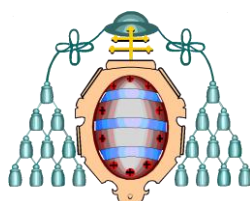


UNIVERSIDAD DE OVIEDO

Departamento de Química, Física y Analítica



**IMPACTO AMBIENTAL Y TECNOLÓGICO DEL
MERCURIO EN LOS PROCESOS DE
OXICOMBUSTIÓN DEL CARBÓN**

**ENVIRONMENTAL AND TECHNOLOGICAL
IMPACT OF MERCURY ON COAL
OXYCOMBUSTION PROCESSES**

NURIA FERNÁNDEZ MIRANDA



INSTITUTO NACIONAL DEL CARBÓN

2016



RESUMEN DEL CONTENIDO DE TESIS DOCTORAL

| 1.- Título de la Tesis | |
|--|--|
| Español/Otro Idioma: IMPACTO AMBIENTAL Y TECNOLÓGICO DEL MERCURIO EN LOS PROCESOS DE OXICOMBUSTIÓN DEL CARBÓN | Inglés: ENVIRONMENTAL AND TECHNOLOGICAL IMPACT OF MERCURY ON COAL OXYCOMBUSTION PROCESSES |
| 2.- Autor | |
| Nombre: NURIA FERNÁNDEZ MIRANDA | DNI/Pasaporte/NIE: |
| Programa de Doctorado: QUÍMICA, FÍSICA Y ANALÍTICA | |
| Órgano responsable: DEPARTAMENTO DE QUÍMICA, FÍSICA Y ANALÍTICA | |

RESUMEN (en español)

Aunque resulta incuestionable que la energía ha permitido el desarrollo económico y social de la población, el aumento de la demanda energética ha provocado un incremento significativo de las emisiones de gases de efecto invernadero (GEI) que han derivado en importantes modificaciones climáticas con consecuencias generalizadas a nivel global. De todos los GEI, el CO₂ es considerado como el mayoritario, debido a su tendencia al alza ligada a la generación de energía eléctrica a partir de carbón. Entre las opciones disponibles para alcanzar un sistema energético más sostenible y reducir las emisiones de CO₂, las tecnologías de captura, transporte y almacenamiento de CO₂ (CAC), y en concreto, los procesos de oxidación con captura de CO₂, se han posicionado como una de las alternativas más prometedoras, no sólo por su versatilidad a la hora de aplicarlos a sistemas ya existentes de combustión convencional, sino por su alto grado de desarrollo. A pesar de ello, los procesos de oxidación deben aún superar importantes desafíos ambientales y tecnológicos para su implantación a escala industrial. De todos ellos, uno de los más destacados es la falta de conocimiento acerca del comportamiento e implicaciones de la presencia de mercurio durante las etapas de captura y purificación del CO₂. El cambio en la composición gaseosa debido a la recirculación parcial de los gases y a la inyección de O₂ como comburente, puede alterar la especiación de mercurio modificando la capacidad de retención de los sistemas de depuración de gases. Aunque desde un punto de vista cualitativo los problemas ambientales derivados de la presencia de mercurio en la corriente gaseosa y en los subproductos generados durante los procesos de oxidación son similares a aquellos existentes en las plantas de combustión convencional, la presencia de cantidades traza de Hg⁰ puede dar lugar a importantes problemas operacionales durante la compresión de CO₂ al acumularse éste en cantidades suficientes como para causar importantes daños en los intercambiadores criogénicos de aluminio.

En vista de la complejidad e importancia del mercurio en estos procesos, el objetivo de este trabajo ha sido, por una parte, determinar el comportamiento del mercurio en los principales sistemas de limpieza de gases presentes en las centrales térmicas de producción de energía y, por otra parte, evaluar la posibilidad de retener el Hg⁰ persistente empleando un sorbente regenerable al final de ciclo en un proceso de oxidación. Además también se plantea analizar el efecto que la presencia de mercurio tiene sobre la capacidad de retención de CO₂ en sorbentes sólidos diseñados específicamente para la retención de CO₂.



Para ello se pusieron a punto varios dispositivos experimentales a escala de laboratorio en los que se simularon las composiciones gaseosas y las condiciones operacionales de los procesos de oxcombustión para determinar la oxidación y posible retención del mercurio en los sistemas de reducción catalítica de NOx (SCR), en los dispositivos de retención de cenizas volantes y en los sistemas de desulfuración en húmedo (WFGD). Asimismo, se diseñó un dispositivo experimental mediante el que se evaluó la retención de Hg⁰ en un sorbente carbonoso regenerable impregnado con oro y donde se analizó la influencia del mercurio sobre la capacidad de retención de CO₂ de varios sorbentes utilizados para la captura de CO₂.

Los resultados obtenidos demostraron la relevante influencia de la composición gaseosa en la especiación de mercurio. Su oxidación homogénea está condicionada por la presencia de NO y NO₂, cuya capacidad para promover la formación de Hg²⁺ depende de la concentración de CO₂, y por la elevada cantidad de H₂O, característica de las atmósferas de oxcombustión, que favorece la formación de mercurio oxidado.

La evaluación de la capacidad de oxidación de mercurio en los sistemas SCR mostró un elevado grado de oxidación cuando la atmósfera empleada está enriquecida en CO₂. En cuanto a la retención de mercurio sobre los catalizadores, la presencia de elevadas concentraciones de H₂O y CO₂ disminuyeron el número de centros activos disponibles para la adsorción de Hg.

En condiciones de oxcombustión, la presencia de cenizas volantes favoreció la oxidación del mercurio, si bien su retención sólo ocurrió cuando existe una elevada concentración de materia orgánica. Las principales especies identificadas en las cenizas fueron mercurio unido a la materia orgánica (Hg-OM) y HgS, cuya estabilidad en agua confirmó su bajo grado de lixiviación.

La composición de la corriente gaseosa afectó significativamente a la re-emisión de Hg⁰ en los sistemas WFGD. Las elevadas concentraciones de CO₂ producidas en los procesos de oxcombustión reducen el pH de la lechada de yeso y disminuyen la re-emisión de mercurio elemental. La retención de mercurio en estos sistemas se produjo principalmente en la fracción líquida en forma de Hg²⁺, aunque las características y composición de las calizas empleadas modificaron significativamente el reparto del mercurio en los subproductos del scrubber.

El sorbente desarrollado, basado en un soporte carbonoso impregnado con nanopartículas de oro, demostró una eficiencia del 100% en la captura de mercurio elemental a final de ciclo en condiciones de oxcombustión. La presencia de SO₂ y HCl en la corriente gaseosa no sólo no tuvo efectos negativos en el sorbente sino que mejoró su capacidad de retención.

La presencia de Hg⁰ disminuyó la capacidad de retención de los sorbentes diseñados para la captura de CO₂ sugiriendo la existencia de relaciones de competencia entre el CO₂ y el mercurio por los mismos centros activos, especialmente en aquellos sorbentes con mayor volumen de microporos.



RESUMEN (en Inglés)

The growing demand for energy has led to increasing greenhouse gas emissions (GHG) resulting in significant climate changes with implications at global scale. Within the energy sector, CO₂ from coal combustion is the main cause of total GHG emissions. Of the available options for reducing CO₂ emissions, carbon capture and storage after oxy-fuel combustion processes, have gained ground as a promising alternative to conventional combustion in air. Oxy-coal combustion technologies ensure a relatively high level of development and exhibit a high versatility when they are implemented in existing facilities. Nevertheless, oxy-fuel processes must still overcome relevant environmental and technological challenges before their operation comes into effect at industrial scale. Of these challenges, a lack of knowledge of the behavior of mercury species during the CO₂ capture and purification stages is one of the most notable. The change of the flue gas composition from oxy-coal combustion, as a result of the partial recycling of the stream and the injection of oxygen as comburent may affect the mercury speciation which in turn could have a negative effect on the mercury retention efficiency of the gas cleaning systems. Although from a qualitative point of view, environmental problems originating from the presence of mercury in the flue gas and combustion by-products in oxy-fuel facilities are similar to those produced in a conventional air combustion plant, the presence of trace amounts of elemental mercury (Hg⁰) causes significant operational problems during the compression of CO₂ in that it can accumulate in quantities sufficient to cause a severe attack on and failure of the cryogenic aluminium heat exchangers.

In view of the complexity and importance of mercury in these processes, the aim of the present work has been, on the one hand, to study and assess the behavior of mercury in the main gas cleaning systems of coal-fired power plants, and, on the other hand, to evaluate the possibility of retaining persistent Hg⁰ at the end of the cycle of oxy-combustion using a regenerable sorbent. In addition, the effect of mercury on the CO₂ retention capacity of some solid sorbents used specifically for the retention of CO₂ is analyzed.

For this purpose, experimental devices at lab scale were set up by means of which mercury oxidation and retention could be evaluated under the simulated oxy-coal flue gas composition and operational conditions typical of Selective Catalytic Reduction (SCR) systems, Particle Control devices and Wet Flue Gas Desulfuration systems (WFGD). Furthermore, an additional experimental device was set up to evaluate the retention of Hg⁰ in a regenerable carbonaceous sorbent impregnated with gold and to analyze the influence of mercury on the CO₂ retention capacity of different solid sorbents used to CO₂ capture.

The results showed that flue gas composition had a significant influence on the speciation of mercury. The homogeneous oxidation of mercury was affected by the presence of NO and NO₂, whose capacity to oxidize mercury depended on the concentration of CO₂. The presence of a high amount of H₂O, which is characteristic of oxy-coal atmospheres, also influenced mercury oxidation.

Assessment of the mercury retention capacity of SCR systems showed there was a high degree of oxidation when an enriched-CO₂ stream was employed. As regards mercury retention by the catalysts, a high concentration of H₂O and CO₂ was found to decrease the number of active sites available for Hg adsorption.



Under oxycombustion conditions, fly ashes favored mercury oxidation though its retention predominantly depended on the amount of unburned carbon in the fly ashes. The main mercury species identified in fly ashes were mercury bound to organic matter (Hg-OM) and HgS, whose stability in water confirmed their low degree of lixiviation.

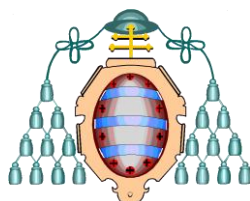
The capture of mercury in the WFDG device was significantly affected by the composition of the flue gas. High concentrations of CO₂ produced in the oxy-coal combustion processes reduced the pH of the gypsum slurry, thereby decreasing the transformation of oxidized mercury (Hg²⁺) to Hg⁰. Mercury retention occurred mainly in the liquid fraction as Hg²⁺, although the characteristics and composition of the limestones may modify the partitioning of mercury in the by-products of the scrubber.

A new sorbent based on a carbonaceous support impregnated with gold nanoparticles demonstrated a 100% efficiency in capturing elemental mercury under oxy-combustion conditions at the end of the cycle. The presence of SO₂ and HCl in the gas stream did not have a negative effect on the sorbent. In fact, its retention capacity was improved.

The presence of Hg⁰ in the flue gas decreased the CO₂ retention capacity of some solid sorbents employed for CO₂ capture, suggesting that competitive interactions may be taking place between CO₂ and mercury for the same active sites on the surface of the material. This was especially noticeable in the sorbents with a high microporous volume.

UNIVERSIDAD DE OVIEDO

Departamento de Química, Física y Analítica



**IMPACTO AMBIENTAL Y TECNOLÓGICO DEL
MERCURIO EN LOS PROCESOS DE
OXICOMBUSTIÓN DEL CARBÓN**

**ENVIRONMENTAL AND TECHNOLOGICAL
IMPACT OF MERCURY ON COAL
OXYCOMBUSTION PROCESSES**

Memoria de tesis presentada por la Licenciada en Ciencias Ambientales e
Ingeniera Técnica Industrial **NURIA FERNÁNDEZ MIRANDA** para
optar al grado de Doctor con Mención Internacional por la Universidad de
Oviedo



2016

A mi padres, Delia y Luis

A mi hermana, San.

*La mayoría de la gente dice
que es el intelecto lo que hace a un gran científico.*

Están equivocados: es el carácter

Albert Einstein

AGRADECIMIENTOS

Finalizada la presente Memoria de Tesis quiero expresar mi agradecimiento a las Dras. M^a Rosa Martínez Tarazona y M^a Antonia López Antón, bajo cuya dirección se ha realizado esta tesis, por la confianza depositada en mí y porque su dedicación y apoyo han sido fundamentales para la realización de este trabajo.

A la Consejería de Educación y Cultura del Principado de Asturias y a la Fundación para el Fomento en Asturias de la Investigación Científica Aplicada y la Tecnología por haberme concedido una beca “Severo Ochoa” y permitirme llevar a cabo este trabajo en el Instituto Nacional del Carbón.

A las Dras. M^a Mercedes Maroto Valer y Susana García López, por haberme acogido en su grupo durante mi estancia predoctoral en Heriot-Watt University, por ofrecerme su tiempo y ayuda y por poner a mi disposición todo cuando he necesitado. También a todo el personal técnico de la Universidad y en especial, a mis compañeros de laboratorio y oficina Patricia, Manolo, Kishore, Steve y Laura por todos los buenos momentos que pasamos juntos y por haberme hecho sentir como en casa.

A todas las personas del INCAR cuya colaboración y buen hacer han hecho posible esta Tesis. Gracias al servicio de mantenimiento y, en especial, a Nacho y Martin, no sólo por su ayuda y consejo sino también por su afecto e interés. Al servicio de limpieza (Chus, Carmen,...) y en especial a M^a José, por todas las conversaciones y todos los pedacitos de tarde que hemos compartido. A Ana, por su afecto, sus ánimos y su amistad. Al Dr. Fabián Suárez, por poder contar con su ayuda siempre que lo he necesitado. Y a mis compañeros del SIC, por la acogida que me dieron cuando llegué al INCAR y en especial a Joseta por su confianza y apoyo.

A mis compañeros del grupo de Contaminación por Metales: Cristina, Marga y Jaime, por haber tenido la suerte de compartir con ellos muy buenos momentos, y a Luismi por todo su apoyo en el laboratorio. A Marta, por su ayuda y por todos nuestros debates sobre mercurio.

A mis compañeros del café: Carmen, Carolina, André, Jose,... por todos los buenos momentos que me llevo del día a día en el INCAR. A Diego, por infinidad de cosas pero sobre todo, por su amistad, su afecto y su gran corazón. A Luis, por su sinceridad, su apoyo y

por no dejar que me rindiera (¡gracias!). A Antonio, por su ayuda y disposición desde el día en que llegué al Instituto. A Fer, por su vitalidad y su sonrisa. Y a Edu, por las conversaciones en inglés, su paciencia y su amistad. Quiero dar también las gracias a Rubén y Borja, por hacer el descanso de la comida mucho más ameno, y a Ángela, por su amistad y por transmitir esa fuerza, energía y pasión por la investigación.

No puedo dejar de mencionar aquí a mis compañeros y amigos de Ambientales: Gemma, Vi, Vilo, Marta, Mike, Cristal, Álvaro,... por su apoyo constante durante todos estos años. A mi amiga M^a Eugenia por mantener nuestra amistad intacta a pesar de los años y la distancia. A mis compañeros del grupo de montaña Peñatallada: Xoan, Paco, Isa, J. Caloto, J. Regueiro, David, Flor, Marcos,... por los momentos compartidos entre montañas y amigos y a mis compañeros del Club Máster de Natación Multideportes Oviedo: Toni, Amandine, Fran, Diego, Javi, Manu,... por todos los entrenamientos, competiciones y momentos juntos.

Y por último, mi más sincero agradecimiento a mi familia y en especial: a mis padres, por su dedicación, su apoyo y porque su esfuerzo diario ha sido siempre y continua siendo un ejemplo a seguir para mí; a San, por ser mi apoyo incondicional y la mejor hermana que alguien pueda desear y a Gabi, por no haberse ido nunca.

A todos, gracias.

| | |
|--|------------|
| RESUMEN..... | v |
| ABSTRACT..... | ix |
| LISTA DE ABREVIATURAS..... | xi |
| LISTA DE FIGURAS..... | xv |
| LISTA DE TABLAS..... | xix |
| 1. INTRODUCCIÓN..... | 1 |
| 1.1 Energía y desarrollo sostenible..... | 3 |
| 1.1.1 La demanda energética y el cambio climático..... | 3 |
| 1.1.2 El carbón como recurso energético y fuente de CO ₂ | 5 |
| 1.1.3 Captura, transporte y almacenamiento de CO ₂ | 7 |
| 1.1.3.1 Captura de CO ₂ | 8 |
| 1.1.3.2 Transporte de CO ₂ | 10 |
| 1.1.3.3 Almacenamiento de CO ₂ | 10 |
| 1.2. La oxicomcombustión como alternativa para la reducción de emisiones..... | 12 |
| 1.2.1 Principios generales de la oxicomcombustión..... | 12 |
| 1.2.2 Situación actual y tendencias..... | 15 |
| 1.2.3 Desafíos futuros de los procesos de oxicomcombustión: control de emisiones y mejora tecnológica..... | 17 |
| 1.3 Las emisiones de mercurio: implicaciones técnicas y ambientales..... | 19 |
| 1.3.1 Naturaleza química del mercurio..... | 19 |
| 1.3.2 Toxicidad y usos del mercurio..... | 19 |
| 1.3.3 El mercurio en el medio ambiente..... | 20 |
| 1.3.4 Marco normativo sobre las emisiones de mercurio..... | 24 |
| 1.3.5 Comportamiento del mercurio en los procesos de combustión de carbón..... | 25 |
| 1.3.6 Tecnologías de control de las emisiones de mercurio..... | 27 |
| 1.3.7 Impacto del mercurio en los procesos de oxicomcombustión con captura de CO ₂ | 29 |
| 1.3.7.1 Impacto durante la compresión y purificación de CO ₂ | 29 |
| 1.3.7.2 Impacto durante el almacenamiento de CO ₂ | 31 |
| 2. OBJETIVES..... | 41 |
| 3. RESULTADOS..... | 45 |
| 3.1 Oxidación homogénea del mercurio en procesos de oxicomcombustión.... | 47 |
| 3.1.1 Introducción..... | 49 |
| 3.1.2 Metodología experimental..... | 52 |

| | | |
|------------|--|-----------|
| 3.1.3 | Resultados..... | 57 |
| 3.1.3.1 | Comparación de métodos para la especiación de mercurio en fase gas..... | 57 |
| 3.1.3.2 | Influencia de la composición gaseosa en la oxidación homogénea de mercurio..... | 57 |
| 3.1.4 | Publicación I..... | 61 |
| 3.1.5 | Referencias bibliográficas..... | 61 |
| 3.2 | Comportamiento del mercurio en sistemas de reducción catalítica de NOx..... | 73 |
| 3.2.1 | Introducción..... | 75 |
| 3.2.1.1 | Comportamiento del mercurio en las unidades SCR.... | 77 |
| 3.2.1.2 | Mecanismo de reacción del Hg en catalizadores..... | 78 |
| 3.2.2 | Metodología experimental..... | 80 |
| 3.2.2.1 | Catalizadores..... | 80 |
| 3.2.2.2 | Evaluación de la oxidación y retención de mercurio.... | 80 |
| 3.2.2.3 | Evaluación de la reducción NOx..... | 81 |
| 3.2.3 | Resultados..... | 82 |
| 3.2.3.1 | Caracterización y actividad de los catalizadores..... | 82 |
| 3.2.3.2 | Comportamiento del mercurio en presencia de catalizadores | 83 |
| 3.2.4 | Conclusiones..... | 85 |
| 3.2.5 | Publicación II..... | 85 |
| 3.2.6 | Referencias bibliográficas..... | 85 |
| 3.3 | Retención de mercurio en cenizas volantes en procesos de oxidación..... | 99 |
| 3.3.1 | Introducción..... | 101 |
| 3.3.1.1 | Estabilidad del mercurio en las cenizas volantes..... | 102 |
| 3.3.1.2 | Factores que condicionan la retención de mercurio en las cenizas volantes..... | 103 |
| 3.3.1.3 | Mecanismos de oxidación heterogénea del mercurio en centrales de combustión de carbón..... | 104 |
| 3.3.2 | Metodología experimental..... | 105 |
| 3.3.2.1 | Las cenizas volantes..... | 105 |
| 3.3.2.2 | Dispositivo experimental para la retención de mercurio | 105 |
| 3.3.2.3 | Dispositivo experimental para la especiación del mercurio retenido en las cenizas..... | 106 |

| | | |
|------------|---|------------|
| 3.3.3 | Resultados..... | 107 |
| 3.3.3.1 | Determinación del mercurio en las cenizas..... | 107 |
| 3.3.3.2 | Retención de mercurio en las cenizas volantes en condiciones de oxicomustión..... | 108 |
| 3.3.3.3 | Evaluación de la estabilidad del mercurio retenido en las cenizas volantes..... | 110 |
| 3.3.4 | Conclusiones..... | 110 |
| 3.3.5 | Publicación III..... | 111 |
| 3.3.6 | Referencias bibliográficas..... | 111 |
| 3.4 | Captura de mercurio en sistemas de desulfuración en húmedo..... | 125 |
| 3.4.1 | Introducción..... | 127 |
| 3.4.1.1 | Re-emisión de mercurio en los scrubbers..... | 129 |
| 3.4.1.2 | Retención de mercurio en el yeso de desulfuración..... | 131 |
| 3.4.2 | Metodología experimental..... | 131 |
| 3.4.2.1 | Dispositivo experimental..... | 131 |
| 3.4.2.2 | Caracterización de las calizas y de la lechada de yeso.. | 132 |
| 3.4.3 | Resultados..... | 133 |
| 3.4.3.1 | Análisis de la composición de las calizas y de las lechadas de yeso..... | 134 |
| 3.4.3.2 | Efecto de la concentración de O ₂ en el comportamiento del mercurio..... | 134 |
| 3.4.3.3 | Influencia del pH en la re-emisión de mercurio..... | 136 |
| 3.4.3.4 | Efecto de la concentración de mercurio en fase gaseosa | 136 |
| 3.4.3.5 | Impacto de la acumulación de mercurio en la lechada.. | 137 |
| 3.4.3.6 | Influencia de la concentración de CO ₂ en la re-emisión de Hg ⁰ | 137 |
| 3.4.4 | Conclusiones..... | 138 |
| 3.4.5 | Publicación IV..... | 138 |
| 3.4.6 | Referencias bibliográficas..... | 138 |
| 3.5 | Desarrollo de espumas regenerables para la captura de mercurio elemental..... | 153 |
| 3.5.1 | Introducción..... | 155 |
| 3.5.1.1 | Sorbentes no regenerables..... | 156 |
| 3.5.1.2 | Sorbentes regenerables..... | 157 |
| 3.5.2 | Metodología experimental..... | 158 |
| 3.5.2.1 | Preparación de la espuma de carbono..... | 158 |
| 3.5.2.2 | Impregnación de la espuma con nanopartículas de oro. | 160 |

| | | |
|------------|---|------------|
| 3.5.2.3 | Métodos de caracterización de las espumas..... | 161 |
| 3.5.2.4 | Dispositivo experimental para la retención de mercurio y regeneración de la espuma..... | 161 |
| 3.5.3 | Resultados..... | 162 |
| 3.5.3.1 | Caracterización de las espumas..... | 162 |
| 3.5.3.2 | Retención de Hg ⁰ en procesos de oxidación a fin de ciclo..... | 164 |
| 3.5.4 | Conclusiones..... | 168 |
| 3.5.5 | Publicaciones V y VI..... | 169 |
| 3.5.6 | Referencias bibliográficas..... | 169 |
| 3.6 | Influencia del mercurio en la captura de CO₂ con sorbentes sólidos... | 185 |
| 3.6.1 | Introducción..... | 187 |
| 3.6.1.1 | Criterios para la selección de sorbentes sólidos..... | 188 |
| 3.6.1.2 | Clasificación de sorbentes para la adsorción de CO ₂ | 189 |
| 3.6.1.2.1 | Fisisorbentes de CO ₂ | 189 |
| 3.6.1.2.2 | Quimisorbentes de CO ₂ | 190 |
| 3.6.2 | Metodología experimental..... | 191 |
| 3.6.2.1 | Sorbentes sólidos..... | 191 |
| 3.6.2.2 | Dispositivo experimental..... | 192 |
| 3.6.2.3 | Test de adsorción de CO ₂ y mercurio..... | 193 |
| 3.6.3 | Resultados..... | 193 |
| 3.6.3.1 | Caracterización de los sorbentes sólidos..... | 193 |
| 3.6.3.2 | Evaluación de la actividad de los sorbentes..... | 194 |
| 3.6.3.3 | Influencia del mercurio en la capacidad de adsorción de CO ₂ | 195 |
| 3.6.3.4 | Eficiencia de los sorbentes en condiciones de post-combustión..... | 196 |
| 3.6.3.5 | Evaluación de la capacidad de regeneración de los sorbentes..... | 197 |
| 3.6.4 | Conclusiones..... | 197 |
| 3.6.5 | Publicación VI..... | 198 |
| 3.6.6 | Referencias bibliográficas..... | 198 |
| 4. | CONCLUSIONS..... | 219 |
| 5. | ANEXOS..... | 225 |
| 5.1 | Informe del factor de impacto de las publicaciones..... | 227 |
| 5.2 | Producción científica de la autora no incluida en la tesis doctoral..... | 229 |

RESUMEN

Aunque resulta incuestionable que la energía ha permitido el desarrollo económico y social de la población, el aumento de la demanda energética ha provocado un incremento significativo de las emisiones de gases de efecto invernadero (GEI) que han derivado en importantes modificaciones climáticas con consecuencias generalizadas a nivel global. De todos los GEI, el CO₂ es considerado como el mayoritario, debido a su tendencia al alza ligada a la generación de energía eléctrica a partir de carbón. Entre las opciones disponibles para alcanzar un sistema energético más sostenible y reducir las emisiones de CO₂, las tecnologías de captura, transporte y almacenamiento de CO₂ (CAC), y en concreto, los procesos de oxidación con captura de CO₂, se han posicionado como una de las alternativas más prometedoras, no sólo por su versatilidad a la hora de aplicarlos a sistemas ya existentes de combustión convencional, sino por su alto grado de desarrollo. A pesar de ello, los procesos de oxidación deben aún superar importantes desafíos ambientales y tecnológicos para su implantación a escala industrial. De todos ellos, uno de los más destacados es la falta de conocimiento acerca del comportamiento e implicaciones de la presencia de mercurio durante las etapas de captura y purificación del CO₂. El cambio en la composición gaseosa debido a la recirculación parcial de los gases y a la inyección de O₂ como comburente, puede alterar la especiación de mercurio modificando la capacidad de retención de los sistemas de depuración de gases. Aunque desde un punto de vista cualitativo los problemas ambientales derivados de la presencia de mercurio en la corriente gaseosa y en los subproductos generados durante los procesos de oxidación son similares a aquellos existentes en las plantas de combustión convencional, la presencia de cantidades traza de Hg⁰ puede dar lugar a importantes problemas operacionales durante la compresión de CO₂ al acumularse éste en cantidades suficientes como para causar importantes daños en los intercambiadores criogénicos de aluminio.

En vista de la complejidad e importancia del mercurio en estos procesos, el objetivo de este trabajo ha sido, por una parte, determinar el comportamiento del mercurio en los principales sistemas de limpieza de gases presentes en las centrales térmicas de producción de energía y, por otra parte, evaluar la posibilidad de retener el Hg⁰ persistente empleando un sorbente regenerable al final de ciclo en un proceso de oxidación. Además también se plantea analizar el efecto que la presencia de mercurio tiene sobre la capacidad de retención de CO₂ en sorbentes sólidos diseñados específicamente para la retención de CO₂.

Para ello se pusieron a punto varios dispositivos experimentales a escala de laboratorio en los que se simulaban las composiciones gaseosas y las condiciones operacionales de los procesos de oxidación para determinar la oxidación y posible

retención del mercurio en los sistemas de reducción catalítica de NO_x (SCR), en los dispositivos de retención de cenizas volantes y en los sistemas de desulfuración en húmedo (WFGD). Asimismo, se diseñó un dispositivo experimental mediante el que se evaluó la retención de Hg⁰ en un sorbente carbonoso regenerable impregnado con oro y donde se analizó la influencia del mercurio sobre la capacidad de retención de CO₂ de varios sorbentes utilizados para la captura de CO₂.

Los resultados obtenidos demostraron la relevante influencia de la composición gaseosa en la especiación de mercurio. Su oxidación homogénea está condicionada por la presencia de NO y NO₂, cuya capacidad para promover la formación de Hg²⁺ depende de la concentración de CO₂, y por la elevada cantidad de H₂O, característica de las atmósferas de oxidación, que favorece la formación de mercurio oxidado.

La evaluación de la capacidad de oxidación de mercurio en los sistemas SCR mostró un elevado grado de oxidación cuando la atmósfera empleada está enriquecida en CO₂. En cuanto a la retención de mercurio sobre los catalizadores, la presencia de elevadas concentraciones de H₂O y CO₂ disminuyeron el número de centros activos disponibles para la adsorción de Hg.

En condiciones de oxidación, la presencia de cenizas volantes favoreció la oxidación del mercurio, si bien su retención sólo ocurrió cuando existe una elevada concentración de materia orgánica. Las principales especies identificadas en las cenizas fueron mercurio unido a la materia orgánica (Hg-OM) y HgS, cuya estabilidad en agua confirmó su bajo grado de lixiviación.

La composición de la corriente gaseosa afectó significativamente a la re-emisión de Hg⁰ en los sistemas WFGD. Las elevadas concentraciones de CO₂ producidas en los procesos de oxidación reducen el pH de la lechada de yeso y disminuyen la re-emisión de mercurio elemental. La retención de mercurio en estos sistemas se produjo principalmente en la fracción líquida en forma de Hg²⁺, aunque las características y composición de las calizas empleadas modificaron significativamente el reparto del mercurio en los subproductos del scrubber.

El sorbente desarrollado, basado en un soporte carbonoso impregnado con nanopartículas de oro, demostró una eficiencia del 100% en la captura de mercurio elemental a final de ciclo en condiciones de oxidación. La presencia de SO₂ y HCl en la corriente gaseosa no sólo no tuvo efectos negativos en el sorbente sino que mejoró su capacidad de retención.

La presencia de Hg^0 disminuyó la capacidad de retención de los sorbentes diseñados para la captura de CO_2 sugiriendo la existencia de relaciones de competencia entre el CO_2 y el mercurio por los mismos centros activos, especialmente en aquellos sorbentes con mayor volumen de microporos.

ABSTRACT

The growing demand for energy has led to increasing greenhouse gas emissions (GHG) resulting in significant climate changes with implications at global scale. Within the energy sector, CO₂ from coal combustion is the main cause of total GHG emissions. Of the available options for reducing CO₂ emissions, carbon capture and storage after oxy-fuel combustion processes, have gained ground as a promising alternative to conventional combustion in air. Oxy-coal combustion technologies ensure a relatively high level of development and exhibit a high versatility when they are implemented in existing facilities. Nevertheless, oxy-fuel processes must still overcome relevant environmental and technological challenges before their operation comes into effect at industrial scale. Of these challenges, a lack of knowledge of the behavior of mercury species during the CO₂ capture and purification stages is one of the most notable. The change of the flue gas composition from oxy-coal combustion, as a result of the partial recycling of the stream and the injection of oxygen as comburent may affect the mercury speciation which in turn could have a negative effect on the mercury retention efficiency of the gas cleaning systems. Although from a qualitative point of view, environmental problems originating from the presence of mercury in the flue gas and combustion by-products in oxy-fuel facilities are similar to those produced in a conventional air combustion plant, the presence of trace amounts of elemental mercury (Hg⁰) causes significant operational problems during the compression of CO₂ in that it can accumulate in quantities sufficient to cause a severe attack on and failure of the cryogenic aluminium heat exchangers.

In view of the complexity and importance of mercury in these processes, the aim of the present work has been, on the one hand, to study and assess the behavior of mercury in the main gas cleaning systems of coal-fired power plants, and, on the other hand, to evaluate the possibility of retaining persistent Hg⁰ at the end of the cycle of oxy-combustion using a regenerable sorbent. In addition, the effect of mercury on the CO₂ retention capacity of some solid sorbents used specifically for the retention of CO₂ is analyzed.

For this purpose, experimental devices at lab scale were set up by means of which mercury oxidation and retention could be evaluated under the simulated oxy-coal flue gas composition and operational conditions typical of Selective Catalytic Reduction (SCR) systems, Particle Control devices and Wet Flue Gas Desulfuration systems (WFGD). Furthermore, an additional experimental device was set up to evaluate the retention of Hg⁰ in a regenerable carbonaceous sorbent impregnated with gold and to analyze the influence of mercury on the CO₂ retention capacity of different solid sorbents used to CO₂ capture.

The results showed that flue gas composition had a significant influence on the speciation of mercury. The homogeneous oxidation of mercury was affected by the presence of NO and NO₂, whose capacity to oxidize mercury depended on the concentration of CO₂. The presence of a high amount of H₂O, which is characteristic of oxy-coal atmospheres, also influenced mercury oxidation.

Assessment of the mercury retention capacity of SCR systems showed there was a high degree of oxidation when an enriched-CO₂ stream was employed. As regards mercury retention by the catalysts, a high concentration of H₂O and CO₂ was found to decrease the number of active sites available for Hg adsorption.

Under oxycombustion conditions, fly ashes favored mercury oxidation though its retention predominantly depended on the amount of unburned carbon in the fly ashes. The main mercury species identified in fly ashes were mercury bound to organic matter (Hg-OM) and HgS, whose stability in water confirmed their low degree of lixiviation.

The capture of mercury in the WFDG device was significantly affected by the composition of the flue gas. High concentrations of CO₂ produced in the oxy-coal combustion processes reduced the pH of the gypsum slurry, thereby decreasing the transformation of oxidized mercury (Hg²⁺) to Hg⁰. Mercury retention occurred mainly in the liquid fraction as Hg²⁺, although the characteristics and composition of the limestones may modify the partitioning of mercury in the by-products of the scrubber.

A new sorbent based on a carbonaceous support impregnated with gold nanoparticles demonstrated a 100% efficiency in capturing elemental mercury under oxy-combustion conditions at the end of the cycle. The presence of SO₂ and HCl in the gas stream did not have a negative effect on the sorbent. In fact, its retention capacity was improved.

The presence of Hg⁰ in the flue gas decreased the CO₂ retention capacity of some solid sorbents employed for CO₂ capture, suggesting that competitive interactions may be taking place between CO₂ and mercury for the same active sites on the surface of the material. This was especially noticeable in the sorbents with a high microporous volume.

ABREVIATURAS

| | |
|-------------------|---|
| AAS | Espectroscopía de Absorción atómica |
| AC | Carbón activado |
| BET | Brunauer-Emmett-Teller |
| AMA | Analizador de mercurio avanzado |
| CAC | Captura y almacenamiento de CO ₂ |
| CLRTAP | Convención sobre contaminación transfronteriza de larga distancia |
| CMS | Tamiz molecular de carbono |
| CNT | Nanotubo de carbono |
| CPU | Purificación y compresión de CO ₂ |
| ddpm | División del dial por minuto |
| DeNO _x | Sistema de reducción de óxidos de nitrógeno |
| EPA | Agencia de Protección Medioambiental |
| eV | Electrón voltio |
| FRX | Fluorescencia de rayos X |
| FT-IR | Espectroscopía de infrarrojos con transformada de Fourier |
| g | Gramo |
| GEI | Gases de efecto invernadero |
| Gt | Gigatoneladas |
| Hg ⁰ | Mercurio elemental |
| Hg ²⁺ | Mercurio oxidado |
| Hg-OM | Mercurio unido a la materia orgánica |
| Hg _p | Mercurio particulado |
| HgTPD | Desorción térmica programada para especiación de mercurio |
| ICP-MS | Plasma de acoplamiento inductivo con espectrómetro de masas |
| IPCC | Panel Intergubernamental sobre Cambio Climático |

| | |
|----------------|--|
| IPPC | Directiva sobre prevención y control integrado de la contaminación |
| K | Grado kelvin |
| Kg | Kilogramo |
| KPa | Kilopascales |
| L | Litro |
| LCPD | Directiva de grandes instalaciones de combustión |
| LME | Fragilización por metales pesados |
| LOI | Pérdida por calcinación |
| m | Metro |
| m ² | Metro cuadrado |
| m ³ | Metro cúbico |
| M | Molar |
| MATS | Norma sobre mercurio y contaminantes gaseosos |
| MeHg | Metil mercurio |
| mg. | Miligramo |
| min | Minuto |
| mL | mililitro |
| mm | Milímetro |
| MOF | Estructura híbrida metal-orgánica |
| MPa | Megapascales |
| Mt | Millón de toneladas |
| MTD | Mejores técnicas disponibles |
| Mtpa | Millones de toneladas al año |
| MW | Megavatio |
| Mwe | Megavatio eléctrico |
| MWth | Megavatio térmico |
| ND | No detectado |

| | |
|----------------|---|
| NA | No analizado |
| ng | nanogramo |
| °C | Grado centígrado |
| OCDE | Organización para la Cooperación y Desarrollo Económico |
| PgC | Picogramos de Carbono |
| PM | Materia particulada |
| ppb | Partes por billón |
| ppm | Partes por millón |
| s | Segundo |
| SCR | Reducción catalítica selectiva |
| SEM | Microscopio electrónico de barrido |
| STEP | Suministro total de energía primaria |
| T ^a | Temperatura |
| TEM | Microscopía de transmisión electrónica |
| TPD | Desorción a temperatura programada |
| TPR | Reducción a temperatura programada |
| UE | Unión Europea |
| WFGD | Desulfuración en húmedo |
| XAFS | Espectroscopía de absorción de rayos X |
| XPS | Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X |
| XRD | Difracción de rayos X |
| XRF | Fluorecencia de rayos X |
| µg | Microgramo |

LISTA DE FIGURAS

| | | |
|---------------------|---|----------|
| 1. | INTRODUCCIÓN | 1 |
| Figura 1.1. | Aportación de las principales actividades humanas que producen GEI, 2010. | 4 |
| Figura 1.2. | Emisiones globales de CO ₂ derivadas del sector energético por sector y región [IEA, 2015b]. | 5 |
| Figura 1.3. | Suministro total de energía primaria (STEP) y emisiones de CO ₂ por tipo de combustible en 2013. | 6 |
| Figura 1.4. | Esquema de los principales procesos de captura de CO ₂ | 9 |
| Figura 1.5. | Posibles sistemas de captura, transporte y almacenamiento de CO ₂ [IPCC, 2005]. | 10 |
| Figura 1.6. | Esquema de una planta de oxidación para la generación de energía eléctrica a partir de carbón | 12 |
| Figura 1.7. | Evolución de los proyectos de oxidación [Adaptado de IEAGHG, 2010a] | 15 |
| Figura 1.8. | Contribución de cada sector a la emisión global de mercurio procedente de fuentes antropogénicas. | 22 |
| Figura 1.9. | Distribución por regiones de las emisiones de mercurio a nivel global para el año 2010. | 22 |
| Figura 1.10. | Representación del ciclo del mercurio [UNEP, 2013]. | 23 |
| Figura 1.11. | Comportamiento del mercurio en una planta de combustión de carbón. | 26 |
| Figura 1.12. | Principales tecnologías post-combustión para el control de las emisiones de mercurio. | 28 |
| Figura 1.13. | Esquema de un intercambiador de calor [Coade et al., 2006]. | 29 |
| Figura 1.14. | Corrosión de la amalgama mercurio-aluminio | 31 |
| Figura 1.15. | Fragilización de aluminio por metales pesados | 31 |

| | |
|---|---|
| CAPÍTULO 3.1. Oxidación homogénea de mercurio en procesos de | 47 |
| oxicombustión | |
| Figura 3.1.1. | Esquema del dispositivo experimental a escala de laboratorio diseñado para la realización de los experimentos con los tres sistemas de especiación comparados (1) Resina Dowex®, (2) Método Ontario Hydro, (3) Trampa comercial. 52 |
| Figura 3.1.2. | Esquema e imagen de la trampa de especiación de mercurio. 55 |
| Figura 3.1.3. | Analizador de gases de combustión TESTO 350. 56 |
| Figura 3.1.4. | Porcentajes de Hg^{2+} y Hg^0 en presencia de NO (a) y NO_2 (b). 59 |
| CAPÍTULO 3.2. Comportamiento del mercurio en sistemas de reducción | 73 |
| catalítica selectiva de NOx | |
| Figura 3.2.1. | Esquema del dispositivo experimental para la oxidación y retención de Hg. 81 |
| Figura 3.2.2. | Esquema del dispositivo experimental empleado para la reducción de los NOx. 82 |
| Figura 3.2.3. | Porcentajes de Hg^0 , Hg^{2+} y Hg_p registrados en condiciones de oxicombustión y combustión en aire. 84 |
| CAPITULO 3.3. Retención de mercurio en cenizas volantes en procesos de | 99 |
| oxicombustión | |
| Figura 3.3.1. | Esquema del dispositivo experimental de HgTPD. 106 |
| Figura 3.3.2. | Dispositivo empleado para la extracción secuencial de las especies de mercurio. 107 |
| Figura 3.3.3. | Perfiles de desorción obtenidos por HgTPD de las cenizas. 108 |
| Figura 3.3.4. | Distribución de las especies Hg_p , Hg^{2+} y Hg^0 obtenidos cuando las cenizas se evaluaron en atmósferas de oxicombustión e inerte 109 |

| | | |
|----------------------|--|------------|
| CAPÍTULO 3.4. | Captura de mercurio en sistemas de desulfuración en húmedo. | 125 |
| Figura 3.4.1. | Esquema de un sistema de desulfuración en húmedo | 128 |
| Figura 3.4.2. | Esquema del dispositivo experimental utilizado para la evaluación de la retención y re emisión de Hg^0 . | 132 |
| Figura 3.4.3. | Re-emisión de Hg^0 en función de la caliza utilizada (CaC y CaP) y de la concentración de O_2 de la corriente gaseosa de entrada al reactor. | 135 |
| CAPÍTULO 3.5. | Desarrollo de espumas regenerables para la captura de mercurio elemental | 153 |
| Figura 3.5.1. | Diagrama del proceso de preparación de la espuma de carbono | 159 |
| Figura 3.5.2. | Imagen de una espuma verde activada con $ZnCl_2$ | 159 |
| Figura 3.5.3. | Espectro de XPS de la espuma CF-Au | 163 |
| Figura 3.5.4. | Espectro de XPS de la espuma CF-Au Micrografías obtenidas con SEM de la espuma desmineralizada (a y b) y de la espuma impregnada (c y d) | 163 |
| Figura 3.5.5. | Curvas de adsorción de Hg^0 obtenidas con las espumas CF-Au en una atmósfera formada por $CO_2+N_2+SO_2+HCl$ | 164 |
| Figura 3.5.6. | Curvas de adsorción de Hg^0 obtenidas con las espumas CF (a) y CF-Au (b) bajo una atmósfera formada por $80\%CO_2+20\%N_2$ | 166 |
| Figura 3.5.7. | Perfil de desorción de mercurio tras la regeneración de la espuma CF-Au en una atmósfera de CO_2+N_2 y $CO_2+N_2+SO_2+HCl$ | 168 |
| CAPÍTULO 3.6. | Influencia del mercurio en la captura de CO_2 con sorbentes sólidos | 185 |
| Figura 3.6.1. | Estructura química de las aminas presentes en los sorbentes funcionalizados. | 192 |
| Figura 3.6.2. | Esquema del dispositivo experimental a escala de laboratorio. | 192 |
| Figura 3.6.3 | Imágenes del SEM de los carbones activos AC-1, AC-2 y AC-3. | 194 |

- Figura 3.6.4.** Hg_p retenido (gráfica de barras) en N₂+CO₂ y CO₂ adsorbido (gráficas de puntos) en N₂+CO₂ con y sin mercurio. 195
- Figura 3.6.5.** Hg_p retenido (gráfica de barras) en la atmósfera completa (CA) y CO₂ adsorbido (gráficas de puntos) en mezclas binarias de N₂+CO₂ con mercurio y CA. 196

LISTA DE TABLAS

| | | |
|----------------------|--|------------|
| 1. | INTRODUCCIÓN | 1 |
| Tabla 1.1. | Ejemplos de composiciones típicas de los gases a la salida de la caldera (Makino, 2006). | 17 |
| CAPÍTULO 3.1. | Oxidación homogénea de mercurio en procesos de oxicomcombustión | 47 |
| Tabla 3.1.1. | Composición de las principales mezclas gaseosas evaluadas. En color verde se destaca la composición de una atmósfera típica de combustión en aire y en color azul la composición de una atmósfera de oxicomcombustión. | 54 |
| Tabla 3.1.2. | Datos técnicos de los sensores de gases. | 56 |
| CAPÍTULO 3.5. | Desarrollo de espumas regenerables para la captura de mercurio elemental | 153 |
| Tabla 3.5.1. | Caracterización textural y contenido en Au de las espumas CF y CF-Au | 162 |
| Tabla 3.5.2. | Capacidad de retención (RC) y porcentaje de mercurio retenido en el sorbente para cada ciclo de adsorción en una atmósfera formada por $\text{CO}_2 + \text{N}_2 + \text{SO}_2 + \text{HCl}$ | 165 |

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Energía y desarrollo sostenible.

La energía es una pieza clave para alcanzar la prosperidad global, ya que posibilita el desarrollo económico y social de la población y reduce la pobreza. Desde la Revolución Industrial, el consumo de energía se ha incrementado significativamente posibilitando el crecimiento económico y tecnológico de la población. Sin embargo, este aumento de la demanda energética ha provocado un incremento en las emisiones de gases de efecto invernadero (GEI) y una alteración del mecanismo climático mundial [IPCC, 2014], con consecuencias generalizadas sobre los sistemas humanos y naturales.

1.1.1. La demanda energética y el cambio climático.

El calentamiento del sistema climático mundial es inequívoco [IPCC, 2014]. Los cambios observados desde la década de los 50 no tienen precedentes, tanto si se comparan con los registros históricos observacionales que datan de mediados del siglo XIX como con los registros paleoclimáticos de los últimos milenios [MAGRAMA, 2015a]. Estos cambios, resultado de desequilibrios en el balance energético de la Tierra, han originado un incremento de la temperatura global que ha derivado en un calentamiento de las capas más superficiales de los océanos, en un aumento del nivel medio del mar y en una disminución de la cantidad y extensión de las masas de hielo y nieve. Los impactos que estos cambios producen sobre los ecosistemas naturales y humanos han revelado la sensibilidad y el grado de vulnerabilidad de las comunidades a la actual variabilidad climática. Muchas especies han desplazado sus rangos de distribución geográficos, actividades estacionales, patrones de migración, abundancias e interacciones interespecíficas en respuesta a los cambios climáticos. En muchas regiones, las variaciones de los parámetros de precipitación o de deshielo están alterando los sistemas hidrogeológicos, afectando a la cantidad y a la calidad de las reservas de agua dulce y los impactos negativos que dichos cambios producen sobre los cultivos son cada vez más evidentes. Por otra parte, la probabilidad de que el incremento en la frecuencia e intensidad de eventos extremos, como maremotos, sequías, inundaciones, ciclones e incendios sea consecuencia de los actuales cambios climáticos, es elevada [IPCC, 2014].

Aunque el calentamiento global se ha atribuido tanto a factores naturales como antropogénicos, la influencia humana en el clima ha sido y continúa siendo la causa dominante del aumento observado en la temperatura [IPCC, 2013]. Desde la era pre-industrial, el crecimiento económico y poblacional global ha provocado un incremento sin precedentes en la concentración de dióxido de carbono (CO₂), metano (CH₄) y óxido nítrico (N₂O) en la atmósfera. Entre todas las actividades que generan estos GEI, el sector

energético¹ constituye la principal fuente de emisiones (figura 1.1), seguida de otras actividades tales como la agricultura y los procesos industriales no relacionados con la generación de energía [IEA, 2015a].

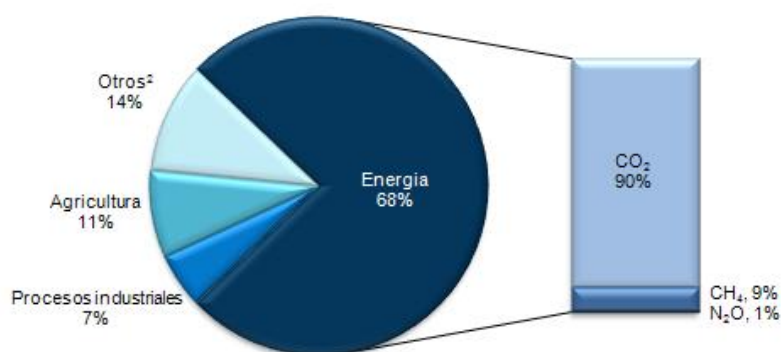


Figura 1.1. Aportación de las principales actividades humanas que producen GEI, 2010.

De todos los gases considerados como GEI, el CO₂ es el mayoritario. Durante la última década, las emisiones globales de CO₂ alcanzaron las 49 Gt CO_{2eq}/año en 2010 [MAGRAMA, 2015b] y su tendencia al alza, ligada principalmente a la generación de energía a partir de combustibles fósiles, es incuestionable a pesar de las incertidumbres. Desde la Revolución Industrial, las emisiones anuales de CO₂ procedentes de la combustión de combustibles fósiles han aumentado drásticamente, pasando de prácticamente cero a 33,5 Gt CO₂ en 2016 [IEA, 2015a; BP, 2016]. Sin embargo, este incremento no se ha mantenido constante en el tiempo y la distribución global de emisiones de GEI ha ido cambiando a tenor de los cambios experimentados por la economía global. A principios del siglo XX, las emisiones de CO₂ procedentes del sector energético tenían su origen casi exclusivamente en Europa y en Estados Unidos. A mediados de siglo, la aportación de ambas potencias había descendido a las dos terceras partes y en la actualidad representa menos del 30%.

A pesar de esto, en las tres últimas décadas, las emisiones a nivel global se han incrementado en más de un 50%, alcanzando tasas de crecimiento cercanas al 2,3% en el periodo 2000-2014 (figura 1.2), como resultado del aumento de las emisiones de CO₂ procedentes de países no incluidos en la Organización para la Cooperación y Desarrollo Económico³ (OCDE) [IEA, 2015b]. Desde comienzos del siglo XXI, las emisiones derivadas

¹ Se engloban las emisiones procedentes de la combustión de combustibles (las principales) y las liberadas durante la producción, transformación, transmisión, almacenamiento y uso de los combustibles.

²“Otros” incluye las emisiones de GEI procedentes de la quema de biomasa, de procesos de descomposición de turba y residuos orgánicos y del uso de solventes.

³Forman parte de la OCDE: Canadá, EE.UU, Reino Unido, Dinamarca, Islandia, Noruega, Turquía, España, Portugal, Francia, Irlanda, Bélgica, Alemania, Grecia, Suecia, Suiza, Austria, Países Bajos, Luxemburgo, Italia,

de la generación de energía eléctrica y calorífica se han multiplicado en los países emergentes y en vías de desarrollo, especialmente en China, donde ha supuesto un aumento del 66%. Durante este mismo periodo de tiempo, las emisiones totales de CO₂ procedentes de la industria disminuyeron un 25% en los países incluidos en la OCDE.

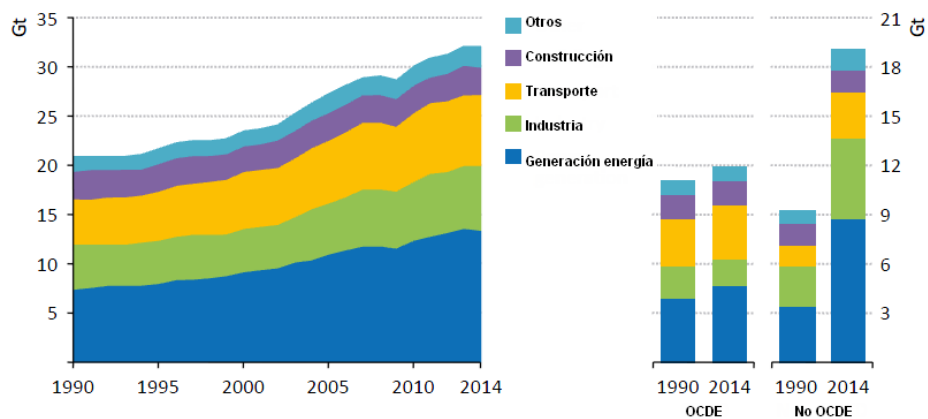


Figura 1.2. Emisiones globales de CO₂ derivadas del sector energético por sector y región [IEA, 2015b].

El aumento de las emisiones de CO₂ ha estado íntimamente ligado al desarrollo económico, especialmente en los países emergentes y en vías de desarrollo. Sin embargo, en la actualidad existen evidencias de que es posible alcanzar una disociación entre el volumen de CO₂ emitido y el crecimiento económico. De hecho, en 2014 las emisiones de CO₂ procedentes de países de la OCDE descendieron un 1,8% respecto al año anterior mientras que la economía crecía, curiosamente, a un ritmo medio de 1,8% [IEA, 2015b]. Aunque puede resultar precipitado extraer conclusiones definitivas de los datos de un único año, estos indicios positivos sugieren que la puesta en marcha de acciones y programas contra el cambio climático tienen potencial suficiente para conseguir una reducción importante de las emisiones de GEI sin que ello comprometa el crecimiento económico, la seguridad energética y el desarrollo tecnológico a nivel mundial.

1.1.2. El carbón como recurso energético y fuente de CO₂.

A pesar del creciente uso de energía procedente de otras fuentes, los combustibles fósiles continúan siendo el principal recurso energético a nivel mundial. En 2013, cerca del 82% del suministro total de energía primaria (STEP) se derivó de estos combustibles [IEA, 2015a]. De todos ellos, el carbón es el mejor distribuido y el más abundante sobre la corteza

Japón, Finlandia, Australia, Nueva Zelanda, México, República Checa, Hungría, Polonia, Corea del Sur, Eslovaquia, Chile, Eslovenia, Israel, Estonia y Letonia.

terrestre: más de 75 países disponen de depósitos de carbón y la duración estimada de las reservas es de 100 años.

La participación actual del carbón en la generación global de energía continua siendo elevada. En 2013, este combustible contribuyó al 33% de la electricidad generada en los países de la OCDE y al 49% en los países no pertenecientes a la OCDE [IEA, 2016a]. Aunque estas cifras han disminuido en los últimos años, especialmente en los países de la OCDE (29.3% en 2015) como resultado de la creciente aportación de energía procedente de fuentes hidráulicas, nucleares y renovables, la contribución del carbón a la producción energética a nivel mundial se ha mantenido entorno al 40% en los últimos 40 años [IEA, 2016b]. Las previsiones futuras indican que, aunque este descenso será generalizado en los países más desarrollados, impulsados por una progresiva sustitución del carbón por otras formas de energía basadas en el gas natural y en las fuentes renovables, a medio y largo plazo el carbón seguirá siendo una fuente importante de producción de electricidad, especialmente en las grandes economías en desarrollo. No obstante, el futuro del carbón está condicionado por el avance de tecnologías limpias que mitiguen los factores de riesgo derivados de su utilización, en particular las emisiones de CO₂. La combustión de carbón genera, a nivel global, la mayor proporción de emisiones de CO₂ procedentes de combustibles fósiles, aun cuando el petróleo continúa siendo la principal fuente de energía. En 2013, el carbón fue el responsable del 46% del CO₂ emitido a la atmósfera, a pesar de representar el 29% del suministro total de energía primaria [IEA, 2015a] (figura 1.3).

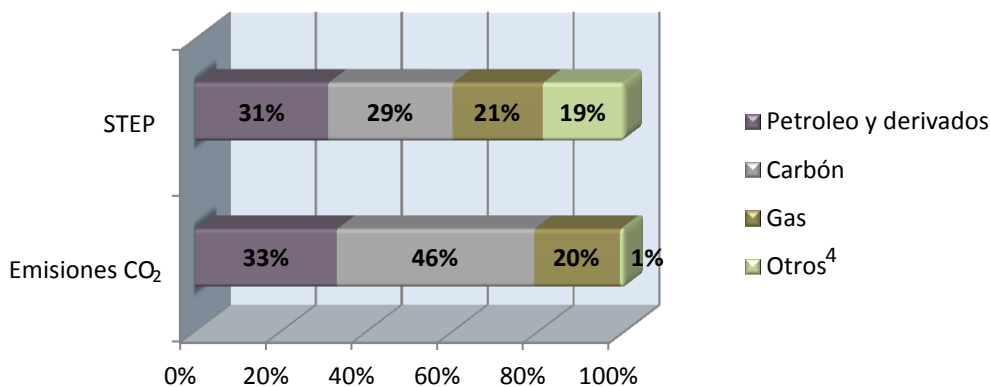


Figura 1.3. Suministro total de energía primaria (STEP) y emisiones de CO₂ por tipo de combustible en 2013.

Si a las actuales tasas de emisión de CO₂ se les suma su larga permanencia en la atmósfera (más del 20% del CO₂ emitido permanecerá más de 1000 años una vez que las

⁴ "Otros" incluye energía nuclear, hidráulica, geotérmica, solar, mareomotriz, eólica, biocombustibles y residuos.

emisiones hayan cesado), la probabilidad de que se produzcan cambios climáticos irreversibles a escala global es elevada. Considerando que el límite de emisiones acumuladas en la atmósfera para evitar un calentamiento global superior a 2°C sobre el nivel preindustrial es de 1000 PgC, el mantenimiento del ritmo actual rebasaría este límite en 2040. En este contexto, el desarrollo e impulso de políticas de reducción de emisiones de CO₂, junto con otras alternativas como la adaptación y la transferencia tecnológica, resultan fundamentales para combatir el calentamiento global.

Dentro del sector energético, existen alternativas tecnológicas con potencial suficiente para conseguir una reducción significativa de las emisiones netas de CO₂. La denominada "descarbonización" del suministro eléctrico es un objetivo clave para alcanzar un sistema energético sostenible que permitirá drásticas reducciones en sectores como la industria, transporte o la edificación [IEA, 2015c]. La Agencia Internacional de la Energía, prevé una reducción de casi el 80% de las emisiones en la producción de electricidad para 2050 si se desarrollan suficientemente las tecnologías de generación energética con bajas emisiones de CO₂ [IEA, 2012]. Entre las opciones disponibles para ello se encuentran las siguientes [IPCC, 2005]:

- La mejora de la eficiencia energética y el desarrollo tecnológico.
- El impulso en la utilización de combustibles fósiles de menor contenido en carbono, como el gas natural.
- El uso de fuentes de energía con bajas o nulas emisiones de CO₂. La utilización de energía nuclear o fuentes de energía renovables reducía significativamente las emisiones de CO₂ procedentes de fuentes estacionarias.
- La captura del CO₂ generado durante la combustión de combustibles fósiles o en determinados procesos industriales y su posterior almacenamiento.

La estabilización de la concentración de GEI en la atmósfera y la reducción efectiva de las emisiones de CO₂ implicará tener en cuenta todas las opciones disponibles, ya que el empleo de una u otra dependerá de factores tales como el potencial real de cada una de ellas para reducir las emisiones, los recursos energéticos disponibles, la accesibilidad a la tecnología, los compromisos alcanzados por cada país, la disponibilidad de financiación o la aceptación social.

1.1.3. Captura, transporte y almacenamiento de CO₂.

Las tecnologías de captura, transporte y almacenamiento de CO₂ (CAC) juegan un papel fundamental a la hora de alcanzar los objetivos de mitigación del cambio climático. A

la vez que garantizan la seguridad energética global y regional, estas tecnologías se presentan como las únicas capaces de reducir de forma significativa las emisiones procedentes de la combustión de combustibles fósiles y de determinados sectores industriales⁵ [Global CCS Institute, 2015]. El Panel Intergubernamental sobre Cambio Climático (IPCC) en su 5^a Informe de Evaluación de 2014, concluyó que en caso de no aplicarse, los costes derivados de la mitigación del cambio climático se incrementarían un 138% y no sería posible limitar el calentamiento global por debajo de los 2°C [IPCC, 2014]. Debe considerarse, además, que el concepto de captura y almacenamiento de CO₂ se basa en la combinación de tecnologías conocidas y utilizadas en otros procesos industriales lo que favorece su inclusión en instalaciones actualmente operativas o en desarrollo.

1.1.3.1. Captura de CO₂.

La finalidad de la captura de CO₂ es la producción de una corriente concentrada de este gas a alta presión que pueda ser posteriormente transportada y almacenada. Dependiendo del proceso o del tipo de instalación industrial, existen tres métodos principales para la captura del CO₂ procedente de fuentes primarias de combustibles fósiles y de biomasa:

- Post-combustión: Se basan en la separación del CO₂ producido durante los procesos de combustión convencional de combustibles fósiles.
- Pre-combustión: Tras la generación de gas de síntesis compuesto por monóxido de carbono (CO) e hidrógeno (H₂), el CO es transformado en CO₂ al reaccionar con vapor de agua, separándose del H₂ que se aprovecha para la producción de energía. Este proceso puede utilizarse en plantas de gasificación de ciclo combinado.
- Oxicombustión: Se basa en la utilización de O₂ con una pureza del 95-99% en lugar de aire para la combustión de combustibles fósiles. De esta manera se produce una corriente gaseosa compuesta principalmente por vapor de agua y alrededor de un 80% de CO₂. En etapas posteriores se separan el vapor de agua, los gases no condensables y otros contaminantes de la corriente gaseosa antes de proceder a la compresión y almacenamiento del CO₂.

La Figura 1.4 muestra un diagrama con los principales procesos de captura de CO₂. Todos ellos requieren una etapa de separación del CO₂, H₂ y O₂ bien sea de la corriente

⁵ Determinados procesos industriales, como la industria química, el refinado de petróleo, la producción de hierro, acero y cemento o el procesado de gas natural constituyen otras fuentes importantes de emisiones, representando cerca del 25% de total de CO₂ emitido a la atmósfera.

gaseosa, del gas de síntesis o del aire. Esta separación puede realizarse mediante el empleo de solventes físicos o químicos, membranas, sorbentes sólidos o a través de procesos de separación criogénica.

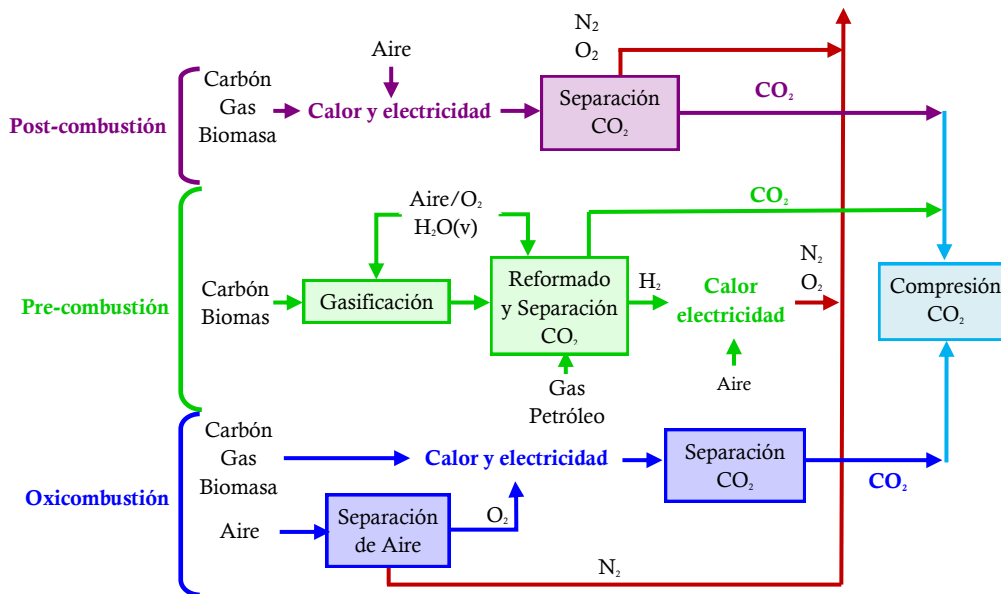


Figura 1.4. Esquema de los principales procesos de captura de CO₂⁶.

La elección de una tecnología específica de captura viene determinada por las condiciones operacionales de cada proceso. En los sistemas de post-combustión y pre-combustión actuales, es posible capturar entre el 85% y el 95% del CO₂ producido, si bien es posible alcanzar eficiencias de captura superiores aumentando las dimensiones, el consumo de energía y los costes asociados a los dispositivos de separación. Dependiendo del sistema, para la captura y compresión del CO₂ será necesaria entre un 10-40% más de energía que en una planta equivalente que no disponga de tecnologías de captura. En cuanto a los sistemas de oxidación, permiten capturar casi todo el CO₂ que producen, con eficiencias próximas al 90% [IPCC, 2005], aunque requieren de sistemas adicionales de tratamiento de gases para la eliminación de impurezas como los óxidos de azufre (SO_x) y nitrógeno (NO_x), halogenuros como cloruro y fluoruro de hidrógeno (HCl y HF), y otras especies gaseosas de metales en concentraciones del orden de las partes por millón (ppm) también denominadas elementos traza.

⁶ Diagrama adaptado de la fuente IPCC, 2005.

1.1.3.2. Transporte de CO₂.

Salvo que las plantas se encuentren localizadas sobre un lugar de almacenamiento geológico, el CO₂ capturado es transportado desde el punto de captación hasta el de almacenamiento a través de tuberías (cooductos) similares a las utilizadas para el transporte de gas natural. Tras la captura, el CO₂ gaseoso es comprimido alcanzando presiones superiores a los 8 MPa, lo que aumenta su densidad y facilita su transporte. El CO₂ también puede ser transportado en fase líquida por vía marítima o terrestre mediante su confinamiento en tanques a temperaturas muy inferiores a la temperatura ambiente y a menores presiones.

1.1.3.3. Almacenamiento de CO₂.

En la actualidad, los mecanismos para llevar a cabo el almacenamiento del CO₂ son diversos y el grado de desarrollo de cada uno de ellos difiere considerablemente.

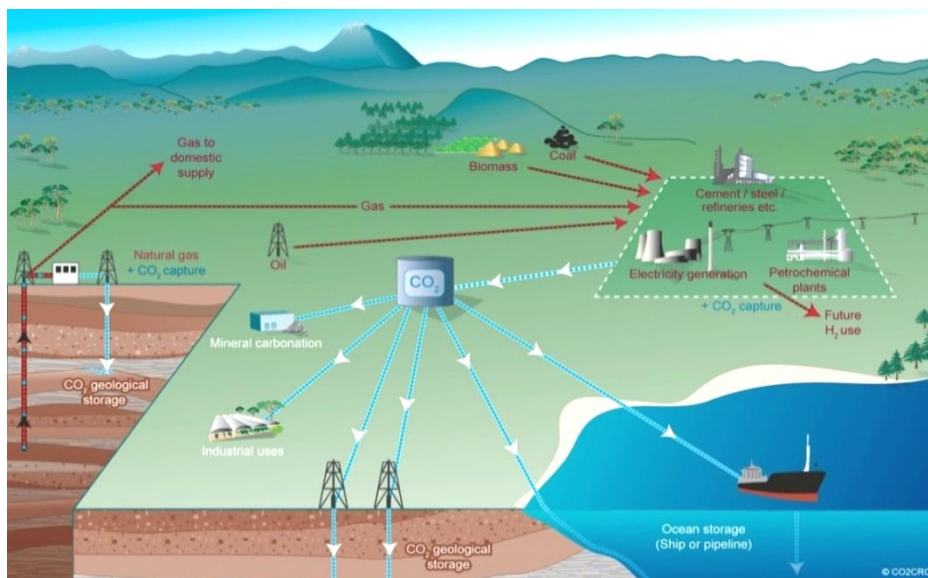


Figura 1.5. Posibles sistemas de captura, transporte y almacenamiento de CO₂ [IPCC, 2005].

En la figura 1.5 se representan los principales sistemas para llevar a cabo el confinamiento del CO₂: el almacenamiento geológico, el almacenamiento oceánico, la carbonatación mineral y el uso del CO₂ en procesos industriales.

- Almacenamiento geológico.

Existen tres tipos de formaciones geológicas que han sido objeto de una amplia consideración para el almacenamiento del CO₂: los yacimientos de petróleo y gas, las

formaciones salinas profundas y las capas de carbón inexploradas. En cualquier caso, este almacenamiento se realiza con la inyección del CO₂ en forma condensada en formaciones rocosas subterráneas que pueden aparecer en cuencas sedimentarias terrestres o marítimas. La profundidad de almacenamiento generalmente es inferior a los 800 metros ya que bajo estas condiciones la temperatura y la presión mantienen el CO₂ en estado líquido o supercrítico, alcanzando densidades entre un 50 y un 80% superiores a la del agua. Las capas de carbón pueden igualmente utilizarse cuando sea poco probable que sean explotadas y siempre que la permeabilidad sea suficiente.

- Almacenamiento oceánico.

Otra opción de almacenamiento consiste en inyectar el CO₂ directamente en la columna de agua del océano o en los fondos marinos (a más de 1.000 metros de profundidad) de forma que el CO₂ disuelto y disperso pase a formar parte del ciclo global del carbono.

- Carbonatación mineral.

La carbonatación mineral consiste en la fijación de CO₂ mediante el uso de óxidos alcalinos y alcalinotérreos tales como el óxido de magnesio (MgO) o el óxido de calcio (CaO), presentes en silicatos naturales como la serpentina o el olivino. Las reacciones químicas de estos materiales con el CO₂ producen carbonatos de magnesio (MgCO₃) y de calcio (CaCO₃) que se mantienen estables durante largos periodos de tiempo y que pueden eliminarse en minas de silicatos o reutilizarse en la construcción, si bien es probable que esta reutilización sea mínima en relación con las cantidades producidas. En la naturaleza, el proceso de carbonatación mineral conocido como “meteorización” se produce muy lentamente, por lo que su viabilidad como sistema de almacenamiento de CO₂ depende de la identificación de vías que aceleren la velocidad de reacción y mejoren el rendimiento energético del proceso.

- Uso en procesos industriales.

Los usos industriales del CO₂ comprenden los procesos químicos y biológicos en los que el CO₂ actúa como reactivo⁷ así como diversas aplicaciones tecnológicas que usan directamente el CO₂ entre las que destacan: el sector hortícola, la refrigeración, el envasado de alimentos, la soldadura, las bebidas y los extintores de incendios. Aunque los usos industriales del CO₂ pueden contribuir a mantenerlo fuera de la atmósfera

⁷Un ejemplo sería la producción de urea y metanol.

mediante su almacenamiento como “depósitos químicos de carbono”, esta opción únicamente tiene valor si la cantidad y duración del CO₂ almacenado son significativas. En general, la duración típica de la mayor parte del CO₂ utilizado actualmente en procesos industriales es de tan solo días o meses, ya que posteriormente el carbono es degradado a CO₂ y emitido nuevamente a la atmósfera.

1.2. La oxicomcombustión como alternativa para la reducción de emisiones.

1.2.1. Principios generales de la oxicomcombustión.

Como ya se ha adelantado, los procesos de oxicomcombustión constituyen una de las principales opciones de producción de energía con captura de CO₂. Estos sistemas se basan en la utilización de O₂ como comburente en lugar de aire, de forma que la corriente gaseosa que se genera en la combustión está enriquecida en CO₂ y vapor de agua. Estos gases son purificados hasta obtener una corriente pura de CO₂ que se comprime para su transporte y su posterior uso o almacenamiento (figura 1.6). Dado que la utilización de O₂ puro o con un alto grado de pureza provocaría temperaturas excesivamente altas en la caldera, los combustibles son quemados en una mezcla constituida por O₂ y gases recirculados del proceso, que se encuentran enriquecidos en CO₂ y actúan como diluyentes moderando la temperatura.

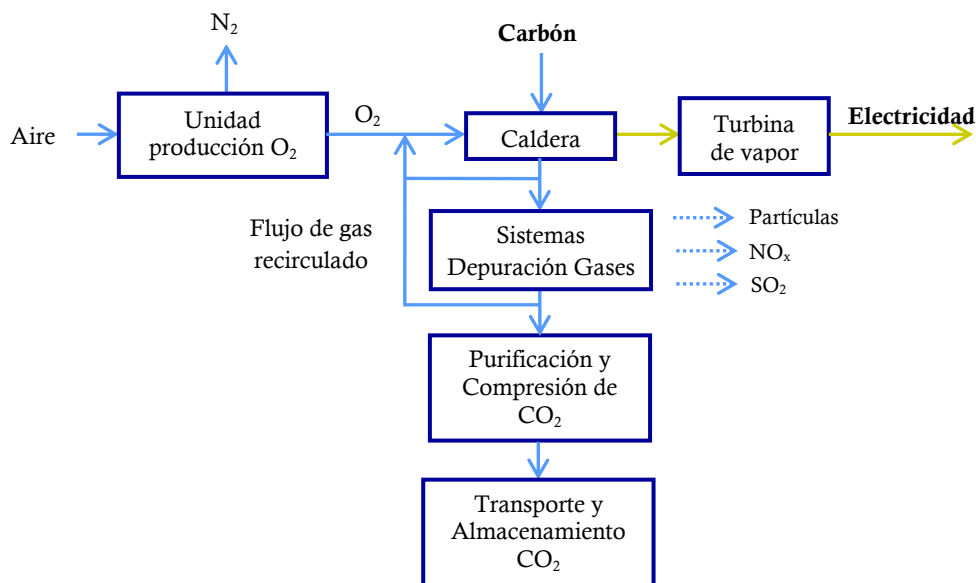


Figura 1.6. Esquema de una planta de oxicomcombustión para la generación de energía eléctrica a partir de carbón.

