for 575 s. Then the heating velocity was increased up to 50 °C min⁻¹ where it was held for 200s and then up to 80 °C min⁻¹ where it was held for a further 125s. Air was used as carrier gas at 1 L min⁻¹.

In the first step commercially pure mercury compounds were analyzed in order to determine their desorption temperature and profile. Because of the high Hg content the commercially pure compounds were previously diluted by blending them with an inert material. For this purpose 10 mg of each pure Hg compound was crushed and mixed with silica to obtain the fifteen standard homogenized samples with Hg concentrations of about 800 mg kg⁻¹. Each sample was analyzed three times. The accuracy and precision of the analysis was determined by means of several analysis of a standard sample. HgS was selected for this evaluation. The Hg species were characterized by the temperature range in which they were released. The compounds tested were (i) the most common mercury compounds found in coal and geological samples: HgCl₂, HgS, HgSO₄, HgO, Hg₂Cl₂, Hg₂SO₄, HgBr₂ and (ii) commercially available compounds which are used as pigments or for other industrial applications: HgI₂, Hg(CN)₂, HgCl₂O₈·H₂O, Hg(SCN)₂, HgF₂, Hg₂(NO₃)₂·H₂O, Hg(NO₃)₂·2H₂O. These compounds were included in the study for use as fingerprints.

In order to detect any potential interferences or interactions resulting from the thermal release of different Hg species, several mixtures of these Hg compounds were analyzed. Due to the lack of standard reference materials for the analysis, the mixtures of Hg species were prepared in the laboratory. Mixtures of pure compounds were prepared by crushing 10 mg of each compound with silica to obtain blends with mercury concentrations of about 1000 mg kg⁻¹. It should be pointed that relatively high mercury concentrations are considered in this work to minimize heterogeneity problems. However the total mercury content of the analyzed mixtures was kept below 10 µg to prevent the equipment from being contaminated. To procure the thermograms, approximately 5 mg of prepared mixture were used, depending on the Hg content. Quantification was carried out by peak integration using Origin 6.0 software.

Table 1
Heating program optimized for the analysis.

Time (s)	Heating rate (°C/min)
0–575	40
576–775	50
776–900	80

3. Results and discussion

3.1. Mercury species identification: pure compounds

Each Hg species was characterized by its thermo-desorption profile. The desorption profile shows the temperature at which thermal-release starts, reaches a maximum and returns to the baseline. The temperature at which maximal release was reached was considered as the peak temperature, being specific for each compound. The accuracy of the proposed method was tested by determining the average value of 10 replicate determinations of the desorption temperature for HgS red (Table 2). A well defined single peak with an intermediate desorption temperature was observed for this compound. The differences between the expected value and the result obtained being lower than 10%. This indicates a good accuracy of the results. The precision of the analysis was evaluated from the results of standard deviation (SD) and relative standard deviations (%RSD). A good RSD value 6.6% was achieved while SD value is relatively high (Table 2). This fact can be attributed to the low homogeneity obtained during the sample preparation in which a low quantity of standard is diluted with a proportionately high amount of silica.

The profiles obtained are shown in Figs. 1–4. As can be seen Hg halides present desorption peaks at the lowest temperatures (Fig. 1). The decomposition of HgCl₂ occurs at low temperatures, the maximum peak being at 138 °C. The high peak corresponding to Hg₂Cl₂ is at 119 °C and exhibits a shoulder close to the peak temperature corresponding to HgCl₂. This shoulder is probably associated to the liberation of Hg₂Cl₂ [23].

The other Hg halides analyzed, HgI₂ and HgBr₂, have single peaks at approximately 100–110 °C while the profile corresponding to HgF₂ moves to higher temperatures with two peaks at 234 and 450 °C (Fig. 1). The peak at 450 °C is attributed to the total decomposition of HgF₂, while the peak at the lower temperature could be due to the decomposition of Hg compounds formed during the analysis such as Hg₂F₂, or HgFOH [30].

The desorption profiles obtained for the two forms of HgO, yellow and red, are shown in Fig. 2. A maximum peak appears at 471 °C and 284 °C and there are smaller peaks at about 308 °C and 469 °C for red and yellow HgO respectively. Red HgO consists of well-defined crystalline prismatic particles approximately 2 µm in size, which appear to be fused together, to form round multiparticle aggregates around 20 µm in diameter. Yellow HgO consists of smaller particles of around 1 µm that have less well-defined shape and form smaller aggregates about 5 µm in size. The specific surface areas were 0.45 and 0.68 m² g⁻¹ for the red and yellow HgO respectively as measured by N₂ adsorption (BET method). The smaller peak may be due the secondary decomposition of oxide

Table 2
Validation results obtained for HgS red analyzed by thermo-desorption technique. [Hg]=744 mg kg⁻¹.

Sample	[Hg] (mg kg ⁻¹)
1	836
2	809
3	836
4	757
5	769
6	769
7	729
8	779
9	696
10	707
X (mg Kg ⁻¹)	765
SD _{tot}	51
RSD (%)	6.6

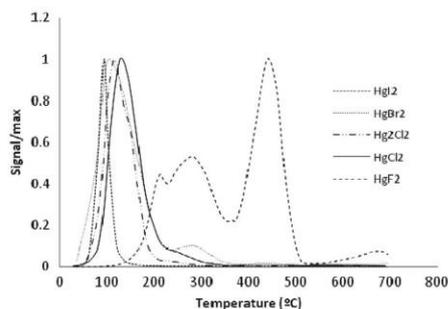


Fig. 1. Thermal-desorption profiles of the Hg-halides.

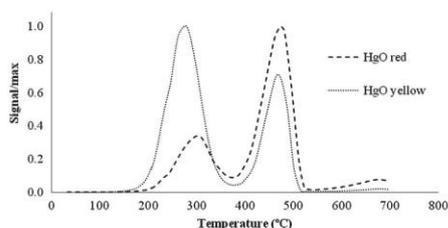


Fig. 2. Thermal-desorption profiles of the mercury oxides.

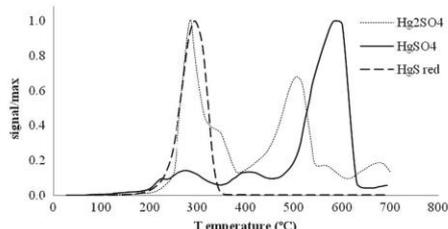


Fig. 3. Thermal-desorption profiles of the S-containing mercury compounds.

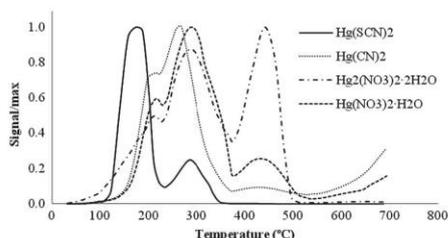


Fig. 4. Thermal-desorption profiles of the N-containing mercury compounds.

(I) Hg₂O during the analysis:



The Hg₂O forms at low temperatures (< 230 °C) as a result of the oxidation of the free atoms of Hg by atomic oxygen at the interface between the two solid phases (HgO/Hg₂O). Its formation is associated, with the formation of a reaction interface that separates the two solid phases (HgO/Hg₂O), and with the partial transfer of Hg₂O formation energy to the reactant, which enhances the decomposition of HgO [28].

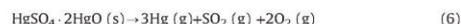


It should be noted that in the case of yellow HgO, the two peaks have a similar intensity. This can be attributed to the fact that the yellow form of HgO is more reactive than the red form due to the smaller particle size and therefore higher specific surface of the yellow form. Its decomposition occurs more rapidly in this compound whereas the other mercury oxides undergo a change in their internal structure due to the rise in temperature before the total release of mercury.

The desorption profiles corresponding to the S-containing mercury compounds are shown in Fig. 3. Red HgS decomposes in one step at 305 °C according to the chemical Eq. (3) whereas HgSO₄ decomposes at a higher temperature, 583 °C.



Hg₂SO₄ undergoes a two-step decomposition, with one peak appearing at approximately 300 °C and a second peak at 514 °C slightly displaced from the HgSO₄ decomposition area. The presence of two intense peaks in the desorption profile suggests that the thermal decomposition of Hg₂SO₄ takes place via reactions (4)–(6). Eqs. (5) and (6) describe the thermal decomposition of HgSO₄ and of the unstable intermediate product HgSO₄·2HgO [29].



The desorption profiles of the N-containing mercury compounds are shown in Fig. 4. The thermal desorption of the mercury nitrates (I) and (II) is reflected in two peaks, a first peak at 264–280 °C and a second peak at 450 °C, probably related to the decomposition of mercury nitrates in HgO which occur between 400 and 500 °C (7)–(9). However, it must be taken into account that mercury (I) nitrate exhibits reducing properties. It is partially oxidized by atmospheric oxygen at ambient temperatures forming mercury nitrate (II) and mercury (9) so in its decomposition also could appear Hg(NO₃)₂.

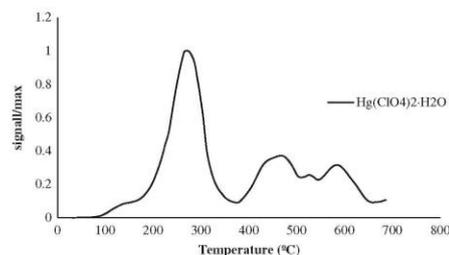
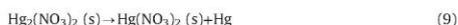
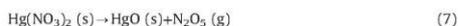


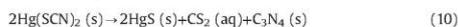
Fig. 5. Thermal-desorption profiles of mercury(II) perchlorate hydrate.



As can be seen in Fig. 4 the peaks in the desorption profiles of the mercury nitrates (I) and (II) are in similar position but the peak corresponding to the decomposition of HgO (at 450 °C) is more intense in the profile of nitrate mercury (I) because its decomposition is generating more HgO.

The Hg(CN)₂ decomposition profile presents a broad peak at 267 °C. The thermal decomposition profile of Hg(SCN)₂ presents

two peaks, an intense peak at about 177 °C and a small peak at 288 °C close to the position of red HgS (305 ± 12 °C) probably related to the decomposition of Hg(SCN)₂ in HgS as a result of the thermal analysis (Pharaoh serpent reaction).



The desorption profile of mercury (II) perchlorate hydrate is shown in Fig. 5. The desorption of Hg(ClO₄)₂ · H₂O presents an intense peak at about 273 °C and two smaller peaks at 475 and 590 °C. The thermal decomposition of this compound could occur via reactions (11) and (12), decomposing either to form either the chloride and oxygen or the oxide and mixtures of chlorine and oxygen.

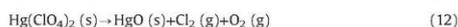
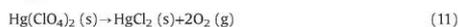


Table 3 summarizes the characteristic peak temperatures of each compound. These compounds are used as a reference.

3.2. Mercury species identification: mixtures of pure compounds

In order to evaluate possible interferences or interactions during the thermal release of the different mercury species, several Hg compound mixtures were analyzed. The results obtained (Fig. 6) confirm that different mercury species can be identified in a sample. No important interferences were observed when HgCl₂:HgSO₄; HgCl₂:HgS(red) and HgCl₂:Hg(NO₃)₂ · H₂O; HgSO₄ were tested (Fig. 6a–c). A slight deviation in the case of HgSO₄ was observed in the mixtures HgO:HgSO₄ and HgCl₂:HgO:HgSO₄ (Fig. 6d and e). In these two mixtures the maximum peak

Table 3
Thermal dissociation temperatures corresponding to the pure mercury compounds.

Mercury compounds	High peak T (°C)	Start T–End T decomposition peak (°C)
HgI ₂	100 ± 12	60–180
HgBr ₂	110 ± 9	60–220
Hg ₂ Cl ₂	119 ± 9	60–250
HgCl ₂	138 ± 4	90–350
HgS red	305 ± 12	210–340
HgF ₂	234 ± 42; 449 ± 12	120–350; 400–500
HgO red	308 ± 1; 471 ± 5	200–360; 370–530
HgO yellow	284 ± 7; 469 ± 6	190–380; 320–540
Hg ₂ SO ₄	295 ± 4; 514 ± 4	200–400; 410–600
HgSO ₄	583 ± 8	500–600
Hg(SCN) ₂	177 ± 4; 288 ± 4	100–220; 250–340
Hg(CN) ₂	267 ± 1	140–360
Hg(NO ₃) ₂ · H ₂ O	215 ± 4; 280 ± 13; 460 ± 25	150–370; 375–520
Hg ₂ (NO ₃) ₂ · 2H ₂ O	264 ± 35; 427 ± 19	120–375; 376–500
HgCl ₂ O ₈ · H ₂ O	273 ± 1; 475 ± 5; 590 ± 9	154–360; 380–510; 520–650

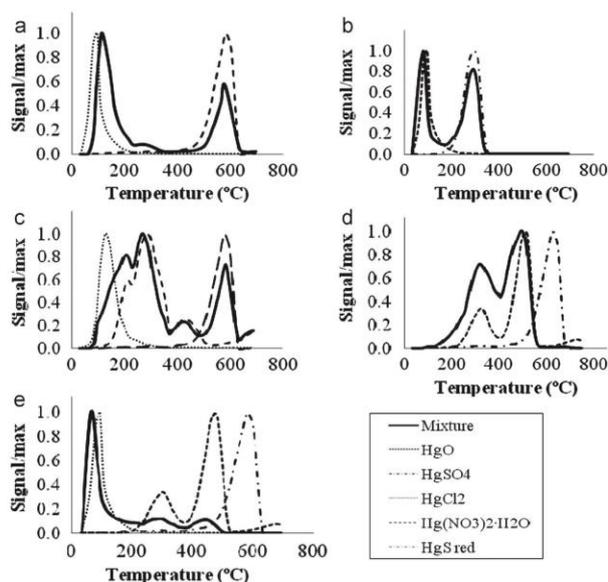


Fig. 6. Thermal-desorption profiles of the mixtures: (a) HgCl₂:HgSO₄ (1:1); (b) HgCl₂:HgS red (1:1); (c) HgCl₂:Hg(NO₃)₂ · H₂O:HgSO₄ (1:1:1); (d) HgO red:HgSO₄ (1:1) and (e) HgCl₂:HgO red:HgSO₄ (1:1:1).

Table 4
Comparison of expected and obtained Hg concentrations and recovery values for 5 replicates of red HgS analyzed by means of the thermo-desorption technique.

Replicate	[Hg] theor. (mg kg ⁻¹)	[Hg] est. (mg kg ⁻¹)	Recovery (%)
1	979	776	79
2	428	382	89
3	390	405	104
4	506	414	82
5	392	310	79

for HgSO₄ appears at a lower temperature. This suggests that an interaction between these compounds occurs. The mechanism of interaction is probably that represented in Eqs. (5) and (6).

3.3. Verification of the method

Due to the lack of reference materials for Hg species, red HgS, was used to verify the proposed method. Its thermal decomposition profile is shown in Fig. 3. Only one peak is produced, so the total mercury concentration obtained from calculation of the peak area (experimental) should fit the expected concentration. Table 4 shows the results obtained for the analysis of 5 sample replicates. Recoveries in the range of 79–104% were estimated suggesting that the method may be explored for quantitative purposes.

4. Conclusions

These results show thermal decomposition to be a promising technique for determining mercury speciation in solid samples. Good accuracy of the results was obtained. The differences between the expected value and the result obtained being lower than 10%. A good RSD value 6.6% was achieved while SD value is relatively high. This fact can be attributed to the low homogeneity obtained during the sample preparation.

The results show it is possible to identify the mercury species from their temperature of decomposition. The temperature decomposition rate of the mercury species was arranged in increasing order as follows: HgI₂ < HgBr₂ < Hg₂Cl₂ = HgCl₂ < Hg(CN)₂ < HgCl₂O₈ · H₂O < Hg(SCN)₂ < HgS (red) < HgF₂ < Hg(NO₃)₂ · 2H₂O < Hg(NO₃)₂ · H₂O < HgO (yellow, red) < Hg₂SO₄ < HgSO₄.

No important interferences were observed in the mixtures tested, apart from slight deviations when HgSO₄ and HgO were present together in a sample. This fact is attributed to the formation of an intermediate compound.

Acknowledgments

This work was financed by the PCTI Asturias, the European Regional Development Fund in Asturias (FEDER 2007–2013) and HUNOSA through the project PC10–20. We would like to acknowledge the support of CSIC for providing M. Rumayor with a JAE–Predoc fellowship and M.A. Lopez-Anton with a JAE–Doc contract (European Social Fund).

References

- [1] N. Pirrone, S. Cinnirella, X. Feng, R.B. Finkelman, H.R. Friedli, J. Leaner, R. Mason, A.B. Mukherjee, G.B. Stracher, D.G. Streets, K. Telmer, Atmos. Chem. Phys. 10 (2010) 5951–5964.
- [2] UNEP Global Mercury assessment 2013. Published by UNEP. Available online at www.unep.org/PDF/PressReleases/GlobalMercuryAssessment2013.pdf, 2013.
- [3] A. Kolker, C.L. Senior, J.C. Quick, Appl. Geochem. 21 (2006) 1821–1836.
- [4] J.H. Pavlish, L.L. Hamre, Y. Zhuang, Fuel 89 (2010) 838–847.
- [5] N.S. Bloom, E. Preus, in: Proceedings of the 2nd International Symposium on Contaminated Sediments, 2003, pp. 331–336.
- [6] R. Fernández-Martínez, M.I. Rucandio, Anal. Bioanal. Chem. 375 (2003) 1089–1096.
- [7] N.W. Revis, T.R. Osborne, D. Sedgley, A. King, Analyst 114 (1989) 823–825.
- [8] H. Sakamoto, T. Tomiyasu, N. Yonehara, Anal. Sci. 8 (1992) 35–39.
- [9] R. Rubia, G. Rauret, J. Radioanal. Nucl. Chem. 208 (1996) 529–540.
- [10] J.R. Bacon, C.M. Davidson, Analyst 133 (2008) 25–46.
- [11] A.T. Reis, S.M. Rodrigues, C.M. Davidson, E. Pereira, A.C. Duarte, Chemosphere 81 (2010) 1369–1377.
- [12] C.S. Kim, G.E. Brown, J.J. Rytuba, Sci. Total Environ. 261 (2000) 157–168.
- [13] C.S. Kim, J.J. Rytuba, G.E. Brown, J. Colloid Interface Sci. 271 (2004) 1–15.
- [14] C.S. Kim, S. Bloom, J.J. Rytuba, G.E. Brown, Environ. Sci. Technol. 37 (2003) 5102–5108.
- [15] H. Biester, M. Gosar, G. Müller, J. Geochem. Explor. 65 (1999) 195–204.
- [16] H. Biester, G. Nehrke, J. Fresenius, Anal. Chem. 358 (1997) 446–452.
- [17] A. Bollen, A. Wenke, H. Biester, Water Res. 42 (2008) 91–100.
- [18] H. Biester, C. Scholz, Environ. Sci. Technol. 31 (1997) 233–239.
- [19] H. Biester, M. Gosar, S. Covelli, Environ. Sci. Technol. 34 (2000) 3330–3336.
- [20] Olga V. Shuvaeva, Maria A. Gustayris, Gennadii N. Anoshin, Anal. Chim. Acta 621 (2008) 148–154.
- [21] A.T. Reis, J.P. Coelho, S.M. Rodrigues, R. Rocha, C.M. Davidson, A.C. Duarte, E. Pereira, Talanta 59 (2012) 363–368.
- [22] M. Ozaki, Md.A. Uddin, E. Sasaoka, S. Wub. Fuel 87 (2008) 3610–3615.
- [23] C. Raposo, C.C. Windmüller, W.A.D. Júnior, Waste Manage. 23 (2003) 879–886.
- [24] X. Feng, J.Y. Lu, D.C. Gregoire, Y. Hao, C.M. Banic, W.H. Schroeder, Anal. Bioanal. Chem. 380 (2004) 683–689.
- [25] J. Li, Y. Yuan, R. Perry, M.M. Maroto-Valer, Prepr. Pap.—Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem. 52 (2) (2007) 511–512.
- [26] M. Rallo, M.A. Lopez-Anton, R. Perry, M.M. Maroto-Valer, Fuel 89 (2010) 2157–2159.
- [27] M.A. Lopez-Anton, Y. Yang, R. Perry, M.M. Maroto-Valer, Fuel 89 (2010) 629–634.
- [28] B.V. L'vov, Thermochim. Acta 333 (1999) 21–26.
- [29] S.A. Tariq, J.O. Hill, J. Therm. Anal. 21 (1981) 277–281.
- [30] B. Brunetti, V. Piacente, A. Latini, P. Scardala, J. Chem. Eng. Data 53 (2008) 2493–2495.

Capítulo 3.2

Especiación de mercurio en sólidos relacionados con procesos de utilización del carbón

En este capítulo se describen los resultados de especiación obtenidos con dos tipos de sólidos: cenizas volantes procedentes de diferentes centrales térmicas de carbón y suelos muestreados en una planta de coquización.

i. Cenizas volantes

Las cenizas volantes son uno de los subproductos generados durante la combustión del carbón en mayor cantidad. 750 millones de toneladas de cenizas volantes son generadas globalmente cada año [1]. Las cenizas volantes pueden ser reutilizadas fundamentalmente para producir hormigón, como relleno en obras de infraestructura, e incluso, como adsorbentes para el tratamiento de aguas residuales. La tasa de utilización de las cenizas volantes procedentes de la combustión del carbón es del 39 % en Estados Unidos y del 47 % en Europa [2-3].

Las cenizas volantes, que se producen durante la combustión a partir de la materia mineral del carbón, son arrastradas por los gases de combustión y finalmente son retenidas en los sistemas de control de partículas como precipitadores electrostáticos, ciclones, filtros de mangas, etc. Se trata de finas partículas, principalmente esféricas, compuestas fundamentalmente de sílice (SiO_2), alúmina (Al_2O_3), óxidos de hierro (Fe_2O_3), cal (CaO) y carbón sin quemar (Figura 3.2.1). Las partículas de cenizas volantes pueden tener especies químicas reactivas que catalicen la oxidación de Hg^0 (g) a Hg^{2+} (g) y también centros activos capaces de retener el mercurio. El contenido en mercurio que finalmente se deposita o reacciona en las cenizas volantes depende del carbón empleado y de las condiciones de combustión. Normalmente, la concentración de mercurio en estos subproductos se encuentra en un rango de entre 0.01 a 12 ppm. Se ha observado que, aunque en principio las especies inorgánicas que forman las cenizas volantes muestran bajas capacidades para la retención de mercurio, la materia carbonosa presente en las mismas (inquemados) puede retener cantidades apreciables de este elemento [4-6]. Sin embargo, el tipo de interacción o mecanismo Hg/ceniza volante todavía no ha sido claramente establecido.

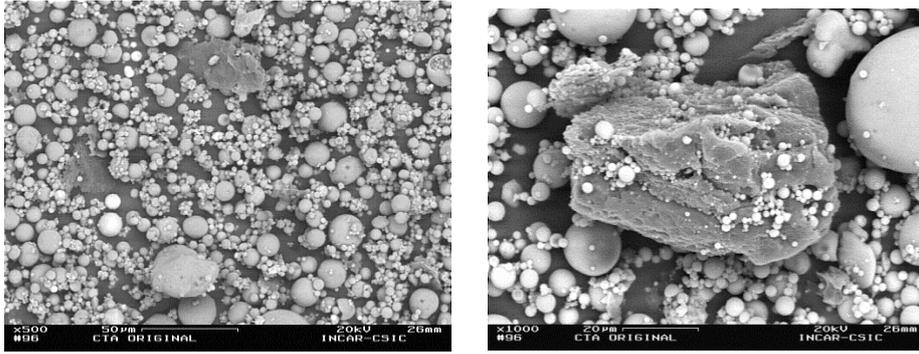


Figura 3.2.1. Fotografías obtenidas por SEM de la ceniza volante CTA

La cantidad y forma química de mercurio en estos subproductos condicionará su calidad, tanto cuando son reutilizados como cuando son tratados como residuos y depositados en escombreras. El mercurio podrá ser emitido a la atmósfera o lixiviado en los vertederos dependiendo de la especie en la que se encuentre el mercurio.

En el presente trabajo, se han analizado nueve cenizas volantes, tomadas de los precipitadores electrostáticos de cuatro centrales térmicas de combustión de carbón españolas (CTA, CTSR, CTL y CTP), las cuales, quemaron carbones de diferente rango en el momento del muestreo. CTA, CTSR y CTL proceden de tres centrales de carbón pulverizado, mientras que CTP y sus fracciones (FA14-17) proceden de una central de lecho fluidizado.

ii. Suelos

Las muestras de suelo proceden de los alrededores de una batería experimental de coquización situada en el INCAR, que estuvo operativa durante 31 años [7-9]. En ella, se trabajó con distintas mezclas de carbones nacionales y de importación de muy distintas características. La toma de muestra se realizó en distintos puntos seleccionados en las distintas áreas de la planta (Figura 3.2.2). La planta estaba formada por una batería de coquización, una planta de precalentamiento, una estación de mezclas, maquinaria auxiliar (sistema elevador, carro de carga, carro de apagado, etc.). Además disponía de una planta de subproductos y un gasómetro.



Figura 3.2.2. Distintas áreas de la planta de coquización del INCAR: A.-Batería de coquización; B.-Puertas de los hornos; C.-Planta de subproductos; D.-Deshornado del coque; E.-Estación de mezclas; F.-Gasómetro; G.-Torre de apagado; H.-Planta de precalentamiento.

En el presente trabajo, se han analizado dos muestras obtenidas de la zona entre el gasómetro y la planta de subproductos (TDIST), una muestra de la zona cercana al carro de carga (PUSH), en estas dos zonas, las concentraciones de mercurio fueron las más elevadas, y una muestra de una zona alejada de la planta de coquización (FAR). Las muestras pertenecen al denominado Horizonte O (0-4 mm de profundidad). El método de remediación de los suelos contaminados dependerá de la concentración y especie química del mercurio.

En el trabajo expuesto en este capítulo (Publicación II), se ha utilizado el método de la desorción térmica programada para la determinación de las especies de mercurio en cenizas volantes y suelos. Los resultados han sido validados utilizando un segundo método basado en la extracción química secuencial.

3.2.1. Dispositivos experimentales

La descripción del dispositivo de HgTPD y su principio de operación, así como, las temperaturas de desorción para los compuestos de mercurio de referencia han sido detallados en el Capítulo 3.1. En cuanto a las especies de referencia, dadas las características de las muestras, se ha incluido un nuevo compuesto de referencia. Se trata de mercurio unido a ácidos húmicos (Hg-HA), una especie que se puede encontrar habitualmente en muestras de suelo. Los perfiles de desorción térmica de las muestras estudiadas serán comparados con los obtenidos para las muestras de referencia.

Con el objetivo de validar el método anterior, se ha empleado un segundo método basado en la extracción química secuencial (SCE). Este método es una simplificación del US EPA 3200 [10]. Las extracciones se han llevado a cabo en una unidad de extracción Vac Elut 20 Manifold (Varian) (Figura 3.2.3). El procedimiento consiste en hacer pasar secuencialmente a través de 0,5 g de muestra sólida, tres disoluciones de extracción. En cada una de estas disoluciones se extraen las diferentes especies de mercurio en función de su solubilidad (Tabla 3.2.1). El residuo se aclara con agua ultrapura (Milli-Q®) entre cada uno de los pasos de la extracción. El contenido de mercurio en las tres fracciones de extracción junto con el residuo sólido final se analiza mediante un analizador de mercurio automático AMA 254 (LECO).



Figura 3.2.3. Unidad de extracción Vac Elut 20 Manifold (Varian)

Tabla 3.2.1. Fracciones de mercurio en el método de extracción química secuencial

Fracciones	Solución de extracción	Especies de mercurio	
F 1 Hg móvil	1:1 (v/v) 2% HCl + 10% etanol	Hg Inorgánico	HgCl ₂ Hg(OH) ₂ Hg(NO ₃) ₂ HgSO ₄ HgO Hg ²⁺ complejos
		Hg orgánico	CH ₃ HgCl, CH ₃ CH ₂ HgCl
F 2 Hg Semi-móvil	1:2 (v/v) HNO ₃ : Agua desionizada	Hg ⁰ -Metal amalgamas Hg ²⁺ complejos Hg ₂ Cl ₂ (minoritario)	Hg ⁰
F 3 Hg No-móvil	1:6:7 (v/v/v) HCl:HNO ₃ : Agua desionizada	Hg ₂ Cl ₂ (mayoritario) HgS HgSe	

3.2.2. Identificación de las especies de mercurio en cenizas volantes y suelos

Los resultados obtenidos por el método HgTPD y SCE son complementarios. En las cenizas volantes procedentes de centrales térmicas de lecho fluidizado (CTP) se ha identificado mayoritariamente HgS, mientras que, en las muestras de cenizas volantes que

fueron tomadas de centrales térmicas de carbón pulverizado (CTA, CTSR y CTL), la mayor parte del mercurio se encuentra unido a las partículas de inquemados o materia orgánica. Asimismo, se han identificado otras especies minoritarias como HgSO_4 y HgO .

Se ha encontrado una correlación entre el contenido en inquemados de las muestras de cenizas volantes y el porcentaje de mercurio extraído en la fracción 2, cuando se aplicó el método de extracción química secuencial. Se comprobó que conforme aumenta el porcentaje en inquemados, expresado como % LOI (LOI- *Loss on Ignition*-pérdida por calcinación), aumenta el porcentaje de Hg extraído en la fracción 2. Este hecho confirma los resultados obtenidos por HgTPD, y demuestra que la materia carbonosa es el principal responsable de la retención de mercurio en las cenizas volantes de carbón pulverizado. En las cenizas volantes de lecho fluidizado la identificación de HgS, una especie muy estable e insoluble, indica que estos subproductos apenas lixiviarán si son depositados en escombreras.

La determinación de las especies de mercurio en las muestras de suelos ha indicado que el mercurio está unido a los ácidos húmicos y formando HgS. Tanto los resultados de concentración como de especiación de mercurio, indican que estos suelos están por debajo de los límites establecidos para tomar acción y descontaminar el suelo.

La calidad de los resultados en la determinación del contenido total de mercurio por ambos métodos ha sido evaluada empleando tres patrones de suelos certificados (Tabla 3.2.2). Los resultados han sido satisfactorios, alcanzando unos valores de $113 \pm 13\%$ de recuperación y unas desviaciones estándar relativas (RSD) de 2-13% cuando se emplea el procedimiento HgTPD.

Tabla 3.2.2. *Contenido en mercurio total obtenido con las técnicas de SCE y HgTPD*

CRM	SCE	%RSD	HgTPD	%RSD	Valor certificado
SRM 2709	1.53 ± 0.05	3.24	1.8 ± 0.21	12.8	1.40 ± 0.08
RTC-CRM026-050	2.49 ± 0.03	1.42	2.56 ± 0.06	2.52	2.42 ± 0.32
LGC6138	1.49 ± 0.05	3.31	1.57 ± 0.04	2.21	1.50 ± 0.20

[Hg] mg kg⁻¹

SCE: Extracción química secuencial

HgTPD: Desorción térmica programada

3. 2. 3. Publicaciones relacionadas

❖ Publicación II



Application of thermal desorption for the identification of mercury species in solids derived from coal utilization

Rumayor M, Diaz-Somoano M, Lopez-Anton MA, Martinez-Tarazona MR.

Chemosphere

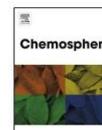
2015. 119 pp. 459-465

doi:10.1016/j.chemosphere.2014.07.010

3. 2. 4. Referencias bibliográficas

- [1] Blissett RS, Rowson NA. *A review of the multi-component utilisation of coal fly ash*. Fuel 97 (2012) 1–23.
- [2] ECOBA. *Production and Utilization of CCPs in 2008 in Europe*, European Coal Combustion Products Association; 2008. <http://www.ecoba.com/evjmmedia/ccps/Ecoba_Stat_2008_EU15.pdf>
- [3] ACAA. *Coal Combustion Product (CCP) Production & Use Survey Report*. Agreements on Conformity Assessment and Acceptance of industrial products (2010). http://www.aaa-usa.org/associations/8003/files/2009_Production_and_Use_Survey_Goss_FINAL_110310.pdf.
- [4] López-Antón MA, Díaz-Somoano M, Martínez-Tarazona MR. *Retention of elemental mercury in fly ashes in different atmospheres*. Energy Fuel 21 (2007) 99–103.
- [5] López-Antón MA, Diaz-Somoano M, Abad-Valle P, Martinez-Tarazona MR. *Mercury and selenium retention in fly ashes: Influence of unburned particle content*. Fuel 86 (2007) 2064–2070.

- [6] López-Antón MA, Díaz-Somoano M, Díaz L, Martínez-Tarazona MR. *Avoiding mercury emissions by combustion in a spanish circulating fluidized-bed combustion (CFBC) plant*. Energy Fuel 25 (2011) 3002–3008.
- [7] Díaz-Somoano M, Calvo M, López-Antón MA, Suárez-Ruiz I, García R, Moineo SR, Martínez-Tarazona MR. *Lead isotope ratios in a soil from a coal carbonization plant*. Fuel 86 (2007) 1079-1085.
- [8] Díaz-Somoano M, López-Antón MA, Suárez-Ruiz I, Calvo M, Suárez S, García R, Martínez-Tarazona MR. *Impact of a semi-industrial coke processing plant in the surrounding surface soil. Part I: Trace element content*. Fuel Processing and Technology 102 (2012) 35-45.
- [9] García R, Díaz-Somoano M, Calvo M, López-Antón MA, Suárez S, Suárez-Ruiz I, Martínez-Tarazona MR. *Impact of a semi-industrial coke processing plant in the surrounding surface soil. Part II: PAH content*. Fuel Processing and Technology 104 (2012) 245-252.
- [10] US EPA Method 3200. *Mercury species fractionation and quantification by microwave assisted extraction, selective solvent extraction and/or solid phase extraction*. Environmental Protection Agency. <<http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/pdfs/3200.pdf>>



Application of thermal desorption for the identification of mercury species in solids derived from coal utilization



M. Rumayor, M. Diaz-Somoano*, M.A. Lopez-Anton, M.R. Martinez-Tarazona

Instituto Nacional del Carbón (CSIC), C/Francisco Pintado Fe, N° 26, 33011 Oviedo, Spain

HIGHLIGHTS

- Thermal desorption as promising technique for Hg speciation in solids.
- Comparison to results obtained by a sequential extraction method.
- HgS was the main Hg species found in fly ashes from a fluidized bed.
- In the soils HgS was the main species identified.

ARTICLE INFO

Article history:

Received 28 October 2013
Received in revised form 30 June 2014
Accepted 9 July 2014
Available online 8 August 2014

Handling Editor: X. Cao

Keywords:

Mercury speciation
Solid samples
Thermal desorption
Sequential extraction

ABSTRACT

The speciation of mercury is currently attracting widespread interest because the emission, transport, deposition and behaviour of toxic mercury species depend on its chemical form. The identification of these species in low concentrations is no easy task and it is even more complex in coal combustion products due to the fact that these products contain organic and mineral matter that give rise to broad peaks and make it difficult to carry out qualitative and quantitative analysis. In this work, a solution to this problem is proposed using a method based on thermal desorption. A sequential extraction procedure was employed for the comparison and validation of the method developed. Samples of fly ashes and soils were analyzed by both of these methods, and thermal desorption was found to be an appropriate technique for mercury speciation. Even in the case of low mercury contents, recovery percentages were close to 100%. The main mercury species identified in the samples studied were Hg⁰ and, to a lesser extent, HgO and HgSO₄. In addition, although the presence of mercury complexes cannot be demonstrated, the desorption behaviour and sequential extraction results suggest that this element might be associated with the mineral matrix or with carbon particles in some of the solids.

© 2014 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Mercury is a naturally occurring element that is found in air, water and soil. Exposure to mercury can affect the human nervous system and harm the brain, heart, kidneys, lungs, and immune system. The toxicity of mercury is known to be strongly dependent on its chemical form. Generally, organomercury is more toxic than inorganic mercury and, of the latter, elementary mercury and insoluble HgS are the least toxic (Morita et al., 1998).

Mercury emitted to the air can travel thousands of kilometres in the atmosphere before being deposited, making this element an issue of world-wide concern. Elemental mercury (Hg⁰) has a lifetime in the atmosphere of up to one year, while oxidized forms of mercury (Hg²⁺) have lifetimes of a few days because of the

higher solubility of Hg²⁺ in atmospheric moisture. Elemental mercury can thus be transported over long distances, whereas Hg²⁺ and the mercury species present in particles, particulate mercury (Hg^p), are deposited near the source of emission (Stein et al., 1996; Keating et al., 1997).

Mercury is found in many rocks including coal. When coal is burned, mercury is released into the environment, making coal-burning power plants one of the largest anthropogenic sources of mercury to the air. In Europe, 27.8 tons of mercury compounds were emitted in 2012 with a share of 56.1% coming from thermal power stations (E-PRTR, 2012). During combustion, all the mercury in coal is vaporized as Hg⁰. As the gas cools after combustion, oxidation reactions may occur, which will reduce the concentration of Hg⁰ by the time the post-combustion gases reach the stack (Galbreath and Zygarlicke, 2000; Gale et al., 2008). The adoption of pollutant control technologies in power plants has changed the behaviour of mercury with the possibility of new unexpected

* Corresponding author. Tel.: +34 985119090; fax: +34 985297662.
E-mail address: mercedes@incar.csic.es (M. Diaz-Somoano).

interactions between mercury and solid by-products (Cao et al., 2008; Park et al., 2008; Ochoa-González et al., 2011). This has made the prediction of the fate of mercury more difficult.

The identification of mercury species in solids contributes to an understanding the mercury behaviour and fate of mercury in the environment and the toxicity of by-products in industrial processes. This knowledge is crucial for the design and improvement of mercury control and remediation technologies. However, mercury speciation in solid samples is still a difficult task. Various methods of analysis have been tested, one of the most promising of which is desorption (Biester and Scholz, 1997; Bloom et al., 2003; Kim et al., 2003; Shuvaeva et al., 2008; Reis et al., 2010, 2012; Rumayor et al., 2013). Nevertheless, this method still needs to be validated and the scientific community involved in the analysis of mercury has yet to demonstrate that the method is reproducible for any solid matrix. Until now, sequential and selective extraction procedures (Biester and Scholz, 1997; Bloom et al., 2003; Reis et al., 2010), have been the conventional way to determine mercury speciation in solids. This method identifies mercury species on the basis of the chemical leaching of the complex substrate. Although selective extraction is handicapped by problems associated with re-adsorption, background contamination or losses of volatile mercury provide useful information on the mobility of mercury in solids. Other methods are being evaluated to determine the speciation of mercury in solid samples, including thermodesorption (TD) (Biester and Scholz, 1997; Shuvaeva et al., 2008; Reis et al., 2012; Rumayor et al., 2013), and X-ray adsorption fine structure spectroscopy (EXAFS) (Kim et al., 2003), although both of these methods need to be further optimized and validated. Because these methods are based on the volatility of mercury compounds (TD) and the properties related to the atomic structure (EXAFS), the results are less likely to be affected by the substrate matrix than those obtained by the sequential and selective extraction method which is based on chemical interactions in the complex substrate. EXAFS has a high limit of detection ($>100 \text{ mg kg}^{-1}$) making this method useful only for relatively high mercury concentrations. In contrast TD can be used to analyze a wide variety of samples due to its lower limit of detection (0.03 mg kg^{-1}).

In the present study a TD method was developed to identify mercury species in coal combustion products, which is key for understanding and developing efficient control options, such as sorbent capture. This is not an easy task due to the fact that these products contain organic and mineral matter that give rise to broad peaks and make it difficult to carry out a qualitative and quantitative analysis. The results obtained will contribute to a better understanding of the behaviour of this toxic element in processes involving coal and to a more accurate evaluation of its mode of occurrence in solid coal by-products. However, the most important achievement of this study is the analytical progress that has been made as a result of which the way is now open for performing analyses of solid substances.