Los principales componentes de un proceso de oxidación son [Zheng et al. 2005]: la unidad de producción de oxígeno, la caldera, los dispositivos de control de emisiones y los sistemas de recuperación del CO₂ que engloban su purificación y compresión.

- Unidad de producción de oxígeno.

Los sistemas de producción de O₂ se basan en su separación del aire. Aunque se trata de tecnologías maduras y ampliamente desarrolladas, constituyen uno de los elementos más críticos dentro del diseño de una planta de oxidación, ya que la mayor parte del consumo de energía y de los costes de capital asociados a este proceso se derivan de la obtención de O₂ [Allan, 2007]. En la actualidad, las tecnologías más importantes utilizadas para la producción de O₂ de alta pureza son la destilación criogénica, la separación por membranas de iones y la adsorción por variación de presión.

- Caldera.

La necesidad de recircular parte de la corriente gaseosa y el hecho de utilizar O₂ como comburente supone una complejidad añadida a la hora de diseñar y operar con las calderas y quemadores en los procesos de oxidación. La proporción de gas recirculado y la composición gaseosa del mismo, la forma en que el O₂ es inyectado o su temperatura de entrada al reactor son factores operacionales críticos [Tan et al., 2005, Marion et al., 2009, Farzan et al.(2009)]. Todo ello ha llevado al diseño de una nueva generación de quemadores para su uso en plantas de oxidación. La elección del punto desde el cual se realiza la recirculación de gases es también un parámetro importante, que puede afectar a la eficiencia térmica de la planta al resultar necesario un precalentamiento o un acondicionamiento previo de la corriente recirculada [IEAGHG, 2010a; Tigges et al., 2009]. Pese a ello, varios estudios tecno-económicos han demostrado que la implantación de los procesos de oxidación en las centrales convencionales de combustión en aire, no solo es posible, sino económicamente viable. [Croiset et al., 2005; Tigges et al., 2009]. Únicamente sería necesario llevar a cabo ciertas modificaciones en las calderas relativas a la incorporación de un economizador de baja presión, conductos para la recirculación de los gases y la introducción del O₂ y la utilización de reguladores de flujo para ambos fluidos [Seltzer et al., 2009].

- Sistemas de control de emisiones.

Los gases procedentes de la oxidación del carbón están formados principalmente por CO₂, vapor de agua y un exceso de O₂ necesario para asegurar la combustión completa del combustible. En menor concentración, los gases de salida de la caldera también contienen SO_x, NO_x, HCl, HF, cenizas volantes y algunos elementos traza

derivados del combustible, N_2 procedente de infiltraciones de aire a la caldera, algún componente inerte procedente del suministro de O_2 (Ar y N_2) y determinados aditivos químicos utilizados de los tratamientos post-combustión de control de emisiones, como es el caso del amoníaco (NH_3) usado en los sistemas de reducción catalítica de los NO_x .

Para evitar la liberación a la atmósfera de los compuestos gaseosos contaminantes y puesto que la corriente de CO_2 debe de ser lo más concentrada posible, se hace preciso disponer de sistemas de depuración de gases que eliminen las partículas sólidas y reduzcan al mínimo las impurezas. De este modo, la corriente de entrada a las unidades de purificación y compresión de CO_2 deberá contener principalmente CO_2 [IEAGHG, 2010a].

Los sistemas de limpieza de gases disponibles en la propia planta de oxicomcombustión se basan en las mismas tecnologías que las utilizadas en los procesos de combustión convencionales. La eliminación de partículas sólidas se lleva a cabo mediante el uso de ciclones, filtros de mangas o precipitadores electrostáticos, en los que en función del tamaño de las partículas, el uso de una fuerza centrífuga o la aplicación de un campo eléctrico sobre las partículas previamente cargadas, se logran eficiencias de separación superiores al 99% en la mayoría de los casos. Para la eliminación de los NO_x , la reducción catalítica selectiva o SCR “Selective Catalytic Reduction” es la técnica más utilizada, dada su elevada eficiencia y selectividad. Durante este proceso, los gases de combustión se mezclan con NH_3 vaporizado sobre la superficie de un catalizador específico capaz de reducir los NO_x a N_2 y H_2O . Por último, la eliminación de los SO_x se realiza en las plantas de desulfuración, de las que las más utilizadas son las desulfuradoras en húmedo (WFGD) o “Scrubbers”. En estas plantas el SO_x presente en la corriente gaseosa se pone en contacto con una lechada de caliza molida ($CaCO_3$) en agua, formándose como producto final sulfato de calcio ($CaSO_4$).

- Purificación y compresión del CO_2 .

La purificación y compresión del CO_2 o CPU “ CO_2 Compression and Purification Unit” constituye la última etapa de los procesos de oxicomcombustión. Con ella se pretende conseguir una corriente de CO_2 con una pureza superior al 99% a partir del gas enriquecido en CO_2 producido en la planta de oxicomcombustión. Aunque pueden existir variaciones en función de la composición de la corriente gaseosa y de las especificaciones técnicas requeridas, el proceso básico llevado a cabo en una CPU conlleva los siguientes pasos:

- Compresión de los gases de combustión húmedos.
- Secado de los gases a la salida del compresor.
- Purificación de la corriente gaseosa si procede.
- Compresión de los gases secos hasta su condensación.
- Bombeo del producto condensado hasta la presión de la tubería.

1.2.2. Situación actual y tendencias.

El reconocimiento mundial de los problemas derivados de la emisión de CO₂ a la atmósfera y la necesidad de implantar sistemas eficientes que mitiguen estos impactos, se ha traducido en un elevado desarrollo de las tecnologías de captura y almacenamiento de CO₂. En el marco del acuerdo alcanzado por los 8 países líderes a nivel mundial (G8) en el que se propuso el desarrollo de al menos 20 plantas CAC a escala industrial para 2020, se han desarrollado hasta el momento 15 proyectos que suman una capacidad de captura superior a 28 millones de toneladas de CO₂ al año (Mtpa) [Global CCS Institute, 2015]. A estos deben añadirse los 7 proyectos que entrarán en operación durante 2016 y 2017 y los 11 que se encuentran en una fase de planificación avanzada y que se espera que alcancen capacidades de captura próximas a 15 Mtpa.

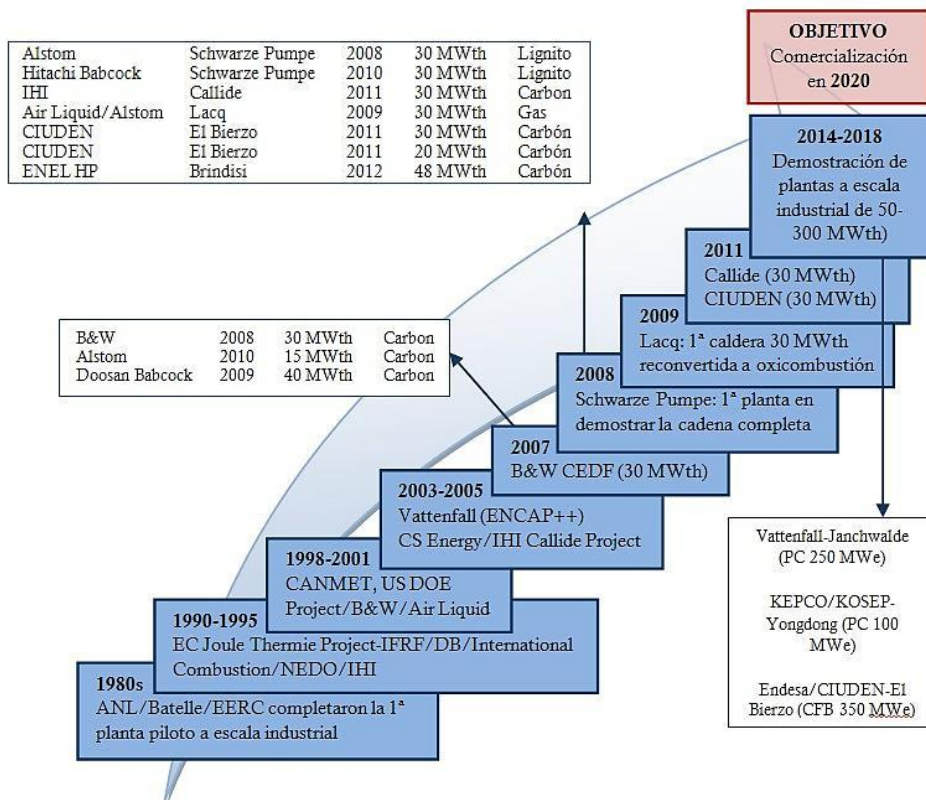


Figura 1.7. Evolución de los proyectos de oxico combustión [Adaptado de IEAGHG, 2010a]

Dentro de la tecnología CAC, los procesos de oxidación ocupan un lugar preferente [Wall, 2009; IEAGHG, 2010a] y su evolución ha sido notable desde la década de los 80 (figura 1.7). Aunque pueden ser aplicados a cualquier combustible, los proyectos de oxidación más importantes realizados hasta el momento se han centrado en el carbón y el gas natural. A nivel mundial, las principales plantas en fase de demostración son las siguientes:

- Total Lacq Project (2009): Esta planta de gas natural de 35 MW ubicada en Lacq (Francia) ha sido la primera en integrar la captura de CO₂ y su almacenamiento en depósitos agotados de hidrocarburos.
- Vattenfall 30 MWth (2009): Ubicada en Alemania ha sido la primera en incluir en su proceso la cadena completa de captura de CO₂ empleando lignito.
- CIUDEN CO₂ Capture Programme (2011): Esta planta de demostración localizada en Ponferrada (España) incorpora, no sólo una caldera de 20 MWth de carbón pulverizado, sino que dispone de otra caldera de lecho fluido circulante con capacidad para producir 30 MWth.
- Callide Oxy-fuel Project (2009): Esta planta de oxidación de 30 MWe situada en Queensland (Australia) ha sido la primera en conectarse a la red eléctrica. Utiliza como combustible carbón pulverizado.
- Babcock & Wilcox CEDF (2008): La planta de 30 MWth ubicada en Alliance (Ohio) ha demostrado la viabilidad de los procesos de oxidación utilizando como combustible carbón bituminoso, carbón sub-bituminoso y lignito.
- Jupiter Oxygen Corporation (2009): Disponen de una planta de 15 MWth que utiliza gas natural y carbón para producir energía. Se encuentra ubicada en Hammond (Indiana).
- Alstrom and China Datang Corporation (2015): Esta planta en fase de demostración ubicada en Daqing (China), prevé la producción de 350 MWe a partir de la oxidación de carbón.
- Korea CCS R&D Center (2016-2018). La compañía ha desarrollado dos proyectos en Korea que estarán en fase comercial en 2020 y con los que pretenden capturar cerca de 3 Mt de CO₂ al año a partir de 2017. Uno de ellos está basado en la oxidación de carbón en una planta de 500 MWe.

La tendencia observada hacia tamaños y potencias mayores muestran el grado de desarrollo de esta tecnología. Sin embargo, son varios los expertos que consideran que los procesos de oxidación se encuentran aún en una fase pre-comercial dado que aun existiendo unidades económicamente viables y disponibles comercialmente, la falta de

experiencia en plantas a gran escala (>250 MWe) genera incertidumbres técnicas relacionadas con la optimización de la caldera y el control de emisiones, entre otras. Por ello, es esencial el impulso de nuevos proyectos de investigación, ya que del éxito de las plantas piloto y de demostración dependerá el desarrollo final y la implantación de estas tecnologías.

1.2.3. Desafíos futuros de los procesos de oxidación: control de emisiones y mejora tecnológica.

La reducción de las emisiones de CO₂ en plantas equipadas con sistemas CAC es superior al 85%. Sin embargo, el impacto global de estas plantas sobre el medio ambiente dependerá también del tipo de cambio inducido en el resto de sustancias gaseosas, líquidas y sólidas emitidas. Las tecnologías de oxidación requieren de un aporte adicional de energía para la unidad de producción de O₂ y para la purificación y compresión del CO₂ lo que implica la necesidad de utilizar más combustible para producir la misma cantidad de energía lo que podría provocar un incremento proporcional en la emisión de compuestos contaminantes [IEAGHG, 2012; CCC, 2010].

Para intentar dar respuesta a estas incertidumbres, en los últimos años se han llevado a cabo algunos estudios acerca de las emisiones de gases contaminantes procedentes de plantas equipadas con sistemas de captura de CO₂. En estos casos, la presencia de impurezas en la corriente de CO₂ no sólo puede generar impactos potenciales sobre la salud, la seguridad y el medio ambiente, sino que tiene implicaciones técnicas en los sistemas de compresión, transporte y almacenamiento del CO₂ [IPCC, 2005]. Las principales impurezas de una corriente de CO₂ a la salida de una caldera de oxidación de carbón son el vapor de agua, O₂, N₂ y Ar (tabla 1.1). Los NO_x, SO_x, HCl, HF y elementos traza están presentes en menor proporción y su concentración varía en función de los sistemas de limpieza de gases instalados en la planta de combustión y del carbón empleado.

Tabla 1.1. Ejemplos de composiciones típicas de los gases a la salida de la caldera [Makino, 2006].

| | Gas | Combustión en aire (% wt) | Oxidación (% wt) |
|----------------|------------------|---|-----------------------------------|
| Salida caldera | O ₂ | 3-4 | 3-4 |
| | N ₂ | 70-75 | 0-10 |
| | CO ₂ | 12-14 | 60-70 |
| | H ₂ O | 10-15 | 20-25 |
| | Otros | NO _x , SO _x otros | NO _x , SO _x |

En la bibliografía pueden encontrarse algunos estudios que evalúan las principales impurezas del CO_2 comparándolas con las existentes en los procesos convencionales de combustión en aire. En el caso de los NO_x , la utilización de O_2 como comburente, aunque puede acentuar la formación de NO_x derivados del combustible [Croiset et al., 2001; Tan et al., 2006], da lugar a un descenso significativo de las emisiones globales ya que la ausencia o minimización del N_2 impide la formación de NO_x térmicos. Por otra parte, la concentración de SO_x en los gases de emisión puede llegar a ser entre 2 y 5 veces superior [Croiset et al., 2005; Santos, 2009] en los procesos de oxicomustión respecto a la combustión en aire, como consecuencia de la mayor proporción de O_2 y de la recirculación de una parte de la corriente gaseosa. Este incremento en la concentración de SO_x (que es el conjunto de SO_2 y SO_3), tiene importantes connotaciones operacionales ya que en condiciones de oxicomustión, se favorece la formación de trióxido de azufre (SO_3) que a su vez forma ácido sulfúrico (H_2SO_4) que pueden causar serios problemas de corrosión. En cuanto al papel que desempeñan los elementos traza en los procesos de oxicomustión, la información disponible es muy escasa [Adam, 2010].

Entre los elementos traza presentes en el carbón que pueden evaporarse durante su combustión y permanecer con los gases, el mercurio es uno de los que mayor preocupación ha generado desde un punto de vista ambiental. La producción de energía a partir de carbón constituye una de las principales fuentes de emisión antropogénica de mercurio. A pesar de esto, y en comparación con los procesos de combustión en aire, hasta el momento apenas se ha prestado atención a las posibles particularidades del comportamiento del mercurio en los procesos de oxicomustión. El cambio en la composición gaseosa a la salida del reactor, debida a la recirculación de parte de los gases y al enriquecimiento en O_2 , puede influir directamente en la especiación de mercurio, modificándose la capacidad de retención de sus compuestos en las cenizas volantes y su disolución en los sistemas de eliminación de SO_x . Por otra parte, el reparto del mercurio podría verse también afectado por el incremento en la concentración de vapor de agua, que es superior en los procesos de oxicomustión [White et al., 2006].

Debe señalarse además que la presencia de mercurio en los procesos de oxicomustión, no solo representa un problema ambiental, sino que constituye un importante desafío operacional [Santos, 2009; Stanger et al., 2012]. Cantidades traza de mercurio pueden originar problemas en los intercambiadores criogénicos de las unidades de compresión de CO_2 ya que el Hg^0 puede formar amalgamas con el aluminio, fragilizando el material [Santos, 2010].

Aunque sería posible predecir el comportamiento de ciertas especies de mercurio bajo condiciones de oxicomcombustión, resulta necesario dar un paso más y evaluar la influencia de todas las variables existentes, de forma que puedan identificarse y tratar de solventarse posibles problemas de estos procesos. Con esta finalidad, la presente tesis se ha centrado en el estudio del comportamiento del mercurio a lo largo de todo el proceso de oxicomcombustión del carbón.

1.3. Las emisiones de mercurio: implicaciones técnicas y ambientales.

1.3.1. Naturaleza química del mercurio.

El mercurio, de número atómico 80 y símbolo químico Hg, es un metal pesado caracterizado por ser el único que se encuentra en estado líquido a temperatura ambiente. Al igual que otros metales como el cobre, arsénico o el plomo, forma uniones fuertes con el azufre, por lo que generalmente se encuentra en la corteza terrestre formado parte del mineral cinabrio (HgS o sulfuro rojo de mercurio) y de metacinabrio (HgS o sulfuro negro de mercurio). Otros minerales menos abundantes de mercurio son la livinstonita (HgSb₄S₇), coloradita (HgTe), tiemannita (HgSe) o el calomelano (HgCl₂).

Tanto en el medio ambiente como en los sistemas biológicos, el mercurio inorgánico puede existir en tres estados de oxidación: Hg⁰ o mercurio elemental, Hg²⁺ o ión mercúrico y Hg⁺ o ión mercurioso, siendo este último ión el menos abundante debido a su gran inestabilidad [Ullrich et al., 2001; Fitzgerald et al., 2007a]. El mercurio, además, es capaz de formar enlaces con el carbono, dando lugar a moléculas orgánicas como el metilmercurio (CH₃Hg⁺), compuesto que en adelante se denominará MeHg y que se origina por la metilación de especies inorgánicas en presencia de materia orgánica. La forma dominante de mercurio en el agua, suelos y sedimentos es el Hg²⁺, mientras que el mercurio orgánico, fundamentalmente el MeHg, prevalece en la biota y el Hg⁰ es la principal especie en la atmósfera [Ullrich et al., 2001].

1.3.2. Toxicidad y usos del mercurio.

Aunque todas las especies del mercurio son tóxicas, su grado de toxicidad depende de su forma química [PNUMA, 2005] y, por tanto, los síntomas y vías de exposición varían según se trate de exposición a mercurio elemental, a compuestos inorgánicos o a compuestos orgánicos. De todos los compuestos orgánicos, el MeHg es el que ha generado una mayor preocupación por su elevada toxicidad. La particular afinidad del MeHg para establecer enlaces con estructuras biológicas que contienen azufre, favorece su capacidad para bioacumularse en los organismos vivos y biomagnificarse a lo largo de la cadena trófica [Poulin et al., 2008]. Las mayores concentraciones de MeHg se detectan en las poblaciones de

peces y de mamíferos marinos, cuya ingesta constituye la principal fuente de exposición humana a este compuesto. En el caso del vapor de Hg^0 , la principal fuente de exposición procede de las amalgamas dentales y de ciertos ambientes de trabajo. La ingesta de algunos alimentos, el uso de cremas y jabones o determinadas prácticas de la medicina tradicional constituyen la fuente más importante de exposición a compuestos inorgánicos de mercurio.

Entre los efectos adversos derivados de la exposición a MeHg, su afección al sistema nervioso es la más destacada. Las manifestaciones de neurotoxicidad observadas en adultos comprenden alteraciones sensitivomotoras, disfunciones visuales y auditivas y síntomas como cefaleas, dolores musculares y articulares, falta de memoria o fatiga. Sin embargo, los efectos sobre el desarrollo neurológico son el criterio más sensible a la hora de valorar la toxicidad de este compuesto [OMS/IPCS, 2004]. El MeHg es capaz de atravesar la barrera placentaria y afectar al sistema nervioso del feto en desarrollo causando retraso mental, disartria, alteraciones sensoriales como ceguera y sordera, parálisis, hiperreflexia, ataxia, trastornos del crecimiento y deformaciones en las extremidades [NRC, 2000].

En el caso del mercurio elemental e inorgánico, el sistema nervioso es también el órgano más vulnerable, ya que causa diversos trastornos neurológicos y de conducta como temblores, eretismo, inestabilidad emocional, insomnio, pérdida de memoria, cefaleas o polineuropatías. Por otra parte, se han detectado importantes alteraciones renales, cardiovasculares, cutáneas y respiratorias tras exposiciones agudas a vapores de mercurio [Poulin et al., 2008].

A pesar de su elevada toxicidad, el mercurio ha sido utilizado desde la antigüedad, primero con fines decorativos en pigmentos y pinturas, para la extracción de oro y como medicina, y posteriormente en aplicaciones científicas como el barómetro de mercurio diseñado por Torricelli en 1643 o el termómetro de mercurio desarrollado por Fahrenheit ocho décadas después. En la actualidad, a pesar de existir una tendencia a la baja en los usos del mercurio, se sigue utilizando en determinados sectores y procesos industriales. En este sentido, destacan por su importancia la minería incontrolada del oro y plata; la producción de monómeros de cloruro de vinilo, determinadas pinturas y medicamentos, además de baterías, termómetros, manómetros, lámparas de vapor, tubos fluorescentes e interruptores eléctricos; la producción de fertilizantes, fungicidas y desinfectantes y su utilización en catalizadores industriales.

1.3.3. El mercurio en el medio ambiente.

Aunque el mercurio puede ser liberado al aire, agua y suelo a través de fenómenos naturales y de procesos antropogénicos, las emisiones a la atmósfera constituyen la principal

vía de entrada del mercurio al medio natural [Camargo et al., 1993; Berg et al., 2006; Jiang et al., 2006]. Se estima que la cantidad total de mercurio liberada a la atmósfera oscila entre las 5.000 y las 6.000 toneladas⁸ anuales [Mason et al., 1994; Lamborg et al., 2002; Gray et al., 2006]. Pueden distinguirse tres fuentes principales de emisión de mercurio:

- *Fuentes naturales*, entre las que destacan la actividad geológica derivada de volcanes y emisiones geotérmicas y la volatilización de mercurio procedente de ambientes marinos y de sustratos terrestres. Se estima que el mercurio emitido a nivel global procedente de procesos naturales varía entre 800 y 5.800 toneladas al año [Liu et al., 2012], representando aproximadamente el 10% del total emitido [UNEP, 2013]. En cuanto a las especies de mercurio, el Hg^{2+} es la forma predominante (>99%) en las emisiones procedentes de fuentes naturales.
- *Fuentes antropogénicas*, resultantes de la utilización de combustibles fósiles (carbón principalmente), del procesado de materias primas que contienen mercurio como impureza (extracción de metales a partir de menas y la producción de cemento) y del uso directo del mercurio en determinados sectores industriales como la minería incontrolada del oro, la industria cloro-alcalina y la producción de monómeros de cloruro de vinilo.
- *Re-emisión y re-movilización* de mercurio depositado sobre la superficie del suelo, agua y vegetación, procedente de emisiones realizadas en el pasado, y que es emitido de nuevo al aire a través de procesos naturales que transforman las especies orgánicas e inorgánicas de mercurio en mercurio elemental en fase gas. Representa aproximadamente el 60% de las emisiones de mercurio a la atmósfera [UNEP, 2013].

La complejidad de los procesos geológicos unido a la escasez de datos de emisiones de mercurio procedentes de países con limitaciones técnicas, genera grandes incertidumbres a la hora de hablar de registros y de establecer inventarios de emisiones por sector y país. En cualquier caso, puede afirmarse que los procesos derivados de la actividad humana continúan liberando importantes cantidades de mercurio a la atmósfera. Se estima que cerca del 30% de las emisiones totales de mercurio proceden de fuentes antropogénicas [UNEP, 2013] y que la concentración global de mercurio en la atmósfera se ha incrementado en un factor entre 2 y 5 veces desde el inicio de la revolución industrial.

Dentro de estas fuentes antropogénicas, la contribución de las instalaciones de combustión de carbón es muy significativa, ocupando el segundo lugar tras la minería incontrolada de oro a nivel global y el primero en Europa [E-PRTR, 2014]. Se calcula que la

⁸ Incluye emisiones procedentes de fuentes naturales y antropogénicas.

combustión del carbón es responsable de la emisión de cerca de 475 toneladas de mercurio al año, de las cuales, más del 85% se derivan de plantas de generación de energía [UNEP, 2013]. Otras contribuciones importantes las proporcionan los procesos industriales de extracción de metales, la producción de cemento y las emisiones procedentes de productos de desecho y áreas contaminadas. La figura 1.8 refleja la contribución de cada sector a la emisión global de mercurio a la atmosfera según el inventario realizado por el Programa de Naciones Unidas para el Medio Ambiente en el año 2010 [UNEP, 2013].

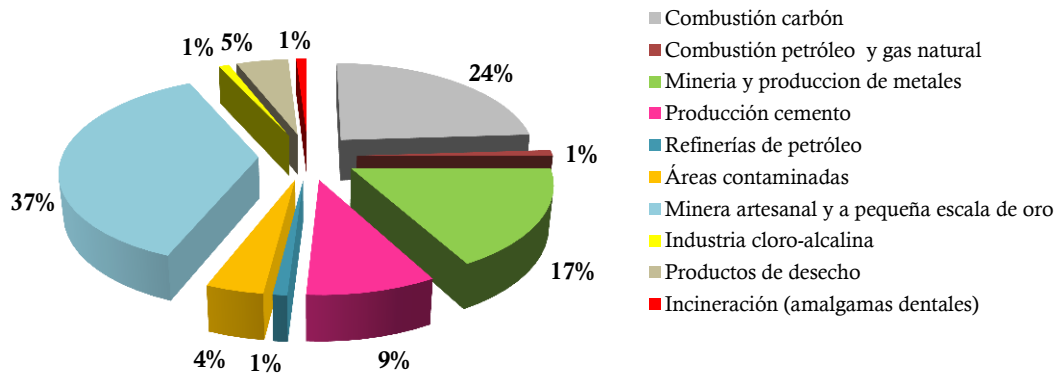


Figura 1.8. Contribución de cada sector a la emisión global de mercurio procedente de fuentes antropogénicas.

En cuanto a la distribución geográfica global de las emisiones de mercurio, los registros indican que cerca del 50% proceden del continente asiático, especialmente de las regiones situadas al este y sureste del continente.

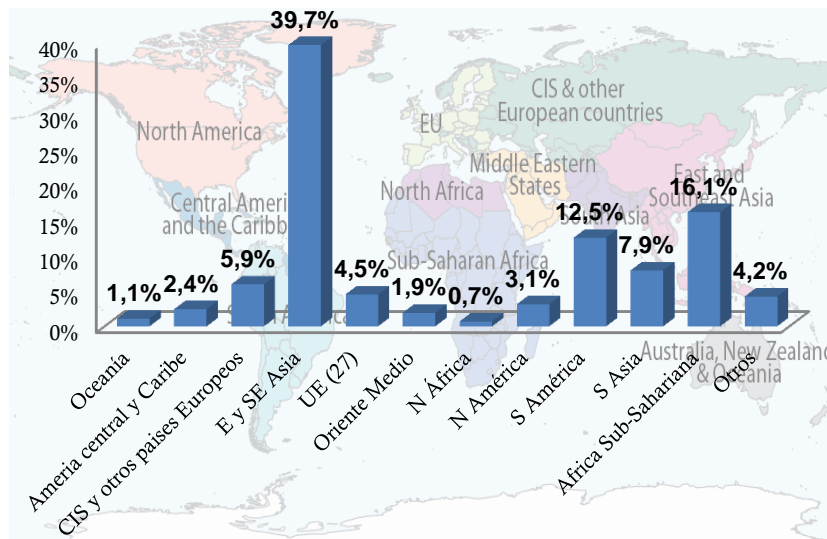


Figura 1.9. Distribución por regiones de las emisiones de mercurio a nivel global para el año 2010.

Dentro de éstas, China es la responsable de la emisión de las tres cuartas partes, o lo que es lo mismo, de la tercera parte de las emisiones a nivel mundial. Otras regiones que contribuyen de manera significativa son África Sub-Sahariana (16.1%) y América del Sur (12.5%), y en menor medida, Rusia y otros países europeos, la Unión Europea⁹ y América del Norte. En la figura 1.9 se muestra la distribución global de las emisiones de mercurio a la atmósfera en el año 2010 [UNEP, 2013].

Una vez que el mercurio entra en el medio ambiente procedente de fuentes naturales y antropogénicas, experimenta una serie de complicados procesos de transporte y transformación, que en su conjunto se conocen como "ciclo biogeoquímico del mercurio" (figura 1.10). Este ciclo está íntimamente ligado a la especie de mercurio que se encuentre presente en los diferentes compartimentos medioambientales (atmósfera, geosfera, hidrosfera y biosfera).

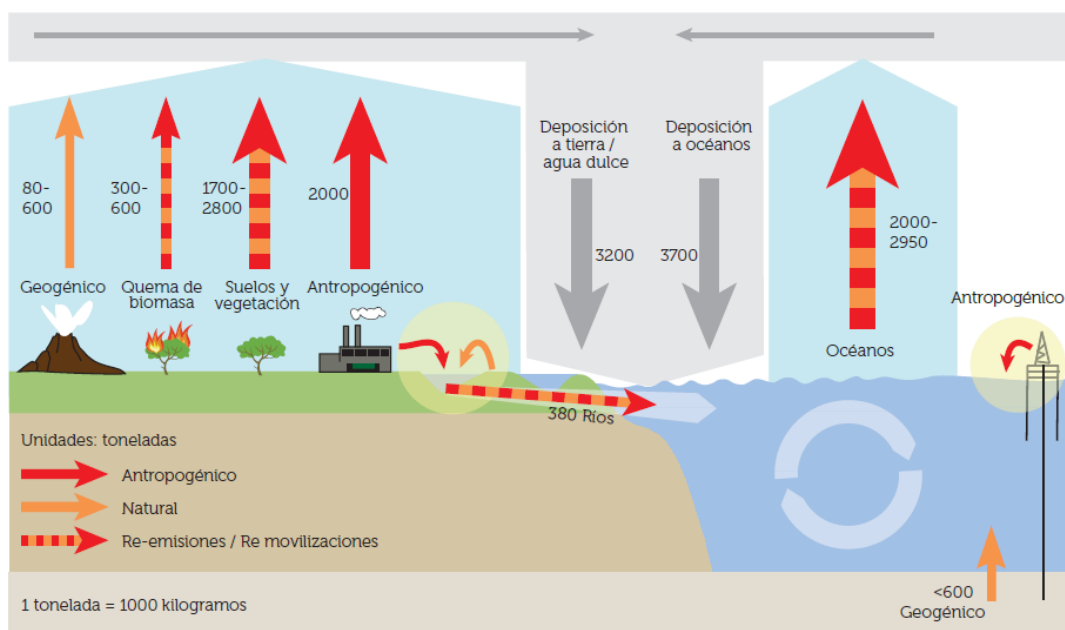


Figura 1.10. Representación del ciclo del mercurio [UNEP, 2013].

En la atmósfera, el Hg^0 constituye la principal especie de mercurio (>90%). Su elevada volatilidad y permanencia en el medio (hasta un año), favorecen que esta especie sea capaz de transportarse largas distancias, distribuyéndose a escala global y acumulándose en regiones muy alejadas de los focos emisores [Ebinghaus et al., 1999; Pirrone et al., 2005]. Por otra parte, las formas oxidadas de mercurio (Hg^{2+} y Hg^+), más reactivas que el Hg^0 , suelen encontrarse disueltas en las gotas de lluvia o adsorbidas sobre partículas, por lo que tienen

⁹ Contempla los 27 países que formaban parte de la UE en 2010.

tendencia de depositarse rápidamente en lugares próximos a la fuente de emisión a través de procesos de deposición húmedos o secos.

Los procesos de deposición atmosférica constituyen una de las principales vías de introducción de mercurio en los sistemas acuáticos y terrestres. En ambos compartimentos ambientales, el mercurio está presente principalmente en su forma oxidada, formando parte de compuestos inorgánicos y orgánicos. El Hg^0 se encuentra en menor proporción, pero aun así, desempeña un papel importante en los intercambios de mercurio entre la atmósfera y las superficies acuosas y terrestres. Una vez que el mercurio ha sido depositado en los suelos y sedimentos, éste puede ser parcialmente transportado a los océanos a través de mecanismos de escorrentía superficial o alcanzar los sistemas de agua dulce locales a través de la lixiviación de los suelos y la erosión y suspensión de los sedimentos. Se estima que alrededor de 3.200 toneladas de mercurio se depositan anualmente sobre la tierra, frente a las 3.700 toneladas/año que se depositan directamente sobre los océanos. De esta cantidad depositada, la mayor parte sufre procesos físico-químicos que producen su re-emisión a la atmósfera [UNEP, 2013].

Una pequeña fracción del mercurio que permanece en el medio acuático (generalmente menos del 10% en agua y del 3% en suelos y sedimentos), es convertido por microorganismos en MeHg [USEPA, 1997]. La formación de este compuesto tiene una especial importancia en el ciclo del mercurio dado que, como ya se ha indicado, el MeHg es capaz de bioacumularse a lo largo de la cadena trófica y de alcanzar elevadas concentraciones en los organismos marinos, pudiendo llegar a convertirse en la forma dominante de mercurio [Stein et al., 1996; Fitzgerald et. al., 2007b].

1.3.4. Marco normativo sobre las emisiones de mercurio.

El mercurio es un contaminante de interés internacional, lo que ha dado lugar a que la legislación sobre emisiones de mercurio haya evolucionado a nivel global desde su primera mención en el Protocolo de 1998 sobre metales pesados del Convenio sobre contaminación transfronteriza de larga distancia (*CLRTAP* o "*Convention on Long Range Transboundary Air Pollutants*"). Desde entonces, numerosos países han desarrollado programas regionales, planes de acción y normativa específica relativa a las emisiones de mercurio a la atmósfera.

Dentro del ámbito industrial y más concretamente en lo referente a la regulación de las emisiones procedentes de las plantas de combustión de carbón, Canadá fue el primer país en definir objetivos de reducción de emisiones de mercurio. La norma "*Canada-Wide Standard for Mercury Emissions from Coal-fired Electric Power Generation Plants*" de 2006, regula la emisión

de mercurio a nivel territorial y permite que cada región alcance los límites fijados de la manera que considere más apropiada.

Estados Unidos, tomando como base el acta “*Clean Air Act*” de 1990, incluyó el mercurio como contaminante prioritario en la norma “*Mercury and Air Toxics Rule*” (MATS), en 2013. En ella se fijan estándares que regulan el mercurio emitido en plantas de combustión de carbón y petróleo y se promueve el uso de sistemas de control de contaminantes que reduzcan simultáneamente las emisiones de mercurio, SO_x, materia particulada, HCl, HF y elementos traza.

En la Unión Europea no se ha desarrollado aún ningún tipo de regulación que delimite específicamente las emisiones de mercurio a la atmósfera. Sin embargo, los co-beneficios del desarrollo e implantación de sistemas de control de otros contaminantes en aplicación de la *Directiva de Prevención y Control Integrado de la Contaminación (IPPC)* y la *Directiva de Grandes Instalaciones de Combustión (LCPD)*, han conseguido disminuir las emisiones de mercurio en un 70% desde la década de los setenta [Sloss, 2012]. No obstante, la UE ha reconocido que es preceptivo alcanzar una mayor reducción por lo que aboga por el desarrollo de estrategias específicas sobre el mercurio. En este sentido, en el año 2005 se adoptó la *Estrategia Comunitaria sobre Mercurio*, en la que se proponen medidas enfocadas a la reducción de las emisiones al medio ambiente y la exposición del ser humano a este elemento. Además, la nueva *Directiva sobre Emisiones Industriales (IED)* de 2010 impone la obligación de monitorizar estas emisiones al menos una vez al año y en la actualidad se está finalizando un documento de referencia sobre las mejores técnicas disponibles (MTD) para el control de las emisiones de mercurio en plantas de combustión de carbón.

En cuanto a los países asiáticos, Japón cuenta con límites de emisión de mercurio individualizados para cada instalación y China ha establecido recientemente límites de emisión de mercurio de 30 µg·Nm⁻³ que, aunque no son particularmente exigentes, indican la tendencia a restringir la emisión de contaminantes a la atmósfera.

1.3.5. Comportamiento del mercurio en los procesos de combustión de carbón.

El carbón es una roca sedimentaria orgánica compuesta principalmente por carbono, oxígeno, hidrógeno y heteroátomos, a la que se encuentran asociados una amplia variedad minerales, cuya composición incluye especies mayoritarias, minoritarias y elementos traza. Dentro de estos últimos, el mercurio puede encontrarse formando parte de sulfuros, asociado con arcillas o formando complejos con la materia orgánica, en concentraciones que oscilan entre 0.02 y 1.0 mg·Kg⁻¹ [Swaine, 1990].

Cuando el carbón es quemado en la caldera de una central térmica, el mercurio es liberado en forma de Hg^0 gaseoso. El posterior enfriamiento de los gases de combustión y la interacción de este Hg^0 con otros productos de la combustión da lugar a su conversión parcial en otras especies. Esta conversión se produce bien por mecanismos de oxidación homogénea, consecuencia de la reacción del Hg^0 con otros gases, bien por mecanismos de oxidación heterogénea resultantes de su interacción con las partículas sólidas presentes en la corriente gaseosa (cenizas volantes). Debido a esta gran variedad de reacciones, el mercurio presente en los gases de combustión de carbón puede encontrarse como Hg^0 , como mercurio oxidado (Hg^{2+}) formando parte de compuestos como HgCl_2 , HgBr_2 , HgO o Hg_2SO_4 o unido a la superficie de las partículas de ceniza, denominándose, en este caso, mercurio particulado (Hg_p) [Senior, 2005; Park et al., 2008].

La proporción de cada una de estas especies de mercurio en los gases de combustión depende, principalmente, del tipo de carbón utilizado, pero también de las condiciones de combustión y de los sistemas de limpieza de gases para otros contaminantes de que disponga la planta (figura 1.11).

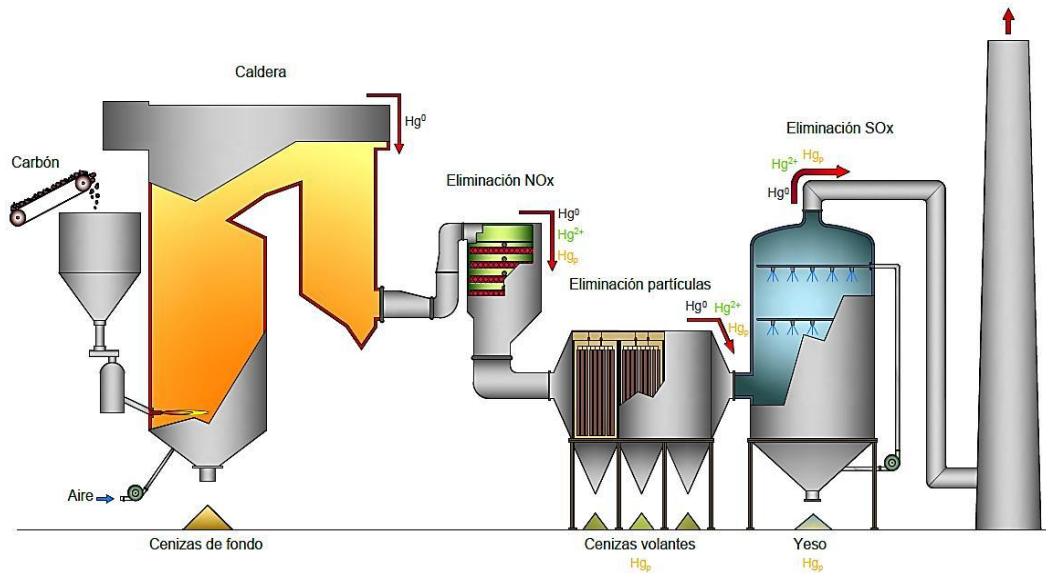


Figura 1.11. Comportamiento del mercurio en una planta de combustión de carbón.

La mayor parte del mercurio unido a las partículas procede de la condensación de alguna de sus especies sobre las partículas que son arrastradas por los gases de combustión, ya que la cantidad de mercurio que permanece ligado a las cenizas de fondo es despreciable. Estas cenizas volantes que contienen mercurio podrán ser retenidas posteriormente en los sistemas de control de partículas [Lu et al., 2007], mientras que el mercurio que permanece como Hg^{2+} en fase gaseosa, podrá ser eliminado en parte en los

sistemas de desulfuración (WFGD) [DeVito et al., 2002; Pavlish et al., 2003], debido a su elevada solubilidad. Por el contrario, el Hg^0 , muy volátil e insoluble, permanecerá en fase gas y será emitido mayoritariamente a la atmósfera [Galbreath et al., 1996] originando un problema de gran relevancia ambiental. Los sistemas de reducción catalítica selectiva (SCR) de los NO_x , resultan efectivos a la hora de reducir del Hg^0 de los gases de combustión, ya que en estos sistemas se favorece la oxidación del Hg^0 con lo que se consigue su posterior retención en los sistemas de desulfuración [Withum et al., 2005].

La amplitud con que se produce la oxidación del mercurio por las distintas vías mencionadas y su consecuente especiación, condiciona los co-beneficios que proporcionan los sistemas de control de otros contaminantes instalados en las plantas de combustión. Por ello, en determinados casos, para alcanzar eficiencias de captura superiores a las conseguidas a través de las tecnologías de limpieza de gases, resulta necesario la implementación de técnicas específicas que permitan un control específico de las emisiones de mercurio.

1.3.6. Tecnologías de control de las emisiones de mercurio.

En la actualidad se están llevando a cabo algunos proyectos y estudios encaminados al diseño y desarrollo de tecnologías específicas para el control de las emisiones de mercurio en las plantas de combustión de carbón. Entre las estrategias planteadas se pueden diferenciar dos bloques, en función de que se apliquen antes o después de la combustión. Dado que la cantidad de mercurio emitido está directamente relacionado con el tipo y cantidad de carbón utilizado, los métodos de control de mercurio *pre-combustión* se basan en el desarrollo de técnicas que modifiquen las características del carbón como paso previo a su combustión. Las principales incluyen:

- **Procesos de depuración físicos, químicos o térmicos**, entre los que se podemos citar como ejemplos las separaciones densimétricas o el proceso K-Fuel. Mediante la aplicación de estos procesos se consigue reducir el contenido en cenizas, aumentar el poder calorífico y disminuir el contenido en azufre del carbón, a la vez que puede eliminarse, en algún caso, parte del mercurio asociado a la materia mineral (entre un 3 y un 78%) [UNEP, 2010; US EPA, 1997; Toole-O'Neil et al., 1999]. En concreto, con el proceso K-Fuel, basado en una separación húmeda o seca de las cenizas seguida de un tratamiento térmico a 240°C y 340 kPa, los porcentajes de reducción de mercurio obtenidos alcanzaron valores comprendidos entre el 66% [Gunderson, 1993] y el 70% [Kfx, 2006].
- La **preparación de mezclas de diferentes carbones** también puede ser útil para reducir las emisiones de mercurio. La utilización de carbones de diferente contenido en especies

halogenadas permite aumentar la concentración de estas especies en los gases de combustión, favoreciendo la oxidación del mercurio y, por ende, su retención en las partículas y en los sistemas de desulfuración en húmedo [Bustard et al., 2005].

- La **introducción de aditivos en el carbón**, entre los que se encuentran las sales de cloro y bromo, el cloruro de hidrógeno (HCl) o el cloruro de amonio (NH_4Cl), favorecen la formación de especies Hg^{2+} y Hg_p que, como ya se ha comentado, pueden ser fácilmente retenidas en los dispositivos de limpieza de gases anteriormente mencionados.

Los métodos *post-combustión* de control de las emisiones de mercurio se basan en el desarrollo de dispositivos específicos para este elemento aplicados una vez que haya tenido lugar la combustión del carbón. Aunque en la actualidad no se han implantado de forma general en las centrales térmicas, son muchos los estudios y demostraciones a escala piloto e industrial que se han llevado a cabo en los últimos años. La figura 1.12 representa las tecnologías más utilizadas para la captura post-combustión del mercurio y su localización en una planta industrial.

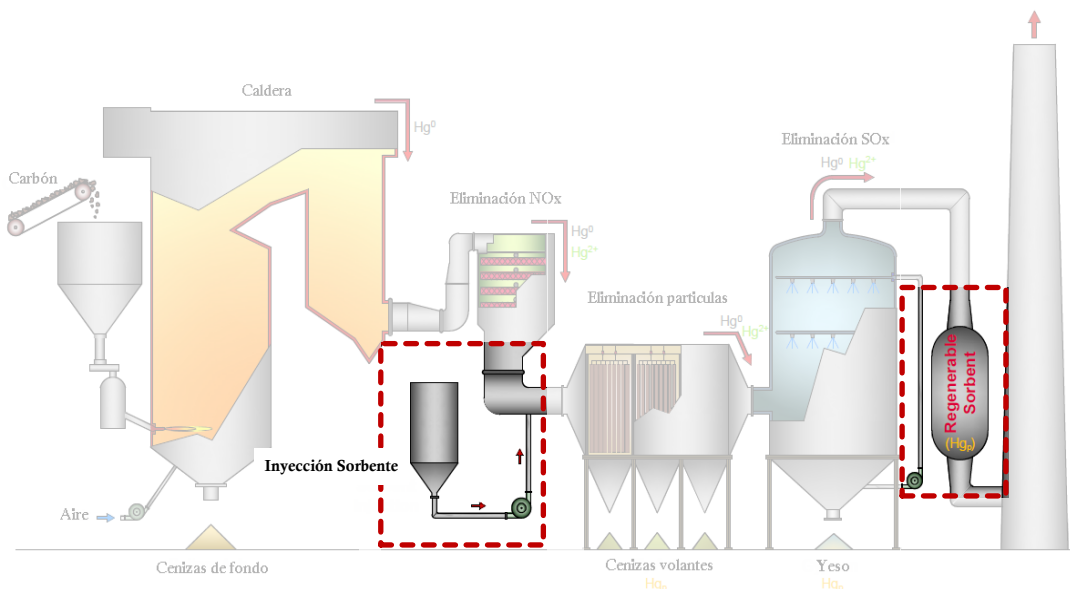


Figura 1.12. Principales tecnologías post-combustión para el control de las emisiones de mercurio.

- La **inyección de sorbentes en la corriente gaseosa** [Granite et al., 2000; UNEP, 2010] es la opción más desarrollada. Generalmente los sorbentes son inyectados entre la salida del reactor y los sistemas de captura de partículas (figura 1.12), de forma que puedan ser posteriormente retirados de la corriente gaseosa junto con las cenizas volantes. Los sorbentes más empleados para la retención de mercurio son los carbones activos [Pflughoeft-Hassett et al., 2009; Sjostrom et al., 2010] aunque

también se han probado chares de gasificación de biomasa [Fuente-Cuesta et al., 2012], sorbentes de calcio, cenizas volantes o zeolitas [Liu et al., 2010] con excelentes resultados.

- Otra posibilidad la constituyen las denominadas *técnicas de control fin de ciclo*, utilizadas inmediatamente antes de la emisión de los gases de combustión a la atmósfera y que se basan en el uso de materiales adsorbentes capaces de retener el mercurio no capturado previamente. Aunque este tipo de estructuras se encuentran aún en fase de estudio y su comportamiento no ha sido evaluado a escala industrial, el empleo de sorbentes regenerables se presenta como una alternativa atractiva a la inyección de sorbentes convencionales.

1.3.7. Impacto del mercurio en los procesos de oxidación con captura de CO₂.

Como se ha adelantado, la presencia de impurezas de mercurio en la corriente gaseosa durante los procesos de oxidación, no sólo comporta consecuencias ambientales, sino que puede dar lugar a importantes problemas operacionales y de seguridad, especialmente durante la compresión y purificación del CO₂ y su posterior almacenamiento.

1.3.7.1. Impacto durante la compresión y purificación de CO₂.

Durante la etapa de purificación y compresión del CO₂, la compresión de la corriente seca tiene lugar en intercambiadores criogénicos de aleta de placa de aluminio, similares a los utilizados para la compresión del gas natural (figura 1.13).

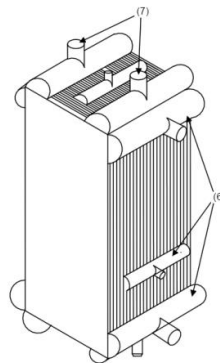


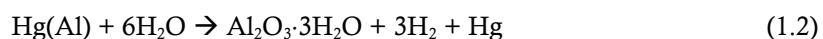
Figura 1.13. Esquema de un intercambiador de calor [Coade et al., 2006].

En aquellos casos en que el mercurio se encuentra en la corriente gaseosa, la fracción de Hg⁰ que no haya sido retenida en los sistemas de limpieza de gases puede alcanzar los intercambiadores y acumularse en forma de condensados líquidos o de partículas sólidas formadas por precipitación [Wilhelm, 2006]. Esta acumulación, incluso cuando se produce en

concentraciones extremadamente bajas ($<0.01 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), puede tener consecuencias devastadoras [Kamdar et al., 1984; Rhines et al., 1962] y comprometer la seguridad de estos dispositivos. Un ejemplo lo constituyen los accidentes ocurridos en 2004 en las plantas de procesamiento de gas natural de “*Moomba Gas Plant*” en Australia y de “*Skikda Gas Processing Plant*” en Argelia, en las que la corrosión provocada por la presencia de mercurio líquido en contacto con el aluminio provocó explosiones en ambas plantas y causó, en el caso de la de Argelia, la muerte a 27 personas y heridas graves a otras 80.

La degradación de los intercambiadores de calor de aluminio por mercurio puede ocurrir mediante tres mecanismos básicos [Coade et al., 2006]:

- La **amalgamación** es el proceso por el cual el mercurio forma soluciones líquidas con metales como Al, Au, Ag y Zn. En el caso del aluminio, su concentración en la amalgama es baja por lo que la intensidad con que se produce la degradación es limitada. Además, una capa de óxido de aluminio (Al_2O_3) suele recubrir el material para evitar que entre en contacto con el mercurio. Sin embargo, la presencia de defectos derivados de estrés térmico o mecánico, abrasión o determinados compuestos químicos, puede incrementar significativamente la probabilidad de que se produzcan daños en el material al favorecer el contacto con mercurio.
- El segundo mecanismo es la **corrosión de la amalgama**, que consiste en la acción combinada de mercurio y vapor de agua, dando lugar a un proceso capaz de propagarse a partir de cantidades muy bajas de mercurio. Las reacciones que tienen lugar son las siguientes:



Pequeñas cantidades de aluminio pueden disolverse en el mercurio líquido (reacción 1.1), dispersarse a través de la interfase mercurio-vapor de agua y oxidarse rápidamente (reacción 1.2). Esta oxidación consume aluminio de la amalgama $\text{Hg}(\text{Al})$, por lo que debe disolverse aluminio adicional procedente del material, lo que provoca que el proceso continúe hasta que todo haya sido convertido en óxido.

La Figura 1.14 representa gráficamente el proceso de corrosión del aluminio por mercurio.

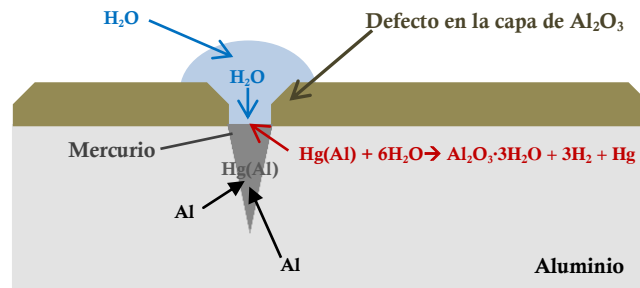


Figura 1.14. Corrosión de la amalgama mercurio-aluminio.

- La *fragilización por metales pesados* o “liquid metal embrittlement” (LME) es un fenómeno que causa fracturas intergranulares que reducen la ductilidad y la resistencia a la rotura de las aleaciones de aluminio cuando están expuestas a un metal líquido de bajo punto de fusión y existen tensiones de tracción (figura 1.15). Para que se produzca la fractura, el mercurio debe encontrarse en fase líquida y el contacto con el aluminio debe ser directo [IEAGHG, 2010b]. De todos los tipos de LME que existen, el más habitual es el conocido como “decohesión inducida por adsorción” en el que los átomos fragilizantes de Hg disminuyen las fuerzas de cohesión o de enlace entre los átomos del metal base (Al) [Venkataraman et al., 1991].

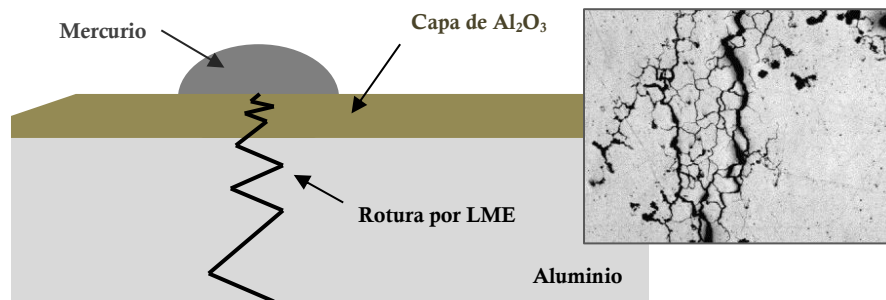


Figura 1.15. Fragilización de aluminio por metales pesados¹⁰.

1.3.7.2. Impacto durante el almacenamiento del CO₂.

La presencia de impurezas en el CO₂ puede afectar a los mecanismos de retención y a la capacidad de almacenamiento del CO₂ libre en el medio geológico, no solo por el volumen que ocupan dichas impurezas, sino porque éstas podrían dar lugar a reacciones químicas entre el CO₂ y los minerales de la roca-almacén o adsorberse de forma preferencial sobre las superficies de sorción del carbón. Durante las dos últimas décadas, se han optimizado y utilizado modelos numéricos para intentar evaluar los efectos geoquímicos que podrían

¹⁰ Imagen de Coadé et al., 2006.

derivarse de la presencia de estas impurezas durante la inyección y almacenamiento del CO₂ en formaciones geológicas profundas [Gunter et al., 1997; Knauss et al., 2005; Xu et al., 2005; Xu et al., 2007]. Estos modelos se han centrado principalmente en el estudio de las reacciones químicas asociadas al almacenamiento del CO₂, en los procesos hidrogeológicos y geoquímicos que podrían afectar a la permeabilidad e integridad de las capas impermeables de los depósitos [Audigane et al., 2007] o en el efecto de la co-inyección de H₂S y SO₂ en el almacenamiento del CO₂ [Knauss et al., 2005; Xu et al., 2005; Xu et al., 2007]. Sin embargo, en ninguno de estos modelos se ha investigado el posible impacto de la presencia de mercurio en la inyección y almacenamiento de CO₂ y la bibliografía al respecto es muy limitada.

Aun cuando la concentración de mercurio presente en las corrientes purificadas de CO₂ sea del orden de las trazas (ng·g⁻¹) los enormes volúmenes de CO₂ que previsiblemente serán introducidos en el subsuelo aumentarán significativamente la cantidad de mercurio en los depósitos geológicos. Este aumento podría ocasionar una reducción de la inyectividad del CO₂ (definida como el incremento de la presión por unidad de masa de CO₂ inyectado) debido, al menos, a dos mecanismos [Oldenburg and Spycher, 2014]:

- Por una parte, la *condensación* de Hg⁰ (g) en el interior de los poros podría reducir la permeabilidad relativa del CO₂ en la formación.
- Por otra parte, la *precipitación* de especies minerales que contengan mercurio como el HgS pueden disminuir la porosidad del depósito geológico e influir en la permeabilidad del mismo.

No obstante, debe tenerse presente que los resultados obtenidos hasta el momento son en muchos casos generales y de naturaleza teórica, basados en modelos, supuestos y datos que presentan cierto grado de incertidumbre y variabilidad inherente. Estos resultados deberían entenderse, por lo tanto, como una aproximación cualitativa, dado que sería necesario el desarrollo de modelos específicos y estudios experimentales que evalúen los procesos e impactos reales de la deposición de Hg y su influencia en el almacenamiento del CO₂.

- Adam, D. *Flue gas treatment for CO₂ capture, CCC/169*. IEA Clean Coal Center. 2010.
- Allam, R.J. Improved oxygen production technologies. Report 2007/14, Cheltenham, UK, IEA Greenhouse Gas R&D Programme, 2007.
- Audigane, P., Gaus, I., Czernichowshi-Lauriol, I., Pruess, K., Xu, T. *Two-dimensional reactive transport modelling of CO₂ injection in a saline aquifer at the Sleipner site, North Sea*. Am. J. Sci. 307, 2007, 974-1008.
- Berg, T., Fjeld, E., Steinnes, E. *Atmospheric mercury in Norway: contributions from different sources*. Sci. Total Environ. 368, 2006, 3-9.
- BP, 2016: *BP Statistical Review of World Energy*. Disponible en: www.bp.com/statisticalreview
- Bustard, J., Sjostrom, S., Starns, T., Durham, M. *Full Scale evaluation of mercury control technologies with PRB Coals*. ICAC's Clear Air Technologies and Strategies Conference, Baltimore, MD. Marzo 7-10, 2005.
- Camargo, J. A. *Which sources of mercury pollution*. Nature 365, 1993, 302-302.
- CIEMAT, 2007. *Almacenamiento geológico del CO₂. Criterios de selección de emplazamientos*. Informes técnicos CIEMAT 1106, Ed. CIEMAT, 2007..
- Coade, R., Coldham, D. *The interaction of mercury and aluminium in heat exchangers in a natural gas plants*. Int. J. Pressure Vessels and Piping 83, 2006, 336-342.
- Croiset, E., Thambimuthu, K. V. *NO_x and SO_x emissions from O₂/CO₂ recycle coal combustion*. Fuel 80, 2001, 2117-2121.
- Croisset, E., Douglas, P.L., Tan, Y. *Coal oxyfuel combustion: a review*. In. The Proceedings of the 30th international technical conference on coal utilization & fuel systems. Clearwater, FL, USA, 17-21 April 2005.
- DeVito, M. S., Withum, J. A., Statnick, R. M. *Flue gas Hg measurements from coal -fired boilers equipped with wet scrubbers*. Int. J. Environ. Pollut. 17, 2002, 126-142.
- Ebinghaus, R., Turner, R.R., Lacerda, D., Vasiliev, O., Salomons, W. *Mercury contaminated site-characterization, risk assessment and remediation*. Ed. Springer Environmental Science, Springer Verlag, 1999.
- E-PRTR, 2014. Registro Europeo de Emisiones y Transferencia de Contaminantes. Disponible en: <http://prtr.ec.europa.eu/#/pollutantreleases>

- Farzan, H., McDonald, D. K., Varagani, R., Docquier, N., Perrin, N. *Evaluation of oxy.fuel combustion as a 30 MW_{th} pilot*. In. 1st Oxyfuel Combustion Conference – book of abstract. Cottbus, German, Sept. 8-11, 2009. Cheltenham UK, IEA Greenhouse Gas R&D Programme.
- Fitzgerald, W. F., Lamborg, C. H., Hammerschmidt, C. R. *Marine biogeochemical cycling of mercury*. Chem. Rev. 107, 2007b, 641-662.
- Fitzgerald, W.F., Lamborg, C.H., Heinrich, D. H., Karl, K. T. *Geochemistry of mercury in the environmental*. Treatise of geochemistry, Oxford Pergamon, 2007a, 1-47.
- Fuente-Cuesta, A., Diaz-Somoano, M., López-Antón, M. A., Cieplik, M., Fierro, J. L. G., Martínez-Tarazona, M. R. *Biomass gasification chars for mercury capture from a simulated flue gas of coal combustion*. J. Environ. Manag. 98, 2012, 23-28.
- Galbreath, K. C., Zygarlicke, C. J. *Mercury speciation in coal combustion and gasification fuel gases*. Environ. Sci. Technol. 30, 1996, 2421-2426.
- GLOBAL CCS INSTITUTE, 2015: *The Global Status of CCS: 2015, Summary Report*. Melbourne, Australia, 18 pp.
- Granite, E. J., Pennline, H. W., Hargis, R. A. *Novel sorbents for mercury removal from flue gas*. Ind. Eng. Chem. Res. 39, 2000, 1020-1029.
- Gray, J. E., Hines, M. E. *Mercury: distribution, transport and geochemical and microbial transformations from natural and anthropogenic sources*. Appl. Geochem. 21, 2006, 1819-1820.
- Gunderson, J. R. *Combustion testing of K-Fuel for heartland fuels*. Energy & Environmental Research Center, 1993.
- Gunter, W. D., Wiwchar, B., Perkins, E. H. *Aquifer disposal of CO₂-rich greenhouse gases: extension of the time scale of experiment for CO₂-sequestering reactions by geochemical modelling*. Mineral Petrol. 59, 1997, 121-140.
- IEA, 2012: *Energy Technology Perspectives 2012*. International Energy Agency, OCDE/IEA, France.
- IEA, 2015a: *CO₂ emission from fuel combustion. Highlights*. International Energy Agency, OECD/IEA, France, 152 pp.

- IEA, 2015b: *Energy and Climate Change. World Energy Outlook Special Report*. International Energy Agency, OCDE/IEA, France, 200 pp.
- IEA, 2015c: *Energy Technology Perspectives 2015. Executive Summary*. International Energy Agency, OCDE/IEA, France, 18 pp.
- IEA, 2016a: *Tracking Clean Energy Progress*. International Energy Agency, International Energy Agency, OCDE/IEA, France, 84 pp.
- IEA, 2016b: *Key Coal Trends. Excerpt from: Coal information*. International Energy Agency, OCDE/IEA, France, 12 pp.
- IEAGHG, 2010a: *Oxyfuel combustion of Pulverised Coal, 2010/07*. Cheltenham, UK, 66 pp.
- IEAGHG, 2010b: *Corrosion and selection of materials for carbon capture and storage, 2010/03*. Cheltenham, UK, 288 pp.
- IEAGHG, 2012: *Emission of substances other than CO₂ from power plants with CCS, 2012/2013*. Cheltenham, UK, 120 pp.
- IPCC, 2005: *Carbon Dioxide Capture and Storage*. Working Group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge University Press, New York, USA, 443 pp.
- IPCC, 2013: *Climate Change 2013: The physical Science Basis*. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 1535 pp.
- IPCC, 2014: *Climate Change 2014: Synthesis Report*. Contribution of Working Groups I, II and III to the 5th Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. IPCC, Geneva, Switzerland, 151 pp.
- Jiang, G. B., Shi, J.B., Feng, X. B. *Mercury pollution in China*. Environ. Sci. Technol. 40, 2006, 3672-3678.
- Kamdar, M. H. *Embrittlement by liquid and solid metals*. The Metallurgical Society of AIME, 1984.
- KF_x Inc. 2006: *Final report fo K-FuelTM test burn validates initial emissions data*. Disponible en: http://www.redorbit.com/news/entertainment/520389/final_report_of_kfuelm_test_burn_validates_initial_emissions_data/index.html.

- Knaus, K. G., Johnson, J. W., Steefel, C. I. *Evaluation of the impact of CO₂ co-contaminant gas, aqueous fluid and reservoir rock interactions on the geologic sequestration of CO₂*. Chem. Geol. 217 (3), 2005, 339-350.
- Lamborg C. H., Fitzgerald, W. F., O'Donnell, J., Torgersen, T. *A non-steady-state compartmental model of global-scale mercury biogeochemistry with interhemispheric atmospheric gradients*. Geochim. Cosmochim. Acta 66, 2002, 1105-1118.
- Liu, G., Cai, Y., O'Driscoll, N. *Environmental Chemistry and Toxicology of Mercury*. Ed. John Wiley & Sons, Inc., 1st edition, 2012.
- Liu, Y., Bisson, T. M., Yang, H., Xu, Z. *Recent developments in novel sorbents for flue gas clean up*. Fuel Process. Technol. 91, 2010, 1175-1197.
- Lu, Y., Rostam-Abadi, M., Chang, R., Richardson, C., Paradis, J. *Characteristics of fly ashes from fuel scale coal fired power plants and their relationship to mercury adsorption*. Energy&Fuels 21, 2007, 2112-2120.
- MAGRAMA 2015a: *Cambio climático: Bases físicas*. Guía resumida del 5º informe de evaluación del IPCC. Grupo de Trabajo I. Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente, Secretaria General Técnica, Madrid, 51 pp.
- MAGRAMA, 2015b: *Cambio Climático: Mitigación*. Guía resumida del 4º informe de evaluación del IPCC. Grupo de Trabajo III. Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente. Madrid 52 pp.
- Makino, K. *Overview of the oxy-fuel combustion studies in Japan*. In. International oxy-combustion network for CO₂ capture. Report on inaugural 1st workshop. Cottbus, Germany, 29-30 Nov. 2005.
- Marion, J. L., Kluger, F., Levasseur, A. A., Nsakala, N, Y., Grubbstrom, J., Leandri, J-F. *Alstom's oxy-firing technology development and demonstration –near term CO₂ solutions*. In. 1st Oxyfuel Combustion Conference – book of abstract. Cottbus, Germany, Sept. 8-11, 2009. Cheltenham UK, IEA Greenhouse Gas R&D Programme.
- Mason, R. P., Fitzgerald, W. F., Morel, F. M. M. *The biogeochemical cycling of elemental mercury: anthropogenic influences*. Geochim. Cosmochim. Acta 58, 1994, 3191-3198.
- NRC, 2000: *Toxicological effects of methylmercury*. National Research Council, Washington, DC.

- Oldenburg, C. M., Spycher, N. *Will mercury impurities impact CO₂ injectivity in deep sedimentary formations? I. Condensation and net porosity reduction*. Greenhouse Gas Sci. Technol. 2014, 1-8.
- OMS/IPCS, 2004: *Safety evaluation of certain food additives and contaminants*. 65th meeting of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives, WHO Food Additives Series, n° 52, OMS, Ginebra.
- Park, K. S., Seo, Y. C., Lee, S. J., Lee, J. H. *Emission and speciation of mercury from various combustion sources*. Powder Technol. 180, 2008, 151-156.
- Pavlish, J.H., Sondreal, E. A., Mann, M. D., Olson, E. S., Galbreath, K. C. Laudal, D. L., Benson, S. A. *Status review of mercury control options for coal-fired power plants*. Fuel Proces. Technol. 82, 2003, 89-165.
- Pfughoeft-Hassett, D. F., Hassett, D. J., Buckley, T. D., Heebink, L. V., Pavlish, J. H. *Activated carbon for mercury control: implications for fly ashes management*. Fuel Process. Technol. 90, 2009, 1430-1434.
- Pirrone, N., Mahaffey, K. R. *Dynamics of mercury pollution on regional and global scales: atmospheric processes and human exposures around the world*. Ed. Springer NY, 2005.
- PNUMA, 2002: *Evaluación mundial sobre el mercurio*. OMS, Ginebra, 2005.
- Poulin, J., Gibb, H. *Mercurio: Evaluación de la carga de morbilidad ambiental a nivel nacional y local*. Ed. Prüss-Üstün A. Organización Mundial de la Salud, Ginebra, 2008.
- Rhines, F. N., Alexander, J. A., Barclay, W. F. *The mechanism of mercury stress-crack propagation in 70/30 brass and 2024-ST4 aluminium*. Trans. ASM 55, 1962, 23-44.
- Santos, S. *Challenges in the development of oxy-coal combustion in power plant with CO₂ capture*. Asia Pacific Programme, Oxy-fuel Working Group Capacity Building Course, Daejeon, South Korea, 5-6 Febrero 2009.
- Santos, S. *Challenges in understanding the fate of mercury during oxy-fuel combustion*. MEC7 Workshop, DLCS, Strathclyde University, 18 Junio 2010.
- Senior, C. *Mercury Chemistry in Boilers and Mercury Control Technology (Part. I)*, In. 30th International Technical Conference on Coal Utilization & Fuel Systems, Clearwater, Florida, April 17-21, 2005.

- Sjostrom, S., Durham, M., Bustard, C. J., Martin, C. *Activated carbon injection for mercury control: overview*. Fuel 89, 2010, 1320-1322.
- Sloss, L.L. *Legislation, standards and methods for mercury emissions control. CCC/195*. IEA Clean Control Centre, 2012, 43 pp.
- Spycher, N., Oldenburg, C. M. *Will mercury impurities impact CO₂ injectivity in deep sedimentary formations? II. Mineral dissolution and precipitation*. Greenhouse Gas Sci. Technol. 5, 2014, 72-90.
- Stanger, R., Ting, T., Wall, T. *The feasibility of impurities control during compression of oxy-fuel flue gas: removing NOx and Sox as acid condensates*. Chemical Engineering, University of Newcastle, NSW, Australia, 2012.
- Stein, E. D., Winer, A. M. *Environmental distribution and transformation of mercury compounds*. Crit. Rev. Environ. Sci. Technol. 26, 1996, 1-43.
- Swaine, D. J. *Trace elements in coal*. Ed. Butterworth and Co., London, UK, 1990, 128-134.
- Tan, R., Corragio, G., Santos, S. *Oxy-coal combustion with flue gas recycle for the power generation industry: a literatura review*. IFRF Doc. n° G23/y/1, Velsen Noord, Netherlands, International Flame Research Foundation (2005) 52 pp.
- Tan, R., Corragio, G., Santos, S. *Oxy-coal combustion with flue gas recycle for the power generation industry: a literature review*. IFRF G 23/y/1, Velsen Noord, Netherlands, International Flame Research Foundation, 2005.
- Tigges, K.D., Klauke, F., Bergins, C., Busekrus, K., Niesbach, J., Ehmann, M., Kuhr, C., Hoffmeister, F., Vollmer, B., Buddenberg, T., Wu, S., Kukoski, A. *Conversion of existing coal-fired power plants to oxyfuel combustion: case study with experimental result and CFD-simulations*. Energy Procedia 1, 2009, 549-559.
- Toole-O'Neil, B., Tewalt, S. J., Finkleman, R. B., Aker, R. *Mercury concentration in coal. Unraveling the puzzle*. Fuel 78, 1999, 47-54.
- Ullrich, S.M., Tanton, T.W., Abdrashitova, S.A. *Mercury in the aquatic environmental: a review of factors affecting methylation*. Crit. Rev. Environ. Sci. Technol., 31, 200, 241-293.
- UNEP, 2010: *Process optimization guidance for reduction mercury emissions from coal combustion in power plants*. United Nations Environment Programme, Division of Technology, Industry and Economics (DTIE) Chemical Branch, Geneva, Switzerland.

- US EPA, 1997: *Mercury study report to Congress, Vol. I*. Office of Air Quality Planning and Standards and Office of Research and Development, Research Triangle Park, NC, EPA-452/R-97-004b.
- USEPA, 1997: *EPA Mercury study Report to Congress*. Washington DC: Office of Air Quality and Standards and Office of Research and Development, U.S. Environmental Protection Agency; 1997, EPA-452/R-97-009.
- Venkataraman, R., Baldwin, M. D., Edwards, G. R. *Embrittlement of Steels by Lead*. Metallurgical Technologies, Energy Conversion, and Magnetohydrodynamic Flows, H. Branoer and Y. Unger, Ed., published in Progress in Astronautics and Aeronautics, Vol 148, 1991, 310-334.
- Wall, T., 2009: *Scoping study on oxy-fuel combustion for the Australian National Low Emission Coal R&D (ANLECR&D) program*. University of Newcastle, Callaghan, NSW, Australia, 34 pp.
- White, V., Allam, R., Miller, E. *Purification of oxyfuel-derived CO₂ for sequestration or EOR*. Air Products and Chemicals, Inc., Allentown, PA, USA, 2006.
- Wilhelm, S. M. *Risk analysis for operation of aluminium heat exchangers contaminated by mercury*. Process Safety Progress 28 (3), 2009, 259-266.
- Wilhelm, S. M., McArthur, A., Kane, R. D. *Methods to combat liquid metal embrittlement in cryogenic aluminium heat exchangers*. Proceedings of the 73rd GPA annual convention, March 1994, 64-71.
- Withum, J. A., Tseng, S. C., Locke, J. E. *Mercury emissions from coal-fired facilities with SCR-FGD systems*. DOE/NETL's Mercury Control Technology R&D Program Review 2005, 12-14.
- Xu, T., Apps, J. A., Pruess, K. *Mineral sequestration of carbon dioxide in a sandstone-shale system*. Chem. Geol., 217, 2005, 295-318.
- Xu, T., Apps, J. A., Pruess, K., Yamamoto, H. *Numerical modeling of injection and mineral trapping of CO₂ with H₂S and SO₂ in a sandstone formation*. Chem. Geol. 242, 2007, 319-346.
- Zheng, L., Clements, B., Tan, Y., Pomalis, R. *Some thoughts and observations on oxy-fuel technology developments*. Proceeding, twenty-second annual Pittsburgh coal Conference. Pittsburgh, PA, USA, 12-15 Sep. 2005.

2. OBJECTIVES

Oxycombustion technology is a promising alternative for the reduction of CO₂ emissions. Nevertheless, important environmental and operational challenges must be overcome before it can be implemented at commercial scale. Of these challenges a lack of knowledge of the behavior of mercury during the CO₂ capture and purification stages is one of the most noticeable. The speciation of mercury under oxy-combustion conditions may influence its retention in the gas cleaning systems and modify the way it is partitioned. Moreover, trace amounts of elemental mercury can cause serious corrosion of the cryogenic aluminium heat exchangers during the compression of CO₂. In view of the relevance of mercury in these processes, it is necessary to make an effort to identify all variables that might affect its behavior. This implies understanding the mechanisms and transformations that occur in the flue gas since these will affect the extent to which mercury can be retained in the gas cleaning devices and, consequently, the operation of the CO₂ compression and purification units.

The aim of this work is to reduce the environmental and technical problems that may arise from the presence of mercury in oxy-coal combustion technology for CO₂ capture by studying and evaluating the behavior of mercury in the gas cleaning systems of coal-fired power plants. To attain this ultimate objective, the following preliminary objectives need to be accomplished:

1. To determine the effect of the components of a typical oxy-coal combustion atmosphere on mercury speciation and to compare this behavior with that of an air coal combustion atmosphere.

2. To analyze the oxidation and retention of mercury in Selective Catalytic Reduction (SCR) Systems of NO_x under oxy-combustion conditions.
3. To ascertain possible interactions between mercury and fly ashes and to identify the main differences between an oxy-combustion and an air combustion atmosphere.
4. To evaluate the efficiency of Wet Flue Gas Desulfuration Systems (WFGD) for mercury capture and to determine the impact of different variables on the re-emission of elemental mercury, when these systems are operating under oxy-combustion conditions.
5. To evaluate the retention of elemental mercury at the end of the cycle in oxycombustion conditions using a novel sorbent based on coal foams impregnated with gold.
6. To assess the effect of the mercury species on the CO₂ retention capacity of some sorbents specifically designed for CO₂ capture.

3. RESULTADOS



Capítulo 3.1

Oxidación homogénea de mercurio en
procesos de oxidación

En este capítulo se aborda la especiación del mercurio en fase gas en condiciones de oxicomcombustión y se compara su comportamiento con el obtenido en condiciones de combustión en aire. Para ello:

- Se comparan tres métodos para la especiación y determinación del mercurio en fase gas.
- Se evalúa la influencia de los gases mayoritarios (CO_2 , O_2 y H_2O) y de las especies minoritarias (NO_x , SO_2 y HCl), en el comportamiento del mercurio.

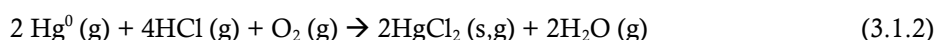
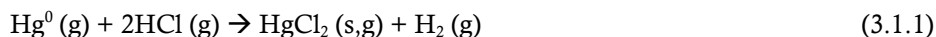
3.1.1. Introducción.

La proporción en que cada una de las especies de mercurio se encuentra en los gases de combustión a lo largo del proceso depende de múltiples factores, algunos de ellos difíciles de cuantificar. Como se ha descrito en el *apartado 1.3.5*, una fracción del Hg^0 liberado durante la combustión se transforma en Hg^{2+} y Hg_p como consecuencia de la interacción con otros productos del proceso a medida que se va produciendo el enfriamiento de los gases. La magnitud con que se produce esta interacción depende de la composición de la atmósfera gaseosa que, a su vez, varía en función del tipo de carbón empleado y de las condiciones y diseño de la planta.

La combustión del carbón genera una atmósfera compuesta principalmente por CO_2 , H_2O , O_2 y N_2 , junto con otros gases que se encuentran en menor proporción, como el dióxido de azufre (SO_2), los óxidos de nitrógeno (NO_x), el cloruro de hidrógeno (HCl) y el monóxido

de carbono (CO). Cuando la temperatura de los gases desciende por debajo de los 540°C, la interacción del Hg⁰ con alguna de estas especies da lugar a una amplia variedad de reacciones que provocan su oxidación [Hall et al., 1991], las cuales describiremos a continuación.

Reacciones de oxidación con compuestos de cloro: Las especies de cloro presentes en el carbón se liberan, mayoritariamente, durante la combustión en forma de HCl (g), ya que la formación de Cl₂ (g) está limitada por la rápida velocidad de enfriamiento de los gases [Senior et al., 2000]. El HCl puede intervenir en la oxidación del Hg⁰ (g) a través de las siguientes reacciones:



La barrena energética necesaria para que tenga lugar la reacción entre el Hg⁰ y el HCl es elevada por lo que a temperaturas inferiores a 300 °C no es probable que se produzcan las reacciones anteriores [Hall et al., 1991], aun cuando algunos modelos teóricos basados en datos termodinámicos predicen la formación de cloruro de mercurio en esas condiciones.

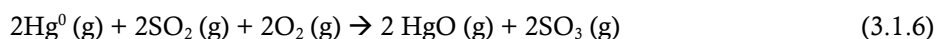
En el caso de que algo de Cl₂ permaneciera en la corriente gaseosa, podrían producirse otros mecanismos en los que el Cl₂ actuaría como la especie reactiva oxidando al Hg⁰ y formando HgCl₂ y Hg₂Cl₂ según las reacciones (3.1.3) y (3.1.4).



Reacciones con oxígeno: El O₂ es capaz de oxidar el Hg⁰ a temperaturas próximas a los 200 °C, produciendo HgO [Abad-Valle et al., 2011] según la reacción (3.1.5):



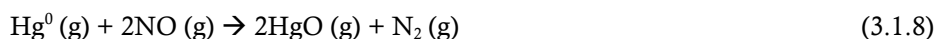
Reacciones con dióxido de azufre: A pesar de que el dióxido de azufre no es capaz de oxidar al mercurio de manera individual, cuando éste se encuentra en combinación con O₂ y su concentración es elevada, es capaz de generar Hg²⁺ [Fuente-Cuesta et al., 2012], tal como se refleja en la reacción 3.1.6:



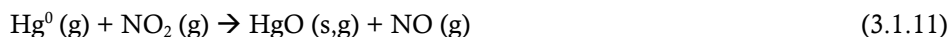
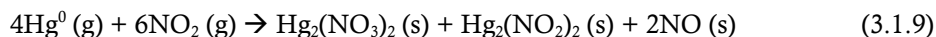
Por otra parte, la presencia de SO₂ en la corriente gaseosa puede provocar la oxidación del mercurio [Pavlish et al., 2003] a través de la formación de ácido sulfúrico que, depositado posteriormente sobre las cenizas volantes arrastradas en la corriente gaseosa, favorece la adsorción del mercurio y la formación de sulfato de mercurio (II), HgSO₄. Además, el SO₂ puede reaccionar con el HgO en presencia de oxígeno, según la reacción (3.1.7):



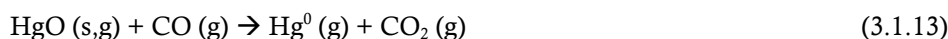
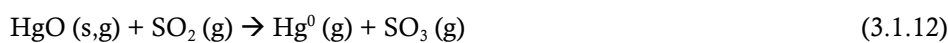
Reacciones de oxidación con óxidos de nitrógeno: Para describir los mecanismos de reacción entre los óxidos de nitrógeno y el Hg⁰ diferenciaremos entre NO y NO₂. Algunos estudios han sugerido que el grado de oxidación del mercurio por el NO depende de la concentración de este último. En este sentido, se ha observado un aumento en la oxidación cuando la concentración de NO variaba entre 80 y 260 ppm (reacción 3.1.8), permaneciendo constante con concentraciones superiores a los 550 ppm [Niska et al., 2001].



Por otra parte, los productos derivados de la reacción entre el Hg⁰ y el NO₂ incluyen nitritos y nitratos de mercurio, aunque la mayoría de ellos no son estables por encima de los 200 °C, además de HgO, que se producen según las reacciones siguientes [Freeman y Gordon, 1956; Hall et al., 1991]:



Reacciones de reducción: Por último, aunque mucho menos frecuentemente, es posible que en la atmósfera de combustión también se produzcan reacciones que den lugar a la reducción de especies oxidadas de mercurio, según las siguientes reacciones:



Indudablemente, la composición de la atmósfera gaseosa originada durante la combustión tiene una enorme influencia en los procesos de especiación del mercurio que pueden producirse a diferentes temperaturas. Por ello, las modificaciones que tienen lugar en la composición de la corriente gaseosa en los procesos de oxidación, respecto a los

procesos convencionales de combustión en aire, hace previsible modificaciones en el comportamiento del mercurio. Para identificar algunas de estas diferencias, en el trabajo presentado en este capítulo, se evalúan los mecanismos y transformaciones que pueden afectar a la especiación de mercurio en el seno de una corriente gaseosa típica de un proceso de oxidación. Para ello, se diseñó y se puso a punto un dispositivo experimental a escala de laboratorio con el que se evaluó la oxidación homogénea del $\text{Hg}^0(\text{g})$ y se comparó con resultados obtenidos en condiciones similares pero en una atmósfera típica de combustión en aire.

3.1.2. Metodología experimental.

La figura 3.1.1 representa el esquema del dispositivo experimental utilizado con tres sistemas diferentes de especiación (1,2,3). Este dispositivo consta de las siguientes partes:

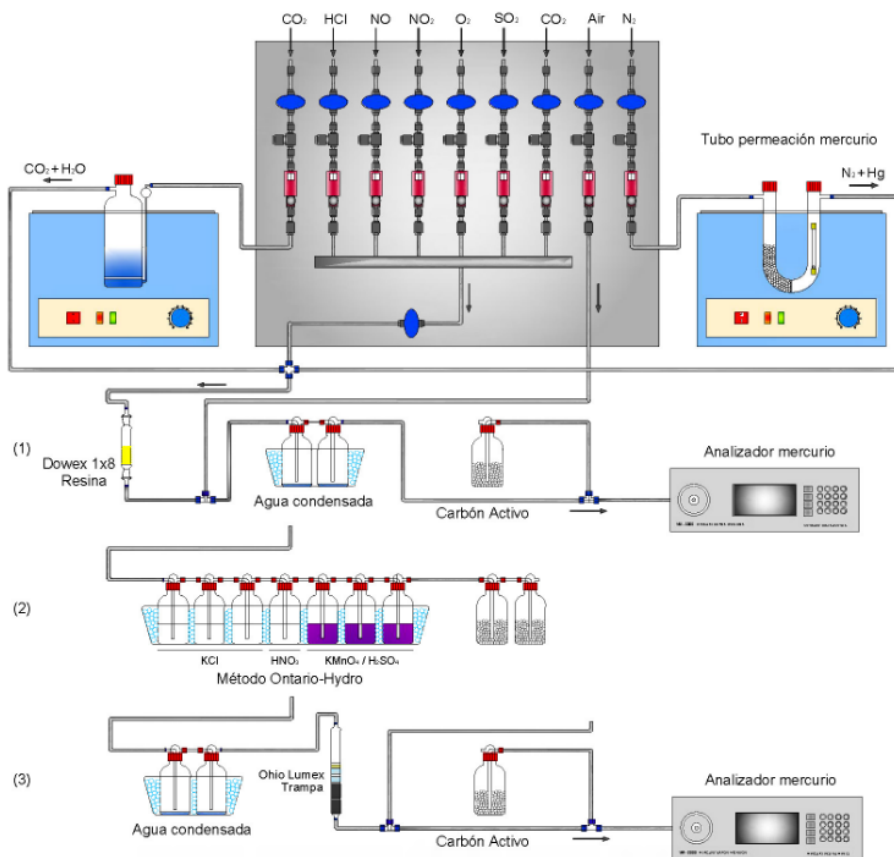


Figura 3.1.1. Esquema del dispositivo experimental a escala de laboratorio diseñado para la realización de los experimentos con los tres sistemas de especiación comparados (1) Resina Dowex[®], (2) Método Ontario Hydro, (3) Trampa comercial.

- **Generador de mercurio elemental en fase gas.** Como fuente de Hg^0 gaseoso se empleó un tubo de permeación VICI Metronics. Estos dispositivos comerciales consisten en una cápsula de material polimérico cuyo interior contiene Hg^0 en equilibrio entre sus fases líquida y gaseosa. Cuando los tubos de permeación se encuentran sometidos a un flujo de gas inerte son capaces de liberar Hg^0 en fase gas a través de los extremos del tubo. Para una cantidad dada de mercurio en el tubo, con el establecimiento de una temperatura constante, se consigue evaporar una concentración determinada Hg^0 .

En este trabajo, se empleó un tubo de permeación cuya emisión certificada era de $60 \text{ ng}\cdot\text{min}^{-1}$ para un caudal de N_2 de $200 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. El tubo de permeación se colocó en el interior de un tubo de vidrio en forma de “U” situado, a su vez, en un baño de agua a una temperatura de $40 \text{ }^\circ\text{C}$. El mercurio generado fue arrastrado mediante una corriente de $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de N_2 tras comprobarse que la emisión de mercurio se mantenía en $60 \text{ ng}\cdot\text{min}^{-1}$, obteniéndose una concentración constante e igual a $100 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ de mercurio en el gas.

- **Estación de mezcla de gases.** El efecto de los componentes gaseosos y de su concentración sobre el comportamiento del mercurio se evaluó utilizando diferentes atmósferas cuya composición se detalla en la tabla 3.1.1.

Las distintas composiciones gaseosas se prepararon a partir de gases puros en una estación de mezcla de gases, en la que los caudales de todos los gases se controlaron mediante reguladores de flujo másico y se mezclaron en una cámara antes de entrar en contacto con las corrientes gaseosas portadoras del mercurio elemental y de vapor de agua. El vapor de agua fue generado mediante evaporación de agua mili-Q en un baño termostático, y posteriormente arrastrado a la corriente mediante un caudal conocido de CO_2 .

La atmósfera resultante, cuyo caudal se fijó en $500 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, alcanzó un tiempo de residencia de 3.2 s^{-1} . Todas las líneas de transferencia de la corriente gaseosa que unían el dispositivo de generación de mercurio con el resto de equipos del dispositivo experimental se mantuvieron a 150°C simulando la temperatura que alcanzan los gases de combustión una vez que han salido de la caldera y se enfrían.

Tabla 3.1.1. Composición de las principales mezclas gaseosas evaluadas. En color verde se destaca la composición de una atmósfera típica de combustión en aire y en color azul la composición de una atmósfera de oxicomustión.

| Mezclas gaseosas | N ₂ | CO ₂ | O ₂ | SO ₂ (ppm) | NO (ppm) | NO ₂ (ppm) | HCl (ppm) | H ₂ O | Hg ⁰ (µg·m ⁻³) |
|--|----------------|-----------------|----------------|--------------------------|-------------|--------------------------|--------------|------------------|--|
| N ₂ +CO ₂ | 30% | 70% | | | | | | | 100 |
| N ₂ +CO ₂ +O ₂ | 80% | 16% | 4% | | | | | | 100 |
| | 26% | 70% | 4% | | | | | | 100 |
| N ₂ + CO ₂ +O ₂ + SO ₂ | 26% | 70% | 4% | 1000 | | | | | 100 |
| | 80% | 16% | 4% | 1000 | | | | | 100 |
| | 26% | 70% | 4% | 2000 | | | | | 100 |
| | 80% | 16% | 4% | 2000 | | | | | 100 |
| N ₂ +NO | 99% | | | | 1000 | | | | 100 |
| N ₂ +O ₂ +NO | 96% | | 4% | | 1000 | | | | 100 |
| N ₂ +CO ₂ +NO | 84% | 16% | | | 1000 | | | | 100 |
| N ₂ +CO ₂ +O ₂ +NO | 80% | 16% | 4% | | 1000 | | | | 100 |
| | 26% | 70% | 4% | | 1000 | | | | 100 |
| N ₂ +NO ₂ | 99% | | | | | 100 | | | 100 |
| N ₂ +O ₂ +NO ₂ | 96% | | 4% | | | 100 | | | 100 |
| N ₂ +CO ₂ +NO ₂ | 84% | 16% | | | | 100 | | | 100 |
| | 80% | 16% | 4% | | | 100 | | | 100 |
| N ₂ +CO ₂ +O ₂ +NO ₂ | 26% | 70% | 4% | | | 100 | | | 100 |
| | 26% | 70% | 4% | | 1000 | 100 | | | 100 |
| N ₂ +CO ₂ +O ₂ +HCl | 80% | 16% | 4% | | | | 25 | | 100 |
| | 26% | 70% | 4% | | | | 25 | | 100 |
| N ₂ +CO ₂ +O ₂ +SO ₂ + NO+NO ₂ + HCl | 80% | 16% | 4% | 1000 | 1000 | 100 | 25 | | 100 |
| | 26% | 70% | 4% | 1000 | 1000 | 100 | 25 | | 100 |
| N ₂ +CO ₂ +O ₂ +SO ₂ + NO+NO ₂ +HCl+ H ₂ O | 74% | 16% | 4% | 1000 | 1000 | 100 | 25 | 6% | 100 |
| | 19% | 70% | 4% | 1000 | 1000 | 100 | 25 | 7% | 100 |
| | 20% | 64% | 4% | 1000 | 1000 | 100 | 25 | 12% | 100 |
| | 20% | 56% | 4% | 1000 | 1000 | 100 | 25 | 20% | 100 |

- **Sistema para analizar las especies de mercurio.** La monitorización del mercurio elemental en cada experimento se llevó a cabo con un analizador en continuo de Hg⁰ en fase gas VM-3000, de Mercury Instruments. Este dispositivo se basa en la medida de la absorción, por parte de los átomos de mercurio, de la radiación de longitud de onda de 253.7 nm, proporcionando la concentración de mercurio elemental en µg·m⁻³, con una sensibilidad de 0.1.

Dado que el analizador VM-3000 únicamente es capaz de medir Hg⁰, el mercurio oxidado fue analizado mediante métodos capaces de diferenciar especies de mercurio que no están en estado elemental, pudiendo determinarse el Hg²⁺ que se produce durante el tiempo en el que se lleva a cabo el experimento.

- i) *Resina comercial de intercambio iónico*, Dowex[®] 1x8 de Merck. Esta resina estirendivinilbencénica es capaz de retener mercurio oxidado en fase gaseosa una vez que ha sido acondicionada con una disolución 1:1 de HCl al 36% y H₂O [Fuente-Cuesta et al., 2014].
- ii) El método *Ontario-Hydro (OH)*, es un método normalizado (ASTM D 6784-02) que permite la captura selectiva y cuantitativa de Hg⁰ y Hg²⁺ al ser retenidos en distintas disoluciones. Este método sólo es aplicable a concentraciones de mercurio comprendidas entre 0.5 y 100 µg·m⁻³, con un error inferior al 11% cuando las concentraciones de mercurio son superiores a 3 µg·m⁻³.
- iii) *Trampa para especiación de mercurio*. Aunque existen diferentes trampas en el mercado, en este trabajo se utilizó una trampa de Ohio Lumex, que permite la retención simultánea pero separada del mercurio elemental y oxidado. Consta de tres secciones consecutivas (figura 3.1.2): en la primera sección o “S1” se produce la neutralización de los gases ácidos que pueda contener la corriente gaseosa; en la segunda sección o “S2”, formada por dos lechos de cloruro potásico (KCl), tiene lugar la retención de las especies oxidadas de mercurio y, finalmente, en la tercera sección o “S3”, se produce la retención del mercurio elemental sobre dos lechos de carbón activo. Esta trampa había sido diseñada para trabajar a temperaturas próximas a 100 °C y en atmósferas con un bajo contenido en vapor de agua.

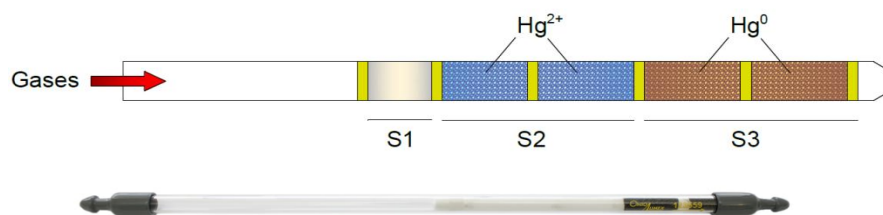


Figura 3.1.2. Esquema e imagen de la trampa de especiación de mercurio.

La determinación del mercurio retenido en las disoluciones del método OH, en la resina Dowex[®] 1x8, y en los lechos de la trampa Ohio Lumex se llevó a cabo en un Analizador de Mercurio LECO, modelo AMA 254. Este analizador basa su funcionamiento en la técnica de vapor frío, en la que se requiere la transformación del mercurio presente en la muestra a Hg⁰ gaseoso. Para ello, la muestra se somete a una descomposición térmica a 750 °C. El mercurio liberado en fase gas se atrapa en un amalgamador de oro donde se concentra para ser posteriormente desprendido por calentamiento. Una corriente de O₂ transporta el Hg⁰

liberado a la celda de medida donde es detectado como vapor de mercurio por absorción atómica. Esta técnica permite trabajar en un amplio rango de concentraciones (0.05 a 600 ng de mercurio) con un límite de detección del orden de 0.01 ng.

Dada la complejidad de las atmósferas estudiadas, resultó necesaria la utilización de un equipo analizador de gases para identificar las reacciones y transformaciones del resto de los componentes. En concreto se utilizó el analizador de gases TESTO 350 (figura 3.1.3), que permitió determinar las variaciones en el contenido de O₂, SO₂, NO y NO₂ de los gases durante la especiación de mercurio.



Figura 3.1.3. Analizador de gases de combustión TESTO 350.

Este aparato consta de una caja analizadora en cuyo interior se alojan los sensores de gases, cuyos rangos de medida varían en función del tipo de gas analizado. En cualquier caso es posible medir concentraciones elevadas de los mismos ya que el equipo dispone de un sistema de dilución. La tabla 3.1.2 presenta los datos técnicos de cada uno de los sensores utilizados.

Tabla 3.1.2. Datos técnicos de los sensores de gases.

| PARAMETROS | CO ₂ | O ₂ | NO | NO ₂ | SO ₂ |
|-------------------------|----------------------|----------------|------------------|-----------------|------------------|
| Rango de medida | 0 - 50% vol. | 0 - 25% vol. | 0 - 4000 ppm | 0 - 500 ppm | 0 - 5000 ppm |
| Exactitud | ± 0.3 a ± 0.5 % vol. | ± 0.8% vol. | ± 5 a ± 10% vol. | ± 5% vol. | ± 5 a ± 10% vol. |
| Resolución | 0.01% a 0.1% vol. | ± 0.01% vol. | 1 ppm | 0.1 ppm | 1 ppm |
| Tiempo respuesta | 10 s. | 20 s. | 30 s. | 40 s. | 30 s. |

3.1.3. Resultados.

3.1.3.1. Comparación de métodos para la especiación de mercurio en fase gas.

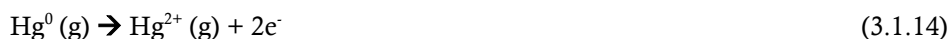
La especiación de mercurio en fase gas se evaluó comparativamente mediante los métodos descritos en el apartado 3.1.2: la resina Dowex[®], el método OH y la trampa de especiación de mercurio. Para ello, una corriente de Hg⁰ se puso en contacto con una mezcla gaseosa cuya composición puede considerarse típica de un proceso de oxidación y que contenía 64% CO₂, 20% N₂, 12% H₂O, 4% O₂, 1000 ppm SO₂, 1000 ppm NO, 100 ppm NO₂ y 25 ppm HCl.

El porcentaje de Hg²⁺ registrado fue similar cuando los métodos utilizados fueron la resina y el OH, a diferencia de la trampa, con la que se obtuvieron valores inferiores. Esto último pudo deberse a que las condiciones experimentales en que los ensayos fueron realizados se desviaron ligeramente de las condiciones óptimas para las que la trampa había sido diseñada. Esto es, temperaturas próximas a 100 °C, atmósferas con un bajo contenido en vapor de agua y caudales entre 200 y 300 mL·min⁻¹, lo que difiere de las condiciones experimentales de este estudio: 150°C, 12% de H₂O (g) y flujos de 500 mL·min⁻¹.

Por otra parte, en vista de la dificultad inherente a la preparación de las disoluciones del método OH y a su inestabilidad en el tiempo, y puesto que la resina ofrece resultados precisos en las condiciones experimentales estudiadas, el método de la resina Dowex[®] fue el utilizado para evaluar la oxidación de mercurio. El método OH utiliza disoluciones de KCl, HNO₃+H₂O₂ y KMnO₄+H₂SO₄, inestables durante largos periodos de tiempo, especialmente las de KMnO₄, además de resultar más laboriosa su preparación que el acondicionamiento de la resina.

3.1.3.2. Influencia de la composición gaseosa en la oxidación homogénea de mercurio.

Para determinar el efecto que tienen los gases presentes en una atmósfera de oxidación en la especiación de mercurio y establecer diferencias con los procesos de combustión en aire, se emplearon las mezclas gaseosas descritas en la tabla 3.1.1. Se trató en todos los casos de evaluar la posibilidad de que se produzca la siguiente reacción química:



Los resultados experimentales mostraron la distinta influencia de algunos de los componentes de las atmósferas sintéticas estudiadas en el comportamiento del mercurio,

tanto cuando se evaluaron individualmente como cuando se llevó a cabo su estudio en atmósferas complejas. En el caso del CO₂, O₂ y N₂, no se observó oxidación cuando el Hg⁰ se encontraba presente con cada uno de estos gases de manera individual, ni cuando se formaron mezclas de los mismos. Sin embargo, sí se generó Hg²⁺ en mezclas preparadas con distintas proporciones de los gases anteriores a las que se añadieron otros gases ácidos. A continuación se detallarán los resultados observados con los principales gases ácidos presentes en una atmósfera de combustión.

Efecto del SO₂.

El efecto del SO₂ sobre la especiación de mercurio se evaluó en mezclas formadas por N₂, CO₂ y O₂ en las proporciones indicadas en la tabla 3.1.1. Los porcentajes de oxidación observados rondaron el 3% cuando la concentración de SO₂ fue de 1000 ppm y entorno al 4-5% cuando ésta se incrementó a 2000 ppm, independientemente de la concentración de CO₂, como consecuencia de la posible formación de HgO (g) y SO₃ (g) a través de la reacción (3.1.6).

Cuando las mezclas anteriores fueron analizadas con el analizador de gases TESTO 350, se observó una disminución mayor en la concentración de SO₂ con las atmósferas enriquecidas en CO₂ respecto a las enriquecidas en N₂, lo que sugiere la posible oxidación de SO₂ en SO₃ (reacción 3.1.15) bajo estas condiciones. Sin embargo, estas diferencias no afectaron a la oxidación de mercurio, ya que como se ha indicado anteriormente, el porcentaje de Hg²⁺ obtenido fue similar con ambas atmósferas.



Efecto del HCl.

Los resultados observados en atmósferas que contenían HCl, O₂, N₂ y concentraciones variables de CO₂ (Tabla 3.1.1) confirmaron que el HCl no produce la oxidación de mercurio en las condiciones experimentales de este estudio debido a limitaciones cinéticas.

Efecto de los NOx.

A diferencia de lo que ocurre con el HCl, tanto el NO como el NO₂ mostraron capacidad para oxidar el mercurio, alcanzado porcentajes de oxidación superiores a los encontrados con el resto de especies gaseosas, incluso cuando ambas especies se evaluaron de forma individual (figura 3.1.4).

Atmósferas formadas únicamente por N_2 y NO mostraron porcentajes de oxidación de mercurio entorno al 15% (reacción 3.1.8), porcentaje que se mantuvo cuando a la mezcla se adicionaron O_2 o CO_2 . Sin embargo, la presencia conjunta de O_2 y CO_2 dio lugar a un incremento en la oxidación de mercurio ($\sim 32\%$), independientemente de la concentración de CO_2 de la mezcla (Tabla 3.1.1).

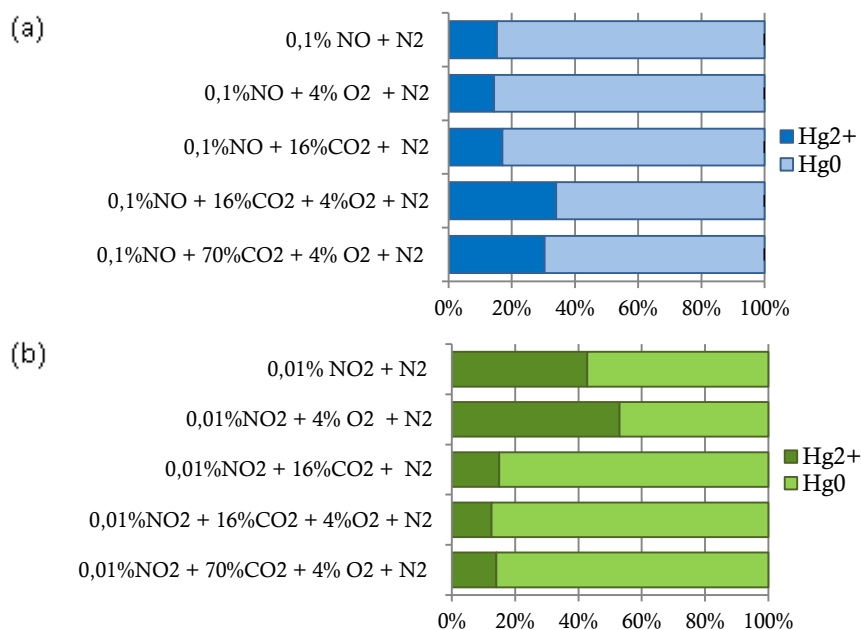


Figura 3.1.4. Porcentajes de Hg^{2+} y Hg^0 en presencia de NO (a) y NO_2 (b).

El análisis de la composición gaseosa reveló que parte del NO se transformó en NO_2 según la reacción 3.1.16 y que esta transformación fue mayor en presencia de CO_2 , por lo que el incremento en la oxidación de mercurio en las atmósferas que contenían CO_2 pudo haber sido debida a la formación de una mayor proporción de NO_2 , el cual podría haber reaccionado con el mercurio elemental según las reacciones 3.1.9, 3.1.10 y 3.1.11.



Con la finalidad de confirmar si el NO_2 favorece la oxidación del Hg^0 , se evaluó la formación de Hg^{2+} en atmósferas que contenían NO_2 y proporciones variables de N_2 , CO_2 y O_2 (tabla 3.1.1). Los análisis mostraron que la oxidación de mercurio fue mayor que la producida con el NO en aquellas atmósferas que contenían únicamente N_2 y que ésta oxidación decrecía cuando el CO_2 estaba presente (figura 3.1.4). Cuando se llevó a cabo el análisis de los gases, los resultados permitieron descartar la descomposición del NO_2 en NO

según la reacción 3.1.17, sugiriendo la posible formación de N_2O_4 a través de la reacción 3.1.18 en atmósferas con CO_2 aunque no ha sido posible confirmar esta reacción.

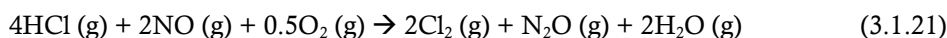


En cualquier caso tanto el NO como el NO_2 fueron capaces de oxidar al mercurio en proporciones que variaron entre el 13 y el 52% cuando cada uno de estos gases se encontraba en las mezclas gaseosas evaluadas. Sin embargo, en ensayos realizados con atmósferas en las que ambos gases estaban presentes (tabla 3.1.1), el porcentaje de Hg^{2+} formado decreció al $6 \pm 1\%$ lo que pudo deberse a i) la aparición de la reacción 3.1.19 en la que el N_2O_5 no fue capaz de oxidar al mercurio y/o ii) al desplazamiento de las reacciones 3.1.9 y 3.1.11 hacia la izquierda debido a la elevada concentración de NO respecto a la de NO_2 .



Efecto del SO_2 , NO_x y HCl en mezclas complejas.

Dado que la posibilidad de que se produzcan reacciones químicas entre los componentes de la atmósfera gaseosa puede condicionar el grado en que éstas oxidan al mercurio, se llevaron a cabo ensayos en los que se evaluaron mezclas más complejas. Los datos obtenidos confirmaron que la presencia de NO_x y SO_2 en atmósferas formadas por O_2 , CO_2 , N_2 y HCl (tabla 3.1.1) tuvo un efecto aditivo en la oxidación de mercurio ($\sim 9 \pm 1\%$ de Hg^{2+}) puesto que, como se ha descrito anteriormente, la oxidación de mercurio por el SO_2 y los NO_x fue del 3% y 6% respectivamente. Debe destacarse en este punto que, cuando el HCl fue eliminado de la mezcla, el porcentaje de mercurio oxidado se incrementó hasta el $13 \pm 1\%$, independientemente de la concentración de CO_2 . Este comportamiento quedaría explicado por las reacciones (3.1.20) y (3.1.21), ya que la ausencia de HCl favorecería la oxidación del mercurio a través de la formación de NO.



Efecto del H_2O .

La evaluación del efecto de $H_2O(g)$ sobre la especiación de mercurio demostró que, estando presentes todos los gases (tabla 3.1.1), concentraciones crecientes de vapor de agua (entre el 7 y el 20%) incrementaron significativamente la oxidación de mercurio, respecto a

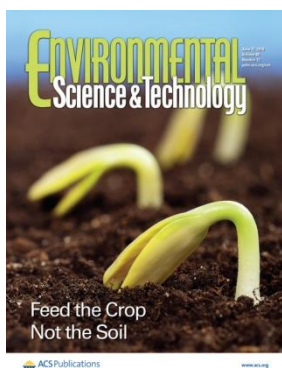
atmósferas que no contenían H₂O (g). Además, se observó que este aumento fue proporcional a la cantidad de vapor presente en la mezcla, de forma que los mayores porcentajes de oxidación se obtuvieron con atmósferas que contenían un 20% de H₂O (g).

Las elevadas concentraciones de vapor presentes en las atmósferas de oxicomcombustión hacen necesario tener en cuenta la posibilidad de que se produzcan reacciones en fase acuosa por la formación de condensados en puntos fríos. Entre las posibles reacciones que pueden tener lugar, la formación de H₂SO₄, HNO₂ y HNO₃ tiene especial relevancia debido a su implicación en los procesos de corrosión. El análisis por cromatografía iónica de los condensados obtenidos por el enfriamiento de los gases previamente a su análisis en el VM-3000 (figura 3.1.1), confirmó la presencia de sulfatos, nitritos y nitratos en el agua condensada. Esto sugiere que la mayor oxidación de mercurio obtenida en presencia de vapor de agua pudo ser consecuencia de la formación de los compuestos arriba indicados.

3.1.4. Conclusiones.

A modo de resumen puede establecerse que la oxidación de mercurio está favorecida por la presencia de H₂O, NO_x y SO₂ en el gas si bien la amplitud con que ésta se produce depende de las proporciones relativas de los gases anteriores y de la presencia de otros, como el HCl y el CO₂.

3.1.5. Publicación I.



Effect of oxy-combustion flue gas on mercury oxidation.

Nuria Fernández-Miranda, M. Antonia López-Antón,
Mercedes Díaz-Somoano, M. Rosa Martínez-Tarazona.

Environmental Science & Technology 48, 2014, 7164-7170

DOI: 10.1021/es500967d

3.1.6. Referencias bibliográficas.

Abad-Valle, P., López-Antón, M. A., Díaz-Somoano, M., Martínez-Tarazona, M. R. *The role of unburned carbon concentrates from fly ashes in the oxidation and retention of mercury.* Chem. Eng. J. 174, 2011, 86-92.

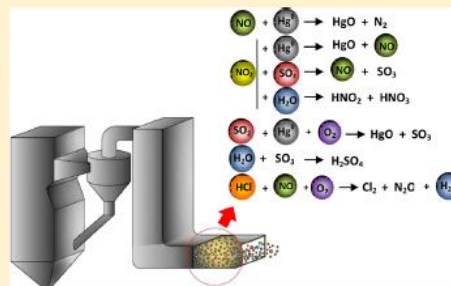
- Freeman, E. S., Gordon, S. *The reaction between mercury and nitrogen dioxide*. J. Chem. Phys. 78 (9), 1956, 1813-1815.
- Fuente-Cuesta, A., Díaz-Somoano, M., López-Antón, M. A.; Martínez-Tarazona, M. R. *Oxydised mercury determination from combustion gases using an ionic exchanger*. Fuel 122, 2014, 218-222.
- Hall, B., Schager, P., Lindqvist, O. *Chemical reactions of mercury in combustion flue gases*. Water Air Soil Pollut. 56, 1991, 3-14.
- Niska, S., Helble, J. J., Fujiwara, N. *Kinetic modelling of homogeneous mercury oxidation: the importance of NO and H₂O in predicting oxidation in coal-derived systems*. Environ. Sci. Technol. 2001, 35, 3701-3706.
- Pavlish, J. H., Sondreal, E. A., Mann, M. D., Olson, E. S., Galbreath, K. C., Laudal, D. L., Benson, S. A. *Status review of mercury control options for coal-fired power plants*. Fuel Process. Technol. 82, 2003, 89-165.
- Senior, C. L., Sarofim, A. F., Zeng, T., Helble, J. J., Mamani-Paco, R. *Gas-phase transformations of mercury in coal-fired power plants*. Fuel Process. Technol. 63, 2000, 197-213.
- Fuente-Cuesta, A., López-Antón, M. A., Díaz-Somoano, M., Martínez-Tarazona, M. R. *Retention of mercury by low-cost sorbents: Influence of flue gas composition and fly ash occurrence*. Chem. Eng. J. 213, 2012, 16-21.

Effect of Oxy-Combustion Flue Gas on Mercury Oxidation

Nuria Fernández-Miranda, M. Antonia Lopez-Anton,* Mercedes Díaz-Somoano, and M. Rosa Martínez-Tarazona

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

ABSTRACT: This study evaluates the effect of the gases present in a typical oxy-coal combustion atmosphere on mercury speciation and compares it with the mercury speciation produced in conventional air combustion atmospheres. The work was performed at laboratory scale at 150 °C. It was found that the minor constituents (SO₂, NO_x, and HCl) significantly modify the percentages of Hg²⁺ in the gas. The influence of these species on mercury oxidation was demonstrated when they were tested individually and also when they were blended in different gas compositions, although the effect was different to the sum of their individual effects. Of the minor constituents, NO_x were the main species involved in oxidation of mercury. Moreover, it was found that a large concentration of H₂O vapor also plays an important role in mercury oxidation. Around 50% of the total mercury was oxidized in atmospheres with H₂O vapor concentrations typical of oxy-combustion conditions. When the atmospheres have similar concentrations of SO₂, NO, NO₂, HCl, and H₂O, the proportion of Hg⁰/Hg²⁺ is similar regardless of whether CO₂ (oxy-fuel combustion) or N₂ (air combustion) are the main components of the gas.



Received: February 26, 2014

Revised: May 27, 2014

Accepted: May 30, 2014

Published: May 30, 2014

1. Introduction.

Over the past three decades ever since the incident of Minamata Bay the effect of mercury on human health and ecosystems has continued to attract great interest. Mercury is a toxic element and, although mercury species are found in coal in trace concentrations, coal-fired power plants for energy production is one of the greatest anthropogenic sources of mercury emissions to the environment.^{1,2} It is therefore imperative to take measures to ensure its control.³⁻⁶

Nevertheless, the main cause of alarm in coal fired power plants are the emissions of CO₂, and several technologies are being developed for its capture and sequestration. Among these, oxy-combustion is the most promising but, as with any relatively new technology, many problems still remain unsolved. This is the case of the

effects of mercury species, whose presence in the oxy-combustion flue gases is not only an environmental problem, but also a technological problem. The elemental mercury (Hg⁰) present in the flue gas can accumulate in the CO₂ compression units and damage the aluminium heat exchangers.^{7,8} For these reasons, special attention needs to be paid to mercury oxidation in oxy-combustion processes, and new control measures need to be investigated.

Because mercury behaviour is influenced by its mode of occurrence, the efficiency of mercury control systems will depend on mercury speciation. The main mercury species present in the flue gas steam are in gas and particulate phases. The particulate mercury is mainly retained in the particulate control devices, whereas the capture of species in gas phase will depend on their reaction and adsorption behaviour. Therefore, as a first step toward

solving the problem it is necessary to determine in what way the composition of the flue gases produced in the oxy-fuel process affects mercury speciation and the differences that can be expected compared to air combustion systems.⁹

It has been demonstrated that NO_x, SO_x, and halogens play an important role in mercury reactions in flue gases from coal combustion in air.¹⁰⁻¹³ Therefore, they can be expected to influence mercury behaviour in oxy-fuel facilities. Although the amount of SO_x is probably of the same order both in air combustion and in oxy-combustion,¹⁴ there is a wide variation in the SO₃/SO₂ conversion rates.^{15,16} Moreover, in oxycombustion, as the flue gas is recycled, the concentration of SO₂ will be higher than in conventional air-coal combustion.^{17,18} This could lead to a higher SO₃ concentrations in the system which might inhibit mercury oxidation.⁹ Consequently, a higher proportion of Hg⁰ can be expected under oxycombustion than under air combustion. A higher proportion of Hg⁰ would then entail a lower retention in the flue gas desulfuration systems (FGD) (if any) and increase the probability of amalgamation with aluminium which might cause damage to the CO₂ compression unit. The concentration of NO_x may also vary in different combustibles and plants. However, in oxy-fuel combustion, the levels of NO_x will be lower than in air because the low N₂ content in the boiler will lead to the formation of less thermal NO_x.¹⁶ Several studies^{9,19} have established that mercury oxidation depends on the concentration of NO. For instance, it was found that mercury oxidation increased when the NO concentration rose from 80 to 260 ppm, remaining constant above 550 ppm.⁹ In addition, the H₂O vapor concentration is significantly higher in flue gas from oxy-combustion. In fact, the concentration of H₂O through recycling flue gases to the boiler can, in some cases, reach values of 30%. The role of water in the behavior of mercury has so far received little attention.⁸ However, it has been observed that the effect of H₂O on mercury oxidation depends on its concentration. It was found that a small amount of moisture can enhance oxidation (<0.74%) whereas a large amount may have the opposite effect.²⁰ This could be due in part to the interactions with other gases such as SO₂ and NO, which in some cases favour oxidation.^{19,21-23}

On the basis of knowledge acquired so far, the present work evaluates the effect of the components of a typical oxy-coal combustion atmosphere on mercury speciation and compares this behaviour with that of a typical air coal combustion atmosphere, focusing on the impact of different proportions of CO₂ combined with O₂, NO_x, SO₂, H₂O, and HCl upon mercury speciation. The results provide a basis for the development of systems for controlling mercury in oxycombustion processes.

2. Experimental.

A schematic diagram of the experimental laboratory scale device employed in this study is shown in Figure 1. The experimental device consists of

- i) a system to generate a stable concentration of Hg⁰ in the gas phase. A Hg⁰ concentration of 100 μg·m⁻³ was produced by means of a VICI Metronic calibrated permeation tube placed inside a glass "U" tube which was immersed in a water bath at 40 °C.
- ii) a gas blending station where different gas compositions were prepared to evaluate the effect of the gas components and their concentrations. Bronkhorst mass flow controllers were used to control the gas flow into the system. Atmospheres consisting of blends of two or more gases O₂, CO₂ and H₂O vapor in major concentrations and N₂, SO₂, HCl, and NO_x in minor and trace concentrations- were incorporated to the Hg⁰ gas stream to assess the influence of each gas upon mercury speciation. The transfer lines for mercury are made of PTFE (polytetrafluoroethylene) and for the rest of the gases of 316 stainless steel with a diameter of 1/4 in. The temperature of the gases was maintained at 150 °C. The residence time was 3.2 s⁻¹.
- iii) a system for analyzing the mercury species. A continuous Hg gas analyzer (VM 3000) was used to monitor the Hg⁰. The Hg²⁺ was determined by capturing it in an ion exchanger resin (Dowex 1 × 8), suitable for the selective extraction of Hg²⁺ species.²⁴ The resin was conditioned with a solution of HCl:H₂O (1:1) at 90 °C for 30 min and then

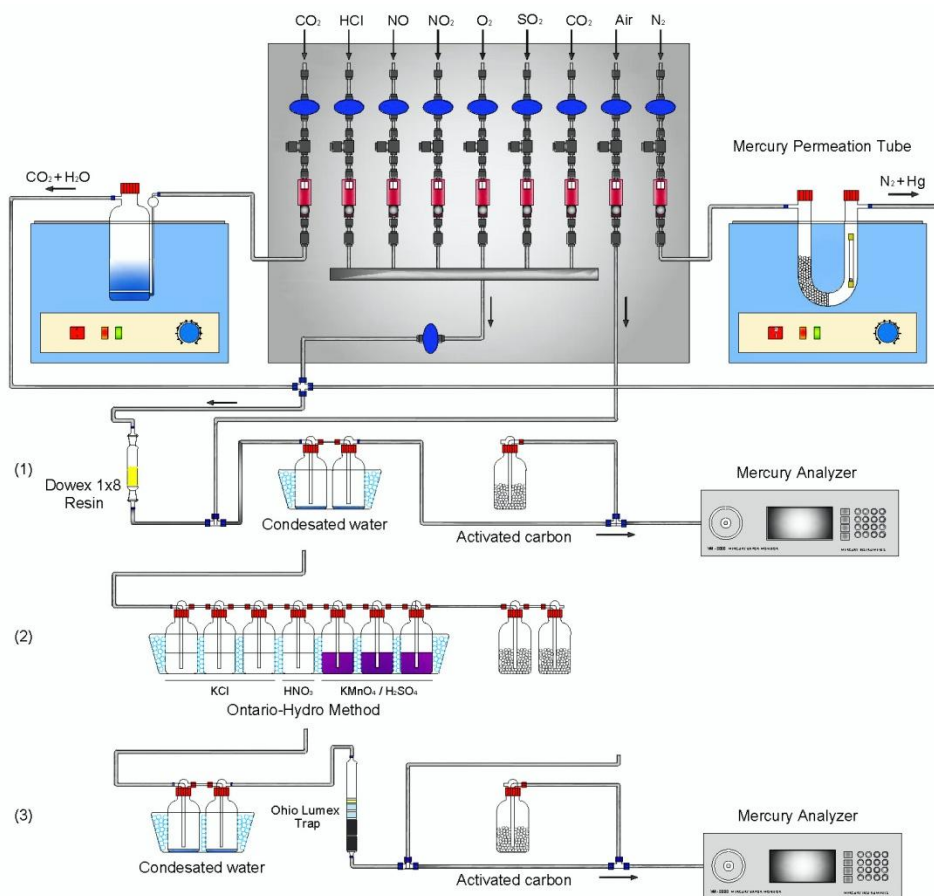


Figure 1. Schematic diagram of the experimental device.

filtered and dried. The resin was placed prior to the Hg^0 continuous analyzer ((1) in Figure 1) in such a way that the total mercury concentration was balanced. The Hg^{2+} in the resin at the end of the experiments was determined by means of an automatic mercury analyzer (AMA 254). The Hg^{2+} results obtained with the resin were compared with those obtained by the standard Ontario Hydro (OH) method and a commercial speciation sorbent trap (Ohio Lumex). The OH procedure is described in the standard ASTM D6784 test method. In accordance with this method, Hg^{2+} is collected in impingers containing a chilled aqueous KCl solution. Hg^0 is collected in subsequent impingers: one impinger containing a chilled aqueous solution of $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ and the other three containing chilled aqueous acidic solutions of KMnO_4 ((2) in Figure 1). The solutions are then analyzed by

AMA 254. The Ohio Lumex sorbent trap allows Hg^{2+} and Hg^0 to be captured separately. Moisture resistance and acid gas scrubbers come standard with these traps in order to prevent interference with Hg^{2+} ((3) in Figure 1). In order to identify possible reactions between gases other than mercury, the contents of O_2 , CO_2 , SO_2 , NO , and NO_2 in the gases were determined using a TESTO 350 gas analyzer. Different gas compositions at different temperatures were evaluated.

The water vapor in the outlet of the experimental device was condensed and collected in two flasks prior to the VM analyzer. The sulfate, nitrite, nitrate and chloride retained in the condensate were determined by ionic chromatography.

3. Results and discussion.

3.1 Mercury speciation in gas phase.

A comparative study of the three methods employed to determine the mercury speciation was carried out.

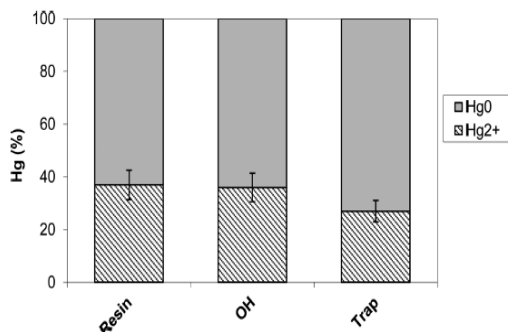


Figure 2: Percentages of Hg⁰ and Hg²⁺ in the presence of 1000 ppm of SO₂, 1000 ppm of NO, 100 ppm of NO₂, 25 ppm of HCl, 4% O₂, 12% H₂O, 64% CO₂, and N₂ retained by the resin, Ontario Hydro (OH) and trap method.

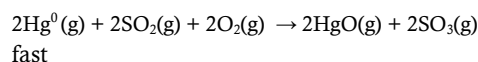
The atmosphere was prepared using all the possible gases that might be produced during oxy-combustion in the following concentrations: 1000 ppm of SO₂, 1000 ppm of NO, 100 ppm of NO₂, 25 ppm of HCl, 4% of O₂, 64% of CO₂, 12% of H₂O and balanced with N₂. Figure 2 compares the percentage of Hg²⁺ obtained with the resin, OH and trap methods. Similar results were obtained with the resin and OH method. However, the result was slightly lower in the case of the trap sorbent. This may be due to the fact that the experimental conditions of this work differ from the optimal conditions for which the traps were designed. They were manufactured to be kept at 100 °C and in atmospheres with low H₂O vapor content. On the other hand, the flow rate through these traps must be between 200 and 300 mL/min

to avoid breakthrough on the KCl bed whereas the flow rate used in this study was 500 mL/min. Moreover, the OH method is tedious and employs solutions that can become unstable with time. Since resin is easily conditioned, economically viable and produces accurate results in samples with a large amount of moisture,²⁵⁻²⁷ the resin method was employed in this study to evaluate mercury oxidation.

3.2. Effect of SO₂.

The main difference between a typical coal combustion atmosphere and an oxy-combustion atmosphere is the higher CO₂ and lower N₂ concentration in the oxyfuel flue gas. In this study, the CO₂ content was 16% in the air combustion atmosphere and approximately 70% in oxycombustion. The atmospheres were balanced with the reactive gases and N₂. When the influence of SO₂ on mercury speciation was evaluated in the two atmospheres: (a) 1000 ppm of SO₂, 70% CO₂, 4% O₂, and 26% N₂ and b) 1000 ppm of SO₂, 16% CO₂, 4% O₂, and 80% N₂, it was found that approximately 3% of Hg²⁺ was formed in both atmospheres. This percentage increased slightly to 4–5% when the SO₂ concentration was increased to 2000 ppm. As postulated in previous works^{13,21,23} in these simple atmospheres, mercury oxidation may have occurred as a consequence of reaction I.

(I)



Because it is not possible to identify of HgO(g) to prove that this reaction occurs, the change in the SO₂/SO₃ ratio was evaluated. To this end, the N₂, CO₂, O₂, and SO₂ contents in the outlet gases were compared with the composition in the inlet gas, and it was found that the SO₂ content

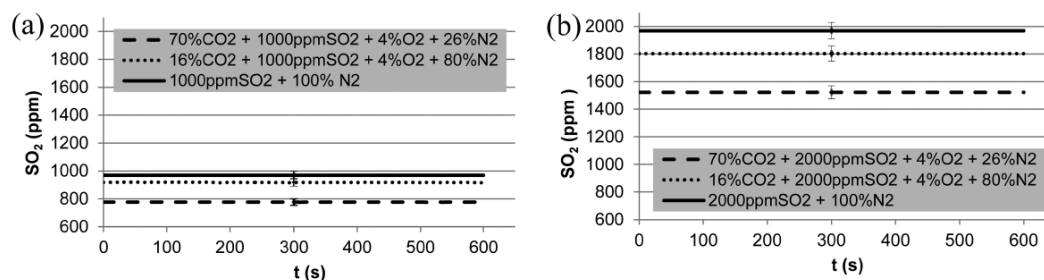


Figure 3. Analysis of the SO₂ concentration in the presence of O₂ and CO₂

decreased. Figure 3 shows the concentration of SO_2 in the outlet stream when the inlet gas had 1000 ppm (Figure 3a) and 2000 ppm (Figure 3b) of SO_2 blended with O_2 and CO_2 . This decrease can be attributed to the oxidation of SO_2 to SO_3 according to reaction I. The mercury oxidation was around 3% Hg^{2+} in both atmospheres (16 and 70% CO_2). In both cases the concentration of SO_2 was sufficient to produce the oxidation of mercury through Reaction I.

3.3. Effect of NOx.

Figure 4 shows the percentage of Hg^0 and Hg^{2+} produced in an atmosphere with 1000 ppm of NO in different simple gas compositions containing N_2 , CO_2 and O_2 in different proportions.

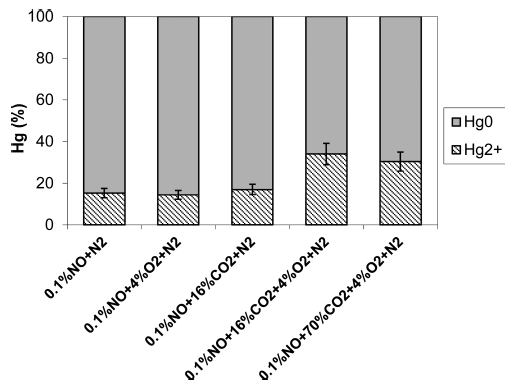
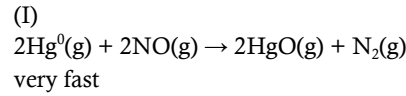


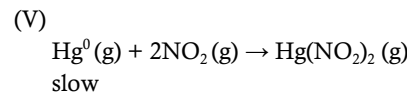
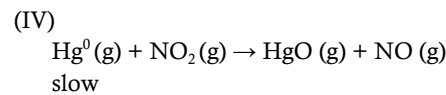
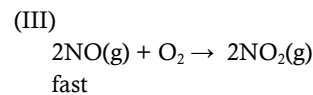
Figure 4. Percentages of Hg^0 and Hg^{2+} in the presence of NO, O_2 , CO_2 and N_2 determined by VM analyzer and resin, respectively.

As can be observed, Hg^0 was oxidized by NO in an atmosphere of N_2 in a proportion of ~15% which can be explained by reaction II. The same percentage of Hg^{2+} was produced in the

atmospheres having 4% $\text{O}_2 + \text{N}_2$ and 16% $\text{CO}_2 + \text{N}_2$. However, the oxidation was higher (~32%) when both CO_2 and O_2 were present in the gas blend, independently of CO_2 concentration.



The analysis of the outlet gas composition (Figure 5) revealed that some of NO was converted into NO_2 (Reaction III) and this transformation was higher in the presence of CO_2 (Figure 5b). For example, 1000 ppm of NO resulted in 50 ppm of NO_2 in an atmosphere with 70% CO_2 whereas only 5 ppm of NO_2 was formed in an atmosphere free of CO_2 . Therefore, the higher oxidation of mercury observed in the presence of NO, CO_2 and O_2 could have been due to the formation of a high proportion of NO_2 which would react with Hg^0 according to reactions IV and/or V.



Although in a combustion flue gas NO_2 is usually present in lower concentrations than NO, the NO_2 content could increase through reaction III in which case reactions IV and V would occur. To explore this possibility, the Hg^{2+} content was determined in an atmosphere with 100 ppm of NO_2 blended with CO_2 , O_2 and N_2 . The results

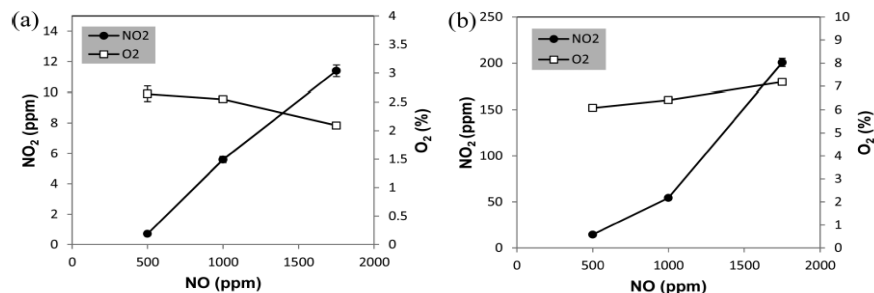


Figure 5. Conversion of NO to NO_2 at 150 °C in presence of (a) 4% O_2 and N_2 and (b) 4% O_2 and 70% CO_2 .

(Figure 6) demonstrated the presence of Hg^{2+} in all cases. It is worth noting that (i) oxidation was higher than that produced by NO in an atmosphere with only N_2 (Figure 4) and that (ii) the oxidation decreased when CO_2 was present.

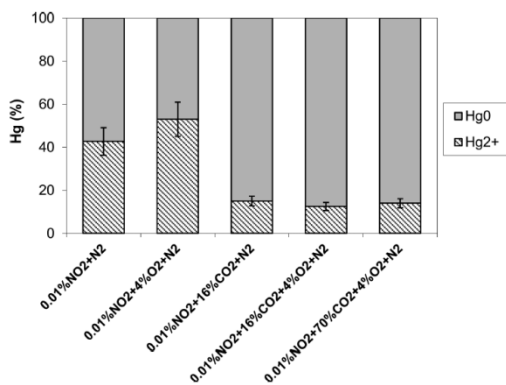
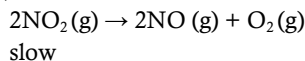


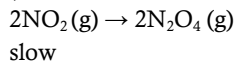
Figure 6. Percentages of Hg^0 and Hg^{2+} in the presence of NO_2 , O_2 , CO_2 and N_2 determined by VM analyzer and resin, respectively.

The lower oxidation of mercury produced in the presence of CO_2 could have been due to the conversion of NO_2 to NO or N_2O_4 through reactions VI and/or VII.^{28,29}

(VI)



(VII)



Analysis of the gases at different temperatures and concentrations showed that the decomposition of NO_2 to NO through Reaction VI hardly occurred (Figure 7) whereas reaction VII may have produced.

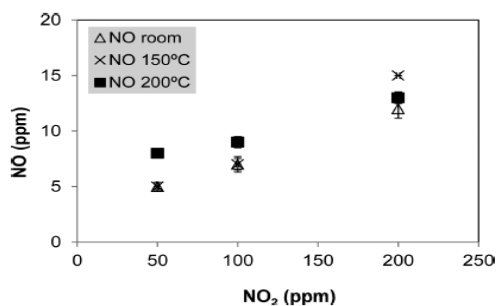


Figure 7. Conversion of NO_2 to NO at different temperatures.

As can be observed in Figure 8, the NO_2 signal decreased when CO_2 was present in the atmosphere.

According to the data described above, NO and NO_2 individually are able to oxidize mercury in different proportions (13-52%) depending on whether CO_2 is present (Figures 4 and 6).

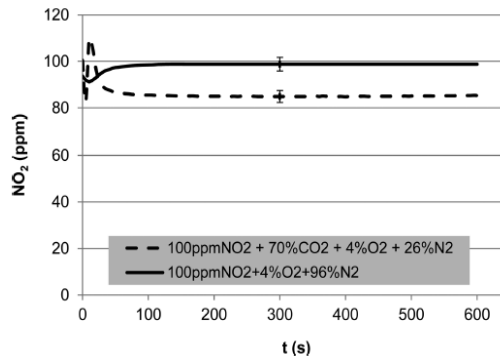


Figure 8. Analysis of the NO_2 concentration in the presence of O_2 , CO_2 and N_2 .

However, when both gases were present in the atmosphere with 1000 ppm NO , 100 ppm NO_2 , 4% O_2 , 70% CO_2 and 26% N_2 , mercury oxidation decreased to $6 \pm 1\%$. This decrease in the degree of oxidation could have been due to:

i) a new reaction (Reaction VIII)^{15,29} yielding N_2O_3 which is not able to oxidize mercury. This would explain why the analysis of the total NO_x content was lower than the sum of NO and NO_2 (Figure 9)

(VIII)

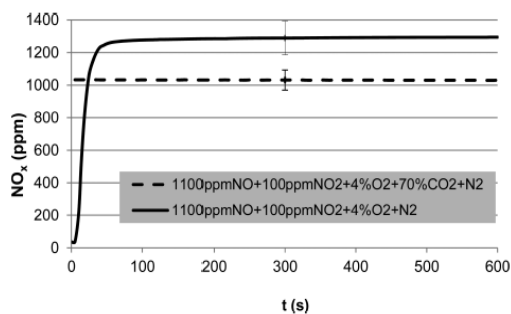
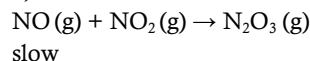


Figure 9. Analysis of the NO_x concentration in the presence of O_2 , CO_2 and N_2 .

ii) a higher concentration of NO (1000 ppm) than NO_2 (100 ppm) which would tend to

drive reaction IV to the left making mercury oxidation less likely.

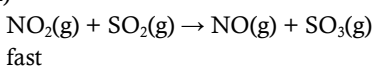
3.4. Effect of HCl.

Mercury oxidation does not take place in atmospheres with 25 ppm of HCl + 4% O₂ in different proportions of CO₂. Although theoretical models based on thermodynamic equilibrium data (HSC Chemistry) predict the formation of HgCl₂(g) and HgCl(g), these reactions did not occur in the experimental conditions of this work due to kinetic limitations. These results agree with previous results obtained by the authors^{13,21,23} and confirm that HCl does not influence homogeneous mercury oxidation.

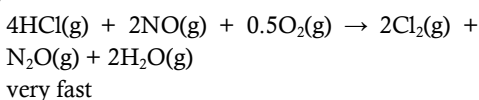
3.5. Effect of the mixture of SO₂, NO_x and HCl.

In an atmosphere composed of 1000 ppm of SO₂, 1000 ppm of NO, 100 ppm of NO₂, 25 ppm of HCl, 4% O₂, 70% CO₂, and 26% N₂, the percentage of Hg²⁺ was 9 ± 1%. Similar percentages of oxidation were obtained when CO₂ was substitute for N₂. From a quantitative point of view, the results suggest that NO_x and SO₂ have an additive effect on mercury oxidation. It must be remembered that the oxidation of mercury by SO₂ and NO_x was approximately 3 and 6%, respectively, as a consequence of reactions I, II, IV, and V. It is remarkable that when HCl was removed from the atmosphere, the percentage of Hg²⁺ increased to 13 ± 1% in both the atmosphere rich in N₂ (air combustion) and the atmosphere rich in CO₂ (oxycombustion). Two reactions may explain this behavior:

(IX)



(X)



According to these reactions, the absence of HCl could be favoring reaction IX, and hence, an increase in mercury oxidation through the formation of NO. On the other hand the presence of HCl could give rise to reaction X which would consume NO in detriment to the production of Hg²⁺. In both cases the absence of HCl would benefit mercury oxidation in the presence of NO_x, SO₂, O₂, CO₂, and N₂.

3.6. Effect of H₂O.

As already mentioned one of the most important differences between the composition of a flue gas from coal combustion in air and from oxy-combustion is that in the latter the concentration of H₂O is much higher. The effect of different H₂O vapor concentrations (7, 12, and 20%) in the atmosphere formed by 1000 ppm of SO₂, 1000 ppm of NO, 100 ppm of NO₂, 25 ppm of HCl, 4% O₂, 56–70% CO₂, and N₂ (simulated flue gas, SFG) was evaluated. The Hg²⁺ percentages are shown in Figure 10. Mercury oxidation was found to be higher (25–45%) in the atmospheres containing H₂O vapor than in the dry atmosphere (9%). In an atmosphere with smaller CO₂ and H₂O concentrations (1000 ppm of SO₂, 1000 ppm of NO, 100 ppm of NO₂, 25 ppm of HCl, 4% O₂, 16% CO₂, 6% H₂O, and N₂) as in the case of coal combustion in air, the Hg²⁺ obtained was 30 ± 9%. Therefore, in all cases mercury oxidation is favored by the presence of H₂O.

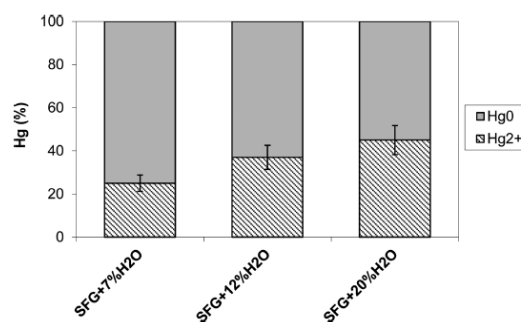
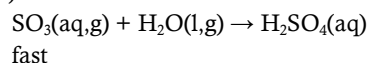
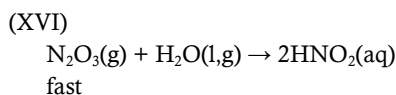
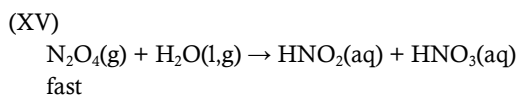
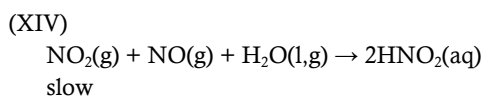
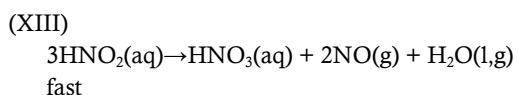
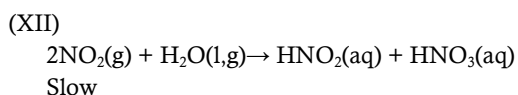


Figure 10. Percentages of Hg⁰ and Hg²⁺ in the presence of 1000 ppm of SO₂, 1000 ppm of NO, 100 ppm of NO₂, 25 ppm of HCl, 4% O₂, 70% CO₂ and N₂ (SFG: simulated flue gas), with different amounts of H₂O determined by VM analyzer and resin, respectively.

Apart from homogeneous oxidation, which is the subject of this study, reactions in aqueous phase can also take place giving rise to the formation of acid gases.³⁰ These reactions may occur in any condensate produced at the cold points during the combustion process and also need to be taken into consideration. The most important reactions of this type are as follows:

(XI)





To identify these possible reactions, the condensates obtained by cooling the gases collected prior to the VM 3000 in a flask (Figure 1) were analyzed by ion chromatography. These analysis corroborated the presence of sulfates, nitrites and nitrates. The higher oxidation of Hg^0 in the presence of H_2O could have been a consequence of the above-mentioned reactions in which, in addition to the formation of sulfates, nitrites and nitrates, NO may have produced (reaction XIII) favoring the formation of HgO through reaction II.

As mentioned in section 3.5, in an atmosphere without HCl (1000 ppm of SO_2 , 1000 ppm of NO, 100 ppm of NO_2 , 4% O_2 , 12% H_2O , 64% CO_2 , and N_2), the percentage of Hg^{2+} is higher (45%) than in the same atmosphere with HCl (37%) (Figure 10). This supports the view that, in addition to the reactions listed above, reactions IX and X would occur, producing a higher amount of Hg^{2+} .

In summary, mercury oxidation is promoted by the presence of H_2O , NO, NO_2 , and SO_2 in the gas. The extent of this oxidation depends on their relative proportions and concentrations and the presence of other gases, such as HCl and CO_2 . This suggests that it is difficult to establish the exact percentage of Hg^{2+} that might be produced in a combustion process. Nevertheless, from the results of this work some generalizations can be made that will be helpful for modeling and predicting the behavior of mercury in each

particular case. NO and NO_2 are involved in mercury oxidation through several competing reactions which are affected by the concentration of CO_2 . The presence of HCl together with the other gases decreases mercury oxidation. On the other hand, H_2O favors the formation of Hg_2^{2+} which can reach values as high as 50%. In oxy-combustion where high amounts of H_2O may be present, oxidation may be higher than in conventional coal combustion. Independently of the problems that the presence of a large amount of H_2O originates in oxycombustion, for tackling the problem of mercury, H_2O would be an advantage. An increase in mercury oxidation implies a smaller amount of Hg^0 and therefore a lesser risk of damage to the CO_2 compression units.

Author information.

Corresponding author.

*Phone: +34 985 119090; fax: +34 985 297662; email: marian@incar.csic.es

Notes.

The authors declare no competing financial interest.

Acknowledgments

The financial support for this work was provided by the project CTM2011-22921. The authors thank PCTI Asturias for awarding Nuria Fernandez-Miranda a pre-doctoral fellowship.

References

1. S.L. Zuber, M.C. Newman, *Mercury Pollution. A Transdisciplinary Treatment*, C.R.C Press, Boca Raton, 2012.
2. N. Pirrone, R. Mason, *Mercury fate and transport in the global atmosphere. Emissions, measurements and models*, Springer, New York, 2009.
3. D.A. Atwood, *Recent developments in mercury science. Structure and bonding*, Springer, Germany, 2006.
4. G. Liu, Y. Cai, N. O'Driscoll, *Environmental chemistry and toxicology of mercury*, Wiley, New Jersey, 2012.

5. E.G. Pacyna, J.M. Pacyna, K. Sundseth, J. Munthe, K. Kindbom, S. Wilson, F. Steenhuisen, P. Maxson, *Atmospheric Environment*, 2010, 44, 2487-2499.
6. M. Rallo, M.A. López-Antón, M.L. Contreras, M.M. Maroto-Valer, *Environmental Science and Pollution Research*, 2012, 19, 1084-1096.
7. United States Environmental Protection Agency, 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, 2011.
<http://www.epa.gov/airquality/powerplanttoxics/pdfs/proposal.pdf>
8. Council of the European Union, Council conclusions, Review of the Community Strategy concerning Mercury, 3075th ENVIRONMENT Council meeting, Brussels, 14 March 2011;
http://www.consilium.europa.eu/uedocs/cms_data/docs/pressdata/en/envir/119867.pdf
9. U.N.E.P. Global Mercury Assessment 2013: Sources, Emissions, Releases and Environmental Transport, UNEP Chemicals Branch, Geneva, Switzerland, 2013.
10. U.N.E.P. Mercury-Time to Act 2013, 2013.
11. B.J.P. Buhre, L.K. Elliott, C.D. Sheng, R.P. Gupta, T.F. Wall, *Progress in Energy and Combustion Science*, 2005, 31, 283-307.
12. S.O. Santos, IEA Greenhouse Gas R&D Programme Cheltenham, MEC7 Workshop DLCS, Strathclyde University, United Kingdom, 2010.
13. Y. Mitsui, N. Imada, H. Kikkawa, A. Katagawa, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2011, 55, 5143-5150.
14. H. Wu, H. Liu, Q. Wang, G. Luo, H. Yao, J. Qiu. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2013, 34, 2847-2857.
15. S. Eswaran, H.G. Stenger, *Fuel Processing Technology*, 2008, 89, 1153-1159.
16. B. Van Otten, P. A. Buitrago, C. L. Senior, G. D. Silcox, *Energy and Fuels*, 2011, 25, 3530-3536.
17. J. Zhou, Z. Luo, C. Hu, K. Cen, *Energy and Fuels*, 2007, 21, 491-495.
18. A. Fuente-Cuesta, M.A. López-Antón, M. Díaz-Somoano, M.R. Martínez-Tarazona, *Chemical Engineering Journal*, 2012, 213, 16-21.
19. M. Anheden, Yan, Jinying, G. de Smedt, *Oil & Gas Science and Technology* 2005. *Revue* 60 (3), 485-495.
20. R. Stanger, T. Wall, *Progress in Energy and Combustion Science*, 2011, 37, 69-88.
21. J. Koornneef, A. Ramirez, T. van Harmelen, A. van Horsen, W. Turkenburg, A. Faaij, *Atmospheric Environment*, 2010, 44, 1369-1385.
22. E. Croiset, K.V. Thambimuthu, A. Palmer, *Can. J. Chem. Eng.*, 2000, 78, 402-407.
23. E. Croiset, K.V. Thambimuthu, *Fuel*, 2001, 80, 2117-2121.
24. S. Niksa, J.J. Helble, N. Fujiwara, *Environ. Sci. Technol.*, 2001, 35, 3701-3706.
25. Z.H. Wang, S.D. Jiang, Y.Q. Zhu, J.S. Zhou, J.H. Zhou, Z.S. Li, K.F. Cen, *Fuel Process. Technol.*, 2010, 91, 1395-1400.
26. J. Rodríguez-Pérez, M.A. López-Antón, M. Díaz-Somoano, R. García and M.R. Martínez-Tarazona, *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 260, 869-877.
27. Y. Zhao, M.D. Mann, E.S. Olson, J.H. Pavlish, G.E. Dunham, *Journal of the Air & Waste Management Association*, 2006, 56, 628-635.