2. Material and methods

2.1. Thermal desorption procedure for mercury speciation

A continuous mercury analyzer (RA-915) coupled to a furnace (PYRO-915), both from Lumex, were used for the TD procedure. The analyzer operates on the basis of differential Zeeman atomic absorption spectrometry and the high frequency modulation of light polarization. The PYRO-915 furnace consists of two chambers in series. The first chamber serves to pyrolyze the solid samples. In this chamber mercury compounds are released from the solid matrix in a controlled heating mode. The second chamber, kept

at approximately 800°C , serves to reduce the mercury compounds to elemental mercury and to eliminate interference compounds. The temperature of the first chamber is continuously monitored. One of the novel aspects of this work is the possibility of carrying out an optimum control of the temperature and heating rate. A four-step program was set up. The temperature rate was kept at $40^\circ\text{C min}^{-1}$ for 575 s. Then the heating velocity was increased up to $50^\circ\text{C min}^{-1}$ where it was held for 200 s and then up to $80^\circ\text{C min}^{-1}$ where it was held for a further 125 s. The temperature was controlled by a thermocouple placed in the boat sample. The parameters for the selective desorption were previously optimized (Rumayor et al., 2013), additionally, Hg(II) complexed by humid acids (Hg-HA) has been prepared and used as reference sample in this work. Hg-HA was prepared according to the method described by Terzano et al. (2010). The mercury species were identified on the basis of the temperature range in which they were released. The main temperature points used to identify the species were (i) the temperature at which thermal release started, (ii) the maximum temperature of release and (iii) the temperature at which desorption returned to the baseline. The thermograms of the samples were compared with the reference thermograms of fifteen pure mercury compounds (Rumayor et al., 2013) (Table 1). About 100 mg of sample was used for each analysis. Overlapping peaks were deconvoluted using Origin 6.0 software.

2.2. Sequential extraction procedure for mercury speciation

A sequential extraction procedure based on a simplification of the US Environmental Protection Agency Method 3200 (US EPA Method 3200) was employed. The method consists of three sequential extraction steps which yield three mercury fractions as a function of the solubility of each species in different solutions (Table 2). A Vac Elut 20 Manifold (Varian) unit was used for the extractions. Each sample (0.5 g) was introduced into a 6 mL glass reservoir and then the different extraction solutions were sequentially added. The solid residue was rinsed between each sequential step, and each fraction was filtered and analyzed by means of a mercury analyzer (LECO AMA 254). All the extraction reagents were prepared with mercury-free chemicals.

2.3. Reference materials

The method was validated using the following certified reference materials (i), an agricultural soil (NIST-SRM 2709) (ii) a soil sample from a slightly contaminated site (RTC-CRM026-050), and (iii) a soil sample from a contaminated carbonisation site (LGC6138). The total certified mercury contents of these materials

Table 1
Thermal desorption temperatures for pure Hg compounds (Rumayor et al., 2013).

Mercury compounds	High peak T (°C)
Hg ₂	100 ± 12
HgBr ₂	110 ± 9
Hg ₂ Cl ₂	141 ± 7
HgCl ₂	138 ± 4
Hg-HA	200 ± 20
HgS red	305 ± 12
HgF ₂	234 ± 42; 449 ± 12
HgO red	308 ± 1; 471 ± 5
HgO yellow	284 ± 7; 469 ± 6
Hg ₂ SO ₄	295 ± 4; 514 ± 4
HgSO ₄	583 ± 8
Hg(SCN) ₂	177 ± 4; 288 ± 4
Hg(CN) ₂	267 ± 1
Hg(NO ₃) ₂ ·H ₂ O	215 ± 4; 280 ± 13; 460 ± 25
Hg ₂ (NO ₃) ₂ ·2H ₂ O	264 ± 35; 427 ± 19
HgCl ₂ ·O ₄ ·H ₂ O	273 ± 1; 475 ± 5; 590 ± 9

Table 2
Operationally defined mercury fractions.

Hg fractions	Extraction solution	Individual Hg species
F 1 mobile Hg	1:1 (v/v) 2% HCl + 10% ethanol	Inorganic Hg HgCl ₂ Hg(OH) ₂ Hg(NO ₃) ₂ HgSO ₄ HgO Hg ²⁺ complexes
F 2 semi-mobile Hg	1:2 (v/v) HNO ₃ : deionized water	Organic Hg Hg ⁰ Hg ⁰ -metal amalgam Hg ²⁺ complexes Hg ₂ Cl ₂ (minor) Hg ₂ Cl ₂ (major)
F 3 non-mobile Hg	1:6:7 (v/v/v) HCl:HNO ₃ : deionized water	HgS HgSe

were $1.40 \pm 0.08 \text{ mg kg}^{-1}$; $2.42 \pm 0.32 \text{ mg kg}^{-1}$ and $1.5 \pm 0.2 \text{ mg kg}^{-1}$, respectively. Although the mercury speciation was not certified the sum of the species was compared with the total mercury value to validate the effectiveness of the recovery of the tested methods. The precision of the analysis was estimated as the relative standard deviation.

2.4. Samples

Several fly ash samples taken from electrostatic precipitators (ESP) and soils sampled from areas related to coal utilization processes were studied. These samples had been thoroughly characterized in previous studies (López-Antón et al., 2007a,b, 2011). Their chemical compositions and Hg contents are presented in Table 3. Elements such as sulphur, chlorine and selenium are included because they are thought to be involved in reactions with mercury (López Antón et al., 2007b).

The nine fly ash samples analyzed in this study came from different origins. Samples CTA, CTSR and CTL were obtained from a pulverized coal power plant in which high rank coals, high volatile bituminous coal and bituminous coals, respectively, are burned. Samples CTP, CTP2, FA14b, FA15b, FA16b and FA17b were taken from a fluidized bed combustion plant that burns blends of coal and coal wastes with a high mineral matter content. In this plant limestone is used in the bed. Samples CTP and CTP2 are representative of whole fly ashes obtained in two different sampling campaigns from the same power plant and FA14b, FA15b, FA16b and FA17b are fractions of CTP2 sampled from consecutive hoppers in the ESP.

Four soil samples collected from the surrounding area of a coking plant (Díaz-Somoano et al., 2012) were also analyzed. These have different mercury contents (Díaz-Somoano et al., 2007).

FAR2 was sampled from the area farthest away from the plant; TDIST1 and TDIST2 from an area contaminated with mercury (Table 3), while PUSH3 was collected from the area of greatest activity near to the coking furnaces.

3. Results and discussion

3.1. Mercury speciation by thermal desorption

In a previous work (Rumayor et al., 2013) a database was established for the identification of mercury species by means of thermal desorption by recording the thermograms of several pure commercial compounds. Table 1 summarises their characteristic peak temperatures that serve as footprints for the identification of the mercury species, additionally Hg-HA was prepared in this study and added to the database.

Fly ash CTA exhibits maximum desorption temperatures at 290 and 410 °C, corresponding to pure HgS and HgO (Table 1). A shoulder is also present at 200 °C, the possibility that it may also have been due to mercury bound to solid matrix or unburned particles forming complexes cannot be discarded (Biestler and Scholz, 1997; Shuvaeva et al., 2008; Reis et al., 2012), this peak could correspond with the desorption of Hg(II) bound to organic matter (Hg-OM). The formation of HgS may be attributed to the interaction between the sulphur present in the carbonaceous matrix of the fly ash (Martínez-Tarazona and Spears, 1996) and gaseous mercury. This phenomenon has been observed by other authors and proposed as the mechanism of mercury interaction with S-impregnated activated carbons (Korpiel and Vidic, 1997; Graydon et al., 2009). The desorption profiles obtained for the CTSR and CTL samples are similar (Fig. 1b and c) possibly due

Table 3
Characteristics of the samples.

Sample	Ash (%)	LOI ^a (%)	SiO ₂ (%db)	Al ₂ O ₃ (%db)	Fe ₂ O ₃ (%db)	MgO (%db)	S (%db)	Cl (μg g ⁻¹)	Se (μg g ⁻¹)	Hg (μg g ⁻¹)	SA (m ² g ⁻¹)	Size (μm)
CTA	–	5.7	56.5	27.2	6.23	1.93	0.12	>20	3.89	0.39	–	32
CTSR	–	7.2	59.9	24.6	5.25	1.64	0.18	160	4.9	1.8	–	11
CTL	–	5.6	59.1	29.2	8.24	0.94	0.08	>20	6.11	0.42	–	29
CTP	–	3.8	54.2	22.8	6.21	1.44	2.05	60	5.18	1.1	–	48
FA14b	–	4.6	43.5	25.6	8.02	1.43	–	–	–	2.16	9.13	–
FA15b	–	4.6	45.2	25.8	7.26	1.40	–	–	–	2.27	9.05	–
FA16b	–	3.1	45.7	24.6	6.05	1.33	–	–	–	1.48	6.62	–
FA17b	–	2.6	45.4	25.4	5.84	1.30	–	–	–	1.07	5.71	–
FAR2	86.8	–	82.4	8.50	5.16	1.18	–	–	0.36	0.14	–	–
TDIST1	88.0	–	81.9	8.74	2.31	1.16	–	–	0.29	19.9	–	–
TDIST2	82.8	–	89.1	5.47	1.7	1.02	–	–	0.31	1.25	–	–
PUSH3	24.1	–	–	–	–	–	–	–	2.41	1.33	–	–

^a LOI (%): loss on ignition.

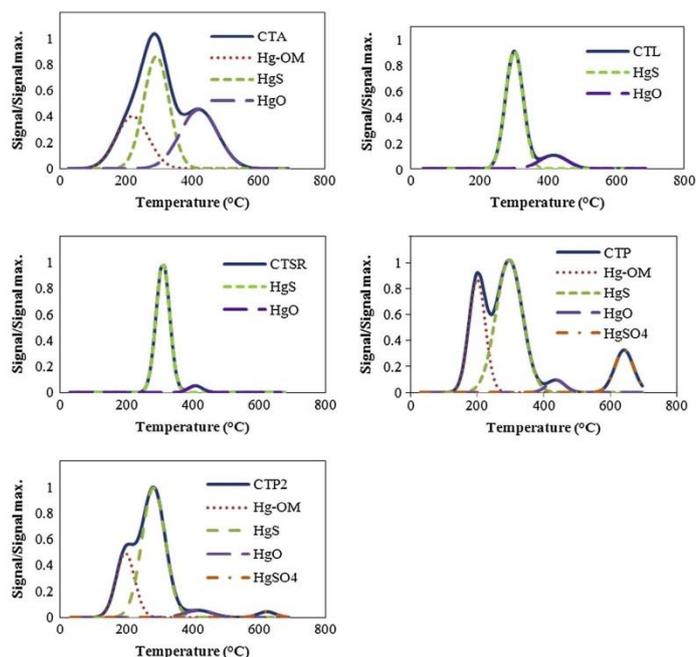


Fig. 1. Thermal decomposition profiles of (a) CTA; (b) CTL; (c) CTSR; (d) CTP and (e) CTP2.

to the fact that the ashes originated from coals with similar characteristics. The profiles of CTSR and CTL show a main peak around 310–320 °C, shifted to slightly higher temperatures than the desorption temperature of the HgS species, and a small shoulder at 410 °C, indicating a lower amount of HgO (Table 1). The CTP desorption profile shows peaks at 190, 295 and 630 °C (Fig. 1d), the last two corresponding to HgS and HgSO₄ (Table 1). The peak at 190 °C can be assigned to Hg-OM. The desorption profile of CTP2 shows peaks at 210 °C and 280 °C (Fig. 1e), which are assigned to the desorption of Hg-OM and HgS respectively. The peak at 630 °C in the thermogram of CTP2 has a much lower intensity than in the case of CTP. Both of the fly ashes, that were sampled in different campaigns but in the same fluidized bed power plant, were produced by burning combustibles of similar but not identical characteristics. This might explain the differences in the proportions of each species.

The four samples collected from the hoppers of the ESP (FA14b, FA15b, FA16b and FA17b), have similar desorption profiles. The intensity of their peaks differs (Fig. 2), reflecting the increase in mercury content from FA17b to FA14b (Table 2). The highest mercury contents correspond to the ashes with largest carbon contents (López-Antón et al., 2011). The enhancement of carbon particles was found to be directly related to the surface area (5.71, 6.62, 9.05 and 9.13 m² g⁻¹), but inversely to the particle size (Table 3). The amount of HgS (300 °C), increases with decreasing particle size, the most intense peak corresponding to FA14b and FA15b. In this series of samples the amount of mercury bound to organic

matter (190 °C) and HgSO₄ (630 °C) increases with increasing particle size.

The desorption profiles of the soils FAR2, TDIST1, TDIST2 and PUSH3, show two high peaks at 200 and 300 °C, that are assigned to Hg-HA and HgS respectively (Fig. 3). The intensity of each peak varies depending on the soil and the proportions of mercury species present in each case. The presence of a peak of lower intensity at 120 °C in the thermogram of FAR2, corresponds to HgCl₂, while the peak at 420 °C in PUSH3 is consistent with the presence of HgO. The proportions of HgS and Hg-HA are similar in FAR2, TDIST1 and TDIST2. However, a lower percentage of HgS and a higher amount of matrix-bound mercury were found in PUSH3 compared to the others. The sample of PUSH3 was collected from the area of main activity and contained a high proportion of coal. The high affinity of Hg for S-containing groups of organic molecules and the presence of Hg-HA, Hg-Cl and Hg-S compounds including HgCl₂ and cinnabar has been frequently found using X-Ray absorption spectroscopy techniques (Xia et al., 2006; Terzano et al., 2010).

3.2. Mercury speciation by means of a sequential extraction procedure

The mercury speciation results obtained by means of the sequential extraction procedure in the fly ashes are presented in Fig. 4. Most of the mercury in fly ashes CTA, CTSR and CTL was extracted from the semi-mobile fraction which is consistent with the occurrence of mercury in complexes or amalgamates (Table 2). In the two fly ashes taken from the same power plant CTP and CTP2

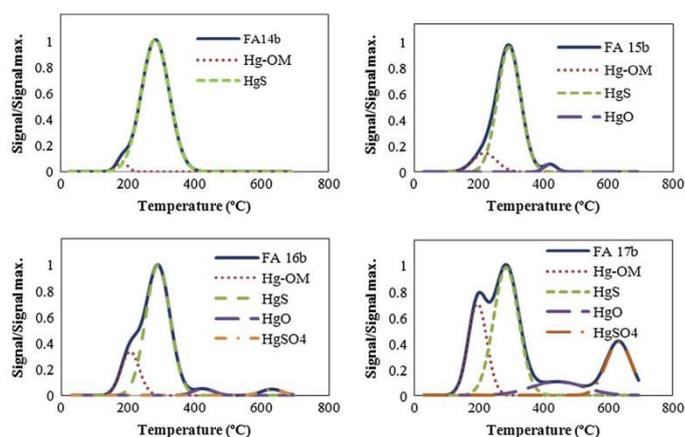


Fig. 2. Thermal decomposition profiles of (a) FA14b; (b) FA15b; (c) FA16b and (d) FA17b.

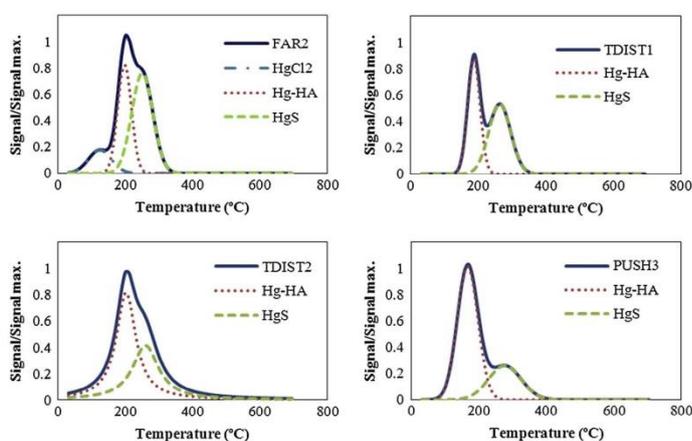


Fig. 3. Thermal decomposition profiles of (a) FAR2; (b) TDIST1; (c) TDIST2 and (d) PUSH3.

mercury was mainly found in the non-mobile fraction in the form of mercury stable compounds like HgS, or Hg_2Cl_2 . These results agree with those inferred using the thermal desorption procedure. Similarly, the results for the samples collected from the ESP hoppers (FA14b, FA15b, FA16b and FA17b), indicate that most of the Hg was extracted in the non-mobile Hg fraction, corresponding to stable mercury compounds such as HgS, HgSe and Hg_2Cl_2 . In these fractions some mercury in the semi-mobile fraction was also found, assignable to mercury complexes (Fig. 4) (Table 2). The mobility of mercury, which increases as the particle size of the solid decreases, is in some way predictable because a higher surface area implies a higher reactivity. In fact, the percentage of

mobile plus semi-mobile mercury is highest in FA14b, the fly ash of the lowest particle size. A correlation between the content of unburned carbon in the fly ashes and the percentage of mercury extracted in the semi-mobile fraction was also established (Fig. 6). Fly ash CTSR with the highest unburned carbon content (7.2% LOI) has the highest percentage of mercury extracted in the semi-mobile fraction (78.2%), which suggests there is a bond between the mercury and the carbon particles.

Analysis of the soil samples by the sequential extraction procedure revealed the presence of HgS, HgSe or Hg_2Cl_2 (Fig. 5). FAR2 has the highest percentage of mobile mercury (28%) while PUSH3 has the highest percentage of mercury in the semi-mobile fraction

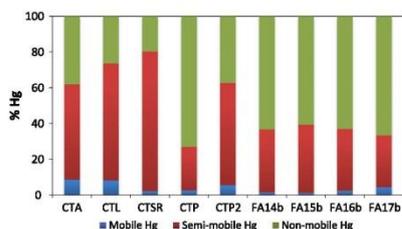


Fig. 4. Mercury fractionation in the fly ash samples.

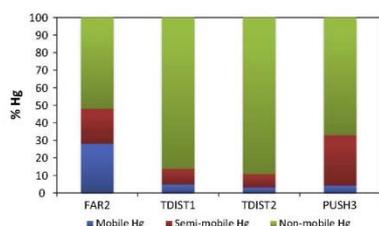


Fig. 5. Mercury fractionation in the soil samples.

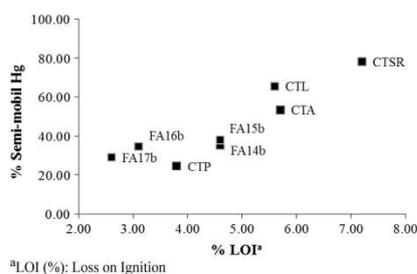


Fig. 6. Relation between the content of unburned carbon (% LOI) in the fly ashes versus Hg extracted from the semi-mobile fraction.

(28%). This sample is the soil with the highest carbon content (Table 3), confirming the strong affinity of mercury for carbon (Bloom et al., 2003). The behaviour of mercury during the sequential extraction of TDIST1 and TDIST2 was found to be similar, a large proportion of mercury being analyzed in the non-mobile fraction.

Table 4

Total mercury content obtained by means of the sequential extraction and thermal desorption techniques compared to certified values.

Reference sample	[Hg] mg kg ⁻¹		[Hg] mg kg ⁻¹		Certified value
	Sequential extraction	%RSD	Thermal desorption	%RSD	
SRM 2709	1.53 ± 0.05	3.24	1.8 ± 0.21	12.8	1.40 ± 0.08
RTC-CRM026-050	2.49 ± 0.03	1.42	2.56 ± 0.06	2.52	2.42 ± 0.32
IGC6138	1.49 ± 0.05	3.31	1.57 ± 0.04	2.21	1.5 ± 0.2

3.3. Comparison of results obtained by both methods

The results obtained by both methods are complementary and they show good agreement for most samples. The occurrence of HgS in CTP, CTP2 and CTA, identified by the peak at 300 °C in the desorption thermograms was confirmed by the 73.1; 47.3% and 38.0% of mercury extracted in the non-mobile fractions respectively. The presence of mercury complexed by organic particles in CTP, CTP2 and CTA was also corroborated by selective extraction analysis. 24.5%, 53.5% and 61.1% of Hg was extracted in the semi-mobile fraction of CTP, CTP2 and CTA. Moreover, the presence of HgSO₄ in CTP and CTP2 was validated by the extraction of 2.42% and 1.12% in the mobile fraction. In the fly ashes from the combustion of coals of similar rank, CTL and CTSR, the HgO identified by the small shoulder at 410 °C was confirmed by the 7.89% and 2.06% of mercury extracted in the mobile fraction. Nevertheless, the possible presence of HgS identified by thermal desorption, shifted to a higher temperature in CTL and CTSR could not be refuted by selective extraction. The results of the sequential extractions suggest that in these samples mercury was mainly present in the form of complexes. In CTL and CTSR, the peaks at 310–320 °C may indicate that mercury is strongly bound to the solid matrix. Indeed, the high desorption temperatures would suggest the chemical binding of mercury rather than physical adsorption (Cao et al., 2008). Comparison of the results obtained using the thermo-desorption technique and sequential extraction of FA14b–FA17b were consistent, HgS being the main species obtained by desorption as confirmed by the extraction of 63.4%, 60.9%, 63.1% and 66.8% in the non-mobile fraction for FA14b–FA17b respectively, while lower amounts of matrix-bound mercury, HgSO₄ and HgO were identified as minor species. The peak at 190 °C in the desorption profiles assigned to the desorption of mercury complexes or matrix-bound mercury was corroborated by the extraction of 35.3%, 38.2%, 34.7% and 29.0% in the semi-mobile fraction. The presence of HgO was also confirmed by the extraction of 1.33%, 1.11%, 2.19% and 4.24% in the mobile fraction. Furthermore, the FA16b and FA17b ashes were found to contain HgSO₄, as identified by TD. This species was extracted in the mobile fraction together with HgO, contributing to the above mentioned percentages.

The presence of HgS as the main species in soil samples was confirmed by the extraction of 52.0%, 86.2%, 89.2% and 67.1% in the non-mobile fraction. The occurrence of mercury complexed by humid acids identified by the thermal desorption thermograms was confirmed by the extraction of 20.0%, 9.04%, 7.69% and 28.7% from the semi-mobile fraction.

3.4. Validation of the method

In order to ensure the accuracy of the results corresponding to the total Hg content, the sum of the Hg species content was compared with the certified values of total Hg in the reference materials. The values in Table 4 are a comparison of the total Hg concentrations, obtained by means of the two techniques used in this study, with the certified Hg contents for each reference material. Recoveries of 113 ± 13% and 104 ± 5% with relative standard deviations of 2–13% and 1–3% were achieved with the thermal

desorption and sequential extraction techniques respectively. Although the accuracy of the results obtained was similar for both methods, the main advantage of thermal desorption is that it is possible to identify each individual species, whereas the sequential chemical extraction method identifies groups of species. Furthermore, thermal desorption is a more selective and reproducible method because the potential transformation of the Hg species during the process is avoided. In any case both procedures serve to complement each other until the results of the desorption method can be confirmed and a sufficiently large number of solid samples have been analyzed.

4. Conclusions

Thermal desorption is a promising technique for the identification of mercury species in combustion by-products and soils. A good correlation between the results obtained by this method with those obtained by the widely used sequential extraction procedure was achieved. Recoveries of $113 \pm 13\%$ and RSD of 2–13% were attained by thermal desorption.

Although Hg bound to unburned particles cannot be ruled out in all the samples studied, HgS was the main Hg species found in the fly ashes taken from a fluidized bed combustion plant that burns blends of coal and coal wastes with a high mineral matter content. However, mercury complexed with unburned particles were the main species found in the fly ashes obtained from pulverized coal power plants fed with different types of coals, HgSO₄ and HgO being found in smaller amounts. In the soil samples HgS and some mercury complexed by humic acids were the main species identified.

Acknowledgements

This work was financed by the PCTI Asturias, the European Regional Development Fund in Asturias (FEDER 2007–2013) and HUNOSA through Project PC10-20. We would like to acknowledge the support of CSIC for providing M. Rumayor with a JAE-Predoc fellowship.

References

- Biester, H., Scholz, C., 1997. Determination of mercury binding forms in contaminated soils: mercury pyrolysis versus sequential extractions. *Environ. Sci. Technol.* 31, 233–239.
- Bloom, N.S., Preus, E., Katon, J., Hiltner, M., 2003. Selective extractions to assess the biogeochemically relevant fractionation of inorganic mercury in sediments and soils. *Anal. Chim. Acta* 479, 233–248.
- Cao, Y., Cheng, C.M., Chen, C.W., Liu, M., Wang, C., Pan, W., 2008. Abatement of mercury emissions in the coal combustion process equipped with a fabric filter baghouse. *Fuel* 8, 3322–3330.
- Díaz-Somoano, M., Calvo, M., López-Antón, M.A., Suárez-Ruiz, I., García, R., Moineiro, S.R., Martínez-Tarazona, M.R., 2007. Lead isotope ratios in a soil from a coal carbonization plant. *Fuel* 86, 1079–1085.
- Díaz-Somoano, M., López-Antón, M.A., Suárez-Ruiz, I., Calvo, M., Suárez, S., García, R., Martínez-Tarazona, M.R., 2012. Impact of a semi-industrial coke processing plant in the surrounding surface soil Part I: trace element content. *Fuel Process. Technol.* 102, 35–45.
- E-PRTR - The European Pollutant Release and Transfer Register, 2012. <<http://prtr.ec.europa.eu/>> (06.05.13).
- Galbreath, K.C., Zygarlicke, C.J., 2000. Mercury transformations in coal combustion flue gas. *Fuel Process. Technol.* 65–66, 289–310.
- Gale, T.K., Lani, B.W., Offen, G.R., 2008. Mechanisms governing the fate of mercury in coal-fired power systems. *Fuel Process. Technol.* 8, 139–151.
- Graydon, J.W., Zhang, X., Kirk, D.W., Jia, C.Q., 2009. Sorption and stability of mercury on activated carbon for emission control. *J. Hazard. Mater.* 168, 978–982.
- Keating, M.H., Mahaffey, K.R., Schoeny, R., Rice, G.E., Bullock, O.R., Ambrose, R.B., Swartout, J., Nichols, J.W. Mercury Study Report to Congress, vol. I. Executive Summary, EPA-452/R-97-003, December 1997.
- Kim, C.S., Bloom, S., Rytuba, J.J., Brown, G.E., 2003. Mercury speciation by X-ray absorption fine structure spectroscopy and sequential chemical extractions: a comparison of speciation methods. *Environ. Sci. Technol.* 37, 5102–5108.
- Korpiel, J.A., Vidic, R.D., 1997. Effect of sulfur impregnation method on activated carbon uptake of gas-phase mercury. *Environ. Sci. Technol.* 31, 2319–2325.
- López-Antón, M.A., Díaz-Somoano, M., Martínez-Tarazona, M.R., 2007a. Retention of elemental mercury in fly ashes in different atmospheres. *Energy Fuel* 21, 99–103.
- López-Antón, M.A., Díaz-Somoano, M., Abad-Valle, P., Martínez-Tarazona, M.R., 2007b. Mercury and selenium retention in fly ashes: Influence of unburned particle content. *Fuel* 86, 2064–2070.
- López-Antón, M.A., Díaz-Somoano, M., Díaz, L., Martínez-Tarazona, M.R., 2011. Avoiding mercury emissions by combustion in a spanish circulating fluidized-bed combustion (CFBC) plant. *Energy Fuel* 25, 3002–3008.
- Martínez-Tarazona, M.R., Spears, D.A., 1996. The fate of trace elements and bulk minerals in pulverized coal combustion in a power station. *Fuel Process. Technol.* 47, 79–92.
- Morita, M., Yoshinaga, J., Edmondst, J.S., 1998. The determination of mercury species in environmental and biological samples. *Pure Appl. Chem.* 7, 1585–1615.
- Ochoa-González, R., Córdoba, P., Díaz-Somoano, M., Font, O., López-Antón, M.A., Leiva, C., Martínez-Tarazona, M.R., Querol, X., Fernández Pereira, C., Tomás, A., Gómez, P., Mesado, P., 2011. Differential partitioning and speciation of Hg in wet FGD facilities of two Spanish PCC power plants. *Chemosphere* 85, 565–570.
- 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.
- Reis, A.T., Coelho, J.P., Rodrigues, S.M., Rocha, R., Davidson, C.M., Duarte, A.C., Pereira, E., 2012. Development and validation of a simple thermo-desorption technique for mercury speciation in soils and sediments. *Talanta* 99, 363–368.
- Reis, A.T., Rodrigues, S.M., Davidson, C.M., Pereira, E., Duarte, A.C., 2010. Extractability and mobility of mercury from agricultural soils surrounding industrial and mining contaminated areas. *Chemosphere* 81, 1369–1377.
- Rumayor, M., Díaz-Somoano, M., López-Antón, M.A., Martínez-Tarazona, M.R., 2013. Optimization of a thermal desorption procedure for mercury speciation in solids. *Talanta* 114, 318–322.
- Shuvaeva, O.V., Gustaytis, M.A., Anoshin, G.N., 2008. Mercury speciation in environmental solid samples using thermal release technique with atomic absorption detection. *Anal. Chim. Acta* 621, 148–154.
- Stein, E.D., Cohen, Y., Winer, A.M., 1996. Environmental distribution and transformation of mercury compounds. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 26, 1–43.
- Terzano, R., Santoro, A., Spagnuolo, M., Vekemans, B., Medici, L., Janssens, K., Göttlicher, J., Denecke, M.A., Mangold, S., Ruggiero, P., 2010. Solving mercury (Hg) speciation in soil samples by synchrotron X-ray microspectroscopic techniques. *Environ. Pollut.* 158, 2702–2709.
- US EPA Method 3200. Mercury species fractionation and quantification by microwave assisted extraction, selective solvent extraction and/or solid phase extraction. <<http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/pdfs/3200.pdf>> (15.04.13).
- Xia, K., Skjölberg, U.L., Bleam, W.F., Bloom, P.R., Nater, E.A., Helmke, P.A., 2006. X-ray absorption spectroscopic evidence for the complexation of Hg(II) by reduced sulfur in soil humic substances. *Environ. Sci. Technol.* 33, 257–261.

Capítulo 3.3

**Determinación de
interacciones Hg/sólido
mediante desorción térmica
programada en sistemas de
limpieza de gases**

Una de las claves para poder entender el mecanismo de retención de Hg en un sólido es identificar las especies que se forman en los sorbentes y subproductos producidos en los sistemas de limpieza de gases ya utilizados o en desarrollo en centrales térmicas. Concretamente en este trabajo se propone, como aplicación de la técnica HgTPD, conocer el mecanismo de interacción Hg/sólido en el caso de: i) retención de mercurio en los yesos producidos en los sistemas de desulfuración en húmedo de las centrales térmicas de carbón y ii) *chars* utilizados como sorbentes de mercurio en procesos de producción de energía a partir de carbón.

i) El mercurio elemental (Hg^0) es un elemento difícil de controlar debido a su gran volatilidad y a su carácter insoluble en agua, por lo que generalmente, es emitido con los gases de combustión por la chimenea. Sin embargo, el mercurio oxidado (Hg^{2+}) y el que se encuentra unido a partículas (Hg_p), pueden ser retenidos en los sistemas de control instalados para la captura de SO_x (sistemas de desulfuración o FGD) y de partículas (precipitadores electrostáticos, filtros de mangas, etc), respectivamente (Apartado 1.4). Además de estas tecnologías, si la planta dispone de sistemas para el control de NO_x (sistemas de reducción catalítica selectiva o SCR), éstos pueden favorecer la oxidación del mercurio facilitando su posterior captura en la unidad FGD o en los sistemas de captura de partículas.

La mayoría de las tecnologías disponibles para reducir las emisiones de 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 SO_2 para producir sales de sulfato y sulfito. La reacción entre el SO_2 y el reactivo utilizado puede tener lugar en disolución (fase húmeda) o bien en la superficie húmeda de las partículas sólidas básicas (fase seca).

Las especies gaseosas de Hg^{2+} son solubles en agua con lo que pueden ser retenidas en estos sistemas de desulfuración. El comportamiento y reparto del Hg en la fracción líquida y sólida de estos sistemas varía de unos sistemas a otros. En algunos casos el mercurio se encuentra asociado a la fracción más fina de las partículas de yeso, mientras que en otros, se encuentra distribuido entre el yeso y el agua. Si se consigue

identificar el mecanismo de interacción del mercurio con estos subproductos será posible optimizar la eliminación de mercurio en estos sistemas, o bien eliminarlo junto con la fracción más conveniente para su posterior tratamiento y/o vertido. Es necesario mencionar aquí que el yeso FGD se reutiliza principalmente en la fabricación de paneles de yeso o en la industria del cemento, y que para poder comercializarse debe cumplir unos criterios de calidad mínimos [1]. Sin embargo, pese a que gran parte es reutilizado, otra parte se envía a los vertederos para su eliminación [2].

ii) La reducción de las emisiones de mercurio durante los procesos de producción de energía puede conseguirse gracias a sistemas como los anteriormente mencionados diseñados para el control de otros contaminantes. De hecho gracias a FGD dispositivos se han conseguido eficiencias en la reducción de las emisiones de mercurio entre el 51 y el 90% [3-6]. Sin embargo, a veces estas medidas no son suficientes y, por ello, se están realizando enormes esfuerzos en el desarrollo de nuevas tecnologías específicas para la reducción de las emisiones de mercurio, destacando entre ellas la inyección de sorbentes sólidos en la corriente del gas, y más concretamente, la inyección de carbón activo [7-8]. Pero a pesar de las buenas eficiencias en la reducción de las emisiones de mercurio que pueden llegar a alcanzarse, esta tecnología presenta una serie de cuestiones aún por resolver. Uno de estos problemas es su alto coste, debido principalmente al coste del sorbente. Todo ello ha dado lugar a una amplia investigación en el desarrollo de nuevos sorbentes más viables económicamente y que presenten una alta efectividad. Uno de estos sorbentes son los *chars* procedentes de la gasificación de residuos de plástico y papel [9-10].

La gasificación es el proceso termoquímico por el cual un material carbonoso se transforma en un gas combustible (gas de síntesis, H_2+CO_2). En general, la gasificación implica la reacción del carbono con aire, oxígeno, vapor de agua, dióxido de carbono o una mezcla de estos gases a temperaturas de ~ 700 °C o superiores (hasta 1800 °C), para producir un producto gaseoso más valioso y menos perjudicial para el medioambiente que pueda ser empleado para la producción de energía eléctrica, calor o como materia prima en la síntesis de productos químicos, combustibles líquidos u otros combustibles gaseosos como H_2 . Normalmente se trabaja con un 20-30% del oxígeno estequiométrico, necesario

para la oxidación completa. Esta característica es la principal diferencia entre la gasificación y otros procesos termoquímicos tales como la combustión y la pirolisis.

El principal subproducto sólido generado durante el proceso de gasificación a baja temperatura es el *char*. El *char* está compuesto fundamentalmente por materia carbonosa sin reaccionar, que además puede contener pequeñas concentraciones o trazas de los componentes minerales presentes en la alimentación. Estas características lo convierten en un posible sorbente para retener mercurio, además del valor añadido que supone el reutilizar un residuo del propio proceso.

El objetivo de los trabajos expuestos en este capítulo (Publicaciones III y IV), ha sido demostrar la utilidad de la técnica de especiación de mercurio, basada en la desorción térmica programada, para su aplicación al estudio del comportamiento del mercurio durante el proceso de combustión del carbón, así como su aplicación a la investigación y desarrollo de nuevos sorbentes de mercurio.

En la publicación III se han identificado los compuestos de mercurio en muestras de yesos de los sistemas de desulfuración en húmedo (WFGD) de tres plantas de combustión de carbón que queman una mezcla de carbones de distinto origen. Asimismo, se han identificado los compuestos de mercurio retenidos en trece yesos obtenidos en el laboratorio. La identificación de las especies de Hg en este trabajo ha contribuido al entendimiento y confirmación de los mecanismos de retención de Hg en los sistemas WFGD. Además, ha permitido evaluar el posible impacto ambiental de este tipo de sólidos, cargados con mercurio, cuando son depositados en escombreras o reutilizados en otras aplicaciones industriales.

En la publicación IV se ha establecido el mecanismo de retención de mercurio cuando se emplean *chars* obtenidos de la gasificación de residuos como sorbentes de mercurio en condiciones de combustión y oxicomustión. El proceso de oxicomustión es una tecnología muy prometedora para la producción de energía a partir de carbón de forma limpia. La oxicomustión se diferencia básicamente de la combustión de carbón convencional en que se lleva a cabo con oxígeno en lugar de con aire, de tal manera que tras la combustión se obtiene un gas formado mayoritariamente por CO₂ y H₂O, lo que facilita la captura y almacenamiento del CO₂.

3.3.1. Metodología experimental

En el trabajo expuesto en la publicación III se han analizado por HgTPD muestras de yesos procedentes de tres centrales térmicas y trece yesos que fueron obtenidos en el laboratorio. Para ello se ha utilizado un dispositivo experimental que está detallado en trabajos previos llevados a cabo por el grupo de investigación [11-14]. En aquel dispositivo se evaluó el comportamiento del Hg en los sistemas WFGD y se obtuvieron diferentes muestras de yesos con diferentes características.

En el trabajo expuesto en la publicación IV se ha empleado un dispositivo experimental para retener el mercurio en los sorbentes (Figura 3.3.1). Este dispositivo consiste en i) un reactor de vidrio que contiene el lecho de sorbente (50 mg de char (40-60 μm) mezclado con 650 mg de arena (200-300 μm)), ii) un tubo de permeación para la generación de mercurio elemental en la fase gas, la concentración de mercurio en fase gaseosa es de $100 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, iii) una estación de mezcla de gases para preparar las atmósferas de combustión y oxicomustión (Tabla 3.3.1) y iv) un analizador de Hg^0 en continuo (VM-3000). El Hg^{2+} , que no interacciona con el sorbente, es capturado por una resina de intercambio iónico (Dowex 1 x 8), adecuada para la extracción selectiva del Hg^{2+} [15]. La resina se acondicionó previamente con una solución de HCl: H_2O (1: 1) a $90 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 30 min y después se filtró y se secó. La resina se coloca justo antes del analizador continuo de Hg^0 . El contenido total de mercurio en el sorbente y la cantidad de Hg^{2+} retenido en la resina se determina al final de los experimentos por medio de un analizador automático de mercurio (AMA 254). La temperatura del sorbente se mantiene a $150 \text{ }^\circ\text{C}$ y el flujo a través del sorbente es de $0,5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$. La duración de los experimentos es el tiempo necesario para que las muestras alcancen la máxima capacidad de retención, es decir, la máxima cantidad de mercurio que un sorbente puede retener hasta que alcanza su punto de saturación, expresada en microgramos de mercurio por g de sorbente.

Para conocer las formas químicas de mercurio en ambos tipos de sólidos se ha empleado el dispositivo de desorción térmica cuya descripción y principio de operación han sido detallados en el capítulo 3.1.

En el trabajo expuesto en la Publicación IV, los resultados obtenidos por HgTPD han sido validados utilizando de nuevo el método de la extracción química secuencial (apartado 3.2.1).