- 28 P. Abad-Valle, M.A. López-Antón, M. Díaz-Somoano, M.R. Martínez-Tarazona, *Chemical Engineering Journal*, 2011, 174, 86-92.
- 29 A. Fuente-Cuesta, M. Diaz-Somoano, M.A. Lopez-Anton, M.R. Martinez-Tarazona, *Fuel*, 2014, 122, 218-222.
- 30 P. Cañada Rudner, A. Garcia de Torres, J.M. Cano Pavon, F. Sanchez Rojas, *Talanta*, 1998, 46, 1095-1105.
- 31 J.C.A. De Wuilloud, R.G. Wuilloud, R.A. Olsina, L.D. Martinez, J. *Anal. At. Spectrom.*, 2002, 17, 389-394.
- 32 M. Metzger, H. Braun, *Chemosphere*, 1987, 16, 821-832.
- 33 P. Patnaik, *Handbook of Inorganic Chemicals*, McGraw-Hill Companies, United States of America, 2003.
- 34 T. Ting, R. Stanger, T. Wall, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2013, 18, 15-22.
- 35 I. Liémans, B. Alban, J.-P. Tranier, D. Thomas. *Energy Procedia*, 2011, 4, 2847-285.



Capítulo 3.2

Comportamiento del mercurio en
sistemas de reducción catalítica de NO_x

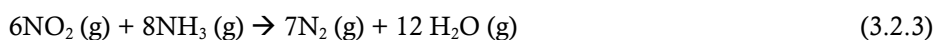
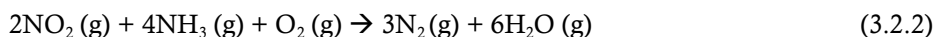
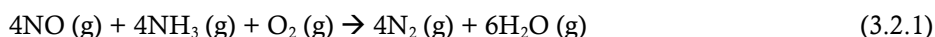
El trabajo presentado en este Capítulo se ha centrado en el estudio y evaluación de la oxidación y posible captura de mercurio en los sistemas de reducción catalítica selectiva de óxidos de nitrógeno en condiciones de oxidación. Para ello:

- Se seleccionaron dos catalizadores comerciales (V/W/TiO₂ y Fe/Zeolita) dopados con Mn.
- Se evaluó la capacidad de los catalizadores para reducir selectivamente los NOx como paso previo al estudio de su capacidad para oxidar y capturar el mercurio en condiciones de oxidación.
- Se compararon los resultados observados en condiciones de oxidación con los obtenidos en condiciones de combustión en aire.

3.2.1. Introducción.

Dada la nocividad de los óxidos de nitrógeno (NOx) y puesto que la producción de energía por combustión constituye la vía principal de liberación de estos óxidos a la atmósfera al representar más del 60% del total de emisiones de NOx en Europa [E-PRTR, 2014], se han desarrollado distintas tecnologías para llevar a cabo un control eficaz de estas emisiones. Entre ellas, la reducción catalítica selectiva (SCR) es la más empleada a escala industrial para la eliminación de los NOx generados durante la combustión del carbón. Durante este proceso, el amoníaco (NH₃) procedente de un tanque de almacenamiento y diluido en aire, se inyecta junto con los gases de combustión en un reactor formado habitualmente por dos capas de catalizador (figura 3.2.1). La difusión de la mezcla gaseosa a través del catalizador

favorece la reducción selectiva de los NOx al reaccionar con el NH₃ según las siguientes reacciones [Normann et al., 2009]:



La temperatura, la cantidad de agente reductor, el diseño de la rejilla de inyección del NH₃ y la actividad del catalizador constituyen los principales factores que determinan la eficiencia de estos sistemas. La reducción de los NOx únicamente es efectiva dentro de un determinado rango de temperaturas, que a su vez depende del tipo de catalizador empleado y de la composición de la atmósfera gaseosa. En general, las temperaturas óptimas varían entre los 250 °C y los 427 °C [ICAC, 1997] si bien estos sistemas pueden tolerar fluctuaciones de ± 90 °C [EPA, 2002]. Los rangos de eficiencia entre los que operan se sitúan entre el 70 y el 90% [ICAC, 1997; EPA, 2002].

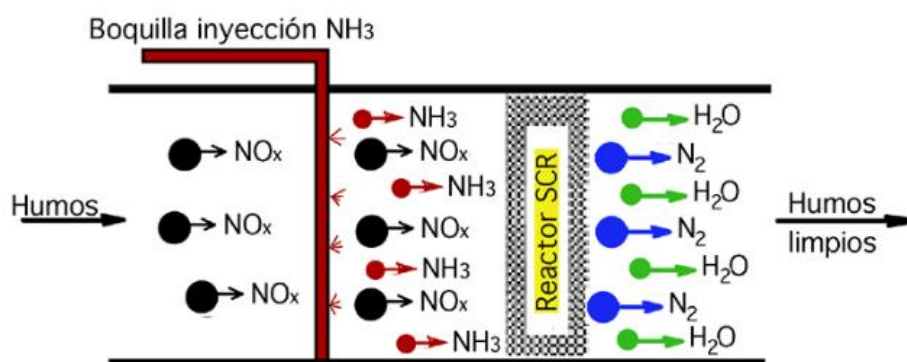


Figura 3.2.1. Esquema del proceso SCR de NOx utilizando NH₃ como agente reductor.

Se ha venido observando que los catalizadores empleados en las unidades SCR, además de conseguir la reducción de los NOx, pueden promover la oxidación del Hg⁰ [Gutberlet et al., 2000; Kilgroe y Senior, 2003; Dranga et al., 2012; Zhao et al., 2015], lo que aumenta la proporción de mercurio oxidado en los gases y contribuye a su posterior retención en las cenizas volantes y en los sistemas de desulfuración. Esta reducción de la proporción de Hg⁰ en el gas es de especial relevancia en el caso concreto de los procesos de oxicomcombustión, puesto que se evitan los problemas de corrosión generados por el Hg⁰ en las unidades de compresión del CO₂.

La mayoría de los catalizadores utilizados en las plantas de SCR, están compuestos por un soporte poroso de TiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 o zeolita sobre el que se dispersan cantidades variables de óxidos de metales base (V, Cr, Mn, Co, W y Mo) o metales nobles (Pt, Pd) [Dranga et al., 2012; Lee y Yoo, 2014]. Pero además en la actualidad algunos estudios se han centrado en el desarrollo de nuevos catalizadores capaces de actuar como dispositivos de control de múltiples contaminantes [Li et al., 2011; Qu et al., 2014; Dranga et al., 2012].

3.2.1.1. Comportamiento del Hg en las unidades SCR.

Los sistemas SCR intervienen en la especiación de mercurio alterando el grado de conversión del Hg^0 en Hg^{2+} . Sin embargo, la extensión con que tiene lugar esta oxidación depende de diversos factores entre los que destacan los siguientes:

- **La composición gaseosa.** Estudios a escala de laboratorio han demostrado que la actividad de los catalizadores está fuertemente condicionada por el tipo y concentración de halogenuros presentes en la mezcla gaseosa [Lee et al., 2008; Kamata et al., 2008a; He et al., 2009], especialmente HCl. Concentraciones crecientes de este compuesto incrementan significativamente la oxidación del mercurio [Zhuang et al., 2008; Kamata et al., 2008a]. Por otra parte, son numerosos los estudios que mencionan el efecto negativo del NH_3 sobre la oxidación del Hg^0 ya que puede favorecer la desorción del mercurio de la superficie del catalizador [Eswaran y Stenger, 2005] o competir por los mismos centros activos [Eom et al., 2008]. En el caso del SO_2 y SO_3 , se ha observado que cuando ambas especies se encuentran en el gas junto con HCl, la oxidación de Hg^0 en las unidades SCR disminuye [Zhuang et al., 2008, Cao et al., 2007] al adsorberse competitivamente estos compuestos sobre los centros activos del catalizador.
- **La composición de catalizador.** Los elementos que forman parte del catalizador tienen una influencia considerable sobre la especiación de mercurio. Dentro de los catalizadores basados en metales nobles, aquellos que contienen Pb y Au constituyen una opción prometedora, mostrando porcentajes de oxidación de Hg^0 que pueden variar entre el 90% y el 40-60% respectivamente [Hou et al., 2014a; Hrdlicka et al., 2008]. Junto con los anteriores, los catalizadores basados en óxidos de metales de transición han demostrado tener también una alta capacidad de oxidación [Lee et al., 2008; Kamata et al., 2008b], especialmente aquellos que contienen manganeso (~90% captura de Hg^0) [Ji et al., 2008] y los que contienen cerio (~95%) [Wan et al., 2011].

- **La temperatura.** La temperatura de operación de los sistemas SCR puede afectar a la capacidad de los catalizadores para oxidar el mercurio. Algunos estudios han demostrado que la oxidación de Hg^0 disminuye al aumentar la temperatura [Rallo et al., 2012; Straube et al., 2008; Sibley et al., 2008] posiblemente debido a la desorción de mercurio de la superficie del catalizador [Lee y Bae, 2009].
- **La velocidad de los gases.** Al igual que ocurre con la temperatura, se ha observado que el aumento de la velocidad de los gases a través del sistema produce una pérdida notable de la capacidad de oxidación del catalizador [Straube et al., 2008; Senior, 2005; Sibley et al., 2008].

Además de los procesos de oxidación, ciertos estudios han incidido en la posibilidad de que el mercurio quede retenido sobre la superficie del catalizador [Eom et al., 2008; Zhuang et al., 2007; Straube et al., 2008]. Sin embargo, esta adsorción no siempre se produce y la extensión con que tiene lugar depende de la presencia de determinados componentes de la atmósfera gaseosa, especialmente HCl , NH_3 y SO_2 [Eswaran et al., 2005; Lee et al., 2004; Straube et al., 2008] y del óxido metálico presente en el catalizador [Straube et al., 2008].

3.2.1.2. Mecanismos de oxidación de Hg en catalizadores.

De manera esquemática, la oxidación de Hg^0 en presencia de un material catalítico puede describirse como sigue:



Sin embargo, el mecanismo exacto a través del cual se produce esta reacción y su dependencia de las propiedades de la corriente gaseosa no han sido aún determinadas [Zhao et al., 2012]. Pese a ello, se han desarrollado varios modelos que pretenden explicar los procesos de oxidación de mercurio que tienen lugar en las unidades SCR.

- **Proceso Deacon.** A través de este proceso [Pan et al., 1994] es posible generar Cl_2 a partir de la oxidación catalítica del HCl con el oxígeno a temperaturas entre los 300 y 400 °C según la reacción (3.2.5).



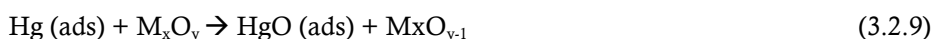
Este proceso incluye dos pasos independientes [Hisham y Benson, 1995]: (1) la absorción HCl sobre el óxido metálico del catalizador para formar un cloruro metálico o un oxiclورو y (2) la oxidación del cloruro por el O_2 regenerando el

óxido metálico y liberando Cl_2 , que reaccionaría con el Hg^0 formando HgCl_2 y Hg_2Cl_2 según las reacciones (3.1.3) y (3.1.4) indicadas en el capítulo anterior.

- **Mecanismo Eley-Rideal.** En este mecanismo [Senior y Linjewile, 2003] el HCl (g) compete con el NH_3 por los mismos centros activos, de forma que las especies de HCl adsorbidas reaccionan con el Hg^0 en fase gas o débilmente adsorbido, formando HgCl_2 según las reacciones (3.2.6) y (3.2.7).



- **Mecanismo Langmuir-Hinshelwood.** Este mecanismo describe la reacción bimolecular entre dos especies adsorbidas sobre la superficie del catalizador [Pilling y Seakins, 1996]. Varios estudios han sugerido que la oxidación de Hg^0 sobre catalizadores de MnCe [Wang et al., 2014], V_2O_5 [He et al., 2009] y Ce-Ti [Li et al., 2011; Hou et al., 2014b] podría seguir este mecanismo, en el que el Hg^0 (g) y el HCl (g) adsorbidos, por ejemplo, sobre un catalizador de vanadio, formarían HgCl_2 (g) que se liberaría a la corriente gaseosa y V-OH. Posteriormente, la re-oxidación de la especie V-OH por O_2 (g) daría lugar a la formación de V=O y H_2O [He et al., 2009].
- **El mecanismo Mars-Maessen.** Este mecanismo ha sido utilizado para ilustrar el proceso de oxidación de Hg^0 sobre catalizadores formados por óxidos metálicos [Ji et al., 2008; He et al., 2014]. Mediante el mismo, el Hg^0 adsorbido sobre el catalizador reaccionaría con un oxidante (O o Cl) que sería repuesto por otro procedente de la fase gaseosa, formando un óxido binario de mercurio, según las reacciones siguientes:



A pesar de que son muchos los trabajos que se han centrado en la mejora de la actividad de los catalizadores SCR utilizados en plantas de combustión de carbón, apenas se tienen conocimientos de su comportamiento en los procesos de oxidación. Aunque no se espera que el aumento de la concentración de CO_2 afecte al rendimiento de los catalizadores, el incremento en la concentración de SO_2 que suele estar asociado a este proceso, puede

empeorar su actividad [Bessone, 2006] como consecuencia de la formación de bisulfito amónico que, en contacto con la superficie del catalizador, puede obstruir y reducir el número de centros activos del mismo. Estos cambios en la composición de la corriente gaseosa y en la efectividad de los sistemas SCR podrían modificar también la especiación de mercurio e influir en la capacidad de retención de los procesos de oxidación. Por ello, el trabajo presentado en este capítulo evaluó el comportamiento de Hg^0 en los sistemas SCR en condiciones de oxidación.

3.2.2. Dispositivo experimental.

3.2.2.1. Catalizadores.

Los catalizadores utilizados (V/W/TiO₂ y Fe/Zeolita) fueron preparados en el Centro Tecnológico Johnson Matthey mediante la impregnación de los materiales de soporte del catalizador (TiO₂ y zeolita) con un metal (Fe, V y W). La influencia de la composición de los catalizadores sobre la especiación de mercurio se determinó tras dopar los catalizadores con Mn (Mn-V/W/TiO₂ y Mn-Fe/Zeolita).

Los catalizadores fueron caracterizados física y químicamente por diferentes métodos entre los que se incluyen la determinación del área superficial y porosidad, espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), difracción de rayos X (XRD), reducción a temperatura programada (TPR), desorción a temperatura programada (TPD), espectroscopía RAMAN y microscopía electrónica de barrido (SEM). Los resultados obtenidos han sido publicados en el informe del Proyecto RFCR-CT-2007-00007 y serán descritos en la discusión de resultados cuando sea necesario.

3.2.2.2. Evaluación de la oxidación y retención de mercurio.

La oxidación y posible retención de mercurio sobre los catalizadores se evaluó en el dispositivo experimental a escala de laboratorio, cuyo esquema se representa en la figura 3.2.1

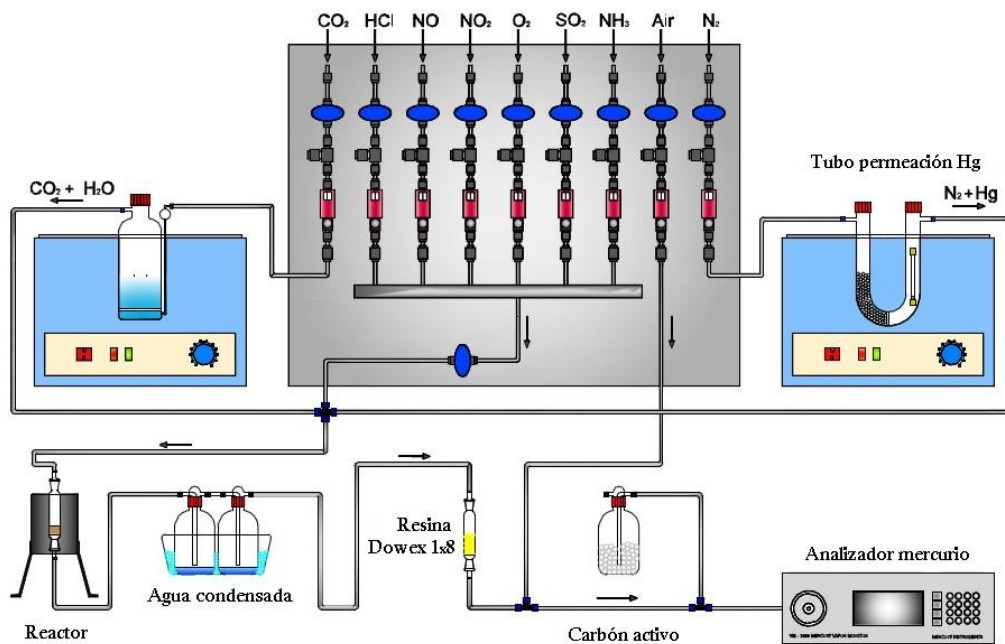


Figura 3.2.1. Esquema del dispositivo experimental para la oxidación y retención de Hg.

A este dispositivo, similar al descrito en el apartado 3.1.2, se incorporó un horno en cuyo interior se introdujo un reactor de vidrio de 500 mm de longitud y 25 mm de diámetro donde se colocó una mezcla formada por 0.08 g de catalizador y 0.40 g de arena. La temperatura a la que se mantuvo el horno fue de 350 °C. El volumen total de gas que atravesó el lecho del catalizador fue de 0.5 L·min⁻¹ y su composición simuló, dependiendo del tipo de ensayo, la de una atmósfera típica de oxidación: 64% CO₂ + 20% N₂ + 12% H₂O + 4% O₂ + 1000 ppm SO₂ + 600 ppm NO + 100 ppm NO₂ + 25 ppm HCl + 1000 ppm NH₃ y la de una atmósfera típica de combustión en aire: 20% CO₂ + 70% N₂ + 6% H₂O + 4% O₂ + 1000 ppm SO₂ + 600 ppm NO + 100 ppm NO₂ + 25 ppm HCl + 1000 ppm NH₃.

El registro de la concentración de Hg⁰ a la salida del catalizador durante los experimentos se llevó a cabo utilizando el analizador en continuo VM-3000, mientras que el Hg²⁺ generado se retuvo en la resina Dowex® 1x8. Finalizados los experimentos, el mercurio adsorbido en los catalizadores (Hg_p) junto con el retenido en la resina se determinó en el analizador ÁMA 254, previamente descrito en el apartado 3.1.2.

3.2.2.3. Evaluación de la reducción de NOx.

La capacidad de los catalizadores para reducir los NOx se evaluó mediante el análisis de la corriente gaseosa de salida del reactor (figura 3.2.2) con el analizador de gases TESTO

350 (apartado 3.2). Las mezclas gaseosas evaluadas fueron i) $96\%N_2 + 4\%O_2 + 600\text{ppm NO} + 100\text{ ppm NO}_2 + 1000\text{ ppm NH}_3$, ii) atmósfera típica de combustión en aire y iii) atmósfera típica de oxicombustión.

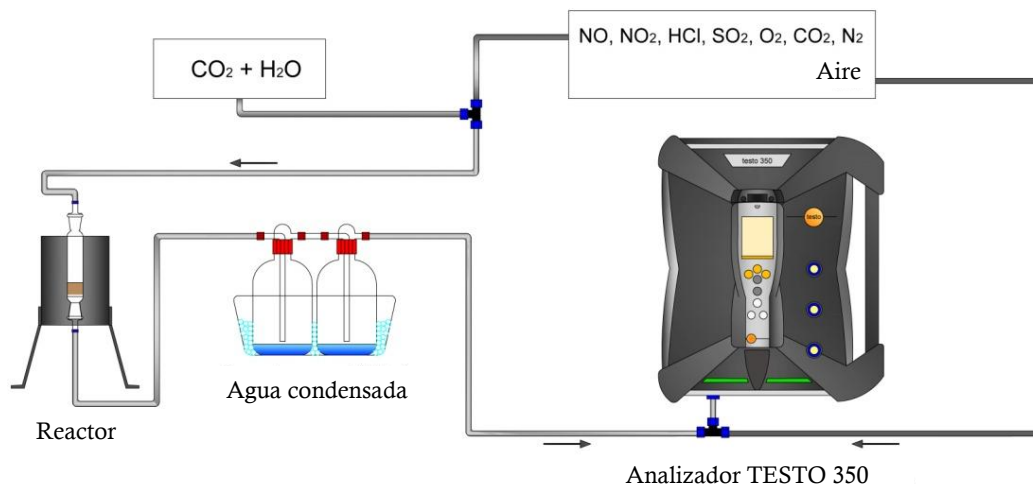


Figura 3.2.2. Esquema del dispositivo experimental empleado para la reducción de los NOx.

3.2.3. Resultados.

3.2.3.1. Caracterización y actividad de los catalizadores para la reducción de los NOx.

De toda la información obtenida a partir de la caracterización física y química de los catalizadores¹¹, cabe destacar por su importancia en el comportamiento del mercurio y en la explicación de parte de los resultados obtenidos en este trabajo: i) que la presencia de Mn como dopante disminuyó el área superficial de los catalizadores y ii) que la concentración de Mn en la superficie del catalizador fue inferior en los catalizadores de Fe/Zeolita.

Dado que los catalizadores deben ser efectivos tanto en la reducción de NOx como en la oxidación de Hg^0 , en primer lugar se comprobó su actividad catalítica para la reducción de los NOx en distintas condiciones. Los porcentajes de reducción de NOx obtenidos cuando la mezcla gaseosa contenía únicamente $NOx + N_2 + O_2$ variaron entre el 88 y el 99%. Sin embargo, estos porcentajes disminuyeron significativamente cuando las atmósferas ensayadas simulaban las generadas en procesos de combustión en aire y oxicombustión. Aunque la presencia de gases ácidos y, en especial, el efecto de desactivación del SO_2 , pudo contribuir al

¹¹ La caracterización de los catalizadores aparece detallada en el proyecto RFCR-CT-2007-00007.

descenso de la actividad catalítica, las elevadas concentraciones de H₂O y CO₂, características de los gases obtenidos en los procesos de oxidación, pudieron afectar al rendimiento de los catalizadores ya que la pérdida de actividad fue superior bajo estas condiciones.

En ensayos realizados en los que se modificó el contenido en H₂O entre un 6 y 12% no se encontraron diferencias significativas en la actividad catalítica de los catalizadores, a diferencia de lo observado cuando se evaluaron mezclas gaseosas conteniendo concentraciones variables de CO₂ (entre un 16 y el 64%), en las que se obtuvo un descenso en el rendimiento de los catalizadores al aumentar el contenido en CO₂. La menor difusividad de los NOx en atmósferas enriquecidas en CO₂ respecto a las enriquecidas en N₂, pudo dificultar la reducción de los NOx. Por otra parte, no debe descartarse la posibilidad de que el CO₂ interaccionara con la superficie del catalizador bloqueando y/o compitiendo con los NOx por los centros activos del catalizador.

3.2.3.2. Comportamiento del mercurio en presencia de los catalizadores.

Para evaluar el comportamiento del Hg⁰ en presencia de los catalizadores se llevaron a cabo una serie de ensayos en atmósferas típicas de combustión en aire y oxidación que se centraron en la determinación de la influencia del CO₂ y H₂O en la oxidación de mercurio. Los resultados obtenidos de la evaluación de la temperatura, de la presencia de gases ácidos y de la concentración de agente reductor (NH₃) confirmaron: i) el efecto negativo del aumento de la temperatura en la conversión de Hg⁰ en Hg²⁺, ii) el incremento de la oxidación de mercurio en presencia de HCl y SO₂, y iii) la sobrecarga de los centros activos del catalizador al incrementarse la concentración de NH₃, con la consiguiente pérdida de capacidad de oxidación de Hg⁰.

La figura 3.2.3 representa los porcentajes de Hg⁰, Hg²⁺ y Hg_p producidos en las atmósferas de combustión y oxidación. El porcentaje de oxidación de mercurio registrado como consecuencia a la interacción entre éste y el resto de componentes de la mezcla gaseosa (oxidación homogénea) fue del 15±3% en ambas atmósferas. Esta oxidación se incrementó significativamente en presencia de los catalizadores, alcanzando valores cercanos al 80% en condiciones de oxidación.

Además de las reacciones de oxidación, se ha considerado la posibilidad de que el mercurio quedara retenido en el catalizador modificando su actividad catalítica. Excepto con el catalizador V/W/TiO₂, donde el porcentaje de Hg_p se aproximó al 20% en la atmósfera de combustión, las limitaciones cinéticas derivadas de los bajos tiempos de contacto entre el gas

y el catalizador pudieron dificultar la adsorción de mercurio sobre los catalizadores hasta el punto de que, en condiciones de oxidación, la retención fue prácticamente inexistente. Por otra parte, la presencia de Mn como dopante, aunque favoreció la oxidación de mercurio, disminuyó el porcentaje de Hg_p , lo que puede atribuirse a la reducción de superficie BET observada cuando los catalizadores fueron dopados con Mn.

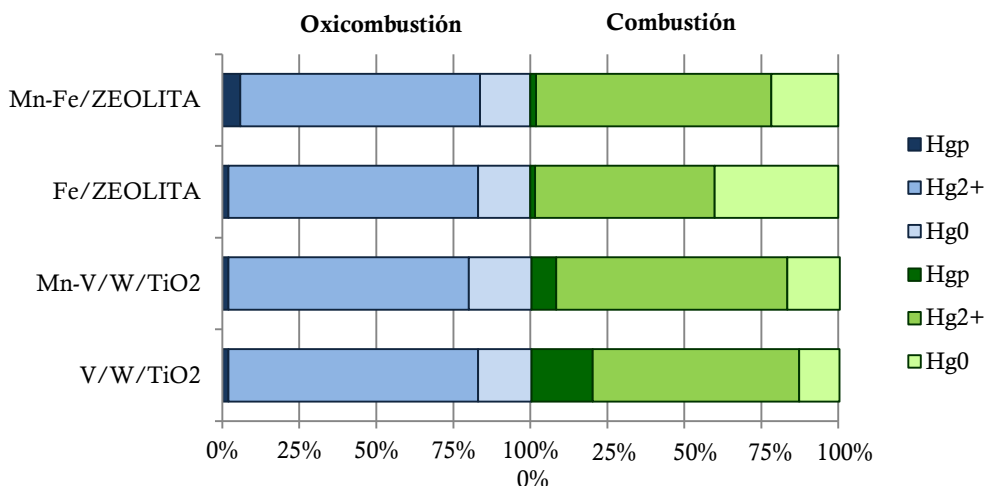


Figura 3.2.3. Porcentajes de Hg^0 , Hg^{2+} y Hg_p registrados en condiciones de oxidación y combustión en aire.

Las diferencias en la distribución de las especies de mercurio observadas en condiciones de combustión cuando se utilizaron catalizadores diferentes, no pudo apreciarse cuando los ensayos se realizaron con la atmósfera de oxidación. Debe tenerse en cuenta que en la atmósfera de oxidación, los elevados porcentajes de Hg^{2+} producidos pudieron estar relacionados con los bajos rendimientos de conversión de NOx observados, lo que permitiría inferir que: i) la mayor cantidad de NH_3 libre derivada del menor grado de conversión de los NOx no inhibió la oxidación de mercurio y ii) el incremento en la concentración de NOx favoreció la oxidación de mercurio, tal como reflejan las reacciones 3.1.8 y 3.1.11 y los resultados detallados en el *Capítulo 3.1*. Además debe considerarse la posibilidad de que, en presencia de una elevada proporción de CO_2 , se establecieran relaciones competitivas por los centros activos de adsorción de mercurio, dificultando su retención y favoreciendo su liberación como Hg^{2+} .

3.2.4. Conclusiones.

El estudio de la capacidad de los catalizadores para oxidar mercurio en condiciones de oxicomustión y combustión en aire mostró un elevado grado de oxidación de Hg^0 cuando la atmósfera empleada estaba enriquecida en CO_2 . Estos resultados sugieren que, dado que la conversión de NO_x fue inferior bajo estas condiciones, la mayor proporción de NO_x libre incrementa la oxidación homogénea del mercurio. Además, la elevada concentración de CO_2 en la mezcla gaseosa pudo disminuir el número de centros activos para la adsorción del mercurio, impidiendo su retención sobre el catalizador. Bajo estas condiciones, la influencia de la composición de los catalizadores se vio eclipsada por el efecto de la composición gaseosa.

3.2.5. Publicación II.



Mercury oxidation in catalysts used for selective reduction of NO_x (SCR) in oxy-fuel combustion.

Nuria Fernández-Miranda, M. Antonia López-Antón,
Mercedes Díaz-Somoano, M. Rosa Martínez-Tarazona.

Chemical Engineering Journal 285, 2016, 77-82.

DOI: 10.1016/j.cej.2015.10.022

3.2.6. Referencias bibliográficas.

- Bessone, J. B. *The activation of aluminium by mercury ions in non-aggressive media*. Corros. Sci. 48, 2006, 4243-4256.
- Cao, Y., Chen, B., Wu, J., Cui, H., Smith, J., Chen, K. c., Chu, P., Pam, P. W. *Study of mercury oxidation by a selective catalytic reduction catalyst in a pilot-scale slipstream reactor at a utility boiler burning bituminous coal*. Energy Fuels 21, 2007, 145-156.
- Dranga, B-A., Lazar, L., Koeser, H. *Oxidation catalysts for elemental mercury in flue gases -a review*. Catalysts 2, 2012, 139-170.
- Eom, Y., Jeon, H. S., Ngo, A. T., Kim, J., Lee, G. T. *Heterogeneous mercury reaction on a selective catalytic reduction (SCR) catalyst*. Catal. Lett. 121, 2008, 219-225.

- EPA, 2002. *EPA air pollution control cost manual*. U.S. Environmental Protection Agency, Office of Air Quality Planning and Standards. Disponible en: <http://www3.epa.gov/ttn/catc/dir1/cs4-2ch2.pdf>
- E-PRTR, 2014. *Registro Europeo de Emisiones y Fuentes Contaminantes*. Agencia Europea de Medio Ambiente.
- Eswaran, S., Stenger, H. G. *Understanding mercury conversion in selective catalytic reduction (SCR) catalysts*. Energy Fuels 19, 2005, 2328-2334.
- Gutberlet, H., Schluten, A., Lienta, A. *SCR impacts on mercury emissions on coal-fired boilers*. In: EPRI's SCR Workshop, Memphis, Tennessee, 2000.
- He, C., Shen, B., Chen, J., Cai, J. *Adsorption and oxidation of elemental mercury over Ce-MnO_x/Ti-PILCs*. Environ. Sci. Technol. 48, 2014, 7891-7898.
- He, S., Zhou, J., Zhu, Y., Luo, Z., Ni, M., Cen, K. *Mercury oxidation over a vanadia-based selective catalytic reduction catalyst*. Energy Fuels 23, 2009, 253-259.
- Hisham, M. H. M., Benson, S. W. J. *Thermochemistry of the deacon process*. Phys. Chem. 99, 1995, 6194-6198.
- Hou, W. H., Zhou, J. S., Yu, C. J., Gao, X., Luo, Z. Y. *Pd/Al₂O₃ sorbents for elemental mercury capture at high temperatures in syngas*. Ind. Eng. Chem. Res. 53, 2014b, 9909-9914.
- Hou, W., Zhou, J., Qi, P., Gao, X., Luo, Z. *Effect of H₂S/HCl on the removal of elemental mercury in syngas over CeO₂-TiO₂* Chem. Eng. J. 241, 2014a, 131-137.
- Hrdlicka, J.A., Seames, W.S., Mann, M.D., Muggli, D.S., Horabik, C.A. *Mercury oxidation in flue gas using gold and palladium catalysts on fabric filters*. Environ. Sci. Technol. 42, 2008, 6677-6682.
- ICAC, 1997. *White Paper: Selective catalytic reduction (SCR) control of NOx emissions*. Institute of Clean Air Companies. Washington, D. C. 1997.
- Ji, L., Sreekanth, P. M., Smirniotis, P. G., Thiel, S. W., Pinto, N. G. *Manganese oxide/titania materials for removal of NOx and elemental mercury from flue gas*. Energy Fuels 22, 2008, 2299-2306.
- Kamata, H., Uueno, S. I., Naito, t., Yamaguchi, A., Ito, S. *Mercury oxidation by hydrochloric acid over a VO_x/TiO₂ catalyst*. Catal. Commun. 9, 2008, 2441-2444.
- Kamata, H., Uueno, S. I., Naito, T., Yukimura, A. *Mercury oxidation over the V₂O₅(WO₃)/TiO₂ commercial SCR catalysts*. Ind. Eng. Chem. Res. 47, 2008, 8136-8141.
- Kilgroe, J., Senior, C. *Fundamental science and engineering of mercury control in coal-fired power plants*. In: Air Quality Fourth Conference, Arlington, VA, 2003.

- Lee, B. J., Lee, M. S., Lee, Y. I. *The characteristics of catalysts for mercury oxidation un thermal power plants*. Proc. World Acad. Sci. Eng. Technol. 44, 2008, 256-257.
- Lee, D. W., Yoo, B. R. *Advanced metal oxide (supported) catalysts: Synthesis and applications*. J. Ind. Eng. Chem. 20, 2014, 3947-3959.
- Lee, W., Bae, G. N. *Removal of elemental mercury Hg⁰ by nanosized V₂O₅/TiO₂ catalysts*. Environ. Sci. Technol. 43, 2009, 1522-1527.
- Li, H. L., Wu, C. Y., Li, Y., Zhang, J. Y. *CeO₂-TiO₂ Catalysts for Catalytic Oxidation of Elemental Mercury in Low-Rank Coal Combustion Flue Gas*. Environ. Sci. Technol. 45, 2011, 7394-7400.
- Li, J., Chang, H., Ma, L., Hao, R. T. *Low-temperature selective catalytic reduction of NO_x with NH₃ over metal oxide and zeolite catalysts-a review*. Catal. Today 175, 2011, 147-156.
- Normann, F., Andersson, K., Leckner, B., Johnsson, F. *Emission control of nitrogen oxides in the oxy-fuel process*. Prog. Energy Combust. 35, 2009, 385-397.
- Pan, H., Minet, R., Benson, S., Tsotsis, T. *Process for converting hydrogen chloride to chlorine*. Ind. Eng. Chem. Res. 33, 1994, 2996-3003.
- Pilling, M. J., Seakins, P. W. *Reaction Kinetics*. Ed. Oxford University Press, 1996.
- Qu, L., Li, C., Zeng, G., Zhang M., Fu, M., Ma, J., Han, F., Luo, D. *Support modification for improving the performance of MnO_x-CeO_y/g-Al₂O₃ in selective catalytic reduction of NO by NH₃*. Chem. Eng. J. 242, 2014, 76-85.
- Rallo, M., Heidel, B., Brechtel, K., Maroto-Valer, M. M. *Effect of SCR operation variables on mercury speciation*. Chem. Eng. J. 198-199, 2012, 87-94.
- Report *High Capacity Sorbents and Optimisation of Existing Pollution Control Technology for Mercury Capture in Industrial Combustion Systems*. Project RFCR-CT-2007-00007; p44, 2011. Disponible en: http://cordis.europa.eu/project/rcn/87193_en.html.
- Senior, C. *Mercury oxidation across SCRs in coal-fired power plants*. In Proceedings of Mercury Control Technology R&S Program Review, Pittsburgh, PA, USA, 12-14 July 2005.
- Sibley, F. A., Dene, C., Jimenez, A., Hinton, W. S. *Pilot scale studies on mercury oxidation by SCR catalyst*. In Proceedings of Power Plant Air Pollutant Control "Mega" Symposium, Baltimore, MD, USA 25-28 August 2008.
- Straube, S., Hahn, T., Koeser, H. *Adsorption and oxidation of mercury in tail-end SCR-DeNO_x plants-bench scale investigations and speciation experiments*. App. Catal. B. Environ. 79, 2008, 286-295.
- Wan, Q., Duan, L., He, K. B., Li, J. H. *Removal of gaseous elemental mercury over a CeO₂-WO₃/TiO₂ nanocomposite in simulated coal-fired flue gas*. Chem. Eng. J. 170, 2011, 512-517.

- Wang, P., Su, S., Xiang, J., You, H., Cao, F., Sun, L., Hu, S., Zhang, Y. *Catalytic oxidation of Hg⁰ by MnOx-CeO₂/ γ -Al₂O₃ catalyst at low temperatures*. *Chemosphere* 101, 2014, 49-54.
- Zhao, L., Li, C., Zhang, X., Zeng, G., Zhang, J., Xie, Y. *A review on oxidation of elemental mercury from coal-fired flue gas with selective catalytic reduction catalysts*. *Catal. Sci. Technol.* 5, 2015, 3459-3472.
- Zhuang, Y., Laumb, J., Liggett, R., Holmes, M., Pavlish, J. *Impacts of acid gases on mercury oxidation across SCR catalyst*. *Fuel Process. Technol.* 88, 2007, 929-934.



Mercury oxidation in catalysts used for selective reduction of NO_x (SCR) in oxy-fuel combustion



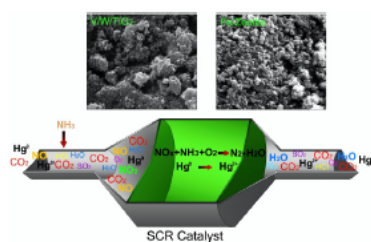
Nuria Fernández-Miranda, M. Antonia Lopez-Anton*, Mercedes Díaz-Somoano, M. Rosa Martínez-Tarazona

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

HIGHLIGHTS

- NO_x conversion is lower in an enriched CO₂ than in an enriched N₂ atmosphere.
- Hg oxidation is higher in an enriched CO₂ than in an enriched N₂ atmosphere.
- The effect of the gas composition eclipses the different nature of the catalysts.

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Article history:

Received 11 May 2015

Received in revised form 29 September 2015

Accepted 1 October 2015

Keywords:

Mercury

Catalysts

Oxy-combustion

ABSTRACT

Emissions of mercury (Hg) and their control are a well-known problem for conventional coal combustion power plants but they still represent a challenge for relatively new technologies such as the oxy-combustion. In oxy-fuel combustion systems it is important that Hg be in its oxidized form (Hg²⁺) because in the form of elemental mercury (Hg⁰), it can damage the CO₂ compression units. In conventional air combustion some catalysts used in selective catalytic reduction (SCR) of NO_x could also co-benefit Hg oxidation. This study evaluates the oxidation of Hg in the presence of several SCR catalysts under an oxy-combustion atmosphere focusing on the main differences with conventional air coal combustion. In the experimental conditions of this study, a higher mercury oxidation was observed in the CO₂-enriched atmosphere due to the fact that in this atmosphere the conversion of NO_x was lower, which resulted in a higher concentration of NO and NO₂ free to homogeneously oxidize mercury. In oxy-combustion conditions the high amount of CO₂ and H₂O present may block the active sites for mercury adsorption. Moreover, the differences between the active sites of catalysts based on V/W/TiO₂ and Fe/Zeolite with/without Mn as doping agent were eclipsed by the effect of the flue gas composition. © 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction.

During the last decade, oxy-fired coal power plants have emerged as a promising technology for CO₂ capture. In oxy-combustion plants, coal is burned with a mixture of O₂ and recirculated flue gas, instead of air. This results in a flue gas stream with a high concentration of CO₂, suitable for purification, compression and storage. Despite the significant amount of fundamental and experimental research carried out on the oxy-combustion process^{1,2}, some uncertainties, such as the behavior of mercury and its control, still remain unsolved. Under oxy-fuel conditions higher Hg concentrations than in air-firing are to be expected^{3,4}. High concentrations of mercury are a matter of concern not only because they are

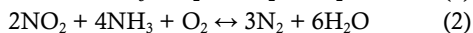
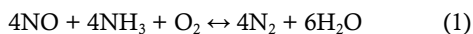
a danger to the environment but also because they cause technological problems as Hg can corrode the Al-alloys in the CO₂ compression units^{5,6}.

During combustion, mercury present in coal evaporates as elemental mercury (Hg⁰), but as the flue gas cools, it is partially transformed into oxidized species (Hg²⁺). The distribution, speciation and capture of Hg in a power plant depend on its content in the coal, the combustion conditions, halogen and sulfur species in the gas stream, unburned particles in fly ashes, etc. It is well known that Hg²⁺ can be retained in the flue gas desulphurization (FGD) units and particulate control systems and that Hg⁰ is more difficult to remove due to its insolubility in water and high volatility. Hg speciation and capture in oxy-fuel

conditions may differ from coal combustion with air due to the increase in H₂O, HCl, SO_x and Hg concentrations in the flue gas and the change in NO_x concentrations caused by the absence of airborne N₂ in oxy-combustion mode⁷⁻⁸. The presence of H₂O, HCl, NO_x and SO_x in the gas may improve the homogeneous oxidation of Hg depending on their relative proportions and concentrations⁹. The emissions control units installed in power stations are also a very important factor in controlling Hg. FGD units, filters and selective catalytic reduction (SCR), installed for the control of SO_x, particulate matter and NO_x, respectively¹⁰⁻¹¹, may play an important role in mercury behaviour and capture.

This study is focused on evaluating the influence of some of the catalysts commonly used for SCR on Hg behavior in oxy-fuel combustion conditions.

The goal of SCR technology¹² is to reduce NO_x to nitrogen and water by injecting NH₃ according to the following reactions:



The reaction occurs over a catalyst, usually at 300-400°C. A co-benefit of SCR implementation is that it is also effective for oxidizing Hg⁰ to Hg²⁺ favoring its retention in fly ashes and FGD systems¹³⁻¹⁴, and in the case of the oxy-combustion, avoiding the corrosion caused by Hg⁰ in the compression units. A wide range of SCR catalysts are available. Most of them are prepared by using ceramic materials as supports, such as TiO₂, Fe₂O₃, Al₂O₃ or zeolite, and active catalytic components such as oxides of base metals (such as V, Cr, Mn, Co, W and Mo) or noble metals (Pt, Pd)¹⁵. There is a wide body of research focused on improving the activity of the catalyst¹⁶⁻¹⁷ but there is a lack of knowledge on the behavior of SCR for emerging applications such as oxy-combustion¹⁸⁻¹⁹. An increase in the CO₂ concentration is not considered to have any effect on the behavior of the catalyst. However, an increase in SO₂ and SO₃ concentration in the flue gas of oxy-combustion^{10,20-22} can undermine the performance of the catalyst. SO₃ is known to form a sticky and corrosive ammonium bisulfate when

NH₃ is added²³⁻²⁴ and therefore, severe clogging of the catalyst can be expected. In a similar way, water vapor can contribute to reducing the number of available active sites on the surface of the catalyst¹⁷. Changes in the flue gas composition and the effectiveness of the SCR system can modify the speciation of mercury²⁵, thereby affecting mercury retention during the oxy-combustion process. Wang et al.¹¹ evaluated the efficiency of a V₂O₅-WO₃/TiO₂ catalyst for Hg⁰ removal in a CO₂-enriched gas containing different concentrations of O₂, CO₂, NO and NH₃. They recorded a high level of removal at 250-350°C for both Hg⁰ and NO, attributing the removal of Hg⁰ mainly to Hg oxidation. The degree of Hg oxidation throughout the SCR unit can also vary in the presence of other gases such as SO_x, HCl and H₂O. Mitsui et al.³ found that in a oxy-fuel combustion atmosphere, Hg oxidation throughout the SCR increased as the incoming HCl concentration increased, although the effect of HCl was similar to that of HCl in air combustion. Zhuang et al.²⁶ also analyzed the individual effects of HCl, SO₂ and SO₃ and concluded that sulfur species compete with HCl for adsorption sites on the SCR catalyst surface, reducing its capacity for Hg oxidation. Although the results described help in predicting the behavior of Hg in a SCR catalyst, more studies are necessary in order to confirm whether Hg oxidation takes place across a SCR unit in oxy-combustion conditions where not only CO₂ but also H₂O is present in high concentrations, and to reveal possible differences with an air combustion system.

The objective of the present work is to evaluate the oxidation and possible capture of Hg by SCR catalysts (V/W/TiO₂ and Fe/Zeolite) under a simulated flue gas of oxy-combustion where all the main possible gases are present (CO₂, SO_x, HCl, O₂, NO_x, H₂O, NH₃ and N₂).

2. Experimental part.

2.1 Catalysts.

The SCR catalysts were prepared by the Johnson Matthey technology center using an impregnation method in which the active SCR base metal component (Fe, V and W) was first

impregnated on a powder support (TiO_2 and Zeolite) and then dried and calcined at 500°C . The powder catalysts were also aged hydrothermally at 550°C for 48hrs to simulate a de-greening phase or to partially age the catalysts. The effect of a separate mercury oxidation component on the powder-impregnated SCR catalysts was investigated by doping the standard SCR catalyst samples with manganese (Mn). The samples were characterized by different methods including surface area and porosity, XPS, XRD, H_2 TPR, NH_3 TPD and RAMAN spectroscopy. The results obtained have been published in the RFCR-CT-2007-00007 project report²⁷.

2.2 Experimental device.

The capacity of the catalysts for NOx reduction and Hg retention and oxidation was evaluated in the experimental laboratory scale device illustrated in Figure 1 (A) and Figure 1 (B), respectively.

The device consists of: (1) a gas blending station equipped with mass flow controllers for preparing the different gas compositions (Table 1) focusing on the gas composition that simulates a typical oxy-combustion atmosphere (64% CO_2 , 20% N_2 , 12% H_2O , 4% O_2 , 1000 ppm SO_2 , 600 ppm NO , 100 ppm NO_2 and 25 ppm HCl); (2) a glass reactor (length, 500 mm; diameter, 25 mm) where the catalyst bed is situated. The bed was prepared by mixing 0.08 g of catalyst with 0.40 g of sand in order to avoid an excess of pressure in the system. The sand was previously tested showing not mercury retention and oxidation. The reactor was kept at 350°C . The total volume of flow gases that passed through the catalyst bed was $0.5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$; (3) a TESTO 350 Gas Analyzer to evaluate the reduction of NOx (Figure 1(A)); (4) a calibrated permeation tube (VICI Metronic) placed inside a glass "U" tube immersed in a water bath to obtain $100 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ of Hg^0 in gas phase and; (5) a continuous mercury analyzer (VM-3000) that monitored the signal of Hg^0 at the outlet of the

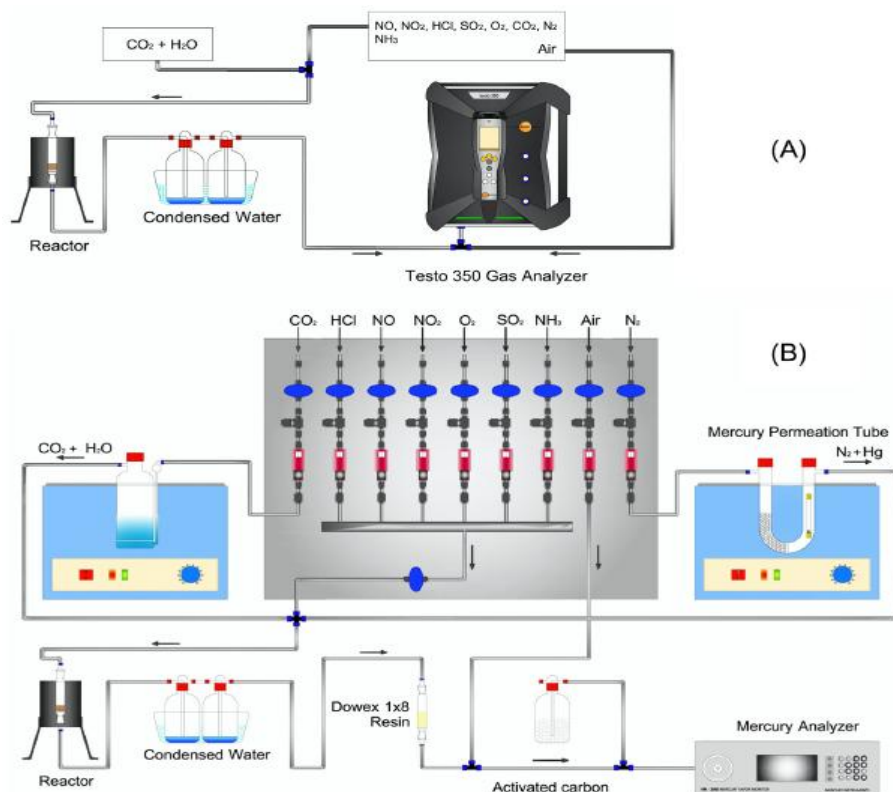


Figure 1. Schematic diagram of the experimental device for (A) NOx reduction and (B) Hg retention and oxidation.

Table 1. The composition of the main atmospheres evaluated.

| | Oxy-combustion | Air-combustion | NOx +NH ₃ +O ₂ |
|------------------|----------------|----------------|--------------------------------------|
| CO ₂ | 64% | 20% | ----- |
| N ₂ | 20% | 70% | balance |
| H ₂ O | 12% | 6% | ----- |
| O ₂ | 4% | 4% | 4% |
| SO ₂ | 1000 ppm | 1000 ppm | ---- |
| NO | 600 ppm | 600 ppm | 600 ppm |
| NO ₂ | 100 ppm | 100 ppm | 100 ppm |
| HCl | 25 ppm | 25 ppm | ----- |
| NH ₃ | 1000 ppm | 1000 ppm | 1000 ppm |

reactor (Figure 1(B)). The Hg²⁺ was captured by an ion exchanger resin (Dowex 1x8), suitable for the selective capture of Hg²⁺ species²⁸. The resin was conditioned with a solution of HCl:H₂O (1:1) at 90°C for 30 minutes and then filtered and dried. The resin was placed prior to the Hg⁰ continuous analyzer in such a way that the total mercury concentration was balanced. The Hg²⁺ in the resin and in the condensed water at the end of the experiments and the mercury retained in the catalyst were measured using an automatic mercury analyzer (AMA 254).

3. Results and discussion.

3.1 Characterization and activity of the catalysts.

A summary of the most important conclusions from the characterization of the catalysts studied (V/W/TiO₂, Mn-V/W/TiO₂, Fe/Zeolite and Mn-Fe/Zeolite) has already been provided in a previous work²⁷. Its findings that may help to interpret the results of the present study are the following: (i) When the SCR catalysts were doped with Mn (5-10 wt%) the specific surface area decreased, indicating that impregnation with metal species may have blocked or restricted access to the porous sites and (ii) analysis by XPS showed that the concentration of Mn on the surface of the Fe/Zeolite support was lower than on the V/W/TiO₂ catalysts, suggesting that the shielding effect was greater or that more dopants were being exchanged inside the bulk of the Fe/Zeolite material. The characteristics of the catalyst doped with Mn are mentioned here because this metal was added to improve Hg interactions.

In Project RFCR-CT-2007-00007²⁷ the catalytic activity of the SCR catalysts in the conversion of NOx and NH₃ to N₂ + H₂O was also investigated. In that study, the tests were carried out in conditions of 200 ppm NOx, 200 ppm NH₃, 12% O₂, 4.5% CO₂, 4.5% H₂O, 200 ppm CO, 100 ppm C₃H₆, 20 ppm SO₂ and a N₂ balance. It was found that the selective catalytic reduction performances of the fresh zeolite and V/W/TiO₂ catalysts were very similar (~95% NOx conversion). However, the Fe/zeolite had reduced SCR activity (~55%) after being doped with Mn. This may have been due to blockage of active sites and/or the exchange of metal ions which reduces the acidity of the catalysts. In the case of the V/W/TiO₂ catalysts the addition of Mn had little, to no effect, on the catalytic activity as the active sites were of a different nature to those of zeolites. As expected the catalytic activity decreased after ageing²⁷.

In light of the above results, the Hg behavior across the V/W/TiO₂ and Fe/Zeolite catalysts in an oxy-combustion atmosphere was evaluated using the experimental device described in Figure 1. Since the catalysts need to be effective for both the reduction of NOx and the oxidation of Hg⁰, catalytic activity for NOx reduction in these new conditions was assessed first (Figure 1(A)). The experiments were carried out over a period of 12 h using the fresh catalysts with different gas compositions, as shown in Table 1. In this way the effect of the oxy-fuel gas composition can be evaluated and the differences between an oxy-combustion and an air combustion gas composition can be identified. The catalysts achieved NOx reduction efficiencies ranging from 88 to 99% when no reactive gases were present,

that is, in atmospheres that only contained NO₂, NO, NH₃ and O₂ (Figures 2-3) (Reactions (1) and (2)). It is worth noting that, the percentages of NO and NO₂ conversion throughout the SCR catalyst decreased greatly in the oxy-combustion atmosphere 600 ppm NO, 100 ppm NO₂, 4% O₂, 64% CO₂, 20% N₂, 12% H₂O, 1000 ppm SO₂ and 25 ppm HCl plus 1000 ppm NH₃, (Figures 2-3). The capacity of the catalysts to convert NOx was also lower in the atmosphere simulating conventional coal combustion with air. The explanation for this low reactivity must be sought in the reactive gases. The deactivating effect of SO₂ on SCR catalysts, mainly in those supported on zeolite, is well known^{17,24}, but it is not the only factor responsible for the deactivation of the catalyst.

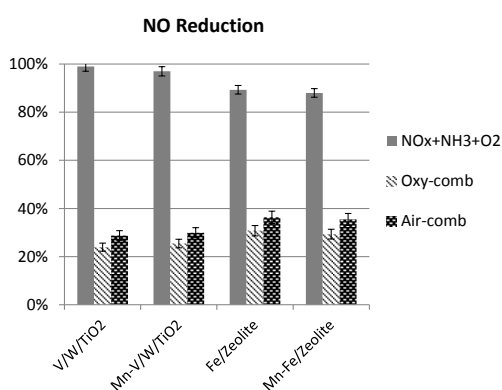


Figure 2. Performance of the SCR catalysts at 350°C on NO conversion in different flue gas composition.

In fact, the reduction of NOx was lower in the oxy-combustion atmosphere than in the air combustion atmosphere (Figures 2-3), whereas the SO₂ concentration and also the concentration of HCl were the same in both atmospheres. It appears that the different concentrations of CO₂ and H₂O also influence the reduction of NOx. CO₂ and H₂O are present in oxy-fuel combustion in concentrations that are very different to those of air combustion. To establish why the reduction of NOx decreased in oxy-combustion conditions to a greater extent than under air combustion (Figures 2-3), a series of experiments was carried out in which the concentration of H₂O was varied from 6 to 12%, while the CO₂ content was kept at 35%. The percentage of NOx reduction was similar in all cases. However, when the experiments were conducted in an atmosphere

with 16 and 64% CO₂ but without H₂O, the activity of the catalyst was lower in the atmosphere with the higher CO₂ concentration. It must be borne in mind that the diffusivity of NOx may be different in an atmosphere enriched in CO₂ to what it is in N₂²⁹. In fact, according to a simplified equation of Fuller et al.³⁰ the coefficients of diffusivity for NO and NO₂ in an atmosphere enriched in CO₂ in the experimental conditions of this study are 0.667 and 0.658 cm²s⁻¹, respectively, whereas in an atmosphere enriched in N₂ they are 1.015 and 0.831 cm²s⁻¹, respectively. The conversion of NOx is a mass transfer process which will be more limited in a CO₂ than in a N₂ atmosphere. Also to be taken into account is the possibility that CO₂ blocks, or competes for, the active sites of the catalysts, contributing, together with the acid gases, to a decrease in the efficiency of NOx conversion. H₂O, on the other hand, although it may also contribute to the destruction of the active sites of the catalyst, is not such a critical component because it is already being produced by the SCR reactions (Reactions (1) and (2)).

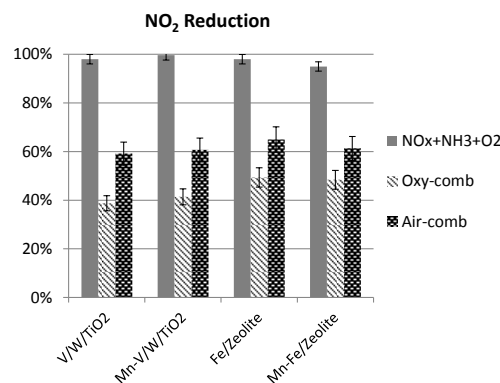


Figure 3. Performance of the SCR catalysts at 350 °C on NO₂ conversion in different flue gas compositions.

3.2 Mercury behavior in the presence of the catalysts.

To evaluate the behavior of mercury in the presence of the catalysts, experiments were carried out in a simulated oxy-combustion flue gas and under an air coal combustion atmosphere. The mercury conversion rate with SCR depends on factors such as the temperature,

acid gas composition and ammonia dosing rate³¹. The effect of these parameters has been previously evaluated in the Project RFCR-CT-2007-00007²⁷. In general, it can be inferred that i) when the temperature is increased, the oxidation of mercury decreases, ii) HCl has a beneficial effect on mercury oxidation iii) when the SO₂ concentration is increased slightly, mercury oxidation may be favored due to the higher acid load of the catalyst, making the catalysts more active for mercury oxidation and iv) a high concentration of ammonia can overload the catalysts' active sites and reduce the rate of mercury conversion. The task now is to assess the role of CO₂ and H₂O in the oxidation of mercury in the presence of the catalysts.

Figures 4 and 5 show the percentages of i) mercury (Hg⁰+Hg²⁺) retained in the catalysts (i.e., Hgp), ii) the oxidized mercury in gas phase (Hg²⁺), resulting from homogeneous oxidation (gas-gas interaction) and heterogeneous oxidation (gas-catalytic interaction), and iii) the elemental mercury that was not retained in the sorbent (Hg⁰).

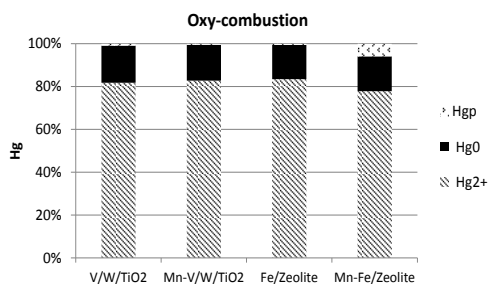


Figure 4. Percentages of mercury retained in the catalysts (Hgp), oxidized mercury (Hg²⁺) and elemental mercury (Hg⁰) in an oxy-combustion atmosphere.

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⁺ species²⁸. A resin bed was placed after the reactor in each mercury experiment which was then directly analyzed by means of AMA. The Hg²⁺ from homogeneous oxidation is the result of an analysis of the resin without the catalyst, whereas the Hg²⁺ from heterogeneous oxidation is the amount of Hg²⁺ retained in the resin after the reactor with the catalyst. 15±3% of the Hg²⁺ was

produced by homogeneous oxidation in both the simulated oxy-combustion and air combustion atmospheres (dotted line in Figures 4 and 5). The oxidation of Hg increased significantly in the presence of the V/W/TiO₂ and Fe/Zeolite catalysts in both atmospheres. However, in the oxy-combustion atmosphere the oxidation was higher (~80%) and mercury retention was negligible (Figure 4).

Apart from the mercury oxidation reactions, the possibility that mercury might be retained in the catalyst also needs to be considered. The highest percentage of mercury retained in the sorbent (~20%), represented as Hgp, was achieved by V/W/TiO₂ in the conventional air coal combustion atmosphere (Figure 5). Wang et al.¹¹ proposed several reactions to explain mercury retention via mercury oxidation involving V₂O₅, O₂ and CO₂. However, in the present study, the catalyst-gas contact time was less than 1 second, implying that kinetic limitations in the reaction between Hg and V₂O₅ must be the cause of the low level of mercury removal, to the point where it was almost zero in oxy-fuel conditions.

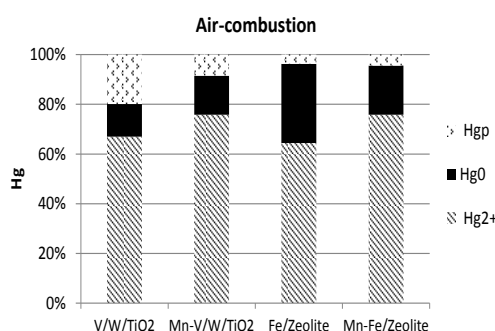
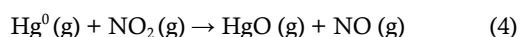
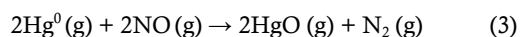


Figure 5. Percentages of mercury retained in the catalysts (Hgp), oxidized mercury (Hg²⁺) and elemental mercury (Hg⁰) in a coal combustion atmosphere.

In the air combustion atmosphere differences became apparent when the catalyst was doped with Mn. The presence of Mn increased the oxidation of Hg but led to a decrease in mercury retention capacity. This was not altogether unexpected because the previous results obtained from the characterization of these catalysts²⁷ indicated a loss of BET surface area which would result in a decrease in mercury capture on the

solid. It is to be noted that the distribution of mercury species was similar with either catalyst in the oxy-combustion atmosphere (Figure 4). It can be inferred, therefore, that the differences in the characteristics of the catalysts were eclipsed by the effect of the flue gas composition. In the oxy-combustion atmosphere Hg^{2+} was the main mercury species. A slightly lower NOx conversion was observed in the oxy-combustion atmosphere than in the conventional air combustion atmosphere (Figures 2 and 3). The lower NOx conversion leaves more NH_3 free making it more difficult for the catalyst to oxidize the mercury³²⁻³³. However, the effect of NH_3 depends, among other factors, on the space velocity³², the effect of NH_3 being low at a low space velocity (1.38 s^{-1})³². In the present study the space velocity was $<0.1 \text{ s}^{-1}$. Therefore, the higher Hg oxidation observed in the oxy-combustion than in the air combustion atmosphere (Figures 4 and 5) is a consequence of the fact that the lower NOx conversion results in a higher concentration of NOx in the flue gas which, in turn, favors Hg homogeneous oxidation through Reactions (3) and (4)⁹.



Moreover, the large proportion of CO_2 might also be competing for the same adsorption sites as the mercury which would explain why the catalyst retained almost no mercury in the oxy-combustion atmosphere.

4. Conclusions.

A comparison of the capacities of SCR catalysts to oxidize and capture mercury in simulated atmospheres of air and oxy-combustion showed that a greater level of mercury oxidation was produced in the enriched- CO_2 atmosphere in the experimental conditions of this study. The results suggest that in an atmosphere enriched in CO_2 the conversion of NOx is lower than in an atmosphere enriched in N_2 , leaving more NO and NO_2 free to homogeneously oxidize mercury. Although kinetic limitations must also be taken into consideration, it can be inferred that in oxy-combustion conditions the presence of a large amount of CO_2 decreases the number of active

sites available for mercury adsorption. In these conditions, the different natures of the active sites of catalysts based on V/W/ TiO_2 or Fe/Zelite with/without Mn are eclipsed by the effect of the flue gas composition.

Acknowledgments.

The financial support for this work was provided by the National Research Program under project CTM2011-22921. The authors thank Johnson Matthey for supplying the catalysts employed in this study and PCTI Asturias for awarding Ms. Nuria Fernandez-Miranda a pre-doctoral fellowship.

References.

1. L. Zheng, Oxy-Fuel Combustion for Power Generation and Carbon Dioxide (CO_2) Capture, Woodhead Publishing Series in Energy, ISBN: 978-1-84569-671-9, 2011, 400 pp.
2. G. Scheffknecht, L. Al-Makhadmeh, U. Schnell, J. Maier, Oxy-fuel coal combustion-A review of the current state-of-the-art, Int. J. Greenhouse Gas Control 5 (2011) 16-35.
3. Mitsui, N. Imada, H. Kikkawa, A. Katagawa, Study of Hg and SO_3 behavior in flue gas of oxy-fuel combustion system, Int. J. Greenhouse Gas Control 5 (2011) 143-150.
4. B. Roy, W.L. Choo, S. Bhattacharya, Prediction of distribution of trace elements under oxy-fuel combustion condition using Victorian brown coals, Fuel 114 (2013) 135-142.
5. J.B. Bessone, The activation of aluminium by mercury ions in non-aggressive media, Corros. Sci. 48 (2006) 4243-4256.
6. S.O. Santos, IEA Greenhouse. Gas R&D Programme Cheltenham, MEC7 Workshop DLCS, Strathclyde University, United Kingdom, 2010.
7. J.H. Pavlish, L.L. Hamre, Y. Zhuang, Mercury control technologies for coal


- combustion and gasification systems, *Fuel* 89 (2010) 838-847.
8. R. Spörl, Flue Gas Impurities, their impact and control under oxy-fuel conditions, 5th Oxy-Fuel Capacity Building Course, Ponferrada, Spain 9th, 2013.
 9. N. Fernández-Miranda, M.A. Lopez-Anton, M. Díaz-Somoano, M.R. Martínez-Tarazona, Effect of oxy-combustion flue gas on mercury oxidation, *Environ. Sci. Technol.* 48 (2014) 7164-7170.
 10. R. Spörl, J. Maier, L. Belo, K. Shah, R. Stanger, T. Wall, G. Scheffknecht, Mercury and SO₃ emissions in oxy-fuel combustion, *Energy Procedia* 63 (2014) 386-402.
 11. F. Wang, G. Li, B. Shen, Y. Wang, C. He, Mercury removal over the vanadia-titania catalyst in CO₂-enriched conditions, *Chem. Eng. J.* 263 (2015) 356-363.
 12. F. Normann, K. Andersson, B. Leckner, F. Johnsson, Emission control of nitrogen oxides in the oxy-fuel process, *Prog. Energ. Combust.* 35 (2009) 385-397.
 13. H. Gutberlet, A. Schluten, A. Lienta, SCR impacts on mercury emissions on coal-fired boilers, EPRI's SCR Workshop, Memphis, Tennessee, 2000.
 14. J. Kilgroe, C. Senior, Fundamental Science and Engineering of Mercury Control in Coal-fired Power Plants, Air Quality IV Conference, Arlington, VA, 2003.
 15. D.W. Lee, B.R. Yoo, Advanced metal oxide (supported) catalysts: Synthesis and applications, *J. Ind. Eng. Chem.* 20 (2014) 3947-3959.
 16. L. Qu, C. Li, G. Zeng, M. Zhang, M. Fu, J. Ma, F. Zhan, D. Luo, Support modification for improving the performance of MnOx-CeO_y/γ-Al₂O₃ in selective catalytic reduction of NO by NH₃, *Chem. Eng. J.* 242 (2014) 76-85.
 17. J. Li, H. Chang, L. Ma, J. Hao, R.T. Yang, Low-temperature selective catalytic reduction of NO_x with NH₃ over metal oxide and zeolite catalysts-A review, *Catal. Today* 175 (2011) 147-156.
 18. X. Cheng, X.T. Bi, A review of recent advances in selective catalytic NO_x reduction reactor technologies, *Particuology* 16 (2014) 1-18.
 19. M.B. Toftegaard, J. Brix, P.A. Jensen, P. Glarborg, A.D. Jensen, Oxy-fuel combustion of solid fuels, *Prog. Energ. Combust.* 36 (2010) 581-625.
 20. D. Fleig, K. Andersson, F. Normann, F. Johnsson, SO₃ formation under oxy-fuel combustion conditions, *Ind. Eng. Chem. Res.* 50 (2011) 8505-8514.
 21. J. Ahn, R. Okerlund, A. Fry, E.G. Eddings, Sulfur trioxide formation during oxy-coal combustion. *Int. J. Greenhouse Gas Control* 5 (2011) 127-135.
 22. J.R. Kenney, M.M. Clrak, A.A. Levasseur, S.G. Kang, SO₃ emissions from a tangentially fired pilot scale boiler operating under oxy-combustion conditions, IEA GHG Special Workshop on Oxyfuel Combustion, London, UK, January 26th, 2011.
 23. M. Klostermann, Efficiency increase of the oxyfuel process by waste heat recovery considering the flue gas treatment, In: 3rd workshop of the IEA GHG international oxy-combustion network. Yokohama, Japan, March 5-6, 2008.
 24. Z. Sheng, Y. Hu, J. Xue, X. Wang, W. Liao, SO₂ poisoning and regeneration of Mn-Ce/TiO₂ catalyst for low temperature NO_x reduction with NH₃, *J. Rare Earth.* 30 (2012) 676-682.
 25. L. Hailong, L. Ying, W. Chang-Yu, Z. Junying, Oxidation and capture of elemental mercury over SiO₂-TiO₂-V₂O₅ catalysts in simulated low-rank coal combustion flue gas, *Chem. Eng. J.* 169 (2011) 186-193.

26. Y. Zhuang, J. Laumb, R. Liggett, M. Holmes, J.H. Pavlish, Impacts of acid gases on mercury oxidation across SCR catalyst, *Fuel Process. Technol.* 88 (2007) 929-934.
27. Report *High Capacity Sorbents and Optimisation of Existing Pollution Control Technology for Mercury Capture in Industrial Combustion Systems*. Project RFCR-CT-2007-00007; p44, 2011. Available in: http://cordis.europa.eu/project/rcn/87193_en.html
28. A. Fuente-Cuesta, M. Díaz-Somoano, M.A. López-Antón, M.R. Martínez-Tarazona, Oxidised mercury determination from combustion gases using an ionic exchanger, *Fuel* 122 (2014) 218-222.
29. M.J. Tang, R.A. Cox, M. Kalberer, Compilation and evaluation of gas phase diffusion coefficients of reactive trace gases in the atmosphere: volume 1. Inorganic compounds, *Atmos. Chem. Phys.* 14 (2014) 9233–9247.
30. E.N. Fuller, P.D. Schettler, J.C. Giddings, New method for prediction of binary gas-phase diffusion coefficients, *Ind. Eng. Chem.* 58 (1966) 18–27.
31. M. Rallo, B. Heidel, K. Brechtel, M. M. Maroto-Valer. Effect of SCR operation variables on mercury speciation, *Chem. Eng. J.* 198-199 (2012) 87-94.
32. C. Richardson, T. Machalek, S. Miller, C. Dene, R. Chang, Effect of NOx Control Processes on Mercury Speciation in Utility Flue Gas, *J. Air Waste Manage. Assoc.* 52 (2002) 941-947.
33. Y. Gao, Z. Zhang, J. Wu, L. Duan, A. Umar, L. Sun, Z. Guo, Q. Wang, A Critical Review on the Heterogeneous Catalytic Oxidation of Elemental Mercury in Flue Gases, *Environ. Sci. Technol.* 47 (2013) 10813–10823.



Capítulo 3.3

Retención de mercurio en cenizas
volantes en procesos de oxidación



En este capítulo se identifican y discuten los mecanismos de interacción de las especies de mercurio en fase gas con las cenizas volantes, en los gases producidos en la oxidación de carbón y se comparan con los observados al emplear una atmósfera inerte. Para ello:

- Se seleccionaron cenizas volantes procedentes de tres plantas de combustión de lecho fluidizado, dos de ellas operando en condiciones de oxidación y la tercera de condiciones de combustión en aire.
- Se evaluó la oxidación heterogénea de mercurio en las cenizas volantes
- Se identificaron los compuestos de mercurio retenidos en las cenizas volantes mediante técnicas de desorción a temperatura programada (HgTPD) y de extracción secuencial.
- Se evaluó la estabilidad del mercurio contenido en las cenizas mediante la realización de ensayos de lixiviación.

3.3.1. Introducción.

Tal como se ha mencionado en el *apartado 1.3.5*, una parte del mercurio liberado durante la combustión de carbón queda retenido sobre la superficie de las cenizas volantes (Hg_p) las cuales son posteriormente separadas de la corriente gaseosa en los sistemas de captación de partículas.

Las cenizas volantes están constituidas mayoritariamente por óxidos metálicos resultantes de las transformaciones de la materia mineral del carbón durante la combustión. Además pueden incorporar cantidades variables de partículas de carbono y de compuestos de carbono condensados. Las principales especies que constituyen las cenizas son

aluminosilicatos vítreos, algunas fases cristalinas como la mullita y los óxidos de hierro y sulfatos y óxidos amorfos como la anhidrita, la cal y la periclase. El contenido de mercurio en las cenizas volantes es muy variable y depende de las propiedades del carbón, de las condiciones en que se produce la combustión, de la presencia de compuestos de cloro y azufre y de los sistemas de limpieza de gases de la planta de combustión, habiéndose informado concentraciones de mercurio en las cenizas comprendidas entre 0.01 y 12 ppm.

3.3.1.1. Estabilidad del mercurio en las cenizas volantes.

El interés en conocer la concentración y formas de combinación del mercurio en las cenizas volantes se debe a la posibilidad de que este subproducto pueda reutilizarse. Aunque las cenizas podrían destinarse a distintas aplicaciones [Mukherjee et al., 2008; Ahmaruzzaman, 2010], su uso principal lo constituyen distintas áreas de la construcción, donde se emplean en la elaboración de ladrillos y como aditivo del hormigón, en la construcción de carreteras y como relleno de tierras. Otras aplicaciones están en la agricultura o como materia prima para la preparación de zeolitas o adsorbentes de contaminantes en agua y gas.

Sin embargo, su utilización está condicionada a que cumplan una serie de estándares de calidad, por lo que la presencia de mercurio puede comprometer su aplicación en muchos de los campos mencionados e incluso en su consideración como residuos cuando no encuentren mercado. En todos los supuestos, deberá tenerse en cuenta la estabilidad que presenta el mercurio contenido en las cenizas frente a cambios de temperatura o en medios acuosos, es decir, la posibilidad de que se produzca su emisión al aire o su disolución. Respecto a las emisiones de mercurio al aire, algunos estudios han concluido que a temperatura ambiente, no solo no se produce la emisión de mercurio sino que, dependiendo de la composición de las cenizas, éstas pueden actuar como adsorbentes y llegar a capturar mercurio presente en la atmósfera [Gustin y Ladwig, 2004; Xin et al., 2006]. En cualquier caso, a partir de 300 °C, la emisión de mercurio de las cenizas comienza a ser significativa, incrementándose hasta alcanzar los 550 °C, temperatura a la cual la mayor parte ya ha sido emitido [Li et al., 2005; Rubel et al., 2006]. En lo que se refiere a la posible lixiviación de mercurio en contacto con agua, los ensayos realizados indican que la solubilidad de las especies de mercurio en las cenizas es generalmente baja [Gustin y Ladwig, 2004], aunque su control es imprescindible y su análisis debe llevarse a cabo antes de ser depositadas siguiendo los métodos normalizados.

3.3.1.2. Factores que condicionan la retención de mercurio en las cenizas volantes.

Aunque son numerosos los estudios que han pretendido explicar cómo se produce la retención de las especies de mercurio en las cenizas volantes, aún no se han podido establecer mecanismos generalizables que definan satisfactoriamente cómo se produce esta interacción, probablemente debido a la heterogénea composición de las mismas. Por un lado, esta retención podría ser consecuencia de la formación de enlaces químicos entre el mercurio y algunos componentes de las cenizas (procesos de quimisorción), lo que conllevaría la oxidación del mercurio en caso de que éste se encontrara en estado elemental. Por otra parte, el mercurio podría unirse a las cenizas mediante mecanismos físicos (o procesos de fisisorción) a través de interacciones débiles de Van Der Waals. Ninguna de estas posibles interacciones ha sido confirmada, pero sí se han identificado una serie de factores que pueden influir en la retención de mercurio en las cenizas.

- **Contenido de carbono en las cenizas volantes:** Numerosos estudios han encontrado que el mercurio podría quedar adsorbido en las partículas de carbono (también denominadas “inquemados”) presentes en las cenizas [Hwang et al., 2002; López-Antón et al., 2007a;], habiéndose observado en algún caso una relación entre la captura de mercurio y el contenido en carbono de las mismas, e incluso una relación entre la retención y características de los inquemados [Hower et al., 2000; Suárez-Ruiz y Parra, 2007; López-Antón et al., 2007b].
- **Área superficial y la porosidad:** El cálculo del área superficial permite estimar la superficie de que disponen las cenizas para que el mercurio se una a ellas. En general, este parámetro viene determinado por el contenido en inquemados [Lu et al., 2007] ya que la fracción mineral carece de porosidad y posee una baja área superficial. Diversos trabajos han establecido el papel de la porosidad (presencia de macro, meso y microporos) en la captura de mercurio en materiales de carbono [Kwon et al., 2002; López-Antón et al., 2009].
- **Tamaño de las partículas:** Aunque en los sólidos no porosos cuanto menor sea el tamaño de las partículas mayor es su área superficial, en el caso de las cenizas volantes, la diferente morfología y textura de las partículas de carbono, que generalmente son las de mayor tamaño, hace que las fracciones de partículas de mayor tamaño tengan mayor área superficial.
- **Composición de las cenizas.** Algunos de los componentes presentes en las cenizas pueden mejorar significativamente la retención del mercurio. Determinadas especies

de azufre presentan afinidad por el mercurio [Karatza et al., 2000]. La presencia de ciertos grupos funcionales de oxígeno o halógenos proporcionan centros de unión para el mercurio contribuyendo a su retención [Maroto-Valer et al., 2005] y determinados compuestos como los óxidos de manganeso [Li et al., 2007], los compuestos de sodio y calcio [Hutson, 2008] y el selenio [Huggins et al., 2003; López-Antón et al., 2007b] pueden también intervenir en su captura.

- **Temperatura de los gases del sistema:** La extensión con que la temperatura afecta a la captura de mercurio resulta difícil de predecir ya que depende de que el proceso de retención vaya a ser físico o químico. Sin embargo en la mayoría de los estudios se ha encontrado que temperaturas más bajas favorecen la retención de mercurio en las cenizas [Serre et al., 2000].
- **Concentración de mercurio en el sistema.** Aunque no existen muchos estudios al respecto, se ha observado que la cantidad retenida de mercurio aumenta a medida que se incrementa su concentración en fase gas [Serre et al., 2000].
- **Composición de los gases:** La exposición de las cenizas a ciertos gases presentes en las atmósferas de combustión pueden modificar la captura de mercurio. Con independencia de la posible oxidación homogénea, ya considerada en el capítulo 3.1, algunos gases presentes en la atmósfera de combustión también pueden reaccionar o adsorberse en las cenizas. De ellos, los que ejercen una mayor influencia son los compuestos de cloro y el SO₂ [Olson et al., 2005; Ochiai et al., 2009].
- **Sistemas de retención de partículas.** Los sistemas de retención de partículas más utilizados en las centrales de combustión de carbón son los precipitadores electrostáticos y los filtros de mangas. En general, estos últimos son más efectivos en la captura de mercurio [Wang et al., 2008] al proporcionar mayor tiempo de contacto entre el gas y las cenizas volantes.

3.3.1.3. Mecanismos de oxidación heterogénea del mercurio en centrales de combustión de carbón.

La importancia de las cenizas volantes en la especiación de mercurio ha sido observada tanto a escala de laboratorio como a nivel industrial apreciándose, no sólo cambios en la oxidación de mercurio sino ciertas reacciones que sólo tienen lugar en presencia de cenizas [Lee et al., 2006; Laural et al., 2000]. A pesar de ello, el mecanismo de oxidación

heterogénea de mercurio aún no ha sido convenientemente demostrado. Entre los mecanismos de reacción propuestos destacan el de tipo Langmuir-Hinshelwood, el de Eley-Rideal e incluso el de tipo Mars-Maessen, previamente especificados en el *apartado 3.2.1.2*.

Determinar el mecanismo de especiación de mercurio en presencia de cenizas volantes es una tarea sumamente compleja ya que, como se ha detallado en el apartado anterior, son muchos los factores que juegan un papel importante en la oxidación de mercurio. Dado que el conocimiento de éstos mecanismos permitiría adecuar las condiciones operacionales de las centrales de producción de energía basadas en procesos de oxidación y de los sistemas de captación de partículas favoreciendo la eliminación de mercurio elemental, el presente capítulo se centra en la identificación de las principales interacciones entre las especies de mercurio y las cenizas volantes en condiciones de oxidación. Para ello se evaluó la oxidación heterogénea del mercurio en un dispositivo experimental a escala de laboratorio, se identificaron las principales especies de mercurio retenidas en las cenizas y se compararon los resultados con aquellos obtenidos utilizando una atmósfera inerte.

3.3.2. Metodología experimental.

3.3.2.1. Las cenizas volantes.

Las cenizas volantes utilizadas en este estudio fueron muestreadas en tres plantas de combustión en lecho fluidizado, de las cuales, dos de ellas operaban en modo de oxidación y la tercera en modo de combustión en aire.

La composición química de las cenizas fue determinada por Fluorescencia de Rayos X (XRF) según la norma ASTM D 4326. El contenido en cloro se analizó por cromatografía iónica, mientras que la concentración de mercurio inicial presente en las cenizas se determinó usando el analizador AMA 254. El contenido en inquemados fue calculado como pérdida por calcinación (o “loss of ignition”, LOI) y el área superficial Brunauer-Emmett-Teller (BET) fue medida como la absorción volumétrica de N₂ a 77 K.

3.3.2.2. Dispositivo experimental para la retención de mercurio.

Los ensayos que permitieron la evaluación de las interacciones entre el mercurio y las cenizas volantes fueron llevados a cabo en un dispositivo experimental a escala de laboratorio similar al descrito en el *apartado 3.2.2.2*. Para la realización de estos ensayos, la temperatura a

la que se mantuvo el horno fue de 150 °C y la composición gaseosa empleada simuló una atmósfera típica de oxidación: 64% CO₂ + 20% N₂ + 12% H₂O + 4% O₂ + 1000 ppm SO₂ + 1000 ppm NO + 100 ppm NO₂ + 25 ppm HCl.

El registro de Hg⁰ durante los experimentos se llevó a cabo mediante el analizador VM-3000, mientras que el Hg²⁺ retenido en la resina Dowex 1x8 y el adsorbido en las cenizas se determinó en un analizador de mercurio ÁMA 254 (*aparato 3.1.2*).

3.3.2.3. Dispositivo experimental para la especiación del mercurio retenido en las cenizas.

La identificación de las especies de mercurio presentes en las cenizas volantes antes y después de llevar a cabo los ensayos de retención se realizó mediante un procedimiento de desorción térmica programada (HgTPD) [Rumayor et al., 2013; Rumayor et al., 2015]. El equipo consiste en un analizador de mercurio en continuo, modelo RA-915, acoplado a un horno, modelo PYRO-915 de Lumex (figura 3.3.1).

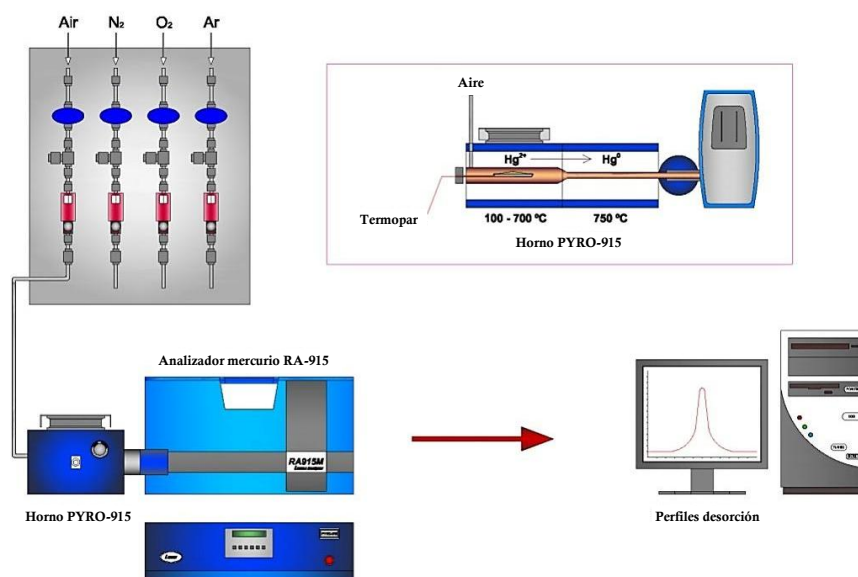


Figura 3.3.1. Esquema del dispositivo experimental de HgTPD.

Este horno consta de una primera cámara donde las cenizas volantes se someten a una rampa de temperatura programada liberándose los compuestos de mercurio en función de la temperatura y de una segunda cámara donde las especies liberadas se reducen a mercurio elemental. La rampa de temperatura utilizada en la primera cámara fue de 50 °C·min⁻¹ hasta alcanzar los 750 °C, mientras que la temperatura de la segunda cámara se mantuvo a 800 °C. Las especies de mercurio se determinaron en función de la temperatura a

la que éstas fueron liberadas comparándolas con perfiles de desorción de compuestos puros de mercurio previamente analizados.

Los resultados obtenidos con el dispositivo HgTPD fueron validados con los obtenidos empleando un método de extracción química secuencial, basado en una simplificación del "USA EPA Method 3200". Este método consiste en una extracción secuencial en tres pasos que divide las especies de mercurio en tres fracciones (F) en función de la solubilidad de las especies en cada fracción: F1 (fracción móvil) para Hg orgánico e inorgánico, F2 (fracción semimóvil) para Hg^0 y complejos de Hg^{2+} y F3 (fracción no móvil) para HgS principalmente. Las extracciones se llevaron a cabo en una unidad de extracción Vac Elut 20 Manifold, de Varian (figura 3.3.2).



Figura 3.3.2. Dispositivo empleado para la extracción secuencial de las especies de mercurio.

3.3.3. Resultados.

3.3.3.1. Determinación del mercurio en las cenizas.

Las cenizas CTCIU mostraron características similares independientemente del combustible utilizado o del punto de muestreo, detectándose en todas ellas un elevado contenido en calcio y azufre. La comparación entre las cenizas procedentes de procesos de oxidación y combustión en aire reflejó un mayor contenido en cloro e inquemados en las primeras, destacando la ceniza CTCIE con un contenido en Cl $\sim 0,6\%$, un 28% de LOI y alrededor de $39 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ de superficie BET. Este resultado no es generalizable y probablemente se deba a las peculiaridades de la planta en la que fueron obtenidas, lo cual no es relevante para este estudio.

Los perfiles de desorción de las cenizas volantes obtenidos por HgTPD mostraron que las especies contenidas en la ceniza procedente de procesos de combustión (CTP) se correspondían con HgS y Hg-OM (ambos liberados entre 100-400 °C) y HgSO₄ liberado a 630 °C (figura 3.3.3). En cuanto a las cenizas procedentes de procesos de oxcombustión con alto contenido en material de carbono, las principales especies encontradas fueron Hg-OM, y HgS negro.

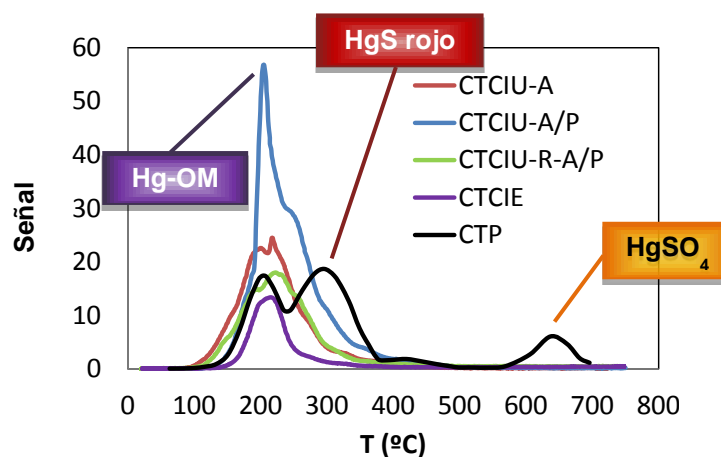


Figura 3.3.3. Perfiles de desorción obtenidos por HgTPD de las cenizas.

Estos resultados fueron contrastados con los obtenidos al aplicar el método de la extracción química secuencial, identificándose altos porcentajes de Hg-OM en las cenizas CTCIU, CPCIE y CTP, lo que confirma que las partículas de carbono juegan un papel fundamental en la interacción entre el mercurio y las cenizas volantes.

3.3.3.2. Retención de mercurio en las cenizas volantes en condiciones de oxcombustión.

Conocido el contenido en mercurio de las cenizas, éstas se pusieron en contacto con atmósferas sintéticas que contenían mercurio, con la finalidad de evaluar su capacidad para retener este elemento. Para ello, se llevó a cabo una primera serie de ensayos utilizando una atmósfera inerte de N₂ a la que se incorporó Hg⁰. Dado que bajo estas condiciones no se produce oxidación homogénea de mercurio, todo el Hg²⁺ generado se deberá a procesos de oxidación heterogénea. En cualquier caso, los porcentajes de mercurio oxidado no superaron el 4% para ninguna de las cenizas estudiadas, permaneciendo la mayor parte del mercurio como Hg⁰. Es de destacar, sin embargo, el comportamiento observado con la ceniza CTCIE,

que mostró una capacidad de retención elevada (~25%) consecuencia de su mayor contenido en cloro, inquemados y superficie BET.

Cuando la composición gaseosa empleada para evaluar la retención de mercurio simuló una atmósfera de oxidación, la distribución de las especies de mercurio sufrió un cambio significativo. En la figura 3.3.4 se comparan los porcentajes de mercurio retenido (Hg_p), de mercurio oxidado por procesos de oxidación homogénea ($(Hg^{2+})_{HO}$) y heterogénea ($(Hg^{2+})_{HE}$) y de mercurio elemental (Hg^0) obtenidos cuando las cenizas fueron evaluadas en una atmósfera de oxidación con aquellos previamente observados en una atmósfera de N_2 .

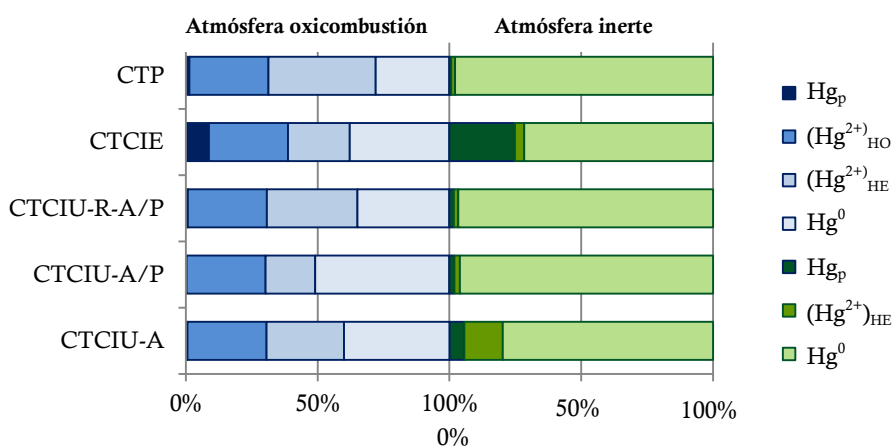


Figura 3.3.4. Distribución de las especies Hg_p , Hg^{2+} y Hg^0 obtenidos cuando las cenizas se evaluaron en atmósferas de oxidación e inerte.

A diferencia de lo observado con una atmósfera inerte, en condiciones de oxidación, cerca del 30% del mercurio oxidado procedió de procesos de oxidación homogénea, mientras que el resto fue oxidado como consecuencia de su interacción con las cenizas ($(Hg^{2+})_{HE}$). Esta oxidación heterogénea, especialmente importante en la ceniza CTP (~41% Hg^{2+}), confirma el mecanismo propuesto por Gale et al. [Gale et al., 2008] que establece que en aquellos casos en que el contenido en inquemados es moderado y la concentración de calcio es baja (3.80% y 6.61% respectivamente en CTP), el Hg^0 puede adsorberse inicialmente sobre especies de cloro presentes en la cenizas y posteriormente desorberse como mercurio Hg^{2+} , dando como resultado un elevado porcentaje de oxidación y bajos niveles de retención de mercurio (Hg_p). No obstante, cuando la concentración de partículas de carbono es elevada, la adsorción puede tener lugar independientemente del contenido en calcio, tal como confirmaron los resultados obtenidos con la ceniza CTCIE.

Respecto al resto de cenizas analizadas (CTCIU), éstas mostraron porcentajes de oxidación similares a CTCIE y menores cantidades de Hg. En cualquier caso, la retención de mercurio en condiciones de oxidación fue inferior en todas las cenizas a la registrada cuando ésta se evaluó en una atmósfera inerte debido a la posible disminución de centros activos disponibles para la adsorción de mercurio como consecuencia de la presencia de elevadas concentraciones de vapor de agua. Sin embargo, debe puntualizarse que cuando el contenido en LOI fue superior al 14%, la retención de mercurio se produjo a pesar del contenido en agua por la posible existencia, como ya se ha comentado, de especies de cloro asociadas a la materia orgánica o formadas a partir del HCl de la corriente gaseosa.

El método de extracción secuencial y los perfiles de HgTPD confirmaron que las principales especies encontradas en la ceniza CTP bajo condiciones de oxidación fueron Hg-OM y HgS, tal como ocurrió en la ceniza de partida. Sin embargo, el pico correspondiente como HgSO₄ no pudo ser identificado debido por su posible disolución por el H₂SO₄ formado en estas condiciones. En el caso de la ceniza CTCIE, además de Hg-OM, el termograma mostró un pico entre los 250-450 °C correspondiente a la descomposición del HgS rojo.

3.3.3.3. Análisis de la estabilidad del mercurio retenido en las cenizas volantes.

La estabilidad de las especies de mercurio retenidas en las cenizas volantes se determinó a través de los ensayos de lixiviación establecidos en la norma UNE-EN 12457-2:2002. Para ello, las cenizas se mantuvieron en contacto con agua durante 24 horas, tras lo cual se analizó el mercurio presente en la disolución resultante. Los valores de mercurio disuelto oscilaron entre 0,001 y 0,007 ppm, lo que garantizó la estabilidad de los compuestos de mercurio de las cenizas al ser éstos muy inferiores a los valores permitidos según la Directiva 2008/98/CE del Parlamento Europeo y del Consejo sobre residuos.

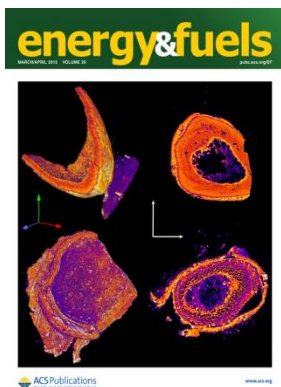
3.3.4. Conclusiones.

Los principales mecanismos a partir de los cuales se produce la retención de mercurio en las cenizas volantes implican la presencia de inquemados, siendo las especies identificadas los compuestos de mercurio unidos a la materia orgánica (Hg-OM) y HgS.

Los experimentos realizados en atmósferas que contenían mercurio han permitido confirmar la participación de las cenizas volantes en la oxidación heterogénea de mercurio en condiciones de oxidación y la importancia de la presencia de materia orgánica para que tenga lugar la retención de mercurio. La extensión con que esta oxidación tiene lugar

depende del contenido en inquemados, calcio y de la presencia de especies de cloro en la corriente gaseosa y en las cenizas volantes.

3.3.5. Publicación III.



Mercury retention by fly ashes from oxy-fuel processes.

Nuria Fernández-Miranda, Marta Rumayor, M. Antonia López-Antón, Mercedes Díaz-Somoano, M. Rosa Martínez-Tarazona.

Energy & Fuel 29 (4), 2015, 2227-2233.

DOI: 10.1021/ef502827g

3.3.6. Referencias bibliográficas.

- Ahmaruzzaman, M. *Review on the utilization of fly ash*. Prog. Energy Comb. Sci. 36, 2010, 327-363.
- Gale, T. K.; Lani, B. W.; Offen, G. R. *Mechanisms governing the fate of mercury in coal-fired power systems*. Fuel Process. Technol. 89, 2008, 139–151.
- Gustin, M. S., Ladwig, K. *An assessment of the significance of mercury release from coal fly ash*. J. Hazard. Mater. 54, 2004, 320-330.
- Hower, J. C., Maroto-Valer, M. M., Taulbee, D. N., Sakulpitakphon, T. *Mercury capture by distinct fly ash carbon forms*. Energy Fuels 14, 2000, 224-226.
- Huggins, F. E., Yap, N., Huffman, G. P., Senior, C. L. *XAFS characterization of mercury captured from combustion gases on sorbents at low temperatures*. Fuel Process. Technol. 82, 2003, 167-196.
- Hutson, N. D. *Mercury capture on fly ash and sorbents: the effect of coal properties and combustion conditions*. Water Air Soil Pollut: Focus 8, 2008, 323-331.
- Hwang, J. Y., Sun, X., Li, Z. *Unburned carbon from fly ash for mercury adsorption: I. Separation and characterization of unburned carbon*. J. Minerals Mater. Charact. Eng. 1, 2002, 39-60.
- Karatza, D., Lancia, A., Musmarra, D., Zucchini, C. *Study of mercury absorption and desorption on sulfur impregnated carbon*. Exp. Therm. Fluid. Sci. 21, 2000, 150-155.

- Kwon, S., Borguet, E., Vidic, R. D. *Impact of surface heterogeneity on mercury uptake by carbonaceous sorbents under UHV and atmospheric pressure.* Environ. Sci. Technol. 36, 2002, 4162-4169.
- Laudal, D. L., Brown, T. D., Nott, B. R. *Effects of flue gas constituents on mercury speciation.* Fuel Process. Technol., 65-66, 2000, 157-165.
- Lee, S., Seo, Y-C., Jang, H-N., Park, K-S., Baek, J-I., An, H-S., Song, K-C. *Speciation and mass distribution of mercury in a bituminous coal-fired power plant.* Atmos. Environ. 40, 2006, 2215-2224.
- Li, J., Gao, X., Goeckner, B., Kollkowsky, D., Ramme, B. *A pilot study of mercury liberation and capture from coal-fired power plant fly ash.* Air & Waste Manage. Assoc. 55, 2005, 258-264.
- Li, S., Cheng, C-M, Chen, B., Cao, Y., Vervynckt, J., Adebambo, A., Pan, W-P. *Investigation of the relationship between particulate-bound mercury and properties of fly ash in a full-scale 100 MWe pulverized coal combustion boiler.* Energy Fuels 21, 2007, 3292-3299.
- López-Antón, M. A., Abad-Valle, P., Díaz-Somoano, M., Suárez-Ruiz, I., Martínez-Tarazona, M. R. *The influence of carbon particle type in fly ashes on mercury adsorption.* Fuel 88, 2009, 1194-1200.
- López-Antón, M. A., Díaz-Somoano, M., Abad-Valle, P., Martínez-Tarazona, M. R. *Mercury and selenium retention in fly ashes: influence of unburned particle content.* Fuel 86. 2007b, 2064-2070.
- López-Antón, M. A., Díaz-Somoano, M., Martínez-Tarazona, M. R. *Retention of elemental mercury in fly ashes in different atmospheres,* Energy Fuel 21, 2007a, 99-103.
- Lu, Y., Rostam-Abadi, M., Chang, R., Richardson, C., Paradis, J. *Characterization of fly ashes from full-scale coal-fired power plants and their relationship to mercury adsorption.* Energy Fuels 21, 2007, 2112-2120.
- Maroto-Valer, M. M., Zhang, Y., Granite, E. J., Tang, Z., Pennline, H. W. *Effect of porous structure and surface functionality on the mercury capacity of a fly ash carbon and its activated sample.* Fuel 84, 2005, 105-108.
- Murherjee, A. B., Zevenhoven, R., Bhattacharya, P., Sajwan, K. S., Kikuchi, R. *Mercury flow via coal and coal utilization by-products: A global perspective.* Resour. Conserv. Recycle. 52, 2008, 571-591.
- Ochiai, R., Uddin, Md. A., Sasaoka, E., Wu, S. *Effects of HCl and SO₂ concentration on mercury removal by activated carbon sorbents in coal-derived flue gas.* Energy Fuels 23, 2009, 4734-4739.
- Olson, E. S., Crocker, C. R., Benson, S. A., Pavlish, J. H., Holmes, M. J. *Surface compositions of carbon sorbents exposed to simulated low-rank coal flue gases.* J. Air & Waste Manage. Assoc. 55, 2005, 747-754.

- Rubel, A. M., Hower, J. C., Mardon, S. M., Zimmerer, M. J. *Thermal stability of mercury captured by fly ash*. Fuel 85, 2006, 2509-2515.
- Rumayor, M., López-Antón, M. A., Díaz-Somoano, M., Martínez-Tarazona, M. R. *Equipo de identificación de especies de mercurio en sólidos*. Patente nº: ES01641.1031, 2015.
- Rumayor, M.; Díaz-Somoano, M.; López-Antón, M. A.; Martínez-Tarazona, M. R. *Mercury compounds characterization by thermal desorption*. Talanta 114, 2013, 318–322.
- Serre, S. D., Silcox, G. D. *Adsorption of elemental mercury on the residual carbon in coal fly ash*. Ind. Eng. Chem. Res. 39, 2000, 1723-1730.
- Suárez-Ruiz, I., Parra, J. B. *Relationship between textural properties, fly ash carbons and Hg capture by fly ashes derived from the combustion of anthracite pulverized feed blends*. Energy Fuels 21, 2007, 1915-1923.
- US EPA Method 3200. *Mercury species fractionation and quantification by microwave assisted extraction, selective solvent extraction and/or solid phase extractions*. Disponible en: www.epa.org/osw/hazard/testmethods/pdfs/3200.pdf
- Wang, Y-J., Duan, Y-F., Yang, L-G., Jiang, Y-M., Wu, C.J., Wang, Q., Yang, X-H. *Comparison of mercury removal characteristic between fabric filter and electrostatic precipitators of coal-fired power plants*. J. Fuel Chem. Technol. 36, 2008, 23-29.
- Xin, M., Gustin, M. S., Ladwig, K. *Laboratory study of air-water-coal combustion product (fly ash and FGD solid) mercury exchange*. Fuel 85, 2006, 2260-2267.

Mercury Retention by Fly Ashes from Oxy-fuel Processes

Nuria Fernández-Miranda, Marta Rumayor, M. Antonia Lopez-Anton,* Mercedes Díaz-Somoano, and M. Rosa Martínez-Tarazona

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

ABSTRACT: The objective of this study is to determine the mechanism of mercury retention in fly ashes, the main solid waste from coal combustion power plants, and to evaluate the interactions between the type of mercury and fly ashes. The work was based on the results of mercury speciation in the gas and the solid fly ash before and after mercury retention. The identification of the mercury species in the gas was performed using previously validated methods, but the speciation of the mercury retained in the fly ashes was carried out using a mercury temperature-programmed desorption technique (HgTPD) still under development. The fly ashes were sampled from conventional coal combustion in air and oxy-combustion power plants. The main mercury species identified in the raw fly ashes and after they were subjected to an oxy-combustion atmosphere were mercury bound to organic matter and HgS, the ratio of these species depending on the characteristics of the ashes. The results obtained indicate that fly ashes are the route of mercury oxidation in an oxy-combustion atmosphere, although they hardly retain any mercury unless the unburned carbon content is high. HgTPD analysis shows that the main mechanism for mercury retention in the fly ashes is via the carbon matter.

Received: December 16, 2014

Revised: March 25, 2015

Published: April 7, 2015

1. Introduction.

The contribution of coal combustion to toxic mercury emissions to the environment and the problems that these emissions represent are well-known, as are the enormous efforts being made to reduce such emissions. Government organizations, researchers, and industry are all involved in this task¹. Several methods are already being investigated and, in some cases, implemented to prevent mercury emissions from coal combustion. To achieve this goal, it is necessary to have knowledge of the behavior of mercury along the process and of the interactions of this element with the subproducts produced in the power plant, such as fly ashes and gypsums. If the mercury species in combustion byproducts can be determined, the risk posed by these solids when they are reused or disposed of can be predicted. Mercury present in coal evaporates as elemental mercury (Hg^0) during combustion, but it is partially transformed into oxidized species (Hg^{2+}) as the flue gas cools. These species may react with the subproducts and be retained on the solids in different proportions and then be partially removed in the gas cleaning system. When interacting with the fly ashes, the main solid waste from coal combustion power plants, some mercury species may be adsorbed. As a

consequence, a proportion of mercury can be captured in the particle control devices, resulting in a reduction of mercury emissions from the stack. However, mercury retention in fly ashes varies considerably depending on the type of coal and power plant²⁻⁴. The need to understand mercury retention mechanisms in fly ashes and to identify the variables that modify retention efficiency has led to a wide body of research in this field that calls for an extensive review. Although such a review is outside the scope of this work, a summary of the most important conclusions of these research works can be attempted.

No clear mechanism that explains how the different mercury species are retained in fly ashes has been satisfactorily established, probably because the retention of mercury in fly ash occurs via more than one mechanism depending on the characteristics of the ashes and process conditions⁵⁻⁹. However, the results obtained so far permit some generalizations that might be useful for industrial processes:

- i) Regardless of the ash composition it can be stated that mercury is more easily retained.
- ii) In ashes with a high content in unburned coal particles¹⁰⁻¹⁷. This affirmation has been verified in a number of works, although the

precise mechanism via which sorption on carbon takes place has still not been clearly established.

- iii) If chlorides are present on the carbon surface, they play a significant role in the mechanism of oxidation/retention of mercury^{18,19}. However, the reason for this is even more difficult to explain than the effect of unburned particles.
- iv) Since mercury retention depends on the temperature of the flue gas at the point of collection² and the retention is greater the longer the contact time between the gas and the ashes, mercury is more efficiently captured in power plants that are equipped with bag houses rather than electrostatic precipitators²⁰.

Apart from the three factors just mentioned, other considerations such as (i) the role of the carbon structure on mercury adsorption and oxidation,^{4,13,21} (ii) the possibility that elemental mercury (Hg⁰) will be adsorbed onto the porous surface⁴, (iii) the effect of mineral matter as a possible catalyst^{14,22,23} and (iv) the mechanism responsible for chlorine–mercury reaction on the carbonaceous fraction of fly ashes^{24,25} still need to be addressed.

The objective of the present work is to help clarify some of the previously mentioned points, focusing on the interaction between mercury species and fly ashes obtained from oxy-fuel combustion plants and coal combustion in air with two main objectives in mind: (i) to identify the differences that can be

expected to result from these interactions in the relatively new oxy-combustion processes designed for CO₂ capture and storage and conventional air combustion and (ii) to obtain new data that will improve our understanding of the mechanisms via which different species of mercury are retained in ashes of different characteristics. In addition, the knowledge of mercury speciation in fly ashes is important for evaluating the risks in the reutilization or disposal of wastes. The discussion of the results is based on the mercury speciation in the gas and the solid fly ash before and after they have been subjected to a gas atmosphere containing mercury. To identify mercury species in the solids a temperature-programmed desorption method (HgTPD) has been used.

2. Materials and methods.

2.1 Fly ash samples.

Fly ashes were obtained from three fluidized bed combustion plants. Plants 1 and 2 operated in oxy-combustion mode, whereas plant 3 functioned in conventional air combustion mode. The main characteristics of the power plants and the combustibles used are presented in Table 1. The three fly ash samples (CTCIU) from the 30 MW oxyfuel power plant (FBC_1) were taken from different sampling points. CTCIU-A and CTCIU-A/P were collected from the inlet pipe of the fly ash storage bin, while the fly ash labeled CTCIU-R-A/P was taken from the recirculation bin to the boiler. The CTCIE fly ash was obtained from the dust cyclone at the outlet of the flue gas pipe after the boiler in a 100 kW pilot plant (FBC_2). The fly ash CTP was sampled from the electrostatic precipitator of a 50 MW power

| Fly ashes | Feed fuel | Boiler | Combustion conditions | Plant |
|-------------|------------------------------|--------|-----------------------|--------|
| CTCIU-A | Anthracite | FBC_1 | Oxy-fuel | 30 MW |
| CTCIU-A/P | Anthracite/Petcoke (70/30) | FBC_1 | Oxy-fuel | 30 MW |
| CTCIU-R-A/P | Anthracite/Petcoke (70/30) | FBC_1 | Oxy-fuel | 30 MW |
| CTCIE | Sub-bituminous coal | FBC_2 | Oxy-fuel | 100 kW |
| CTP | Bituminous coal/ coal wastes | FBC_3 | Air | 50 MW |

Table 1. Combustion parameters for the three sampled power stations.

plant (FBC_3) operating in fluidized bed combustion in air.

The chemical composition of the fly ashes was determined by X-ray fluorescence (XRF) using the ASTM D 4326 standard method. The chlorine content was analyzed by ion chromatography. The concentration of mercury in the raw fly ash samples was determined using an advanced mercury analyzer (AMA 254). The unburned carbon particle content was calculated as loss of ignition (LOI) by combustion of the organic matter at 815 °C. The Brunauer–Emmett–Teller (BET) surface area was measured by volumetric adsorption of nitrogen at 77 K.

2.2 Experimental device for mercury retention.

The tests for evaluating the interactions of mercury with the fly ashes were carried out in an experimental laboratory scale device illustrated in Figure 1. The device consisted of (1) a gas blending station equipped with mass flow controllers to prepare the gas composition

that simulates a typical oxy-combustion atmosphere (64% CO₂, 20% N₂, 12% H₂O, 4% O₂, 1000 ppm SO₂, 1000 ppm NO, 100 ppm NO₂, and 25 ppm HCl), (2) a calibrated permeation tube (VICI Metronic) placed inside a glass “U” tube immersed in a water bath to obtain 100 μg m⁻³ Hg⁰ in gas phase, (3) a glass reactor (length, 500 mm; diameter, 25 mm) where a sorbent bed is placed [the sorbent bed was prepared by mixing 0.05 g of fly ash with 0.65 g of sand in order to avoid an excess of pressure in the system], the reactor and the gases were kept at 150 °C, and the total volume of the flow gases that passed through the sorbent was 0.5 L·min⁻¹, and (4) a continuous mercury analyzer (VM 3000) to monitor the Hg⁰. A Dowex 1 × 8 ion exchanger resin was used to determine the oxidized mercury (Hg²⁺)^{26,27}. The resin was placed after the point of condensation of the water vapor from the gas stream and before the VM 3000 analyzer (Figure 1) in order that the total mercury concentration could be balanced. The total amount of Hg retained in the fly ashes and the Hg²⁺ captured in the resin and in the condensed water was analyzed using AMA

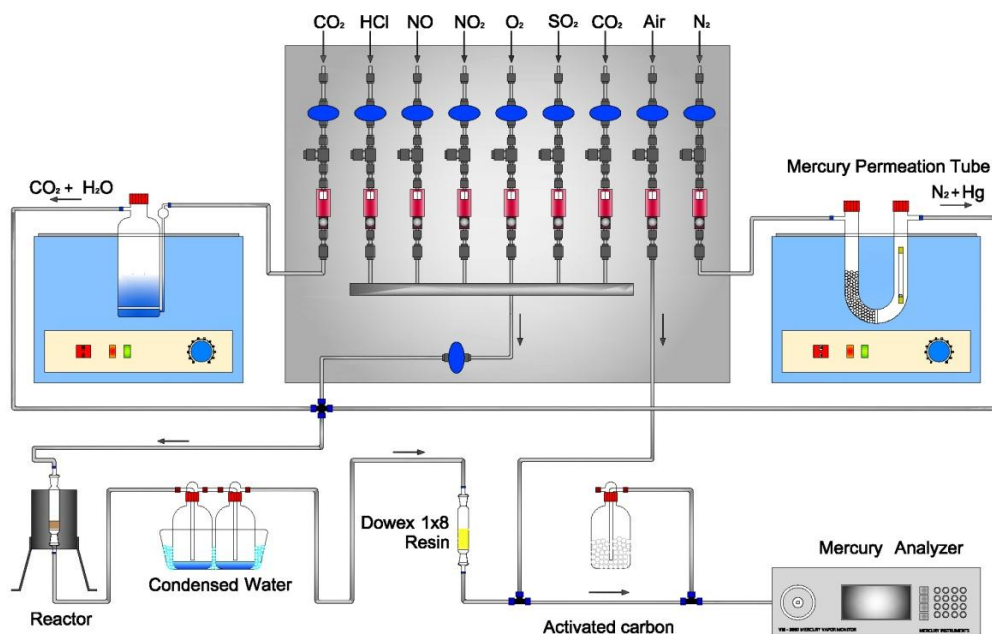


Figure 1. Schematic diagram of the experimental device.

equipment. The duration of the mercury retention experiments was the time needed for the samples to reach their maximum retention capacity.

2.3 Experimental device for mercury speciation.

A thermal programmed desorption procedure previously optimized by the authors²⁸ was employed to identify the mercury compounds in the raw fly ash samples and after the mercury retention experiments. The equipment consists of a continuous mercury analyzer (RA-915) coupled to a furnace (PYRO-915) from Lumex. The PYRO-915 furnace consists of a first chamber where the fly ash samples are pyrolyzed to release the mercury compounds and a second chamber where the mercury species are reduced to elemental mercury. The heating rate chosen was 50 °C·min⁻¹ from room temperature to 750 °C. The temperature of the second chamber was kept at 800 °C. The mercury species were characterized according to the temperature range in which they were released. For this purpose, the desorption profiles of the samples were compared with reference desorption profiles of previously analyzed pure mercury compounds²⁸.

The HgTPD results were compared with those obtained by the method based on sequential extraction. This procedure, as explained previously²⁹, is a simplification of the U.S. Environmental Protection Agency Method 3200 (U.S. EPA Method 3200). The method consists of three sequential extraction steps that split the mercury species into three fractions as a function of the solubility of each species in different solutions: F1 (mobile Hg (inorganic and organic Hg)), F2 (semimobile Hg (mainly Hg⁰ and Hg²⁺ complexes)), and F3 (nonmobile Hg (mainly HgS)).

3. Results and discussion.

3.1 Mercury in the raw fly ashes.

The chemical composition, mercury and chlorine contents, unburned carbon percentage (LOI), and BET surface area of the raw fly ash samples (ashes from the combustion plants before they are subjected to experiments) are presented in Table 2. The CTCIU fly ashes from oxy-combustion show similar characteristics regardless of

Table 2. Chemical analysis, mercury and chlorine content, unburned carbon content (LOI) and BET surface area of the fly ash samples.

| | CTCIU-A | CTCIU-A/P | CTCIU-R-A/P | CTCIE | CTP |
|------------------------------------|---------|-----------|-------------|-------|------|
| Na ₂ O (%) | 0.80 | 0.79 | 0.65 | 0.69 | 0.66 |
| MgO (%) | 2.21 | 2.26 | 2.28 | 1.30 | 1.44 |
| Al ₂ O ₃ (%) | 20.6 | 20.9 | 18.9 | 24.9 | 22.8 |
| SiO ₂ (%) | 38.9 | 37.6 | 33.7 | 55.1 | 54.2 |
| P ₂ O ₅ (%) | 0.51 | 0.41 | 0.33 | 0.01 | < 1 |
| K ₂ O (%) | 2.91 | 2.81 | 2.59 | 4.00 | 3.10 |
| CaO (%) | 17.6 | 19.0 | 24.5 | 4.80 | 6.61 |
| TiO (%) | 1.02 | 1.01 | 0.91 | 0.89 | < 1 |
| Fe ₂ O ₃ (%) | 5.82 | 5.64 | 5.36 | 5.87 | 6.21 |
| SO ₃ (%) | 9.56 | 9.33 | 10.6 | 2.18 | 5.32 |
| Cl (µg/g) | 253 | 309 | 201 | 5563 | 60.0 |
| Hg (µg/g) | 2.26 | 3.16 | 1.62 | 1.14 | 1.10 |
| LOI (%) | 14.7 | 14.3 | 13.8 | 27.5 | 3.80 |
| BET (m ² /g) | 16.6 | 12.0 | 11.5 | 38.8 | 6.70 |

whether the fuel is anthracite or an anthracite/petcoke blend and whatever the sampling point. These fly ashes have the highest contents in calcium (18–25% expressed as oxide) and sulfur (9–10% expressed as SO_3). A comparison of the fly ashes from oxy-combustion and from combustion in air shows that the most significant difference is the high content in chlorine and LOI in the case of the oxycombustion fly ashes. This is not a consequence of the combustion process itself but a result of the particular characteristics of the plants where the fly ashes were sampled. What is especially remarkable is that the CTCIE fly ash has a chlorine content as high as $\sim 0.6\%$, a LOI percentage of 28%, and a surface area of $39 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (Table 2). Such characteristics are bound to have a considerable effect on mercury adsorption. The mercury desorption profiles obtained by HgTPD (Figure 2a) for the raw fly ashes show that mercury is mainly released between 100 and 400 °C. In this temperature range the mercury species that are most likely to be found are HgCl_2 , HgS black, HgS red, and Hg bound to organic matter (Hg-OM) (Figure 2b) whose characteristic peak desorption temperatures are 138 ± 4 , 190 ± 11 , 305 ± 12 , and 220 ± 5 °C, respectively. Two important factors must be borne in mind in the analysis by HgTPD: (1) there are two different HgS crystalline structures, HgS black or metacinnabar and HgS red or cinnabar, and these decompose at different temperatures³⁰, and (2) a drawback to the HgTPD method might be the difficulty in finding a mercury standard which represents the binding of

mercury to organic matter in this type of sorbent. To overcome this obstacle, a mercury reference species was prepared from humic acid³¹. Humic acids contain COOH, OH, and CO groups, and although these functionalities can vary in different carbon materials, it has been observed that they are compatible with the organic matter bound to mercury in different carbon materials^{32,33}.

A previous study carried out by HgTPD²⁹ with different types of solid samples demonstrated that HgS and Hg-OM were the main mercury species present in CTP fly ash. The CTP desorption profile also showed a peak at 630 °C that corresponds to HgSO_4 ^{28,29}. However, in the fly ashes from oxycombustion with a high LOI content, the main species identified correspond to mercury bound to organic matter (Hg-OM) (Figure 2a). In addition to the Hg-OM species, HgS red may be present in low concentrations in the CTCIU fly ashes which show a small shoulder in the desorption profile at around 300 °C. HgS black with a peak at 190 °C may also be present in these fly ashes.

To clarify these results, a series of extractions was carried out using the sequential extraction method²⁹ and the samples were then analyzed by HgTPD. The presence of mercury bound to organic matter in CTP, CTCIU, and CTCIE was corroborated by the presence of 53.5, 85.0, and 95.1%, respectively, of mercury in the semimobile fraction (F2) corresponding mainly to Hg^{2+} complexes. When the remaining fraction (F3) corresponding to nonmobile mercury

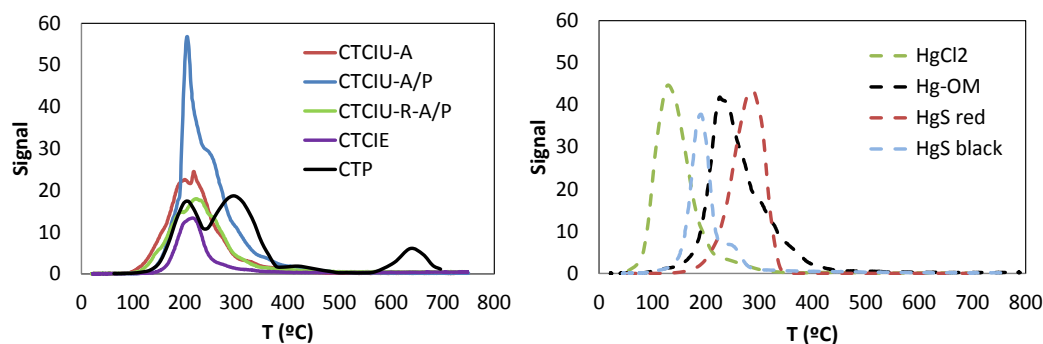


Figure 2. Mercury thermal decomposition profiles of (a) raw fly ashes and (b) mercury standards.

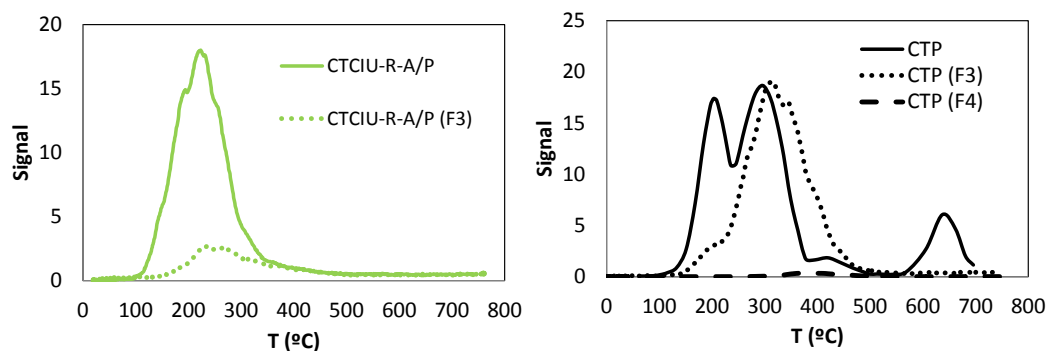


Figure 3. Mercury thermal decomposition profiles of raw fly ashes and different fractions after sequential extraction for (a) CTCIU and (b) CTP.

(mainly HgS) was analyzed by HgTPD (Figure 3), the peak corresponding to Hg-OM disappeared, confirming that the peak at around 200 °C corresponds to Hg-OM and not HgS black which desorbs at a similar temperature. The occurrence of HgS red in CTP identified by the peak at 300 °C was also confirmed by the presence of 47.3% of mercury in the nonmobile fraction (F3)²⁹. The analysis by HgTPD of the sample after total extraction, labeled F4, does not show a mercury signal confirming that HgS red is the other species mainly present in CTP (Figure 3b). The results of this study by HgTPD confirm beyond all doubt that it is the carbon particles that play the most important role in the interactions between mercury and fly ashes in both coal combustion processes.

3.2 Mercury in post-retention fly ashes.

The fly ashes were subjected to synthetic atmospheres containing mercury in a laboratory scale device (Figure 1). The first series of mercury retention experiments was carried out in a N₂ atmosphere to evaluate the interaction between Hg⁰ and the fly ash in an inert atmosphere. Figure 4 shows the percentages of mercury retained in the fly ashes (Hgp), the total amount of oxidized mercury (Hg²⁺) in the gas stream resulting from homogeneous (gas-gas interaction) and heterogeneous (gas-sorbent interaction) oxidation, and the mercury that remains as elemental mercury (Hg⁰(g)). 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. A resin bed was placed

after the reactor for each mercury experiment which was then analyzed by means of the AMA equipment. The 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. No homogeneous oxidation occurs in the N₂ atmosphere. Therefore, all of the Hg²⁺ generated in gas phase must be as a result of heterogeneous oxidation. A percentage ranging from 2 to 4% of Hg²⁺ was observed in all of the fly ashes. Most of the mercury remained in the gas phase as Hg⁰, reflecting the low mercury retention capacity of the fly ashes. However, the CTCIE fly ash deserves to be looked at more closely. Although the capture of Hg⁰ in fly ashes is thought to occur only in small amounts compared to that of Hg²⁺ formed during coal combustion and/or as a consequence of the oxidation of Hg⁰ by the carbon particles³⁴, the adsorption of Hg⁰ in the CTCIE cannot be ruled out.

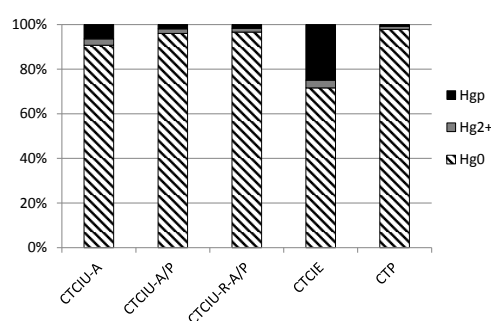


Figure 4. Percentages of Hgp, Hg⁰ and Hg²⁺ in the presence of different fly ashes in a N₂ atmosphere.

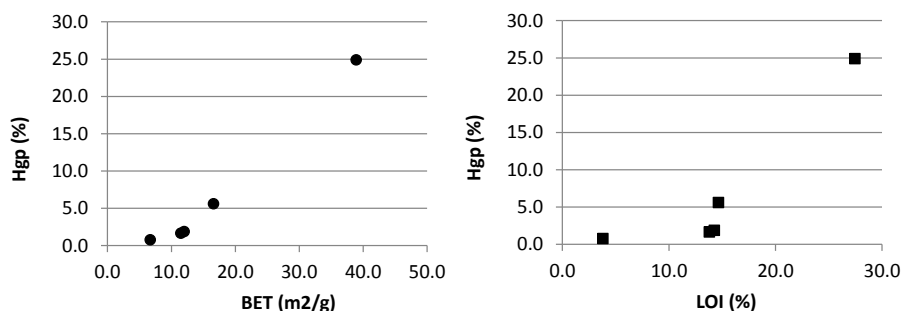


Figure 5. Percentages of Hg_p in the fly ashes in a N₂ atmosphere versus (a) BET surface area values and (b) LOI contents.

The CTCIE fly ash shows a mercury retention capacity of almost 25%, which is a high level of retention for an inert atmosphere. This fly ash, besides having the highest chlorine content, has the highest BET surface area and unburned carbon content (Table 2). In fact, a correlation can be observed between Hg_p and surface area (Figure 5a) and LOI (Figure 5b). Therefore, the possibility that Hg⁰ is physisorbed onto the carbon surface of the fly ash when the only gas present in the atmosphere is N₂ needs to be considered as likely. It is worth pointing out that when CTCIE was analyzed by HgTPD, an intensive peak corresponding to mercury bound to organic matter (Hg-OM) was observed, suggesting that mercury oxidation is promoted by the carbon matter itself. The HgTPD signal corresponding to the sample after the extraction of F2 (corresponding to Hg²⁺ complexes) decreased sharply confirming that mercury was bound to organic matter. In a simulated flue gas of oxy-combustion, the distribution of the mercury species completely changes (Figure 6).

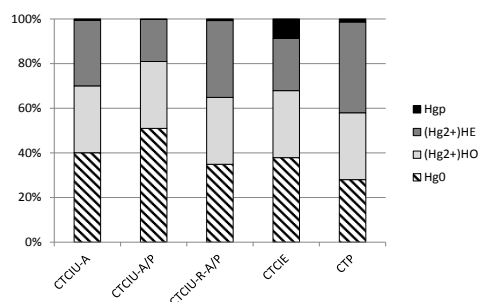


Figure 6. Percentages of Hg_p and Hg²⁺ in the presence of different fly ashes in an oxy-combustion atmosphere.

A percentage of 30% of Hg²⁺ resulting from homogeneous oxidation (Hg²⁺HO) is obtained in this oxy-combustion atmosphere²⁷, although heterogeneous oxidation also takes place. The heterogeneous oxidation of mercury (Hg²⁺HE) is greater in the fly ashes produced by coal combustion in air than by oxy-combustion. A 41% amount of the Hg²⁺ is obtained with CTP, compared to percentages ranging from 19 to 34% with CTCIE and CTCIU (Figure 6).

These results agree with the mechanism proposed by Gale et al.³⁵ in their study on fly ashes from coal combustion in air. They observed that for moderate concentrations of unburned carbon content (i.e., around 4.0% in the ash) and when there is a shortage of calcium, as in CTP (Table 2), Hg⁰ might be adsorbed onto chlorinated-carbon sites, desorbing as oxidized mercury. This results in high levels of Hg²⁺ and low levels of mercury capture. However, for high concentrations of LOI, as in CTCIE (27.5%), mercury adsorption is independent of the calcium concentration. Indeed, CTCIE presents the highest mercury retention capacity in the oxy-combustion atmosphere with a calcium content (expressed as CaO) of 5% (Table 2). The CTCIU fly ashes with LOI values and calcium contents of around 14 and 20%, respectively, show percentages of mercury oxidation similar to those of CTCIE but a lower mercury capture (Figure 6). Nevertheless, with the exception of CTCIE, hardly any mercury is retained in oxy-combustion conditions. The mercury retention capacities of all of the fly ashes in oxy-combustion are lower than in the N₂ atmosphere. The capture of Hg²⁺ in these cases is possibly limited by the kinetics of Hg²⁺ chemisorption on the ashes and/or the

availability of Hg^{2+} sorption sites. The presence of vapor water may reduce the number of active sites on the surface of the fly ashes available for Hg^{2+} adsorption. However, for high concentrations of unburned carbon content (i.e., up to about 14%), as in CTCIE, mercury retention occurs even in the presence of H_2O . A possible mechanism for mercury retention is the reaction of mercury with chlorinated-carbon sites located on the surface of ash particles³⁵. This chlorinated carbon could be a consequence of the presence of chlorine in the flue gas or of the chlorine present in the fly ashes associated with organic matter^{36,37}.

Figure 7 shows the HgTPD profiles corresponding to the desorption of mercury from the fly ashes in the oxy-combustion atmosphere.

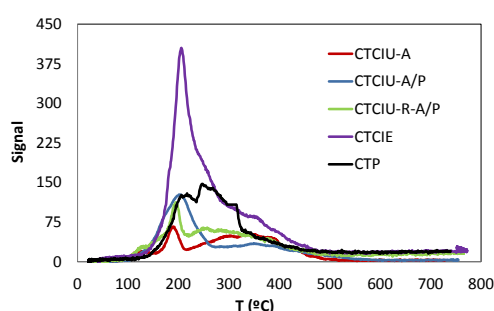


Figure 7. Mercury thermal decomposition profiles of post-retention fly ashes in the oxy-combustion atmosphere.

The desorption profile of CTP after the test carried out in the oxy-combustion atmosphere is similar to the profile of the raw CTP (Figure 2a), the main mercury species being Hg-OM and HgS. The peak corresponding to HgSO_4 in the raw CTP disappears in the oxy-combustion atmosphere. This atmosphere possibly dissolves the HgSO_4 as a result of the formation of H_2SO_4 at a temperature of $150\text{ }^\circ\text{C}$ ²⁷. The profiles for mercury desorption corresponding to the CTCIU fly ashes show only one small peak at around $200\text{ }^\circ\text{C}$ due to their low mercury retention capacity. However, CTCIE, in addition to the Hg-OM species, presents a broadening of the peak between 250 and $450\text{ }^\circ\text{C}$ which could correspond to the decomposition of HgS red and/or mercury nitrates²⁸. The reactions between the NO_x species present in the gas composition and the Hg^0 in the gas phase could give rise to different mercury

nitrates which would then condense on fly ashes with a large enough surface area. The HgTPD analysis of F3, i.e., after the extraction of F1 (inorganic mercury compounds such as mercury nitrates and mercury chloride which are soluble in this fraction) and F2 (Hg²⁺ complexes such as Hg-OM) (Figure 8), reveals (i) the formation of Hg-OM and not HgS black because the peak at $200\text{ }^\circ\text{C}$ has disappeared and (ii) that the broad peak between 200 and $450\text{ }^\circ\text{C}$ correspond to HgS red (maximum peak at $300\text{ }^\circ\text{C}$) and not to mercury nitrates.

4. Conclusions.

The HgTPD analysis performed in this work has confirmed that the main mechanism for mercury retention in fly ashes occurs via the carbon matter. The main mercury species identified in the fly ashes obtained from coal combustion in air and oxy-combustion conditions are mercury bound to organic matter and HgS, the ratio of these species depending on the type of fly ashes.

From the results of the mercury experiments it can be inferred that fly ashes are the channel via which mercury oxidation in an atmosphere of oxy-combustion occurs, but these hardly retain any mercury at all unless the unburned carbon content is high. The HgTPD analysis and the mercury tests show that mercury capture on fly ashes occurs via the oxidation of mercury and its subsequent adsorption onto the carbon surface, the exact retention/oxidation ratio depending predominantly on the unburned carbon and calcium content and the presence of chlorine in the flue gas and fly ashes.

Acknowledgments

The financial support for this work was provided by the National Research Program under project CTM2011-22921. We thank CIEMAT (Department of Energy) and CIUDEN for supplying the fly ashes employed in this study, PCTI Asturias for awarding N.F.-M. a predoctoral fellowship and the Spanish Research Council (CSIC) for awarding M.R. a JAE-predoc fellowship.

References.

1. United Nations Environment Programme (UNEP). Mercury: Time to act, 44 pp, available in <http://www.unep.org>.
2. Hower, J. C.; Senior, C. L.; Suuberg, E. M.; Hurt, R. H.; Wilcox, J. L.; Olson, E. S. *Prog. Energy Combust.* 2010, 36, 510–529.
3. Hassett, D. J.; Eylands, K. E. *Fuel* 1999, 78, 243–248.
4. Kostova, I.; Vassileva, C.; Dai, S.; Hower, J. C.; Apostolova, D. *Int. J. Coal Geol.* 2013, 116–117, 227–235.
5. López-Antón, M. A.; Díaz-Somoano, M.; Martínez-Tarazona, M. R. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2007, 46, 927–931.
6. López-Antón, M. A.; Díaz-Somoano, M.; Martínez-Tarazona, M. R. *Energy Fuels* 2007, 21, 99–103.
7. Goodarzi, F.; Hower, J. C. *Fuel* 2008, 87, 1949–1957.
8. Hutson, N. D. *Water, Air, Soil Pollut.: Focus* 2008, 8, 323–331.
9. Dunham, G. E.; DeWall, R. A.; Senior, C. L. *Fuel Process. Technol.* 2003, 82, 197–213.
10. Senior, C. L.; Johnson, S. A. *Energy Fuels* 2005, 19, 859–863.
11. Abad-Valle, P.; Lopez-Anton, M. A.; Diaz-Somoano, M.; Martinez-Tarazona, M. R. *Chem. Eng. J.* 2011, 174, 86–92.
12. Serre, S. D.; Silcox, G. D. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2000, 39, 1723–1730.
13. Hower, J. C.; Maroto-Valer, M. M.; Taulbee, D. N.; Sakulpitakphon, T. *Energy Fuels* 2000, 14, 224–226.
14. Li, S.; Cheng, C.-M.; Chen, B.; Cao, Y.; Vervynckt, J.; Adebambo, A.; Pan, W.-P. *Energy Fuels* 2007, 21, 3292–3299.
15. Kostova, I. J.; Hower, J. C.; Mastalerz, M.; Vassilev, S. V. *Appl. Geochem.* 2011, 26, 18–27.
16. Butz, J.; Albiston, J. Use of fly ash fractions from western coals for mercury removal from flue gas streams. *Proceedings of the Air Quality II: Mercury, Trace elements, and Particulate Matter Conference*, McLean, VA, USA, Sep. 19–21, 2000, Paper A4–5.
17. Hower, J. C.; Sakulpitakphon, T.; Trimble, A. S.; Thomas, G. A.; Schram, W. H. *Energy Sources Part A* 2006, 28, 79–95.
18. López-Antón, M. A.; Perry, R.; Abad-Valle, P.; Díaz-Somoano, M.; Martínez-Tarazona, M. R.; Maroto-Valer, M. M. *Fuel Process. Technol.* 2011, 92, 707–711.
19. Lei, C.; Yufeng, D.; Yuqun, Z.; Ligu, Y.; Liang, Z.; Xianghua, Y.; Qiang, Y.; Yiman, J.; Xuchang, X. *Fuel* 2007, 86, 603–610.
20. Wang, Y.-J.; Duan, Y.-F.; Yang, L.-G.; Jiang, Y.-M.; Wu, C.-J.; Wang, Q.; Yang, X.-H. *J. Fuel Chem. Technol.* 2008, 36, 23–29.
21. López-Antón, M. A.; Abad-Valle, P.; Díaz-Somoano, M.; Suárez-Ruiz, I.; Martínez-Tarazona, M. R. *Fuel* 2009, 88, 1194–1200.
22. Norton, G. A.; Yang, H.; Brown, R. C.; Laudal, D. L.; Dunham, G. E.; Erjavec, J. *Fuel* 2003, 82, 107–116.
23. Abad-Valle, P.; Lopez-Anton, M. A.; Diaz-Somoano, M.; Juan, R.; Rubio, B.; Garcia, J. R.; Khainakov, S. A.; Martínez-Tarazona, M. R. *Fuel* 2011, 90, 2808–2811.
24. Huggins, F. E.; Yap, N.; Huffman, G. P.; Senior, C. L. *Fuel Process. Technol.* 2003, 82, 167–196.
25. Presto, A. A.; Granite, E. J. *Environ. Sci. Technol.* 2006, 40, 5601–5609.
26. Fuente-Cuesta, A.; Díaz-Somoano, M.; Lopez-Anton, M. A.; Martinez-Tarazona, M. R. *Fuel* 2014, 122, 218–222.

27. Fernández-Miranda, N.; Lopez-Anton, M. A.; Díaz-Somoano, M.; Martínez-Tarazona, M. R. *Environ. Sci. Technol.* 2014, 48, 7164–7170.
28. Rumayor, M.; Diaz-Somoano, M.; Lopez-Anton, M. A.; Martínez-Tarazona, M. R. *Talanta* 2013, 114, 318–322.
29. Rumayor, M.; Díaz-Somoano, M.; López-Antón, M. A.; Martínez-Tarazona, M. R. *Chemosphere* 2015, 119, 459–465.
30. López-Antón, M. A.; Yuan, Y.; Perry, R.; Maroto-Valer, M. M. *Fuel* 2010, 89, 629–634.
31. Terzano, R.; Santoro, A.; Spagnuolo, M.; Vekemans, B.; Medici, L.; Janssens, K.; Gottlicher, J.; Denecke, M. A.; Mangold, S.; Ruggiero, P. *Environ. Pollut.* 2010, 158, 2702–2709.
32. Yudovich, Y. E.; Ketris, M. P. *Int. J. Coal Geol.* 2005, 62, 107–134.
33. Kizil'shtein, L. Y.; Peretyatko, A. G.; Gofen, G. I. *Khim. Tverd. Topl. (Chem. Solid Fuels)* 1989, 23, 132–138.
34. Sporn, R.; Belo, L.; Shah, K.; Stanger, R.; Giniyatullin, R.; Maier, J.; Wall, T.; Scheffknecht, G. *Energy Fuels* 2014, 28, 123–135.
35. Gale, T. K.; Lani, B. W.; Offen, G. R. *Fuel Process. Technol.* 2008, 89, 139–151.
36. Martínez-Tarazona, M. R.; Palacios, J. M.; Cardin, J. M. *Fuel* 1988, 67, 1624–1628.
37. Jimenez, A.; Martínez-Tarazona, M. R.; Suárez-Ruiz, I. *Fuel* 1999, 78, 1559–1565.



Capítulo 3.4

Captura de mercurio en sistemas de
desulfuración en húmedo



El presente Capítulo aborda el estudio de la eficiencia de los sistemas de desulfuración en húmedo (WFGD) en la captura de mercurio cuando operan en condiciones de oxicomcombustión. Para ello:

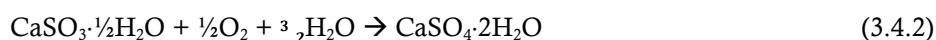
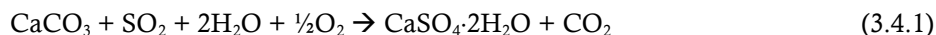
- Se evaluó la especiación de mercurio en los sistemas WFGD a través del estudio de las principales variables que pueden afectar a la re-emisión de mercurio elemental cuando éstos operan en condiciones de oxicomcombustión.
- Se estudiaron dos calizas (CaC y CaP) de distintas características para simular la captura de SO₂
- Se compararon los datos obtenidos con resultados previos derivados de la evaluación del comportamiento del mercurio en condiciones de combustión en aire.

3.4.1. Introducción.

Uno de los procesos que desempeña un papel fundamental a la hora de reducir las emisiones de gases contaminantes procedentes de las centrales termoeléctricas de combustión de carbón son los sistemas de desulfuración. Aunque este no haya sido el objetivo para el que fueron diseñados, estos dispositivos no sólo disminuyen significativamente las emisiones de SO₂, sino que de manera colateral, son capaces de alcanzar elevadas eficiencias de retención de mercurio que oscilan entre el 55% [Gutberlet et al., 1992; Devito y Rosenhoover, 1999] y el 75% [Withum et al., 2006].

El funcionamiento de las plantas de desulfuración en húmedo, se basa en la utilización de sorbentes básicos como la caliza (CaCO₃), la cal hidratada (Ca(OH)₂·nH₂O), el carbonato de sodio (Na₂CO₃) o el carbonato de magnesio (MgCO₃), que en contacto con el SO₂ producen sales de sulfato y sulfito. Estas reacciones, pueden tener lugar en un medio

acuoso o bien en la superficie húmeda de las partículas sólidas básicas, por lo que estos procesos pueden clasificarse como sistemas de desulfuración en fase húmeda o en fase seca. De todos ellos, los absorbedores en fase húmeda (WFGD o scrubbers), son los más utilizados (figura 3.4.1). Para su funcionamiento, generalmente se inyecta una suspensión de caliza ($\sim 15\%$ CaCO_3) que, al reaccionar con el SO_2 gaseoso, genera inicialmente bisulfito de cálcico ($\text{CaSO}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$). Posteriormente, este bisulfito es oxidado a través del O_2 de la propia atmósfera o mediante la inyección de aire¹², formándose finalmente sulfato de calcio ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), comúnmente conocido como yeso. Las principales reacciones que tienen lugar durante el proceso son:



El sulfato de calcio formado se extrae del absorbedor como una suspensión o lechada que contiene una concentración de sólidos entre el 10-15%. Esta suspensión se filtra obteniéndose una fracción líquida (agua), parte de la cual se recicla en el proceso, y una fracción sólida (yeso) que se seca para su aprovechamiento o depósito.

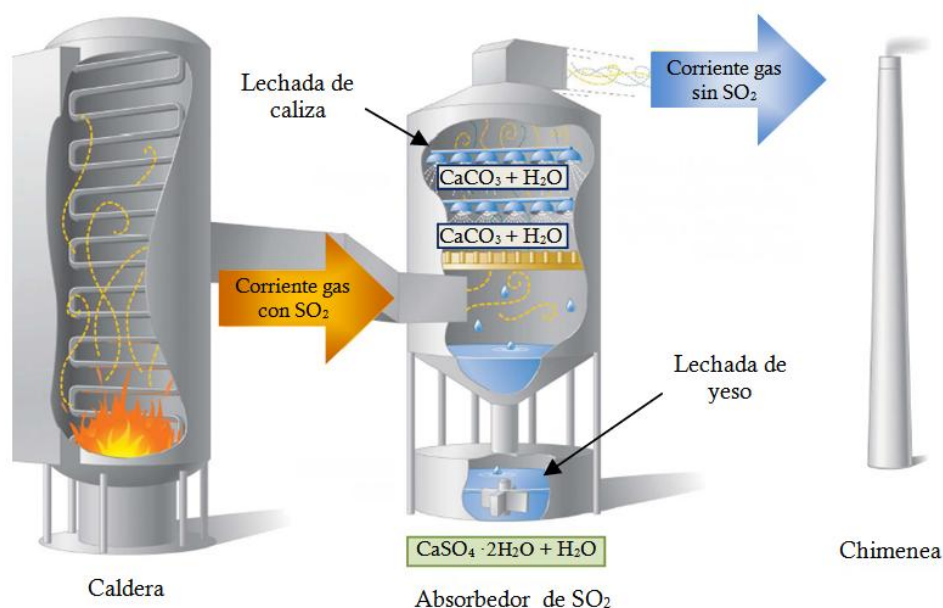


Figura 3.4.1. Esquema de un sistema de desulfuración en húmedo¹³.

¹² En la bibliografía normalmente se hace referencia a esta inyección de aire como "oxidación forzada".

¹³ Esquema adaptado de la fuente: http://2012books.lardbucket.org/books/principles-of-general-chemistry-v1.0/section_08/0d91350080a9adc3d5391fea1fe8361d.jpg

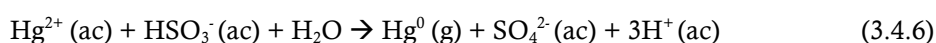
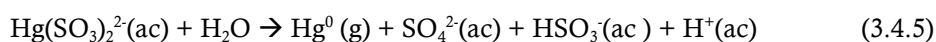
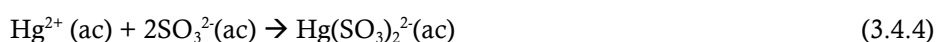
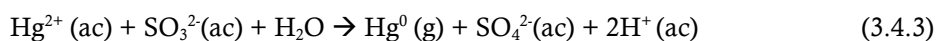
Dado que las especies oxidadas de mercurio son solubles en agua, pueden quedar retenidas en los sistemas de desulfuración en húmedo en proporciones variables. Algunos trabajos han observado retenciones entre el 51 y el 95% de Hg^{2+} [Cheng et al., 2009; Meij y Winkel, 2007; Pavlish et al., 2003], a diferencia del Hg^0 que permanece en el gas. Dentro de los absorbedores de SO_2 , el Hg^{2+} puede seguir tres vías:

- Ser retenido en la fracción líquida.
- Ser retenido en los subproductos sólidos del sistema.
- Intervenir en reacciones de reducción dando lugar a la formación de Hg^0 (g).

El reparto del mercurio entre los diferentes subproductos de la planta de desulfuración es muy variable y depende fundamentalmente de su especiación en el interior de estos sistemas. En cualquier caso, todas aquellas variables que den lugar a la oxidación del Hg^0 previamente a su entrada en el sistema de desulfuración o durante el propio proceso favorecerán su captura aumentando la eficiencia total de eliminación de mercurio.