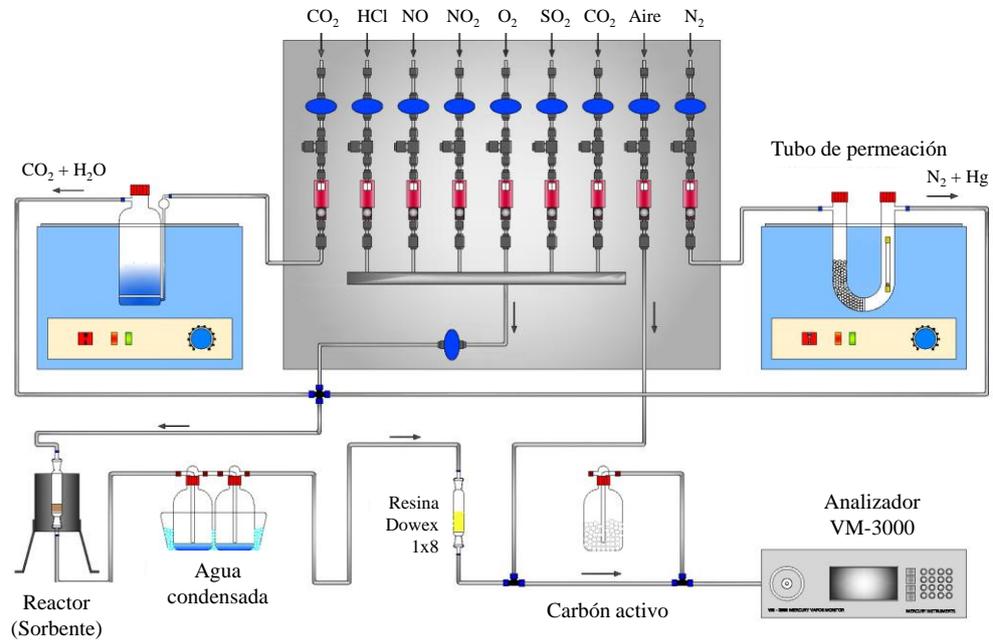


Figura 3.3.1. Dispositivo experimental usado para la retención de mercurio en el sorbente

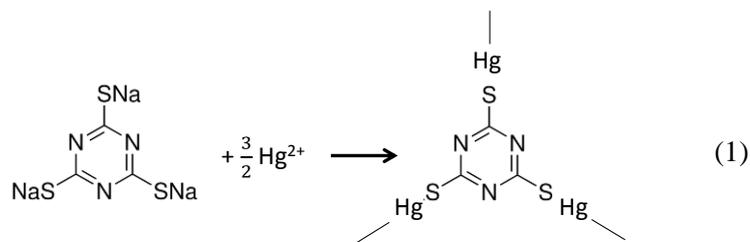
Tabla 3.3.1. Composición de las atmósferas de combustión y oxidación

Compuestos	Combustión	Oxidación
CO ₂ (%)	16	64
N ₂ (%)	74	20
H ₂ O (%)	6	12
O ₂ (%)	4	4
SO ₂ (ppm)	1000	1000
NO (ppm)	1000	1000
NO ₂ (ppm)	100	100
HCl (ppm)	25	25

3.3.2. Resultados

3.3.2.1. Identificación de las especies de mercurio en muestras de yesos WFGD (publicación III)

Los resultados obtenidos concluyen que la especiación de mercurio en los yesos WFGD no depende del tipo de caliza empleada. El HgS negro es la principal especie de mercurio que se encuentra en los yesos estudiados, salvo en el caso de haber empleado algún aditivo para disminuir la re-emisión de mercurio [11]. Cuando se empleó el aditivo 2,4,6 trimercaptotriazina trisodio (TMT) se ha identificado la especie Hg₃TMT, cuya temperatura de desorción es 282 ± 6 °C. Esta especie se forma en la unidad WFGD a partir de la reacción (1):



El análisis por HgTPD ha permitido confirmar reacciones, transformaciones y mecanismos de interacción Hg/gas/yeso en la unidad WFGD que habían sido sugeridos en trabajos anteriores [11-14] (Figura 3.3.2).

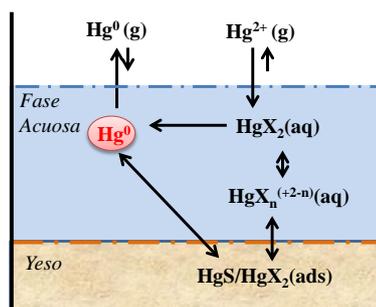


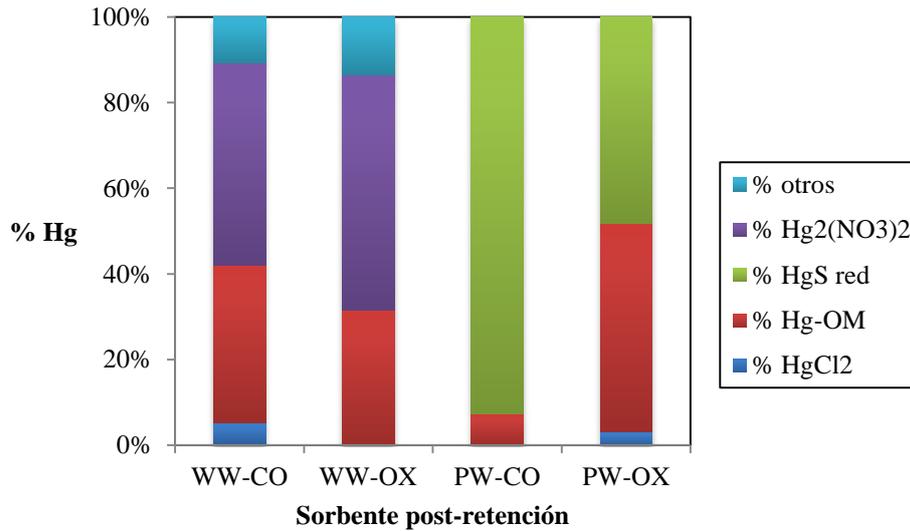
Figura 3.3.2. Mecanismo de interacción Hg/yeso WFGD.

Desde el punto de vista medioambiental, la especie HgS es una de las formas de mercurio deseables en un almacenamiento a largo plazo de estos subproductos. La especie HgS es insoluble en agua, y por lo tanto, no cabe esperar lixiviación del Hg si el yeso es vertido en una escombrera. Si el yeso WFGD va a ser reutilizado, por ejemplo en la industria de fabricación de paneles de yeso, la especie HgS podría volatizarse parcialmente en la etapa de calcinación (130-180 °C) [21-22]. Sin embargo con un método de estabilización y con los aditivos adecuados se puede minimizar, e incluso, eliminar el riesgo de la volatilización o lixiviación de este elemento al medioambiente.

3.3.2.2. Identificación de las especies de mercurio en *chars* empleados como sorbentes (*publicación IV*)

Los *chars* evaluados en este trabajo procedían de la gasificación de residuos de plástico y papel (PW) y residuos de madera (WW). Estos sorbentes se han sometido a experimentos de retención de mercurio bajo condiciones de combustión y oxicomustión. La mayor capacidad de retención de mercurio en ambas atmósferas fue obtenida con los *chars* procedentes de la gasificación de residuos de plástico y papel (PW). Tras la retención de mercurio, se han identificado mediante HgTPD diferentes especies de mercurio dependiendo del tipo de *char* y atmósfera de combustión empleada.

En una atmósfera enriquecida en CO₂ y H₂O (oxicomustión), el principal mecanismo de retención de Hg en los *chars* PW es debido a la interacción del Hg con la materia orgánica y con el azufre, ya que las principales especies identificadas fueron Hg unido a la materia orgánica (Hg-OM) y HgS. Sin embargo, en una atmósfera convencional de combustión en aire, la captura de mercurio se produce principalmente debido a la formación de HgS. El mecanismo de retención de mercurio en los *chars* WW, en las dos atmósferas estudiadas, tiene lugar fundamentalmente mediante la interacción del Hg con la materia orgánica (Hg-OM) y a través de la formación de la especie Hg₂(NO₃)₂·2H₂O en la superficie del sorbente (Figura 3.3.3).



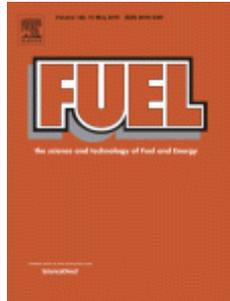
CO: Combustión convencional; OX: Oxicombustión

Figura 3.3.3. Distribución de las especies de mercurio en los chars post-retención

La identificación de las especies de mercurio mediante HgTPD ha permitido, no sólo explicar el comportamiento de sorbentes sólidos de diferentes características ayudando a su desarrollo y futura aplicación, sino también a entender su eficacia cuando son empleados en tecnologías relativamente nuevas, pero muy prometedoras, como es la oxicombustión.

3.3.3. Publicaciones relacionadas

❖ **Publicación III**



Temperature programmed desorption as a tool for the identification of mercury fate in wet-desulphurization systems

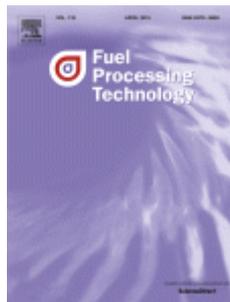
Rumayor M, Díaz-Somoano M, López-Antón MA, Ochoa-González R, Martínez-Tarazona MR.

Fuel

2015. 148 pp. 98-103

doi:10.1016/j.fuel.2015.01.101

❖ **Publicación IV**



Application of mercury temperature programmed desorption (HgTPD) to ascertain mercury/char interactions

Rumayor M, Fernandez-Miranda N, Lopez-Anton MA, Diaz-Somoano M, Martinez-Tarazona MR.

Fuel Processing Technology

2015. 132 pp. 9–14

doi:10.1016/j.fuproc.2014.12.032

3.3.4. Referencias bibliográficas

- [1] Eurogypsum. *FGD gypsum quality criteria and analysis methods*. Brussels, Association of European Gypsum Industries (2012).
- [2] Álvarez-Ayuso E, Querol X, Tomás A. *Environmental impact of coal combustion desulphurisation plant: abatement capacity of desulphurisation process and*

- environmental characterisation of combustion by-products*. Chemosphere 665 (2006) 2009–2017.
- [3] Díaz-Somoano M, Unterberger, S, Hein, KRG. *Mercury emission control in coal-fired plants: The role of wet scrubbers*. Fuel Processing Technology 88 (2007) 259-263.
- [5] 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.
- [6] 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.
- [7] Sjoström S, Durham M, Bustard CJ, Martin C. *Activated carbon injection for mercury control: Overview*. Fuel 89 (2010) 1320-1322.
- [8] López-Antón MA, Tascón JMD, Martínez-Tarazona MR. *Retention of mercury in activated carbons in coal combustion and gasification flue gases*, Fuel Processing Technology 77-78 (2002) 353-358.
- [9] Fuente-Cuesta A, Díaz-Somoano M, Lopez-Anton MA, Cieplik M, Fierro JLG, Martínez-Tarazona MR. *Biomass gasification chars for mercury capture from a simulated flue gas of coal combustion*. Journal of Environmental Management 98 (2012) 23-28.
- [10] Fuente-Cuesta A, Lopez-Anton MA, Diaz-Somoano M, Martínez-Tarazona MR. *Retention of mercury by low-cost sorbents: Influence of flue gas composition and fly ash occurrence*. Chemical Engineering Journal 213 (2012) 16-21.
- [11] Ochoa-González R, Díaz-Somoano M, Martínez-Tarazona MR. *Control of Hg^0 re-emission from gypsum slurries by means of additives in typical wet scrubber conditions*. Fuel 105 (2013) 112–118.
- [12] Ochoa-González R, Díaz-Somoano M, Martínez-Tarazona MR. *The capture of oxidized mercury from simulated desulphurization aqueous solutions*. Journal of Environmental Management 120 (2013) 55–60.
- [13] Ochoa-González R, Díaz-Somoano M, Martínez-Tarazona MR. *Influence of limestone characteristics on mercury re-emission in WFGD systems*. Environmental Science & Technology 47 (2013) 2974–2981.

-
- [14] Ochoa González R, Díaz-Somoano M, López Antón MA, Martínez-Tarazona MR. *Effect of adding aluminum salts to wet FGD systems upon the stabilization of mercury*. Fuel 96 (2012) 568–571.
- [15] Fuente-Cuesta A, Díaz-Somoano M, López-Antón MA, Martínez-Tarazona MR. *Oxidised mercury determination from combustion gases using an ionic exchanger*. Fuel 122 (2014) 218–222.
- [21] Heebink LV, Hassett DJ. *Mercury release from FGD*. International ash utilization symposium. Center for Applied Energy Research, University of Kentucky, paper #75 (2003).
- [22] Leiva C, García Arenas C, Vilches LF, Vale A, Gimenez A, Ballesteros JC, et al. *Use of FGD gypsum in fire resistant panels*. Waste Management 30 (2010) 1123–1129.



Temperature programmed desorption as a tool for the identification of mercury fate in wet-desulphurization systems



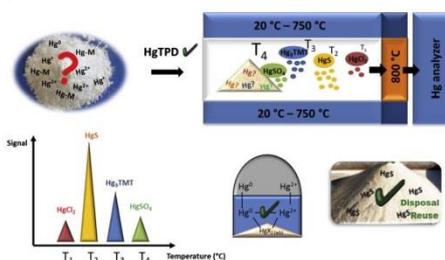
M. Rumayor, M. Díaz-Somoano*, M.A. López-Antón, R. Ochoa-González, M.R. Martínez-Tarazona

Instituto Nacional del Carbón-CSIC, C/ Francisco Pintado Fe 26, 33011 Oviedo, Spain

HIGHLIGHTS

- Mercury speciation in solids by thermal desorption.
- Identification of mercury species present in flue gas desulphurization gypsum.
- HgS is the preferred chemical state of mercury for long-term storage.
- Vaporisation or leaching of mercury from flue gas desulphurization gypsum can be minimised.

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Article history:
Received 15 October 2014
Received in revised form 26 January 2015
Accepted 28 January 2015
Available online 9 February 2015

Keywords:
Mercury speciation
Wet-FGD
Gypsum
Mercury fate
HgTPD

ABSTRACT

In this study a thermal desorption procedure (HgTPD) was used to identify mercury species in samples of gypsum obtained from wet flue gas desulphurization plants (WFGD). Gypsum from industrial coal combustion power plants and gypsum from a laboratory device that simulates mercury retention in the WFGD process were studied. It was concluded that mercury sulphide (HgS) is the mercury species present in WFGD gypsums unless an additive is used. Mercury speciation in this kind of residue can contribute to a better understanding of the reaction and adsorption behaviour of mercury species in the WFGD process and provide a deeper knowledge of the environmental impact caused by the disposal or reuse of these Hg-containing residues.

© 2015 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

The wet flue gas desulphurization (WFGD) process is a well-established technology for air pollution control in coal-fired power plants. In this process the SO₂ is removed from the combustion flue gas by reaction with limestone or lime slurry. The absorbed SO₂ dissociates into hydrogen sulphite (HSO₃) and reacts with calcium.

The main product is calcium sulphite hemihydrate (CaSO₃·1/2H₂O) which, when subjected to additional oxidation with air (forced-oxidation), is converted into sulphate (SO₄²⁻) that finally crystallises as gypsum (CaSO₄·2H₂O). In the best of cases, this gypsum can be recovered as a commercial product for the wallboard or cement industry. Otherwise the gypsum is disposed of [1].

Although WFGD systems (usually referred to as scrubbers), are designed to capture sulphur species, they may also serve as sink for other pollutants, such as F, As, B, Cl, Se or Hg. These elements enter the WFGD in gaseous form or as particulate matter [2–4]. Oxidised

* Corresponding author. Tel.: +34 985 119090; fax: +34 985 297662.
E-mail address: mercedes@incar.csic.es (M. Díaz-Somoano).

mercury species (Hg^{2+}), which are soluble in water, are captured in scrubbers whose removal efficiencies range from 40 to 90% [2,5,6]. This variation in efficiency is a consequence of the wide-ranging modifications in the operational parameters and the different pollution control devices (ESP and De-NO_x), employed in each plant. The main problem associated with the behaviour of mercury in WFGD systems is that once Hg^{2+} is dissolved in the scrubber slurry, it may react with other species to form Hg^0 which is then re-emitted with the gases [7–10]. The problem is that Hg chemistry in WFGD systems involves several variables, some of which are difficult to control. The Hg^{2+} captured in the WFGD can be retained in the water sludge and re-circulated through the system, or it can be captured in the grained fraction of the gypsum. In the first case, mercury may accumulate throughout the slurry altering the equilibrium reactions and leading to the undesired re-emission of mercury [9,11]. In the second case, when the mercury leaves associated with the gypsum, the toxicity of this sub-product whether it is destined for future recovery or disposal needs to be controlled. However control can only be possible if the speciation and partitioning of the mercury in WFGD facilities is known in advance and if the mercury species present in the gypsum can be identified and determined.

Mercury mobility in disposal sites and mercury behaviour in gypsum utilisation processes depends on the mode of occurrence of this element. Yet, information on mercury speciation in FGD gypsum is still scarce, partly because there is no suitable analytical technique for the identification of mercury species in solids at low concentrations. Until now, sequential and selective extraction procedures [12–16] have been the conventional way to determine mercury speciation in solids but these methods are subject to certain restrictions. Apart from problems related to re-adsorption, background contamination or loss of volatile mercury, the application of selective extraction for the identification of mercury species in gypsum is limited by the solubility of the sample. The present work therefore focuses on the search for an alternative way to identify mercury species that are present in trace concentrations in gypsum from WFGD plants. One of the most promising of these methods is based on the selective thermal desorption of mercury species from the solid sample, referred to in this work as HgTPD. This method has already been employed to identify the mercury composition of soils, sediments, airborne particulate matter and FGD gypsum among others [17–21]. Nevertheless, it still needs to be validated and the scientific community has yet to demonstrate that the method is reproducible for any solid matrix.

Briefly, in this work, a thermal desorption procedure that was performed using a previously optimised and validated device [20], was employed to identify mercury species WFGD gypsum samples obtained from both industrial processes and laboratory tests under different operational conditions. The aim was to assess the scope of the method for identifying mercury species in WFGD gypsums and its capacity to predict the fate of mercury in these systems. It is expected that the knowledge obtained will allow not only a better understanding Hg–gypsum interactions, but also make it possible to predict the toxicity of this by-product when it is to be disposed of or recovered for different applications.

2. Experimental

2.1. Samples

The gypsum samples used in this work are described in Table 1. Four of them are FGD gypsum samples collected from industrial coal combustion power plants in Spain. The others were obtained using a laboratory-scale device that simulates mercury retention

in wet scrubbers [8,9,22,23]. The lab-scale experiments to produce gypsum samples were carried out at a pH in a range of 4.0–8.0.

The samples labelled A–C (Table 1) were collected from WFGD plants equipped with a wet limestone-based system under forced oxidation. All of them burned coal blends of different origin, the only exception being the plant from which gypsum B was taken. In this case, at the time of sampling, a blend of bituminous coal and petroleum coke was used as the combustible. Moreover, in this plant an additive was used in the scrubber to favour the formation of an insoluble fluorine compound [9,24]. This sample was also exceptional in that it was sampled in 2009 and stored in the laboratory until its analysis in 2014. In a preliminary study [21], it was analysed using a similar procedure.

Thirteen gypsum samples contaminated with different quantities of mercury (D–P), obtained at laboratory scale (Table 1) were also analysed. They were produced in a lab-scale reactor in different conditions. In all cases, the gypsum slurry was prepared by mixing a natural limestone or a commercial calcium carbonate with sulphuric acid. A gas stream containing $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ of Hg^{2+} , generated from an evaporator (HovaCAL, IAS GmbH) was passed through the slurry solution. The first-series of slurries was prepared using different limestone samples (D–C) [23]. The second series was obtained from experiments in which different additives and ions were added (H–P) [8,9,22]. The limestone that yielded gypsum B was used in the second series.

A part of the mercury present in the inlet gas was retained in the reactor while the rest was emitted with the outlet stream. The slurry was filtered and the mercury present in the gypsum was analysed using an Advanced Mercury Analyser LECO AMA 254. The differences between the gypsum samples obtained by this procedure were a consequence of the composition of the liquor slurry. Gypsum samples D–G were produced using limestone minerals of different characteristics; gypsum H–J by adding the chemical reagents 2,4,6 trimercaptotriazine trisodium (TMT), sodium hydrosulphide (NaHS) and sodium thiosulphate ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) and gypsum samples K–M by the addition of halogen ions. Gypsums N–P were obtained by adding metal ions in solution under a CO_2 -enriched atmosphere.

The behaviour and distribution of the mercury in the experiments summarised above, as well as the proportion of mercury reemitted, have been described and discussed elsewhere [8,9,22,23]. In the present paper these gypsum samples were characterised for their mercury composition in order to assess the potential of the HgTPD method to confirm and improve upon previously discussed results.

2.2. Equipment and method

A continuous mercury analyser (RA-915) coupled to a furnace (PYRO-915), both from Lumex, were used for the mercury temperature programmed desorption (HgTPD) procedure. The analyser operates on the basis of differential Zeeman atomic absorption spectrometry and the high frequency modulation of light polarisation. The PYRO-915 furnace consists of two chambers in series, the first of which serves to pyrolyze the solid samples. In this chamber mercury compounds are released from the solid matrix in a controlled heating mode. The second chamber, kept at approximately 800°C , serves to reduce the mercury compounds to elemental mercury. The temperature of the first chamber is continuously monitored by means of a thermocouple. The parameters used for the selective desorption were previously optimised. The mercury compounds desorbed from the sample were carried through the chambers in a stream of air at a flow rate of 1 l min^{-1} . The heating rate from room temperature up to 750°C was $50^\circ\text{C min}^{-1}$. The mercury species were identified on the basis of the temperature at which they were released from the sample compared to the

Table 1
Hg contents of the gypsum samples.

Reference	[Hg] $\mu\text{g g}^{-1}$	Observations	Reference	[Hg] $\mu\text{g g}^{-1}$	Observations
Gypsum A	1.72		Gypsum H	22.2	TMT
Gypsum B	0.23		Gypsum I	13.5	NaHS
Gypsum C	1.19		Gypsum J	14.4	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
Gypsum D	21.0	From Natural limestone	Gypsum K	6.34	F
Gypsum E	0.72	From Natural limestone	Gypsum L	0.3	Cl
Gypsum F	23.1	From Natural limestone	Gypsum M	0.43	Br
Gypsum G	0.68	From commercial CaCO_3	Gypsum N	0.80	Fe^{3+}
			Gypsum O	0.94	Fe^{3+}
			Gypsum P	0.60	Mn^{2+}

Table 2
Thermal dissociation temperatures corresponding to the pure mercury compounds.

Reference Hg compounds	High peak T ($^{\circ}\text{C}$)	Start- End T decomposition peak ($^{\circ}\text{C}$)
HgBr ₂	110 ± 9	60–220
Hg ₂ Cl ₂	119 ± 9	60–250
HgCl ₂	138 ± 4	90–350
HgS black	190 ± 11	150–280
Hg ₃ TMT	282 ± 6	100–350
HgS red	305 ± 12	210–340
HgF ₂	234 ± 42; 449 ± 12	120–350; 400–500
HgO red	308 ± 1; 471 ± 5	200–360; 370–530
HgO yellow	284 ± 7; 469 ± 6	190–380; 320–530
HgSO ₄	583 ± 8	500–600
Hg(NO ₃) ₂ · H ₂ O	264 ± 35; 280 ± 13; 460 ± 25	150–370; 375–520

characteristic desorption temperatures of several reference mercury compounds previously recorded by the authors [20]. In addition, commercial HgS black (metacinnabar) and Hg₃TMT (mercury-TMT compound) were included in the database. Hg₃TMT was prepared according to the following procedure, 50.15 g of HgCl₂ (0.075 M) was mixed with 5.01 g of Na₃S₃C₃N₃9H₂O (0.246 M). The resulting solution (pH = 6.41) was then stirred for 2 h and the white precipitated gel was dried under air flow for 24 h [25]. Table 2 summarises the maximum desorption temperatures of the Hg reference compounds used in this study i.e., HgBr₂, Hg₂Cl₂, HgCl₂, HgF₂, Hg(NO₃)₂, HgO, black and red HgS, Hg₃TMT and HgSO₄. These Hg reference samples were prepared by mixing each Hg pure compound with silica and then successively diluting them until a concentration of 10 $\mu\text{g g}^{-1}$ was obtained. About 100 mg of sample was used for the analysis. The mercury content of the samples, analysed by the thermal desorption device, was kept below 10 μg to prevent the equipment from being contaminated and to avoid memory effects.

Overlapping peaks in the thermal desorption curves were deconvoluted using Origin 6.0 software. HSC Chemistry 6.1

software was used to predict the reaction mechanisms and to identify the sulphur species in the operation conditions of scrubbers.

3. Results and discussion

The mercury contents of the gypsum samples which range from 0.13 to 23 $\mu\text{g g}^{-1}$ are shown in Table 1. The normalised desorption profiles of the mercury species are illustrated in Figs. 1 and 2. From Fig. 1, it can be seen that the desorption profiles corresponding to the gypsum samples collected from the industrial WFGD systems (gypsums A and C) are similar, but there is an enormous difference in the case of gypsum B. The HgTDP profiles of A and C (Fig. 1a) show a simple desorption peak at 190 ± 11 $^{\circ}\text{C}$ which is the desorption temperature of the black HgS. No Black HgS is noticeable in gypsum B but there is a peak corresponding to red HgS (Fig. 1b). The difference which marks these two forms of HgS is the crystalline structure. Whereas red HgS (cinnabar) is a hexagonal crystal, black HgS (metacinnabar) is cubic. Although red HgS is more stable and common in nature than the black form, precipitation reactions at low temperature can yield metastable black HgS. HgS is usually produced by precipitation from an aqueous solution of Hg²⁺ salt with H₂S [26], but in complex waters, such as slurry liquor, the formation of HgS depends on the pH and redox potential. Previous results have shown that there is a correlation between the pH and the redox potential of the slurries [9]. Thermodynamic equilibrium data indicate that the formation of HgS is favoured in the range of pH in which the scrubbers operate (4–7.5) (Fig. 3), and although transitions between the red and black form under the conditions of gypsum disposal have not been demonstrated, the possibility that this might occur cannot be ruled out. Sample B is old WFGD gypsum taken from a power plant in 2009 and kept in the laboratory since then. This sample was analysed in the present study to compare the performance of the equipment used. It was analysed by HgTDP in a similar apparatus 5 year ago when HgS red and HgCl₂ were the mercury species identified [21].

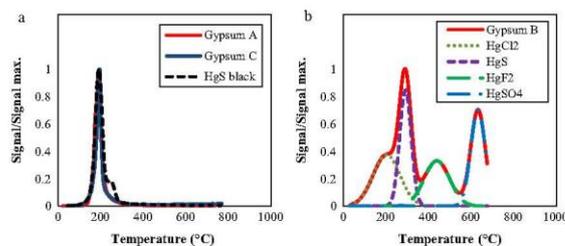


Fig. 1. Mercury thermal decomposition profiles of gypsum obtained at industrial scale.

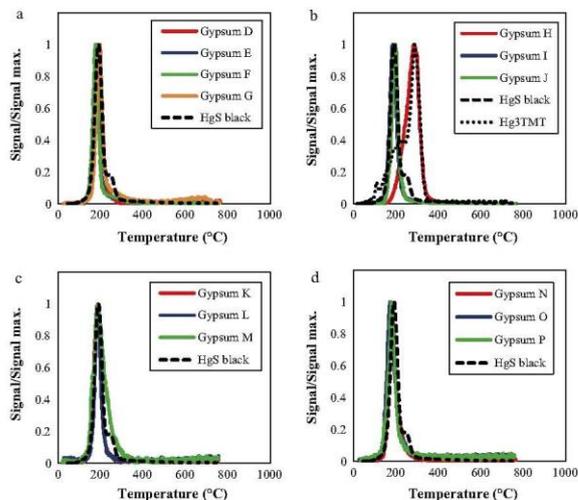
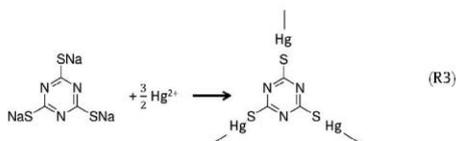
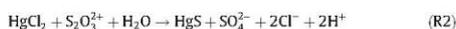
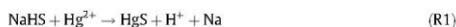


Fig. 2. Mercury thermal decomposition profiles of gypsum obtained at laboratory scale.

As mentioned above, the HgTPD profile for gypsum B (Fig. 1b), reveals a completely different mercury composition to that of A and C. Four desorption peaks at 140, 300, 440 and 625 °C, corresponding to HgCl_2 , red HgS , HgF_2 and HgSO_4 , respectively can be identified from the deconvolution of the thermogram. The huge difference in the mercury composition of this gypsum sample shows the effects that the additive injected into the scrubber can have on mercury behaviour. The additive, in this case, aluminium sulphate, was employed to capture the fluorine present in the slurry in the form of an insoluble species in order to minimise the risk of fluoride leaching when the gypsum was finally disposed of. The identification of HgCl_2 , red HgS , HgF_2 and HgSO_4 in the gypsum confirms that this additive modifies the equilibrium reactions in the scrubber [4,24,27]. During the precipitation of the gypsum a part of the mercury contributes to the formation of the HgF_2 and the HgCl_2 species that are adsorbed onto the gypsum particles. It might be expected that at the pH of the scrubber liquor [4–7], the HgCl_2 would solubilise. However, as already demonstrated [11], in this particular plant the aqueous phase of the gypsum B slurry shows a higher concentration of Cl ($3420 \mu\text{g g}^{-1}$) and there is a high concentration of HgCl_2 in the aqueous phase of this slurry which favours adsorption onto the solid. In any case discussion as to how the additive modifies mercury behaviour in the scrubber lies outside the scope of this work. Here it is pointed out that the HgTPD method is a useful tool for understanding these mechanisms, as it is able to differentiate between the mercury species formed under different conditions.

From the HgTPD analysis, it can be inferred that mercury speciation in the synthetic gypsum samples does not depend on the characteristics of the limestone. The desorption profiles obtained from the gypsum samples produced in the lab-scale device using different limestone (Gypsum D–G) show a maximum desorption peak at around 190 ± 11 °C, that corresponds to the desorption temperature of black HgS , which favours its adsorption onto the gypsum.

As mentioned in the first section of this study, the possibility of using additives to minimise the re-emission of mercury from the WFGD is the subject of extensive study [8]. To understand the effect of the most common of these additives (TMT, NaHS and $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), the mode of occurrence of mercury in the gypsum samples produced (Gypsum H–J), was also investigated. The HgTPD desorption profiles (Fig. 2b) show the maximum desorption temperature of black HgS (190 ± 11 °C), for most of these additives. The HgS compound was produced in the slurry when NaHS and $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ were used according reactions (R1) and (R2). The HgS was then adsorbed onto the gypsum particles [8]. Only when the TMT additive was employed, a shift in the thermogram was observed. In this sample, the compound Hg_3TMT , which was desorbed at 282 ± 6 , was formed via reaction (R3).



As can be seen in Fig. 2, the desorption profiles obtained for the gypsum samples produced in the presence of halides (F^- , Cl^- and Br^-) in the scrubber solution (Gypsum K–M) are all similar. The main desorption peak again occurs at 190 ± 11 °C (Fig. 2c). Halides can form different complexes with mercury in solution, but these compounds are soluble in water and only insoluble HgS was identified in the gypsum.

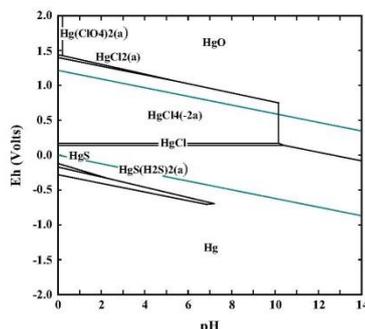


Fig. 3. Eh-pH diagram for sulphur species at 40 °C (1 mM S).

Similar results were obtained when metallic ions (Fe^{2+} , Fe^{3+} and Mn^{2+}) were added to the scrubber solution (Gypsum N-P), confirming that, in most conditions, black HgS is the species present in the WFGD gypsum (Fig. 2d). Previous studies by the authors [8] have indicated the presence of metal ions in the scrubber liquor as participants of mercury reduction and re-emission. However, identification of mercury species by HgTPD in the gypsum obtained in the presence of metals in the slurry shows that these metallic ions do not modify the fate of mercury HgS which is again the main species associated with gypsum. As might be expected the amount of mercury captured when the reduced form of the metal is present in the scrubber is lower than when the metallic ion is in an oxidised form (Table 1).

These results confirm that oxidised mercury in gas phase, which is absorbed in the scrubber liquor, undergoes a series of reactions. These reactions, some of which have been observed previously [8,9,23,27], are summarised in Fig. 4. According to the HgTPD results, the formation of solid HgS in the gypsum by-products is beyond doubt. Since the different reactions depend on the composition, pH and redox potential of the slurry, the concentration of mercury that finally forms HgS must be a function of the slurry's composition. The presence of metallic ions originating from limestone impurities [23] or from the use of additives to the scrubber solution for enhancing mercury capture modifies mercury partitioning between the solid and liquid phase of the scrubber solution

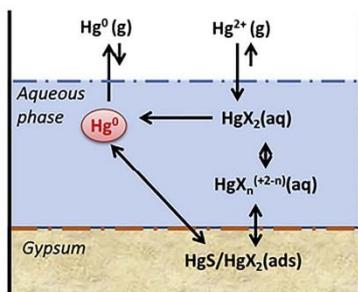


Fig. 4. Hg-gypsum interactions [8,9,20,24].

[8]. Although theoretically, complexed mercury in solution can be partially adsorbed onto the gypsum particles, species other than HgS were only identified in those cases where additives were added, that is, when the composition of the liquor was synthetically modified.

Because the main species from the interaction of the mercury with gypsum in WFGD is HgS, which is insoluble in water, leaching is not likely to occur when the gypsum is disposed of. If the gypsum is to be reused, wallboard production will be its main application. The WFGD-gypsum is then dried before it is transported to wallboard manufacturing plants to facilitate its handling. The maximum temperatures in this step range between 77 °C and 110 °C, which means that evaporation of the HgS is not expected. In the calcination step, the temperature has to be increased to above 130 °C to promote the release of 1–½ molecules of hydration water, but kept below 180 °C to avoid the formation of anhydrous calcium sulphate. Some mercury might be lost during the calcination step [28,29] even though the temperatures reached in this step (130–180 °C), are lower than the maximum temperatures of decomposition of black and red HgS (190 ± 11 and 305 °C ± 12 respectively). It should be noted that HgS is the preferred chemical state of mercury for long-term storage, because these species has better leaching properties and a lower vapour pressure than the other compounds. In addition it is a chemically stable species which provides an additional barrier to leaching. Thus, by using an appropriate stabilization method and suitable additives, the possibility of the vaporisation or leaching of mercury from FGD-gypsum into the environment can be minimised or even eliminated altogether.

From the results obtained in this work, it can be concluded that the HgTPD method proposed is a valuable tool for identifying mercury species in gypsum samples obtained in WFGD plants in different conditions. In particular, the results obtained from the analysis of the different gypsum samples produced at industrial and lab-scale conditions in different slurry compositions, contribute to a better understanding of the reaction and adsorption behaviour of mercury species in a wet scrubber. Moreover the speciation of mercury in WFGD gypsum makes it possible to predict the behaviour of these mercury species when the solid is disposed of or reused.

Acknowledgments

The financial support for this work was provided by the project CTM2011-22921. The authors thank the Spanish Research Council (CSIC) for awarding Ms. Marta Rumayor a JAE-predoc fellowship.

References

- [1] Kill S, Hansen BB. Multi-scale experiments and simulation tools for optimisation of wet flue gas desulphurisation plants. *VGB Power Tech* 2011;3:89–93.
- [2] Pavlish JH, Sondreal EA, Mann MD, Olson ES, Galbreath KC, Laudal DL, et al. Status review of mercury control options for coal-fired power plants. *Fuel Process Technol* 2003;82(2–3):89–165.
- [3] Zhong LP, Cao Y, Li WP, Xie K. Effect of the existing air pollutant control devices on mercury emission in coal-fired power plants. *J Fuel Chem Technol* 2010;38(6):641–6.
- [4] Álvarez-Ayuso E, Querol X, Tomás A. Environmental impact of coal combustion desulphurisation plant: abatement capacity of desulphurisation process and environmental characterisation of combustion by-products. *Chemosphere* 2006;665:2009–17.
- [5] Cheng CM, Hack P, Chu P, Chang YN, Lin TY, Ko CS, 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* 2009;23:4805–16.
- [6] Meij R, te Winkel H. The emissions of heavy metals and persistent organic pollutants from modern coal-fired power stations. *Atmos Environ* 2007;41:9262–72.

- [7] Lu R, Hou J, Xu J, Tang T, Xu X. Effect of additives on Hg^{2+} reduction and precipitation inhibited by sodium dithiocarbamate in simulated flue gas desulfurization solutions. *J Hazard Mater* 2011;196:160–5.
- [8] Ochoa-González R, Diaz-Somoano M, Martínez-Tarazona MR. Control of Hg^0 re-emission from gypsum slurries by means of additives in typical wet scrubber conditions. *Fuel* 2013;105:112–8.
- [9] Ochoa-González R, Diaz-Somoano M, Martínez-Tarazona MR. The capture of oxidized mercury from simulated desulfurization aqueous solutions. *J Environ Manage* 2013;120:55–60.
- [10] Heidel B, Hilber M, Scheffknecht G. Impact of additives for enhanced sulfur dioxide removal on re-emissions of mercury in wet flue gas desulfurization. *Appl Energy* 2014;114:485–91.
- [11] Córdoba P, Font O, Izquierdo M, Querol X, Tobías A, López-Antón MA, et al. Enrichment of inorganic trace pollutants in re-circulated water streams from a wet limestone flue gas desulfurisation system in two coal power plants. *Fuel Process Technol* 2011;92:1764–75.
- [12] Bloom NS, Preus E, Katon J, Hilker M. Selective extractions to assess the biogeochemically relevant fractionation of inorganic mercury in sediments and soils. *Anal Chim Acta* 2003;479(2):233–48.
- [13] Reis AT, Rodrigues SM, Davidson CM, Pereira E, Duarte AC. Extractability and mobility of mercury from agricultural soils surrounding industrial and mining contaminated areas. *Chemosphere* 2010;81(11):1369–77.
- [14] Biester H, Scholz C. Determination of mercury binding forms in contaminated soils: mercury pyrolysis versus sequential extractions. *Environ Sci Technol* 1997;31:233–9.
- [15] Fernández-Martínez R, Rucandio I. Assessment of a sequential extraction method to evaluate mercury mobility and geochemistry in solid environmental samples. *Ecotoxicol Environ Saf* 2013;97:196–203.
- [16] Pinedo-Hernández J, Marrugo-Negrete J, Díez S. Speciation and bioavailability of mercury in sediments impacted by gold mining in Colombia. *Chemosphere* 2015;119:1289–95.
- [17] Reis AT, Coelho JP, Rucandio I, Davidson CM, Duarte AC, Pereira E. Thermo-desorption: a valid tool for mercury speciation in soils and sediments? *Geoderma* 2015;237–238:98–104.
- [18] Shuvaeva OV, Gustaytis MA, Anoshin GN. Mercury speciation in environmental solid samples using thermal release technique with atomic absorption detection. *Anal Chim Acta* 2008;621:148–54.
- [19] Reis AT, Coelho JP, Rodrigues SM, Rocha R, Davidson CM, Duarte AC, et al. Development and validation of a simple thermo-desorption technique for mercury speciation in soils and sediments. *Talanta* 2012;99:363–8.
- [20] Rumayor M, Diaz-Somoano M, Lopez-Anton MA, Martínez-Tarazona MR. Mercury compounds characterization by thermal desorption. *Talanta* 2013;114:318–22.
- [21] Rallo M, Lopez-Anton MA, Perry R, Maroto-Valer MM. Mercury speciation in gypsums produced from flue gas desulfurization by temperature programmed decomposition. *Fuel* 2010;89:2157–9.
- [22] Ochoa González R, Diaz-Somoano M, López Antón MA, Martínez-Tarazona MR. Effect of anion concentrations on Hg^{2+} reduction from simulated desulfurization aqueous solutions. *Chem Eng J* 2013;234:165–71.
- [23] Ochoa-González R, Diaz-Somoano M, Martínez-Tarazona MR. Influence of limestone characteristics on mercury re-emission in WFGD systems. *Environ Sci Technol* 2013;47:2974–81.
- [24] Álvarez-Ayuso E, Querol X, Ballesteros JC, Giménez A. Risk minimisation of FGD gypsum leachates by incorporation of aluminium sulphate. *Sci Total Environ* 2008;406:69–75.
- [25] Henke KR, Robertson D, Krepps MK, Atwood DA. Chemistry and stability of precipitates from aqueous solutions of 2,4,6-trimercaptotriazine, trisodium salt, nonahydrate (TMT-55) and mercury (II) chloride. *Wat Res* 2000;34:3005–13.
- [26] Patnaik P. *Handbook of inorganic chemicals*. p. 579.
- [27] Ochoa González R, Diaz-Somoano M, López Antón MA, Martínez-Tarazona MR. Effect of adding aluminum salts to wet FGD systems upon the stabilization of mercury. *Fuel* 2012;96:568–71.
- [28] Heebink LV, Hassett DJ. FGD gypsum processing. In: 2003 International ash utilization symposium. Center for Applied Energy Research, University of Kentucky. paper #75.
- [29] Leiva C, García Arenas C, Vilches LF, Vale A, Gimenez A, Ballesteros JC, et al. Use of FGD gypsum in fire resistant panels. *Waste Manage* 2010;30:1123–9.



Application of mercury temperature programmed desorption (HgTPD) to ascertain mercury/char interactions



M. Rumayor, N. Fernandez-Miranda, M.A. Lopez-Anton*, M. Diaz-Somoano, M.R. Martinez-Tarazona

Instituto Nacional del Carbón (CSIC), C/Francisco Pintado Fe, 26, 33011, Oviedo, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 3 September 2014
Received in revised form 15 December 2014
Accepted 17 December 2014
Available online 6 January 2015

Keywords:

Mercury
Chars
Biomass
Gasification
Combustion

ABSTRACT

This work investigates the scope of a mercury temperature programmed desorption (HgTPD) technique for identifying mercury species in solids. The specific objective of this study was to clarify the mechanism of mercury retention by chars used as sorbents in coal combustion in air and oxy-combustion atmospheres based on the identification of the mercury species retained. Different mercury species were identified by HgTPD depending on the flue gas composition and the type of char. The results led to the conclusion that depending on these conditions the main mechanism of mercury retention will be the interaction of mercury with organic matter, or the interaction of mercury with sulfur to form HgS. In a few particular cases $Hg_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ was produced on the char surface. It was found that HgTPD is a highly useful technique for investigating the different mechanisms of mercury/char/gas interactions.

© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The high toxicity of mercury and the effects of this element on human health are well known problems [1]. Likewise, it is generally acknowledged that coal-fired power plants are one of the largest anthropogenic sources of mercury emissions to the environment [2]. As an example, in Spain 1 ton/year of mercury was emitted from coal combustion plants in 2012. This represents 40% of the total amount of mercury emitted in this country [3], with coal contributing nearly 20% to the energy supply in this year. The seriousness of this problem has led governments to establish standards of mercury emissions [4–6], and has encouraged the scientific community to develop cost-effective technologies to reduce these emissions.

The most commonly used method for mercury retention in conventional coal combustion is the injection of activated carbons (ACs) in the flue gas [7]. The efficiency of this technology depends on the speciation of the mercury. Mercury in combustion flue gases may be bound to particulate matter (Hg_p), which is mainly retained in particle control devices, or it may remain in the vapor state as oxidized (Hg^{2+}) or as elemental (Hg^0) [8,9]. Although the proportion of these species will depend, among other factors, on the combustion flue gas composition, mercury speciation in conventional coal combustion in air is relatively well known compared to oxy-combustion where the behavior of mercury still requires considerable research. Oxy-combustion is one of the promising emerging technologies for performing coal combustion with CO_2 capture. The basic concept of oxy-combustion is to replace

combustion in air by combustion in a mixture of oxygen and recycled flue gas and/or water for temperature control. In this way, the remaining flue gas, rich in CO_2 and water vapor, can be easily separated to yield a stream of CO_2 ready for utilization or sequestration. Oxy-combustion implies, therefore, a reduction in CO_2 emissions from coal-fired power plants which is a necessary pre-requisite for controlling and limiting global warming.

Although ACs are well-proven sorbents with a mercury removal efficiency of up to 90%, further advances are still necessary in AC technology to reduce costs and to limit the balance-of-plant impacts associated with its use [7,10]. In their search for high-quality and low-cost alternatives some researchers have focused on the use of industrial or agricultural wastes as sorbents for mercury or as precursors for obtaining mercury sorbents [11–14]. Previous studies carried out by the present authors [15,16] have demonstrated that some chars obtained from gasification of biomass particularly from paper and plastic wastes, show similar mercury retention capacities to that of Filtracarb D47/7 + S, a commercial activated carbon especially designed for the capture of Hg^0 . The main advantage of using these chars, apart from the revalorization of an industrial waste, is that the chars do not have to be pretreated or impregnated, which in itself implies a reduction in costs. Char sorbents were therefore used in this study in oxy-combustion conditions and compared with previous results obtained in conventional air combustion atmospheres. Mercury behavior in oxy-coal combustion is of major concern because not only does it cause serious environmental problems but it can also damage the aluminum components of the CO_2 compression units. Although several coal chars and biomass chars have already been tested in a variety of conditions for mercury adsorption [14,17–20], and has been shown that the surface functionality of

* Corresponding author. Tel: +34 985 119090; fax: +34 985 297662.
E-mail address: marian@incar.csic.es (M.A. Lopez-Anton).

chars and chlorine and sulfur species play an important role in mercury retention, no mechanism for mercury adsorption has been clearly established. In this study an attempt is made to explain mercury/char interactions in gases produced in different coal combustion systems. To achieve this goal, identification of the mercury species present on solids is a necessary prerequisite.

Despite the enormous usefulness of analytical techniques able to identify the mode of occurrence of low concentrations of mercury species in solids, the progress made so far has not been very satisfactory. Techniques such as X-ray absorption fine structure spectroscopy (EXAFS) [21,22] and X-ray absorption near edge structure (XANES) [23], are able to produce a characteristic spectra for each mercury compound. However, these techniques often present interference; the data processing is complex and the detection limits (100 ppm) are not usually appropriate for the analysis of the majority of the solid samples. Another technique is sequential chemical extraction (SCE) [24–27] which is based on the different solubilities of mercury compounds. The main drawbacks of this method are its low selectivity because the complete extraction of each fraction depends on the time; not all mercury species can be distinguished and it is a tedious method with many sources of uncertainty. In this work the identification of mercury species in the char samples used for mercury capture is carried out by means of a thermal desorption procedure (HgTPD). This technique of identifying mercury species is based on the temperature at which they are released [28–31]. The method has proven to be a relatively simple and selective procedure for the identification of mercury species in concentrations lower than 10 ppm. The identification of mercury species can be expected to play a key role in the development of the most appropriate solid sorbent for each particular case.

2. Experimental

Two previously characterized chars [15] were employed as mercury sorbents for this study. The chars were by-products of the gasification of wood wastes (WW) and a mixture of paper and plastic wastes (PW). They were tested under a simulated flue gas of coal combustion and oxy-combustion and then subjected to thermal desorption (HgTPD) for the purpose of identifying their mercury species.

The experimental device used to retain the mercury consisted of i) a glass reactor containing the sorbent bed (50 mg of char (40–60 μm) mixed with 650 mg of sand (200–300 μm), ii) a permeation tube for the generation of elemental mercury in gas phase, the mercury concentration in gas phase being 100 $\mu\text{g m}^{-3}$, iii) a gas blending station in which the two atmospheres were prepared (Table 1) and iv) a continuous mercury analyzer (VM-3000) that monitored the Hg^0 . The Hg^{2+} was captured by an ion exchanger resin (Dowex 1 \times 8), suitable for the selective extraction of Hg^{2+} species [32]. The resin was conditioned with a solution of $\text{HCl:H}_2\text{O}$ (1:1) at 90 $^\circ\text{C}$ for 30 min and then filtered and dried. The resin was placed prior to the Hg^0 continuous analyzer in such a way that the total mercury concentration was balanced. The Hg^{2+} in the resin at the end of the experiments and the mercury retained in the sorbent were determined by means of an automatic mercury analyzer (AMA 254). The temperature of the sorbent was kept at 150 $^\circ\text{C}$ and the

Table 1
Composition of the combustion and oxy-combustion atmospheres studied.

Compounds	Combustion	Oxy-combustion
CO_2 (%)	16	64
N_2 (%)	74	20
H_2O (%)	6	12
O_2 (%)	4	4
SO_2 (ppm)	1000	1000
NO (ppm)	1000	1000
NO_2 (ppm)	100	100
HCl (ppm)	25	25

Table 2
Mercury retention capacities of the char samples under combustion and oxy-combustion atmospheres.

Sample	Combustion	Oxy-combustion
	Hg ($\mu\text{g/g}$)	Hg ($\mu\text{g/g}$)
WW	38 \pm 5	49 \pm 6
PW	185 \pm 10	234 \pm 12

flow rate through the sorbent was 0.5 L min^{-1} . The duration of the mercury experiments was the time needed for the samples to reach maximum retention capacity, i.e. the maximum amount of mercury that a sorbent can retain until it reaches its point of saturation, expressed as micrograms of mercury per g of sorbent. Maximum retention capacity is represented by the mercury adsorption curves obtained using a continuous VM-3000 analyzer.

The experimental device employed to identify the mercury species in the post-retention chars consisted of an advanced RA-915 mercury analyzer coupled to a PYRO-915 furnace (Ohio Lumex). 20 mg of sample was introduced in the first chamber of the PYRO-915. Inside this chamber the mercury compounds were released from the solid matrix under a controlled heating mode. The parameters for the selective desorption of the mercury had previously been optimized by the authors [31]. A four-step program was set up. The temperature rate was kept at 40 $^\circ\text{C min}^{-1}$ for 575 s. Then the heating velocity was increased up to 50 $^\circ\text{C min}^{-1}$ where it was held for 200 s and then again up to 80 $^\circ\text{C min}^{-1}$ where it was held for a further 125 s. Air was used as carrier gas at 1 L min^{-1} . In the second chamber of the PYRO-915 kept at a temperature of 800 $^\circ\text{C}$, the desorbed mercury compounds were reduced to elemental mercury which was detected by atomic absorption spectrometry. The mercury species were identified from the temperature range in which they were released. This range comprises the temperature at which thermal release starts, reaches its maximum point and then returns to the baseline. The desorption profiles of the samples were compared with the reference desorption profiles of fifteen pure mercury compounds obtained in a previous work [31]. Two new mercury compounds were added to this reference database: HgS black and Hg-OM (mercury bound to organic matter). The Hg-OM species had not been considered in a previous desorption study with char samples [20]. The mercury standard for organic matter was prepared from a humic acid [33]. The humic acids contain COOH, OH and CO groups and, although the evolution of these groups depends on the rank of coal, this mercury compound was chosen as being representative of organic groups in coals [34,35].

The results obtained by HgTPD were compared with those obtained by the method based on sequential extraction. The procedure previously

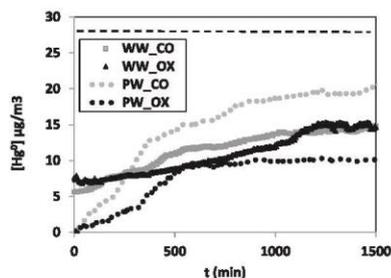


Fig. 1. Mercury adsorption curves for WW and PW in coal combustion with air (CO) and oxy-combustion (OX) atmospheres.

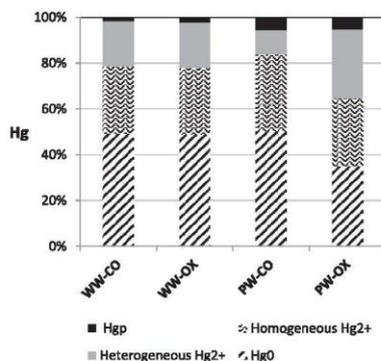


Fig. 2. Percentages of mercury retained in the char samples (Hgp), oxidized mercury (Hg²⁺) and elemental mercury (Hg⁰) in coal combustion with air and oxy-combustion atmospheres.

described [36] is a simplification of the US Environmental Protection Agency Method 3200 (US EPA Method 3200), which consists of three sequential extraction steps that split mercury species into three fractions depending on the solubility of each species in each fraction: F1 (mobile Hg (inorganic and organic Hg)), F2 (semi-mobile Hg (mainly Hg⁰, Hg²⁺ complexes)) and F3 (non-mobile Hg (mainly HgS)).

3. Results and discussion

The mercury retention capacities and the mercury adsorption curves for the two chars obtained from the gasification of wood waste (WW)

and plastic plus paper waste (PW), under combustion and oxy-combustion atmospheres (Table 1), are presented in Table 2 and Fig. 1. The PW char has a higher mercury retention capacity than WW in both atmospheres, as was observed in the previous studies [15,16]. The previous studies were performed in air combustion atmospheres containing the following reactive gases: O₂, SO₂, NO₂, HCl, balanced with N₂. From the effect of the characteristics of the chars on mercury retention it was concluded that the higher retention capacity of the PW chars was mainly due to their higher chlorine content (5%) and/or aluminum content (7%), i.e., elements with which mercury may react or amalgamate. It should be noted that the mercury retention capacities shown in Table 2 are the result of analyzing the sorbent directly by means of the AMA equipment. They represent the total amount of mercury retained in the sorbent (Hg⁰ + Hg²⁺). The kinetics of adsorption are reflected in the mercury adsorption curves (Fig. 1). The PW chars slowly start to adsorb mercury reaching their maximum retention capacity after approximately 500 min, whereas the WW chars quickly reach their maximum retention capacity. The oxidation of Hg⁰ may also be occurring in both chars. It must be remembered that the VM analyzer only detects Hg⁰.

Fig. 2 shows the percentages of i) mercury retained in the chars (i.e., Hgp), ii) the oxidized mercury in gas phase (Hg²⁺), resulting from homogeneous oxidation (gas–gas interaction) plus heterogeneous oxidation (gas–char interaction), and iii) the elemental mercury that was not retained in the sorbent (Hg⁰). The Hg²⁺ at the outlet of the reactor was determined by capturing it in an ion exchanger resin suitable for the selective extraction of Hg²⁺ species [32]. A resin bed was placed after the reactor for each mercury experiment which was then analyzed by means of the AMA equipment. Hg²⁺ from homogeneous oxidation is the result of an analysis of the resin without the sorbent whereas the Hg²⁺ from heterogeneous oxidation is the Hg²⁺ retained in the resin after the reactor with the sorbent. 30% of the Hg²⁺ was originated by homogeneous oxidation, as established in a previous study using the same oxy-combustion and combustion with air atmospheres [37]. In the present study, similar mercury retention capacities and mercury species distributions were obtained with the char from the

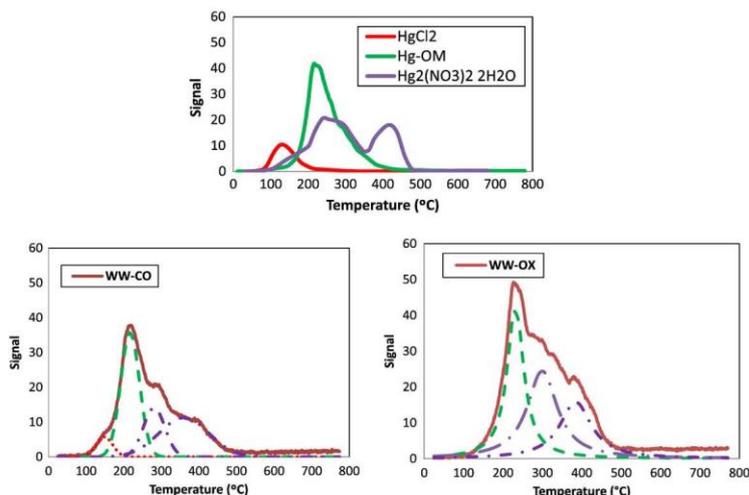


Fig. 3. Mercury thermal decomposition profiles of mercury standards and post-retention char WW in coal combustion with air and oxy-combustion.

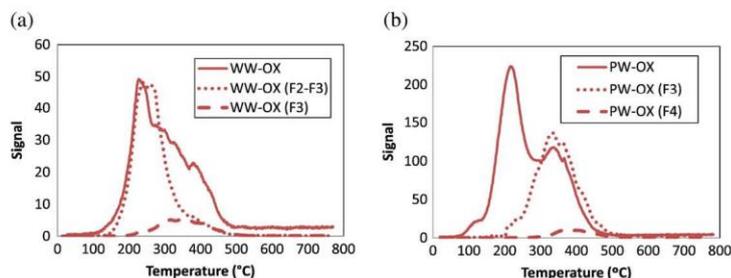
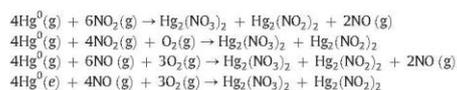


Fig. 4. Mercury thermal decomposition profiles of the different fractions after sequential extraction for a) WW-OX and b) PW-OX.

gasification of wood waste (WW) in both atmospheres. However, in the case of the char obtained from the gasification of plastic and paper waste (PW) not only was a higher mercury capture achieved under oxy-combustion conditions but also a higher heterogeneous mercury oxidation (30%). As can be seen in Fig. 1, whereas WW shows similar mercury adsorption curves for both atmospheres, PW shows a different kinetic behavior, indicating that the gas composition plays a role in the retention mechanism. These results suggest that different mercury species are retained or formed in the PW chars due to interactions with the gases in the atmosphere. It is therefore essential to be able to identify the mercury species in the sorbents in order to understand the mechanism of adsorption of mercury.

Mercury compounds were identified in the post-retention chars using the thermal desorption procedure (HgTPD) optimized by the authors in a previous study [31]. For this purpose, the desorption profiles of the mercury species present in the chars were compared with the desorption profiles of the mercury reference compounds (Figs. 3–4). Table 3 summarizes the high peak temperatures of the reference compounds likely to be found in post-retention chars. Similar mercury desorption curves were obtained for WW in the atmospheres of coal combustion (WW-CO) and oxy-combustion (WW-OX), the area below the curve being slightly lower in WW-CO due to the lower mercury retention. The mercury species retained in these atmospheres can be expected to be the same. The main mercury species identified were Hg-OM and $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Fig. 3) in both atmospheres. Where there is a large amount of organic matter, mercury can be expected to be bound to it. In fact, the loss of ignition (LOI) values which is an estimation of carbon content are 55% and 51% for PW and WW chars, respectively [15]. The formation of $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ can be explained by the fact that the gas compositions contain a relatively high concentration of NOx (Table 1). Reactions between the NOx species and the Hg^0 in gas phase may give rise to different mercury nitrates that might condense on the surface of the char sorbents. The formation of the different mercury nitrates could then occur via the following reactions [16]:



These mercury species, mainly $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$, crystallize from slightly acidified aqueous solutions (the formation of $\text{HNO}_2(\text{aq})$ and/or $\text{HNO}_3(\text{aq})$ has been confirmed in atmospheres containing NOx and H_2O [37]), in the form of hydrate. When the overlapping peaks are deconvoluted, the desorption curve for WW shows a shoulder at 150 °C and another between 250 and 370 °C a little higher than the peak corresponding to

$\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Fig. 3). The maximum temperature of decomposition for HgCl_2 and HgS red is approximately at 140 and 300 °C, respectively [31] and so the possible formation of these species cannot be ruled out. In addition to these species, it needs to be taken into consideration that HgS black decomposes at 190 °C and may overlap with the curve corresponding to Hg-OM (220 °C) (Table 3).

In order to verify the mercury species identified in the chars, a series of extractions were carried out by sequential extraction [36] and then analyzed by HgTPD (Fig. 4). The results after the extraction of F1 (inorganic compounds such as mercury nitrates and mercury chlorides) in WW confirm the formation of mercury nitrates and HgCl_2 , the latter in a low concentration (Fig. 4a). As can be seen, the main peaks that remain in the char after the extraction of F1 correspond to Hg-OM and/or HgS (F2–F3). HgTPD analysis of fraction F3 confirms a) the presence of HgS red in WW by the peak at 300 °C and b) that the peak at around 200 °C corresponds effectively to Hg-OM and not to HgS black since Hg-OM was extracted from the semi-mobile fraction F2.

The desorption profiles of PW (Fig. 5) show different distributions of mercury species retained in coal combustion with air and oxy-combustion which might explain the differences in mercury retention capacities (Table 2). Whereas HgS red (peak centered at 300 °C) is the main species in coal combustion in air, in the oxy-combustion atmosphere Hg-OM is the principal species. As in the case of WW, in PW the presence of HgS black and HgCl_2 cannot be ruled out. It is important to bear in mind that not only is HCl present in the gas composition but also that the chars from plastic and paper waste contain a high amount of chlorine [15]. The formation of mercury nitrates might also occur in PW in the same way as it does in WW. However, when the mercury retention is as high as in PW the main interactions are between mercury and sulfur and between mercury and organic matter in combustion and oxy-combustion conditions, respectively (Fig. 5).

Table 3
High desorption temperature of pure reference mercury compounds.

Reference Hg compounds	High peak T (°C)	Start T–end T decomposition peak (°C)
$\text{Hg}_2\text{Cl}_2^{20}$	119 ± 9	60–250
HgCl_2^{20}	138 ± 4	90–350
Hg-OM	220 ± 5	150–300
HgS black	190 ± 11	150–280
HgS red ²⁰	305 ± 12	210–340
HgO red ²⁰	308 ± 1; 471 ± 5	200–360; 370–530
HgO yellow ²⁰	284 ± 7; 469 ± 6	190–380; 320–530
$\text{Hg}_5\text{SO}_4^{20}$	295 ± 4; 514 ± 4	200–400; 410–600
HgSO_4^{20}	583 ± 8	500–600
$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}^{20}$	215 ± 4; 280 ± 13; 460 ± 25	150–230; 230–375; 375–520
$\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}^{20}$	264 ± 35; 427 ± 19	100–375; 376–500

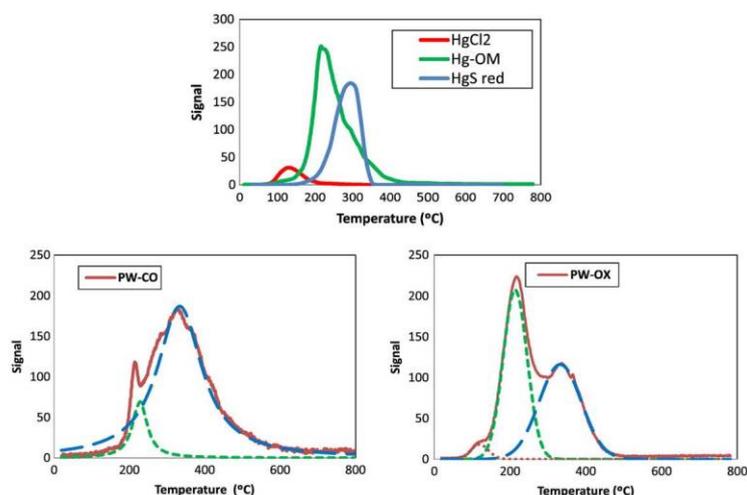


Fig. 5. Mercury thermal decomposition profiles of mercury standards and post-retention char PW in coal combustion with air and oxy-combustion.

The results obtained from the HgTPD analysis of the residues after sequential extraction of PW-OX verify the formation of Hg-OM. After the extraction from F1 of HgCl₂ and mercury nitrates, and from F2 of Hg-OM, the only peak remaining is the one corresponding to HgS red (300 °C) (Fig. 4b). The HgTPD analysis of the sample after total extraction (F4), confirms that HgS red is the other main species present in PW (Fig. 4b) since the peak at 300 °C has disappeared.

Because in oxy-combustion conditions a high concentration of H₂O is present, H₂SO₄ may form from SO₂/SO₃ [37]. Sulfuric acid would favor the adsorption of Hg⁰ on the surface of the organic matter [38] which would explain the formation of the Hg-OM species. Moreover, H₂SO₄ might favor mercury oxidation on the carbon surface [38] of

PW which would accord with the higher heterogeneous oxidation observed in PW under oxy-combustion conditions (Fig. 2). This different behavior is not observed in WW. Although both chars have similar LOI contents, the BET surface of WW is lower (2 m²·g⁻¹) than in PW (65 m²·g⁻¹) [15], and the interactions between mercury and organic matter are less likely. The predicted concentrations of each species obtained via peak integration using Origin 6.0 software are shown in Fig. 6 where a summary of the percentages of each species found in the post-retention chars is presented.

4. Conclusions

The chars from the gasification of paper and plastic wastes showed high mercury retention capacities in conditions of conventional coal combustion with air and oxy-combustion. In oxy-combustion conditions the chars also demonstrated a high heterogeneous oxidation capacity.

Different mercury species were identified on the chars by HgTPD technique after they had been used as sorbents depending on the composition of the flue gas and the type of char. This analysis was the key to interpreting the results. In an atmosphere enriched in CO₂ and H₂O the main mechanism of mercury retention in the chars with the highest retention capacity was the interaction with organic matter, while in an atmosphere with less CO₂ and H₂O, such as that of conventional coal combustion, Hg-S associations were mainly responsible for mercury capture. The principal mercury species identified in the char with the lowest mercury retention capacity (wood waste), was mercury bound to organic matter and Hg₂(NO₃)₂·2H₂O in both conditions. With the HgTPD technique it was also possible to identify other minority mercury species such as HgCl₂.

Acknowledgments

The financial support for this work was provided by the National Research Program under project CTM2011–22921. The authors thank

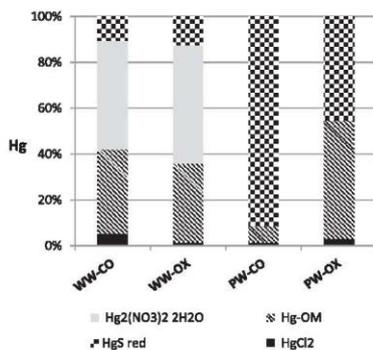


Fig. 6. Distribution of the mercury species in post-retention chars WW-CO, WW-OX, PW-CO and PW-OX.

the Energy Research Centre of the Netherlands for supplying the chars employed in this study, the Spanish Research Council (CSIC) for awarding Ms. Marta Rumayor a JAE-predoc fellowship and PCTI Asturias for awarding Ms. Nuria Fernandez-Miranda a pre-doctoral fellowship.

References

- [1] T.W. Clarkson, L. Magos, G.J. Myers, The toxicology of mercury – current exposures and clinical manifestations, *The New England Journal of Medicine* 349 (2003) 1731–1737.
- [2] M. Rallo, M.A. López-Antón, M.I. Contreras, M.M. Maroto-Valer, Mercury policy and regulations for coal-fired power plants, *Environmental Science and Pollution Research* 19 (2012) 1084–1096.
- [3] Spanish Pollutant Release and Transfer Register (PRTR), <http://www.prtr-es.es/infornes/pollutant.aspx?2012>.
- [4] United Nations Environmental Programme, Process optimization guidance for reducing mercury emissions from coal combustion in power plants, <http://www.uneep.org/hazardous/substances/Portals/9/Mercury/Documents/coal/UNEP90Mercury%20POC%20FINAL%202010...pdf2010>.
- [5] Environmental Protection Agency of United States, National emission standards for hazardous air pollutants from coal and oil-fired electric utility steam generating units and standards of performance for fossil-fuel-fired electric utility, industrial-commercial-institutional, and small industrial-commercial-institutional steam generating units, <http://www.epa.gov/mats/pdfs/20111216MATSfinal.pdf2011>.
- [6] Canadian Council of Ministers of the Environment, Canada-wide standards for mercury emissions from coal-fired electric power generation plants, http://www.cmec.ca/assets/pdf/hg_epg_cws_w_annex.pdf2006.
- [7] S. Sjostrom, M. Durham, C.J. Bastard, C. Marlin, Activated carbon injection for mercury control: overview, *Fuel* 89 (2010) 1320–1322.
- [8] K.C. Galbreath, C.J. Zygarlakis, Mercury transformations in coal combustion flue gas, *Fuel Processing Technology* 65–66 (2000) 289–310.
- [9] T.K. Gale, B.W. Iani, G.R. Offen, Mechanisms governing the fate of mercury in coal-fired power systems, *Fuel Processing Technology* 89 (2008) 139–151.
- [10] D.F. Pflughoeft-Hassett, D.J. Hassett, T.D. Buckley, L.V. Heebink, J.H. Pavlish, Activated carbon for mercury control: implications for fly ash management, *Fuel Processing Technology* 90 (2009) 1430–1434.
- [11] G. Skodras, I. Diamantopoulou, A. Zabanitou, G. Stavropoulos, C.P. Sakellariopoulos, Enhanced mercury adsorption in activated carbons from biomass materials and waste tires, *Fuel Processing Technology* 88 (2007) 749–758.
- [12] Z. Tan, J. Qiu, H. Zeng, H. Liu, J. Xiang, Removal of elemental mercury by bamboo charcoal impregnated with H₂O₂, *Fuel* 90 (2011) 1471–1475.
- [13] N. Asasian, T. Kaghazchi, M. Soleimani, Elimination of mercury by adsorption onto activated carbon prepared from the biomass material, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 18 (2012) 283–289.
- [14] K.T. Klasson, I.M. Lima, L.L. Bohem Jr., L.H. Wartelle, Feasibility of mercury removal from simulated flue gas by activated chars made from poultry manures, *Journal of Environmental Management* 91 (2010) 2466–2470.
- [15] A. Fuente-Cuesta, M. Diaz-Somoano, M.A. Lopez-Antón, M. Cieplik, J.L.G. Fierro, M.R. Martínez-Tarazona, Biomass gasification chars for mercury capture from a simulated flue gas of coal combustion, *Journal of Environmental Management* 98 (2012) 23–28.
- [16] A. Fuente-Cuesta, M.A. Lopez-Antón, M. Diaz-Somoano, M.R. Martínez-Tarazona, Retention of mercury by low-cost sorbents: influence of flue gas composition and fly ash occurrence, *Chemical Engineering Journal* 213 (2012) 16–21.
- [17] M.M. Maroto-Valer, Y. Zhang, B.G. Miller, E. Granite, Z. Tang, H. Pennline, Mercury oxidation and capture by coal chars, http://acs.ombibooksonline.com/data/papers/2004_1035.pdf2004 (Available in).
- [18] A.M. Rubel, R. Andrews, R. Gonzalez, J. Groppo, T. Robl, Mercury adsorption on combustion and gasifier by-products, Presented in the 56th Southeast Regional Meeting of the American Chemistry Society, Research Triangle Park, North Carolina, USA, November 10–13, 2004.
- [19] B. Wu, T.W. Peterson, F. Shadman, C.I. Senior, J.R. Morency, F.E. Huggins, G.P. Huffman, Interactions between vapour-phase mercury compounds and coal char in synthetic flue gas, *Fuel Processing Technology* 63 (2000) 93–107.
- [20] M. Rallo, A. Fuente-Cuesta, M.A. López-Antón, M. Diaz-Somoano, M.R. Martínez-Tarazona, M.M. Maroto-Valer, Speciation of Hg retained in gasification biomass chars by temperature-programmed decomposition, *Fuel Processing Technology* 126 (2014) 1–4.
- [21] C.S. Kim, G.E. Brown, J.J. Rytuba, Characterization and speciation of mercury-bearing mine wastes using X-ray absorption spectroscopy (XAS), *The Science of the Total Environment* 261 (2000) 157–168.
- [22] C.S. Kim, J.J. Rytuba, G.E. Brown, EXAFS study of mercury(II) sorption to Fe- and Al-(hydr)oxides I. Effects of pH, *Journal of Colloid and Interface Science* 271 (2004) 1–15.
- [23] C.S. Kim, S. Bloom, J.J. Rytuba, G.E. Brown, Mercury speciation by extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) spectroscopy and sequential chemical extractions: a comparison of speciation methods, *Environmental Science and Technology* 37 (2003) 5102–5108.
- [24] R. Fernández-Martínez, M.I. Rucandío, Study of extraction conditions for the quantitative determination of Hg bound to sulfide in soils from Almadén (Spain), *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 375 (2003) 1089–1096.
- [25] N.W. Revis, T.R. Osborne, D. Sedgley, A. King, Quantitative method for determining the concentration of mercury(II) sulphide in soils and sediments, *Analyst* 114 (1989) 823–825.
- [26] H. Sakamoto, T. Tomiyasu, N. Yonehara, Differential determination of organic mercury, mercury(II) oxide and mercury(II) sulfide in sediments by cold vapor atomic absorption spectrometry, *Analytical Sciences* 8 (1992) 35–39.
- [27] R. Rubio, G. Rauret, Validation of the methods for heavy metal speciation in soils and sediments, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 208 (1996) 529–540.
- [28] H. Biester, C. Scholz, Determination of mercury binding forms in contaminated soils: mercury pyrolysis versus sequential extractions, *Environmental Science and Technology* 31 (1997) 233–239.
- [29] M. Rallo, M.A. Lopez-Antón, R. Perry, M.M. Maroto-Valer, Mercury speciation in gypsums produced from flue gas desulfurization by temperature programmed decomposition, *Fuel* 89 (2010) 2157–2159.
- [30] M.A. Lopez-Antón, R. Perry, P. Abad-Valle, M. Diaz-Somoano, M.R. Martínez-Tarazona, M.M. Maroto-Valer, Speciation of mercury in fly ashes by temperature programmed decomposition, *Fuel Processing Technology* 92 (2011) 707–711.
- [31] M. Rumayor, M. Diaz-Somoano, M.A. Lopez-Antón, M.R. Martínez-Tarazona, Mercury compounds characterization by thermal desorption, *Talanta* 114 (2013) 318–322.
- [32] A. Fuente-Cuesta, M. Diaz-Somoano, M.A. López-Antón, M.R. Martínez-Tarazona, Oxidised mercury determination from combustion gases using an ionic exchanger, *Fuel* 122 (2014) 218–222.
- [33] R. Terzano, A. Santoro, M. Spagnuolo, B. Veleemans, L. Medici, K. Janssens, J. Gottlicher, M.A. Denecke, S. Mangold, P. Ruggiero, Solving mercury (Hg) speciation in soil samples by synchrotron X-ray microspectroscopic techniques, *Environmental Pollution* 158 (2010) 2702–2709.
- [34] Y.E. Yudovich, M.P. Ketris, Mercury in coal: a review, Part 1. Geochemistry, *International Journal of Coal Geology* 62 (2005) 107–134.
- [35] L.Y. Kizilshstein, A.G. Peretya'ko, G.I. Gofen, Concentration of impurity elements in coals from aspects of the concept of hard and soft acids and bases, *Khim. Tverl. Topl. (Chemistry of Solid Fuels)* 23 (2) (1989) 132–138.
- [36] M. Rumayor, M. Diaz-Somoano, M.A. López-Antón, M.R. Martínez-Tarazona, Application of thermal desorption for the identification of mercury species in solids derived from coal utilization, *Chemosphere* 119 (2015) 459–465.
- [37] N. Fernández-Miranda, M.A. López-Antón, M. Diaz-Somoano, M.R. Martínez-Tarazona, Effect of oxy-combustion flue gas on mercury oxidation, *Environmental Science and Technology* 48 (2014) 7164–7170.
- [38] E.A. Morris, D.W. Kirk, C.Q. Jia, Roles of sulphuric acid in elemental mercury removal by activated carbon and sulphur-impregnated activated carbon, *Environmental Science and Technology* 46 (2012) 7905–7912.

Capítulo 3.4

**Comparación de resultados
obtenidos en diferentes
dispositivos de desorción
térmica programada**

Como se ha mencionado a lo largo de este trabajo el mercurio puede existir en un gran número de formas químicas con una amplia gama de propiedades físicas y químicas. De la especiación de este elemento depende: (i) la manera en la que el mercurio se transporta desde la fuente de emisión y se deposita en el medioambiente; (ii) la estabilidad del mercurio en el medioambiente y su grado de biodisponibilidad; (iii) su toxicidad y (iv) su comportamiento en los diferentes procesos industriales.

Cuando se trata del estudio de la especiación de mercurio inorgánico en sólidos hemos ido demostrando que la desorción térmica programada presenta muchas ventajas, ya que es un método directo, rápido y de fácil manejo. Sin embargo, todavía tiene algunas cuestiones inherentes en el método que necesitan ser claramente definidas, como por ejemplo, la influencia de las condiciones de calentamiento en la determinación de la temperatura característica de desorción para cada compuesto de referencia, el efecto de la matriz de la muestra o las interferencias que se producen en el detector cuando se analizan muestras con elevado contenido en materia orgánica como consecuencia de la materia volátil desprendida durante el calentamiento.

El objetivo del trabajo expuesto en este capítulo (Publicación V y Patente), ha sido evaluar la exactitud y fiabilidad de la técnica analítica de desorción térmica programada mediante la comparación de los resultados obtenidos en tres dispositivos de desorción térmica que trabajan en condiciones diferentes. Una parte de este trabajo se ha desarrollado en el marco de una estancia breve en la Technische Universität Braunschweig, Alemania. En este trabajo se ha evaluado la influencia de las condiciones experimentales (rampa de calentamiento, flujo de gas, etc.) y matriz de la muestra en la identificación de las especies de mercurio en muestras con bajo contenido en materia carbonosa (cenizas volantes, yesos WFGD y suelos). Además, se ha diseñado un nuevo dispositivo de desorción térmica programada, que permite el análisis de muestras con elevado contenido en materia orgánica.

3.4.1. Metodología experimental

Los tres dispositivos utilizados en este trabajo para la determinación de especies de mercurio se han denominado HgTPD-1, HgTPD-2 y HgTPD-3, y están disponibles en laboratorios de investigación situados en España, Alemania y Reino Unido, respectivamente.

a. HgTPD-1

Este dispositivo y su modo de operación están descritos en el capítulo 3.1 (apartado 3.1.1). La Figura 3.4.1 muestra, a modo de resumen, las principales características del equipo. El equipo consta de un horno y un analizador de mercurio que opera en base a la espectrometría de absorción atómica diferencial de Zeeman. El horno consta de dos cámaras. En la primera cámara ocurre la desorción de las especies de mercurio mediante un calentamiento en tres pasos en un flujo de aire de 1 L min^{-1} . El programa de calentamiento es el siguiente: la temperatura se mantiene a $40 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 575 s, después la velocidad de calentamiento aumenta a $50 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ durante 200 s y finalmente sube hasta $80 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ durante 125 s. En la segunda cámara, la cual se mantiene a una temperatura de $800 \text{ }^\circ\text{C}$, es donde se reducen las especies de mercurio a Hg^0 , el cual será finalmente detectado en el analizador. El límite de detección de este dispositivo, asumiendo que todo el mercurio es liberado en un solo pico, es de 1 ng para una cantidad máxima de muestra de 100 mg ($0.01 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$).