3.4.1.1. Re-emisión de mercurio en los scrubbers.

Las transformaciones químicas que se producen en los lavadores de gases (scrubbers) son muy complejas debido a la variedad de especies presentes en los gases de combustión. Esto implica que el comportamiento del mercurio pueda modificarse obteniéndose diferentes capacidades de retención en estos sistemas. Aunque los balances de mercurio indican que el Hg^{2+} es retenido de forma eficaz, en determinados casos se han detectado concentraciones de Hg^0 superiores a la salida del scrubber que a la entrada [Li-Ping et al., 2010; Constantinou et al., 1995]. Este hecho, denominado "re-emisión de mercurio", se produce como consecuencia de las siguientes reacciones:



Estudios llevados a cabo sobre la captura y re-emisión de mercurio indican que parte del mercurio oxidado que entra en un lavador de gases puede reducirse a mercurio elemental a través de reacciones químicas. La interpretación de este fenómeno se ha asociado frecuentemente a la intervención de los iones sulfito [Chang y Ghorishi, 2003; Van Loon et al., 2001] aunque otros iones como Fe^{2+} y Cu^{2+} , presentes en el sistema como consecuencia de

la disolución de las calizas y de su presencia en las cenizas y en el agua recirculada que llega al lavador, también podrían ser la causa de las reacciones de reducción de mercurio [Ochoa-González et al., 2013]. En cualquier caso, son varias las condiciones que pueden modificar el comportamiento de las especies de mercurio e incidir directamente en la re-emisión de Hg^0 . Las más importantes son las que se detallan a continuación:

- **Caudal de aire inyectado.** Si bien en ciertos estudios se ha observado que la inyección de aire en el scrubber podría favorecer la reducción de mercurio [Chang, 2010], en otros se ha demostrado que su retención es independiente de la existencia de oxidación forzada [Niksa y Fujiwara, 2005] o incluso, que ésta podría aumentar la captura de mercurio debido a la formación de HgSO_4 [Díaz-Somoano et al., 2007; Wang et al., 2010]. Esta diversidad de resultados confirma la complejidad en las relaciones entre el O_2 y el mercurio y sugiere la posibilidad de que otras variables estén implicadas.
- **Concentración de SO_2 en el gas.** Determinados estudios proponen un incremento en la retención de mercurio con concentraciones bajas de SO_2 en fase gas [Díaz-Somoano et al., 2007], aunque estos datos deberían ser confirmados.
- **Temperatura.** Considerando las reacciones de reducción, la mayoría de estudios que han analizado esta variable han encontrado que un aumento de la temperatura produce una mayor emisión de Hg^0 [Díaz-Somoano et al., 2007; Wang et al., 2010; Wu et al., 2010a]
- **pH.** La distribución de las especies de mercurio así como la cinética de muchas de las reacciones que tienen lugar en el scrubber están afectadas por el pH del medio. Algunos estudios han observado que al aumentar del pH se favorece la oxidación de las especies reductoras de azufre favoreciendo la retención de mercurio [Wo et al., 2009], mientras que otros han detectado un incremento de la re-emisión de mercurio a pH básicos [Wu et al., 2010a].
- **Concentración de especies reductoras.** Como ya se ha indicado, la concentración de iones sulfito es una de las variables más importantes en la re-emisión de Hg^0 . Sin embargo, la presencia de otras especies como el hierro, cobre, manganeso, níquel, cobalto y estaño [Ghorishi et al., 2006], cuya fuente principal, como ya se ha comentado, son la caliza y las partículas de ceniza, pueden modificar significativamente el comportamiento del mercurio.

- **Concentración de iones sulfato.** La presencia de elevadas concentraciones de iones sulfato podría disminuir la reducción de mercurio debido a la formación de HgSO_4 que quedaría sobre las partículas en suspensión [Wang et al., 2010].
- **Partículas de ceniza.** Las partículas más finas ($< 10 \mu\text{m}$) que se escapan de los sistemas de captura de cenizas volantes pueden encontrarse enriquecidas en metales que influyen en la reducción del mercurio [Wu et al., 2010b].

3.4.1.2. Retención de mercurio en el yeso de desulfuración.

Los mecanismos a través de los cuales el mercurio puede quedar retenido en los yesos procedentes de los procesos de desulfuración podrían ser físicos o químicos, aunque la extensión de su contribución no está clara. En general, se asume que las especies de mercurio que quedan retenidas son HgCl_2 , HgO , HgSO_4 , HgS o el $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ [Heebink y Hassett, 2005]. Sin embargo, la identificación de estas especies en los yesos no es sencilla, dado que en muchos casos las técnicas disponibles están limitadas por la baja concentración de mercurio en las muestras.

Dado que estos yesos de desulfuración pueden tener numerosas aplicaciones si cumple determinados estándares de calidad¹⁴, la evaluación del contenido en mercurio y su estabilidad resulta imprescindible cualquiera que sea su destino final incluso cuando no es posible su comercialización y debe depositarse en vertedero. En este sentido, los ensayos de lixiviación realizados en numerosos estudios muestran bajas concentraciones de mercurio en el agua [Miller et al., 2006; Rallo et al., 2010; Kairies et al., 2006], lo que sugiere que este elemento se une a las partículas de yeso a través de procesos de quimisorción.

3.4.2. Metodología experimental.

3.4.2.1. Caracterización de las calizas y de la lechada de yeso.

Para simular los procesos de captura de SO_2 que tienen lugar en un scrubber, se estudiaron dos calizas naturales de diferente origen que se denominaron CaC y CaP. El análisis de la composición química de estas calizas se realizó mediante FRX. Las especies disueltas en la fracción líquida del reactor y la presencia de metales traza en las calizas se determinó mediante espectrometría de masas con plasma acoplado inductivo (ICP-MS)

¹⁴Algunas de las principales aplicaciones son producción paneles, sustrato para agricultura y abono, construcción de presas y diques o construcción de carreteras.

mientras que el contenido en sulfuros se estimó a partir de métodos colorimétricos. La reactividad química de las calizas, entendida ésta como la medida de la rapidez con que las calizas proporcionan alcalinidad y reaccionan con el SO_2 disuelto en el agua, se determinó por neutralización.

3.4.2.2. Dispositivo experimental.

La retención y re-emisión de mercurio elemental en los scrubbers en condiciones de oxidación se evaluó en un dispositivo experimental a escala de laboratorio (figura 3.4.2) formado por:

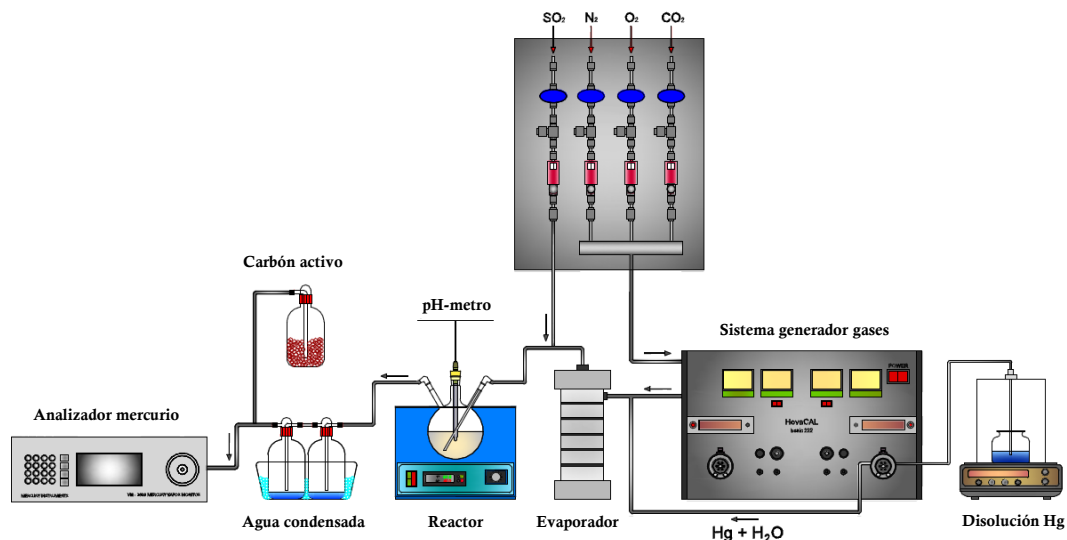


Figura 3.4.2. Esquema del dispositivo experimental utilizado para la evaluación de la retención y re-emisión de Hg^0 .

- **Sistema para generar la mezcla gaseosa.**

Para la preparación de las mezclas de gases se utilizó el dispositivo comercial HovaCAL GmbH, que opera bajo el principio de la evaporación dinámica de líquidos. El equipo dispone de una bomba peristáltica que impulsa hacia un evaporador una disolución que contiene Hg^{2+} , que se dosifica a través de una balanza de precisión. En el evaporador se vaporiza el líquido y las especies gaseosas resultantes se incorporan a un flujo de gas constante que es controlado por medidores de flujo másico.

La disolución de Hg^{2+} se obtuvo a partir de un patrón líquido de $1000 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ de Hg ($\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$) estabilizado con una disolución 10 mM de HCl, obteniéndose una concentración final en el gas de $150 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Las atmósferas de arrastre consistieron en a) 70% CO_2 + 20% O_2

+ 10% H₂O y b) 70% CO₂ + 20% O₂ + 10% H₂O + 16% N₂. Además, en determinados ensayos se adicionaron 1000 ppm de SO₂ a las mezclas anteriores. El caudal de gas final fue de 3 L·min⁻¹.

- **Reactor.**

El reactor utilizado consistió en un matraz de vidrio de 500 mL provisto de tres bocas: dos para la entrada y salida de la corriente gaseosa y una tercera para introducir un electrodo de pH. En el interior del reactor se colocó la lechada de yeso con un 1% de contenido en sólidos, preparada mediante la adicción de H₂SO₄ a una lechada de caliza. Durante los experimentos, el reactor se mantuvo sumergido en un baño termostatzado a 40 °C con agitación a fin de lograr una eficaz homogeneización de la suspensión. El pH de la mezcla fue continuamente monitorizado y ajustado mediante la adicción de una disolución 1N de NaOH.

- **Sistema de registro del mercurio en fase gas.**

La concentración de mercurio de los subproductos líquidos y sólidos del scrubber se determinó mediante el analizador AMA 254, mientras que la cuantificación del Hg⁰ en fase gas se realizó a través del analizador VM-3000, descrito en el apartado 3.1.2. Las especies de mercurio presentes en el yeso se identificaron a través del procedimiento HgTPD descrito en el apartado 3.3.2.3.

3.4.3. Resultados.

La evaluación de la captura de mercurio en los scrubbers se realizó con las dos calizas, CaC y CaP, bajo dos composiciones gaseosas: i) 70%CO₂ + 20%O₂ + 10%H₂O y ii) 70%CO₂ + 4%O₂ + 10%H₂O + 16%N₂. En cada caso, la distribución de mercurio en los subproductos del reactor se comparó bajo tres condiciones diferentes:

- Precipitando el yeso al comienzo del experimento con H₂SO₄, lo que provoca un pH en la suspensión de 5.5. De aquí en adelante, esta condición se denominó “Condición A” cuando la concentración de O₂ fue del 20% y “Condición A*” cuando la concentración de O₂ fue del 4%.
- Burbujeando SO₂ en la suspensión del reactor a la vez que el pH es ajustado y mantenido en un valor de 5.5 mediante la adicción de NaOH con el valorador. La

concentración de O_2 en este caso fue siempre del 20%. Esta condición se denominó “Condición B”.

- Y finalmente, burbujando SO_2 en la suspensión del reactor sin ajustar el pH, lo que produjo un descenso del mismo durante los experimentos. La concentración de O_2 se mantuvo, al igual que en el caso anterior, en el 20%. Esta condición se denominó “Condición C”.

3.4.3.1. Análisis de la composición química de las calizas y de las lechadas de yeso.

La caracterización de las calizas y de las fases acuosas obtenidas con cada una de ellas ($CaC(aq)$ y $CaP(aq)$) mediante las técnicas anteriormente enumeradas no permitió establecer correlaciones entre la concentración de impurezas disueltas y su contenido en las calizas. Por otra parte, la composición gaseosa del gas de entrada en el reactor y el aumento de la acidez de la lechada (Condición C) afectó a la disolución de algunas impurezas.

3.4.3.2. Efecto de la concentración de O_2 en el comportamiento del mercurio.

Para evaluar el efecto que la concentración de O_2 puede tener en los procesos de re-emisión de mercurio elemental, se burbujearon en la lechada de yeso corrientes gaseosas que contenían $150 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ de Hg^{2+} con diferentes concentraciones de O_2 (4 y 20%) simulando las condiciones A y A*. En ambos casos, la cantidad de mercurio re-emitido fue inferior al 13% del que estaba presente a la entrada del reactor (figura 3.4.3), observándose una ligera disminución (~3%) cuando la concentración de O_2 fue del 20%. Estos resultados permiten confirmar que concentraciones de O_2 superiores al 5% estabilizan el Hg^{2+} en la lechada.

Independientemente de la proporción de Hg^0 re-emitido, la distribución de mercurio entre las fracciones líquida y sólida fue diferente en ambas lechadas. Si bien la mayor parte del mercurio permaneció disuelto en la fase líquida, la concentración de mercurio retenido en la fracción sólida fue mucho mayor en la lechada de CaP , especialmente cuando la concentración de O_2 fue del 4% (Condición A*). Cuando se analizó el yeso por desorción térmica programada, los perfiles obtenidos mostraron dos picos, el más importante correspondiente al HgS negro y el segundo, de menor intensidad, debido a la desorción de HgS rojo.

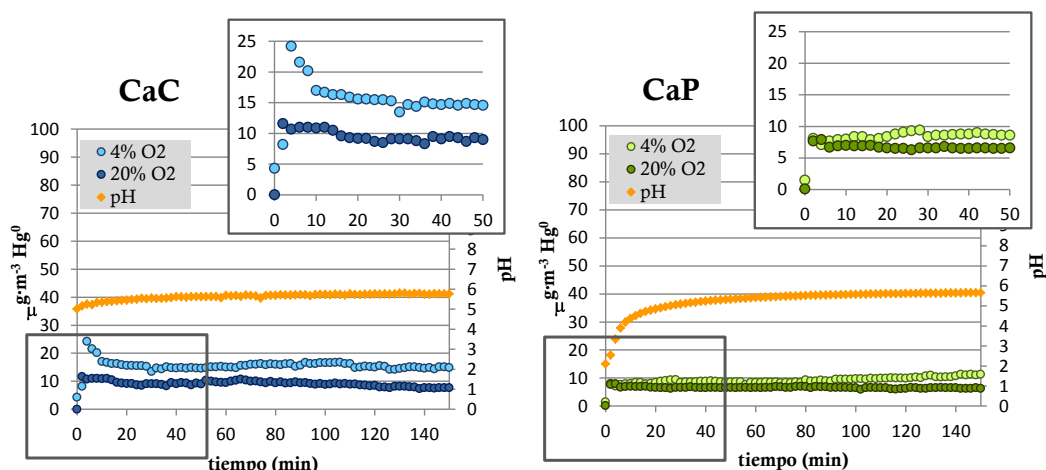


Figura 3.4.3. Re-emisión de Hg^0 en función de la caliza utilizada (CaC y CaP) y de la concentración de O_2 de la corriente gaseosa de entrada al reactor.

Hasta el momento no ha sido posible demostrar el procedimiento exacto implicado en la formación de HgS . No obstante, en la bibliografía se han sugerido varios mecanismos que, aun cuando no han podido ser ratificados con los resultados de este trabajo, no deben descartarse.

Aunque los sulfitos generalmente no se encuentran en las lechadas, algunos resultados obtenidos en trabajos previos sugieren que, en presencia de mercurio, éste podría catalizar la desproporción de los sulfitos en sulfato y sulfuro, de forma que el S^{2-} formado reaccionaría con el Hg^{2+} dando lugar a HgS insoluble, según las reacciones 3.4.7 y 3.4.8. Dado que los sulfuros no son estables a pH inferiores a 6, de producirse el mecanismo anterior, sería necesario que las especies de S^{2-} estuvieran próximas al mercurio a nivel molecular para finalmente reaccionar formando HgS .



La interpretación anterior explicaría los resultados observados en la identificación de especies de mercurio por TPD. Además, el hecho de que la precipitación de HgS fuera ligeramente inferior en atmósferas enriquecidas en O_2 (Condición A) sugiere que la oxidación del sulfito por el oxígeno según la reacción 3.4.9 reduce la concentración de sulfuro y, por ende, la formación de HgS .



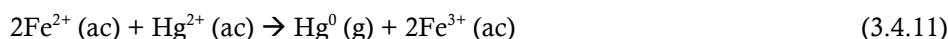
En cualquier caso, la concentración de sulfuro de mercurio fue considerablemente superior en el yeso obtenido a partir de la caliza CaP, lo que confirma que la cantidad y tipo de impurezas presentes en las calizas afecta significativamente al comportamiento del mercurio. De hecho, la elevada concentración de impurezas de Fe en CaC pudo haber favorecido la formación FeS (reacción 3.4.10) en lugar de HgS.



Finalmente, puede también considerarse que la menor reactividad observada en la caliza CaP implicaría una mayor concentración de especies de sulfito y bisulfito que, siguiendo las reacciones descritas previamente podrían haber contribuido a la precipitación del mercurio.

3.4.3.3. Influencia del pH en la re-emisión de mercurio.

La influencia del pH en la re-emisión de mercurio se evaluó comparando los ensayos realizados bajo las condiciones A, B y C. Cuando se hizo burbujear SO₂ en la lechada (Condición C), la re-emisión de mercurio alcanzó valores próximos al 30% con la caliza CaC y al 50% con la caliza CaP como consecuencia de la posible presencia de especies reductoras que, debido a las variaciones de pH registradas, podrían haber modificado la re-emisión de Hg⁰. Los mecanismos que explicarían este comportamiento se recogen en las reacciones 3.4.3 a 3.4.6. Sin embargo, dado que bajo las condiciones A y B (20% de O₂) no cabría esperar la existencia de sulfitos en la lechada, debe considerarse que ciertos metales, como el Fe²⁺, podrían estar implicados en la reducción del mercurio, tal como refleja la reacción 3.4.11 y como posteriormente se comprobó al introducir concentraciones variables de Mn²⁺, Mn³⁺, Ni²⁺, Ni³⁺, Fe²⁺ y Fe³⁺ en la lechada procedente de la caliza CaC.



La cantidad de mercurio retenido en la fracción sólida varió significativamente en el caso de CaP, siendo la formación de HgS superior en el yeso producido bajo la Condición B, según las reacciones 3.4.7 y 3.4.8 citadas anteriormente.

3.4.3.4. Efecto de la concentración de mercurio en la fase gaseosa.

El estudio de la influencia de la concentración de mercurio en el gas en la re-emisión de Hg⁰ se llevó a cabo con lechadas de yeso procedentes de ambas calizas y obtenidas bajo la

Condición A, adicionando a la corriente gaseosa concentraciones crecientes de Hg^{2+} en fase gas (25, 50 y 150 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$). Los resultados mostraron porcentajes de re-emisión de Hg^0 inferiores al 13% independientemente de la concentración de Hg^{2+} en el gas de entrada al reactor. Respecto al reparto de mercurio en los subproductos, la cantidad de Hg^{2+} retenido en la fracción líquida se incrementó en ambas lechadas al aumentar la concentración de mercurio en el gas mientras que el mercurio retenido en el yeso únicamente mostró variaciones en la lechada obtenida de la caliza CaP, donde se incrementó a medida que lo hizo la concentración de Hg^{2+} en la corriente gaseosa.

3.4.3.5. Impacto de la acumulación de mercurio en la lechada

Dado que el agua utilizada en la mayoría de los sistemas de desulfuración a escala industrial es una mezcla de agua limpia y agua recirculada procedente del proceso, el enriquecimiento continuo de la lechada en especies oxidadas de mercurio puede modificar su re-emisión y reparto en los subproductos. Para determinar este efecto, se prepararon lechadas de CaC y CaP bajo las condiciones A y C a las que se añadieron concentraciones de 1, 2 y 5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de Hg^{2+} . En ambas lechadas y condiciones, la re-emisión de Hg^0 fue mayor que cuando se utilizó agua libre de mercurio para la preparación de las mismas. Se observó, además, un incremento en la re-emisión de mercurio elemental al aumentar la concentración de Hg^{2+} en el reactor.

3.4.3.6. Influencia de la concentración de CO_2 en la re-emisión de Hg^0 .

De la comparación de los resultados obtenidos en condiciones de oxicomustión con otros realizados en atmósferas enriquecidas en N_2 y en los que se habían utilizado las mismas calizas, pueden extraerse las siguientes conclusiones:

- i. Valores de $\text{pH} \approx 5.5$ en las lechadas en atmósferas enriquecidas en CO_2 favorece la estabilización del Hg^{2+} en los subproductos del *scrubber* evitando su re-emisión.
- ii. El descenso del pH por debajo de 5.5, provoca un incremento en la re-emisión de mercurio, independientemente de la concentración de O_2 presente en la corriente gaseosa, tanto en atmósferas de N_2 como en atmósferas enriquecidas en CO_2 .
- iii. Las características de las calizas tienen una importancia notable en la re-emisión y reparto del mercurio independientemente de la composición gaseosa empleada. Tanto en atmósferas de N_2 como en atmósferas enriquecidas en CO_2 , la captura de mercurio en la fracción sólida como HgS fue siempre mayor en el yeso procedente de la caliza CaP.

3.4.4. Conclusiones.

La estabilización del pH en el reactor (≈ 5.5) en atmósferas enriquecidas en CO_2 disminuyó significativamente la re-emisión de Hg^0 en ambas lechadas, si bien el reparto de mercurio en las fracciones sólidas y líquidas mostró diferencias significativas en función de la caliza empleada. La concentración de O_2 tuvo un efecto positivo en la estabilización del mercurio cuando el pH se mantuvo estable. La formación de HgS (s) fue especialmente importante en la CaP, lo que confirma que las características y tipo de impurezas presentes en las calizas determina el reparto de mercurio en los subproductos del scrubber.

3.4.5. Publicación IV.



Impact of oxy-fuel conditions on elemental mercury re-emission in wet flue gas desulfurization systems.

Nuria Fernández-Miranda, M. Antonia López-Antón, Teresa Torre-Santos, Mercedes Díaz-Somoano, M. Rosa Martínez-Tarazona.

Environmental Science and Technology 50 (13), 2016, 7247-7253.

DOI: 10.1021/acs.est.6b00210

3.4.6. Referencias bibliográficas.

- Chang J. C. *Pilot plant testing of elemental mercury reemission from a wet scrubber*. Energy & Fuel 22, 2008, 338-342.
- Chang, J. C., Ghorishi, S. B. *Simulation and evaluation of elemental mercury concentration increase in flue gas across a wet scrubber*. Environ. Sci. Technol. 37, 2003, 5763-5766.
- Cheng, C. M., Hack, P., Chu, P., Chang, Y. -N., et al. *Partitioning of mercury, arsenic, selenium, boron and Chloride in a full-scale coal combustion process equipped with selective catalytic reduction, electrostatic precipitation and flue gas desulfurization systems*. Energy Fuels 23, 2009, 4805-4816.
- Constantinou, E., Seigneur, C., Wu, X. A. *Development and application of a reactive plume model for mercury emissions*. Water Air and Soil Pollut. 80, 1995, 325-335.
- Devito, M. S., Rosenhoover, W. A. *Hg flue gas measurements from coal-fired utilities equipped with wet scrubbers*. 92nd Annual Meeting of the Air & Waste Management Association, St. Louis, MO, June 1999.

- Díaz-Somoano, M., Unterberger, S. Hein, K. R. G. *Mercury emission control in coal-fired plants: The role of wet scrubbers*. Fuel Proces. Technol. 88, 2007, 259-263.
- Ghorishi, B., Downs, B., Renninger, S. *Role of sulfides in the sequestration of mercury by wet scrubbers*. Combined Power Plant Air Pollutant Control Mega Symposium, Maryland, U.S.A, 2006.
- Gutberlet, H., Spiesberger, A., Kastner, f., Tembrink, J. *Behaviour of the trace elements mercury in bituminous coal furnaces with flue gas cleaning plants*. VGB Power Tech. 72, 586-591.
- Heebink, L. V., Hassett, D. J. *Mercury release from FGD*. Fuel 84, 2005, 1372-1377.
- Kairies, C. L., Schroeder, K. T., Cardone, C. R. *Mercury in gypsum produced from flue gas desulphurization*. Fuel 85, 2006, 2530-2536.
- Li-Ping, Z., Yan, C., Wen-Ying, L., Wei-Ping, P., Ke-Chang, X. *Effect of the existing air pollutant control devices on mercury emission in coal-fired power plants*. J. Fuel Chem. Technol. 38, 2010, 641-646.
- Meij, R., Winkel, H. *The emissions of heavy metals and persistent organic pollutants from modern coal-fired power stations*. Atmos. Environ. 41, 2007, 9262-9272.
- Miller, C. E., Feeley, T. J., Aljoe, W. W., Lani, B. W., Schroeder, K. T., Kairies, C., McNemar, A. T., Jones, A. P., Murphy, J. T. *Mercury capture and fate using wet FGD coal-fired power plants*. DOE/NETL Mercury and Wet FGD R&D: Pittsburgh, PA, 2006.
- Ochoa-González, R., Díaz-Somoano, M., Martínez-Tarazona, M. R. *Control of Hg⁰ re-emission from gypsum slurries by means of additives in typical wet scrubber conditions*. Fuel 105, 2013b, 112-118.
- Ochoa-González, R., Díaz-Somoano, M., Martínez-Tarazona, M. R. *Influence of limestones characteristics on mercury re-emission in WFGD systems*. Environ. Sci. Technol. 47, 2013a, 2974-2981.
- Pavlish, J. H., Sondreal, E. A., Mann, M. D., Olson, E. S., Galbreath, K. C., Laudal, D. L., Benson, S. A. *Status review of mercury control options for coal-fired power plants*. Fuel Proces. Technol. 82, 2003, 89-165.
- Rallo, M., López-Antón, M. A., Meij, R., Perry, R., Maroto-Valer, M. M. *Study of mercury in by-products from a Dutch co-combustion power station*. J. Hazard. Mater. 174, 2010, 28-33.
- Van Loon, L. L., Mader, E. A., Scott, S. L. *Sulphite stabilization and reduction of the aqueous of the aqueous mercuric ion: kinetic determination of sequential formation constants*. J. Phys. Chem. A 105, 2001, 3190-3195.

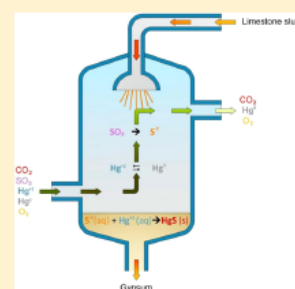
- Wang, Y., Liu, Y., Wu, Z., Mo, J., Chen, B. *Experimental study on the absorption behaviors of gas phase bivalent mercury in Ca-based wet flue gas desulfurization slurry system*. J. Hazard. Mater. 183, 2010, 902-907.
- Withum, J. A., Tseng, S. C., Locke, J. E. *Mercury emissions from coal-fired facilities with SCR-FGD systems*. DOE/NETL's Mercury Control Technology Conference, December 2006.
- Wo, J., Zhang, M., Cheng, X., Zhong, X., Xu, J., Xu, X. *Hg²⁺ reduction and re-emission from simulated wet flue gas desulfurization liquors*. J. Hazard. Mater. 172, 2009, 1106-1110.
- Wu, C., Cao, Y., Dong, Z., Pan, W. *Impacting factors of elemental mercury reemission across a lab-scale simulated scrubber*. Prod. Engin. Chem. Technol. 18, 2010b, 523-528.
- Wu, C., Cao, Y., He, C., Dong, Z., Pan, W. *Study of elemental mercury re-emission through a lab scale simulated scrubber*. Fuel 89, 2010a, 2072-2080.

Impact of Oxy-Fuel Conditions on Elemental Mercury Re-Emission in Wet Flue Gas Desulfurization Systems

Nuria Fernández-Miranda, M. Antonia Lopez-Anton,* Teresa Torre-Santos, Mercedes Díaz-Somoano, and M. Rosa Martínez-Tarazona

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

ABSTRACT: This study evaluates some of the variables that may influence mercury retention in wet flue gas desulfurization (WFGD) plants, focusing on oxy-coal combustion processes and differences when compared with atmospheres enriched in N_2 . The main drawback of using WFGD for mercury capture is the possibility of unwanted reduction of dissolved Hg^{2+} , leading to the re-emission of insoluble elemental mercury (Hg^0), which decreases efficiency. To acquire a better understanding of the mercury re-emission reactions in WFGD systems, this work analyses different variables that influence the behavior of mercury in slurries obtained from two limestones, under an oxy-combustion atmosphere. The O_2 supplied to the reactor, the influence of the pH, the concentration of mercury in the gas phase, and the enhancement of mercury in the slurry were the variables considered. The study was performed at laboratory scale, where possible reactions between the components in the scrubber can be individually evaluated. It was found that in an oxy-combustion atmosphere (mostly CO_2), the re-emission of Hg^0 is lower than under a N_2 -enriched atmosphere, and the mercury is mainly retained as Hg^{2+} in the liquid phase.



Received: January 14, 2016

Revised: June 5, 2016

Accepted: June 13, 2016

Published: June 22, 2016

1. Introduction.

According to the European Environment Agency, energy production in 2013 contributed more than 55% of the SO_x emissions to the environment¹. Control of SO_x emissions in coal-fired power plants is carried out mostly by wet flue gas desulfurization (WFGD) systems², in which a variety of alkaline chemicals, though generally limestone, are used to capture the SO_2 .³ In most WFGD scrubbing facilities, flue gas containing SO_2 is brought into contact with a limestone–water slurry to form insoluble calcium sulfite hemihydrate and gypsum.

Worth noting is that such facilities also serve as the media whereby other reactions may occur. These reactions depend on a wide variety of solid, liquid and gaseous components reaching these systems and can be controlled and exploited to capture other undesirable constituents from the

gas. The retention of oxidized species of mercury (Hg^{2+}) in the WFGD facilities^{4,5} is the process that has created most interest because coal-fired power plants are the main source of toxic mercury emissions.^{6,7} A major limitation of this process is the reduction of dissolved Hg^{2+} , leading to the re-emission of insoluble elemental mercury (Hg^0) into the atmosphere and a decreasing efficiency of mercury capture. To evaluate this effect, studies of mercury behavior in scrubbers have been carried out at industrial scale and conclusions have been drawn mainly by means of mass balances.^{3–5,8,9} However, the results at industrial scale are difficult to generalize because the variables involved may not be subject to modification. This drawback can be overcome by assessing these variables in laboratory-scale simulations, as possible reactions between the components in the scrubber can be individually evaluated.^{10,11} The behavior of gaseous Hg^{2+} when it comes into contact with a gypsum slurry has already been

evaluated using a series of simple atmospheres at laboratory scale,^{11,12} the present study was carried out under typical oxy-combustion gas conditions.

The attraction of oxy-coal combustion is its potential to reduce CO₂ emissions.^{13,14} In oxy-combustions plants, coal is burned in a mixture of O₂ and recirculated flue gas, resulting in a gas stream with a high concentration of CO₂ suitable for capture and storage. However, this technology may also produce a significant rise in SO₂¹⁵ and mercury¹⁶ concentrations (with respect to conventional air firing) as a result of the recirculation of flue gas. In oxy-combustion processes, mercury species in the gas are undesirable not only because of their toxicity but also because Hg⁰ can cause technological problems by corroding the Al alloys in the CO₂ compression units.¹⁷

The present study is based on previous research that has demonstrated the dependence of mercury behavior on the characteristics and composition of the limestones under WFGD conditions.² This is a consequence of the reduction of Hg²⁺ to Hg⁰ in the slurry caused by metals originating from the limestone impurities. In fact, a significant re-emission of Hg⁰ in slurries obtained from limestone with a high content in Fe has been observed independently of the presence

of sulfites, which may also lead to Hg⁰ re-emission.¹² These findings, which were obtained in an inert atmosphere, represent the basic knowledge for predicting and understanding mercury behavior in WFGD systems. However, it still needs to be confirmed in more real atmospheres.

As a further contribution to the interpretation and prediction of mercury behavior in WFGD systems, the present work analyses the effect of different variables on the behavior of mercury in slurries from two limestones under oxy-combustion conditions. The supply of O₂ to the reactor, the influence of the pH, the mercury concentration in the gas phase, and the enhancement of mercury in the slurry with time were the variables evaluated.

2. Experimental section.

2.1. Limestone and Slurry Characterization.

Two limestone samples, labeled CaC and CaP, previously characterized both chemically and physically,¹² were used to simulate SO₂ capture. Calcium, magnesium, aluminum, silicon, phosphorus, sodium, and potassium contents were determined using a Bruker SRS3000 fluorescence spectrometer. Trace metals were analyzed by

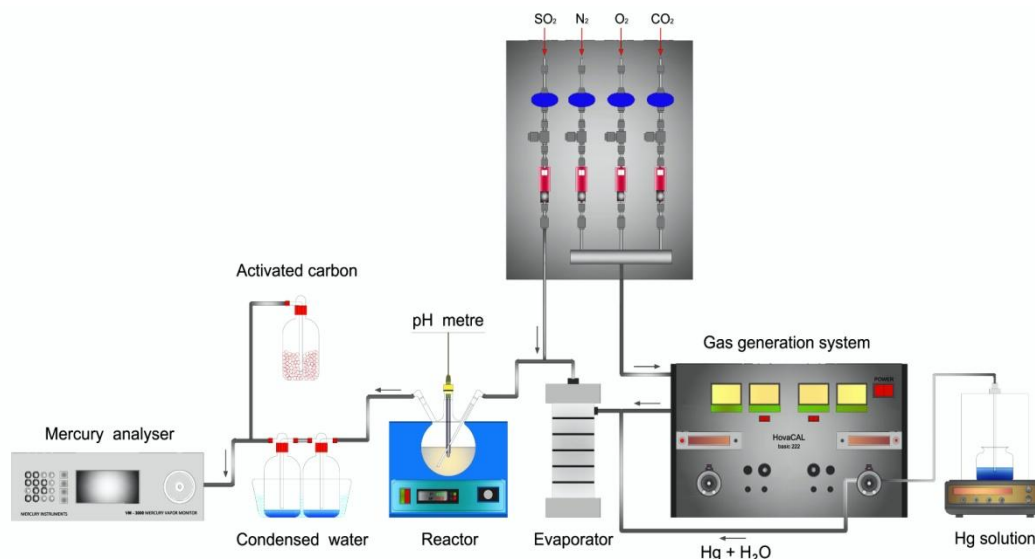


Figure 1. Experimental device used at lab scale

ICP-MS in a 7700X Agilent device after the samples had been digested with HNO_3 in a microwave oven. The species dissolved in the reactor under the experimental conditions were also determined by ICP-MS. Sulfide content in dissolution was estimated by a colorimetric method. The chemical reactivity of the limestones was calculated by neutralization of a blend of 1.0 g of limestone and 1.0 g of $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ with a solution of 0.5 N H_2SO_4 at 50 °C for 6 h.

The pH was kept at values of 5.0 ± 0.1 using a Mettler Toledo DL53 titrator. The limestone conversion was established as the stoichiometric ratio of sulfuric acid consumed.

2.2. Lab-Scale Device.

The mechanisms of retention and re-emission of elemental mercury in scrubbers were simulated using the lab-scale device¹⁸ described in Figure 1. The equipment consisted of (i) a flue gas generation unit for obtaining oxidized mercury; (ii) a glass reactor, where the slurry was prepared and checked; and (iii) a continuous mercury analyzer (VM-3000) that recorded the Hg_0 (mercury reemitted) at the outlet of the reactor.

A commercial gas generator system (HovaCAL GmbH) coupled to an evaporator was used to generate different concentrations of Hg^{2+} by evaporation, at 200 °C, of a mercury nitrate solution, stabilized in 10 mM of hydrochloric acid. The carrier gases used consisted of 70% of CO_2 and different concentrations of O_2 (4 and 20%), balanced with N_2 , set to a flow rate of 3 $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$. Sulfur dioxide (1000 ppm) was also included in the flow gas in specific experiments. The gas was conducted to the reactor through PFA pipes kept at 120 °C to avoid the condensation of moisture and mercury. The reactor consisted of a 500 mL, three-necked, roundbottomed glass flask fitted with an inlet and an outlet for the flue gas and an additional connection for the pH electrode and a titrator. A thermostat system supplied with a stirring unit ensured a constant temperature (40 °C) and the right mixture of mercury and slurry. The gypsum slurry was prepared by adding sulfuric acid to a limestone slurry with a 1% solid content. The pH

was continuously recorded on an Orion meter (Model 720A+) fitted with an Orion electrode 9678BNWP. When necessary, the pH was adjusted by adding 1 N NaOH using a Mettler Toledo DL53 titrator.

2.3. Mercury Analysis.

The mercury concentration in the solid and liquid products was analyzed using a LECO automatic mercury analyzer (AMA 254). The mercury species in the gypsum were identified by a thermal programmed desorption procedure (HgTPD)¹⁹ using a continuous mercury analyzer (RA-915) coupled to a furnace (PYRO-915), both from Lumex. The furnace consisted of two chambers in series, the first chamber serving to pyrolyze the solid samples and the second chamber to reduce the mercury compounds to elemental mercury. The mercury species were characterized according to the temperature range in which they were released from the sample.¹⁹

3. Result and discussion.

The study was performed at laboratory scale using two limestone samples to react with SO_2 in two gas compositions: (i) 70% CO_2 + 20% O_2 + 10% H_2O and (ii) 70% CO_2 + 4% O_2 + 10% H_2O + 16% N_2 . In each case, the distribution of mercury in the byproducts produced in the reactor was compared under three different conditions:

(a) precipitating the gypsum at the beginning of the experiment with sulfuric acid, resulting in a pH of 5.5, which henceforth will be referred to as conditions A (with 20% O_2) and A* (with 4% O_2);

(b) bubbling SO_2 in the solution while the pH was adjusted to 5.5 by adding NaOH, which henceforth will be referred to as conditions B (with 20% O_2) and

(c) bubbling SO_2 in the slurry, which caused a decrease in the pH of the slurry during the experiments, which henceforth will be referred to as conditions C (with 20% O_2).

3.1. Characterization of the Limestones and Aqueous Phase.

The most important characteristics of limestones CaC and CaP¹² and the aqueous phases of the

Table 1. Chemical composition of the liquid fraction of the slurries from CaC and CaP limestone samples.

| | CaC ¹² | CaC(aq) | | | CaP | CaP(aq) | | |
|----------|-------------------|--|--|---|------|--|--|---|
| | | Conditions A* (4% O ₂ +H ₂ SO ₄) | Conditions A (20% O ₂ +H ₂ SO ₄) | Conditions C (20% O ₂ +SO ₂) | | Conditions A* (4% O ₂ +H ₂ SO ₄) | Conditions A (20% O ₂ +H ₂ SO ₄) | Conditions C (20% O ₂ +SO ₂) |
| Ca (ppm) | 39.1 | 406 | 407 | 391 | 39.2 | 420 | 384 | 279 |
| K (ppm) | <100 | 75 | 308 | 315 | <100 | 100 | 174 | 131 |
| Mg (ppm) | 2700 | 13 | 14 | 21 | 1800 | 9.0 | 6.8 | 8.7 |
| Na (ppm) | <100 | 1.7 | 2.2 | 5.2 | <100 | 2.7 | 2.6 | 4.3 |
| Mn (ppm) | 177 | 0.7 | 0.7 | 1.0 | 53 | 2.8 | 2.2 | 2.2 |
| Sr (ppm) | 211 | 0.6 | 0.6 | 1.0 | 1958 | 2.1 | 1.8 | 1.9 |
| Fe (ppm) | 877 | 0.17 | 0.23 | 1,6 | 90 | 0.5 | 0.11 | 2.5 |
| P (ppm) | <100 | 0.003 | N.D. ^a | 1.2 | <100 | 0.002 | N.D. | 1.0 |
| S (ppm) | N.D. | N.D. | 0.01 | 126 | 300. | N.D. | N.D. | 80 |
| Si (ppb) | 9400 | 5 | N.D. | 253 | 7300 | 4 | N.D. | 760 |
| Zn (ppb) | 7.0 | 2 | 3 | 24 | 6.4 | 11 | 3 | 67 |
| Al (ppb) | 900 | N.D. | N.D. | 38 | 900 | 8 | N.D. | 149 |
| Cr (ppb) | <100 | N.D. | N.D. | 3 | <100 | N.D. | N.D. | 3 |
| Co (ppb) | 500 | N.D. | N.D. | N.D. | 300 | 18 | 14 | 15 |
| Ni (ppb) | <100 | 2 | 2 | 6 | <100 | 11 | 8 | 16 |
| Cu (ppb) | 1200 | N.D. | N.D. | 16 | 1100 | N.D. | N.D. | 45 |
| Pb (ppb) | 400 | <1 | <1 | 17 | 500 | <1 | <1 | 30 |
| As (ppb) | 600 | N.D. | N.D. | 2 | 500 | N.D. | N.D. | 4 |
| Sn (ppb) | <100 | N.D. | N.D. | 5 | <100 | N.D. | N.D. | 3 |
| Sb (ppb) | <100 | 3 | N.D. | 6 | <100 | N.D. | N.D. | 2 |

gypsum slurries designated as CaC(aq) and CaP(aq) are shown in Table 1. The average particle size and apparent porosity are of the same order in both cases, 32 and 26 μ m and 38 and 41% for CaC and CaP, respectively. The Ca content was \sim 39% in both limestone samples, although minor components were present in different concentrations; the most noticeable differences between CaC and CaP are the Fe (87 μ g·g⁻¹), Mn (177 μ g·g⁻¹), Mg (0.27%), and Si (0.94%) contents, which were higher in CaC, whereas Sr content (1958 μ g·g⁻¹) was higher in CaP. The chemical composition of CaC(aq) and CaP(aq) (Table 1) indicates that the dissolution of elements may depend on the gas composition entering the reactor, which in turn might modify the pH of the slurry.

Three main significant remarks need to be made concerning the data in Table 1: (i) There is no correlation between the concentration of impurities dissolved and its content in the limestone. (ii) The composition of the inlet flue gas affects the dissolution of some impurities, especially in the slurry from CaP. When O₂ increased from 4% to 20%, the dissolution of elements such as Mg, Mn, Ni, Fe, and Zn slightly decreased, probably as consequence of pH and Eh variations. While the pH remains nearly constant for conditions A with CaC slurry, in the case of CaP, the pH is more acid at the beginning of the experiments. (iii) A great increase in acidity in the medium, as occurred for conditions C, where the pH values decreased from 5.5 to 1.8, favors the dissolution of some metals. A portion of sulfur species in solution cannot be ruled out under these conditions.

3.2. Effect of Oxygen Supply on Hg Behavior.

WFGD systems can operate under natural or under forced oxidation conditions, where O_2 is injected into the tank to ensure full oxidation of the sulfur byproducts.²⁰ To evaluate the effect of increasing O_2 on mercury re-emission, inlet flue gases containing $150 \mu g \cdot m^{-3}$ of Hg^{2+} and different concentrations of O_2 were bubbled into the slurries prepared with CaC and CaP limestones. The percentages of CO_2 and water vapor in the inlet gas stream were kept constant at 70% and 10%, respectively. Under these conditions, the pH of the slurries reaches a value of 5.5 during most of the experiment (conditions A and A*). For both concentrations of O_2 (4 and 20%), the re-emitted Hg^0 was less than 13% of the inlet Hg^{2+} , remaining almost constant during the test (Figure 2). The increase in the O_2 concentration caused a slight drop (approximately 3%), in the re-emission of Hg^0 in the slurries. This is consistent with results of a previous study,²¹ which concluded that O_2 content in the inlet flue gas higher than 5% stabilizes Hg^{2+} in the slurry.

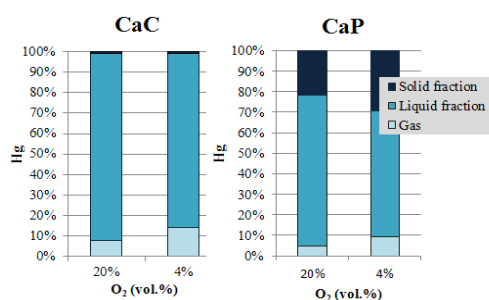


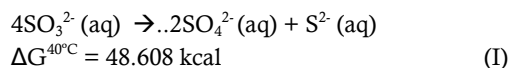
Figure 2. Partitioning of Hg in the gas, liquid and solid byproducts of the scrubber from CaC and CaP limestones. Flue gas composition: 70% CO_2 + 10% H_2O + O_2 (4 or 20%) + N_2 (balance) + $150 mg \cdot m^{-3}$ Hg.

Figure 2 illustrates the partitioning of mercury in the byproducts. Apart from the amount of Hg^0 re-emitted, the distribution of mercury between the liquid and solid differed considerably in the two slurries. Most of the mercury was dissolved in the aqueous phase in both slurries, but in the case of CaP slurry, the concentration of mercury was higher in the solid fraction. The S^{2-} content in the liquid phase of the CaP slurry was analyzed, but the detection limit (0.1 mg/L) for this species was not reached. Although the dissolution of soluble sulfides potentially present in CaP limestone

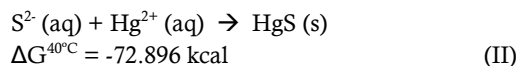
could not be proven, the formation of HgS from dissolved S^{2-} should not be ruled out.

The mercury species present in the solid fraction of CaP were identified by HgTPD (Figure 3). The desorption profiles show two peaks, the main one at around $190 \pm 11 \text{ }^\circ C$ and a second one, of less intensity, at $305 \pm 12 \text{ }^\circ C$. According to a previous study carried out using the HgTPD technique,²² these temperatures correspond to desorption of black HgS and red HgS, respectively. Although red HgS is more stable than black HgS, systems with favorable thermodynamic conditions may produce black HgS. In fact, previous studies have identified these species in gypsum samples from scrubbers.^{22,23} However, the exact mechanisms involved in the formation of HgS have not yet been established. Some mechanisms have been suggested in the literature^{24,25} to explain the formation of HgS. Although they cannot be ratified from the results of this work, they cannot be discarded.

When discussing these possible mechanisms, it must be borne in mind that the reaction of $O_2(g)$ with limestone produces $CaSO_3$, which, in the presence of O_2 , forms $CaSO_4$. Although sulfide is not normally present in WFGD slurries and sulfites are not stable at pH values lower than 6, the following mechanism is suggested whereby mercury might catalyze the disproportionation of sulfite²⁴ to yield sulfate and sulfide (reaction I).

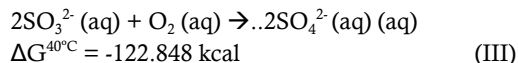


There is some preliminary spectrophotometric evidence²⁴ to suggest that mercury catalyzes the reduction of sulfites even when this reaction is thermodynamically favored but very slowly under most conditions. This means that sulfide would be close to mercury at a molecular level and it could then react to form insoluble HgS^{24} according to reaction II.



This interpretation would explain the formation of HgS in the slurries identified by

HgTPD (Figure 3). Moreover, the formation of HgS depends on O₂ concentration. As can be observed in Figure 2, the precipitation of HgS was slightly lower in the atmosphere richest in O₂. According to reaction III, an increase of O₂ content would produce less sulfite and consequently less sulfide (reaction I).



To the best of our knowledge, this mechanism has still not been confirmed, but in any case, it is not the only possible mechanism responsible for the formation of HgS. The presence of CO(g) in the gas would act as a reducing agent for SO₄²⁻ (reaction IV), as has been previously. The presence of CO(g) in the gas would act as a reducing agent for SO₄²⁻ (reaction IV), as has been previously postulated,²⁵ generating sulfides that would immediately react with Hg²⁺ to precipitate mercury as HgS. However, in our particular case, we have not identified CO(g) in the gas atmosphere in significant amounts.

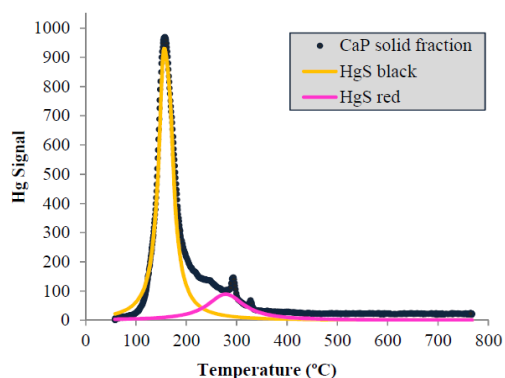
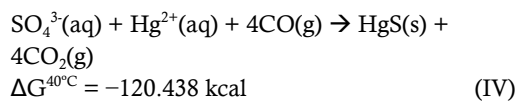
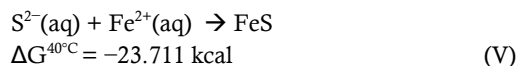


Figure 3. Mercury thermal decomposition profile of gypsum from CaP limestone. Flue gas composition: 70%CO₂ + 10%H₂O + 4%O₂ + 16%N₂ + 150 μg·m⁻³ Hg.



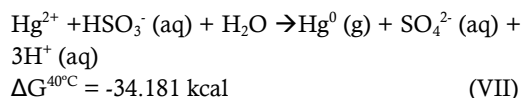
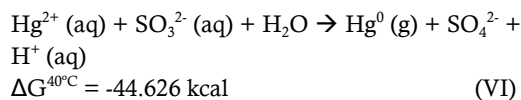
In any case, the concentration of HgS is considerably higher in the gypsum obtained from CaP than in the gypsum from CaC (Figure 2). This could be a consequence of the presence of a higher content of Fe impurities in CaC (Table 1) that would favor the formation of FeS instead of HgS due to the competitive reaction V.



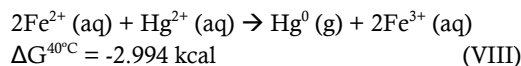
Furthermore, the lower reactivity observed in CaP than in CaC would involve a higher concentration of available SO₃²⁻ and HSO₃²⁻ species, which could be reduced to form HgS, as previously explained (reactions I and II).

3.3. Influence of the pH on Mercury Re-Emission under Oxy-Fuel Conditions.

Figure 4 shows the distribution of mercury when tests were performed by precipitating the limestones under conditions A, B, and C. In the experiments where SO₂ was bubbled through the slurries (condition C), Hg⁰ re-emission was at maximum ~30% for CaC and ~50% for CaP, as a consequence of the fall in pH. If, as is widely accepted, variations in the pH of the scrubber liquor determine the presence of reductive species, thereby modifying Hg⁰ re-emission,^{26,27} the mechanisms that might explain this behavior are summarized in reactions VI and VII.



The role of sulfites has been questioned under some conditions. Some studies have demonstrated that when sulfites are present in high concentrations, they may form complexes with Hg²⁺, stabilizing these species in the liquid.^{10,11} Moreover, some studies have reported that at least under conditions A and B no sulfites were present.²¹ If sulfites were not the factor responsible for Hg²⁺ reduction, other species in the slurry may have reduced Hg²⁺ to Hg⁰. The mechanisms proposed involve reactions with specific metals, especially Fe, according to reaction VIII.



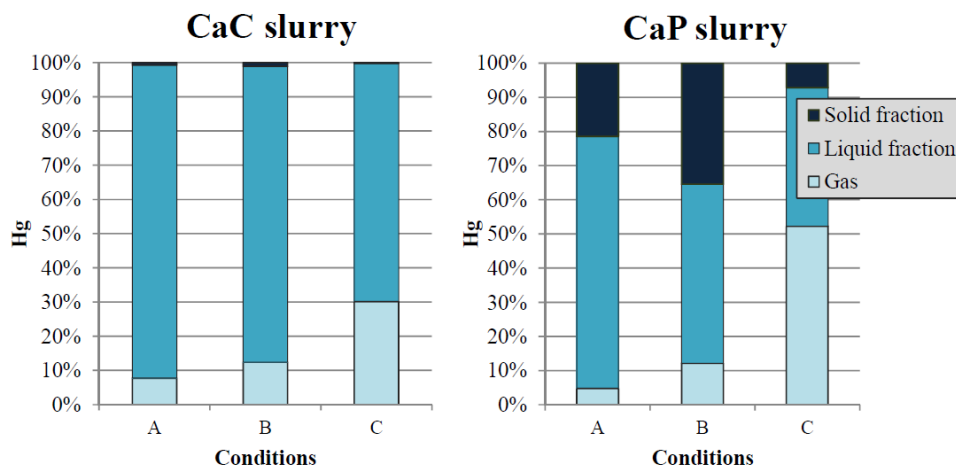


Figure 4. Partitioning of Hg in the gas, liquid and solid byproducts of the scrubber from CaC and CaP limestones under conditions A, B and C.

In fact, when different concentrations of Mn (2+ and 4+), Ni (2+ and 3+), and Fe (2+ and 3+) were introduced to the slurry from CaC limestone, only in the case of Fe²⁺ was the re-emission of Hg⁰ observed.

When the re-emission of Hg⁰ under conditions A, B, and C is compared (Figure 4), differences are observed. It must be remembered that B and C were performed by bubbling SO₂ into the limestone slurry, but B maintained a constant pH (5.5) and C varied the pH as consequence of the dissolution of SO₂. It is observed that Hg⁰ re-emission decreased at pH 5.5. This re-emission is close to that obtained under condition A, where gypsum was precipitated before that mercury species had reached the reactor. Figure 4 also shows that the formation of HgS was higher in the gypsum produced under conditions B, following reaction I, II or IV.

3.4. Effect of Mercury Concentration in the Gas Phase.

As already mentioned, the partial recirculation of flue gases in an oxy-combustion power plant enhances the concentration of mercury in the gas entering the WFGD over time.¹⁸ This is apart from the fact that the proportion of Hg²⁺ and Hg⁰ in the scrubber may vary in each power plant, because mercury in the flue gas not only depends on coal characteristics but also on the performance of the selective catalytic reduction in

the NO_x reduction²⁸ and the particle capture systems.²⁹ Experiments designed to determine the influence of Hg concentration in the gas were performed using slurries prepared with the gypsum precipitated with H₂SO₄ (conditions A). The gas streams contained 25, 50, and 150 μg·m⁻³ of Hg²⁺. In all cases the re-emission of Hg⁰ was lower than 13%. In contrast to previous results performed in other atmospheres,¹⁰ the re-emission of Hg⁰ was not a function of the mercury concentration in the inlet gas, probably due to the high O₂ content (20%) present in the oxy-combustion atmosphere used in this study (section 2.2). However, the partitioning of mercury in the byproducts differed significantly. Figure 5 shows the different mercury contents in gypsum and water and reemitted in the gas from the slurries CaC and CaP when the experiment was performed under conditions A (pH 5.5).

Three important conclusions can be drawn: (i) in both gypsum slurries the re-emission of Hg⁰ is low and of the same order, regardless of the concentration of Hg²⁺ reaching the slurry. (ii) the quantity of Hg²⁺ retained in the water increases with the increase in the concentration of mercury entering the slurry and (iii) as previously observed (Figure 4), the quantity of Hg²⁺ retained in the gypsum depends on the characteristics of the slurry. When CaC limestone was used to precipitate gypsum, Hg²⁺ was preferentially retained in the water, whereas when CaP

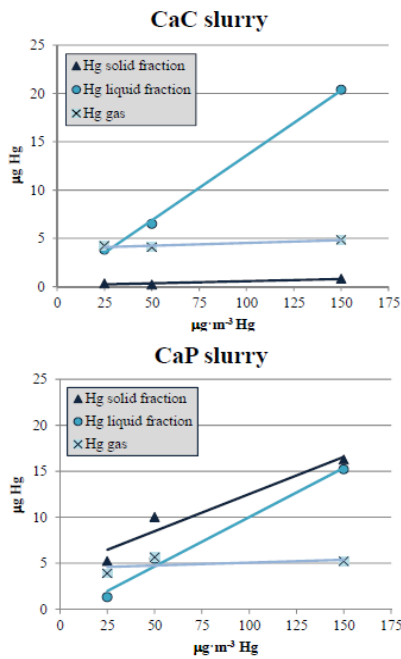


Figure 5. Hg content in the gas, liquid and solid byproducts of the scrubber from CaC and CaP limestones at different Hg concentration in gas phase. flue gas composition: 70%CO₂ + 10%H₂O + 20%O₂

limestone was used a significant amount of Hg²⁺ remained in the gypsum as HgS. Moreover, as the

Hg²⁺ concentration in the gas increased, the mercury content in the gypsum obtained from CaP increased, while it remained constant in the gypsum formed from CaC (Figure 5).

3.5. Effect of Mercury Accumulation in the Reactor.

The water used in most WFGD systems is a blend of fresh and recycled water, a portion of which has gone through a filtration process for the separation of gypsum. Consequently, the water blend employed in industrial scrubbers to prepare the limestone slurry is being continuously enriched with the dissolved species in the scrubber.³⁰ Since the Hg²⁺ content in the water increases, the chemical and physical interactions responsible for the re-emission of Hg⁰ and the partitioning of mercury between the solid and liquid phases may change. To evaluate this effect, experiments were performed under conditions A (using H₂SO₄ as precipitating agent) and C (bubbling SO₂). They were performed for CaC and CaP slurries to which 1, 2, and 5 mg·L⁻¹ of Hg²⁺ were added to simulate recycled water.

The partitioning of mercury in both slurries exhibited the same trend. Figure 6 shows the results for the slurry from CaC limestone

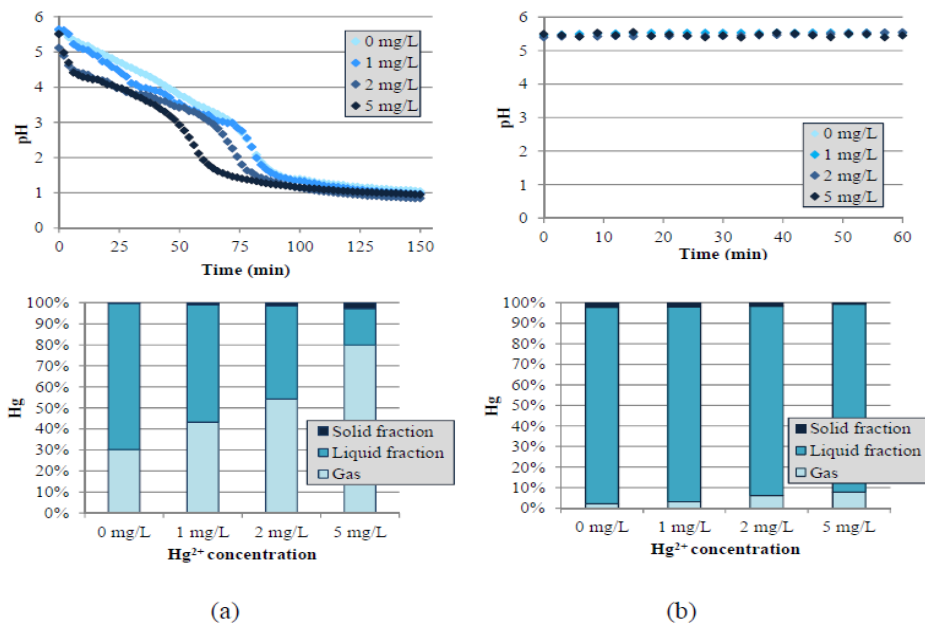


Figure 6. Partitioning of Hg and pH values in the slurry from CaC limestone under (a) conditions C (bubbling SO₂) and (b) conditions A (precipitating gypsum with H₂SO₄). Flue gas composition: 70%CO₂ + 10%H₂O + 20%O₂ + 150 µg·m⁻³ Hg.

The results showed that under both conditions A and C, the re-emission of Hg^0 was higher than when fresh water was used to prepare the slurry. Moreover, the re-emission increased as the Hg^{2+} concentration in the recycled water increased.

The behavior of mercury in experiments performed under conditions C was more noticeable (Figure 6). As was previously explained (section 3.3), a decrease in the pH values produces an increase of mercury re-emission.

4. Final remarks: the influence of CO_2 and O_2 on mercury re-emission.

Since the final objective of this study was to determine the effect of oxy-combustion conditions on the behavior of mercury in a scrubber at laboratory scale, the results obtained in the atmospheres with $150 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ Hg, 70% CO_2 , 10% H_2O , and 4–20% O_2 will now be compared with those obtained previously under N_2 -enriched atmospheres using the same limestones.^{11,12,18}

In the N_2 atmosphere (pH 7),¹² the re-emission of Hg^0 was nearly 100% according to the evaluation of the slurry from CaC limestone, whereas in the case of CaP slurry, almost 100% of the Hg^{2+} was retained in the gypsum. Stabilization of the pH in the CO_2 atmosphere (pH 5.5) with different concentrations of O_2 prevented the reduction reactions. The lower mercury reemission observed in oxy-combustion atmosphere confirms previous observations,²¹ and the same effect ought to occur in all limestones having characteristics similar to those of CaC.

If the pH decreases (<5.5), as occurred in experiments performed under conditions C, the re-emission will increase, regardless of O_2 concentration. However, if the pH is stable (condition A), an increase in the O_2 concentration will cause a drop in the re-emission of Hg^0 in the slurries, because O^2 is involved in the reduction reactions.

There is a parallel behavior between re-emission and characteristics of the slurry, whatever the atmosphere. Under oxy-combustion and N_2 conditions,¹² the mercury captured in the

solid phase as HgS was always higher in CaP slurry than in CaC slurry.

Author information.

Corresponding Author.

*Phone: +34 985 119090. Fax: +34 985 297662. E-mail: marian@incar.csic.es.

Notes.

The authors declare no competing financial interest.

Acknowledgments.

The financial support for this work was provided by the National Research Program under project CTM2011-22921. The authors also thank PCTI Asturias for awarding N.F.M. a predoctoral fellowship.

References.

1. Europe Environment Agency (EEA). European Union emission inventory report 1990–2013 under the UNECE Convention on Long- Range Transboundary Air Pollution (LRTAP) EEA; Technical report no. 8/2015; 2015; <http://www.eea.europa.eu/publications/lrtap-emission-inventory-report>.
2. United States Environmental Protection Agency (US EPA). Controlling SO_2 Emissions: A Review of Technologies; EPA/600/R-00/093; 2000; <http://nepis.epa.gov/Adobe/PDF/P1007IQM.pdf>.
3. United States Environmental Protection Agency (US EPA). Control of Mercury Emissions from Coal-Fired Electric Utility Boilers; EPA/600/R-01/109; 2002; <http://nepis.epa.gov/Adobe/PDF/P10071NU.PDF>.
4. Cheng, C.-M.; Hack, P.; Chu, P.; Chang, Y.-N.; Lin, T.-Y.; Ko, C.-S.; Chiang, P.-H.; He, C.-C.; Lai, Y.-M.; Pan, W.-P. Partitioning of mercury, arsenic, selenium, boron and chloride in a full-scale combustion process

- equipped with selective catalyst reduction, electrostatic precipitation and flue gas desulfurization systems. *Energy Fuels* 2009, 23, 4805–4816.
- Pavlish, J. H.; Sondreal, E. A.; Mann, M. D.; Olson, E. S.; Galbreath, K. C.; Laudal, D. L.; Benson, S. A. Status review of mercury control options for coal-fired power plants. *Fuel Process. Technol.* 2003, 82, 89–165.
 - Rallo, M.; López-Antón, M. A.; Contreras, M. L.; Maroto-Valer, M. M. Mercury policy and regulations for coal-fired power plants. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2012, 19, 1084–1096.
 - United Nations Environment Programme (UNEP). Global Mercury Assessment 2013: Sources, Emissions, Releases and Environmental Transport; UNEP Chemicals Branch: Geneva, 2013; <http://www.unep.org/PDF/PressReleases/GlobalMercuryAssessment2013.pdf>.
 - 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. Differential partitioning and speciation of Hg in wet FGD facilities of two Spanish PCC power plants. *Chemosphere* 2011, 85 (4), 565–570.
 - Wu, C. L.; Cao, Y.; Li, H. X.; Pan, W. P. Full scale evaluation and suppression of mercury re-emission in wet flue gas desulfurization system. *Appl. Mech. Mater.* 2013, 316-317, 354–357.
 - Omine, N.; Romero, C. E.; Kikkawa, H.; Wu, S.; Eswaran, S. Study of elemental mercury re-emission in a simulated wet scrubber. *Fuel* 2012, 91, 93–101.
 - Ochoa-González, R.; Díaz-Somoano, M.; Martínez-Tarazona, M. R. The capture of oxidized mercury from simulated desulphurization aqueous solutions. *J. Environ. Manage.* 2013, 120, 55–60.
 - Ochoa-González, R.; Díaz-Somoano, M.; Martínez-Tarazona, M. R. Influence of limestone characteristics on mercury re-emission in WFGD systems. *Environ. Sci. Technol.* 2013, 47, 2974–2981.
 - Scheffknecht, G.; Al-Makhadmeh, L.; Schnell, U.; Maier, J. Oxyfuel coal combustion - A review of the current state-of-the-art. *Int. J. Greenhouse Gas Control* 2011, 5, S16–S35.
 - Stanger, R.; Wall, T.; Spörl, R.; Paneru, M.; Grathwohl, S.; Weidmann, M.; Scheffknecht, G.; McDonald, D.; Myöhänen, K.; Ritvanen, J.; Rahiala, S.; Hyppänen, T.; Mletzko, J.; Kather, A.; Santos, S. Oxyfuel combustion for CO₂ capture in power plants. *Int. J. Greenhouse Gas Control* 2015, 40, 55–125.
 - Wall, T. F. Combustion processes for carbon capture. *Proc. Combust. Inst.* 2007, 31, 31–47.
 - Roy, B.; Choo, W. L.; Bhattacharya, S. Prediction of distribution of trace elements under oxy-fuel combustion conditions using Victoria brown coals. *Fuel* 2013, 114, 135–142.
 - Bessone, J. B. The activation of aluminium by mercury ions in non-aggressive media. *Corros. Sci.* 2006, 48, 4243–4256.
 - Ochoa-Gonzalez, R.; Díaz-Somoano, M.; Martínez-Tarazona, M. R. Effect of anion concentrations on Hg²⁺ reduction from simulated desulphurization aqueous solutions. *Chem. Eng. J.* 2013, 214, 165–171.
 - Rumayor, M.; Díaz-Somoano, M.; Lopez-Anton, M. A.; Martinez-Tarazona, M. R. Mercury compounds characterization by thermal desorption. *Talanta* 2013, 114, 318–322.
 - Reference document on best available techniques for large combustion plants (BREFs), 2006; <http://eippcb.jrc.ec.europa.eu/reference/>.

21. Ochoa-González, R.; Díaz-Somoano, M.; Martínez-Tarazona, M. R. A comprehensive evaluation of the influence of air combustion and oxy-fuel combustion flue gas constituents on Hg⁰ re-emission in WFGD systems. *J. Hazard. Mater.* 2014, 276, 157–163.
22. Rumayor, M.; Díaz-Somoano, M.; López-Antón, M. A.; Ochoa-Gonzalez, R.; Martínez-Tarazona, M. R. Temperature programmed desorption as a tool for the identification of mercury in wetdesulphurization systems. *Fuel* 2015, 148, 98–103.
23. Rallo, M.; López-Antón, M. A.; Perry, R.; Maroto-Valer, M. M. Mercury speciation in gypsums produced from flue gas desulfurization by temperature programmed decomposition. *Fuel* 2010, 89, 2157–2159.
24. United States National Energy Technology Laboratory and EPRI. Bench-Scale Kinetics Study of Mercury Reactions in FDG Liquors; Technical Report DE-FC26-04NT42314; 2008.
25. Cordoba, P.; Maroto-Valer, M. M.; Ayora, C.; Perry, R.; Rallo, M.; Font, O.; Izquierdo, M.; Querol, X. Unusual speciation and retention of Hg at a coal-fired power plant. *Environ. Sci. Technol.* 2012, 46, 7890–7897.
26. Chen, C.; Zhang, J. The effect of anions on mercury re-emission from wet flue gas desulfurization liquors. Fourth International Conference on Intelligent Computation Technology and Automation; IEEE Computer Society: Los Alamitos, CA, 2011.
27. Wo, J.; Zhang, M.; Cheng, X.; Zhong, X.; Xu, J.; Xu, X. Hg²⁺ reduction and re-emission from simulated wet flue gas desulfurization liquors. *J. Hazard. Mater.* 2009, 172, 1106–1110.
28. Fernández-Miranda, N.; Lopez-Anton, M. A.; Díaz-Somoano, M.; Martínez-Tarazona, M. R. Mercury oxidation in catalysts used for selective reduction of NO_x (SCR) in oxy-fuel combustion. *Chem. Eng. J.* 2016, 285, 77–82.
29. Fernández-Miranda, N.; Lopez-Anton, M. A.; Díaz-Somoano, M.; Martínez-Tarazona, M. R.; Rumayor, M. Mercury retention by fly ashes from oxy-fuel processes. *Energy Fuels* 2015, 29 (4), 2227–2233.
30. Cordoba, P.; Font, O.; Izquierdo, M.; Querol, X.; Tobías, A.; López-Antón, M. A.; Ochoa-González, R.; Díaz-Somoano, M.; Martínez-Tarazona, M. R.; Ayora, C.; Leiva, C.; Fernández, C.; Giménez, A. Enrichment of inorganic trace pollutants in recirculated water streams from wet limestone flue gas desulfurization system in two coal power plants. *Fuel Process. Technol.* 2011, 92, 1764–1775.



Capítulo 3.5

Desarrollo de espumas de carbono para
la captura de mercurio elemental

El presente Capítulo evalúa el uso de sorbentes regenerables, basados en el depósito de oro sobre espumas de carbono, para la retención de Hg^0 en fase gas en procesos de oxidación. Para ello:

- Se revisaron las principales tecnologías específicas para el control de mercurio en plantas de combustión de carbón y, en particular, el uso de sorbentes regenerables impregnados con metales.
- Se evaluó la retención/regeneración de Hg^0 en una espuma de carbono impregnada con oro, en una atmósfera enriquecida en CO_2 y en presencia de impurezas (HCl y SO_2).

3.5.1. Introducción.

Como ya se ha mencionado a lo largo de este trabajo, las propiedades químicas del Hg^0 (elevada volatilidad e insolubilidad en agua), limitan los beneficios que proporcionan los sistemas de limpieza de gases instalados en las centrales de combustión en cuanto a la captura de mercurio, ya que la especie susceptible de ser capturada en estos sistemas es el mercurio oxidado (Hg^{2+}), mientras que el Hg^0 permanece mayoritariamente en el gas. Es por ello que existe un especial interés en el desarrollo de sistemas específicos para la captura de Hg^0 , dado que esta especie escapa al resto de los sistemas de limpieza de gases que se encuentran en las centrales termoeléctricas y en los que puede llegar a retenerse Hg^{2+} [Pavlish et al., 2010; Haase, 2005].

De las opciones planteadas hasta el momento y que ya han sido detalladas en el apartado 1.3.6, las tecnologías post-combustión basadas en el empleo de sorbentes sólidos capaces de capturar el Hg⁰, se presentan como una alternativa interesante. Algunos de estos sorbentes han mostrado resultados prometedores con eficiencias que dependen de las características de los propios sorbentes, de las condiciones en que se lleva a cabo el proceso de retención y de la concentración de mercurio. En general, los sorbentes utilizados son materiales que no pueden recuperarse si bien ciertos estudios han explorado recientemente la posibilidad de desarrollar materiales capaces de regenerarse y reutilizarse [NETL, 2006; Rodríguez-Pérez et al., 2011; Rodríguez-Pérez et al., 2013; Ballesteros et al., 2014].

3.5.1.1. Sorbentes no regenerables.

Son aquellos cuya vida útil se ve limitada a un único ciclo de retención ya que una vez utilizados se rechazan convirtiéndose en residuos. Este es el caso de los sorbentes que son inyectados en la corriente gaseosa de una planta de combustión. Mediante esta tecnología, el mercurio retenido en el sorbente es recogido en los sistemas de captación de partículas junto con las cenizas volantes. La extensión con la que tiene lugar la retención de mercurio en estos sistemas depende de varios factores entre los que destacan [Sloss, 2008; Sjoström et al., 2010]: el tipo de carbón quemado, el diseño y las condiciones de operación del sistema, las características del sorbente, la localización y la forma de realizar la inyección, la composición de la atmósfera generada y la concentración y estado de oxidación del mercurio.

Por su naturaleza, los sorbentes más utilizados para la retención de mercurio pueden clasificarse en sorbentes de naturaleza carbonosa y sorbentes de naturaleza no carbonosa.

- Dentro de los *sorbentes de naturaleza carbonosa*, los más empleados son los carbones activos [Pfughoeft-Hassett, et al., 2009; Sloss, 2008; Yan et al., 2003; Krishnan et al., 1994], cuya eficiencia depende principalmente del tamaño de partícula, porosidad y área superficial. En muchos casos resulta necesario impregnarlos con azufre, cloro, bromo o yodo lo que aumenta el número de centros activos sobre los que el Hg⁰ puede adsorberse químicamente [Granite et al., 2000; Krishnan et al., 1994; Bustard et al., 2004; Ghorishi et al., 2002]. Otros materiales de carbono evaluados para la retención de mercurio han sido los charres obtenidos de la descomposición térmica en ausencia de oxígeno de un combustible, biomasa o residuo [Maroto-Valer et al., 2004; Fuente-Cuesta et al., 2012] o las partículas de carbono contenidas en las cenizas volantes [Lu et al., 2007; Senior et al., 2004; Hwang et al., 2002].

- Los *sorbentes de naturaleza no carbonosa* engloban materiales inorgánicos cuyas propiedades físicas favorecen la retención de mercurio. Entre los más estudiados se encuentran las zeolitas [Liu et al., 2010; Morency et al., 2002], cuya elevada área superficial y estabilidad térmica y química en atmósferas ácidas confiere a estos materiales excelentes características como sorbentes de Hg⁰ en algunas corrientes gaseosas. Otros materiales evaluados han sido los óxidos de hierro (III) [Ozaki et al., 2008], los nanocompuestos de SiO₂-TiO₂ [Li et al., 2008] y la cal y cal hidratada [Ghorishi y Gullet, 1998].