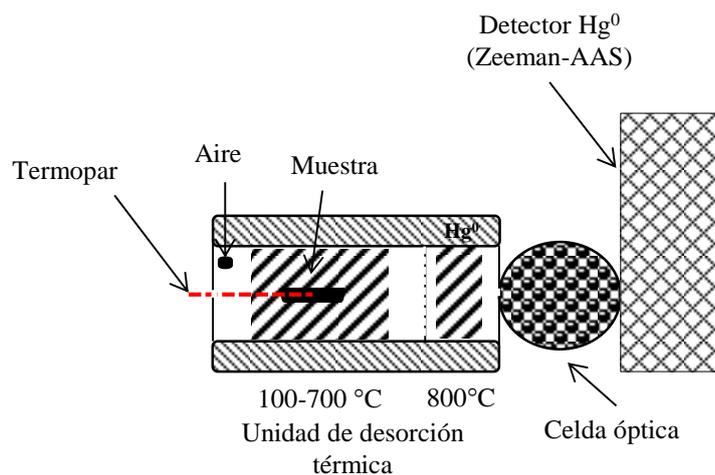


Figura 3.4.1. Dispositivo de desorción térmica programada HgTPD-1

b. HgTPD-2

Del mismo modo que el dispositivo HgTPD-1, el HgTPD-2 se compone de un horno y de una unidad de detección de mercurio (Figura 3.4.2). En este caso, el horno y una celda de cuarzo están colocados en el interior del sistema óptico de un espectrómetro de absorción atómica. La absorción de mercurio se detecta continuamente a 253 nm, en intervalos de 1 s. El horno está programado con una rampa de calentamiento de $30\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ y se emplea nitrógeno como gas portador, a un flujo de $300\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Los compuestos de mercurio volatilizadas de la muestra pasan a la celda de cuarzo, calentada a 800 °C mediante una bobina de platino, donde se reducen a Hg^0 . Este Hg^0 es detectado por absorción atómica con corrección de fondo mediante lámpara de deuterio. El límite de detección es de 40 ng para un peso máximo de muestra de 200 mg ($0.2\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$), asumiendo de nuevo que el mercurio se libera en un solo pico [1].

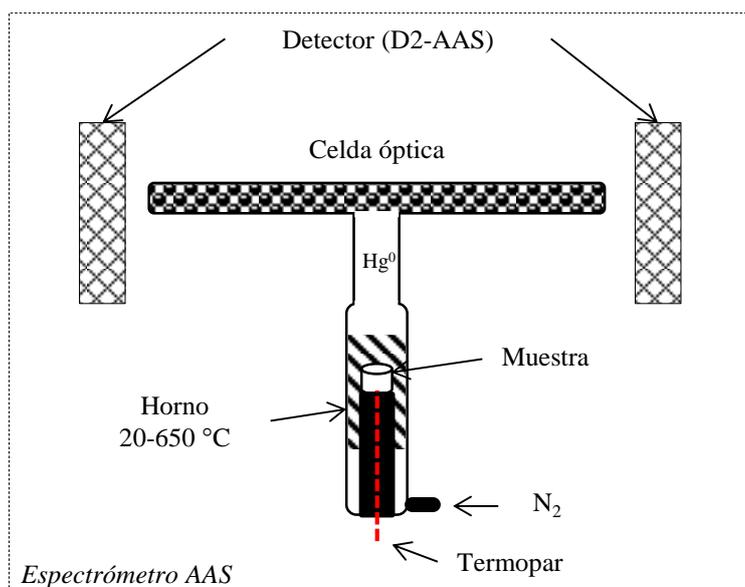


Figura 3.4.2. Dispositivo de desorción térmica programada HgTPD-2

c. HgTPD-3

El dispositivo HgTPD-3 está compuesto de una unidad comercial de disociación térmica (PS Analytical Thermogram model 50.042), acoplada a un analizador de mercurio que detecta el Hg^0 por fluorescencia atómica (Figura 3.4.3). La unidad de disociación térmica se compone de dos zonas: la zona de disociación programada térmicamente en el rango de 40-650 °C a una velocidad de calentamiento de $10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$, y una segunda zona que se mantiene a 800 °C para reducir a Hg^0 todos los compuestos de mercurio que se volatilizan de la muestra. En este dispositivo el gas portador es Argon con un flujo de $250\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. El límite de detección es de 2 ng para un peso máximo de muestra de 350 mg ($0.006\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) asumiendo que todo el mercurio es liberado de la muestra en un único pico.

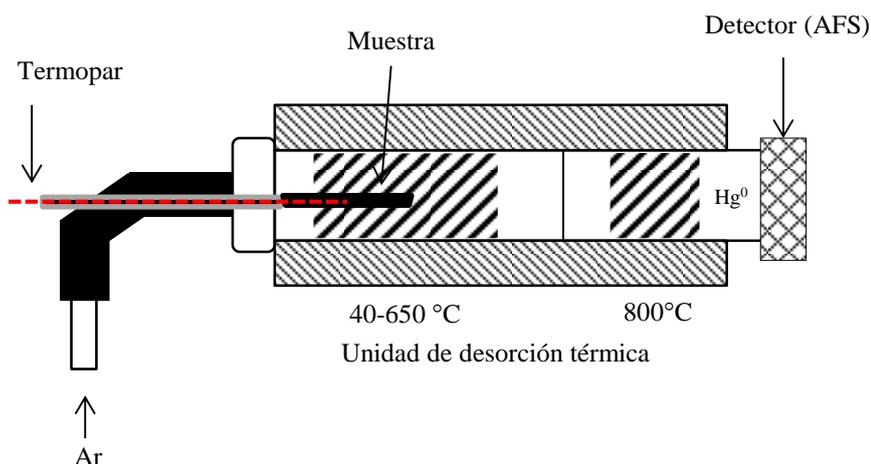
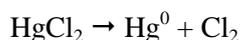


Figura 3.4.3. Dispositivo de desorción térmica programada HgTPD-3

3.4.2. Resultados

Las temperaturas de desorción para los compuestos de mercurio de referencia obtenidas con los tres dispositivos se muestran en la Tabla 3.4.1. Las temperaturas entre paréntesis corresponden a un segundo pico minoritario. Estas muestras de referencia fueron preparadas a partir de la mezcla y homogeneización de los compuestos de mercurio puros con sílice hasta alcanzar concentraciones de $10 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Debemos destacar que no hubo diferencias significativas cuando los compuestos puros se preparan en una matriz similar a las muestras estudiadas (cenizas volantes, yesos y suelos). En general, las temperaturas de desorción siguen el mismo orden creciente en los tres dispositivos: $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 \leq \text{HgCl}_2 < \text{Hg-FeS}_2 \leq \text{Hg-HA} \leq \text{HgS(negro)} < \text{HgS(rojo)} < \text{Hg}_2\text{SO}_4 < \text{HgO} < \text{HgSO}_4$. Este orden es, por lo tanto, independiente del gas portador (gas inerte o aire), flujo de gas ($250, 300$ o $1000 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) y de la rampa de calentamiento ($10, 30$ o $40\text{-}80 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$). Teniendo en cuenta la desviación estándar de los resultados no se han observado grandes diferencias en los perfiles de desorción obtenidos en los tres dispositivos, tan sólo destacar la peor sensibilidad del dispositivo HgTPD-1 para la

identificación de Hg_2Cl_2 . El equipo no alcanzó la suficiente resolución para desdoblar la señal en dos picos e identificar las dos reacciones involucradas en el proceso:



Esto podría ser consecuencia del elevado flujo que requiere este equipo para trabajar ($1000 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$). También hay que mencionar que, en general, las temperaturas obtenidas con el HgTPD-2 son más altas. Estas diferencias podrían estar relacionadas con la posición del termopar que controla continuamente la temperatura de la muestra. A diferencia de los otros dos equipos donde el termopar está colocado horizontalmente, en HgTPD-2 está colocado verticalmente en contacto directo con la muestra.

Tabla 3.4.1. Temperaturas características de desorción de los compuestos de mercurio de referencia obtenidas en HgTPD-1, HgTPD-2 y HgTPD-3

	Temperatura máxima de desorción (°C)		
	HgTPD-1	HgTPD-2	HgTPD-3
Hg₂Cl₂	119±9	102±3;183±1	80±5;130±10
HgCl₂	138±4	206±6	120±10
Hg-FeS₂	169±5	259±3	NA
Hg-HA (Hg-OM)	220±5	229±3	NA
HgS negro	190±11	217±3	205±5;(245±5)
HgS rojo	305±12	312±1	310±10
HgO	(308±1);471±5	(336±3);494±8	505±5
Hg₂SO₄	295±4;(514±4)	315±3;(448±1)	280±10
HgSO₄	583±18	585±1	540±20

NA: no analizado

Cuando las muestras de cenizas volantes, yesos y suelos fueron analizados con los tres dispositivos, las especies de mercurio identificadas fueron, en general, las mismas. Se observaron unas pequeñas diferencias debidas a los límites de detección

específicos de cada dispositivo. En el caso del dispositivo HgTPD-2, cuyo límite de detección es el mayor ($0.2 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$), las especies de mercurio en bajas concentraciones no se pudieron identificar.

Con el objetivo final de poder identificar especies de mercurio en todo tipo de sólidos y residuos contaminados con mercurio, no sólo se pretendió analizar muestras con bajo contenido en materia carbonosa, como las mencionadas anteriormente, sino analizar también una muestra de carbón como representación de todos aquellos materiales ricos en materia orgánica. La muestra de carbón sólo ha podido ser analizada en el dispositivo HgTPD-1 donde el gas portador es aire. Cuando el gas portador es inerte, como en el caso de HgTPD-2 y HgTPD-3, los hidrocarburos que se desprenden en atmósfera inerte (materia volátil) proporcionan una señal que aumenta el fondo e impide la detección. Sin embargo cuando se emplea aire como gas de arrastre, estos hidrocarburos se oxidan pero como contrapartida pueden ocurrir reacciones entre las especies de mercurio y la muestra, interfiriendo en la correcta identificación de las especies de mercurio. Para resolver estos inconvenientes se diseñó y optimizó un nuevo dispositivo a partir de HgTPD-1, denominado ahora HgTPD-1B, y para el que se ha solicitado una patente.

El dispositivo HgTPD-1B está formado por un nuevo horno de desorción térmica acoplado al módulo PYRO 915+ y al analizador en continuo de mercurio RA-915M (Figura 3.4.4). La novedad de este equipo es que el nuevo horno consta de dos cámaras: una primera cámara, donde se produce la volatilización de las especies de mercurio en una atmósfera inerte (N_2), evitando así posibles reacciones entre las especies de mercurio anteriormente mencionadas y, una segunda cámara, que permite la conexión con el horno PYRO 915+ evitando pérdidas de mercurio por condensación. Estas dos cámaras están controladas térmicamente lo que permite optimizar la rampa de calentamiento y la transferencia de calor entre los hornos. Otra de las novedades de este dispositivo es que una corriente de O_2 es introducida en el módulo PYRO 915+. De esta manera, se asegura la descomposición completa de la materia volátil de muestras con elevado contenido en materia carbonosa. Además, el equipo consta de un tubo interno de cuarzo que conecta este primer horno con el horno comercial PYRO 915+ evitando cualquier pérdida de mercurio durante el análisis. El nuevo horno se ha optimizado para unas condiciones de operación de $50 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ y un flujo de N_2 de $500 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, mientras

que el horno PYRO 915+ se mantiene a una temperatura constante de 800 °C, bajo un flujo de O₂ de 500 mL·min⁻¹. Del mismo modo que en HgTPD-1, en el horno PYRO 915+ todas las especies de mercurio se transforman en Hg⁰ para ser detectado en el analizador RA-915M.

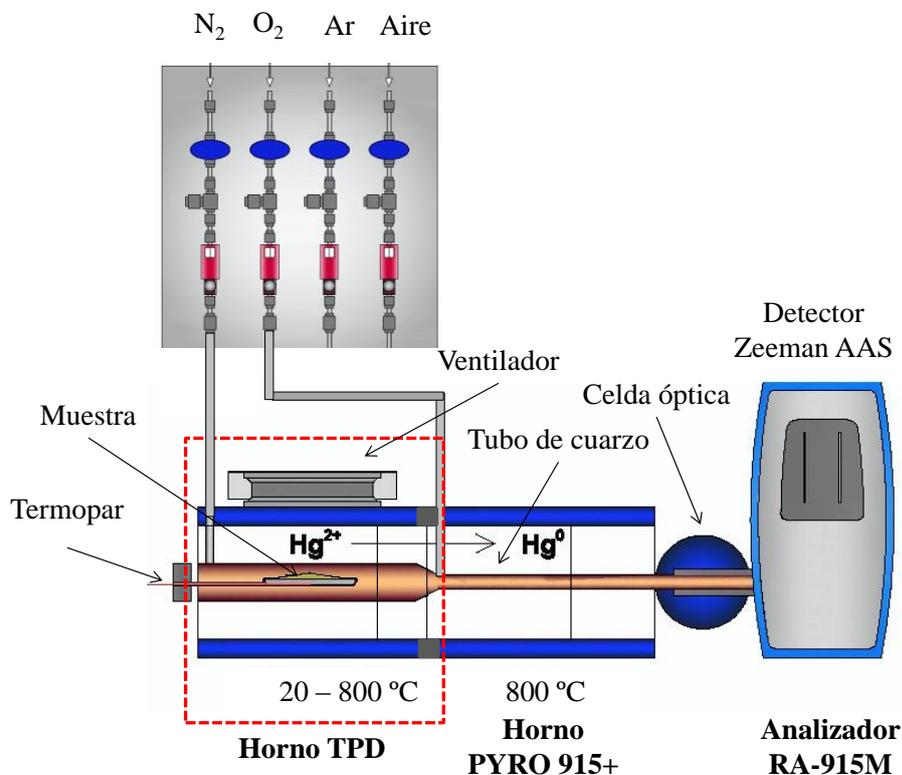


Figura 3.4.4. Dispositivo de desorción térmica programada HgTPD-1B

La Figura 3.4.5 muestra el perfil de desorción térmica de una muestra de carbón mediante el dispositivo HgTPD-1 y HgTPD-1B. El perfil de desorción obtenido con el nuevo dispositivo, desarrollado en este trabajo (Patente), permite diferenciar entre dos especies de mercurio que no fue posible diferenciar con el dispositivo HgTPD-1.

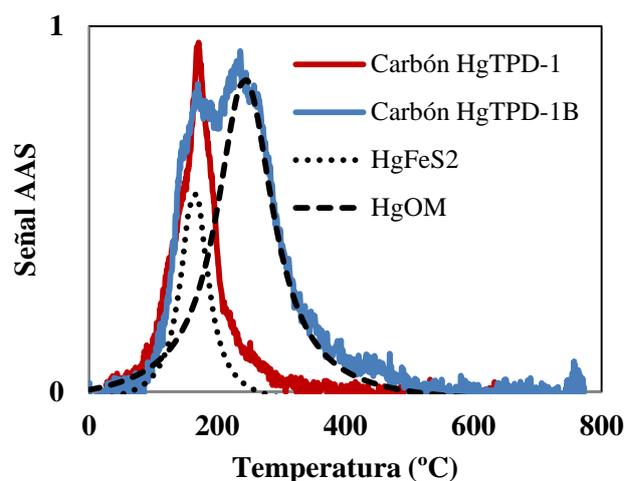


Figura 3.4.5. Perfiles de desorción térmica de una muestra de carbón obtenidos en los dispositivos HgTPD-1 y HgTPD-1B

Los resultados presentados en este capítulo demuestran: a) la fiabilidad de la técnica de la desorción térmica a temperatura programada para la identificación de especies de mercurio, siendo el límite de detección de cada dispositivo el que determina las principales diferencias entre los resultados y b) las especies de mercurio en muestras carbonosas pueden ser también identificadas de forma selectiva mediante el nuevo dispositivo HgTPD-1B desarrollado en este trabajo.

3.4.3. Publicaciones relacionadas y Patentes

❖ **Publicación V**



A comparison of solid phase mercury speciation methods using thermal desorption

Rumayor M, Lopez-Anton MA, Díaz-Somoano M, Maroto-Valer MM, Richard JH, Biester H, Martínez-Tarazona MR
Environmental Science & Technology (enviada)

❖ **Patente**

Equipo de identificación de especies de mercurio en sólidos

Rumayor M, Lopez-Anton MA, Díaz-Somoano M, Martínez-Tarazona MR.

Nº solicitud: 201530310

País de prioridad: España

Fecha de prioridad: 11/03/2015

Entidad titular: Consejo Superior de Investigaciones Científicas

3.4.4. Referencias bibliográficas

[1] Biester H. Scholz C. *Determination of Mercury Binding Forms in Contaminated Soils: Mercury Pyrolysis versus Sequential Extractions.* Environmental Science & Technology 31 (1996) 233-239.

Environmental Science & Technology

This document is confidential and is proprietary to the American Chemical Society and its authors. Do not copy or disclose without written permission. If you have received this item in error, notify the sender and delete all copies.

A comparison of solid phase mercury speciation methods using thermal desorption

Journal:	<i>Environmental Science & Technology</i>
Manuscript ID:	Draft
Manuscript Type:	Article
Date Submitted by the Author:	n/a
Complete List of Authors:	Rumayor, Marta; National Institute of Coal, Lopez-Anton, M. Antonia; Instituto Nacional del Carbón, Química Ambiental Diaz Somoano, Mercedes; Instituto Nacional del Carbón, Maroto-Valer, M.M.; Heriot-Watt University, Richard, Jan-Helge; Technische Universität Braunschweig, Inst. f. Geoökologie, Abt. Umweltgeochemie Biester, Harald; Institut für Geoökologie, Martínez-Tarazona, María Rosa; Instituto Nacional del Carbón, CSIC, Química Ambiental

SCHOLARONE™
Manuscripts

1

2

3 A comparison of solid phase mercury speciation methods using
4 thermal desorption

5

6

7

8 M. Rumayor^a, M. A. Lopez-Anton^{a*}, M. Díaz-Somoano^a, M. M. Maroto-Valer^b, J-H.
9 Richard^c, H. Biester^c, M. R. Martínez-Tarazona^a

10

11

12 ^aInstituto Nacional del Carbón (CSIC), Francisco Pintado Fe, 26, 33011, Oviedo, Spain

13 ^bCentre for Innovation in Carbon Capture and Storage (CICCS), School of Engineering
14 & Physical Sciences, Heriot-Watt University, Edinburgh, EH14 4AS, United Kingdom

15 ^cTechnische Universität Braunschweig, Institut für Geoökologie, Langer Kamp 19c,
16 38106 Braunschweig, Germany

17

18

19

20 *Corresponding author:

21 Phone: +34 985 119090

22 Fax: +34 985 297662

23 Email: marian@incar.csic.es

24

25

26 **Abstract**

27 The analysis of mercury species in solids is essential for assessing the risk of disposal or
28 re-use of mercury-contaminated materials. This study evaluates the accuracy and
29 reliability of thermal desorption as a technique for identifying mercury species by
30 means of different thermo-desorption devices (HgTPD). For this purpose, mercury
31 species present in samples related with coal utilization processes were identified. Three
32 devices were used for the analysis of samples free of carbon or with low carbon content
33 (fly ashes, gypsums and soils). In spite of the fact that these devices employ different
34 experimental conditions (i.e., heating rate, gas flow and carrier gas), the mercury
35 species identified in the samples were comparable in all cases. The differences found in
36 the detected species were due solely to the different detection limits of the devices.
37 Mercury speciation by thermo-desorption in coal was greatly affected by interferences
38 from pyrolysis products of the organic matter. Because of this, one of the devices was
39 modified. The new device consists of two furnaces and two gas inlets to allow thermal
40 oxidation of organic pyrolysis products and the identification of mercury species in
41 carbonaceous samples. This new approach offers the application of thermal desorption
42 to mercury speciation in a wide range of materials contaminated with mercury.

43

44 **Keywords:** mercury; speciation; coal; sub-products, thermal desorption

45

46

47

48

49 1. Introduction

50 Mercury (Hg) is a metal with unique characteristics. Its high vapor pressure and
51 surface tension facilitates its distribution in the atmosphere, causing widespread
52 contamination. Mercury is recognized as a heavy metal of global concern. In January
53 2013, various governments signed up to the Minamata Convention¹ whose objective is
54 to protect human health and the environment from anthropogenic emissions of mercury
55 and mercury compounds. Although Hg is found in nature in the form of cinnabar (red
56 HgS), metacinnabar (black HgS), livingstonite (HgSb₄S₇), coloradite (HgTe),
57 tiemannite (HgSe) and calomel (Hg₂Cl₂), human activity has changed the global Hg
58 cycle and increased the amount of mercury that people can be exposed to. Mercury
59 entering water, soil and atmosphere from anthropogenic emissions is in the form of
60 elemental mercury (Hg⁰), inorganic mercury (Hg²⁺ and Hg⁺) and organic mercury.
61 Inorganic mercury is linked to sulfide, chloride, nitrate, oxide or sulfate. Depending on
62 the source and the environmental conditions, mercury can be transformed into different
63 forms that show distinct behaviors, bioavailability and toxicity. Therefore, it is essential
64 to know the chemical form of this element in order to be able to predict its behavior in
65 the ecosystem and find suitable remediation methods for its control.

66 Coal combustion is the main anthropogenic source of mercury emissions, followed
67 by metal smelting, cement production and waste incineration.^{2,3} The emissions of
68 mercury from thermal power stations and other combustion installations account for
69 55.4% of the total amount of mercury emitted in Europe in 2012⁴. Coal fired power
70 plants also generate Hg-loaded solid wastes,⁵ such as fly ashes and gypsum. These sub-
71 products are disposed of in landfills or re-used as raw materials, with the consequent
72 risk of being released to water or to the atmosphere. The environmental impact of
73 mercury depends on the mode of occurrence in these solids.

74 Mercury speciation in solids can be measured via different techniques. X-ray
75 absorption Spectroscopy (EXAFS) is a powerful technique that provides detailed
76 information about the form and neighboring atoms of Hg. However, EXAFS is
77 generally effective in samples with concentrations of Hg higher than 1 mg kg⁻¹.
78 Moreover, accessibility to this equipment is usually limited.⁶⁻⁸ The Sequential Chemical
79 Extraction (SCE) procedure which uses sequentially arranged solvents to extract Hg
80 species into different liquid fractions has low detection limits. However, the main
81 drawback of this method is the possible chemical alteration of the sample by the
82 solvents, which decreases the selectivity of the method.⁹⁻¹¹ A promising technique with
83 low detection limits is that based on thermal programmed desorption (HgTPD).¹²⁻¹⁴
84 Moreover, HgTPD is an easily accessible technique which can be implemented without
85 the need for complicated instrumentation or for the time-consuming sample pre-
86 treatment required by EXAFS and SCE. HgTPD is based on the low stability of Hg
87 compounds at low temperatures, which allows mercury species to be identified by their
88 characteristic temperatures of decomposition or desorption. Table 1 shows desorption
89 temperatures for the main mercury compounds as described in the literature, obtained
90 by using different experimental devices and conditions. The technique has been tested
91 on a wide variety of solids, which include; sediments and soils,¹⁵⁻¹⁸ waste lamps,¹⁹ fly
92 ashes,^{18,20} gypsum²¹⁻²³ and sorbents from Hg retention.^{24,25} However, the validity of the
93 method must remain open to doubt until the influence of several instrumental
94 parameters upon the results has been clearly established. Some of these questions
95 concern the overlapping of peaks, possibly related to the heating rate, and the selection
96 and preparation of the mercury reference compounds regarding the possible effects the
97 matrix might have upon them.

98 Table 1. High peak desorption temperatures of mercury compounds obtained in
99 different solid matrices and experimental conditions.

100

101 To clarify these matters and to evaluate the robustness and reliability of the thermal
102 desorption method for identifying mercury species in solids, this study evaluates the
103 results provided by three HgTPD devices under different conditions using several types
104 of solids sampled from coal utilization processes.

105 2. Method and materials

106 2.1 Samples

107 The samples studied were sub-products from coal combustion processes (fly ashes
108 and gypsums), contaminated soils from the coal industry and a coal. The fly ashes,
109 namely CTL, CTA and CTP, were obtained from two pulverized coal power plants and
110 a fluidized bed combustion plant, respectively. The characteristics of these fly ashes
111 have been described elsewhere.¹⁸ Two samples of gypsum (Gypsum A and Gypsum Z)
112 were collected from the Wet Flue Gas Desulfuration Plants (WFGD) of two 1200 MW
113 power stations. These gypsum samples have been previously characterized by the
114 authors.²¹ The soil samples were collected from the surrounding area of a coking
115 plant²⁶. PUSH3 and FAR2 were taken from points close to, and outside, the area of
116 greatest activity of the plant, respectively, whereas TDIST1 was sampled at the point of
117 maximum mercury concentration.²⁷ The coal sample (CL-Sb) was a low rank coal.

118 Eight pure Hg compounds (HgCl_2 , Hg_2Cl_2 , black HgS, red HgS, Hg-HA (humic
119 acid), HgO, Hg_2SO_4 and HgSO_4) were blended by successive dilutions with different
120 materials (silica flour, sand, fly ash, gypsum and a soil) in order to simulate different
121 matrices until mercury concentrations of up to $10 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ were obtained. These blends

5

122 were used as reference samples. The mercury compounds were chosen as being the
123 most likely species to be found in the type of solids evaluated. Additionally, a mercury
124 reference material was prepared from humic acid, according to a previously described
125 method.²⁸ The reference material, labelled in this paper either as Hg-OM or Hg-HA,
126 simulates possible linkages of mercury to organic and carbon matter in soils, coals and
127 unburned carbon present in fly ashes.^{29,30} It contains COOH, OH and CO groups, the
128 presence of which in coal depends on the rank of the coal. A sample of natural pyrite
129 (FeS₂) was used as the reference compound for mercury associated to the pyrite (Hg-
130 FeS₂) present in the coal sample.

131 2.2 Hg-thermo-desorption devices

132 Three devices, designated as HgTPD-1, HgTPD-2 and HgTPD-3, operating in
133 laboratories in Spain, Germany and United Kingdom, respectively, were used in this
134 study to identify the mercury species by means of thermal programmed desorption
135 (Figure 1).

136

137 **Figure 1.** Schematic diagrams of Hg thermo-desorption devices: (a) HgTPD-1; (b)
138 HgTPD-2 and (c) HgTPD-3

139

140 HgTPD-1 consists of a continuous mercury analyzer (RA-915) coupled to a furnace
141 (PYRO-915), both from Lumex (Figure 1a).¹⁴ The analyzer RA-915 operates on the
142 basis of differential Zeeman atomic absorption spectrometry and high frequency
143 modulation of light polarization. The PYRO-915 furnace consists of two chambers in
144 series. The first chamber serves to pyrolyze the solid samples. In this chamber mercury
145 compounds are released from the solid matrix in a controlled 3-step heating mode and

6

146 an air flow of $1 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$. The temperature rate was kept at $40 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ for 575 s. Heating
147 rate was then increased up to $50 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, where it was held for 200 s and then up to 80
148 $^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ where it was held for a further 125 s. The second chamber, which was kept at
149 approximately 800°C , served to reduce the mercury compounds to elemental mercury.
150 The temperature of the sample was continuously monitored. The detection limit of the
151 system was 1 ng for a maximum sample weight of 100 mg ($0.01 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) assuming that
152 all the Hg would be released within a single peak.

153 The HgTPD-2 device (Figure 1b) consists of an electronically controlled heating
154 unit and a mercury detection unit.¹² For detection of mercury, a quartz cell, where the
155 thermally released Hg^0 was purged, was placed in the optical system of an atomic
156 absorption spectrometer (Perkin Elmer AAS 3030), where Hg absorption was detected
157 at 253.7 nm in continuous detection mode (1 s intervals). Measurements were carried
158 out at a heating rate of $30 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ and a N_2 flow of $300 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. All the released Hg
159 compounds were transformed to Hg^0 through thermal reduction by being made to pass
160 through a quartz glass tube heated by a platinum coil (800°C), and detected by AAS in
161 continuous detection mode with D2-background correction. The detection limit of the
162 system was 40 ng for a maximum sample weight of 200 mg ($0.2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) assuming that
163 all the Hg would be released within a single peak.¹²

164 HgTPD-3 consists of a thermal dissociation rig (PS Analytical Thermogram model
165 50.042) coupled to a mercury analyzer (PS Analytical Sir Galahad Mercury Analyzer
166 model 10.525) (Figure 1c).³¹ The commercial thermal dissociation unit was modified to
167 optimize the distribution of temperature along the work-tube between the programmed
168 dissociation zone ($40\text{--}650^\circ\text{C}$ max) and the “cracker” zone (operated at 800°C), where
169 the volatilized mercury compounds were fully dissociated before being detected as
170 elemental mercury by the atomic fluorescence detector. The mercury compounds

171 present in the solid sample were subjected to a programmed rise in temperature of 10
172 °C·min⁻¹ and an Ar flow of 250 mL·min⁻¹. The detection limit of the device was 2 ng
173 for a maximum sample weight of 350 mg (0.006 mg kg⁻¹) assuming that all the Hg
174 would be released within a single peak.

175 3. Results and discussion

176 The results of this study are divided into three sections to facilitate discussion: (i)
177 the characteristic desorption temperature for the reference mercury compounds; (ii) the
178 speciation of mercury in samples with low carbon content (fly ashes, gypsums and
179 soils) and (iii) the speciation of mercury in a coal sample.

180 3.1. Reference mercury compounds

181 The mercury species in the solid samples were identified on the basis of the
182 temperature at which they were released. The reference materials prepared from pure
183 mercury compounds were tested to determine their specific thermograms and maximum
184 temperature of decomposition which serve subsequently as a standard of comparison for
185 the profiles obtained from the solid samples. Table 2 summarizes the maximum
186 temperature of decomposition (high peak temperature) in the three devices for each Hg
187 reference material using silica powder as the sample matrix. When the reference
188 compounds were prepared using the same matrix of the samples studied (fly ash,
189 gypsum and soil), the high-peak temperatures obtained were similar. The tests for
190 speciation of mercury in the different matrices were carried out in HgTPD-1 in the case
191 of fly ash, gypsum and soil samples and in HgTPD-3 for fly ash and gypsum.
192 Regardless of the flow rate (from 250 to 1000 mL min⁻¹), carrier gas (inert or air) or
193 heating ramp (from 10 to 80 °C min⁻¹), the temperature decomposition rate of the

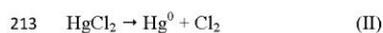
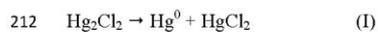
194 mercury species fell into the following increasing order: $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 \leq \text{HgCl}_2 < \text{Hg-FeS}_2 \leq$
195 $\text{Hg-HA} \leq \text{HgS}(\text{black}) < \text{HgS}(\text{red}) < \text{Hg}_2\text{SO}_4 < \text{HgO} < \text{HgSO}_4$ in all three devices.

196

197 **Table 2.** High peak temperatures of mercury compounds obtained in HgTPD-1,
198 HgTPD-2 and HgTPD-3 devices.

199

200 Taking into account the standard deviation of the results, no significant differences
201 were observed in the identification of mercury compounds. However, the following
202 variations were detected in the maximum temperature of desorption: 1) in general, the
203 temperatures of desorption obtained with HgTPD-2 were slightly higher than those of
204 HgTPD-1 and -3. These differences may be related to the position of the thermocouple
205 that controls the temperature of the sample. In the case of HgTPD-2 the thermocouple is
206 placed vertically in contact with the sample (Figure 1b). However, in devices HgTPD-1
207 and -3 the thermocouple is horizontally positioned inside the sample boat, but not in
208 direct contact with the whole sample (Figure 1a and c); 2) Hg_2Cl_2 shows one
209 decomposition peak in HgTPD-1 whereas there are two peaks in HgTPD-2 and -3. As
210 already explained in previous works,^{19,31} the two peaks are probably a consequence of
211 the decomposition of Hg_2Cl_2 in two steps:



214 the second peak of Hg_2Cl_2 being close to the temperature of decomposition of HgCl_2 in
215 HgTPD-2 and -3 (Table 2). Failure to resolve the decomposition peaks of Hg_2Cl_2 in
216 HgTPD-1 is a consequence of the higher flow rate (1000 mL min^{-1}) used in this device;

217 3) the thermograms obtained for metacinnabar or black HgS may show two small peaks
218 at the top of the profile in HgTPD-3, as was previously observed by Lopez-Anton et
219 al.³¹ However, this compound decomposes at approximately 200°C in all cases and 4)
220 the species HgO and Hg₂SO₄ both start and end decomposing at similar temperatures in
221 all three devices. However, when the experiments are running at the lowest heating rate,
222 as in the case of HgTPD-3 (10°C min⁻¹), the profile presents only one peak, which
223 corresponds to the main peak identified in the other two devices. The secondary peaks
224 in the HgTPD-1 and HgTPD-2 thermograms are indicated in parenthesis in Table 2.

225 In summary, the results show that mercury compounds decompose in the same order
226 in all three experimental devices, the small differences observed being due to the
227 specific experimental conditions of each device. Therefore, each device needs to be pre-
228 calibrated to be able to accurately assign to each mercury compound its characteristic
229 temperature of desorption.

230 3.2. Mercury species in samples with a low carbon content

231 Table 3 compares the mercury species identified by the three devices in all the
232 samples studied. Because the coal sample can only be analysed using the modified
233 HgTPD-1 equipment, the results for coal will be evaluated in a separate section.
234 Discussion of the different mercury compounds identified in each type of sample (Table
235 3) is not a matter for this work and has already been described in previous studies
236 carried out in HgTPD-1 by the authors.^{18,23} Nevertheless, it is worth mentioning that in
237 those studies red HgS and mercury bound to unburned particles (namely either Hg-OM
238 or Hg-HA), were the main species present in the fly ashes. HgSO₄ was also found in the
239 fly ash produced in the fluidized bed combustion power plant. In the soil samples, red

240 HgS and mercury bound to humic acids (Hg-HA) were the main species identified,
241 whereas black HgS was the main species found in the gypsum samples.

242

243 **Table 3.** Species of mercury identified in fly ashes, gypsums, soils and coal by three
244 thermo-desorption devices.

245

246 The present study is mainly focused on evaluating how the identification of mercury
247 species by thermal desorption might be influenced by the experimental conditions and
248 the characteristics of the equipment. As can be seen in Table 3, regardless of the number
249 of species detected in each sample with each equipment, there are no discrepancies in
250 the type of species identified, except in the case of the gypsum sample Z, where black
251 HgS or red HgS were identified depending on the equipment used. However, this
252 discrepancy is not a consequence of any change in equipment or analytical conditions,
253 but rather it is a result of the ageing of the sample between each analysis in the different
254 devices. Gypsum Z was first analysed in HgTPD-3 and five years later in HgTPD-1 and
255 -2. In the first analysis performed in HgTPD-3 the species identified was black HgS, the
256 most unstable sulphide, whereas in HgTPD-1 and -2 the high-peak temperature
257 corresponds to that of red HgS, the most stable.

258 In view of these results, several points need to be made regarding the thermal
259 desorption technique:

260 a) Detection limit: In some samples, because they were in small concentrations,
261 mercury species such as HgSO₄, HgCl₂ and HgO, could not be identified by the
262 HgTPD-2 device (Table 3), since it has a higher detection limit (0.2 mg Kg⁻¹) than

263 HgTPD-1 (0.01 mg Kg^{-1}) and HgTPD-3 (0.006 mg Kg^{-1}). It should also be
264 mentioned that the detection limit was always calculated assuming that all mercury
265 is released within a single peak. If a thermogram shows multiple peaks, this means
266 that the detection limit has decreased.

267 b) Heating ramp: One of the most important variables when thermal desorption is
268 used to identify mercury species is the effect of the heating ramp on the high-peak
269 temperature obtained for each mercury compound. The usual heating rate ranges
270 from 10 to $50 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ (Table 1). In this study 10 , 30 and $40\text{-}80 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ were used
271 in each case bearing in mind that the heating ramp in the experimental device needs
272 to be optimized to obtain the best possible resolution peak as the heating ramp also
273 depends on the flow rate. It should be mentioned that a low heating rate does not
274 necessarily favor peak resolution. In fact, in the equipment that will be described in
275 the following section (HgTPD-1B) the heat rate was tested from 10 to $50 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$
276 and the best peak resolution was obtained at $50 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

277 c) Carrier gas and flow rate: Although in the case of the fly ashes, gypsums and soils
278 studied, these parameters did not affect the identification of mercury species, a high
279 carrier gas flow rate (1000 mL min^{-1}) may reduce the sensitivity of the equipment,
280 causing peaks to overlap for some mercury species. For example, Hg_2Cl_2 presents
281 one peak in the profile obtained with HgTPD-1, whereas in HgTPD-2 (300 mL min^{-1})
282 and HgTPD-3 (250 mL min^{-1}) the thermogram shows two peaks (Table 2). It
283 should be pointed out that HgTPD-1 cannot work at a flow rate lower than 1000
284 mL min^{-1} .

285 d) Type of gas. Inert gases are generally used in this type of equipment, but HgTPD-1
286 uses air instead of N_2 or Ar as carrier gas. The carrier gas can affect mercury

287 detection in samples with a large amount of carbon matter, as will be discussed in
288 the following section.

289

290 3.3. Mercury species in the coal sample

291 The identification of mercury species in the coal sample using HgTPD-2 and
292 HgTPD-3 was not possible due to interferences with the mercury detector signal
293 resulting from the pyrolysis products released during heating coal in the inert
294 atmosphere. Therefore, air was employed as carrier gas in HgTPD-1 to oxidize the
295 carbon compounds in the gas phase. However, uncontrolled reactions may take place
296 during decomposition or desorption of the mercury species in air influencing the
297 specific temperature for each species. For this reason we constructed a new set-up³²
298 based on a modification of HgTPD-1 and labelled HgTPD-1B (Figure 2).

299

300 **Figure 2.** Schematic diagram of a new Hg thermo-desorption device (HgTPD-1B)

301

302 The HgTPD-1B device consisted of a new thermo-desorption furnace coupled to the
303 PYRO 915 furnace and the continuous mercury analyzer (RA-915). The novelty of this
304 device is that in the new furnace the desorption of mercury species is carried out using
305 N₂ an inert gas to avoid interferences, while at the same time O₂ is introduced in the
306 commercial PYRO furnace to ensure that the decomposition of the volatile matter from
307 coal is completed. The new furnace consists of two chambers, in the first of which
308 desorption of the mercury species occurs, while the second chamber ensures that the
309 temperature is maintained to avoid cool zones and the condensation of Hg until it enters
310 the PYRO furnace. The new furnace also contains two temperature controllers that

311 allow the heating ramp and the temperature in the zone between the new and PYRO
312 furnace to be optimized. The sample is weighed in a sample boat and its temperature is
313 controlled by a thermocouple, as in the unmodified HgTPD-1 equipment. Moreover, in
314 HgTPD-1B, the sample boat is placed inside a quartz tube to avoid any loss of mercury
315 during the decomposition of the sample until it reaches the analyzer. Measurements are
316 carried out at a heating rate of $50\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ and a N_2 flow of $500\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. The PYRO
317 915 unit is kept at $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ under an O_2 flow of $500\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

318 Figure 3 contrasts the thermograms obtained for the coal sample (CL-Sb) using the
319 HgTPD-1 and HgTPD-1B devices. As can be seen, one single peak at around 170°C
320 was obtained when the analysis was performed in the HgTPD-1 device, whereas two
321 main peaks at approximately 165 and 215°C were recorded in HgTPD-1B. In this way a
322 higher peak resolution was attained with the new set-up that enabled us to detect Hg-
323 FeS_2 and Hg bound to organic matter (Hg-OM) (Table 2). In short, the new HgTPD-1B
324 device developed by the authors³² is able to identify mercury species in coals, preparing
325 the way for a more extensive study on the identification of mercury in different types of
326 coals and carbonaceous materials, a task that until now has proved to be very difficult
327 by means of other techniques.