Aunque la inyección de sorbentes es la técnica específica más empleada para la captura de Hg⁰, ésta presenta numerosos inconvenientes entre los que destacan los elevados costes asociados a la preparación de alguno de estos materiales junto con la imposibilidad de regenerarlos, la pérdida de capacidad de retención al interactuar con gases ácidos y la limitación de una posterior reutilización de las cenizas volantes, con el consiguiente efecto económico y medioambiental. Es por ello que el empleo de sólidos que actúen como sorbentes regenerables constituye una alternativa atractiva a la tecnología de inyección.

3.5.1.2. Sorbentes regenerables.

La utilización de sorbentes sólidos que pueden ser utilizados durante varios ciclos tras haber sido sometidos a un proceso de regeneración [Granite et al., 2000], presenta importantes ventajas económicas, tecnológicas y medioambientales. Las últimas se centran en la posibilidad de recuperar del mercurio, evitando así la generación de residuos contaminados, además de preservar la calidad de las cenizas volantes.

Los sorbentes regenerables, al ser adecuados para su utilización a fin de ciclo, pueden ser empleados no sólo en centrales convencionales de combustión de carbón y oxidación sino también en otros procesos de purificación de gases como CO₂ o gas natural. La mayor parte de estos materiales regenerables se obtiene mediante la dispersión de ciertos metales nobles [Rodríguez-Pérez et al., 2011; Rodríguez-Pérez et al., 2013; Yan, 1994] u óxidos metálicos [Cavallaro et al., 1982; Scala et al., 2013] sobre un soporte inorgánico o carbonoso de media u elevada área superficial.

- Los *sorbentes regenerables impregnados con metales nobles* como oro, plata, cobre, paladio o platino, basan su mecanismo de retención en la formación de una amalgama metal-Hg. A continuación esta amalgama se descompone a temperaturas

entre 400-500 °C, liberando el mercurio y dejando el sorbente preparado para nuevos ciclos de adsorción. La eficiencia con que tiene lugar este proceso depende principalmente del tipo de metal utilizado, del tamaño y distribución de los metales sobre el sorbente [Rodríguez-Pérez et al., 2011; Schaedlich y Schneeberger, 1997] y de la posible degradación de los centros activos del metal cuando están en contacto con gases ácidos como SO₂ o HCl [Nowakowski et al., 1997].

- Los *sorbentes regenerables impregnados con óxidos metálicos* son otra alternativa al uso de sorbentes impregnados con metales nobles al permitir abaratar los costes de preparación del sorbente [Scala et al., 2013]. Por otra parte, este tipo de materiales permite la captura de mercurio junto con otros metales traza a elevadas temperaturas (200-400 °C) por lo que algunos de ellos han sido utilizados para la retención de metales tóxicos en procesos de gasificación [Portzer et al., 2004]. A pesar de los buenos resultados observados, estos sorbentes se encuentran aún en desarrollo y su evaluación en condiciones reales está todavía en fase de estudio.

El desarrollo de tecnologías específicas que permitan la captura de mercurio elemental en las centrales de combustión de carbón constituye un reto que debe considerarse prioritario dada la biodisponibilidad y toxicidad de este elemento para los organismos vivos y ecosistemas naturales. Sin embargo, este desafío es aún más determinante en los procesos de oxidación con captura de CO₂ ya que, a los problemas ambientales mencionados anteriormente, deben añadirse los problemas operacionales y de seguridad derivados de la presencia de impurezas de mercurio en las etapas de compresión y purificación de CO₂ (*apartado 1.3.7*). Por ello, en el trabajo que se presenta en este Capítulo se evaluó la capacidad de retención de Hg⁰ y regeneración de un sorbente carbonoso impregnado con nanopartículas de oro, para ser utilizado a fin de ciclo en una planta de oxidación, previamente a la etapa de compresión de CO₂. El soporte seleccionado fue una espuma de carbono activada cuya facilidad de mecanización la convierte en un material muy prometedor para su utilización a escala industrial.

3.5.2. Metodología experimental.

3.5.2.1. Preparación de la espuma de carbono activada.

El soporte sobre el que se dispersó el oro en forma nanoparticulada fue una espuma de carbono activada químicamente con ZnCl₂ siguiendo el procedimiento descrito por Rodríguez y García, 2012, que incluye las siguientes etapas: i) la desmineralización del

carbón de partida, ii) la preparación de un precursor de la espuma, iii) la obtención de una “espuma verde” a partir de un proceso de espumado y iv) la activación de la espuma resultante a través de un tratamiento térmico que elimina la materia más volátil y desarrolla la microporosidad. La figura 3.5.1 ilustra, en forma de diagrama de flujo, el proceso de preparación de la espuma de carbono.

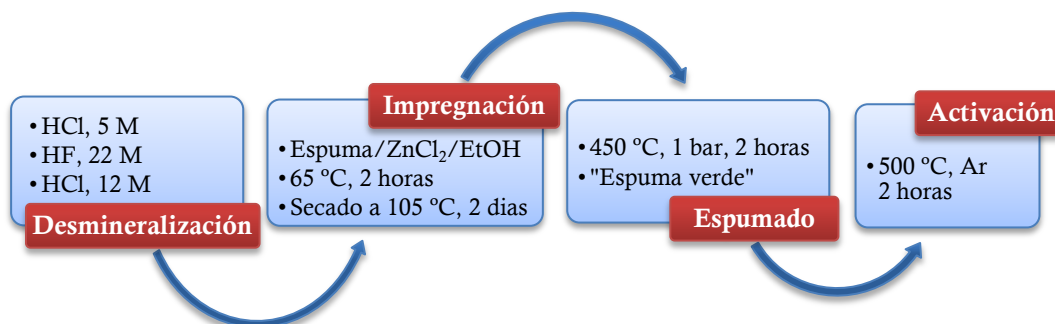


Figura 3.5.1. Diagrama del proceso de preparación de la espuma de carbono.

Como precursor de la espuma se utilizó un carbón bituminoso de elevada plasticidad (12401 ddpm¹⁵) y con una temperatura de máxima fluidez de 443 °C. Con la finalidad de reducir la materia mineral, el carbón fue sometido previamente a un tratamiento de desmineralización ácida consistente en el lavado secuencial del material con tres disoluciones ácidas: 1^a) HCl, 5 M, 2^a) HF, 22 M y 3^a) HCl, 12 M [Rodríguez y García, 2016], alcanzando una reducción de las cenizas superior al 99%.



Figura 3.5.2. Imagen de una espuma verde activada con ZnCl₂.

¹⁵ ddpm: Divisiones del dial por minuto.

Posteriormente, el carbón desmineralizado fue activado utilizando 100 mL de una disolución de ZnCl_2 en etanol que se mantuvo a 65 °C con agitación continua durante 2 horas. Transcurrido ese tiempo, la mezcla fue secada a 105 °C durante 2 días para eliminar todo el etanol y sometida a un proceso de espumado a 450 °C durante 2 horas. En esta fase, el carbón alcanza un estado plástico en el que la materia más volátil que se desprende eleva la presión del reactor y actúa como agente espumante. El producto resultante de esta primera carbonización es un residuo carbonoso con una elevada macroporosidad denominado “espuma verde” (figura 3.5.2).

Para eliminar algunos compuestos volátiles todavía presentes en la espuma verde, se llevó a cabo una segunda carbonización en un horno tubular horizontal bajo un flujo de argón de 200 mL·min⁻¹ a 500 °C durante 2 horas. Finalmente, la espuma resultante denominada CF, fue lavada con una disolución de HCl 3 M y agua destilada para eliminar cualquier residuo que pudiera permanecer en la misma.

3.5.2.2. Impregnación de la espuma con nanopartículas de oro.

Las espumas obtenidas según el procedimiento indicado en el apartado anterior, fueron impregnadas con una solución coloidal de oro (sol de oro) siguiendo el método descrito por Rodríguez-Pérez et al., 2011. Este método se basa en la utilización de agentes reductores específicos que provocan la reducción del Au^{3+} inicial a Au^0 y que inhiben la formación de aglomeraciones de oro [Porta y Prati, 2004; Demirel-Gülen et al., 2005]. En este caso, se utilizó como precursor de oro una solución acuosa de ácido tetracloroaurico trihidratado ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 0.127 M) y como agente reductor cloruro de tetrakis-(hidroximetil)-fosfonio (THPC, 78 wt%). La cantidad de reactivos empleada en la preparación de las disoluciones fue la teórica para obtener un sorbente con una cantidad de Au del 3 wt%.

Una vez preparado el sol de oro, se mezcló con una suspensión formada por 150 mg de espuma molida a un tamaño de partícula entre 0.2 y 0.5 mm y 8 mL de agua, manteniendo la mezcla con agitación suave 2 horas. Para favorecer que las nanopartículas de oro se depositaran sobre la estructura porosa, la mezcla se dejó reposar durante 2 días a temperatura ambiente antes de ser filtrada y lavada con agua destilada caliente. Finalmente, la espuma impregnada, denominada CF-Au, fue sometida a una tercera carbonización bajo un flujo de argón de 100 mL·min⁻¹ a 350 °C durante 3 horas para eliminar cualquier residuo orgánico que pudiera contener.

3.5.2.3. Caracterización de las espumas.

Tanto la espuma impregnada con Au (CF-Au) como la espuma sin impregnar (CF) fueron caracterizadas física y químicamente mediante diferentes técnicas. La caracterización textural incluyó la determinación del área superficial BET (Brunauer-Emmett-Teller, S_{BET}) a través de la adsorción de N₂ a -196 °C, el cálculo del volumen total de poros (V_{T}) a partir del N₂ adsorbido a una presión relativa de 0.98 y la estimación de la microporosidad ($V_{\text{DR-N}_2}$) mediante la ecuación de Dubinin-Radushkevich (DR). El volumen de mesoporos (V_{MESO}) se calculó por diferencia entre el V_{T} y $V_{\text{DR-N}_2}$. La caracterización química de la superficie de las espumas se determinó por XPS, mientras que la dispersión y tamaño de las nanopartículas de oro fue examinada por microscopía usando un detector de energía dispersiva de rayos X (SEM-EDX). La cantidad de oro depositado en la espuma se determinó indirectamente mediante el análisis por ICP-MS del Au remanente en las aguas tras la filtración de las espumas.

3.5.2.4. Dispositivo experimental para la retención de mercurio y regeneración de la espuma.

La evaluación de la capacidad de retención de mercurio de las espumas se llevó a cabo en un dispositivo experimental a escala de laboratorio similar el descrito en el *apartado 3.2.2.2*. El lecho fijo del sorbente se preparó colocando 0.1 g de espuma en el interior de un reactor de vidrio calentado mediante un horno tubular a una temperatura de 40 °C. El volumen total de gas que atravesó el lecho del sorbente fue de 0.5 L·min⁻¹ y la composición de la atmósfera estudiada fue 27% N₂ + 73%CO₂ + 100 ppm SO₂ + 25 ppm HCl. La concentración de Hg⁰ que atravesó el sorbente se mantuvo constante e igual a 100 µg·m⁻³. Cada experimento de retención tuvo una duración de 1440 min. El registro del Hg⁰ (g) no retenido en el sorbente se realizó utilizando el analizador VM-3000 mientras que el Hg²⁺ se determinó empleando la resina Dowex® 1x8. El mercurio adsorbido en la espuma (Hg_p) y el retenido en la resina se evaluó en el analizador ÁMA 254 (*apartado 3.1.2*).

Con la finalidad de evaluar la capacidad de recuperación de la espuma impregnada con oro se llevó a cabo un procedimiento de regeneración del sorbente en el que se eliminó el mercurio retenido a través de ciclos de adsorción-desorción de mercurio. La desorción de mercurio se produjo calentando la espuma desde 40 a 450 °C mediante una rampa de temperatura de 3°C·min⁻¹ bajo un flujo de 500 mL·min⁻¹ de N₂. La desorción de mercurio se realizó en el mismo reactor (*apartado 3.2.2.2*) utilizado para los experimentos de retención.

El Hg⁰ (g) desorbido durante la regeneración de la espuma se registró utilizando el analizador VM-3000, mientras que el Hg²⁺, que pueda haberse generado por oxidación heterogénea en el sorbente, se determinó analizando la resina Dowex® 1x8.

3.5.3. Resultados.

3.5.3.1. Caracterización de las espumas.

La tabla 3.5.1 muestra los resultados obtenidos en la caracterización textural de la espuma sin impregnar (CF) e impregnada con oro (CF-Au) junto con el contenido de oro en CF-Au.

Tabla 3.5.1. Caracterización textural y contenido en Au de las espumas CF y CF-Au.

| | Parámetros | CF | CF-Au |
|--------------------------|---|------|-------|
| Adsorción N ₂ | S _{BET} (m ² ·g ⁻¹) | 880 | 850 |
| | V _T (cm ³ ·g ⁻¹) | 0.39 | 0.37 |
| | V _{DR-N₂} (cm ³ ·g ⁻¹) | 0.36 | 0.35 |
| | V _{Meso} (cm ³ ·g ⁻¹) | 0.03 | 0.02 |
| ICP-MS | Au (wt. %) | - | 1.8 |

Como puede observarse, tanto el área superficial BET como el resto de parámetros texturales estudiados apenas variaron en ambas espumas, lo que indica que la espuma no sufrió modificaciones en su entramado poroso durante la impregnación. La cantidad de Au depositado finalmente sobre la espuma fue 1.8%, lo que representa un 60% respecto al porcentaje de Au añadido (3 wt. %).

El análisis mediante XPS permitió determinar el estado de oxidación del oro depositado sobre la espuma. Debemos recordar que la retención de mercurio utilizando sorbentes impregnados con oro está basada en la formación de una amalgama entre el mercurio y el oro, ambos en su estado elemental. Tal como demuestra el perfil de alta resolución del Au en la región Au 4f (figura 3.5.3), los picos situados en los valores de 84.0 y 87.7 eV de energía de enlace (BE), corresponden al oro en estado de oxidación fundamental (Au⁰).

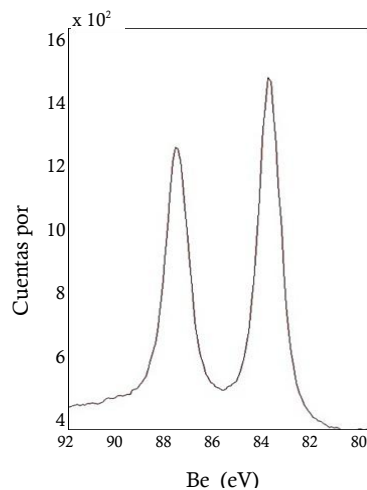


Figura 3.5.3. Espectro de XPS de la espuma CF-Au.

La figura 3.5.4 muestra la morfología de la espuma de carbono sin impregnar (fotos a y b) mientras que las fotos c y d muestran la dispersión de las partículas de oro sobre la superficie de la espuma.

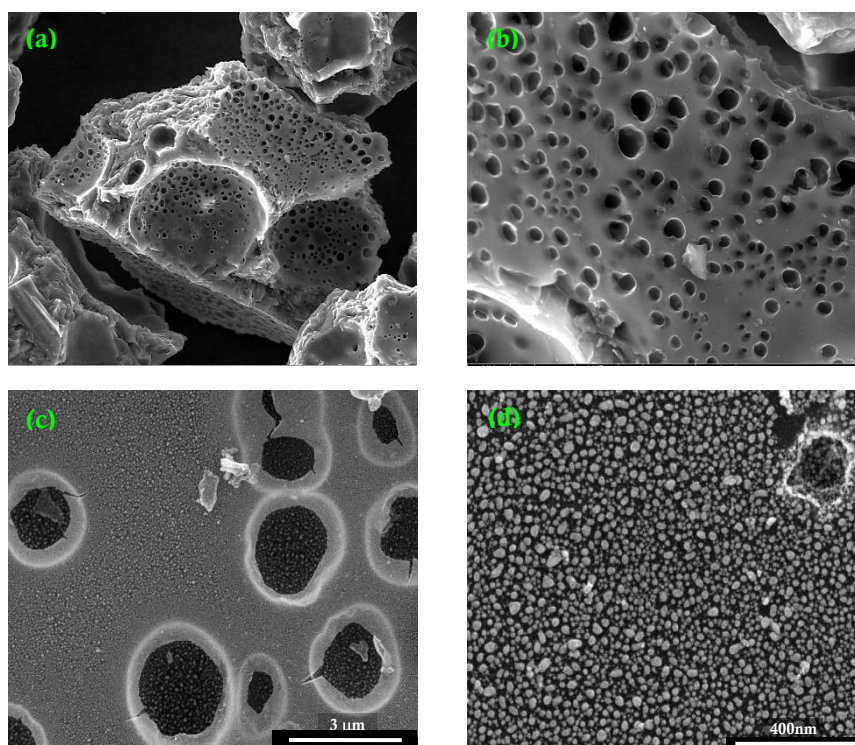


Figura 3.5.4. Micrografías obtenidas con SEM de la espuma sin impregnar CF (a y b) y de la espuma impregnada CF-Au (c y d).

3.5.3.2. Retención de Hg^0 en procesos de oxidación a fin de ciclo.

La capacidad de retención (RC) de mercurio de la espuma CF-Au fue evaluada en un atmósfera que contenía 27% N_2 + 73% CO_2 + 100 ppm SO_2 + 25 ppm HCl. La atmósfera empleada en este estudio se aproximó a la que podría encontrarse en una planta de oxidación que dispusiera de los dispositivos de limpieza de gases contemplados en los capítulos anteriores. En estos casos, la corriente gaseosa a fin de ciclo se encontraría notablemente limpia de SO_2 y HCl y mayoritariamente sería una atmósfera rica en CO_2 .

La figura 3.5.5 presenta las curvas de adsorción de mercurio obtenidas con la espuma CF-Au en la atmósfera de oxidación durante cinco ciclos sucesivos de adsorción-desorción de mercurio, en los que la duración de cada ciclo de adsorción fue de 1440 minutos. Las curvas de adsorción representan, frente al tiempo, el cociente entre la concentración de mercurio que no es retenida por el sorbente y que es registrada por el analizador (C) y la concentración de mercurio que entra al reactor procedente del tubo de permeación (C_0). Como puede observarse, se alcanzaron eficiencias del 100% ($t_{100\%}$) en todos los ciclos realizados.

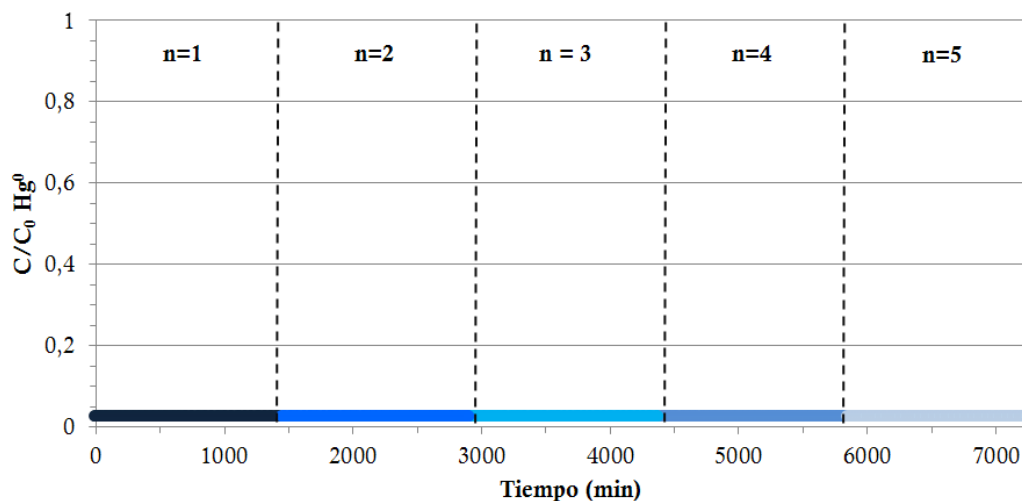


Figura 3.5.5. Curvas de adsorción de Hg^0 obtenidas con las espumas CF-Au en una atmósfera formada por $\text{CO}_2 + \text{N}_2 + \text{SO}_2 + \text{HCl}$.

En concreto, la capacidad media de retención de la espuma CF-Au fue de $615 \mu\text{g Hg}\cdot\text{g}^{-1}$, con una eficiencia próxima al 100% durante todo el ciclo de adsorción ($t=1440$ min) (tabla 3.5.2). Como cabría esperar según los resultados observados en las curvas de adsorción, la mayor parte del mercurio generado quedó retenido en el sorbente.

Tabla 3.5.2. Capacidad de retención (RC) y porcentaje de mercurio retenido en el sorbente (Hg_p) para cada ciclo de adsorción en una atmósfera formada por CO₂+N₂+SO₂+HCl.

| Nº ciclo | RC (µg Hg·g ⁻¹) | t~100% (min) | % Hg _p | % Hg ²⁺ |
|----------|--------------------------------|-----------------|-------------------|--------------------|
| 1 | 636.80 | 1440 | 99.7 | 0.3 |
| 2 | 601.30 | 1440 | 99.7 | 0.3 |
| 3 | 626.71 | 1440 | 98.2 | 1.8 |
| 4 | 593.99 | 1440 | 95.7 | 4.3 |
| 5 | 615.46 | 1440 | 93.7 | 6.3 |

La captura de mercurio mostrada por el sorbente bajo las condiciones ensayadas pudo ser consecuencia de dos posibles mecanismos: 1) la formación de una amalgama entre el Au⁰ (Figura 3.5.4) y el Hg⁰ [Rodríguez-Pérez et al., 2011; Varadhi et al., 2004; Schaedlich y Schneeberger, 1997] y/o 2) la adsorción sobre la superficie de la espuma de mercurio oxidado originado por interacciones entre el sorbente, el Hg⁰ y el HCl presente en la corriente gaseosa [Rodríguez-Pérez et al., 2013; Ghorishi y Keeny, 2002; Norton et al., 2003; Olson et al., 2004; Olson et al., 2009]. Con la finalidad de comprobar ambas hipótesis, se llevaron a cabo una serie de experimentos en los que se determinó la capacidad de retención de mercurio de la espuma sin impregnar (CF) y de la espuma impregnada (CF-Au) en una atmósfera libre de gases ácidos.

Efecto de la presencia de Au.

La figura 3.5.6 (a) muestra la curva de adsorción de mercurio obtenida con la espuma CF en una atmósfera formada por 80%CO₂ + 20%N₂. Como puede observarse, t_{100%} fue igual cero, alcanzándose la saturación (C/C₀=1) con rapidez. El análisis del sorbente en el analizador AMA 254 una vez hubo finalizado el ensayo mostró una capacidad de retención de mercurio en torno a 106 µg·g⁻¹, lo que equivale a una captura del 14,7% de todo el mercurio emitido. Además, no se observó Hg²⁺ a la salida del reactor tras el análisis de la resina Dowex (~0.82%).

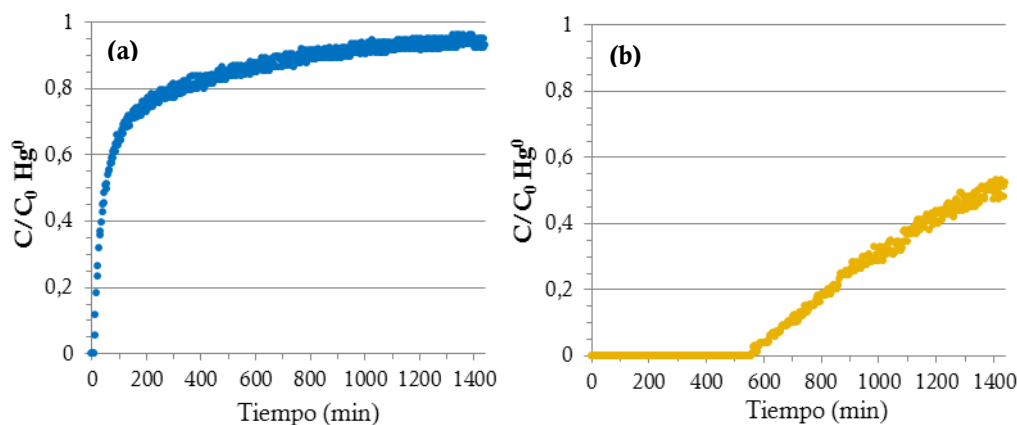


Figura 3.5.6. Curvas de adsorción de Hg^0 obtenidas con la espuma CF (a) y CF-Au (b) bajo una atmósfera formada por 80% CO_2 + 20% N_2 .

Cuando los ensayos fueron realizados en la misma atmósfera pero con la espuma impregnada (CF-Au), la cantidad de mercurio retenido aumentó significativamente (figura 3.5.6 (b)). La capacidad de retención de mercurio de la espuma CF-Au obtenida durante el periodo en que la eficiencia en la captura fue del 100% fue de $286.72 \mu\text{g Hg}\cdot\text{g}^{-1}$. Al igual que ocurría con la espuma CF, la cantidad de mercurio oxidado fue muy baja ($\sim 0.1\%$).

En vista de los resultados obtenidos en ausencia de gases ácidos, se puede concluir que el aumento de la capacidad de retención de la espuma CF-Au fue debido a la presencia de oro sobre su superficie que, en contacto con el mercurio, dio lugar a la formación de la amalgama Hg-Au.

Efecto de la composición gaseosa.

Si comparamos las curvas de adsorción obtenidas con la espuma CF-Au en presencia de SO_2 y HCl (Figura 3.5.5) con la curva obtenida en una atmósfera limpia de estos gases (Figura 3.5.6 (b)), la capacidad de retención de mercurio es mayor en presencia de gases ácidos. Estos resultados indican que la retención de mercurio no se debe únicamente a la formación de la amalgama Hg-Au.

A pesar de que algunos estudios [Nowakowski et al., 1997; Schaedlich y Schneeberger, 1997; Butz et al., 2000] han sugerido que la presencia de gases ácidos como el SO_2 pueden envenenar ciertos metales nobles disminuyendo su eficiencia en la retención de mercurio, los resultados obtenidos en el presente estudio cuando el SO_2 y HCl están presentes en la corriente gaseosa muestran que, no sólo la capacidad de retención de la espuma se

incrementa hasta alcanzar el 100% de eficiencia durante todo el experimento, sino que el sorbente es completamente regenerable durante varios ciclos (figura 3.5.5). De hecho, en numerosos trabajos [Rodríguez-Pérez et al., 2013; Ghorishi y Keeny, 2002; Norton et al., 2003; Olson et al., 2004; Olson et al., 2009] se ha observado que la retención de Hg⁰ en materiales de carbono se ve favorecida por la presencia de HCl en el gas, lo que se explica según las siguientes reacciones:



donde los átomos de cloro se unirían a la superficie de la espuma reaccionando con el Hg⁰ para formar HgCl que posteriormente formaría HgCl₂ al reaccionar con el HCl de la atmósfera [Pavlish et al., 2010].

La formación de Hg²⁺ vendría corroborada por los siguientes resultados:

i) A diferencia de lo observado en una atmósfera de CO₂+N₂ donde apenas se produjo mercurio oxidado a la salida del reactor, en la atmósfera conteniendo CO₂+N₂+HCl+SO₂ (Tabla 3.5.2) se produce un aumento del Hg²⁺ a medida que aumentan los ciclos de regeneración de la espuma CF-Au.

ii) La figura 3.5.7 muestra un ejemplo de la desorción de mercurio tras la regeneración del sorbente CF-Au en las atmósferas formadas por CO₂+N₂ y CO₂+N₂+HCl+SO₂. Los perfiles obtenidos en ausencia de HCl y SO₂ se caracterizaron por presentar una banda de temperatura ancha, teniendo lugar la desorción en un intervalo comprendido entre los 60 y los 325 °C, mientras que la curva obtenida en presencia de estos gases, mucho más estrecha, tuvo lugar entre los 200 y los 350 °C, con un máximo en torno a los 275 °C. Además, en este último caso, alrededor de un 7% del mercurio desorbido quedó retenido en la resina indicando de nuevo la formación de Hg²⁺. Estos resultados ponen de manifiesto que las especies de mercurio retenidas en ambas atmósferas son diferentes. Por tanto, los dos mecanismos de retención de mercurio mencionados anteriormente podrían haber tenido lugar, como consecuencia de la presencia de Au y HCl simultáneamente.

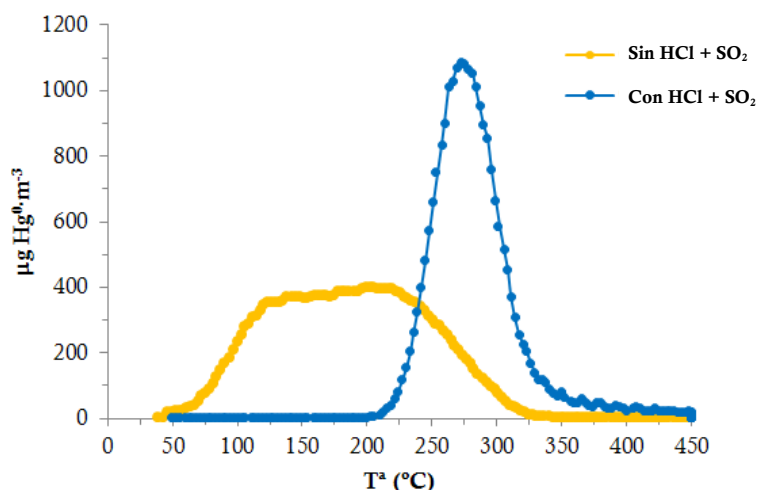


Figura 3.5.7. Perfil de desorción de mercurio tras la regeneración de la espuma CF-Au en una atmósfera de CO_2+N_2 y $\text{CO}_2+\text{N}_2+\text{HCl}+\text{SO}_2$.

3.5.4. Conclusiones.

La espuma CF-Au (1.8% Au) presenta una eficiencia del 100% en la captura de Hg^0 en una atmósfera enriquecida en CO_2 conteniendo cantidades traza de HCl y SO_2 . La retención de mercurio se produjo como consecuencia de: i) la formación de una amalgama entre las nanopartículas de oro y el Hg^0 y/o ii) a través de reacciones de oxidación que dieron lugar a la formación de Hg^{2+} quedando éste retenido en la superficie de la espuma. La realización de ciclos sucesivos de adsorción-desorción demostró la capacidad de la espuma para ser regenerada sin producirse una pérdida de eficiencia en la captura de Hg^0 . Estos resultados, junto con el hecho de que se trata de un soporte que puede ser fácilmente mecanizado y la posibilidad de recuperar no sólo el mercurio, sino el oro mediante calcinación de la muestra debido al bajo contenido en cenizas del material, crean un nuevo enfoque a la retención de Hg^0 a escala industrial evitando la producción de residuos contaminantes.

3.5.5. Publicaciones V y VI.



The application of regenerable sorbents for mercury capture in gas phase.

López-Antón, M. A., Fernández-Miranda, N.,
Martínez-Tarazona, M. R.

Environmental Science and Pollution Research 23,
2016, 24495-24503.

DOI: 10.1007/s11356-016-7534-z



A new approach for retaining mercury using regenerable sorbents: carbon foams impregnated with gold.

Fernández-Miranda, N., Rodríguez, E., López-Antón,
M. A., García, R., Martínez-Tarazona, M. R.

En preparación.

3.5.6. Referencias bibliográficas.

- Ballestero, D., Juan, R., Gómez-Gimenez, C., García-Díez, E., Ruiz, C., Rubio, B., Izquierdo, M. T. *Novel methodology for gold nanoparticles deposition on carbon monolith supports*. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 441, 2014, 91– 100.
- Bustard, J., Durham, M., Starns, T., Lindsey, C., Martin, C., Schlager, R., Baldrey, K. *Full-scale evaluation of sorbent injection for mercury control on coal-fired power plants*. Fuel Process. Technol. 85, 2004, 549-562.
- Butz, J. R., Turchi, C., Broderick, T. E., Albiston, J. *Options for mercury removal from coal-fired flue gas streams: pilot-scale research on activated carbon, alternative and regenerables sorbents*. 17th Int. Pittsburgh Coal Conference, 2000.
- Cavallaro, S., Bertuccio, N., Antonucci, P., Giordano, N. *Mercury removal from waste gases by manganese oxide acceptors*. J. Catal. 73, 1982, 327-348.

- Demirel-Gülen, S., Lucas, M., Claus, P. *Liquid phase oxidation of glycerol over carbon supported gold catalysts*. Catal. Today 102-103, 2005, 166-172.
- Fuente-Cuesta, A., Díaz-Somoano, M., López-Antón, M. A., Cieplik, M., Fierro, J. L. G., Martínez-Tarazona, M. R. *Biomass gasification chars for mercury capture from a simulated flue gas of coal combustion*. J. Environ. Manage. 98, 2012, 23-28.
- Ghorishi, B., Gullet, B. K. *Sorption of mercury species by activated carbons and calcium-based sorbents: effect of temperature, mercury concentration and acid gases*. Waste Manage. Res. 16, 1998, 582-593.
- Ghorishi, S. B., Keeney, R. M., Serre, S. D., Gullet, B. K., Jozewicz, W. S. *Development of a Cl-impregnated activated carbon for entrained-flow capture of elemental mercury*. Environ. Sci. Technol. 36, 2002, 4454-4459.
- Granite, E. J., Pennline, H. W., Hargis, R. A. *Novel sorbents for mercury removal from flue gas*. Ind. Eng. Chem. Res. 39, 2000, 1020-1029.
- Haase, P. *Mercury control for coal-fired power plants*. Journal of Electric Power Research Institute, Summer 2005.
- Hwang, J. Y., Sun, X., Li, Z. *Unburned carbon from fly ash for mercury adsorption: I. Separation and characterization of unburned carbon*. J. Minerals Mater. Charact. Eng. 1, 2002, 39-60.
- Krishanan, S. V., Gullet, B. K., Jozewicz, W. *Sorption of elemental mercury by activated carbon*. Environ. Sci. Technol. 28, 1994, 1506-1512.
- Li, Y., Murphy, P. D., Wu, C. Y. *Removal of elemental mercury from simulated coal-combustion flue gas using SiO₂-TiO₂ nanocomposite*. Fuel Process. Technol. 89, 2008, 567-573.
- Liu, Y., Bisson, T. M., Yang, H., Xu, Z. *Recent developments in novel sorbents for flue gas clean up*. Fuel Process. Technol. 91, 2010, 1175-1197.
- Lu, Y., Rostam-Abadi, M., Chang, R., Richardson, C., Paradis, J. *Characteristics of fly ashes from full scale coal fired power plants and their relationship to mercury adsorption*. Energy & Fuels 21, 2007, 2112-2120.
- Maroto-Valer, M. M., Zhang, Y., Miller, B. G., Granite, E., Tang, Z., Pennline, H. *Mercury oxidation and capture by coal chars*. 2004. Disponible en: http://acs.omnibooksonline.com/data/papers/2004_L035.pdf.
- Morency, J. R., Panagiotou, T., Senior, C. L. *Zeolite sorbent that effectively removes mercury from flue gases*. Filtrat. Sep. 39, 2002, 24-26.
- NETL, 2006. *Mercury emissions control technologies: evaluation of MerCAP for power plant mercury control*. National Energy Technology Laboratory, 2006. Disponible en:

<https://www.netl.doe.gov/research/coal/crosscutting/environmental-control/mercury-emission-control/field-testing-phase-i-ii/mercap>

- Nowakowski, R., Kobiela, t., Wolfram, Z., Duces, R. *Atomic force microscopy of Au/Hg alloy formation on thin Au films*. Appl. Surf. Sci. 115, 1997, 217-231.
- Ozaki, M., Uddin, Md. A., 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.
- Pavlish, J. H., Hamre, L. L., Zhuang, Y. *Mercury control technologies for coal combustion and gasification systems*. Fuel 89, 2010, 838-847.
- Pfughoeft-Hassett, D. F., Hassett, D. J., Buckley, T. D., Heebink, L. V., Pavlish, J. H. *Activated carbon for mercury control: implications for fly ash management*. Fuel Process. Technol. 90, 2009, 1430-1434.
- Porta, F., Prati, L. *Selective oxidation of glyceron to sodium glycerate with gold-on-carbon catalyst: an insight into reaction selectivity*. J. Catal. 224, 2004, 397-403.
- Portzer, J. W., Albritton, J. R., Allen, C. C., Gupta, R. P. *Development of novel sorbents for mercury control at elevated temperatures in coal-derived syngas: results of initial screening of candidate materials*. Fuel Process. Technol. 85, 2004, 621-630.
- Rodríguez, E., García, R. *Low-cost hierarchical micro/macroporous carbon foams as efficient sorbents for CO₂ capture*. Fuel Process. Technol. 2016. In Press. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2016.09.002>
- Rodríguez, E., García, R. *Microporosity development in coal-based carbon foams*. Energy & Fuels 26, 2012, 3703-3710.
- Rodríguez-Pérez, J., López-Antón, M. A., Díaz-Somoano, M., García, R., Martínez-Tarazona, M. R. *Development of gold nanoparticles-doped activated carbon sorbent for elemental mercury*. Energ. Fuel 25, 2011, 2022-2027.
- Rodríguez-Pérez, J., López-Antón, M. A., Díaz-Somoano, M., García, R., Martínez-Tarazona, M. R. *Regenerable sorbents for mercury capture in simulated coal combustion flue gas*. J. Hazard. Mater. 260, 2013, 869-877.
- Scala, F., Anacleria, C., Cimino, S. *Characterization of a regenerable sorbent for high temperature elemental mercury capture from flue gas*. Fuel 108, 2013, 13-18.

- Schaedlich, F. H., Schneeberger, D. R. *Cartridge for collection of a sample by adsorption onto a solid surface*. US Patent 566079, 1997.
- Senior, C., Bustard, C. J., Durham, M., Baldrey, K., Michaud, D. *Characterization of fly ash from full-scale demonstration of sorbent injection for mercury control on coal-fired power plants*. Fuel Process. Technol. 85, 2004, 601-612.
- Sjostrom, S., Durham, M., Bustard, C. J., Martin, C. *Activated carbon injection for mercury control: Overview*. Fuel 89, 2010, 1320-1322.
- Sloss, L. L. *Economics of mercury control*. CCC/134, IEA Coal Research-The Clean Coal Centre, London, UK, 2008, pp. 51.
- Yan, R., Ng, Y. L., Liang, D. T., Lim, C. S., Tay, J. H. *Bench scale experimental study on the effect of flue gas composition on mercury vapor removal by activated carbon adsorption*. Energy & Fuels 17, 2003, 1528-1533.
- Yan, T. Y. *A novel process for Hg removal from gases*. Ind. Eng. Chem. Res. 33, 1994, 3010-3014.



The application of regenerable sorbents for mercury capture in gas phase

M. Antonia Lopez-Anton¹ · Nuria Fernández-Miranda¹ · M. Rosa Martínez-Tarazona¹

Received: 25 February 2016 / Accepted: 26 August 2016 / Published online: 7 September 2016
© Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2016

Abstract Mercury is a well-known toxic element, and flue gas streams emitted from coal-fired utilities are one of the largest anthropogenic sources of this element. This study briefly reviews the proposed technologies for reducing mercury emissions from coal combustion, focusing on an emerging process which involves the use of regenerable sorbents and especially those loaded with noble metals. Among the mercury species formed during coal combustion, elemental mercury is the most difficult to remove from the flue gases due to its low reactivity and insolubility in water. The widespread interest in using regenerable sorbents with metals is due to their ability to retain elemental mercury. With this technology, not only can efficiencies of 100 % be reached in the retention of elemental mercury but also a way to avoid the generation of new wastes loaded with mercury. This study considers the main aspects that must be taken into account when developing effective regenerable sorbents for mercury capture, with special attention to sorbents containing noble metals. The characteristics of this process are compared with those of other processes in a more advanced state of development.

Keywords: Mercury, Control, Sorbent, Regenerable, Coal combustion.

Responsible editor: Philippe Garrigues

* M. Antonia López-Anton, marian@incar.csic.es

¹ Instituto Nacional del Carbón (CSIC), C/ Francisco Pintado Fe No. 26, 33011 Oviedo, Spain

Introduction

Since mercury is a hazardous air pollutant, the control of mercury emissions to the environment has been the subject of increasing interest and there is growing concern about the need to prevent its toxic effects on the environment and human health. Some of these health hazards include alterations to the nervous system, neurological disorders, kidney and thyroid damage, and even death (WHO 2016).

At present, anthropogenic mercury emissions are not globally regulated. However, several countries and organizations have introduced a series of guidelines and regulations to reduce the mercury emissions from these sources (EPA 2011; Council of UE 2011). Recently, in the Minamata Convention on Mercury, delegates from over 140 countries adopted a new multilateral environmental agreement that addresses several specific human activities that are contributing to widespread mercury pollution. Of these human activities, coal combustion was named as a priority requiring urgent action (Jarvis and Maag 2015).

Although mercury emissions into the atmosphere come from a large number of human activities, such as ferrous and non-ferrous metal-manufacturing facilities, the chlor-alkali industry, cement production plants, and gold mining, coal combustion is the major source of emissions, releasing approximately 474 t of mercury into the atmosphere every year, compared to around 10 t

from the burning of other fossil fuels (UNEP 2013). Asian countries are the highest contributors to anthropogenic mercury emissions, accounting for more than 45 % of the global total, whereas the European Union (EU) and North and South America contribute about 20 % (Rallo et al. 2012). Because coal combustion is the main source of energy in China, this country is the largest mercury emitter in the world (Pirrone et al. 2010). As a consequence of the rapid economic development of some countries and the growing energy demands of developing and developed countries, mercury emissions from coal burning can be expected to increase in the near future (Pacyna et al. 2010a, b).

In order to find possible solutions to this problem, the present work briefly reviews the state of the art of mercury control technologies for coal combustion power plants and focus on one in particular: the use of regenerable sorbents loaded with metals.

Mercury control technologies.

The different mercury behavior in coal-fired power plants makes it difficult to generalize in terms of the applicability, effectiveness, and costs a unique mercury technology to mercury control. Moreover, any progress made in this field needs to be properly implemented through regulatory and political programs taking into account the social and cost impacts (Jarvis and Maag 2014; Seung-Whee 2016, Pacyna et al. 2010a, b; Sundseth et al. 2010). These are the fundamental challenges that must be considered when searching for the best process to control mercury from coal combustion.

The reduction of mercury emissions from coal power plants can be tackled in several ways, some of which might be by using fuels with low mercury concentrations, by cleaning the coal to reduce the content of this element before combustion (López-Antón et al. 2006; Martínez-Tarazona et al. 1991; Garcia et al. 1994; Toole-O'Neil et al. 1999) or by thermal treatment of coal for removing volatile trace mercury species (up to 89 %) from the coal prior to combustion (Bland et al. 2008). However, the use of coals with low mercury concentration is not considered a realistic

approach and no satisfactory results have been obtained from cleaning the coal, mainly because mercury is generally associated with sulfur minerals or organic matter and both types of species are difficult to separate from coal (López-Antón et al. 2006). The most promising method of reducing mercury emissions in the pre-combustion stage has been shown to be that of configuring the boilers for reactants capable of oxidizing mercury. An example of this is the addition of bromide species to the boiler (Vosteen et al. 2005; Vosteen et al. 2010; Berry 2007). Efficiencies up to 90 % indicate that bromide compounds effectively oxidized elemental mercury. The advantage of this process is that the oxidized mercury can be physically or chemically captured in fly ash particles, and then be collected by particle control devices, such as electrostatic precipitators (ESPs). Oxidized species are also readily solubilized in water in the flue gas desulfurization units (FGD). However, until now, the main focus of research and development for reducing mercury emissions from coal combustion has not been precombustion strategies but rather post-combustion technologies (Fig. 1). These technologies can be classified into two groups as explained below:

A multi-pollutant control strategy as a co-benefit for controlling mercury emissions.

This option is based on a multi-pollutant control approach that would deliver co-benefits for the control of mercury emissions. In these processes, the gas cleaning systems, already installed in power stations, are optimized for simultaneously reducing mercury. Coal combustion releases mercury in oxidized (Hg^{2+}), elemental (Hg^0), or particulate-bound (Hg_p) forms. As already mentioned, elemental mercury is a species that is difficult to control because of its high volatility and its insolubility in water, and consequently, it is generally emitted with the flue gases. The gaseous oxidized mercury species and mercury bound to particles can be retained in the control systems installed for capturing SO_x (FGD) and particulate matter (ESP and bag filters (FF)), respectively (Ochoa-González et al. 2011; Abad-Valle et al. 2011). The advantage of FF is that it allows a longer contact time between particles and the flue gas favoring mercury

capture. Apart from these technologies, if power plants have systems for controlling NO_x , specifically selective catalytic reduction (SCR) systems, these can promote the oxidation of mercury facilitating its subsequent capture in FGD or particulate control systems (Fernández-Miranda et al. 2016). With these gas cleaning devices already working in most power plants, mercury capture efficiency may vary between around 10 and 90 %. As expected, the highest values of mercury reduction were attained by plants with all three control systems: De NO_x , ESP, or FF and FGD (Pavlish et al. 2010; Pavlish et al. 2003). The point is that, in general, these measures are not sufficient and therefore enormous efforts are being made not only to improve their mercury capture performance but also to develop new mercury-specific technologies.

Specific mercury removal process from flue gas

The most commonly used specific technology for mercury capture in coal-fired power plants is the injection of solid sorbents into the flue gas. The sorbent is injected into the gas, generally at the exit of the boiler and before the capture of ashes (ESP or FF). In this case, the mercury interacts with the particles of the sorbent and is removed together with the fly ash particles in the particle control devices. Of the different possible

sorbents, zeolites have been employed for mercury retention with satisfactory results (Liu et al. 2010). Their excellent stability at temperatures above 400 °C in an acidic flue gas environment makes zeolites an excellent choice as mercury sorbent or mercury-sorbent support. Leachability studies have also shown that zeolites may be safely disposed of in landfill (Panagiotou et al. 2000; Morency et al. 2000). However, activated carbons are the most mature and commercially available sorbents tested at industrial scale (Pavlish et al. 2003; Sjoström et al. 2010). In studies carried out at pilot and industrial scale, it has been found that a C/Hg weight ratio of between 2000 and 15,000 attain mercury removal efficiencies ranging from 25 to 95 % (Pavlish et al. 2010; Pavlish et al. 2003; O'Dowd et al. 2004). It must be also taken into consideration that flue gas composition may cause a problem for mercury removal with sorbent injection, i.e., the presence of SO_3 in the flue gas may decrease mercury capture by activated carbons (Sjoström et al. 2009). Therefore, although it has already been demonstrated that a high efficiency can be reached in mercury capture by the injection of some activated carbons, other problematic issues must be considered before this technology is implemented (Granite et al. 2000; Pflughoeft-Hassett et al. 2009). The most notable are as followed:

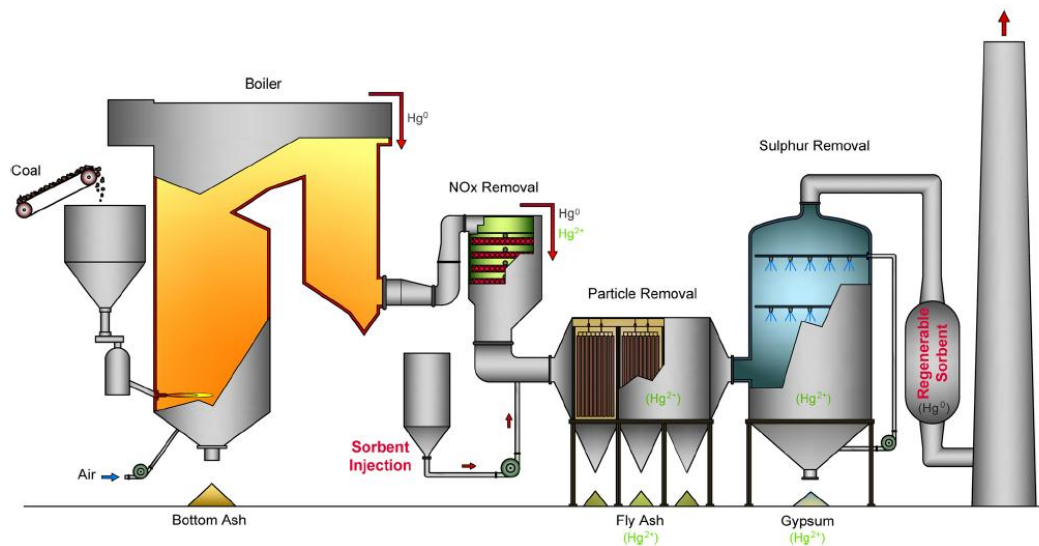


Fig. 1 Control systems of pollutants emitted in a coal-fired power plant with capture of mercury species

1. The high annual costs, mainly due to the high cost of the preparation of the sorbent and especially when they need to be impregnated with sulfur or halogens by chemical adsorption to improve the mercury capture. Recent studies estimate that the cost of using activated carbon to achieve efficiencies of approximately 82 % ranges from US\$110,000 to US\$150,000 per kg of mercury (Liu et al. 2010).

2. The impossibility of regenerating the sorbent. Most activated carbons perform with chemical adsorption mechanisms with the subsequent difficulty for regeneration. The adsorption decreases after regeneration of the spent activated carbon due to deactivation of active sites (Granite et al. 1998). In the case of a sorbent that captures mercury via a physical adsorption mechanism based on a large surface area, the sorbent can be regenerated but only for a limited number of cycles (Granite et al. 2000).

In addition to the two main problems mentioned above, it must be considered that these carbon sorbents are recovered together with fly ashes in the particle control devices and the co-capture of carbon materials undermines the quality of the ashes, which could have been used as a building material. The mixture of carbon adsorbent and fly ashes constitutes a new mercury contaminated waste that is repeatedly generated and disposed of in landfills.

An attractive alternative to the injection of conventional solid sorbents is the use of regenerable sorbents. Of these, those impregnated with noble metals have attracted most interest. Theoretically speaking, a sorbent containing a noble metal can retain mercury via amalgamation and can be regenerated an unlimited number of times. An example of the application of sorbents based on mercury-gold amalgamation is the project MerCap™ (Mercury Control Adsorption Process) (NETL 2006), which was tested in two coal-fired utilities. Unlike the injection of activated carbons, on which numerous studies have been carried out, few have been conducted on regenerable sorbents and the main aim of this study is to review and discuss the most significant.

Regenerable mercury sorbents loaded with noble metals

Sorbents loaded with noble metals have been extensively employed on a low scale to concentrate gaseous elemental mercury in devices for mercury analysis. The modus operandi for the retention of mercury in coal combustion processes could be based on the same principle. In these devices, mercury is pre-concentrated by amalgamation on a support loaded with a noble metal (silver, gold, and platinum). The collector is subsequently heated, releasing the adsorbed mercury, which is finally detected by the specific detector of the equipment. Figure 2 shows an example of the behavior of a regenerable sorbent loaded with a noble metal that was tested for mercury capture in coal combustion conditions (Rodríguez-Pérez et al. 2011; Rodríguez-Pérez et al. 2013). It can be observed that in the first step, the mercury is adsorbed with 100 % efficiency and in the second step, that of regeneration, the mercury/metal amalgam decomposes at temperatures between 400 and 500 °C, releasing mercury as a gas which leaves the support clean and ready for further mercury capture cycles (Rodríguez-Pérez et al. 2011; Rodríguez-Pérez et al. 2013).

Impregnation of the support with noble metals

As previously mentioned, mercury (in elemental form), may amalgamate with noble metals such as gold, silver, copper, palladium, and platinum (in elemental form). For example, palladium sorbents, recently developed by the US Department of Energy and Johnson Matthey, showed a great mercury removal from high temperature gas streams, typically syngas (Baltrus et al. 2008; Baltrus et al. 2010; Baltrus et al. 2011; Granite et al. 2006a, 2006b; Munson et al. 2014; Poulston et al. 2007; Poulston et al. 2011; Rupp et al. 2013, Uffalussy et al. 2014). In fact, the palladium sorbents, licensed to Johnson Matthey in March 2007, are currently being demonstrated for the removal of mercury, arsenic, and selenium from coal-derived fuel gases at lab through pilot-scales being regenerable for many cycles. However, for these metals to effectively capture mercury, the following issues must be taken into consideration:

1. The *concentration of the metals*. In studies carried out so far with sorbents containing different amounts of noble metals, no relation was found between mercury retention capacity and the concentration of the metal. Dong et al. (2009) varied the amount of silver from 1.1 to 27.6 % and concluded that the size of the silver nanoparticles and the state of the silver had more influence on mercury capture than did the total silver content. Similar conclusions were drawn in other studies (Rodríguez- Pérez et al. 2011; Izquierdo et al. 2011). Rodríguez-Perez et al. (2011) tested a sorbent prepared with an activated carbon impregnated with gold in concentrations varying from 0.05 to 5 %. An increase in the gold content of the sorbent was not found to be relevant for mercury capture as they expected. Efficiency and retention capacity were mainly dependent on the distribution and accessibility of the gold particles on the surface of the support. Impregnation with the highest amount of gold (5 %) entailed the formation of large-sized aggregates which in turn reduced the accessibility of mercury. From the results obtained, it can be concluded that it is necessary to obtain a sorbent with optimum performance to achieve equilibrium between the metal content and the metal size distribution.

2. The *size and distribution of the metals on the support*. In light of these findings, some work has been carried out to assess the influence of noble metal distribution on the support. Schaedlich and Schneeberger's (1997) results reproduced in a patent concluded that to retain mercury with high degree of efficiency, it is necessary that the noble metal is extended over a large surface area. It was

found by Levlin et al. (1999) that the gold and silver in monolayer is effective for mercury retention. Moreover, they inferred that adsorption of mercury on these surfaces was a complicated multi-atomic process and that the saturation level of gold and silver thin films varied according to the adsorption temperature and concentration of mercury in the carrier gas. Moreover, a continuous thin gold film can be transformed into a discontinuous film consisting of separated gold islands depending also on the gas composition (Kobiela et al. 2003).

A way to increase the surface area of metals for more effective mass transfer between mercury and the metals is to incorporate the metals in the form of nanoparticles. This method of preparation also reduces the amount of noble metal necessary to impregnate the support, decreasing the cost of the materials. A study where silver nanoparticles were deposited on zeolite through ion exchange of sodium ions with silver ions, followed by thermal reduction (Liu et al. 2008), showed a higher mercury retention capacity than did the conventional activated carbon-based sorbents in real flue gas environment. Gold nanoparticles can be obtained by methods based on the formation of gold colloids that are then dropped onto a solid support (Önal et al. 2004; Kimling et al. 2006; Tanyakon et al. 2010; Khannaa et al. 2005). Most of these methods are based on the preparation of a colloid in which a gold salt, such as $HAuCl_4 \cdot 3H_2O$, in the presence of a reducing agent, forms Au^0 in a medium that prevents the agglomeration of gold particles. The stabilizers most frequently employed are polyvinyl alcohol (PVA), trisodium citrate, and tetrakis-

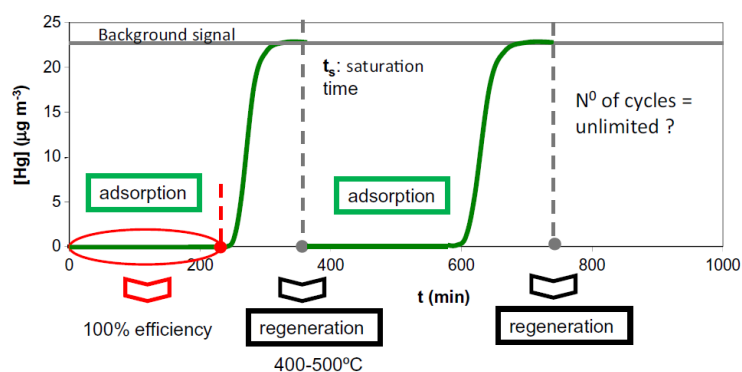


Fig. 2 Typical behavior of a regenerable sorbent for mercury capture

(hydroxymethyl) phosphonium chloride (THPC). In the method that uses PVA, reductants such as NaBH_4 or hydrazine and sodium formaldehyde, among others, are necessary for the reduction of Au^{3+} before the impregnation, whereas for the methods based on trisodium citrate and THPC, the trisodium citrate and THPC themselves act as the reductants in controlled conditions. These methods were probed to be very useful methods for depositing nanoparticles of Au^0 (2–5 nm), achieving efficiencies ranging from 30 to 82 % (Rodríguez-Pérez et al. 2011). As an example, Fig. 3 schematizes and compares two methods of preparation, one that uses PVA as stabilizer and NaBH_4 as reductant, while the other uses THPC as both stabilizer and reductant. However, the role that the characteristics of the support play in the final gold nanodispersion is of paramount importance. As will be explained later, different kinds of support can be used to prepare the sorbents.

A novel concept for Au^0 nanoparticle deposition is that based on the reduction of Au^{3+} to Au^0 by the carbon material itself (Ballester et al. 2013). The supports evaluated for this procedure were honeycomb monoliths made exclusively of carbon. Gold nanoparticles were deposited by direct reduction of the Au^{3+} compound onto the carbon material without using other chemical compounds.

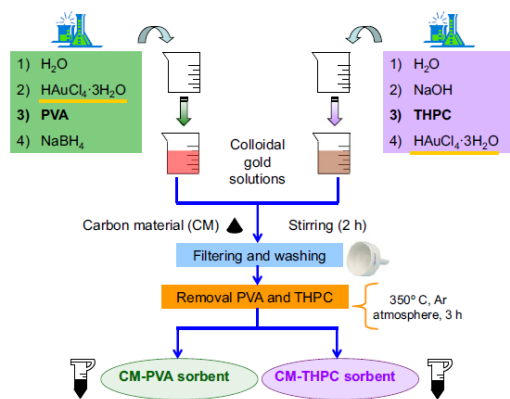


Fig. 3 Two methods for gold nanoparticle deposition on carbon supports

3. *The possibility of degradation of the active metal when it is in contact with corrosive gases.* The noble metal layer exposure to flue gases, such as SO_2

and HCl present during coal combustion and heating, may lead to the transformation of aggregates into larger islands of micrometric sizes which could lead to inefficient mercury capture (Nowakowski et al. 1997; Schaedlich and Schneeberger 1997; Battistoni et al. 1996). Studies carried out at laboratory and pilot scale by Butz et al. (2000) demonstrated that noble metal sorbents were severely degraded by certain flue gas components. The loss of metal and the coalescence of crystallites resulted in reduced sorbent capacity. By contrast, Long et al. (1973) showed that a sorbent loaded with silver did not lose its effectiveness in the presence of different concentrations of SO_2 , H_2S , and NO_2 in regeneration experiments that were carried out at room temperature. Similar results have been obtained in more recent studies (Rodríguez-Pérez et al. 2013) performed in a simulated coal combustion atmosphere ($\text{O}_2 + \text{NO} + \text{SO}_2 + \text{HCl} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$). It was found that an activated carbon loaded with 5 % of gold was able to capture mercury with 100 % efficiency over several cycles of regeneration without degradation. The presence of SO_2 , NO_x , CO_2 , or O_2 was also found to have a negligible impact on the mercury retention capacity of a carbon nanotube-silver composite (Luo et al. 2010). Gómez-Giménez et al. (2015) evaluated the effect of the gas composition (CO_2 , N_2 , SO_2 , and O_2) on a gold/carbon sorbent. The presence of SO_2 in the flue gas led to mercury oxidation when gold nanoparticles were present. In this study, it was concluded that elemental sulfur was deposited on the sorbent surface because gold nanoparticles are acted as catalysts for the decomposition of SO_2 . This regenerable sorbent could then be used upstream of the FGD units, because of the retention of Hg^{2+} in this unit, or downstream of the FGD because of the absence of Hg^{2+} , or the very low concentration of Hg^{2+} in the absence of SO_2 .

It should also be considered that although a gas cleaning process using regenerable sorbents can be situated at different locations in a power plant, if this is sited at the end of the cycle (Fig. 1) and the power plant is suited with all possible gas cleaning process (DeNO_x, particle control devices, and FGD), Hg^0 will be the main specie at this point. Therefore, these sorbents could be used

not only in conventional coal combustion plants (pulverized coal combustion plants (Fig. 1) or fluidized bed combustion plants) but also in other processes such as in oxy-coal combustion or in natural gas production (Yan 1994).

Supports for noble metals

Most of the sorbents already prepared and evaluated for use in the retention of mercury in gas phase have been tested on two main types of support: inorganic supports and carbon materials (Liu et al. 2010). Among the first category, zeolites are the most extensively used. Zeolites are good supports for mercury capture due to them having a robust and versatile structure, which serves as an excellent interphase for various active species. Through ion exchange, metals can be introduced on zeolites as ions such as copper and silver cations to balance the structural charge. The treated zeolites present high potential for mercury capture with good regenerability. The advantage of using zeolites over carbon-based sorbents is their resistance to acids. However, in general, carbon-based sorbents have a higher mercury retention capacity and their surface chemistry can be easily modified to favor the dispersion of a noble metal (Izquierdo et al. 2011). Moreover, supports based on activated carbons can be effective for the retention of Hg⁰ and Hg²⁺ (Rodríguez-Pérez et al. 2013). It has been found that an activated carbon loaded with gold is able to retain Hg²⁺ on its own carbonaceous support in the presence of chloride and Hg⁰ by a process of amalgamation (Rodríguez-Pérez et al. 2013). Silver synthesized on the surface of a carbon nanotube achieved total mercury capture at 150 °C, and then its mercury adsorption capacity was restored at 330 °C by heating (Luo et al. 2010)). Izquierdo et al. (2011) used carbon monoliths with honeycomb structure as supports for gold, as monoliths have the advantage that they can avoid pressure drop when they are used in the fixed bed of a power plant.

Regenerable mercury sorbents loaded with metal oxides.

Most regenerable sorbents are developed by loading them with noble metals by means of the formation of an amalgam, which is the main

theme of the present review. However, this review would not be complete without mentioning other types of metals and interactions that also allow sorbents to be regenerated. This is the case of some metal oxides deposited on a large surface area support. This type of sorbent has the ability to capture mercury and other trace elements at very high temperatures (200–400 °C) and has been tested for the retention of toxic metals in gasification processes (Diaz-Somoano et al. 2004; Portzer et al. 2004; Poulston et al. 2007). Scala et al. (2013) developed a regenerable sorbent based on manganese oxide impregnated on high surface area γ -alumina and supported as a thin layer on cordierite honeycomb monoliths. The sorbent showed a good capability for mercury capture up to 300 °C and was completely regenerated at 500 °C. No decrease in mercury retention capacity over repeated cycles of mercury adsorption/desorption was observed.

Injection of activated carbons versus regenerable sorbents to control mercury emissions in coal-fired power plants

As already mentioned, the injection of activated carbons upstream of the particle control devices is the most developed technology for mercury capture in coal combustion power plants. Therefore, we cannot end this review without attempting a comparison between the technology reviewed in this paper and the technology most commonly studied. It is not an easy task to compare these two different types of technology because among other factors, the capacity of each technology for mercury retention is not well illustrated and will depend on the characteristics of the power plant, the control systems installed for other pollutants, the type of fuel, the concentration of mercury in the flue gas, etc. What we can try is to compare results from the data available so far. Moreover, some of the limitations of both processes have already been mentioned above.

Table 1 presents the main characteristics of the two processes. Few studies have attempted to compare these two technologies in terms of costs. Dong et al. (2009) estimated that for a flue gas containing 10 $\mu\text{g m}^{-3}$ of Hg of which 40 % is Hg⁰, an injection rate in the order of 71 kg of

magnetic zeolite with silver per one million cubic meters of flue gas is sufficient to retain 80 % Hg⁰. Although this regenerable sorbent has a much smaller surface area than an activated carbon, the results obtained were similar to those achieved with 24 kg per one million cubic meters of a commercial activated carbon specifically designed for Hg⁰ capture (Jones et al. 2007; Feeley et al. 2008). If these data are precise, the initial inversion required for the preparation of a regenerable sorbent where expensive noble metals are used to obtain the sorbent will be higher. However, a clear advantage to these regenerable sorbents is that the initial cost can be recovered by using the same sorbent over several cycles. In a preliminary economic study carried out by Rodriguez- Perez et al. (2013) for a regenerable sorbent based on an activated carbon loaded with 5 % of gold, assuming that the sorbent would be employed in a 1200-MW pulverized coal combustion power station equipped with a flue gas desulfurization unit and that the mercury concentration in the flue gas would be 8.6 $\mu\text{g m}^{-3}$ for a flow rate of 131,147 m³ h⁻¹, it was estimated that the amount of sorbent required to achieve an efficiency of 100 % would be approximately 28 kg.

Table 1 The main characteristics of two specific technologies for elemental mercury retention: injection of activated carbon and regenerable sorbents

| | Injection of activated carbon (%) | Regenerable sorbents (%) |
|--------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| Efficiency | High | High |
| Regenerability | Low or zero | High |
| Resistance to acid gases | High | Medium |
| Impact on sub-products quality | Medium | Zero |
| Generation of wastes | High | Low or zero |
| Cost | Medium-high | High (initial) Low (final) |

Conclusion

Mercury is an element of primary environment concern and numerous efforts are being taken to reduce its emission from coal combustion processes. Although several different technologies are currently being investigated, recent advances seem to indicate that the future trend will be based on not only technologies that

retain mercury efficiently but also those that do not produce new wastes contaminated with mercury. Although the use of a regenerable sorbent, and in particular a regenerable sorbent with noble metals, is still at an early stage, studies conducted so far provide a promising basis for the future development of these technologies. For these reasons, future studies need to be focused on the main factors that will affect the viability of regenerable sorbents: the type of support, the dispersion of metals on the support, and the presence of acid gases.

Acknowledgments The financial support for this work was provided by the projects CTQ2014-58110-R and GRUPIN14-031. The authors thank PCTI Asturias for awarding N. Fernández-Miranda a pre-doctoral fellowship.