328

329 **Figure 3.** Thermal profile of coal sample CL-Sb obtained in the HgTPD-1 and HgTPD-
330 1B devices

331

332 Acknowledgments

333 The authors are grateful to the National Research Program under project CTM2011-
334 22921 and thank the Spanish Research Council (CSIC) for awarding Ms. Marta

335 Rumayor a JAE-predoc fellowship and for financing her stay at the Technische
336 Universität Braunschweig, Institut für Geoökologie (Germany).

337

338 References

339 (1) United National Environmental Programme (UNEP), 2013;
340 <http://www.mercuryconvention.org/Home/tabid/3360/Default.aspx>

341 (2) Pirrone, N.; Cinnirella, S.; Feng, X.; Finkelman, R. B.; Friedli, H. R.; Leaner, J.;
342 Mason, R.; Mukherjee, A. B.; Stracher, G. B.; Streets, D. G.; Telmer, K. Global
343 mercury emissions to the atmosphere from anthropogenic and natural sources.
344 *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*. **2010**, *10*, 5951-5964.

345 (3) Rallo, M.; López-Antón, M. A.; Contreras, M. L.; Maroto-Valer, M. M. Mercury
346 policy and regulations for coal-fired power plants. *Environ. Sci. Pollut. R.* **2012**, *19*,
347 1084-1096.

348 (4) European Pollutant Release and Transfer Register (E-PRTR), 2012;
349 <http://prtr.ec.europa.eu/Home.aspx>

350 (5) Fuente-Cuesta, A.; Lopez-Anton, M. A.; Diaz-Somoano, M.; Martinez-Tarazona, M.
351 R. Retention of mercury by low-cost sorbents: Influence of flue gas composition
352 and fly as occurrence. *Chem. Eng. J.* **2012**, *213*, 16-21.

353 (6) Huggins, F. E.; Yap, N.; Huffman, G. P.; Senior, C. L. XAFS characterization of
354 mercury captured from combustion gases on sorbents at low temperatures. *Fuel*
355 *Process. Technol.* **2003**, *82*, 167-196.

356 (7) Kim, C. S.; Bloom, N. S.; Rytuba, J. J.; Brown, G. E. Mercury Speciation by X-ray
357 Absorption Fine Structure Spectroscopy and Sequential Chemical Extractions: A
358 Comparison of Speciation Methods. *Environ. Sci. Technol.* **2003**, *37*, 5102-5108.

- 359 (8) Kim, C. S.; Rytuba, J. J.; Brown, G. E. EXAFS study of mercury(II) sorption to Fe-
360 and Al-(hydr)oxides II. Effects of chloride and sulfate. *J. Colloid Interf. Sci.* **2004**,
361 *270*, 9-20.
- 362 (9) Bloom, N. S.; Preus, E.; Katon, J.; Hiltner, M. Selective extractions to assess the
363 biogeochemically relevant fractionation of inorganic mercury in sediments and
364 soils. *Anal. Chim. Acta* **2003**, *479*, 233-248.
- 365 (10) Han, Y.; Kingston, H. M.; Boylan, H. M.; Rahman, G. M. M.; Shah, S.; Richter, R.
366 C.; Link, D. D.; Bhandari, S. Speciation of mercury in soil and sediment by
367 selective solvent and acid extraction. *Anal. Bioanal. Chem.* **2003**, *375*, 428-436.
- 368 (11) Issaro, N.; Abi-Ghanem, C.; Bermond, A. Fractionation studies of mercury in soils
369 and sediments: A review of the chemical reagents used for mercury extraction
370 *Anal. Chim. Acta* **2009**, *631*, 1-12.
- 371 (12) Biester, H.; Scholz, C. Determination of Mercury Binding Forms in Contaminated
372 Soils: Mercury Pyrolysis versus Sequential Extractions. *Environ. Sci. Technol.*
373 **1996**, *31*, 233-239.
- 374 (13) Reis, A. T.; Coelho, J. P.; Rodrigues, S. M.; Rocha, R.; Davidson, C. M.; Duarte,
375 A. C.; Pereira, E. Development and validation of a simple thermo-desorption
376 technique for mercury speciation in soils and sediments. *Talanta* **2012**, *99*, 363-
377 638.
- 378 (14) Rumayor, M.; Diaz-Somoano, M.; López-Antón, M. A.; Martínez-Tarazona, M. R.
379 Mercury compounds characterization by thermal desorption. *Talanta* **2013**, *114*,
380 318-322.
- 381 (15) Biester, H.; Gosar, M.; Müller, G. Mercury speciation in tailings of the Idrija
382 mercury mine. *J. Geochem. Explor.* **1999**, *65*, 195-204.

- 383 (16)Biester, H.; Gosar, M.; Covelli, S. Mercury Speciation in Sediments Affected by
384 Dumped Mining Residues in the Drainage Area of the Idrija Mercury Mine,
385 Slovenia. *Environ. Sci. Technol.* **2000**, *34*, 3330-3336.
- 386 (17)Biester, H.; Müller, G.; Schöler, H .F. Binding and mobility of mercury in soils
387 contaminated by emissions from chlor-alkali plants. *Sci. Total Environ.* **2002**, *284*,
388 191-203.
- 389 (18)Rumayor, M.; Diaz-Somoano, M.; Lopez-Anton, M.A.; Martinez-Tarazona, M.R.
390 Application of thermal desorption for the identification of mercury species in solids
391 derived from coal utilization. *Chemosphere* **2015**, *119*, 459-465.
- 392 (19)Raposo, C.; Windmöller, C.C.; Junior, W.A.D. Mercury speciation in fluorescent
393 lamps by thermal release analysis. *Waste Manage.* **2003**, *23*, 879-886.
- 394 (20)López-Antón, M.A.; Perry, R.; Abad-Valle, P.; Diaz-Somoano, M.; Martínez-
395 Tarazona, M.R.; Maroto-Valer, M.M. Speciation of mercury in fly ashes by
396 temperature programmed decomposition. *Fuel Process. Technol.* **2011**, *92*, 707-
397 711.
- 398 (21)Rallo, M.; López-Antón , M.A.; Perry, R.; Maroto-Valer, M.M. Mercury speciation
399 in gypsums produced from flue gas desulfurization by temperature programmed
400 decomposition. *Fuel* **2010**, *89*, 2157-2159.
- 401 (22)Liu, X.; Wang, S.; Zhang, L.; Wu, Y.; Duan, L.; Hao, J. Speciation of mercury in
402 FGD gypsum and mercury emission during the wallboard production in China.
403 *Fuel* **2013**, *111*, 621-627.
- 404 (23)Rumayor, M.; Díaz-Somoano, M.; López-Antón, M.A.; Ochoa-González, R.;
405 Martínez-Tarazona, M.R. Temperature programmed desorption as a tool for the
406 identification of mercury fate in WFGD systems. *Fuel* **2015**, *148*, 98-103.

- 407 (24) Ozaki, M.; Uddin, Md.A.; Sasaoka, E.; Wu, S. Temperature programmed
408 decomposition desorption of the mercury species over spent iron-based sorbents for
409 mercury removal from coal derived fuel gas. *Fuel* **2008**, *87*, 3610-3615.
- 410 (25) Rumayor, M.; Fernandez-Miranda, N.; López-Antón, M.A.; Diaz-Somoano, M.;
411 Martínez-Tarazona, M.R. Application of mercury temperature programmed
412 desorption (HgTPD) to ascertain mercury/char interactions. *Fuel Process. Technol.*
413 **2015**, *132*, 9-14.
- 414 (26) Díaz-Somoano, M.; López-Antón, M.A.; Suárez-Ruiz, I.; Calvo, M.; Suárez, S.;
415 García, R.; Martínez-Tarazona, M.R. Impact of a semi-industrial coke processing
416 plant in the surrounding surface soil Part I: Trace element content. *Fuel Process.*
417 *Technol.* **2012**, *102*, 35-45.
- 418 (27) Díaz-Somoano, M.; Calvo, M.; López-Antón, M.A.; Suarez-Ruiz, I.; García, R.;
419 Moineo, S.R.; Martínez-Tarazona, M.R. Lead isotope ratios in a soil from a coal
420 carbonization plant. *Fuel* **2007**, *86*, 1079-1085.
- 421 (28) Terzano, R.; Santoro, A.; Spagnuolo, M.; Vekemans, B.; Medici, L.; Janssens, K.;
422 Gottlicher, J.; Denecke, M.A.; Mangold, S.; Ruggiero, P. Solving mercury (Hg)
423 speciation in soil samples by synchrotron X-ray microspectroscopic techniques.
424 *Environ. Pollut.* **2010**, *158*, 2702-2709.
- 425 (29) Yudovich, Y.E.; Ketris, M.P. Mercury in coal: a review Part 1. Geochemistry. *Int.*
426 *J. Coal Geol.* **2005**, *62*, 107-134.
- 427 (30) Kizil'shtein, L.Y.; Peretyat'ko, A.G.; Gofen, G.I. Concentration of impurity
428 elements in coals from aspects of the concept of hard and soft acids and bases.
429 *Khim. Tverd. Topl. (Chem. Solid Fuels)* **1989**, *23(2)*, 132-138.

- 430 (31) Lopez-Anton, M.A.; Yuan, Y.; Perry, R.; Maroto-Valer, M.M. Analysis of mercury
431 species present during coal combustion by thermal desorption. *Fuel* **2010**, *89*, 629-
432 634.
- 433 (32) Rumayor, M.; López-Antón, M.A.; Díaz-Somoano, M.; Martínez-Tarazona, M.R.
434 Device for identification of mercury species in solids. Consejo Superior de
435 Investigaciones Científicas (CSIC). Patent ES1641.1031 Application number:
436 P201530310 (2015).
- 437 (33) Windmøller, C.C.; Wilken, R.D.; Jardim, W.F. Mercury speciation in contaminated
438 soils by thermal release analysis. *Water Air Soil Poll.* **1996**, *89*, 399-416.
- 439 (34) Lee, J.Y.; Cho, K.; Cheng, L.; Keener, T.C.; Jegadeesan, G.; Al-Abed, S.R.
440 Investigation of a mercury speciation technique for flue gas desulfurization
441 materials. *J. Air Waste Manage. Assoc.* **2009**, *59*, 972-979.
- 442 (35) Feng, X.; Lu, J.L.; Grégoire, D.C.; Hao, Y.; Banic, C.M.; Schroeder, W.H.
443 Analysis of inorganic mercury species associated with airborne particulate
444 matter/aerosols: method development. *Anal. Bioanal. Chem.* **2004**, *380*, 683-689.
- 445 (36) Coufalík, P.; Krásenský, P.; Dosbaba, M.; Komárek, J. Sequential extraction and
446 thermal desorption of mercury from contaminated soil and tailings from Mongolia.
447 *Eur. J. Chem.* **2012**, *10(5)*, 1565-1573.
- 448 (37) Wu, S.; Uddin, Md.A.; Saori, N.; Ozaki, M.; Sasaoka, E. Fundamental Study on
449 Decomposition Characteristics of Mercury Compounds over Solid Powder by
450 Temperature-Programmed Decomposition Desorption Mass Spectrometry. *Energ.*
451 *Fuel*. **2011**, *25*, 144-153.
- 452
453
454

Table 1. High peak desorption temperatures of mercury compounds obtained in different solid matrices and experimental conditions

Hg compound	High T (°C)	Solid matrix	Heat rate	Carrier gas	Detector
Hg ₂ Cl ₂	160	Soil	10 °C/min	N ₂ (100 ml/min)	AAS ³³
	225-350	Phosphorus powder	33 °C/min	N ₂ (200 ml/min)	AAS ¹⁹
	190	—	5 °C/min	N ₂ (2000 ml/min)	CVAAS ³⁴
	148 and 240	gypsum	10 °C/min	N ₂ (400 ml/min)	AAS ²²
HgCl ₂	263	Soil	10 °C/min	N ₂ (100 ml/min)	AAS ³³
	275	Phosphorus powder	33 °C/min	N ₂ (200 ml/min)	AAS ¹⁹
	120	Fly ash	50 °C/min	Ar (1000 ml/min)	³⁵
	100-220	Sand	30 °C/min	Ar (500 ml/min)	AAS ³⁶
	145	—	5 °C/min	N ₂ (2000 ml/min)	CVAAS ³⁴
	212	gypsum	10 °C/min	N ₂ (400 ml/min)	AAS ²²
Hg-HA (Hg-OM)	260-350	Sand	30 °C/min	Ar (500 ml/min)	AAS ³⁶
	100-240	Aluminium oxide	—	Air	AAS ¹³
Black HgS	250	quartz sand	10 °C/min	N ₂ (250 ml/min)	AAS ³⁴
	180-350	silica	—	He	³⁷
Red HgS	350	quartz sand	10 °C/min	N ₂ (250 ml/min)	AAS ³⁴
	250-430	Sand	30 °C/min	Ar (500 ml/min)	AAS ³⁶
	350	Fly ash	50 °C/min	Ar (1000 ml/min)	³⁵
	250-400	silica	—	He	³⁷
	290	—	5 °C/min	N ₂ (2000 ml/min)	CVAAS ³⁴
	350	gypsum	10 °C/min	N ₂ (400 ml/min)	AAS ²²
HgO	300	Soil	10 °C/min	N ₂ (100 ml/min)	AAS ³³
	400	Phosphorus powder	33 °C/min	N ₂ (200 ml/min)	AAS ¹⁹
	500	Fly ash	50 °C/min	Ar (1000 ml/min)	³⁵
	540	—	5 °C/min	N ₂ (2000 ml/min)	CVAAS ³⁴
	200-380	silica	—	He	³⁷
Hg ₂ SO ₄	145-225	gypsum	10 °C/min	N ₂ (400 ml/min)	AAS ²²
HgSO ₄	400	gypsum	10 °C/min	N ₂ (400 ml/min)	AAS ²²
	580	silica	—	He	³⁷
	580	—	5 °C/min	N ₂ (2000 ml/min)	CVAAS ³⁴

Table 2. High peak temperatures of mercury compounds obtained in HgTPD-1, HgTPD-2 and HgTPD-3 devices.

	High peak Temperature (°C)		
	HgTPD-1 ^{14,16,23}	HgTPD-2	HgTPD-3 ³¹
Hg ₂ Cl ₂	119±9	102±3;183±1	80±5;130±10
HgCl ₂	138±4	206±6	120±10
Hg-FeS ₂	169±5	259±3	NA
Hg-HA (Hg-OM)	220±5	229±3	NA
Black HgS	190±11	217±3	205±5;(245±5)
Red HgS	305±12	312±1	310±10
HgO	(308±1);471±5	(336±3);494±8	505±5
Hg ₂ SO ₄	295±4;(514±4)	315±3;(448±1)	280±10
HgSO ₄	583±18	585±1	540±20

NA: sample not available

Table 3. Species of mercury identified in fly ashes, gypsums, soils and coal by three thermo-desorption devices.

Sample name	[Hg] mg kg ⁻¹	High peak T (°C) (Hg Species)			
		HgTPD-1 ^{19,23}	HgTPD-2	HgTPD-3 ^{20,21}	
Fly ash	CTL	0.42	316°C (red HgS); 410°C (HgO) _{↓↓}	314°C (red HgS)	270°C (red HgS)
	CTA	0.39	200°C (Hg-OM) _↓ ; 290°C (red HgS); 410°C (HgO) _↓	271°C (red HgS)	270°C (red HgS)
	CTP	1.1	190°C (Hg-OM); 295°C (red HgS); 420°C (HgO) _↓ ; 630 (HgSO ₄) _↓	200°C (Hg-OM); 309°C (red HgS)	205°C (Hg-OM); 285°C (red HgS); 600°C (HgSO ₄)
Gypsum	Gypsum A	1.72	190°C (black HgS)	219 °C (black HgS)	NA
	Gypsum Z	0.15	266°C (red HgS)*	286°C (red HgS)*	220°C (black HgS)
	TDIST 1	19.9	200°C (Hg-HA); 300°C (red HgS)	211°C (Hg-HA); 276°C (red HgS)	NA
Soil	PUSH3	1.33	201°C (Hg-HA); 300°C (red HgS)	194°C (Hg-HA); 270°C (red HgS)	NA
	FAR2	0.14	120°C (HgCl ₂) _↓ ; 202°C (Hg-HA); 300°C (red HgS)	213°C (Hg-HA)	NA
Coal	CL-Sb	0.11	170°C (Hg-FeS ₂)	X	X

↓: Minor Hg species; NA: sample not available; X: no detection

*Gypsum analyzed after several years

Figure captions

Figure 1. Schematic diagrams of Hg thermo-desorption devices: (a) HgTPD-1; (b) HgTPD-2 and (c) HgTPD-3

Figure 2. Schematic diagram of a new Hg thermo-desorption device (HgTPD-1B)

Figure 3. Thermal profile of coal sample CL-Sb obtained in the HgTPD-1 and HgTPD-1B devices

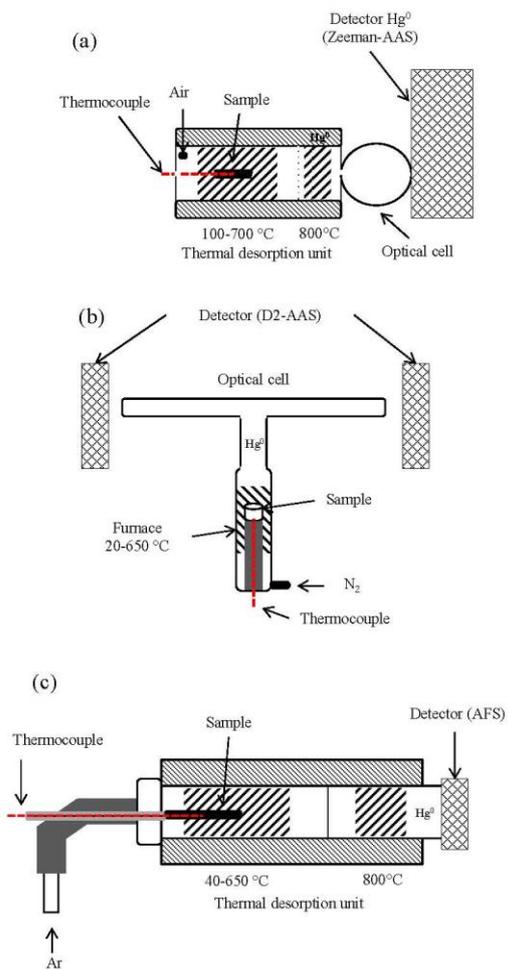


Figure 1

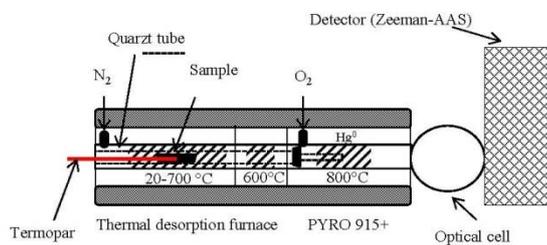


Figure 2

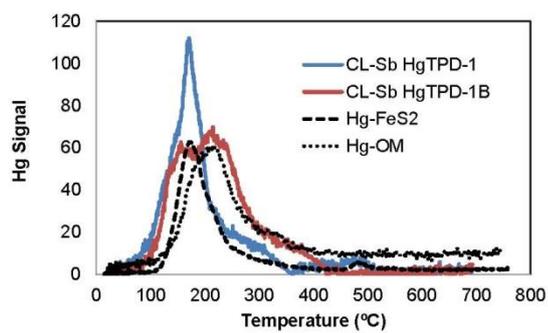


Figure 3



Justificante de presentación electrónica de solicitud de patente

Este documento es un justificante de que se ha recibido una solicitud española de patente por vía electrónica, utilizando la conexión segura de la O.E.P.M. Asimismo, se le ha asignado de forma automática un número de solicitud y una fecha de recepción, conforme al artículo 14.3 del Reglamento para la ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes. La fecha de presentación de la solicitud de acuerdo con el art. 22 de la Ley de Patentes, le será comunicada posteriormente.

Número de solicitud:	P201530310	
Fecha de recepción:	11 marzo 2015, 16:31 (CET)	
Oficina receptora:	OEPM Madrid	
Su referencia:	ES1641.1031	
Solicitante:	CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS (CSIC)	
Número de solicitantes:	1	
País:	ES	
Título:	EQUIPO DE IDENTIFICACIÓN DE ESPECIES DE MERCURIO EN SÓLIDOS	
Documentos enviados:	Descripción.pdf (8 p.) Reivindicaciones-1.pdf (2 p.) Dibujos-1.pdf (3 p.) Resumen-1.pdf (1 p.) OLF-ARCHIVE.zip FEERCPT-1.pdf (1 p.)	package-data.xml es-request.xml application-body.xml es-fee-sheet.xml feesheet.pdf request.pdf
Enviados por:	CN=ENTIDAD PONS PATENTES Y MARCAS INTERNACIONAL SL - CIF B84921709 - NOMBRE PONS ARIÑO ANGEL - NIF 50534279J,OU=703015345,OU=fnmt clase 2 ca,O=FNMT,C=es	
Fecha y hora de recepción:	11 marzo 2015, 16:31 (CET)	
Codificación del envío:	8B:3A:10:6C:09:D4:DA:DF:7D:57:F8:E4:F7:DD:EB:48:7B:98:9A:93	

ADVERTENCIA: POR DISPOSICIÓN LEGAL LOS DATOS CONTENIDOS EN ESTA SOLICITUD PODRÁN SER PUBLICADOS EN EL BOLETÍN OFICIAL DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL E INSCRITOS EN EL REGISTRO DE PATENTES DE LA OEPM, SIENDO AMBAS BASES DE DATOS DE CARÁCTER PÚBLICO Y ACCESIBLES VÍA REDES MUNDIALES DE INFORMÁTICA.
Para cualquier aclaración puede contactar con la O.E.P.M.

/Madrid, Oficina Receptora/



(1) MODALIDAD:	PATENTE DE INVENCION MODELO DE UTILIDAD	<input checked="" type="checkbox"/>
(2) TIPO DE SOLICITUD:	PRIMERA PRESENTACION ADICION A LA PATENTE EUROPEA ADICION A LA PATENTE ESPAÑOLA SOLICITUD DIVISIONAL CAMBIO DE MODALIDAD TRANSFORMACION SOLICITUD PATENTE EUROPEA PCT: ENTRADA FASE NACIONAL	<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>
(3) EXP. PRINCIPAL O DE ORIGEN:	MODALIDAD: N.º SOLICITUD: FECHA SOLICITUD:	
4) LUGAR DE PRESENTACION:		OEPM, Presentación Electrónica
(5-1) SOLICITANTE 1:	DENOMINACION SOCIAL: UNIVERSIDAD PÚBLICA NACIONALIDAD: CÓDIGO PAÍS: NIF/NIE/PASAPORTE: CNAE: PYME: DOMICILIO: LOCALIDAD: PROVINCIA: CÓDIGO POSTAL: PAÍS RESIDENCIA: CÓDIGO PAÍS: TELÉFONO: FAX: CORREO ELECTRÓNICO: PERSONA DE CONTACTO: MODO DE OBTENCIÓN DEL DERECHO: INVENCIÓN LABORAL: CONTRATO: SUCESIÓN: PORCENTAJE DE TITULARIDAD:	CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS (CSIC) [] España ES Q2818002D C/ Serrano, 117 Madrid 28 Madrid 28006 España ES [] [] [] 100,00 %
(6-1) INVENTOR 1:	APELLIDOS: NOMBRE: NACIONALIDAD: CÓDIGO PAÍS: NIF/NIE/PASAPORTE:	RUMAYOR VILLAMIL MARTA España ES
(6-2) INVENTOR 2:	APELLIDOS: NOMBRE: NACIONALIDAD: CÓDIGO PAÍS: NIF/NIE/PASAPORTE:	LÓPEZ ANTÓN MARÍA ANTONIA España ES
(6-3) INVENTOR 3:	APELLIDOS: NOMBRE:	DÍAZ SOMOANO MERCEDES

(6-4) INVENTOR 4:	NACIONALIDAD: CÓDIGO PAÍS: NIF/NIE/PASAPORTE:	España ES
	APELLIDOS: NOMBRE: NACIONALIDAD: CÓDIGO PAÍS: NIF/NIE/PASAPORTE:	MARTÍNEZ TARAZONA ROSA España ES
(7) TÍTULO DE LA INVENCIÓN:		EQUIPO DE IDENTIFICACIÓN DE ESPECIES DE MERCURIO EN SÓLIDOS
(8) PETICIÓN DE INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA:	SI NO	[] [✓]
(9) SOLICITA LA INCLUSIÓN EN EL PROCEDIMIENTO ACELERADO DE CONCESIÓN	SI NO	[] [✓]
(10) EFECTUADO DEPÓSITO DE MATERIA BIOLÓGICA:	SI NO	[] [✓]
(11) DEPÓSITO:	REFERENCIA DE IDENTIFICACIÓN: INSTITUCIÓN DE DEPÓSITO: NÚMERO DE DEPÓSITO: ACCESIBILIDAD RESTRINGIDA A UN EXPERTO (ART. 45.1. B):	
(12) DECLARACIONES RELATIVAS A LA LISTA DE SECUENCIAS:	LA LISTA DE SECUENCIAS NO VA MÁS ALLÁ DEL CONTENIDO DE LA SOLICITUD LA LISTA DE SECUENCIAS EN FORMATO PDF Y ASCII SON IDENTICOS	[]
(13) EXPOSICIONES OFICIALES:	LUGAR: FECHA:	
(14) DECLARACIONES DE PRIORIDAD:	PAÍS DE ORIGEN: CÓDIGO PAÍS: NÚMERO: FECHA:	
(15) AGENTE DE PROPIEDAD INDUSTRIAL:	APELLIDOS: NOMBRE: CÓDIGO DE AGENTE: NÚMERO DE PODER:	PONS ARIÑO ANGEL 0499/5 20081765
(16) RELACIÓN DE DOCUMENTOS QUE SE ACOMPAÑAN:	DESCRIPCIÓN: REIVINDICACIONES: DIBUJOS: RESUMEN: FIGURA(S) A PUBLICAR CON EL RESUMEN: ARCHIVO DE PRECONVERSION: DOCUMENTO DE REPRESENTACIÓN: JUSTIFICANTE DE PAGO (1): LISTA DE SECUENCIAS PDF: ARCHIVO PARA LA BÚSQUEDA DE LS: OTROS (Aparecerán detallados):	[✓] N.º de páginas: 8 [✓] N.º de reivindicaciones: 7 [✓] N.º de dibujos: 3 [✓] N.º de páginas: 1 [✓] N.º de figura(s): 2 [] N.º de páginas: [✓] N.º de páginas: 1 [] N.º de páginas: []
(17) EL SOLICITANTE SE ACOGE AL APLAZAMIENTO DE PAGO DE TASA PREVISTO EN EL ART. 162 DE LA LEY 11/1986 DE PATENTES, DECLARA: BAJO JURAMENTO O PROMESA SER CIERTOS TODOS LOS DATOS QUE FIGURAN		[]

EN LA DOCUMENTACIÓN ADJUNTA:	
DOC COPIA DNI:	[] N.º de páginas:
DOC COPIA DECLARACIÓN DE CARENCIA DE MEDIOS:	[] N.º de páginas:
DOC COPIA CERTIFICACIÓN DE HABERES:	[] N.º de páginas:
DOC COPIA ÚLTIMA DECLARACIÓN DE LA RENTA:	[] N.º de páginas:
DOC COPIA LIBRO DE FAMILIA:	[] N.º de páginas:
DOC COPIA OTROS:	[] N.º de páginas:
(18) NOTAS:	
(19) FIRMA:	
FIRMA DEL SOLICITANTE O REPRESENTANTE:	
LUGAR DE FIRMA:	
FECHA DE FIRMA:	

TASA en materia de Propiedad Industrial
CODIGO 511**Modelo 791****Identificación****Sujeto Pasivo**

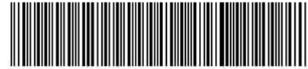
NIF/CIF:

Apellidos y Nombre o Razón Social:

Agente o Representante legal (1):NIF/CIF: **50534279J**Apellidos y Nombre o Razón Social: **ÁNGEL PONS ARIÑO**Código de Agente o Representante (2): **0499**

Ejercicio: 2015

Nro Justificante: 7915119888051

AutoliquidaciónTitular del expediente si es distinto del pagador: **CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES**Modalidad Expediente: **P** Número Expediente: Tipo (3):Clave: **IE01** Año: **2015** Concepto: **SOL. DE INVENCION O REHABILITACIÓN POR INTERNET**Unidades: **1** Importe: **63,68**Referencia OEPM: **88106974194**

909992100200188-106974194

DeclaranteFecha: **11/03/15 16:24**Firma: **ÁNGEL PONS ARIÑO****Ingreso**Importe en euros: **63,68**Adeudo en cuenta: NRC A signado: **791511988805100000001**

Modelo 791

- (1) Solo cuando el pago se realice con cargo a la cuenta corriente del representante o agente.
 (2) En el caso de que tenga asignado un número por la OEPM.
 (3) En el caso de patentes europeas, se pondrá una P si es el número de publicación o una S si es el número de solicitud.



OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS		
Hoja informativa sobre pago de tasas de una solicitud de patente o modelo de utilidad		
1. REFERENCIA DE SOLICITUD	ES1641.1031	
2. TASAS	Importe (en euros)	
Concepto	Código de barras asignado	Importe
IE01 Solicitud de demanda de depósito o de rehabilitación.	88106974194	63,68
IE02 Solicitud de cambio de modalidad en la protección		0,00
IE04 Petición IET		0,00
IE06 Prioridad extranjera (0)		0,00
El solicitante se acoge a la exención del pago de tasas	<input type="checkbox"/>	
El solicitante es una Universidad pública	<input type="checkbox"/>	
Importe total		63,68
Importe abonado		63,68

Se ha aplicado el 15% de descuento sobre la tasa de solicitud de acuerdo con la D. Adic. 8.2 Ley de Marcas.

EQUIPO DE IDENTIFICACIÓN DE ESPECIES DE MERCURIO EN SÓLIDOS**DESCRIPCIÓN**

5

OBJETO DE LA INVENCION

La presente invención se enmarca en el campo técnico del análisis de especies de mercurio en muestras sólidas.

10

El equipo descrito permite determinar las especies de mercurio en productos derivados de la combustión y conversión del carbón y de cualquier combustible que tenga materia carbonosa, y en general, de cualquier sólido contaminado con mercurio.

15

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

La identificación y cuantificación de compuestos orgánicos e inorgánicos de mercurio en muestras es un campo de estudio muy importante en la actualidad ya que se trata de un elemento químico muy contaminante que además puede resultar muy dañino para el ser humano.

20

Para realizar dicha determinación se conocen diferentes técnicas con sus correspondientes ventajas y desventajas. Así pues, se conoce por ejemplo la espectrometría de absorción de rayos X, que está basada en la diferente absorción de átomos en función de sus átomos vecinos. Con esta técnica se pueden obtener espectros característicos de cada compuesto pero no se alcanzan límites de detección bajos. Además en muchos casos este método presenta interferencias y el tratamiento de datos es complejo.

25

30

Se conoce también la técnica de extracción química secuencial, que permite separar las especies de mercurio en función de su solubilidad en distintos disolventes empleados secuencialmente. Los problemas técnicos asociados a esta técnica son consecuencia de a) que tiene una selectividad baja debido a que la extracción completa de cada fracción depende del tiempo, b) que no diferencia entre todas las especies de mercurio y c) que

se trata de un método tedioso con numerosas fuentes de incertidumbre.

Otra técnica conocida para la identificación de las especies de mercurio es la basada en la desorción térmica, que es la que emplea el equipo de la presente invención. Esta técnica se emplea generalmente para la determinación de mercurio total en sólidos y no para la identificación de especies de mercurio. La identificación de las especies de mercurio se realiza en función de su temperatura de desorción, de forma que cuando se lleva a cabo la desorción bajo temperatura controlada se obtienen picos de temperatura característicos de cada compuesto. Esta técnica ha sido empleada para identificar compuestos de mercurio en distintos tipos de muestras, como por ejemplo, en suelos contaminados, sedimentos y materia particulada de aerosoles. Para poder identificar los compuestos de mercurio es necesaria la preparación de compuestos estándar de mercurio con los que elaborar una base de datos y así poder asignar un pico de temperatura para cada uno de los compuestos de mercurio presentes en los sólidos.

Del estado de la técnica se conoce por ejemplo el documento US5882381 que describe un sistema de desorción térmica para tratamiento de residuos sólidos para eliminar residuos con mercurio. Se realiza una desorción térmica de los elementos contaminantes y el proceso se lleva a cabo en una atmósfera de gas inerte. Está diseñado para el tratamiento en continuo de los residuos sólidos.

Se conoce también un método y el equipo para implementarlo, tal y como se describe en US7048779, para eliminar mercurio de los gases producidos en las plantas de producción de energía a partir de carbón. El equipo comprende un dispositivo de recogida de partículas de mayor tamaño, un filtro para partículas más finas, una fuente de carbón para introducir carbón activado en polvo, una unidad de desorción para separar dicho carbón activado del mercurio que está contenido en él y una salida de recirculación del carbón ya limpio.

En el documento US2012205533 se describe un sistema y un método para medir cuantitativamente múltiples especies de metales pesados que incluyen mercurio u otros contaminantes tóxicos. Las muestras que se pueden analizar con este sistema y este método son de agua, aire, líquido, hielo y nieve.

Los equipos actualmente conocidos basados en la desorción térmica para identificación de especies de mercurio en muestras sólidas tienen los siguientes problemas técnicos asociados:

- no se pueden emplear con muestras de carbones,
- 5 -es necesario optimizar las variables que afectan al ensanchamiento o solapamiento de picos,
- es necesario eliminar posibles interferencias (la elevada concentración de materia orgánica en los carbones puede interferir en la señal obtenida).

10 **DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION**

La presente invención describe un equipo de identificación de especies de mercurio en sólidos que permite resolver los problemas técnicos asociados a los equipos de desorción térmica del estado de la técnica.

15 Se trata de un equipo de detección de especies de mercurio en sólidos que comprende al menos una entrada para la muestra sólida, dos hornos con control de temperatura, un analizador y una unidad de control para gestionar todos los datos obtenidos de señal de mercurio, temperaturas, flujo, etc. El equipo comprende un horno comercial y un horno
20 adicional. El horno adicional está formado por dos cámaras: una primera cámara por la que se introduce la muestra sólida y ésta se descompone a temperatura controlada, y una segunda cámara que permite la conexión con el horno comercial, evitando la pérdida de calor. Ambas cámaras del horno adicional son dos zonas diferenciadas del horno que están rodeadas de hilo de resistencia 0.65 mm (\varnothing) que permite alcanzar altas
25 temperaturas de forma rápida y evita problemas de oxidación. Cada uno de los hilos está conectado a un correspondiente controlador de temperatura que permite que la primera cámara y la segunda cámara se calienten a temperaturas distintas. Asimismo el equipo comprende una primera entrada de gas a través de la cual se introduce en el equipo un gas inerte y que está conectada al horno adicional. El equipo comprende también una
30 segunda entrada de gas a través de la cual se introduce aire u oxígeno, y que está conectada al horno comercial.

El equipo comprende un primer controlador de temperatura en la primera cámara del horno adicional , que es el elemento encargado de regular las rampas de temperatura

que se aplican a la muestra sólida, y un segundo controlador de temperatura que está dispuesto en la segunda cámara que se encarga de regular la temperatura para que se produzca una correcta transferencia de calor manteniendo la temperatura entre el horno adicional y el horno comercial y así evitar pérdidas en el registro de la señal de mercurio.

5

El equipo permite identificar especies de mercurio en matrices carbonosas sin que la presencia de la materia orgánica de los carbones interfiera en la señal recogida en el detector de mercurio y también permite evaluar la influencia de diferentes rampas de calentamiento en la sensibilidad y selectividad de las curvas de desorción obtenidas con los compuestos puros de mercurio.

10

La incorporación del horno adicional formado por dos cámaras permite una mejor variación del número y tipo de rampas de temperatura aplicables.

15

En el horno adicional se produce la desorción (que es la descomposición de las especies de mercurio). Este horno adicional está conectado a la entrada de la muestra, que preferentemente se introduce en una navicilla de cuarzo, y también a la primera entrada de gas, que es por donde se introduce un gas portador inerte, que preferentemente es Ar o N₂ para que la descomposición se produzca sin que haya ninguna transformación. Para controlar el horno adicional se emplea un programa de control que permite crear curvas de temperatura entre 25 y 700°C. Descomponer las especies de mercurio a temperatura controlada permite correlacionar cada especie de mercurio con su temperatura característica de desorción.

20

25

Cuando la especie de mercurio se libera del sólido sin haber sufrido ninguna transformación pasa al horno comercial. A este horno comercial está conectada la segunda entrada de gas (por la que entra aire u oxígeno). En un ejemplo de realización la temperatura del horno comercial se mantiene fija a 800°C. En el horno comercial se queman los compuestos orgánicos de la muestra y el mercurio oxidado se reduce a Hg⁰ para posteriormente pasar hasta el analizador de mercurio donde es determinado. En este horno comercial, por tanto, se produce una descomposición total de la muestra para que pueda ser determinada.

30

Un problema que puede surgir de la disposición de componentes descrita es que las

especies de mercurio sean arrastradas en una corriente de nitrógeno en el interior del horno comercial. Esto puede provocar errores en la determinación cuantitativa del mercurio debido a que las especies de mercurio pueden reaccionar con algún componente del equipo produciendo corrosión y errores analíticos. Para solucionar este problema el equipo de la invención comprende un tubo interno, que es preferentemente de cuarzo, que atraviesa el horno adicional y el horno comercial y los conecta. Además este tubo interno permite evitar la corrosión y evitar pérdidas de mercurio entre los hornos.

Otro problema técnico a resolver es la regulación de la transferencia de calor desde el horno adicional hasta el horno comercial porque esta transferencia de calor puede no producirse de manera homogénea. Para ello el equipo propuesto comprende un segundo controlador de temperatura que está dispuesto en la segunda cámara del horno adicional. Este segundo controlador de temperatura está coordinado con la primera cámara del horno adicional y con el horno comercial para garantizar la transferencia de calor controlada entre ellos.

Respecto a la segunda entrada de gases, que es por donde se introducen oxígeno o aire, ésta se ha dispuesto directamente en el tubo de cuarzo en el horno comercial para evitar que haya pérdidas de mercurio y permitir un correcto análisis cuantitativo de la muestra.

Otro problema a resolver por el equipo de la presente invención es que sea versátil y permita el análisis de las especies de mercurio de forma precisa, sencilla y rápida. En concreto para que el equipo funcione de forma rápida se ha introducido un ventilador en el horno adicional que permite reducir el tiempo de espera del análisis de 5 horas a 3 horas.

Con este equipo se consigue desdoblarse la señal en varios picos perfectamente diferenciados mejorando la selectividad de las técnicas de desorción térmica que permite identificar más especies de mercurio de las que serían identificables con los dispositivos conocidos del estado de la técnica.

Además el equipo para detección de especies de mercurio en sólidos de la presente invención puede ser usado para el análisis de todo tipo de muestras sólidas y en

particular para los productos y subproductos derivados de la combustión y conversión del carbón. También se obtienen buenos resultados al analizar cualquier tipo de combustible que contenga materia carbonosa. Conocer las especies de mercurio presentes en los diferentes sólidos de una central térmica permite conocer el comportamiento del mercurio durante todo el proceso y determinar el riesgo de los residuos y subproductos generados.

Asimismo con el equipo de la presente invención se pueden estudiar sólidos empleados como absorbentes de mercurio en procesos de producción de energía, lo cual, teniendo en cuenta que la combustión de carbón es una de las principales fuentes de mercurio al medioambiente, es necesario controlar las cantidades de este elemento.

El equipo se puede usar con cualquier producto contaminado por mercurio ya que el destino, el transporte y la biodisponibilidad de los materiales van a depender de las especies presentes.

15

DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

Para complementar la descripción que se está realizando y con objeto de ayudar a una mejor comprensión de las características de la invención, de acuerdo con un ejemplo preferente de realización práctica de la misma, se acompaña como parte integrante de dicha descripción, un juego de dibujos en donde con carácter ilustrativo y no limitativo, se ha representado lo siguiente:

20

Figura 1.- Muestra una vista completa del equipo de la presente invención.

25

Figura 2.- Muestra una vista en detalle de las cámaras y los hornos del equipo.

Figura 3a.- Muestra una representación de los resultados obtenidos de identificación de especies de mercurio en una muestra sólida de carbón con un equipo conocido del estado de la técnica.

30

Figura 3b.- Muestra una representación de los resultados obtenidos de identificación de especies de mercurio en una muestra sólida de carbón con el equipo de la presente invención.

REALIZACIÓN PREFERENTE DE LA INVENCION

5 A continuación se describe, con ayuda de las figuras 1 a 3, un ejemplo de realización de la presente invención.

El equipo de identificación de especies de mercurio en muestras sólidas propuesto emplea la técnica de la desorción térmica. Para ello el equipo comprende al menos
10 una entrada de la muestra sólida (1), un horno comercial (2) con un controlador de temperatura del horno comercial (3), un analizador (4) y una unidad de control (5) configurada para controlar el equipo.

Para poder obtener los buenos resultados de identificación de mercurio descritos
15 anteriormente el equipo comprende además un horno adicional (6) que comprende una primera cámara (7) y una segunda cámara (8) dispuestas una a continuación de la otra. Este horno adicional (6) está conectado con la primera cámara (7) a la entrada de la muestra sólida (1) y con la segunda cámara (8) al horno comercial (2). Como se ha descrito previamente, el horno adicional permite someter a la muestra a una mayor
20 variedad de curvas de temperatura en número y tipo de curvas. Esto facilita la correlación de la especie de mercurio con su temperatura concreta de desorción y por tanto mejora la precisión de los resultados.

El equipo comprende además dos entradas de gases de las cuales una primera entrada
25 de gases (9), a través de la que pasa un gas inerte, está dispuesta en el horno adicional (6), y una segunda entrada de gases (10), a través de la que pasan aire u oxígeno, y que está dispuesta en el horno comercial (2). El gas inerte se emplea para la desorción del mercurio de la muestra en el horno adicional (6) evitando cualquier interferencia y el oxígeno se emplea para descomponer completamente la muestra en el horno comercial
30 (2).

El equipo dispone también de un primer controlador de temperatura (11) para la primera cámara (7) del horno adicional (6) y un segundo controlador de temperatura (12) para la segunda cámara (8) del horno adicional (6).

Adicionalmente el equipo puede comprender una estación de gases (13) con unas conexiones a las dos entradas de gases (9, 10) y que comprende dos controladores de flujo de gases (14) para cada conexión a las entradas de gases (9,10).

5

Para evitar posibles fugas de mercurio cuando éste pasa del horno adicional al horno comercial el equipo comprende un tubo interno (15) que atraviesa el horno adicional (6) hasta el horno comercial (2) y los conecta entre sí. Así pues el mercurio pasa a través del tubo sin que haya posibilidad de fugas y evitando la corrosión en el interior de los hornos (6, 2). Preferentemente el tubo interno (15) es de cuarzo que es un material que resiste altas temperaturas.

10

Adicionalmente el equipo puede comprender una junta tórica configurada para sellar la unión entre el horno adicional y el horno comercial a través del tubo interno (15) que evita que haya pérdidas de mercurio cuando se produce el paso del horno adicional al horno comercial. Así se consigue que se queme bien toda la muestra y se puedan identificar las especies de mercurio y determinar la concentración total y de cada especie de mercurio.

15

En la entrada de la muestra sólida (1) un portamuestras con un termopar (16) está configurado para medir la temperatura de la muestra continuamente.

20

En las figuras 3a y 3b se han representado los resultados obtenidos para la identificación de especies de mercurio en una muestra sólida de carbón empleando un equipo del estado de la técnica (se muestra el resultado en la figura 3a) y empleando el equipo de la presente invención (se muestra el resultado en la figura 3b). Como se aprecia a la vista de dichas gráficas los datos obtenidos con un equipo del estado de la técnica son menos precisos y selectivos. El equipo del estado de la técnica no ha permitido la identificación de varias especies de mercurio debido al solapamiento de la señal en un solo pico. Sin embargo al emplear el equipo de la presente invención se ha aumentado la precisión y selectividad permitiendo la identificación de especies de mercurio diferentes (representado en la gráfica en modo de dos picos a temperatura diferente).

25

30

REIVINDICACIONES

- 1.- Equipo de identificación de especies de mercurio en sólidos mediante desorción térmica que comprende al menos:
- 5 -una entrada de la muestra sólida (1),
 -un horno comercial (2) con un controlador de temperatura del horno comercial (3),
 -un analizador (4),
 -una unidad de control (5) configurada para controlar el equipo,
 y el equipo está caracterizado por que comprende:
- 10 -un horno adicional (6) que comprende una primera cámara (7) y una segunda cámara (8) dispuestas una a continuación de la otra, y que está conectado con la primera cámara (7) a la entrada de la muestra sólida (1) y con la segunda cámara (8) al horno comercial (2),
 -dos entradas de gases donde:
- 15 -una primera entrada de gases (9) a través de la que pasa un gas inerte y está dispuesta en el horno adicional (6), y
 -una segunda entrada de gases (10) a través de la que pasan aire u oxígeno y está dispuesta en el horno comercial (2),
 -un primer controlador de temperatura (11) dispuesto en la primera cámara (7) del horno adicional (6),
20 -un segundo controlador de temperatura (12) dispuesto en la segunda cámara (8) del horno adicional (6).
- 2.- Equipo de identificación de especies de mercurio en sólidos según la reivindicación 1
25 caracterizado por que comprende una estación de gases (13) que comprende unas conexiones a las dos entradas de gases (9, 10) y que comprende dos controladores de flujo de gases (14) para cada conexión a las entradas de gases (9,10).
- 3.- Equipo de identificación de especies de mercurio en sólidos según una cualquiera de
30 las reivindicaciones anteriores caracterizado por que comprende un tubo interno (15) que atraviesa el horno adicional (6) hasta el horno comercial (2) y los conecta entre sí.
- 4.- Equipo de identificación de especies de mercurio en sólidos según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores caracterizado por que el tubo interno (15) es de cuarzo.

5.- Equipo de identificación de especies de mercurio en sólidos según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores caracterizado por que comprende adicionalmente una junta tórica configurada para sellar la unión entre el horno adicional y el horno comercial a través del tubo de cuarzo (15).

5

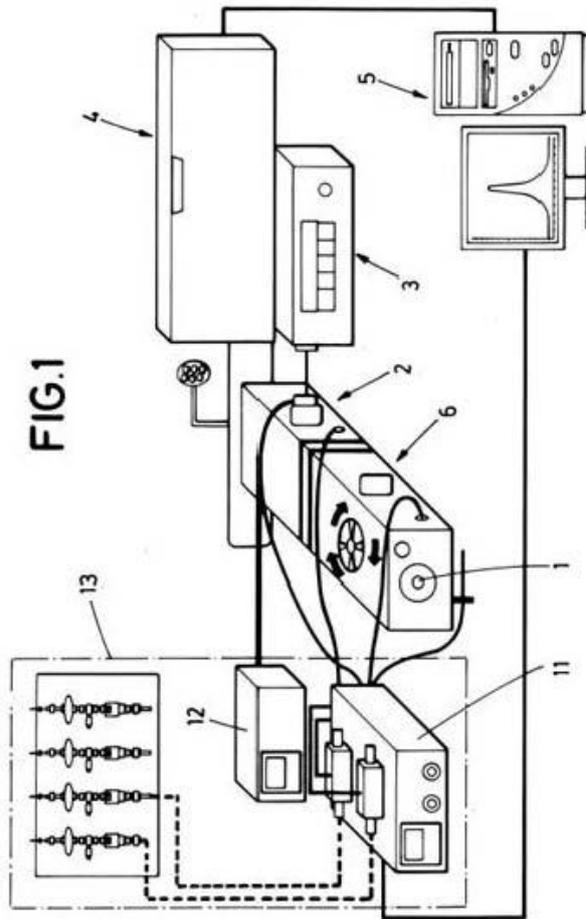
6.- Equipo de identificación de especies de mercurio en sólidos según la reivindicación 3 caracterizado por que la segunda entrada de gases (10) está conectada directamente al tubo interno (15).

10

7.- Equipo de identificación de especies de mercurio en sólidos según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores caracterizado por que comprende en la entrada de la muestra sólida (1) un portamuestras con un termopar (16) configurado para medir la temperatura de la muestra continuamente.

15

DIBUJOS



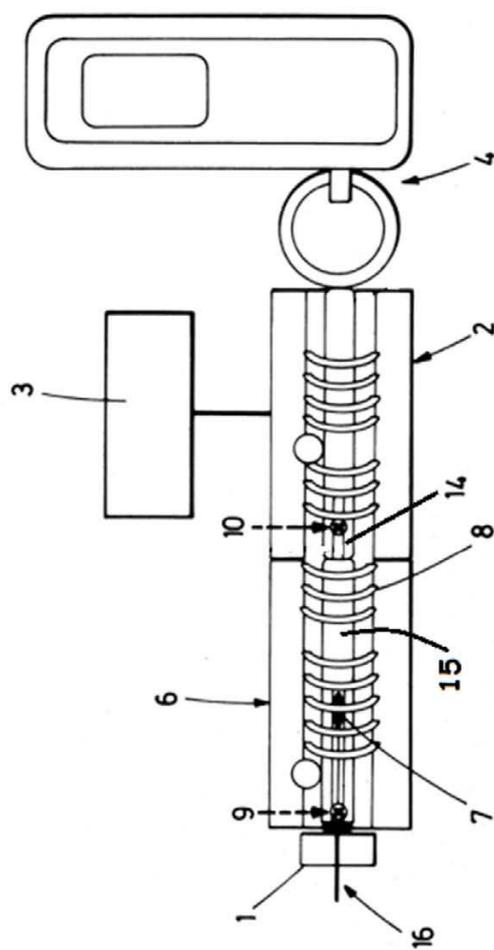


FIG. 2

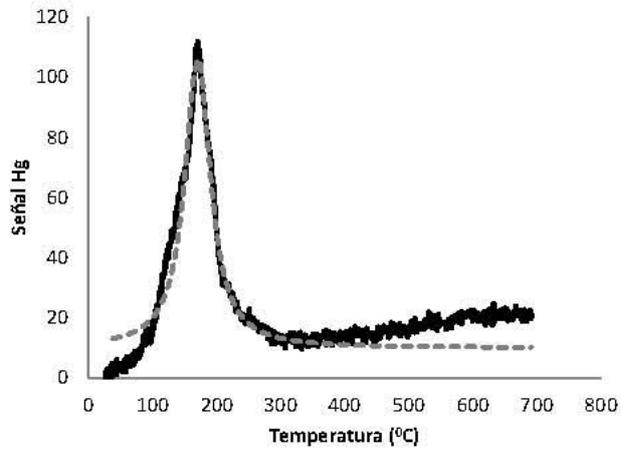


FIG. 3a

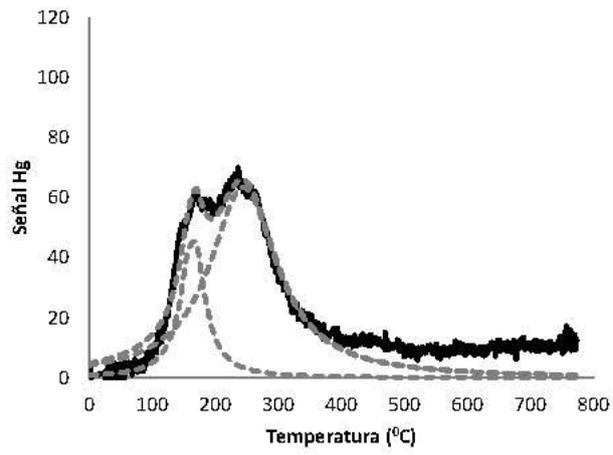


FIG. 3b

RESUMEN**EQUIPO DE IDENTIFICACIÓN DE ESPECIES DE MERCURIO EN SÓLIDOS**

- 5 Equipo de identificación de especies de mercurio en sólidos mediante desorción térmica que permite analizar muestras sólidas y comprende una entrada de la muestra sólida (1), un horno comercial (2), un analizador (4) y una unidad de control (5). Comprende también un horno adicional (6) que está conectado por una primera cámara (7) a la entrada de la muestra sólida (1) y por una segunda cámara (8) al horno comercial (2). El
- 10 equipo dispone de una primera entrada de gases (9) para gas inerte dispuesta en el horno adicional (6), y una segunda entrada de gases (10) para aire u oxígeno dispuesta en el horno comercial (2). El equipo comprende también un primer controlador de temperatura en la primera cámara (7) del horno adicional, y un segundo controlador de temperatura en la segunda cámara (8) del horno adicional.



JUSTIFICANTE DE PRESENTACIÓN ELECTRÓNICA

Este documento es un justificante de la solicitud de trámite posterior a la presentación de la solicitud de patente de invención, modelo de utilidad o certificado complementario de protección.

Tipo de formulario:	3406X Solicitud de rectificación	
Número de envío:	300152990	
Número de solicitud:	P201530310	
Fecha de recepción:	13 marzo 2015, 10:46 (CET)	
Oficina receptora:	OEPM Madrid	
Su referencia:	ES1641.1031 Aport. V	
Solicitante:	CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS (CSIC)	
Título:	EQUIPO DE IDENTIFICACIÓN DE ESPECIES DE MERCURIO EN SÓLIDOS	
Documentos enviados:	es-sub-request.pdf (2 p.) validation-log.pdf (1 p.) Dibujos-1.pdf (3 p.) OLF-ARCHIVE.zip Correccion.pdf (2 p.) Tasa-1.pdf (1 p.)	package-data.xml es-sub-request.xml application-body.xml es-sub-fee-sheet.xml validation-log.xml
Enviados por:	CN=ENTIDAD PONS PATENTES Y MARCAS INTERNACIONAL SL - CIF B84921709 - NOMBRE PONS ARIÑO ANGEL - NIF 50534279J,OU=703015345,OU=fnmt clase 2 ca,O=FNMT,C=es	
Fecha y hora de recepción:	13 marzo 2015, 10:46 (CET)	
Codificación del envío:	C7:F5:DA:D3:C7:7A:3A:4A:9C:97:6F:23:33:19:99:18:DB:97:12:73	

/Madrid, Oficina Receptora/



MINISTERIO
DE INDUSTRIA, ENERGÍA
Y TURISMO



Oficina Española
de Patentes y Marcas

3406X Solicitud de rectificación

1. Identificación del expediente
Número de la solicitud P201530310
Fecha de presentación de la solicitud 11-03-2015

El abajo firmante solicita la rectificación del error material señalado en el documento adjunto, aportando al efecto la documentación corregida, declarando que se trata de un defecto de expresión o de transcripción que hace evidente que el único texto que podía haber sido propuesto es el rectificado.

Documentación corregida:

-Dibujos

2. Referencia ES1641.1031 Aport. V
--

3. Título EQUIPO DE IDENTIFICACIÓN DE ESPECIES DE MERCURIO EN SÓLIDOS

4. Solicitante Denominación Social CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS (CSIC)

5. Agente / Representante Nombre y apellidos ANGEL PONS ARIÑO Código de Agente de la Propiedad Industrial: 0499/5
--

6. Tasas (€)		
<input checked="" type="checkbox"/> CI07 (Modificaciones por Internet):		19.91
	Total	19.91

7. Detalles del pago de Tasas
<input checked="" type="checkbox"/> Números (códigos de barras): - CI07 (Modificaciones por Internet): 88107088543
<input type="checkbox"/> El Solicitante-Titular se acoge al pago aplazado bajo el Art. 162
<input type="checkbox"/> Aplicable la exención de tasas para Universidades Públicas

8. Relación de documentos que se acompañan		
Declaro que el fichero de preconversión contiene el archivo de texto original con que se ha generado el fichero para publicación en formato PDF.		
	Nº DE PÁGINAS	NOMBRE DEL ARCHIVO
<input checked="" type="checkbox"/> Memoria		
-Dibujos en PDF	3	dibujos.pdf
- N° de figuras: 3		
-Archivo de preconversión para		DIBUJOS.zip

publicación			
<input checked="" type="checkbox"/>	Alegaciones y otros documentos		
	-Escrito aclaratorio de la corrección requerida	2	Escrito Aportación Voluntaria.pdf
	-Justificante de pago de tasas	1	TASA.pdf
<input type="checkbox"/>	Lista de secuencias		

9. Notas para OEPM

10. Firma(s)

{PKCS7 Digital Signature}
Subject: ENTIDAD PONS PATENTES Y MARCAS INTERNACIONAL SL - CIF B84921709 - NOMBRE PONS ARIÑO ANGEL - NIF 50534279J;
Issuer:
2015-03-13 MADRID

ÁNGEL PONS ARIÑO
(Representante)

	TASA en materia de Propiedad Industrial CODIGO 511	Modelo 791
---	---	-------------------

Identificación	
Sujeto Pasivo	Ejercicio: 2015 Nro Justificante: 7915119897081
NIF/CIF:	
Apellidos y Nombre o Razón Social:	
Agente o Representante legal (1):	
NIF/CIF: 50534279J	
Apellidos y Nombre o Razón Social: ÁNGEL PONS ARIÑO	
Código de Agente o Representante (2): 0499	

Autoliquidación	
Titular del expediente si es distinto del pagador: CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES	
Modalidad Expediente: P	Número Expediente: 201530310 Tipo (3):
Clave: CI07	Año: 2015 Concepto: MODIFICACIONES INTERNET
Unidades: 1	Importe: 19,91
	
Referencia OEPM: 88107088543	909992 100200 188 107088543

Declarante	Ingreso
Fecha: 13/03/15 9:58	Importe en euros: 19,91 Adeudo en cuenta: <input checked="" type="checkbox"/>
Firma: ÁNGEL PONS ARIÑO	NRC A signado: 7915119897081000000001

Modelo 791

(1) Solo cuando el pago se realice con cargo a la cuenta corriente del representante o agente. (2) En el caso de que tenga asignado un número por la OEPM. (3) En el caso de patentes europeas, se pondrá una P si es el número de publicación o una S si es el número de solicitud.
--

**APORTACION VOLUNTARIA
EXPEDIENTE Patente Nacional
NUMERO 201530310**

**ILMO. SR. DIRECTOR DE LA OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS**

Ángel Pons Ariño, agente oficial de la propiedad industrial nº 499/5, con domicilio profesional en Madrid, Glorieta de Rubén Darío nº 4, C.P. 28010, actuando en nombre y representación de **CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS**, en el expediente de solicitud de patente española arriba indicado,

EXPONE

Que el día 11/03/2015, se presentó la solicitud de patente nacional nº 201530310, con título "EQUIPO DE IDENTIFICACIÓN DE ESPECIES DE MERCURIO EN SÓLIDOS".

Que se han podido detectar varios errores obvios en las figuras de dicha solicitud de patente.

Por tanto, junto con el presente escrito se adjunta la subsanación de los siguientes errores:

-Se aportan unas nuevas figuras 1 a 3 que sustituyen a las anteriores figuras 1 a 3.

Que a fin de dejar debidamente presentado, acompañamos al presente escrito las hojas modificadas de dicha solicitud de patente.

En su virtud,

SUPLICO A V.I., que habiendo por presentado este escrito y documento que lo acompaña, se sirva dar las órdenes oportunas a fin de que, por quien corresponda, sea unido al expediente de su razón y acordando a su tenor, se tengan por sustituidas las figuras 1 a 3.

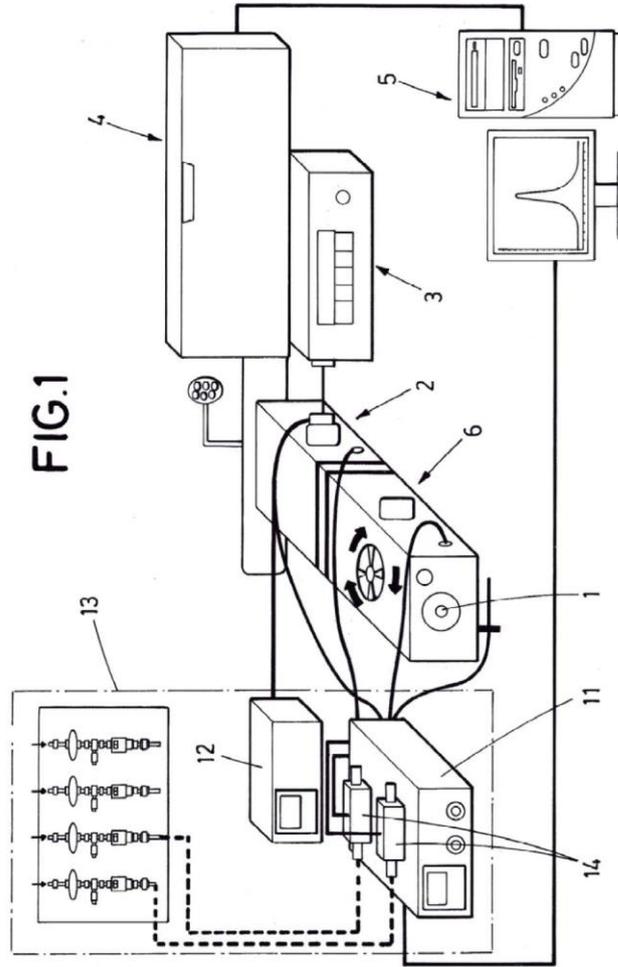
Madrid, 13 de marzo de 2015

El Agente Oficial.-
D. Angel Pons Ariño

ANEXOS.-

- Hojas 12 a 14 con las nuevas figuras.
- Boleto de tasas.

DIBUJOS



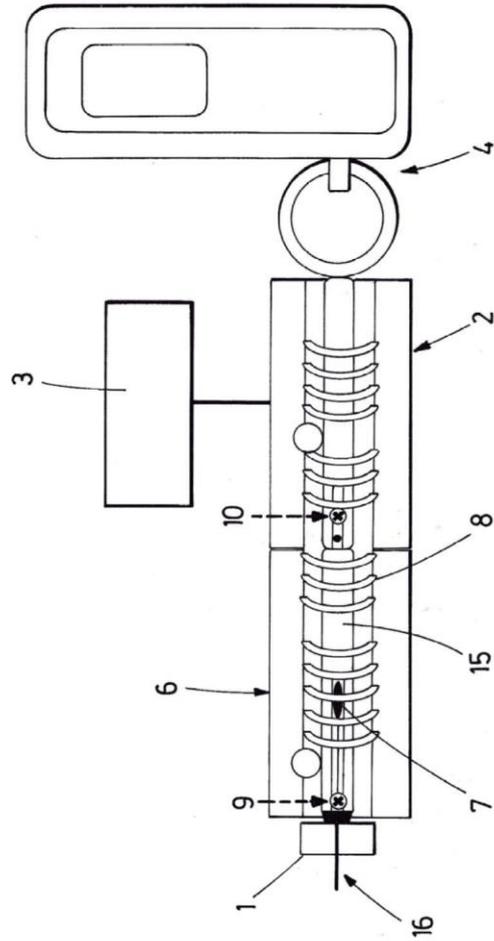


FIG. 2

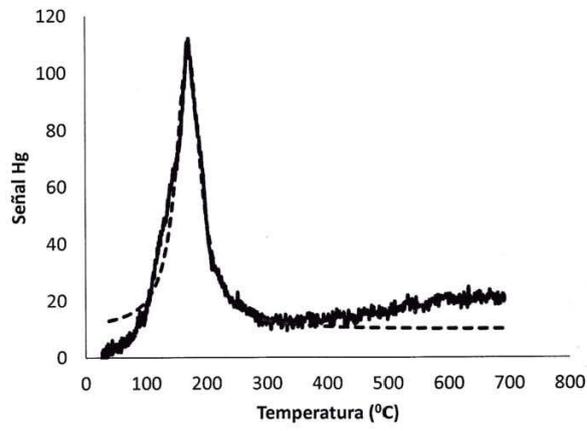


FIG.3a

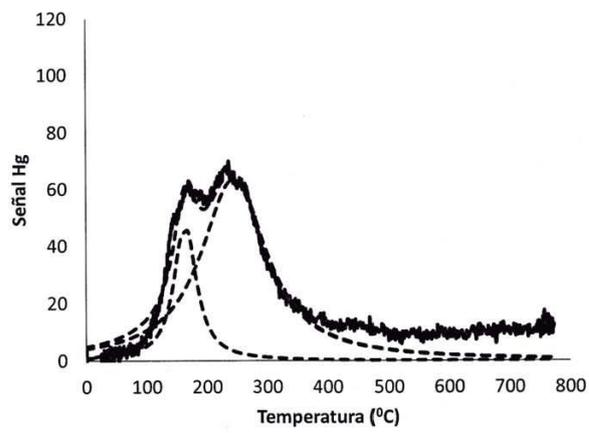


FIG.3b

Capítulo 3.5

**Aplicación del método de
desorción térmica programada
a la especiación de mercurio
en materiales de carbono**

En este trabajo se propone aplicar el nuevo dispositivo desarrollado en el capítulo anterior (HgTPD-1B) para conocer las especies de mercurio en sólidos con un alto contenido en materia carbonosa, concretamente en carbones y carbones activos usados previamente como sorbentes de mercurio en procesos de producción de energía.

El origen de los elementos traza en el carbón está influenciado por diversos procesos, especialmente botánicos, geológicos, biológicos, químicos y bioquímicos, que actuaron durante largos períodos de tiempo. Por tanto, los carbones contienen mercurio en diferentes concentraciones y formas de combinación en función del tipo de carbón y de su origen. La concentración del mercurio en el carbón es muy baja (0.02-1.0 ppm) [1], por lo que la determinación exacta de la forma química en la que se encuentra este elemento asociado al carbón supone todavía un desafío para la comunidad científica. En general, se cree que este elemento se encuentra formando sulfuros (HgS, HgSe), asociado a pirita (HgFeS₂) y unido a la materia orgánica [2]. En algunos carbones se ha encontrado también en forma de mercurio elemental metálico (Hg⁰), pero en menor proporción.

Las plantas de combustión de carbón todavía no disponen de una tecnología específica para el control de las emisiones de mercurio, si bien, son muchos los métodos y sistemas estudiados encaminados a resolver el problema. Estos métodos pueden dividirse en dos grandes grupos: *métodos pre-combustión* y *métodos post-combustión*. Los *métodos pre-combustión* son aquellos que actúan antes de que tenga lugar la combustión, y entre ellos se encuentra, por ejemplo, la depuración o lavado de carbones por métodos físicos para eliminar parte del contenido de mercurio en el carbón [3-5]. Estos métodos consisten fundamentalmente en eliminar el contenido inorgánico del carbón. Por lo tanto, las formas de combinación del mercurio en el carbón determinarían la posibilidad de eliminación de este elemento. Los *métodos post-combustión*, de los que ya se ha hablado en el Capítulo 3.3, se agrupan en: 1) aquellos que ya están instalados en las plantas para la reducción de otros gases contaminantes (precipitadores electrostáticos, WFGD, etc) y 2) métodos específicos para la reducción de mercurio como es la inyección de sorbentes sólidos (carbones activos, sub-productos, etc). En todos estos métodos, ya ha sido explicada la importancia de la determinación de la especie de mercurio ya que de ella

depende el desarrollo de la mejor tecnología para su control durante los procesos de producción de energía.

El objetivo del trabajo expuesto en este capítulo (Publicación VI), ha sido demostrar la eficacia del nuevo dispositivo de desorción térmica programada en la determinación de especies de mercurio en carbones, de diferentes características y procedencias, y en carbones activos que demostraron previamente una alta capacidad de retención de mercurio en diferentes procesos de combustión.

3.5.1. Dispositivo experimental

La descripción del dispositivo utilizado en este trabajo (HgTPD-1B) y su modo de operación han sido detallados en el capítulo 3.4 (Figura 3.5.1).

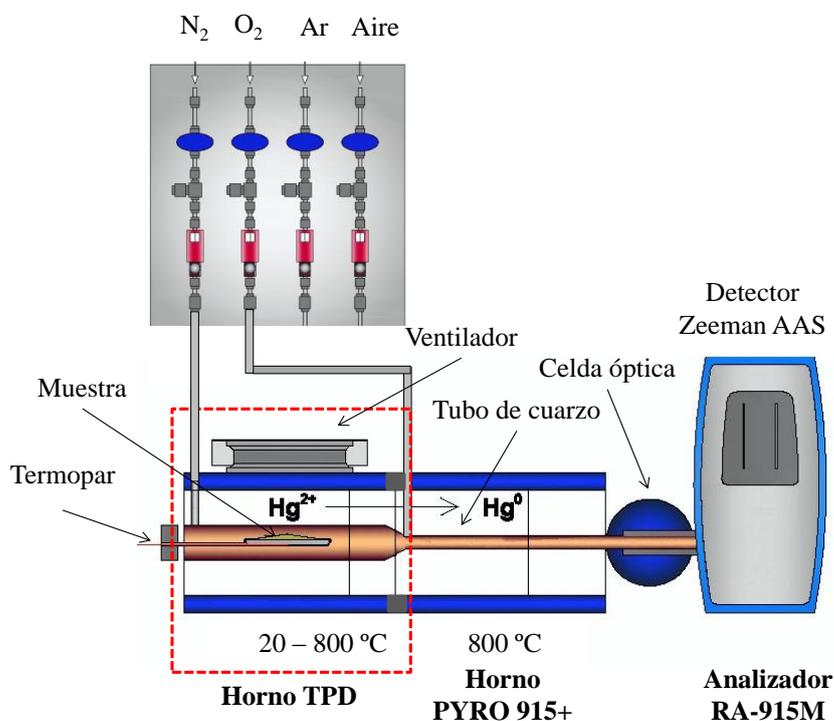


Figura 3.5.1. Nuevo dispositivo de desorción térmica programada (Rumayor y otros. Patente)

3.5.2. Resultados

3.5.2.1 Especies de mercurio en carbones

Dieciocho muestras de carbón de diferente rango fueron escogidas alrededor del mundo para ser analizadas por desorción térmica. Las muestras incluyen 4 lignitos, 1 carbón sub-bituminoso, 11 bituminosos y 2 antracitas.

El método desarrollado en este trabajo ha permitido identificar diferentes especies de mercurio en función del rango del carbón. En los carbones de bajo rango (lignitos) el mercurio se encontró unido fundamentalmente a la materia orgánica (Hg-OM) y a la pirita (Hg-FeS_2). En los carbones sub-bituminosos y bituminosos el mercurio estaba asociado a la materia orgánica y al sulfuro, junto con la especie HgSe. Aunque en menor concentración, también fueron identificados el HgCl_2 y HgO. En los carbones de alto rango (antracitas), el mercurio se encontró principalmente unido a los sulfuros y como HgO, y no como Hg-OM. Esto está de acuerdo a lo que se podría esperar, ya que en general, en carbones de bajo rango es más probable que el mercurio esté unido a la materia orgánica, donde hay un mayor número de grupos funcionales, que en el caso de carbones más evolucionados (antracitas), donde los grupos funcionales se fueron perdiendo. Estos grupos funcionales estarían actuando de centros activos para la unión del mercurio. Estos resultados indican que en carbones en los que el mercurio se encuentre unido principalmente a la materia orgánica, los métodos de pre-combustión basados en una separación física, mencionados anteriormente, no serían eficaces para reducir la concentración de mercurio en ellos antes de la combustión. El mercurio se concentraría en la parte orgánica, no pudiendo ser separado por dichos métodos.

3.5.2.2. Especies de mercurio en carbones activos utilizados como sorbentes

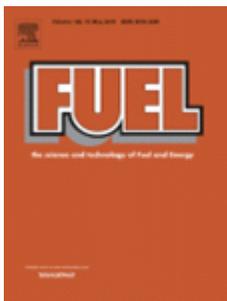
Las muestras empleadas en este estudio fueron dos carbones activos comerciales (Norit RB3 and RBHG3) que previamente se utilizaron como sorbentes de

mercurio en un reactor a escala de laboratorio y bajo diferentes condiciones [6, 7, 8]. RBHG3 fue preparado a partir del carbón activo RB3 por impregnación con azufre y está diseñado específicamente para la captura de Hg^0 a baja temperatura.

La capacidad de retención de ambos carbones en diferentes condiciones de combustión de carbón (combustión convencional con aire y oxicomustión) (Capítulo 3.3) fue evaluado con anterioridad por el grupo de investigación [6, 7, 8]. Por tanto, lo que se pretende ahora es identificar las especies de mercurio retenidas para ayudar a entender el mecanismo de retención en este tipo de sorbentes de carbono. Los resultados obtenidos mediante el dispositivo HgTPD-1B indicaron que, independientemente de la capacidad de retención de cada carbón activo, el mercurio en condiciones de combustión en aire y oxicomustión se retiene principalmente en la materia orgánica (Hg-OM), mientras que cuando la retención se llevó a cabo en una atmósfera inerte, formada por N_2 , el mercurio se une al azufre en forma de HgS. Esto significaría que en atmósfera de N_2 el mercurio permanece como Hg^0 , reaccionando únicamente con el azufre presente en el carbón activo RB3 y RBHG3 (0.4 y 6%, respectivamente). Por el contrario, en condiciones de oxicomustión y combustión en aire, el Hg^0 estaría sufriendo reacciones de oxidación homogénea (gas-gas) y heterogénea (gas-carbón activo), transformándose en mercurio oxidado (Hg^{2+}) capaz de interactuar con la materia orgánica.

3.5.3. Publicaciones relacionadas

❖ Publicación VI



A new approach to mercury speciation in solids using a thermal desorption technique

Rumayor M, Lopez-Anton MA, Diaz-Somoano M, Martinez-Tarazona MR.

Fuel (enviada)

3.5.4. Referencias bibliográficas

- [1] Swaine DJ. *Trace Elements in Coal*, Butterworth, London, UK (1990) 128–134.
- [2] Yudovich YaE, Ketris MP. *Mercury in coal: a review: Part 1. Geochemistry*. *International Journal of Coal Geology* 62 (2005) 107 – 134.
- [3] López-Antón MA, Díaz-Somoano M, García AB, Martínez-Tarazona MR. *Evaluation of mercury associations in two coals of different rank using physical separation procedures*. *Fuel* 85 (2006) 1389-1395.
- [4] Martínez-Tarazona MR, García AB. *Trace elements removal during coal cleaning by froth flotation*. In: *Elemental analysis of coal and by-products*. World Scientific (1991) 295-8.
- [5] García AB, Vega JMG, Martínez-Tarazona MR, Spears DA. *The removal of trace elements from Spanish high rank coals by a selective agglomeration process*. *Fuel* 73 (1994) 1189-1196.
- [6] López-Antón MA, Rumayor M, Díaz-Somoano M, Martínez-Tarazona MR. *Influence of a CO₂-enriched flue gas on mercury capture by activated carbons*. *Chemical Engineering Journal* 262 (2015) 1237-1243.
- [7] López-Antón MA, Tascón JMD, Martínez-Tarazona MR. *Retention of mercury in activated carbons in coal combustion and gasification flue gases*. *Fuel Processing Technology* 77-78 (2002) 353-358.
- [8] López-Antón MA, Abad-Valle P, Díaz-Somoano M, Martínez-Tarazona MR. *Evaluation of the variables that influence mercury capture in solid sorbents*. *Coal Combustion and Gasification Products* 1 (2009) 32-37.

Elsevier Editorial System(tm) for Fuel
Manuscript Draft

Manuscript Number: JFUE-D-15-01176

Title: A NEW APPROACH TO MERCURY SPECIATION IN SOLIDS USING A THERMAL DESORPTION
TECHNIQUE

Article Type: Original Research Paper

Keywords: mercury; speciation; coal; thermal analysis

Corresponding Author: Dr. Maria Antonia Lopez-Anton,

Corresponding Author's Institution: Instituto Nacional del Carbon (CSIC)

First Author: Marta Rumayor

Order of Authors: Marta Rumayor; Maria Antonia Lopez-Anton; Mercedes Diaz-Somoano; Maria Rosa
Martinez-Tarazona

Abstract: Identification of the chemical form of mercury in coals and during the entire combustion process is essential for successfully controlling mercury emissions. However, the speciation of mercury in coal and, in general, in carbonaceous samples has so far proved elusive because of the limitations of current analytical techniques as a consequence of the detection limits of the equipment or interferences originating from the matrix. In this work a new device based on temperature programmed desorption (HgTPD) has been developed to identify mercury species in carbonaceous materials. The samples studied were coals of different rank obtained from around the world and activated carbons that had previously been used as mercury sorbents in simulated coal combustion atmospheres. The mercury species present in both types of sample were identified without any interference from the matrix. This achievement is extremely important as it will contribute to a better understanding of (i) the behavior of mercury species in coal in coal utilization processes and (ii) the retention mechanisms and subsequent stability of the mercury species captured by carbon sorbents.

26

27 **Abstracts**

28 Identification of the chemical form of mercury in coals and during the entire
29 combustion process is essential for successfully controlling mercury emissions.
30 However, the speciation of mercury in coal and, in general, in carbonaceous samples
31 has so far proved elusive because of the limitations of current analytical techniques as a
32 consequence of the detection limits of the equipment or interferences originating from
33 the matrix. In this work a new device based on temperature programmed desorption
34 (HgTPD) has been developed to identify mercury species in carbonaceous materials.
35 The samples studied were coals of different rank obtained from around the world and
36 activated carbons that had previously been used as mercury sorbents in simulated coal
37 combustion atmospheres. The mercury species present in both types of sample were
38 identified without any interference from the matrix. This achievement is extremely
39 important as it will contribute to a better understanding of (i) the behavior of mercury
40 species in coal in coal utilization processes and (ii) the retention mechanisms and
41 subsequent stability of the mercury species captured by carbon sorbents.

42

43 **Keywords:** mercury; speciation; coal; thermal analysis

44

45

46

47

48

49

50

51

52

53 **1. Introduction**

54 Mercury is a global pollutant because it can be transported over long distances
55 through the atmosphere. The ability to determine the chemical form of mercury in a
56 contaminated and industrial environment is the key to predicting its solubility, transport,
57 behavior and bioavailability as well as for designing effective control and remediation
58 technology.

59 The current interest in the analysis of mercury species in coals and activated
60 carbons is a consequence of the need to control mercury pollution from coal combustion
61 processes. Mercury is a naturally occurring element in coal. Although the speciation of
62 this element has often proved elusive due to the limitations of the instruments designed
63 for this task, it is believed that mercury can be present in coals as sulphides (HgS),
64 selenides (HgSe), in forms associated with pyrite and sphalerite (HgFeS₂), organically
65 bound to coaly matter (HgOM), or even as metallic mercury (Hg⁰) [1, 2]. The
66 concentrations of mercury in coal generally range from 0.02 to 1.0 µg·g⁻¹ [1, 2].
67 However, the huge amount of this combustible consumed for power generation makes
68 coal combustion power plants one of the largest sources of mercury emissions to the
69 atmosphere. 475 tons of mercury were emitted in 2010 to the air from these utilities [3].
70 The reduction of mercury emissions from coal combustion can be tackled in different
71 ways. It can be achieved by cleaning the coal as a previous step to its combustion [4-6],
72 by optimizing control systems used for other pollutants [7], or by developing specific
73 mercury control strategies such as the retention of the mercury present in the flue gas by
74 solid sorbents [8, 9]. Whichever method is chosen to capture mercury in combustion
75 processes, optimization to ensure maximum efficiency will depend on the mode of

76 occurrence of mercury in the coal, which in turn will determine its behavior during the
77 combustion process. Mercury species show different solubility and volatility and these
78 properties are the key to developing the most effective method of capture. In the same
79 framework, the speciation of mercury in sorbents used for mercury retention is also
80 necessary to understand the interactions that occur between the mercury species in gas
81 phase and the material used for its retention.

82 With the analytical equipment now available, determination of the total mercury
83 content in solid samples at $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ and even at $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ levels can be easily and cost-
84 effectively carried out. The most sensitive and accurate techniques are based on using
85 atomic absorption spectrophotometry and atomic fluorescence detection [10]. However,
86 it is still difficult to identify the mode of occurrence of mercury in all types of solids. X-
87 ray adsorption fine structure spectroscopy (EXAFS) [11, 12], sequential extraction (SE)
88 [13, 14] and temperature programmed desorption (HgTPD) [15-20] are the techniques
89 usually employed to identify mercury species in solids. However, all of them have their
90 limitations especially when they are applied to samples with a high content of
91 carbonaceous matter and low concentrations of mercury. The high detection limit in the
92 case of EXAFS, the low selectivity and inability to extract individual mercury species
93 of SE and the interferences caused by volatile matter in HgTPD are the main problems
94 that arise in carbon materials analysis. For these reasons, it is necessary to develop
95 sensitive and selective methods of analysis that are free from interference and
96 applicable to any material. In the case of HgTPD, optimization of the technique entails
97 solving the problems associated with the matrix effects and especially those related to
98 carbonaceous matter.

99 The aim of the present study is to identify mercury species in solids with a high
100 carbon content using a novel thermal desorption technique. For this purpose, a

101 commercial thermo-desorption device was modified to oxidise the volatile matter
102 produced by carbon materials without interfering with the evaporated mercury species.
103 The samples studied were coals with different characteristics and activated carbons
104 previously used as mercury sorbents in simulated coal combustion and oxy-combustion
105 atmospheres.

106

107 **2. Material and methods**

108 *2.1. Samples*

109 Eighteen coal samples of different origin were chosen for the identification of
110 mercury species by a modified thermal desorption method (Table 1). The coal ranks
111 included lignites (4 samples), sub-bituminous (1 sample), bituminous (11 samples) and
112 anthracites (2 samples).

113 Moreover, two commercial activated carbons (Norit RB3 and RBHG3), previously
114 used as mercury sorbents in simulated coal combustion and oxy-combustion
115 atmospheres [21], were analysed by the same method. RBHG3 was prepared by
116 impregnating RB3 with sulphur compounds to be used for mercury retention at low
117 temperatures [22].

118

119 *2.2. Experimental device for mercury speciation*

120 For this study a specially designed procedure based on thermo-desorption was
121 developed and optimized for mercury speciation in carbonaceous materials [23] (Figure
122 1). The speciation device employed was a modification of a commercial device
123 described by the authors elsewhere [19]. The modified device was set up by coupling a
124 second thermo-desorption furnace to a commercial PYRO 915 furnace and then
125 connecting these to a commercial continuous mercury analyser (Lumex RA-915).

126 The novelty of this set-up is that the desorption of the mercury species takes place
127 in an inert atmosphere (N_2) in the new furnace at the beginning of the process to avoid
128 interferences and undesired reactions, while at the same time O_2 is introduced into the
129 commercial furnace PYRO in order to oxidize the volatile matter emitted by the carbon
130 material. The new furnace contains two chambers, in the first of which the desorption
131 of the mercury species occurs, while the second chamber ensures that the temperature is
132 maintained so as to avoid cool zones and the condensation of the mercury until it enters
133 the PYRO furnace. The new furnace also contains two temperature controllers that
134 allow the heating ramp and the temperature in the zone between the new and PYRO
135 furnace to be optimized. First the sample is weighed and then introduced into the new
136 thermo desorption furnace. The temperature of the sample is continuously controlled by
137 a thermocouple situated inside a quartz sample boat. In the new thermo-desorption
138 furnace the mercury compounds are released from the solid matrix in a flow of nitrogen
139 of $500 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ under a controlled heating mode of $50 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. The PYRO 915 unit is
140 kept at $800 \text{ }^\circ\text{C}$ in a flow of oxygen of $500 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. This unit serves to decompose
141 volatile matter and to reduce the mercury compounds to elemental mercury. Finally, the
142 Hg^0 is determined using a RA-915+ analyser based on differential Zeeman atomic
143 absorption spectrometry.

144 The mercury species are identified from the high peak temperature at which they
145 are released. To this end, the desorption profiles are compared with the desorption
146 profiles of the reference mercury compounds that are the most likely species to form in
147 coals [HgS , $HgSe$, $Hg\text{-OM}$, (organic matter) and $Hg\text{-FeS}_2$]. The presence of HgO and
148 $HgCl_2$ was also considered to be possible in coals and activated carbons. The reference
149 compounds for mercury sulfide, mercury selenide, mercury oxide and mercury chloride
150 were prepared from commercially pure HgS , $HgSe$, HgO and $HgCl_2$, respectively,

151 which were blended with silica and carbon matrices in mercury concentrations of up to
152 10 mg·kg⁻¹. The mercury standard for organic matter (Hg-OM) was prepared from a
153 humic acid [24]. Humic acids contain COOH, OH and CO groups and, although the
154 presence of these groups will depend on coal rank, a similar environment for the
155 mercury linkages in humic acids and carbon materials can be considered as likely. On
156 the basis of this premise, mercury bound to humic acid was chosen as being
157 representative of organic groups in coals [1, 25]. Finally, a sample of natural pyrite
158 (FeS₂) was used as the reference compound for mercury associated to pyrite (Hg-FeS₂).

159 Overlapping peaks were deconvoluted using Origin 6.0 software. The accuracy and
160 precision of the analysis of the reference mercury compounds was validated by means
161 of 5 analyses of one of the reference samples (HgS). The results showed differences in a
162 range of 15-20% between the total mercury concentrations obtained from calculation of
163 the peak area (experimental) and the expected concentrations, whereas the relative
164 standard deviation (%RSD) was lower than 10%.

165

166 3. Results and discussion

167 3.1. Mercury speciation in coal samples.

168 The combustibles analyzed in this work are, in most cases, coals or coal blends
169 used to feed thermal power plants. As explained above, this study aims to validate a
170 technique based on thermal desorption for the identification of different mercury species
171 in carbonaceous samples. It is not intended to be an evaluation of the origin of mercury
172 in coal. However, a collateral result of this study is that it does provide useful
173 information about the mode of occurrence of mercury in coals of different
174 characteristics. It is therefore important to take into account some of the characteristics
175 of these samples such as the S, Se and Cl whose contents are presented in Table 1. The

176 affinity of mercury for these elements is well-known. In general, the mercury
177 concentration in the coals ranges from 0.08 to 0.3 $\mu\text{g g}^{-1}$, with the exception of the
178 bituminous coal SB-Jo which contains 1.5 $\mu\text{g g}^{-1}$. The chlorine content is $<150 \mu\text{g g}^{-1}$
179 with the exception of two bituminous coals (SB-Ca and SB-Mo) and one anthracite
180 (SA-T) whose chlorine contents range between 700 and 950 $\mu\text{g g}^{-1}$. The sulphur content
181 ranges from 0.3 to 5 % while that of selenium ranges from 0.1 to 7 $\mu\text{g g}^{-1}$.

182 Figures 2-4 show the mercury desorption profiles for all the coal samples grouped
183 according to their rank: lignites (Figure 2), bituminous and subbituminous coals (Figure
184 3) and anthracites (Figure 4). As can be seen, mercury is mainly released between 100
185 and 500°C from lignite, bituminous and subbituminous coals and up to 600°C from
186 anthracites. According to the thermal desorption data of the mercury reference
187 compounds (Table 2), the main mercury species in this temperature range can be
188 expected to be mercury bound to organic matter (Hg-OM), mercury associated to pyrite
189 (Hg-FeS_2) and HgS, the most abundant mercury mineral in the Earth's crust. In
190 addition, mercury is also present as HgSe in bituminous coals. Others species such as
191 HgO or even HgCl_2 might also occur in some coals but in lower proportions. The
192 presence of these species could be a consequence of reactions in the environment of the
193 coalfield and transformations brought about by percolated species.

194 As can be seen in Figure 2 the HgTPD obtained from the lignites shows a double
195 maximum peak between 168 and 220°C. The peak at 169°C corresponds to Hg-FeS_2
196 whereas the peak at 220°C is assigned to Hg-OM. Moreover in some samples the
197 presence of HgCl_2 cannot be ruled out since a small shoulder is observed at
198 approximately 130°. This species is not abundant but it might be incorporated into coal
199 matter under favourable environmental conditions.

200 The presence of organic mercury (Hg-OM) is more probable in low rank coals,
201 where coaly matter contains more functional groups (Figures 2-3), than in more evolved
202 high rank coals (Figure 4), where functional groups have been lost. Indeed, the main
203 peak observed in the anthracites studied (Figure 4) is at approximately 300°C,
204 corresponding mainly to sulphides (Table 1), whereas the peak corresponding to Hg-
205 OM is less significant.

206 The HgTPD method developed in this work was found to be highly effective for
207 identifying mercury species in coals. Although the number of coals analysed may not
208 represent all the different types of coal, the results obtained do permit a few
209 generalizations. The main species present in lignites is Hg-OM and mercury linked to
210 pyrite (Hg-FeS₂). In subbituminous and bituminous coals there is a contribution by both
211 organic matter and sulphides, where some HgSe is also present in conjunction with a
212 small amount of HgCl₂ and HgO in some cases. Sulphides and HgO are the main
213 mercury species present in the anthracites. It should be pointed out that in the samples
214 evaluated in this work the majority of the mercury species expected to be present in the
215 coals were identified.

216

217 *3.2. Mercury speciation in activated carbon sorbents*

218 A well-known technology used to control mercury emissions in energy generation
219 from coal combustion is the injection of activated carbon [26]. The efficiency of
220 mercury retention in activated carbons varies depending on the type of carbon, coal and
221 combustion conditions [8, 27].

222 The activated carbons employed in this study for the identification of mercury
223 species (RB3 and RBHG3), have been tested previously in various conditions and have
224 been used as reference materials for mercury capture [21, 22, 28]. On the basis of the

225 knowledge acquired about the characteristics of these activated carbons and their
226 behavior as mercury sorbents, the HgTPD method can now be used to identify the
227 mercury species formed in the retention process under several conditions. The
228 identification of the species present in these sorbents after mercury retention will
229 contribute not only to our understanding of the mercury retention mechanism in
230 activated carbons but also explain the leaching of mercury species from activated
231 carbon wastes.

232 The commercial activated carbons used for this study had been previously tested in
233 a laboratory scale reactor by our group [21]. The sorbents were employed in three
234 different atmospheres; an inert atmosphere (N_2) and under simulated oxy-combustion
235 and air combustion flue gas flows. When the sorbents after retention are analyzed by
236 HgTPD, the different mercury species retained in the N_2 , oxy-combustion and air
237 combustion atmospheres may be identified and the effect of the gas composition may be
238 evaluated. The results of mercury retention capacities were presented in a previous work
239 [21], the main conclusions of which were as follows: i) in the N_2 atmosphere, RBHG3
240 retained Hg^0 with an efficiency of almost 100%, whereas RB3 showed a negligible Hg^0
241 retention capacity; ii) in the oxy-combustion atmosphere, the mercury retention capacity
242 of RBHG3 was lower (4%) than that observed in the N_2 atmosphere and similar to that
243 of RB3 (6%); and iii) in the air combustion atmosphere, the mercury retention
244 capacities of RB3 and RBHG3 were similar to that observed in the oxy-combustion
245 atmosphere, i.e., the concentration of CO_2 and H_2O did not affect the mercury retention
246 capacity as long as the concentrations of the other gases remained the same in the both
247 atmospheres. These conclusions refer to the total amount of mercury retained. The
248 novelty of the present study is that thanks to the HgTPD method developed for this
249 study it was also possible to identify the mercury species formed in the sorbent.

250 Figures 5-6 show the profiles of mercury desorption for RB3 and RBHG3 in the
251 N₂, oxy-combustion and air combustion atmospheres. According to the high-peak
252 temperatures for the reference compounds (Table 2), the species retained in the
253 activated carbons under oxy-combustion and air combustion conditions was mainly Hg-
254 OM (peak at approximately 200°C), whereas in the N₂ atmosphere the main species
255 identified was HgS (represented by a peak at 300°C). From these results it is inferred
256 that in a N₂ atmosphere, mercury that remains as Hg⁰, reacts with the sulphur present in
257 the carbon to yield HgS. It should be borne in mind that the sulphur contents of RB3
258 and RBHG3 are 0.4 and 6%, respectively [22]. Thus, the proportion of mercury retained
259 in N₂ in RB3 is insignificant compared to the amount retained in RBHG3.

260 Mercury retention by RB3 and RBHG3 in the oxy-combustion and air combustion
261 atmospheres occurs via the linkage of mercury to organic matter (desorption peak at 220
262 °C) (Figures 5-6). This is a consequence of the homogeneous and heterogeneous
263 oxidation of Hg⁰ in these atmospheres and the subsequent linkage of reactive oxidized
264 mercury (Hg²⁺) to the carbon matter. In a previous study carried out by the authors with
265 the same activated carbons [21] at least 80% of the Hg²⁺ resulting from homogeneous
266 and heterogeneous oxidation was observed in both atmospheres. Therefore, the results
267 obtained by thermal desorption confirm that the main mechanism of mercury retention
268 in both sorbents in the oxy-combustion and air combustion atmospheres is via the
269 oxidation of mercury and its subsequent adsorption onto the carbon surface, whereas in
270 an inert atmosphere, where mercury is as Hg⁰, interaction mainly occurs through the
271 formation of HgS.

272

273 **4. Conclusions**

274 A new device based on thermal desorption was developed in this work to identify
275 mercury species in carbonaceous samples. The results were found to be very promising
276 for differentiating mercury species in the type of samples chosen for this study. The
277 results confirm that different mercury species are present in coals of different
278 characteristics. The mercury species found in the lignite and bituminous coals were
279 mainly associated to organic matter and/or pyritic sulphur, whereas in the anthracites,
280 the mercury species were mainly associated to sulphur.

281 Moreover, the mercury thermal desorption technique (HgTPD) was found to be a
282 useful tool for clarifying the mechanism of reaction between the mercury and the
283 activated carbons employed as sorbents in different coal combustion conditions since it
284 served to identify the mercury species retained. In an inert atmosphere, where mercury
285 remains as Hg^0 , this species is captured as HgS , whereas in a combustion atmosphere
286 where a significant proportion of the mercury is oxidized (Hg^{2+}), organic linkage to
287 carbon material is the most frequent form of retention.

288

289 **Acknowledgments**

290

291 The authors are grateful to the National Research Program under project CTM2011–
292 22921 and thank the Spanish Research Council (CSIC) for awarding Ms. Marta
293 Rumayor a JAE-predoc fellowship.

294

295 **References**

296 [1] Yudovich YaE, Ketris MP. Mercury in coal: a review: Part 1. *Geochemistry. Int J*
297 *Coal Geol* 2005;62(3):107-134.

298 [2] Swaine DJ. *Trace elements in coal*. Butterworth, London. 1990. p. 276

- 299 [3] UNEP. Global Mercury Assessment 2013: Sources, Emissions, Releases
300 and Environmental Transport. UNEP Chemicals Branch, Geneva, Switzerland, 2013.
- 301 [4] López-Antón MA, Díaz-Somoano M, García AB, Martínez-Tarazona MR.
302 Evaluation of mercury associations in two coals of different rank using physical
303 separation procedures. *Fuel* 2006;85:1389-1395.
- 304 [5] Martínez-Tarazona MR, García AB. Trace elements removal during coal cleaning
305 by froth flotation. In: *Elemental analysis of coal and by-products*. World Scientific.
306 1991. p. 295-8.
- 307 [6] García AB, Vega JMG, Martínez-Tarazona MR, Spears DA. The removal of trace
308 elements from Spanish high rank coals by a selective agglomeration process. *Fuel*
309 1994;73:1189-1196.
- 310 [7] Ochoa-González R, Díaz-Somoano M, López-Antón MA, Martínez-Tarazona MR.
311 Effect of adding aluminium salts to wet FGD systems upon the stabilization of mercury.
312 *Fuel* 2012;96:568-571.
- 313 [8] Sjostrom S, Durham M, Bustard CJ, Martin C. Activated carbon injection for
314 mercury control: Overview. *Fuel* 2010;89:1320-1322.
- 315 [9] Fuente-Cuesta A, Lopez-Anton MA, Diaz-Somoano M, Martinez-Tarazona MR.
316 Retention of mercury by low-cost sorbents: Influence of flue gas composition and fly ash
317 occurrence. *Chem Eng J* 2012;213:16-21.
- 318 [10] López-Antón MA, Díaz-Somoano M, Ochoa-González R, Martínez-Tarazona MR.
319 Analytical methods for mercury analysis in coal and coal combustion by-products. *Int J*
320 *Coal Geol* 2012;94:44-53.

- 321 [11] Huggins FE, Yap N, Huffman GP, Senior CL. XAFS characterization of mercury
322 captured from combustion gases on sorbents at low temperatures. *Fuel Process Technol*
323 2003;82:167-196.
- 324 [12] Kim CS, Rytuba JJ, Brown GE. EXAFS study of mercury(II) sorption to Fe- and
325 Al-(hydr)oxides: I. Effects of pH. *J. Colloid Interface Sci* 2004;271(1):1-15.
- 326 [13] Rumayor M, Diaz-Somoano M, Lopez-Anton MA, Martinez-Tarazona MR.
327 Application of thermal desorption for the identification of mercury species in solids
328 derived from coal utilization. *Chemosphere* 2015;119:459-465.
- 329 [14] Biester H, Scholz C. Determination of Mercury Binding Forms in Contaminated
330 Soils: Mercury Pyrolysis versus Sequential Extractions. *Environ Sci Technol*
331 1996;31:233-239.
- 332 [15] Biester H, Gosar M, Covelli S. Mercury Speciation in Sediments Affected by
333 Dumped Mining Residues in the Drainage Area of the Idrija Mercury Mine, Slovenia.
334 *Environ Sci Technol* 2000;34:3330-3336.
- 335 [16] Reis AT, Coelho JP, Rodrigues SM, Rocha R, Davidson CM, Duarte AC, Pereira
336 E. Development and validation of a simple thermo-desorption technique for mercury
337 speciation in soils and sediments. *Talanta* 2012;99:363-638.
- 338 [17] Reis AT, Coelho JP, Rucandio I, Davidson CM, Duarte AC, Pereira E. Thermo-
339 desorption: A valid tool for mercury speciation in soils and sediments?. *Geoderma*
340 2015;237-238:98-104.
- 341 [18] Rumayor M, Díaz-Somoano M, López-Antón MA, Ochoa-González R, Martínez-
342 Tarazona MR. Temperature programmed desorption as a tool for the identification of
343 mercury fate in WFGD systems. *Fuel* 2015;148:98-103.

- 344 [19] Rumayor M, Díaz-Somoano M, López-Antón MA, Martínez-Tarazona MR.
345 Mercury compounds characterization by thermal desorption. *Talanta* 2013;114:318-322.
- 346 [20] Coufalík P, Krásenský P, Dosbaba M, Komárek J. Sequential extraction and
347 thermal desorption of mercury from contaminated soil and tailings from Mongolia. *Eur*
348 *J Chem* 2012;10(5):1565-1573.
- 349 [21] López-Antón MA, Rumayor M, Díaz-Somoano M, Martínez-Tarazona MR.
350 Influence of a CO₂-enriched flue gas on mercury capture by activated carbons. *Chem*
351 *Eng J* 2015;262:1237-1243.
- 352 [22] López-Antón MA, Tascón JMD, Martínez-Tarazona MR. Retention of mercury in
353 activated carbons in coal combustion and gasification flue gases. *Fuel Process Technol*
354 2002;77-78:353-358.
- 355 [23] Rumayor M, López-Antón MA, Díaz-Somoano M, Martínez-Tarazona MR.
356 Device for identification of mercury species in solids. Consejo Superior de
357 Investigaciones Científicas (CSIC). 2015. Patent ES1641.1031. Application number:
358 P201530310
- 359 [24] Terzano R, Santoro A, Spagnuolo M, Vekemans B, Medici L, Janssens K,
360 Gottlicher J, Denecke MA, Mangold S, Ruggiero P. Solving mercury (Hg) speciation in
361 soil samples by synchrotron X-ray microspectroscopic techniques. *Environ Pollut*
362 2010;158:2702-2709.
- 363 [25] Kizil'shtein LY, Peretyat'ko AG, Gofen GI. Concentration of impurity elements in
364 coals from aspects of the concept of hard and soft acids and bases, *Khim Tverd Topl* .
365 *Chem Solid Fuels* 1989;23(2):132-138.

- 366 [26] Pavlish JH, Hamre LL, Zhuang Y. Mercury control technologies for coal
367 combustion and gasification systems. *Fuel* 2010;89:838-847.
- 368 [27] Reddy KSK, Shoaibi AA, Srinivasakannan C. Elemental mercury adsorption on
369 sulphur-impregnated porous carbon-A review. *Environ Technol* 2014;35:18-26.
- 370 [28] López-Antón MA, Abad-Valle P, Díaz-Somoano M, Martínez-Tarazona MR.
371 Evaluation of the variables that influence mercury capture in solid sorbents. *CCGP*
372 2009;1:32-37. (doi: 10.4177/CCGP-D-09-00007.1)

373 **Table 1.** Mercury, sulphur, chlorine and selenium contents of the coal samples

Sample name	Country	Coal	Hg $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	S %	Cl $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	Se $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$
HL	Hungary	Lignite	0.21	2.3	34	0.3
CL-Sb	China	Lignite	0.11	0.5	34	2.6
SAL-SAB2	South Africa	Lignite	0.16	0.7	64	0.5
SL-Pe	Spain	Lignite	0.19	3.2	133	7.3
SB-Mo	Spain	Bituminous	0.29	0.9	950	1.4
SB-Mi	Spain	Bituminous	0.27	0.8	130	1.5
SB-Jo	Spain	Bituminous	1.52	2.2	60	2.0
SB-A	Spain	Bituminous	0.11	0.6	44	0.9
SB-C	Spain	Bituminous	0.12	1.7	52	2.2
SB-Ca	Spain	Bituminous	0.14	1.2	840	1.1
RB-Dia	Russia	Bituminous	0.17	0.4	50	0.2
RB-Si	Russia	Bituminous	0.08	0.3	10	0.1
COB-Be	Colombia	Bituminous	0.09	0.7	140	1.6
COB-Pa	Colombia	Bituminous	0.15	0.7	60	1.4
SAB-FB	South Africa	Bituminous	0.11	0.5	110	1.3
C-GZ	China	Sub-bituminous	0.28	5.3	ND	1.9
SA-T	Spain	Anthracite	0.21	1.1	703	0.6
SA-F	Spain	Anthracite	0.31	1.1	133	3.0

374 ND: not detected

375

376

377 **Table 2.** High peak temperatures of mercury compounds used as reference materials

378

379

380

381

382

383

384

385

386

387

388

389

390

391

392

	High peak Temperature (°C)
HgCl ₂	135±5
Hg-FeS ₂	169±5
Hg-OM	217±7
HgSe	260±6
HgS	303±13
HgO	(310±5);462±9

(): minor peak

393

394 **Figure captions**

395

396

397 **Figure 1.** Configuration of the thermo-desorption device used for mercury speciation in

398 coals.

399 **Figure 2.** Thermal profiles of lignites.

400 **Figure 3.** Thermal profiles of bituminous and sub-bituminous coals.

401 **Figure 4.** Thermal profiles of anthracites.

402 **Figure 5.** Thermal profiles of the RB3 activated carbon after it has been used as a

403 mercury sorbent in N₂, oxy-combustion and air combustion atmospheres.

404 **Figure 6.** Thermal profiles of the RBHG3 activated carbon after it has been used as a

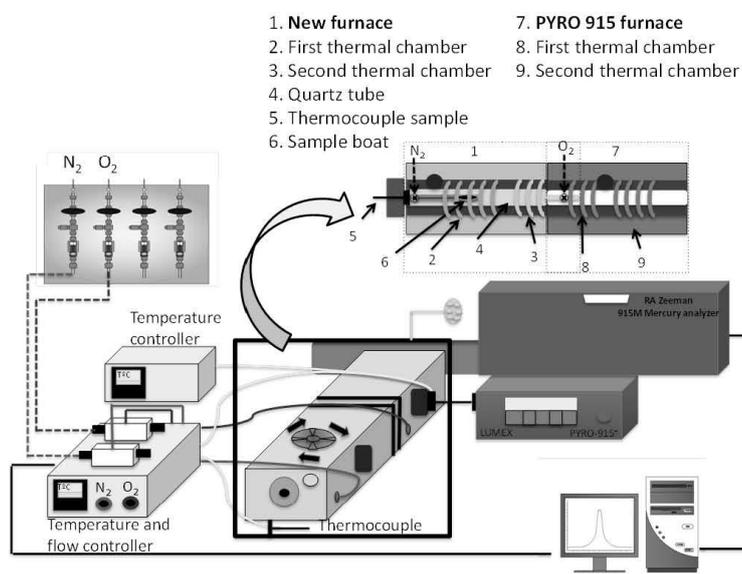
405 mercury sorbent in N₂, oxy-combustion and air combustion atmospheres.

406

407

408

409



410

411

412

413 Figure 1

414

415

416

417

418

419

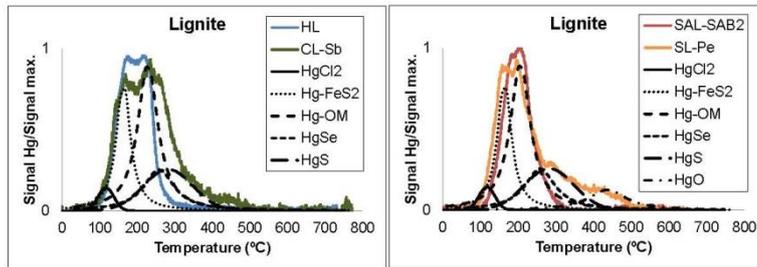
420

421

422

423

424



425

426

427

428 Figure 2

429

430

431

432

433

434

435

436

437

438

439

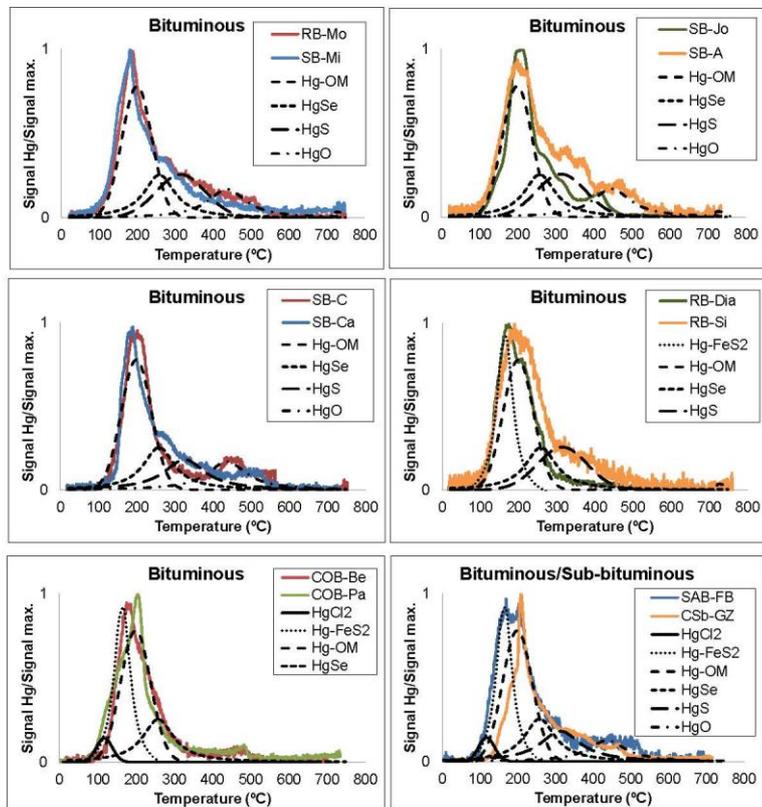
440

441

442

443

444



445

446

447

448 Figure 3

449

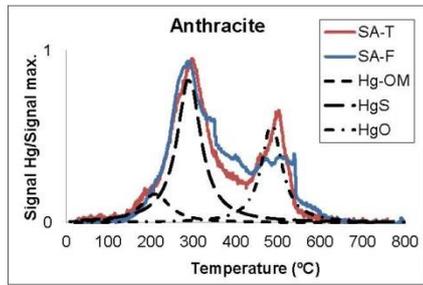
450

451

452

453

454



455

456

457 Figure 4

458

459

460

461

462

463

464

465

466

467

468

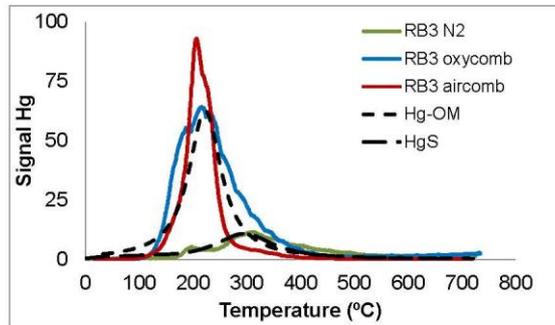
469

470

471

472

473



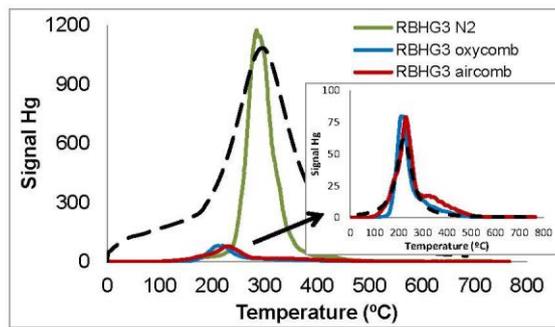
474

475

476 Figure 5

477

478



479

480 Figure 6

481

482

483

484

4. Conclusions

The present work evaluates and applies a new thermal programmed desorption technique to identify mercury species in samples with a low carbon content and introduces a novel method for mercury speciation in carbonaceous samples and also in all types of solids. The main conclusions derived from the work presented in this thesis are as follows:

- ✓ Mercury compounds in solid samples can be identified using the thermal programmed desorption technique (HgTPD). Each mercury species volatilizes from the solid sample at its characteristic temperature of decomposition. The desorption temperatures have been arranged in increasing order as follows: $\text{HgI}_2 < \text{HgBr}_2 < \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \leq \text{HgCl}_2 < \text{Hg-FeS}_2 \leq \text{Hg-HA(Humic acid)} \leq \text{HgS(negro)} < \text{HgS (red)} < \text{HgF}_2 < \text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} < \text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} < \text{HgO (amarillo, rojo)} \leq \text{Hg}_2\text{SO}_4 < \text{HgSO}_4$. No interferences were observed when mixtures of pure compounds were tested, the only exception being when HgSO_4 and HgO are present in the same sample. This is attributed to the formation of an intermediate compound.
- ✓ Speciation of mercury in fly ashes from different power plants, and soils from a coking plant, was successfully carried out using HgTPD. HgS was the main Hg species identified in the fly ashes from a fluidized bed combustion plant, whereas mercury bound to organic matter was the main species found in the fly ashes from the pulverized coal combustion plants. HgSO_4 and HgO may also be present in small amounts. HgS and mercury complexed with humic acids were the main species identified in the soil samples. Speciation of the mercury found in the samples revealed that the risk of lixiviation is low and that no soil remediation is necessary.

- ✓ HgTPD is a useful tool for predicting the behavior and risk of gypsums when they are disposed of or reused. The main mercury species identified in gypsums sampled from the desulphurization units of different power plants was HgS, a stable and insoluble mercury species. Moreover, the results obtained from analysis by means of HgTPD in different gypsum samples, in this case produced at lab-scale, have contributed considerably to a better understanding of the reaction and adsorption of mercury species in wet scrubbers.
- ✓ A mechanism of mercury retention in *chars* obtained from the gasification of wastes, which have been used as mercury sorbents in combustion and oxy-combustion conditions, was proposed on the basis of the analysis by HgTPD. In an atmosphere enriched in CO₂ and H₂O (oxy-combustion) the main mechanism of mercury retention in the *chars* from the gasification of paper and plastic wastes was the interaction with organic matter, while in an atmosphere with less CO₂ and H₂O (combustion), Hg-S interactions were mainly responsible for mercury capture. In the *chars* obtained from the gasification of wood wastes, the mercury was retained by organic matter in the form of Hg₂(NO₃)₂·2H₂O in both conditions.
- ✓ A comparison of the results obtained from three different devices but all of them based on thermal desorption demonstrates that the HgTPD technique is a sensitive and selective method for identifying mercury species in solids with a low content in organic matter, the main difference being due to the detection limits of each detector.
- ✓ A new device based on HgTPD has been developed to identify mercury species in all types of solids including carbonaceous samples. Until now this has not been possible by thermal desorption methods. The new device consists basically of two furnaces and two gas inlets that allow identification of mercury species without interference from volatile matter.

- ✓ By using the new HgTPD device it was proved that mercury is mainly associated to organic matter and/or pyritic sulphur in lignite and bituminous coals whereas in anthracites mercury associated to sulphur is the main species.
- ✓ The mechanism of reaction between mercury and activated carbons employed as mercury sorbents in different coal combustion conditions has been clarified by the identification of the mercury species retained by means of this new HgTPD technique. In an inert atmosphere, mercury is captured as HgS, whereas in combustion conditions Hg²⁺ is bound to organic matter.

ANEXO I - INFORME DE FACTOR DE IMPACTO DE LAS PUBLICACIONES

Tal como señala el reglamento de doctorado se expone a continuación el factor de impacto (FI), según “Journal Citation Report” del año 2013 de las revistas en las que se han publicado los trabajos presentados en esta tesis:

<i>Publicación</i>	<i>FI</i>	<i>Posición en el área según FI</i>
<p>I</p> <p><i>Mercury compounds characterization by thermal desorption</i> Rumayor M, Díaz-Somoano M, López-Antón MA, Martínez-Tarazona MR. Talanta 114 (2013) 318–322. doi:10.1016/j.talanta.2013.05.059</p>	3,511	Chemistry, Analytical: 12 de 76 (Q1)
<p>II</p> <p><i>Application of thermal desorption for the identification of mercury species in solids derived from coal utilization</i> Rumayor M, Díaz-Somoano M, López-Antón MA, Martínez-Tarazona MR. Chemosphere 119 (2015) 459–465. doi:10.1016/j.chemosphere.2014.07.010</p>	3,499	Environmental sciences: 32 de 216 (Q1)
<p>III</p> <p><i>Temperature programmed desorption as a tool for the identification of mercury fate in wet-desulphurization systems</i> Rumayor M, Díaz-Somoano M, López-Antón MA, Ochoa-González R, Martínez-Tarazona MR. Fuel 148 (2015) 98-103. doi:10.1016/j.fuel.2015.01.101</p>	3,406	Energy & Fuels: 21 de 83 (Q2) Engineering, Chemical: 13 de 133 (Q1)

<i>Publicación</i>	<i>FI</i>	<i>Posición en el área según FI</i>
<p>IV</p> <p><i>Application of mercury temperature programmed desorption (HgTPD) to ascertain mercury/char interactions</i> Rumayor M, Fernandez-Miranda N, López-Antón MA, Díaz-Somoano M, Martínez-Tarazona MR. Fuel Processing Technology 132 (2015) 9–14. doi:10.1016/j.fuproc.2014.12.032</p>	<p>3,019</p>	<p>Chemistry, Applied: 12 de 71 (Q1) Energy & Fuels: 27 de 83 (Q2) Engineering, Chemical: 18 de 133 (Q1)</p>
<p>V</p> <p><i>A comparison of solid phase mercury speciation methods using thermal desorption</i> Rumayor M, López-Antón MA, Díaz-Somoano M, Maroto-Valer MM, Richard JH, Biester H, Martínez-Tarazona MR Environmental Sciences & Technology (enviada)</p>	<p>4,481</p>	<p>Engineering, Environmental: 2 de 46 (Q1) Environmental sciences 8 de 216 (Q1)</p>
<p>VI</p> <p><i>A new approach to mercury speciation in solids using a thermal desorption technique</i> Rumayor M, López-Antón MA, Díaz-Somoano M, Martínez-Tarazona MR. Fuel (enviada)</p>	<p>3,406</p>	<p>Energy & Fuels: 21 de 83 (Q2) Engineering, Chemical: 13 de 133 (Q1)</p>

FI: factor de impacto

ANEXO II - PRODUCCIÓN CIENTÍFICA DEL AUTOR NO INCLUIDA EN ESTA TESIS DOCTORAL

<i>Comunicaciones a Congresos</i>		
<i>Oral</i>	<i>Mercury speciation by thermal desorption analysis.</i> Rumayor M, Díaz-Somoano M, Lopez-Anton MA, Martínez-Tarazona MR.	9th Mercury Emissions from Coal. San Petersburgo. Rusia. 2012.
<i>Póster</i>	<i>Identification of mercury species by thermal decomposition techniques.</i> Rallo M, Rumayor M, López-Antón MA, Díaz-Somoano M, Martínez-Tarazona MR, Maroto-Valer MM.	9th European Conference on Coal Research and its Applications. Universidad de Nottingham. Inglaterra. 2012.
<i>Póster</i>	<i>Validation of a novel method for the identification of mercury species in solids.</i> Rumayor M, Díaz-Somoano M, López-Antón MA, Martínez-Tarazona MR.	11th International Conference on Mercury as Global Pollutant. Edimburgh, Escocia. 2013.
<i>Oral</i>	<i>Especies de mercurio en subproductos de centrales térmicas de combustión de carbón.</i> Rumayor M, Díaz-Somoano M, López-Antón MA, Martínez-Tarazona MR.	XII Reunión del Grupo Español del Carbón. Madrid, España. 2013.
<i>Oral</i>	<i>A novel procedure to identify mercury species in carbonaceous materials.</i> Rumayor M, Fernandez-Miranda N, Díaz-Somoano M, López-Antón MA, Martínez-Tarazona MR.	IEA Clean Coal Centre Workshop 10th Mercury emissions from coal. Hull, Inglaterra. 2014.
<i>Oral</i>	<i>Influence of oxy-fuel combustion conditions on mercury retention by fly ashes.</i> Fernandez-Miranda N, Rumayor M, Díaz-Somoano M, López-Antón MA, Martínez-Tarazona MR.	IEA Clean Coal Centre Workshop 10th Mercury emissions from coal. Hull, Inglaterra. 2014.

Publicaciones como resultado de colaboraciones

Díaz-Somoano M, Popa A, Rumayor M, López-Antón MA, Martínez-Tarazona MR, Ilia G.

Gaseous mercury behaviour in the presence of functionalized styrene–divinylbenzene copolymers. Pure and Applied Chemistry 86-11 (2014) 1861-1869.

Lopez-Anton MA, Rumayor M, Díaz-Somoano M, Martínez-Tarazona MR.

Influence of a CO₂-enriched flue gas on mercury capture by activated carbons. Chemical Engineering Journal 262 (2015) 1237-1243.