References

- Abad-Valle P, Lopez-Anton MA, Diaz-Somoano M, Martinez-Tarazona MR (2011) The role of unburned carbon concentrates from fly ashes in the oxidation and retention of mercury. *Chem Eng J* 174:86–92
- Ballesteros D, Gómez-Giménez C, García-Diez E, Juan R, Rubio B, Izquierdo MT (2013) Influence of temperature and regeneration cycles on Hg capture and efficiency by structured Au/C regenerable sorbents. *J Hazard Mater* 260:247–254
- Baltrus JP, Granite EJ, Pennline HW, Stanko DC (2008) Surface characterization of Pd/Al₂O₃ sorbents for mercury adsorption from fuel gas. Main group. *Chemistry* 7:217–225
- Baltrus JP, Granite EJ, Pennline HW, Stanko DC, Hamilton H, Poulston S, Rowsell L, Smith A, Chu W (2010) Surface characterization of palladium-alumina sorbents for high temperature capture of mercury and arsenic from fuel gas. *Fuel* 89:1323–1325
- Baltrus JP, Granite EJ, Rupp EC, Stanko DC, Howard B, Pennline HW (2011) Effect of dispersion on the capture of toxic elements from fuel gas by palladium-alumina sorbents. *Fuel* 90:1992–1998
- Battistoni C, Bemporad E, Galdikas A, Kaciulis S, Mattogno G, Mickevicius S, Olevano V (1996) Interaction of mercury vapor with thin films of gold. *Appl Surf Sci* 103:107–111

- Berry M (2007) Mercury control evaluation of calcium bromide injection into a PRB-fired furnace with an SCR. Proceedings of the Air Quality VI Conference, Arlington, VA, September 24–27
- Bland AE, Greenwell C, Newcomer J, Sellakumar KM, Carney BA (2008) A novel pathway for mercury removal by thermal treatment of coal. 33rd International Technical Conference on Coal Utilization & Fuel Systems, Clearwater, FL, June 1–5
- Butz JR, Turchi C, Broderick TE, Albiston J (2000) Options for mercury removal from coal-fired flue gas streams: pilot-scale research on activated carbon, alternative and regenerable sorbents. 17th Int. Pittsburgh Coal Conference Council of the European Union (2011) Council conclusions: review of the community strategy concerning mercury, 3075th environment council meeting, Brussels, March 14
http://www.consilium.europa.eu/uedocs/cms_data/docs/pressdata/en/envir/119867.pdf
- Díaz-Somoano M, López-Antón MA, Martínez-Tarazona MR (2004) Retention of arsenic and selenium during hot gas desulphurization using metal oxide sorbents. *Energ Fuel* 18:1238–1242
- Dong J, Xu Z, Kuznicki SM (2009) Mercury removal from flue gases by novel regenerable magnetic nanocomposite sorbents. *Environ Sci Technol* 43:3266–3271
- Feeley T, O’Palko B, Jones A (2008) Developing mercury control technology for coal-fired power plants—from concept to commercial reality. *Main Group Chem* 7:169–179
- Fernández-Miranda N, López-Antón MA, Díaz-Somoano M, Martínez-Tarazona MR (2016) Mercury oxidation in catalysts used for selective reduction of NO_x (SCR) in oxy-fuel combustion. *Chem Eng J* 285:77–82
- García AB, Vega JMG, Martínez-Tarazona MR, Spears DA (1994) The removal of trace elements from Spanish high rank coals by a selective agglomeration process. *Fuel* 73:1189–1196
- Gómez-Giménez C, Ballesteros D, Juan R, Rubio B, Izquierdo MT (2015) Mercury capture by a regenerable sorbent under oxycoal combustion conditions: effect of SO₂ and O₂ on capture efficiency. *Chem Eng Sci* 122:232–239
- Granite EJ, Pennline HW (2006b) Method for high temperature mercury capture from gas streams. U.S. Patent 7,033,419
- Granite EJ, Pennline HW, Hargis RA (1998) Sorbents for mercury removal from flue gas. DOE/FETC/TR-98-01
<http://www.osti.gov/scitech/servlets/purl/1165/>
- Granite EJ, Pennline HW, Hargis RA (2000) Novel sorbents for mercury removal from flue gas. *Ind Eng Chem Res* 39:1020–1029
- Granite EJ, Myers CR, King WP, Stanko D, Pennline HW (2006a) Sorbents for mercury capture from fuel gas with application to gasification systems. *Ind Eng Chem Res* 45:4844–4848
- Izquierdo MT, Ballesteros D, Juan R, García-Díez E, Rubio B, Ruiz C, Pino MR (2011) Tail-end Hg capture on Au/carbon-monolith regenerable sorbents. *J Hazard Mater* 193:304–310
- Jarvis A, Maag J (2014) Study on EU implementation of the Minamata convention on mercury. Bipro, Garrigues. June 30
- Jarvis A, Maag J (2015) Study on EU implementation of the Minamata convention on mercury. Bipro, Garrigues, Final report. March 30
- Jones A, Hoffmann J, Smith D, Feeley T, Murphy J (2007) DOE/NETL’s phase II mercury control technology field testing program: preliminary economic analysis of activated carbon injection. *Environ Sci Technol* 41:1365–1371
- Khanna PK, Gokhale R, Subbarao VV, Kasi-Vishwanatha A, Dasa BK, Satyanarayanab CV (2005) PVA stabilized gold nanoparticles by use of unexplored albeit conventional reducing agent. *Mater Chem Phys* 92:229–233
- Kimling J, Maier M, Okenve B, Kotaidis V, Ballot H, Plech A (2006) Turkevich method for gold nanoparticle synthesis revisited. *J Phys Chem B* 110:15700–15707
- Kobiela T, Nowakowski B, Dus R (2003) The influence of gas phase composition on the process of Au-Hg amalgam formation. *Appl Surf Sci* 206:78–89
- Levlin M, Ikavalko E, Laitinen T (1999) Adsorption of mercury on gold and silver surfaces. *Fresenius J Anal Chem* 365:577–586
- Liu Y, Kelly DJA, Yang H, Lin CCH, Kuznicki SM, Xu Z (2008) Novel regenerable sorbent for mercury capture from flue gases of coal fired power plant. *Environ Sci Technol* 42:6205–6210


- Liu Y, Bisson TM, Yang H, Xu Z (2010) Recent developments in novel sorbents for flue gas clean up. *Fuel Process Technol* 91:1175–1197
- Long SJ, Scott DR, Thompson RJ (1973) Atomic absorption determination of elemental mercury collected from ambient air on silver wool. *Anal Chem* 45:2227–2233
- López-Antón MA, Díaz-Somoano M, García AB, Martínez-Tarazona MR (2006) Evaluation of mercury associations in two coals of different rank using physical separation procedures. *Fuel* 85:1389–1395
- Luo G, Yao H, Xu M, Cui X, Chen W, Gupta R, Xu Z (2010) Carbon nanotube-silver composite for mercury capture and analysis. *Energ Fuel* 24:419–426
- Martínez-Tarazona MR, García AB (1991) Trace elements removal during coal cleaning by froth flotation. In: *Elemental analysis of coal and by-products*. World Scientific 295–298
- Morency JR, Panagiotou T, Senior CL (2000) Laboratory duct injection of a zeolite-based mercury sorbent. Proceedings of the 93rd Air & Waste Management Association Annual Conference and Exhibition, Salt Lake City, Utah, June 18–22
- Munson C, Indrakanti P, Ramezan M, Granite EJ, Tennant J (2014) Evaluation of palladium-based sorbents for trace mercury removal in electricity generation. *Int. J. Clean Coal Energy* 3:65–76
- National Energy Technology Laboratory (NETL) (2006) Mercury emissions control technologies: evaluation of MerCAP for power plant mercury control. <http://www.netl.doe.gov/technologies/coalpower/ewr/mercury/controltech/mercap.htm>
- Nowakowski R, Kobiela T, Wolfram Z, Duces R (1997) Atomic force microscopy of Au/Hg alloy formation on thin Au films. *Appl Surf Sci* 115:217–231
- O'Dowd WJ, Hargis RA, Granite EJ, Pennline HW (2004) Recent advances in mercury removal technology at the National Energy Technology Laboratory. *Fuel Process Technol* 85:533–548
- Ochoa-González R, Córdoba P, Díaz-Somoano M, Font O, López-Antón MA, Leiva C, Martínez-Tarazona MR, Querol X, Pereira CF, 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(4):565–570
- Önal Y, Schimpf S, Claus P (2004) Structure sensitivity and kinetics of D-glucose oxidation to D-gluconic acid over carbon-supported gold catalysts. *J Catal* 223:122–133
- Pacyna EG, Pacyna JM, Sundseth K, Munthe J, Kindbom K, Wilson S, et al. (2010a) Global emission of mercury to the atmosphere from anthropogenic sources in 2005 and projections to 2020. *Atmos Environ* 44:2487–2499
- Pacyna JM, Sundseth K, Pacyna EG, Jozewicz W, Munthe J, Belhaj M, et al. (2010b) An assessment of costs and benefits associated with mercury emission reductions from major anthropogenic sources. *J Air Waste Manage Assoc* 60:302–315
- Panagiotou T, Morency JR, Senior CL (2000) Zeolite-based mercury sorbent-laboratory testing and modeling. *Prepr Div Fuel Chem. Am Chem Soc* 45:426–430
- Pavlish JH, Sondreal EA, Mann MD, Olson ES, Galbreath KC, Laudal DL, Benson SA (2003) Status review of mercury control options for coal-fired power plants. *Fuel Process Technol* 82:89–165
- Pavlish JH, Hamre LL, Zhuang Y (2010) Mercury control technologies for coal combustion and gasification systems. *Fuel* 89:838–847
- Pflughoeft-Hassett DF, Hassett DJ, Buckley TD, Heebink LV, Pavlish JH (2009) Activated carbon for mercury control: implications for fly ash management. *Fuel Process Technol* 90:1430–1434
- Pirrone N, Cinnirella S, Feng X, Finkelman RB, Friedli HR, Leaner J, Mason R, Mukherjee AB, Stracher GB, Streets DG, Telmer K (2010) Global mercury emissions to the atmosphere from anthropogenic and natural sources. *Atmos Chem Phys* 10:5951–5964
- Portzer JW, Albritton JR, Allen CC, Gupta RP (2004) Development of novel sorbents for mercury control at elevated temperatures in coal-derived syngas: results of initial screening of candidate materials. *Fuel Process Technol* 85:621–630
- Poulston S, Granite EJ, Pennline HW, Myers CR, Stanko DP, Hamilton H, Rowsell L, Smith AWJ, Ilkenhans T, Chu W (2007) Metal sorbents for high temperature mercury capture from flue gas. *Fuel* 86:2201–2203
- Poulston S, Granite EJ, Pennline HW, Hamilton H, Smith AWJ (2011) Palladium based sorbents for high temperature arsine removal from fuel gas. *Fuel* 90:3118–3121

- Rallo M, López-Antón M, Contreras ML, Maroto-Valer MM (2012) Mercury policy and regulations for coal-fired power plants. *Environ Sci Pollut R* 19:1084-1096
- Rodríguez-Pérez J, López-Antón MA, Díaz-Somoano M, García R, Martínez-Tarazona MR (2011) Development of gold nanoparticle-doped activated carbon sorbent for elemental mercury. *Energ Fuel* 25:2022-2027
- Rodríguez-Pérez J, López-Antón MA, Díaz-Somoano M, García R, Martínez-Tarazona MR (2013) Regenerable sorbents for mercury capture in simulated coal combustion flue gas. *J Hazard Mater* 260:869-877
- Rupp EC, Granite EJ, Stanko DC (2013) Laboratory scale studies of Pd- Al₂O₃ sorbents for the removal of trace contaminants from coal-derived fuel gas at elevated temperatures. *Fuel* 108:131-136
- Scala F, Anacleria C, Cimino S (2013) Characterization of a regenerable sorbent for high temperature elemental mercury capture from flue gas. *Fuel* 108:13-18
- Schaedlich FH, Schneeberger DR (1997) Cartridge for collection of a sample by adsorption onto a solid surface. US Patent 566079
- Seung-Whee R (2016) Control of mercury emissions: policies, technologies and future trends. *J Energ Emis Control Technol* 4:1-15
- Sjostrom S, Dillon M, Donnelly B, Bustard J, Filippelli G, Glesmann R, Orscheln T, Wahlert S, Chang R, O'Palko A (2009) Influence of SO₃ on mercury removal with activated carbon: full-scale results. *Fuel Process Technol* 90:1419-1423
- Sjostrom S, Durham M, Bustard CJ, Martin C (2010) Activated carbon injection for mercury control: overview. *Fuel* 89:1320-1322
- Sundseth K, Pacyna JM, Pacyna EG, Munthe J, Belhaj M, Astrom S (2010) Economic benefits from decreased mercury emissions: projections for 2020. *J Cleaner Production* 18:386-394
- Tanyakorn M, Noriaki S, Shin-Ichi Y, Nawin Viriya VE, Tawatchai C (2010) Facile strategy for stability control of gold nanoparticles synthesized by aqueous reduction method. *Curr Appl Phys* 10:708-714
- Toole-O'Neil B, Tewalt SJ, Finkelman RB, Akers DJ (1999) Mercury concentration in coal unraveling the puzzle. *Fuel* 78:47-54
- Uffalussy K, Miller J, Howard B, Stanko D, Granite EJ (2014) Arsenic adsorption on palladium-copper alloy films. *Ind Eng Chem Res* 53: 7821-7827
- UNEP (2013) Global Mercury Assessment 2013: sources, emissions, releases and environmental transport. UNEP Chemicals Branch, Geneva, Switzerland
- United States Environmental Protection Agency (EPA) (2011) 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/airquality/powerplanttoxics/pdfs/proposal.pdf>
- Vosteen B, Beyer J, Bonkhofer T, Kanefke R, Nolte M et al. (2005) Process for removing mercury from flue gases. Patent application EP1386655 (A1) or patent DE 10233173 or US Patent # 6, 878,358 B2
- Vosteen BW, Winkler H, Berry MS (2010) Native halogens in coals from USA, China and elsewhere: low chlorine coals need bromide addition for enhanced mercury capture. *Air and Waste Management Association 8th Power Plant Air Pollutant Control Mega Symposium* 2:1174-1242
- World Health Organization (WHO) (2016) <http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs361/en/>
- Yang TY (1994) A novel process for Hg removal from gases. *Ind Eng Chem Res* 33:3010-3014



Capítulo 3.6

Influencia del mercurio en la captura de
CO₂ con sorbentes sólidos



En este capítulo se evalúan las implicaciones que la presencia de las especies gaseosas de mercurio pueden tener en la capacidad de retención de CO₂ en varios sorbentes sólidos diseñados para este fin. Para ello:

- Se seleccionaron distintos sorbentes basados en carbones activos y sílices funcionalizadas con dos tipos de aminas, que se encuentran en estudio para la captura de CO₂.
- Se evaluó la capacidad de adsorción de CO₂ y mercurio de estos sorbentes en atmósferas simples formadas por N₂, CO₂ y Hg y en mezclas más complejas que contenían, además, HCl y SO₂.
- Se comprobó la estabilidad y capacidad de regeneración de los sorbentes tras varios ciclos de adsorción-desorción de CO₂.

3.6.1. Introducción.

Como ya se ha indicado en la introducción de este trabajo, la creciente preocupación ambiental derivada del calentamiento global y del cambio climático, ha provocado que en los últimos años se hayan puesto en marcha actividades de investigación centradas en el desarrollo y mejora de procesos capaces de capturar eficientemente el CO₂ procedente de las principales fuentes emisoras. En el caso de la oxidación, la generación de un gas altamente enriquecido en CO₂ permite que éste pueda ser purificado, comprimido y almacenado. Sin embargo, en aquellos procesos en los que el CO₂ producido no es tan puro, es preciso el uso de otras alternativas que permitan la captura de CO₂. Entre ellas, los

procesos de adsorción de CO₂ en sorbentes sólidos se sitúan como una de las tecnologías más prometedoras por su fácil manejo, elevada selectividad, mayor capacidad y menor coste energético en comparación con otras técnicas de separación [Samanta et al., 2012; Wang et al., 2014].

3.6.1.1. Criterios para la selección de sorbentes sólidos para la captura de CO₂.

Los sorbentes sólidos utilizados para la captura del CO₂ contenido en una corriente gaseosa compleja deben cumplir ciertos requisitos que pueden resumirse como sigue [Yong et al., 2002; Zheng et al., 2007; Sayari et al., 2011]:

- ***Elevada capacidad de adsorción de CO₂:*** La elevada capacidad de adsorción en el equilibrio es una de las características más importantes que debe alcanzar un sorbente ya que determina la cantidad de material necesario. Cuanto mayor sea la capacidad de adsorción menor será la cantidad de sorbente a emplear.
- ***Alta selectividad de CO₂:*** La selectividad, definida como la capacidad de adsorber CO₂ frente a otro componente de la corriente gaseosa, condiciona directamente la pureza del CO₂ capturado, lo que a su vez influye en su transporte y almacenamiento.
- ***Rápidas cinéticas de adsorción y desorción:*** Es esencial que las cinéticas de adsorción y desorción de CO₂ sean rápidas ya que controlan la duración de los ciclos en los sistemas de adsorción de lecho fijo. En general, la cinética de adsorción de CO₂ en un sorbente funcionalizado depende de la velocidad de reacción del CO₂ con los grupos funcionales presentes en el sorbente y de la transferencia de masa o resistencia difusional del gas a través de éste.
- ***Resistencia mecánica entre las partículas del sorbente:*** Los sorbentes deben poseer estabilidad microestructural y morfológica para conseguir retener el CO₂ adsorbido durante un número elevado de ciclos de adsorción y regeneración.
- ***Estabilidad química y tolerancia a las impurezas:*** Los sorbentes sólidos, y en particular, los amino-funcionalizados, deben ser estables bajo las condiciones oxidantes que presentan las atmósferas de combustión e inalterables frente a las principales impurezas (NO_x, SO_x y metales pesados), presentes en los gases de combustión.
- ***Capacidad de regeneración:*** El calor de adsorción, que equivale a la energía requerida para la recuperación del material, debe ser considerablemente baja ya que los

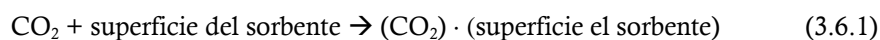
sorbentes deben poner regenerarse sin que esto implique una pérdida de la capacidad de captura de CO₂ durante ciclos repetidos de adsorción-desorción.

3.6.1.2. Clasificación de sorbentes sólidos para la adsorción de CO₂.

Los procesos de captura de CO₂ utilizando adsorbentes sólidos implican la separación del CO₂ a través de interacciones gas-sólido [Ma'mun et al., 2007]. Estas interacciones, físicas o químicas, pueden tomarse como base para establecer una clasificación de los sorbentes. Este es el criterio que se seguirá a continuación, si bien la bibliografía ofrece otras clasificaciones basadas, por ejemplo, en la temperatura de adsorción y desorción [Yang et al., 2014] o en las características de matriz [Lee y Park, 2015].

3.6.1.2.1. Fisisorbentes de CO₂.

En los procesos de fisisorción, el mecanismo de captura del CO₂ puede representarse según la ecuación 3.6.1, en la que la adsorción selectiva del CO₂ se produce principalmente a través de interacciones de Van der Waals entre la molécula del CO₂ y la superficie del adsorbente [Ruthven, 1984].



Existe una gran variedad de sorbentes que permiten capturar el CO₂ por procesos de fisisorción:

Sorbentes sólidos basados en carbón activado (ACs): Entre los adsorbentes que mayor interés han despertado para su aplicación en la captura de CO₂ se encuentran los carbones activos [Foeth et al., 1994; Davini, 2002; Maroto-Valer et al., 2005; Radosz et al., 2008]. Estos materiales, constituidos por micro-dominios de grafito desorganizados formando un entramado de canales y/o poros de dimensiones variables, pueden presentar una elevada porosidad y superficie específica lo que les permite alcanzar elevadas capacidades de captura tanto a presión atmosférica como a elevadas presiones.

Tamices moleculares de carbono (CMSs) y nanotubos de carbono (CNTs). Representan una clase particular de materiales de carbono, cuyas características texturales únicas permiten la separación de gases en mezclas complejas [Samanta et

al., 2012] convirtiéndolos en candidatos adecuados para la separación y almacenamiento del CO₂ [Lu et al., 2008; Su et al., 2009; Cinke et al., 2003].

Zeolitas. Las zeolitas son aluminosilicatos porosos y cristalinos, que se caracterizan por poseer una elevada estabilidad térmica y química, por lo que, a priori, resultan adecuados para su uso como adsorbentes de CO₂ [Himeno et al., 2007; Ghoufi et al., 2009]. Presentan una elevada capacidad para adsorber el CO₂ si bien su carácter hidrófilo hace que puedan saturarse con la humedad con la consiguiente pérdida de la capacidad de adsorción con el tiempo.

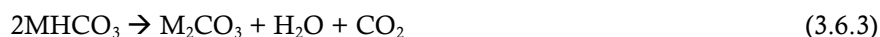
Estructuras híbridas metal-orgánicas (MOFs). Los materiales MOFs son una nueva clase de sólidos cristalinos porosos constituidos por clústers metálicos unidos mediante moléculas orgánicas que actúan como puentes de unión dando estructuras uni-, bi- o tridimensionales. Desde el punto de vista de su aplicación en procesos de captura de gases presentan grandes ventajas como son una elevada superficie específica y la posibilidad de modular las dimensiones y forma de los canales y la química superficial [Li et al., 2009].

3.6.1.2.2. Quimisorbentes de CO₂.

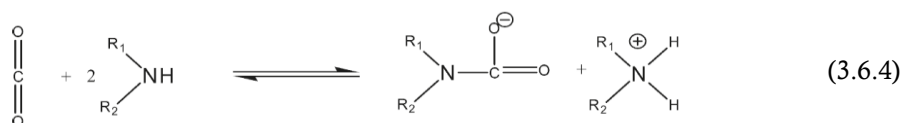
Muchos de los sorbentes descritos en el apartado anterior presentan baja selectividad de CO₂ y reducidas capacidades de adsorción a presiones relativamente bajas. Por ello, recientemente se están llevando a cabo modificaciones en la química superficial de los materiales mediante la incorporación de centros básicos capaces de establecer fuertes interacciones con el CO₂ [Samanta et al., 2012]. Los principales grupos incorporados son los carbonatos alcalinos y varios grupos amino.

Sorbentes funcionalizados con carbonatos de metales alcalinos. La adsorción química del CO₂ contenido en corrientes gaseosas sobre sorbentes que contienen carbonatos de metales alcalinos (M₂CO₃, donde M= K, Na, Li) presenta importantes aplicaciones al poder utilizarse a temperaturas inferiores a los 200 °C [Hoffman y Pennline, 2001]. Durante la fase de adsorción (carbonatación, reacción 3.6.2) el CO₂ y el H₂O reaccionan a 60-110 °C formando un bicarbonato metálico que, a través de un tratamiento térmico posterior (100-200 °C), regenera el carbonato liberando CO₂ y H₂O (descarbonatación, reacción 3.6.3).





Sorbentes funcionalizados con grupos amino. Una elevada variedad de materiales micro- y mesoporosos (materiales carbonosos activados, zeolitas, polímeros, sílices y alúminas) [Samanta et al., 2012] han sido funcionalizados con grupos nitrogenados básicos, especialmente con aminas orgánicas, para favorecer la quimisorción del CO₂. Los mecanismos de reacción aceptados [Caplow, 1968; Danckwerts, 1976] entre las aminas primarias y secundarias y el CO₂ implican la formación de un zwitterión seguido de una desprotonación catalizada del mismo, cuya reacción global podría establecerse como sigue.



Podemos concluir que el uso de materiales adsorbentes para la captura selectiva del CO₂ de efluentes industriales es una tecnología prometedora para mitigar las grandes emisiones de este contaminante a la atmósfera. Muestra de ello lo constituye el gran esfuerzo en investigación y desarrollo en esta área en los últimos años. Sin embargo, y a pesar de que se han desarrollado adsorbentes con excelentes propiedades, aún existen importantes limitaciones que dificultan su aplicación en procesos reales. El éxito de esta tecnología está supeditado al desarrollo de nuevos materiales con altas capacidades de adsorción, elevada selectividad del CO₂, durabilidad, cinéticas rápidas y una gran estabilidad frente a contaminantes. Es en este último punto, donde el presente Capítulo ha centrado su objetivo dado que, a pesar de la numerosa bibliografía publicada acerca de la mejora de las propiedades de los sorbentes en relación con la captura de CO₂, a día de hoy no se han realizado estudios que hayan determinado la influencia de la presencia de mercurio sobre la actividad de los sorbentes. Por todo ello, en este trabajo se evaluó el efecto que las especies de mercurio podrían tener en los procesos de adsorción física y química del CO₂ en diferentes sorbentes sólidos.

3.6.2. Metodología experimental.

3.6.2.1. Sorbentes sólidos.

La influencia de la presencia de mercurio en la capacidad de adsorción de CO₂ se evaluó en tres carbones activos comerciales (AC-1, AC-2 y AC-3) y en dos sorbentes síliceos

mesoestructurados (SBA-15) funcionalizados con dos grupos amino: polietilamina o PEI y tetraetilenpentamina o TEPA (SBA-PEI y SBA-TEPA). La figura 3.6.1 esquematiza la estructura química de ambas aminas.

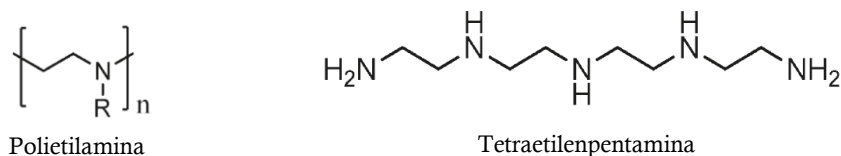


Figura 3.6.1. Estructura química de las aminas presentes en los sorbentes funcionalizados.

La caracterización físico-química de los carbones activos incluyó el análisis de las propiedades texturales y de la porosidad a través de isothermas de adsorción de CO₂ a 298 K, mientras que la caracterización química superficial se obtuvo por TPD. En el caso los sorbentes silíceos, la caracterización textural se determinó mediante isothermas de adsorción-desorción de N₂ a 77 K y se realizó un análisis elemental de C, N e H. La microestructura y morfología de ambos tipos de sorbentes se llevó a cabo por microscopía electrónica (SEM-EDAX), mientras que la estabilidad fue determinada a través de análisis termogravimétricos. Se obtuvieron, igualmente, espectros de FT-IR de los materiales.

3.6.2.2. Dispositivo experimental.

La capacidad de los sorbentes para retener CO₂ en presencia de mercurio se determinó en el dispositivo a escala de laboratorio representado en la figura 3.6.2.

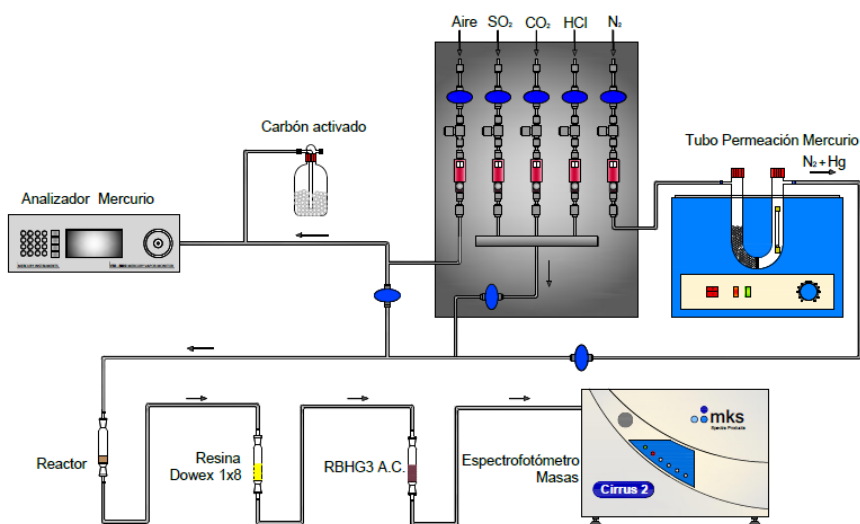


Figura 3.6.2. Esquema del dispositivo experimental a escala de laboratorio.

Su conformación fue similar a la descrita en el *apartado 3.2.2*, con la excepción de que se incorporó un espectrómetro de masas para la determinación del CO₂ no adsorbido por los sorbentes.

La concentración de Hg⁰ que atravesó el lecho se registró al inicio y final de cada ensayo mediante el analizador VM-3000, mientras que el Hg²⁺ retenido en la resina Dowex® 1x8 y el adsorbido sobre los sorbentes se analizó en el equipo ÁMA 254, previamente descritos en el *aparatado 3.1.2*. Inmediatamente antes del espectrómetro de masas se incorporó un carbón activo comercial de elevada capacidad de retención de mercurio con el fin de evitar que este elemento dañe el espectrómetro.

3.6.2.3. Test de adsorción de CO₂ y Hg.

La capacidad de absorción de los sorbentes se evaluó en diferentes composiciones gaseosas que incluyeron mezclas binarias formadas por N₂ + CO₂ y mezclas complejas en las que se adicionó Hg, O₂, SO₂ y HCl a los gases anteriores, en proporciones similares a las esperadas en una atmósfera de combustión. El flujo de gas que atravesó el lecho del sorbente fue de 120 mL·min⁻¹ y la concentración de Hg fue 500 µg·m⁻³. Todos los sorbentes fueron sometidos a ocho ciclos consecutivos de absorción-desorción en los que, tras una etapa de pre-acondicionamiento de los mismos y del sistema, se llevó a cabo la adsorción en experimentos en los que el flujo de gases atravesó el lecho del sorbente durante 10 minutos. El CO₂ adsorbido fue posteriormente desorbido haciendo pasar una corriente de N₂ a través del lecho durante 5 minutos. Todos los ensayos fueron realizados a temperatura ambiente y a presión atmosférica.

3.6.3. Resultados.

3.6.3.1. Caracterización de los sorbentes sólidos.

De la caracterización química y textural de los sorbentes, respecto a los carbones activos (figura 3.6.3) cabe destacar que: i) todos los carbones presentaron una estructura microporosa, con volúmenes de poro que variaron entre 0.28 cm³·g⁻¹ (AC-1) y 0.17 cm³·g⁻¹ (AC-2 y AC-3) y diámetros de poro similares, ii) AC-1 presentó la mayor área superficial (674 m²·g⁻¹) mientras que AC-2 y AC-3 mostraron áreas superficiales semejantes (416 y 455 m²·g⁻¹ respectivamente) y iii) los principales elementos encontrados en AC-1 fueron C (~92%), O (~5.6%) y K (~1.56%), mientras que AC-2 y AC-3 presentaron un contenido en C (~82%), O (~8,5%), Na (~2.5%) y un elevado contenido en materia mineral.

En cuanto a las sílices funcionalizadas, su caracterización química y textural mostró: i) la coexistencia de micro y mesoporosidad, con diámetros de poro muy superiores a los de los ACs y volúmenes de poro del mismo orden, ii) áreas superficiales inferiores a los carbones activos, con valores máximos de 220 m²·g⁻¹ para SBA-TEPA y iii) contenidos en N₂ en torno a 8.8% para SBA-TEPA y 5.8% para SBA-PEI.

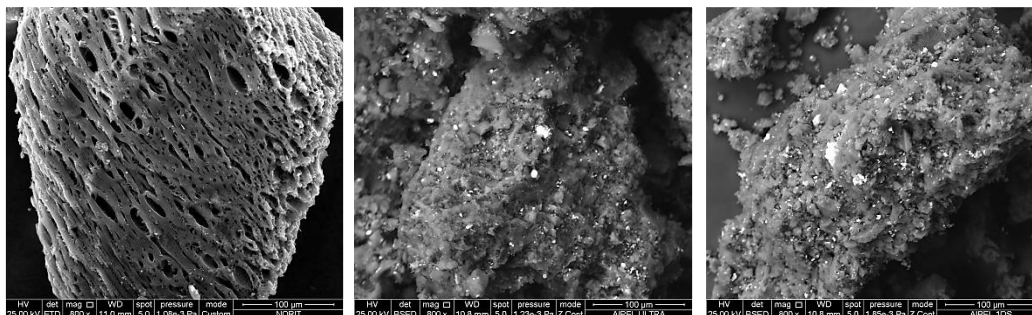


Figura 3.6.3: Imágenes del SEM de los carbones activos AC-1, AC-2 y AC-3.

3.6.3.2. Evaluación de la actividad de los sorbentes.

Para llevar a cabo la determinación de la influencia del mercurio en el potencial de adsorción de los sorbentes, se evaluó previamente su capacidad de retención en una corriente pura de CO₂ y en una mezcla binaria de gases sin mercurio que contenía N₂ + CO₂.

En las atmósferas conteniendo únicamente CO₂, la máxima capacidad de adsorción fue obtenida con el sorbente AC-1 (~2.51 mmol·g⁻¹). Bajo las condiciones en que fueron realizados los ensayos y puesto que en el caso de los ACs, el CO₂ se ancla a la superficie de los mismos a través de procesos de fisisorción, las propiedades texturales de los materiales condicionaron la capacidad de captura, siendo el sorbente con mayor volumen de microporos estrechos el que presentó mayor potencial de retención. La capacidad de adsorción de las sílices funcionalizadas había sido ya evaluada en trabajos previos mostrando, en general, un elevado potencial de retención consecuencia de los procesos de quimisorción entre el CO₂ y los grupos amino.

Cuando la atmósfera empleada estaba formada por una mezcla binaria de N₂ y CO₂ se observó un descenso de la capacidad de retención de CO₂ en todos los sorbentes evaluados debido: i) al descenso de la presión parcial del CO₂, que afecta a los procesos de fisisorción sobre materiales carbonosos y ii) a la selectividad de los sorbentes funcionalizados para adsorber preferentemente el CO₂ frente al N₂.

3.6.3.3. Influencia del mercurio en la capacidad de adsorción de CO₂.

La adición de Hg⁰ a la mezcla formada por N₂ + CO₂ produjo un descenso de la capacidad de adsorción de CO₂, apenas apreciable en el caso del sorbente SBA-TEPA y más acusado en el resto, lo que sugiere que el mercurio pudo modificar la actividad de los sorbentes en función de sus características químicas y texturales.

Con la finalidad de esclarecer el efecto del mercurio sobre la capacidad de adsorción del CO₂, se evaluó la retención de Hg⁰ en los sorbentes, lo que permitió establecer una correlación entre la cantidad de mercurio retenido, al que por similitud con el resto de materiales evaluados en este trabajo se denominará Hg_p, y la capacidad de adsorción de CO₂. En el caso de los ACs, aquellos que presentaron una elevada retención de mercurio exhibieron una caída más pronunciada en su capacidad de adsorción de CO₂ (figura 3.6.4). La interacción entre el mercurio y los ACs se produjo, por una parte, a través de mecanismos de adsorción física, de forma que los materiales con mayor volumen de microporos (AC-1) retuvieron más cantidad de mercurio y, por otra, mediante procesos de adsorción química, en los que la presencia de grupos funcionales oxigenados como los carbonilos y quinonas favorecieron la adsorción de este elemento.

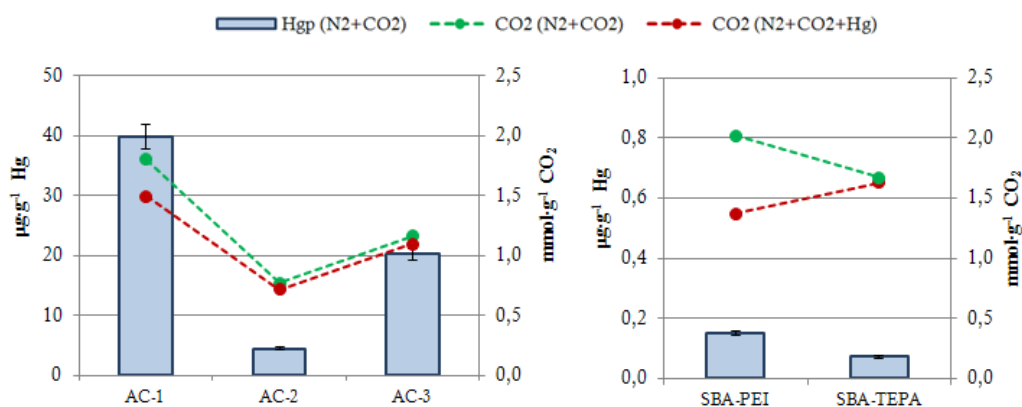


Figura 3.6.4. Hg_p retenido (gráfica de barras) en N₂+CO₂ y CO₂ adsorbido (gráficas de puntos) en N₂+CO₂ con y sin mercurio.

En cuanto a los sorbentes silíceos funcionalizados, aunque la cantidad de Hg_p registrado en ambos casos fue muy baja, los resultados mostraron una pérdida significativa en la capacidad de adsorción de CO₂ en el sorbente SBA-PEI, debido a la posible aparición de

interacciones competitivas entre el mercurio y el CO₂ por la ocupación de los mismos centros activos de la amina.

3.6.3.4. Eficiencia de los sorbentes en condiciones de post-combustión.

Con la finalidad de evaluar el comportamiento de los sorbentes en condiciones lo más semejantes posible a las existentes en las plantas de combustión de carbón, se estudió su capacidad de captura en una atmósfera completa (CA) en la que estaban presentes gases ácidos como SO₂ y HCl.

En todos los casos, la presencia de estos gases provocó una disminución de la capacidad de adsorción de CO₂ (figura 3.6.5), siendo este descenso especialmente acusado en los sorbentes AC-1 y SBA-TEPA. Las ya demostradas propiedades adsorptivas que presentan el SO₂ y el HCl sobre la superficie de los carbones activados, asociadas especialmente con elevados valores de microposidad, explicarían la elevada pérdida de capacidad de captura de CO₂ en el sorbente AC-1. Además, debe tenerse en cuenta la posibilidad de que se produzcan procesos de quimisorción debidos a la reacción de los gases ácidos con los grupos oxigenados de los carbones activos o los grupos amino de los sorbentes silíceos.

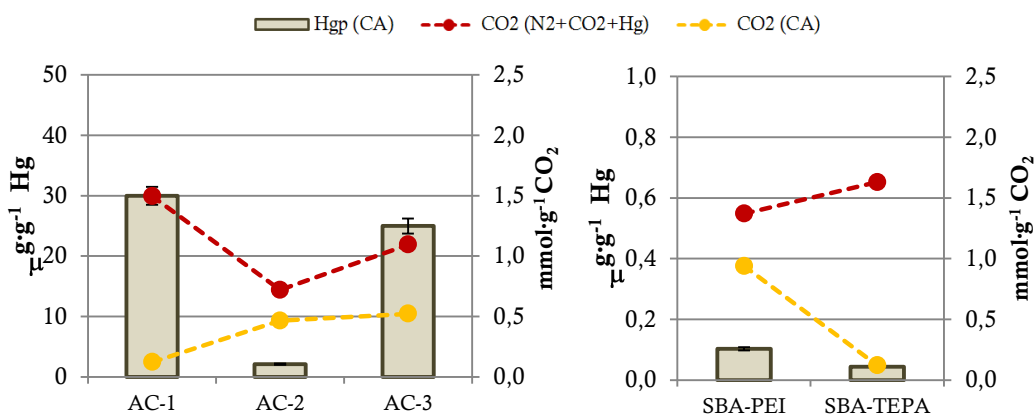


Figura 3.6.5. Hg_p retenido (gráfica de barras) en la atmósfera completa (CA) y CO₂ adsorbido (gráficas de puntos) en mezclas binarias de N₂+CO₂ con mercurio y CA.

La reacción entre el HCl y los grupos C-O y C=O y entre el SO₂ y los centros activos básicos pudo contribuir a la degradación de los adsorbentes carbonosos. Por otra parte, la adsorción de HCl sobre las sílices amino-funcionalizadas y la formación de sulfatos y/o sulfitos como consecuencia de la fuerte interacción entre el SO₂ y las aminas secundarias

presentes en TEPA, pudo ser la causa de la profunda pérdida de capacidad de adsorción de CO₂ observada en el sorbente SBA-TEPA.

Junto con los parámetros anteriores, debe considerarse la influencia de la presencia de mercurio en la corriente gaseosa. La capacidad de captura de mercurio en la atmósfera CA fue, aunque importante en el caso de los sorbentes carbonosos AC-1 y AC-3, inferior a la obtenida en N₂+CO₂. La presencia de SO₂ pudo competir con el mercurio por los mismos centros activos, especialmente en aquellos carbones con mayor volumen de microporos (AC-1).

3.6.3.5. Evaluación de la capacidad de regeneración de los sorbentes.

La estabilidad presentada por los sorbentes tras ocho ciclos consecutivos de adsorción-desorción fue evaluada en aquellos que presentaron mejores capacidades de captura de CO₂, es decir en AC-1 y SBA-PEI. Cuando la atmósfera utilizada contenía N₂+CO₂, la capacidad de adsorción de ambos sorbentes descendió ligeramente entre el primer y el segundo ciclo manteniéndose, posteriormente, sin cambios significativos. La adición de mercurio y gases ácidos a la mezcla gaseosa provocó una disminución en la capacidad de captura de CO₂. Este descenso fue especialmente importante con el sorbente AC-1, donde se registraron pérdidas de capacidad próximas al 79% entre el primer y segundo ciclo. En el caso del sorbente SBA-PEI, aunque la capacidad de adsorción de CO₂ disminuyó respecto a la observada en mezclas binarias, ésta apenas se modificó en ciclos posteriores de adsorción-regeneración.

3.6.4. Conclusiones.

La presencia de mercurio en la corriente gaseosa dio lugar a una disminución de la capacidad de adsorción de CO₂ de los sorbentes evaluados. Este descenso, especialmente importante en los adsorbentes de naturaleza carbonosa, permite inferir que entre el CO₂ y el mercurio pueden establecerse relaciones de competencia por los mismos centros activos en la superficie del sorbente.

La presencia de gases ácidos en la composición gaseosa provocó un descenso notable en la adsorción de CO₂ de todos los sorbentes evaluados debido a procesos de fisisorción de estos gases sobre la superficie de los sorbentes carbonosos y/o como consecuencia de las interacciones químicas entre el HCl y SO₂ y las aminas presentes en las sílices funcionalizadas. Aun así, las capacidades de captura de CO₂ obtenidas con los sorbentes

funcionalizados con polietilenamina (PEI) tras varios ciclos de adsorción-desorción, sugieren un razonable grado de estabilidad de estos materiales frente a los contaminantes presentes en una atmosfera de post-combustión.

3.6.5. Publicación VII.



Effect of Hg on CO₂ capture by solid sorbents in the presence of acid gases.

Fernández-Miranda, N., García, S., López-Antón, M. A., Martínez-Tarazona, M. R., Sanz-Pérez, E. S., Maroto-Valer, M. M.

Chemical Engineering Journal xx, 2016, xxx-xxx.

DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2016.11.158>

3.6.6. Referencias bibliográficas.

- Caplow, M. *Kinetics of carbamate formation and breakdown*. J. Am. Chem. Soc. 90, 1968, 6795-6803.
- Cinke, M., Li, J., Bauschlicher, C. W., Ricca, A., Meyyappan, M. *CO₂ adsorption in single-walled carbon nanotubes*. Chem. Phys. Lett. 376, 2003, 761-766.
- Danckwerts, P. V. *The reaction of CO₂ with ethanolamines*. Chem. Eng. Sci. 34, 1976, 443-446.
- Davini, P. *Flue gas treatment by activated carbon obtained from oil-fired fly ash*. Carbon 40, 2002, 1973-1979.
- Foeth, F., Andersson, M., Bosch, H., Aly, G., Reith, T. *Separation of dilute CO₂-CH₄ mixtures by adsorption on activated carbon*. Sep. Sci. Technol. 29, 1994, 93-118.
- Ghoufi, A., Gaberova, L., Rouquerol, J., Vincent, D., Llewellyn, P. L., Maurin, G. *Adsorption of CO₂, CH₄ and their binary mixture in Faujasite NaY: A combination of molecular simulations with gravimetry-manometry and microcalorimetry measurements*. Microp. Mesop. Mater. 119, 2009, 117-128.

- Himeno, S., Tomita, T., Suzuki, K., Yoshida, S. *Characterization and selectivity for methane and carbon dioxide adsorption on the all-silica DD3R zeolite*. *Microp. Mesop. Mater.* 98, 2007, 62-69.
- Hoffman, J. S., Pennline, H. W. *Study of regenerable sorbents for CO₂ capture*. In Proceedings of First National Conference on Carbon Sequestration, Washington, DC, May 2001.
- Lee, S-Y., Park, S-J. *A review on solid adsorbents for carbon dioxide capture*. *J. Ind. Eng. Chem.* 23, 2015, 1-11.
- Li, J. R., Kuppler, R. J., Zhou, H. C. *Selective gas adsorption and separation in metal-organic frameworks*. *Chem. Soc. Rev.* 38, 2009, 1477-1504.
- Lu, C., Bai, H., Wu, B., Su, F., Hwang, J. F. *Comparative study of CO₂ capture by carbon nanotubes, activated carbons, and zeolites*. *Energy Fuels* 22, 2008, 3050–3056.
- Ma'mun, S., Svendsen, H. F., Hoff, K. A., Juliusen, O. *Selection of new absorbents for carbon dioxide capture*. *Energy Convers. Manage.* 48, 2007, 251.
- Maroto-Valer, M. M.; Tang, Z.; Zhang, Y. *CO₂ capture by activated and impregnated anthracites*. *Fuel Process. Technol.* 86, 2005, 1487–1502.
- Radosz, M., Hu, X., Krutkarnelis, K., Shen, Y. *Flue-gas carbon capture on carbonaceous sorbents: toward a low-cost multifunctional carbon filter for "green" energy producers*. *Ind. Eng. Chem. Res.* 47, 2008, 3783–3794.
- Ruthven, D. M. *Principles of adsorption and adsorption processes*. Wiley-Interscience, New York, 1984.
- Samanta, A., Zhao, A., Shimizu, G. K. H., Sarkar, P., Gupta, R. *Post combustion CO₂ capture using solid sorbents: a review*. *Ind. Eng. Chem. Res.* 51, 2012, 1438-1463.
- Sayari, A., Belmabkhout, Y., Serna-Guerrero, R. *Flue gas treatment via CO₂ adsorption*. *Chem. Eng. J.* 171, 2011, 760-774.
- Su, F., Lu, C., Chen, W., Bai, H., Hwang, J. F. *Capture of CO₂ from flue gas via multiwalled carbon nanotubes*. *Sci. Total Environ.* 407, 2009, 3017–3023.

- Wang, J., Huang, L., Yang, R., Zhang, Z., Wu, J., Gao, Y., Wang, Q., D. O'Hare, D., Zhong, Z. *Recent advances in solid sorbents for CO₂ capture and new development trends*. *Energ. Environ. Sci.* 7, 2014, 3478-3518.
- Yong, Z., Mata, V., Rodrigues, A. E. *Adsorption of carbon dioxide at high temperature-a review*. *Sep. Purifi. Technol.* 26, 2002, 195-205.
- Zheng, F., Addleman, R. S., Aardahl, C. L., Fryxell, G. E., Brown, d. r., Zemanian, T. S. *Amine functionalized nanoporous materials for carbon dioxide (CO₂) capture*. *Environmental Applications of Nanomaterials: synthesis, sorbents and sensors*, Imperial Collegue Press. Singapore, 2007, 285-311.



ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Chemical Engineering Journal

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

Chemical
Engineering
Journal

Effect of Hg on CO₂ capture by solid sorbents in the presence of acid gases

N. Fernández-Miranda^a, S. García^b, M.A. Lopez-Anton^{a,*}, M.R. Martínez-Tarazona^a, E.S. Sanz-Pérez^c, M.M. Maroto-Valer^b

^a Instituto Nacional del Carbón (CSIC), Francisco Pintado Fe, 26, 33011 Oviedo, Spain

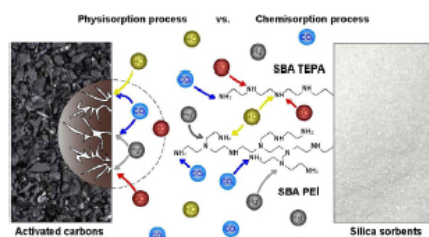
^b Centre for Innovation in Carbon Capture and Storage (CICCS), School of Engineering & Physical Sciences, Heriot-Watt University, Edinburgh EH14 4AS, United Kingdom

^c Department of Energy and Chemical Technology, ESCET, Universidad Rey Juan Carlos, C/ Tulipán s/n, 28933 Móstoles, Madrid, Spain

HIGHLIGHTS

- Mercury decreases the CO₂ mass uptake in activated carbons and amino sorbents.
- The effect of Hg⁰ on CO₂ adsorption is related to the micropore volume.
- The presence of acid gases involves a decrease of the CO₂ and Hg retention.

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Article history:

Received 14 September 2016

Received in revised form 28 November 2016

Accepted 28 November 2016

Available online xxxxx

Keywords:

Mercury
Carbon dioxide
Adsorption
Coal combustion

ABSTRACT

Carbon dioxide Capture and Storage (CCS) is the main technology to mitigate CO₂ emissions in the energy sector, being reversibly adsorption of CO₂ on solid sorbents one of the most promising processes to be operated in post-combustion technology. Given the current state of development a number of problems still need to be addressed before solid sorbents can be employed for CO₂ capture. One of these problems is the effect that some impurities in the flue gas have on the behavior of the sorbents. The aim of this work is to identify and evaluate the role of mercury species in flue gas containing acid gases on the performance of sorbents employed for CO₂ capture. The influence of mercury on CO₂ retention capacity was assessed using three commercial activated carbons (NORIT GCN, AIRPEL 1DS-1 and AIRPEL ULTRA DS5) and two mesostructured silica sorbents containing amino groups (SBA-PEI and SBA-TEPA). When Hg⁰ was incorporated into the gas stream, the behavior of the sorbents was modified. In general, the CO₂ adsorption capacity decreased in the presence of Hg⁰ suggesting competition by both compounds for the same active sites. The strongest effect of Hg⁰ on CO₂ adsorption was observed in the activated carbon with the highest micropore volume.

© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Global warming and climate change have motivated a great effort on research activities toward developing efficient processes to mitigate CO₂ emissions. Among the possibilities, Carbon Capture and Storage (CCS) is the main technology used in the energy sector.

This process consists of capturing and compressing CO₂, which is then transported and deposited safely. Depending on where and how the CO₂ capture process is carried out, this step is

classified as (i) post-combustion, (ii) pre-combustion and (iii) oxy-fuel combustion technologies. Among them, post-combustion is a suitable option for retrofitting existing power plants and several postcombustion routes could be used: wet absorption, dry adsorption, membrane-based technologies and cryogenics. Although each one of these have advantages and disadvantages, the main drawback of most of them is that they are expensive and energy intensive [1].

Absorption is the most mature and high efficient CO₂ separation process but issues related

to environmental impact of this process still need to be controlled [2]. Currently, there is a growing interest in adsorption processes using solid sorbents capable of reversibly capturing CO₂ because this technology shows promise to decrease the associated costs. In this sense, the use of solid adsorbents reduces the energy needed for the regeneration step, possess greater capacity and selectivity, and can be more easily handled compared to other post-combustion CO₂ capture processes [3].

The success of novel adsorption technologies is dependent on the development of new materials with high CO₂ adsorption capacity and selectivity, durability and relatively fast kinetics of adsorption and desorption [4]. Typical sorbents include molecular sieves, activated carbons, zeolites, calcium oxides, hydrotalcites and lithium zirconates [2,5].

Carbon-based materials are considered as one of the most promising adsorbents [6] due to their low cost, high surface area, high amenability to pore structure modification and surface functionalization, and relative easiness for regeneration. However, the CO₂ adsorption on carbon materials is physical and weak which makes these adsorbents sensitive to temperature and relatively poor in selectivity [4,7,8].

Adsorption of CO₂ using amine-functionalized sorbents involves chemical reactions and, therefore, it is necessary to know how the nature of the amine influences the rate of adsorption and kinetics in terms of amine efficiency, defined as the number of CO₂ molecules adsorbed for each nitrogen atom present in the amine containing solid [4,5,9,10].

Regardless of the kind of adsorption process (physisorption or chemisorption), solid sorbents have limitations and challenges to be solved before they can be employed commercially [4]. This work is focused on the effect of mercury species present in the flue gas on sorbent performance. Flue gas from a coal-fired thermal power facility typically contains 70–80% N₂, 11–15% CO₂, 5–12% H₂O, 3–6% O₂, 200–4000 ppm SO_x, 200–800 ppm NO_x, 50–100 ppm CO and 25–50 ppm HCl, with traces of mercury species and other volatile elements. It has been

observed that SO_x, NO_x [4,11,12] and water vapor [13], might exhibit a detrimental effect on physical CO₂ sorption. However, to the best of the authors' knowledge, the effect of mercury species on CO₂ capture in solid adsorbent has not been considered so far.

Coal combustion is the largest single anthropogenic source of mercury to air [14]. However, mercury concentration and speciation in flue gas significantly differ as a consequence of the characteristics of the coal and the power plant configuration. Differences in mercury composition are mainly associated with the performance of DeNO_x plants (mainly SCR), particle control devices and flue gas desulfurization systems. Although concentration of mercury in the combustion gases up to 70 µg/m³ have been reported, in general, mercury content in coal combustion gases is below 10 lg/m³ [15], bound to particulate matter (Hg_p) or remaining in the vapor state as oxidized (Hg²⁺) or elemental (Hg⁰) mercury [16,17].

Thus, the aim of this study is to evaluate the effect of gaseous mercury species on the sorbent performance for CO₂ capture via physical or chemical adsorption, focusing on potential coadsorption of CO₂ and Hg species on specific solid sorbents. The solids evaluated were three commercial activated carbons and two mesostructured silica sorbents where different amino groups had been incorporated.

2. Experimental part

2.1. Sorbents for CO₂ capture

The sorbents studied were three commercial activated carbons NORIT-CGN, AIRPEL 1DS-1 and AIRPEL DS5 named AC-1, AC-2 and AC-3, respectively, and two mesostructured silica sorbents incorporating amino groups, SBA-PEI and SBATEPA. The activated carbon AC-1 has been produced from coconut shell by means of a steam physical activation, and AC-2 and AC-3 are two extruded activated carbons from anthracite coals with enhanced adsorption capacity for H₂S, SO₂, mercaptans and acid compounds, especially developed for air purification applications. The amino-functionalized sorbents were obtained by impregnation of calcined SBA-15 [18,19] with

two organic polymers: branched polyethyleneimine (PEI, average molecular weight 800, Sigma-Aldrich) and tetraethylenepentamine (TEPA, Sigma-Aldrich) following the procedure described by Xu et al. [20,21] and resulting in a final product with 30% weight of organic component (SBA-PEI and SBA-TEPA).

2.2. Characterization of sorbents

Textural properties of activated carbons were determined from CO₂ adsorption isotherms at 298 K in a Quantachrome Analyser. The micropore volume, the pore diameter and the adsorption energy were calculated by means of the Dubinin-Radushkevich (DR) equation. In the case of activated carbon samples, the DR equation provides valuable information because it allows the calculation of the micropore volume using the low pressure zone of the adsorption isotherm. The DR equation relates the volume of the adsorbed gas to the relative pressure (P/P_0), through the micropore volume parameter and the pore size of the solid.

Surface chemical characterization was performed by temperature-programmed desorption (TPD) using an Autochem II Analyzer coupled to an OmnistarTM mass detector in an argon atmosphere at 10 °C/min.

Textural properties of SBA-PEI and SBA-TEPA sorbents were determined from nitrogen adsorption-desorption isotherms at 77 K in a Micromeritics Tristar 3000. Surface area was calculated following the Brunauer-Emmett-Teller (BET) equation and the pore size distribution was obtained by means of the B.J.H. model assuming cylindrical geometry of the pores [22]. The analysis of nitrogen was carried out in a Thermo Flash EA 1112 analyzer equipped with a MAS 200R autosampler [19].

The microstructure and morphology of the sorbents were characterized by Scanning Electron Microscopy (SEM) using a Philips XL30 ESEM and a Quanta FEG 650 microscopes, equipped with energy dispersive analytical systems (EDAS). Fourier transform infrared spectra (FT-IR) were recorded for pelletized samples diluted in KBr. A Varian 3100 and a Nicolet 8700

device were used to analyse the silica and activated carbon sorbents, respectively. Sample stability was tested by thermogravimetric analysis in a Mettler-Toledo TGA/DSC 1 instrument. The samples were heated up to 700 °C at a heating rate of 5 °C/min in a 100 mL/min flow of compressed air.

2.3. Experimental devices

2.3.1. CO₂ adsorption tests

CO₂ adsorption capacity of the sorbents was evaluated under different flue gas compositions in cyclic adsorption-desorption experiments. After a degasification step for 2 h at 110 °C to remove moisture and adsorbed gases, 120 mL/min of N₂ was allowed to flow through the system at atmospheric pressure for 10 min as a pre-conditioning phase. Afterwards, an adsorption step was carried out in which a constant inlet flowrate of 120 mL/min of the diverse gas mixtures were fed through a fixed reactor (length: 500 mm, diameter: 25 mm) for ten minutes at room temperature and atmospheric pressure (Fig. 1). This time was long enough to reach the saturation of the sorbents. The sorbent bed was prepared by mixing 0.25 g of sorbent with 0.75 g of sand in order to avoid an excess of pressure in the system. A mass spectrometer Pfeiffer Vacuum OmniStar QMG220 was used for determining the CO₂ adsorbed. Table 1 shows the composition of the atmospheres used in the work: N₂ + CO₂, N₂ + CO₂ + Hg and the designed as CA (complete atmosphere). The CO₂ adsorbed was desorbed by switching the flowrate to 120 mL/min of N₂ for five minutes. All sorbents tested were subjected to eight adsorption-desorption cycles by which the CO₂ adsorption capacity was assessed under the different flue gas compositions by mass spectroscopy. A blank analysis was used to calculate the void volume due to the tubing and the interparticle space of the sorbents.

2.3.2. CO₂/Hg adsorption tests

The CO₂ adsorption capacity of the sorbents in the presence of Hg⁰ in the flue gas was assessed in the laboratory scale device described in Fig. 1 including a generation unit for elemental mercury and a continuous mercury analyser VM-3000 that

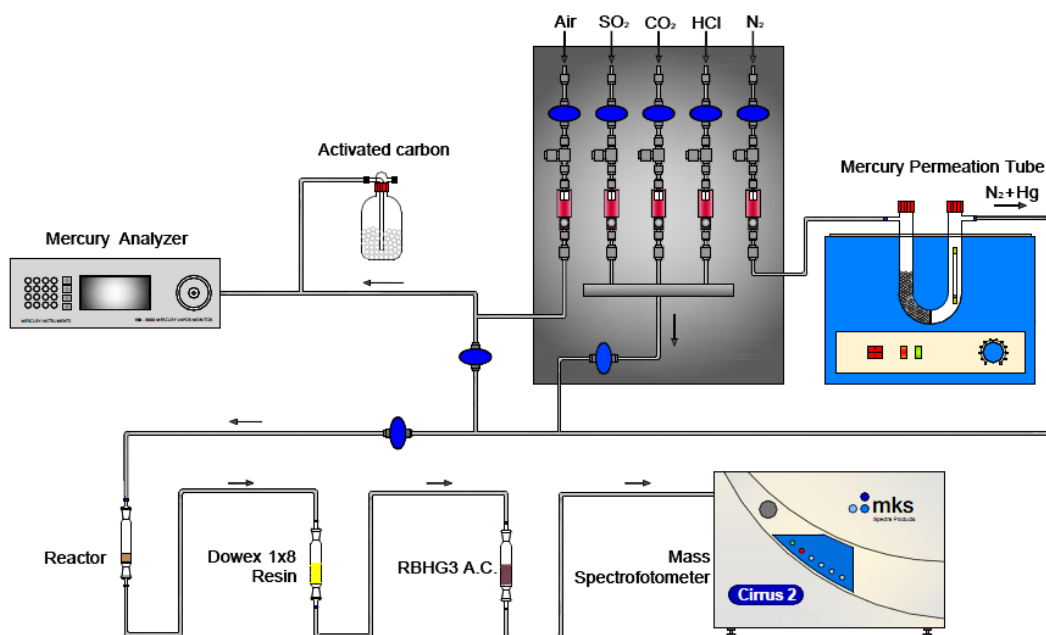


Fig. 1. Laboratory-scale device employed in the assessment of the CO₂/Hg adsorption tests

monitored Hg⁰ in gas phase.

A calibrated permeation tube VICI Metronic was placed inside a glass “U” tube immersed in a water bath at 40 °C to obtain 500 µg/m³ Hg⁰ in the gas phase. The carrier gas used consisted of N₂ that, subsequently, was mixed with different proportions of CO₂, SO₂, O₂ and HCl (Table 1).

The possible oxidized mercury (Hg²⁺), which may have been formed by homogeneous or heterogeneous oxidation, was evaluated by circulating the gas through an ion exchange resin DOWEX 1x8, suitable for the selective extraction and capture of Hg²⁺ species [23]. The resin was conditioned before use with a solution of HCl:H₂O [1:1] at 90 °C for 30 min and then

filtered and dried and it was placed prior the mass spectrometer and immediately after the fixed bed reactor (Fig. 1). The resin was previously tested to prove that CO₂ is not captured in this material. The mercury retained in the sorbents and in the resin after the experiments was determined using a LECO Mercury Analyser, AMA 254.

3. Results and discussion

3.1. Characterization of the sorbents

The porous textural characteristics of AC-1, AC-2 and AC-3 were compared using adsorption isotherms of CO₂ at 298 K (Fig. 2) [24]. As it can be observed in Table 2, fitting the

Table 1. Composition of the atmospheres evaluated.

| | N ₂ + CO ₂ | N ₂ + CO ₂ + Hg | CA |
|-------------------------|----------------------------------|---------------------------------------|-----|
| N ₂ (% v/v) | 85 | 85 | 79 |
| CO ₂ (% v/v) | 15 | 15 | 15 |
| O ₂ (% v/v) | – | – | 6 |
| SO ₂ (ppm) | – | – | 50 |
| HCl (ppm) | – | – | 25 |
| Hg (µg/m ³) | – | 500 | 500 |

Dubinin-Radushkevich equation to the isotherms (affinity coefficient $b=0.35$ and CO₂ density $q=1.044$ g/cm³) yielded micropore volumes (V_{DR}) of 0.28 cm³/g (AC-1), 0.17 cm³/g (AC-2) and 0.19 cm³/g (AC-3) and micropore diameters (W_{DR}) of 0.88 nm, 0.85 nm and 0.88 nm for AC-1, AC-2 and AC-3, respectively ($R^2 = 0.9989$). The CO₂ adsorption energy (E_{DR}) presented similar values for AC-1 and AC-3 (10.26 and 10.32 kJ/mol), being slightly lower than that obtained with AC-2 (10.70 kJ/mol), which corroborates the inversely proportional relationship between the adsorption energy and the micropore diameter.

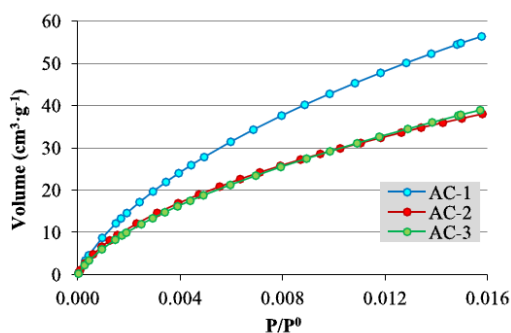


Fig. 2. CO₂ adsorption isotherms of the activated carbon samples (at 25 °C).

A higher macroporosity in AC-1 was observed in the micrographs obtained by SEM (see Supplementary Fig. S1). Apart from their morphology, analysis by SEM-EDAS revealed a higher amount of mineral matter in the AC-2 and AC-3 activated carbons. This was confirmed by the characteristic band of mineral matter at 750 cm⁻¹ identified by FT-IR (see Supplementary Fig. S2).

The most significant characteristics of the amino-functionalized SBA-15 silica sorbents, already reported in a previous work [19], are summarized in Table 3. N₂ adsorption-desorption isotherms showed the coexistence of micro and mesoporous. The surface area was 153 m²/g for SBA-PEI and 220 m²/g for SBA-TEPA ($R^2=0.9999$), with a pore diameter of 5.8 nm and 9.0 nm for SBA-PEI and SBA-TEPA, respectively, and a pore volume of 0.27 and 0.45 cm³/g. Nitrogen content was greater in the SBA-TEPA adsorbent (8.8 wt%) than in SBA-PEI (5.8 wt%), due to its higher nitrogen content per molecule.

Analysis of the amine sorbents by SEM (see Supplementary Fig. S3) revealed a typical SBA-15 morphology. Hydrocarbon chains were not visible as their density is lower than that of the bulk silica. The impregnated samples (SBA-PEI and SBA-TEPA) showed a higher aggregation than raw SBA-15. However, no differences in the chainlike structure of SBA-15 after impregnation were observed.

As expected, silanol groups on the silica surface and adsorbed water were responsible for three prominent absorption bands observed by FT-IR at 3700–3200 cm⁻¹ (OAH and SiOAH, stretching vibrations), 1631 cm⁻¹ (OAH bending in physisorbed water) and 962 cm⁻¹ (SiOAH bending) (see Supplementary Fig. S4). The presence of 30% PEI or TEPA in the impregnated adsorbents yielded new bands related to hydrocarbon chains and amino groups.

Thermogravimetric analyses of the silica sorbents showed that SBAPEI and SBA-TEPA are stable up to 160 °C in air (see Supplementary Fig. S5). Although slow reactions might take

Table 2 Physical properties of CO₂ sorbents.

| | Precursors | Surface area (m ² ·g ⁻¹) | Micropore volume V_{DR} (cm ³ ·g ⁻¹) | Micropore diameter W_{DR} (nm) | Energy E_{DR} (kJ·mol ⁻¹) |
|------|-----------------|---|---|----------------------------------|---|
| AC-1 | coconut shell | 674 | 0.28 | 0.88 | 10.26 |
| AC-2 | anthracite coal | 416 | 0.17 | 0.85 | 10.70 |
| AC-3 | anthracite coal | 455 | 0.19 | 0.88 | 10.32 |

Table 3. Physical properties of amino-functionalized silica sorbents.

| | Precursors | Surface area BET (m ² ·g ⁻¹) | Pore volume (cm ³ ·g ⁻¹) | Pore diameter (nm) | % N | % amine (% w/w) |
|----------|------------|--|--|-----------------------|-----|--------------------|
| SBA-PEI | silica | 153 | 0.27 | 5.8 | 5.8 | 30 |
| SBA-TEPA | silica | 220 | 0.45 | 9.0 | 8.8 | 30 |

place even at mild temperatures like 110 °C, it must be taken into consideration that these sorbents are intended to be used at the end of the cycle of coal combustion plants where the temperature is around 40–60 °C. In the case of activated carbon samples they are stable up to 300 °C (see Supplementary Fig. S6).

3.2. CO₂ adsorption capacity

With the aim to assess the influence of mercury in the CO₂ adsorption, the sorbents were firstly evaluated in the absence of Hg. The CO₂ adsorption capacity at equilibrium of the activated carbons was obtained from the results of the pure CO₂ isotherms (Fig. 2), showing different behavior for each type of carbon sorbent. Anthracite-coal precursor carbons (AC-2 and AC-3) presented similar adsorption uptake, reaching 1.70 and 1.74 mmol/g of CO₂ respectively, whereas AC-1 (coconut-shell precursor) showed adsorption values around 2.51 mmol/g. Previous works carried out with activated carbons in the same conditions of temperature and pressure as in this study have reported a wide range of CO₂ adsorption capacities (from 1.53 to 3.23 mmol/g) [24–28]. Activated carbons bind the CO₂ on their surface

through physisorption processes, where the Van der Waals attraction between CO₂ and the adsorbent surface is the main cause of the selective adsorption of this compound [29]. Regarding the above mentioned, the highest CO₂ adsorption capacity of AC-1 could be a consequence of its higher narrow micropore volume (Table 2). In fact, CO₂ adsorption capacity under ambient conditions (25 °C and 1 bar) is strongly correlated with the content of narrow carbon micropores [30–32] rather than with other parameters such as the specific surface area.

The CO₂ adsorption capacity in the amino-functionalized silica sorbents was evaluated in previous works [19]. In general, the silica sorbents showed a greater CO₂ adsorption than the activated carbons as the result of the dominant chemisorption processes between carbon dioxide and amino groups [33].

3.3. Effect of mercury in the CO₂ adsorption capacity

After a concentration of 500 µg/m³ of Hg⁰ was added to the inlet stream consisting of 15% CO₂ and 85% N₂, the CO₂ adsorption capacity

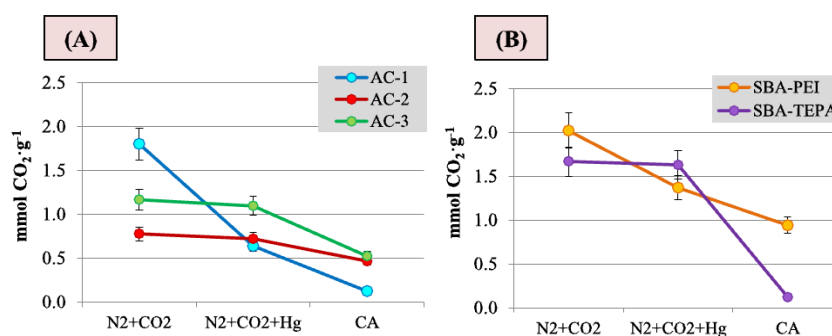


Fig. 3. CO₂ adsorption capacity at 25 °C and atmospheric pressure of (A) the activated carbons and (B) the amino-functionalized silica sorbents under different atmospheres.

Table 4. Mercury accumulated during eight experiments corresponding to eight cycles of CO₂ adsorption-desorption and CO₂ adsorption capacity under different gas compositions at room temperature and 1 bar of pressure.

| Adsorbents | Hg ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) | | CO ₂ (%) | | |
|------------|--|------|---------------------------------|-------------------------------------|------|
| | N ₂ +CO ₂ | CA | N ₂ +CO ₂ | N ₂ +CO ₂ +Hg | CA |
| AC-1 | 39.8 | 30.0 | 6.14 | 2.03 | 0.42 |
| AC-2 | 4.48 | 2.13 | 2.62 | 2.45 | 1.59 |
| AC-3 | 20.0 | 25.0 | 3.99 | 3.71 | 1.78 |
| SBA-PEI | 0.15 | 0.11 | 6.89 | 4.65 | 3.19 |
| SBA-TEPA | 0.07 | 0.04 | 5.55 | 5.52 | 0.41 |

decreased (Fig. 3, Table 4) when compared to the same inlet stream with no Hg⁰ content. The confidence limit of the results represented by the relative standard deviation is <15%. This loss of the adsorption capacity was especially important in the case of AC-1 and SBA-PEI where drops of 65 and 32%, respectively, were recorded (Fig. 3). In the case of the activated carbons AC-2 and AC-3 the reduction in the adsorption capacity was approximately 6–7%, whereas no differences were observed in SBA-TEPA (Fig. 3). These results suggest that mercury affects the CO₂ adsorption capacity of the sorbents depending on their textural and chemical characteristics.

In order to clarify the effect of mercury on CO₂ adsorption, the retention of mercury in the sorbents was also evaluated in a similar experimental device as described in Fig. 1 without CO₂ unit [34]. Fig. 4(A) shows the mercury adsorption curves in the atmosphere formed by 15% CO₂ + 85% N₂. The curves represent the Hg concentration ratio (C/C_0) versus time where C is the Hg concentration registered after the sorbent bed and C_0 is the inlet Hg concentration. The concentration of Hg retained was calculated as the area between the curve and the background ($C/C_0 = 1$) at the time of 350 min. This time (350 min) was chosen as being a reasonable experimental duration of time for comparing the behavior of the different sorbents under similar conditions. The mercury retention capacity was significantly higher in AC-1. Indeed, when AC-2 and AC-3 reached the mercury saturation ($C/C_0=1$) (at 350 min), near to 70% of mercury is being retained by AC-1 ($C/C_0=0.3$). The amount of mercury retained in SBA-PEI and SBA-TEPA was very low. The proportion of oxidized mercury (Hg²⁺) registered at the reactor outlet during the experiments was negligible for all sorbents.

Therefore, taking into account that homogeneous mercury oxidation did not occur in the atmospheres employed, if heterogeneous oxidation took place, all the oxidized mercury would have been retained.

By comparing the results above mentioned, a correlation between the CO₂ mass uptake and the mercury retained by each sorbent can be established. Concerning the activated carbons, those with higher mercury retention capacity exhibited a pronounceable drop in their CO₂ adsorption potential, being particularly noteworthy in the case of AC-1 (Table 4). This behavior suggests a competition of both species for the active sites on the surface.

Mercury interaction with sorbents may follow, in part, a physical adsorption mechanism [35,36]. If the relation between textural properties of these materials and mercury retention is examined, it is concluded that the sorbent with the highest microporous volume (AC-1) (Table 2) showed the highest mercury retention. These results are in agreement with those previously obtained [37,38] that have determined that the presence of micropores improves the mercury adsorptive capacity of activated carbons as a consequence of the higher interaction potential inside micropores when compared to wider pores [39]. In fact, the mesoporous aminofunctionalized silica sorbents hardly retain mercury (Table 4, Fig. 4(A)). Additionally, mercury retention may be due not only to physical adsorption but it also may involve chemical adsorption [35,36,40,41]. TPD analyses (Fig. 4(B)) were carried out in the activated carbons to identify the type of surface oxygenated groups that may affect mercury retention. Previous works have suggested that oxygen functional groups, particularly lactones and carbonyls, may favour mercury adsorption

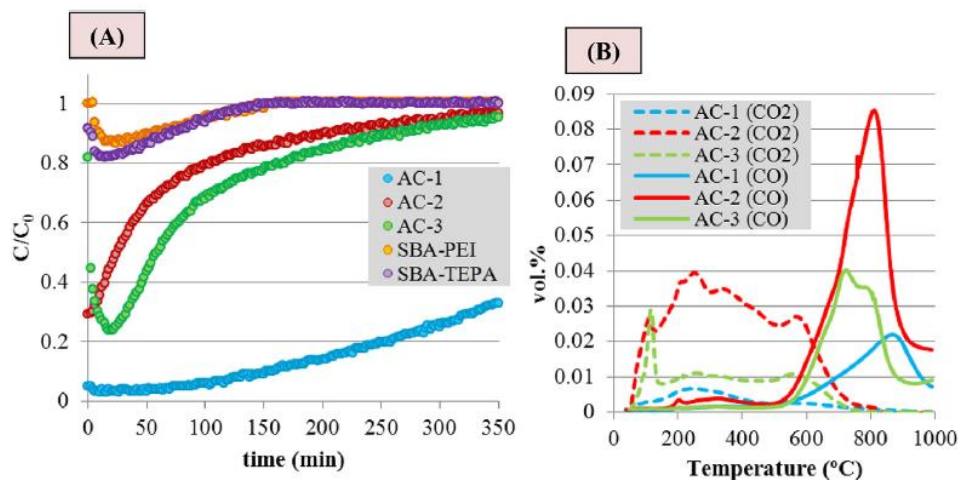


Fig. 4. Mercury adsorption curves (A) at room temperature in an atmosphere with 85%N₂ + 15%CO₂ + [Hg⁰] = 500 µg/m³ and TPD profiles (B) of CO and CO₂ evolution of the material employed.

whereas phenol groups would inhibit its adsorption [38,40–42]. From the release of CO, carbonyls and quinones (peaks centered at 850 °C) were only identified in AC-1, whereas the peaks centered at temperatures between 600 and 800 °C, corresponding to the decomposition of phenols and ethers, were identified in AC-2 and AC-3 (Fig. 4(B)). Therefore, the previous assumptions are in agreement with the results obtained in this study since the AC-1 sorbent, which retained the highest amount of mercury, showed TPD profiles representative of carbonyls and quinones groups; conversely, AC-2 and AC-3, for which the TPD profiles indicated the presence of phenol/ether groups, had a lower mercury retention capacity than AC-1. As can be observed in Fig. 4(B) AC-2, which presented the highest amount of functional groups between 600 and 800 °C, exhibited the lowest mercury retention capacity (Table 4).

In the case of the amino-functionalized silica sorbents (Fig. 3(B), Table 4) it was observed a loss of the CO₂ adsorption capacity in presence of Hg⁰ for SBA-PEI.

Therefore, mercury again might be occupying part of the binding sites of CO₂ in PEI polymers, establishing a competitive interaction between both gases for the same adsorption sites.

3.4. Efficiency of the sorbents under post-combustion conditions

Solid sorbents for CO₂ capture should be stable not only under the presence of trace elements, such as mercury, but also under an oxidizing environment, so they need to be tolerant to common flue gas contaminants, such as SO₂ and NO_x [29]. Therefore, CO₂ capture capacity was also tested under other gases present during coal combustion (CA in Table 1). For all sorbents studied, the presence of acid-gas components led to a decrease in their CO₂ adsorption capacity (Fig. 3). This loss of capacity was especially important for the sorbents SBA-TEPA and AC-1, which suffered a drop of 93%. The reduction in the CO₂ adsorption capacity for AC-2, AC-3 and SBA-PEI was 40, 55 and 53%, respectively (Fig. 3). The detrimental impact of minor acid gases on the CO₂ adsorption capacity may be due to both physical and chemical adsorption mechanisms. In fact, several studies have demonstrated the adsorptive properties of acidic gases such as SO₂ and HCl onto activated carbons and amino-functionalized silica sorbents [35,43–47]. Physisorption processes of the acid gases over the surface of the material are mainly associated with high values of microporosity [43–46]. This assumption would explain the notable loss of CO₂ capture capacity of AC-1, which shows the highest microporous volume (Table 2).

However, as it was already mentioned, other parameters such as the degree of surface functionalization of the sorbent and the presence of mercury in the flue gas need to be considered.

Chemisorption processes are due to reactions between either the nitrogen/oxygen groups on the surface of the activated carbons [44,45,47], or the amino groups in SBA-PEI and SBA-TEPA [19-21,48,49], and acidic gases present in the flue gas. The interaction between HCl with the C-O and C=O groups and between SO₂ with the basic active centers could contribute to the degradation of the carbonaceous adsorbents or the amines loaded and, therefore, decrease their CO₂ adsorption capacity. The SO₂-amine interaction depends on the type of the amino group (primary, secondary or tertiary) [19,49,50] of the amino-functionalized adsorbents. As a matter of fact, the CO₂ capacity loss for SBA-TEPA is much higher than for SBA-PEI (Fig. 3(B)). This observation might be a consequence of the presence of a higher amount of secondary amines in the SBA-TEPA structure (60%), in contrast to branched SBA-PEI (39%). It has been reported before that secondary amines adsorb more SO₂ than primary and tertiary amines with comparable amine loading [49,50]. In other words, the strong reaction activity of SO₂ with TEPA [51] and the possible formation of sulphates and/or sulphites on the surface of the adsorbents may compete for the same adsorption sites as CO₂ [19-21,48,49], decreasing adsorbents adsorption capacity. Some

authors have also demonstrated a higher HCl adsorption on sorbents treated with ammonia over untreated materials [52]. It makes then plausible to deduce that, even in presence of mercury, HCl in the gas stream could contribute to an increased loss of CO₂ adsorption capacity, since the CO₂ mass uptake registered in this study was lower than the obtained in a previous work [19] with the same adsorbents but under an atmosphere free of HCl.

The mercury retention capacity for the different sorbents was also calculated under the complete atmosphere (CA) (Table 4, Fig. 5). In general, the aforementioned capacity is lower than the one obtained under a N₂ + CO₂ + Hg atmosphere. This fact should be taken into account mainly in the sorbents with high mercury retention capacity, i.e. AC-1. The effect of SO₂ on Hg capture by activated carbons has been widely studied [42,53,54]. The occurrence of SO₂ in the flue gas seems to be competing with mercury for the same binding sites, especially in those activated carbons with the highest micropore volume (AC-1).

3.5. Regeneration of sorbents

The stability of adsorbent materials over consecutive adsorption-desorption cycles plays an important role in maximizing their lifetime which in turn affects the operating cost of the CO₂ capture process. Therefore, it is essential not only to evaluate the adsorption capacity of the sorbents

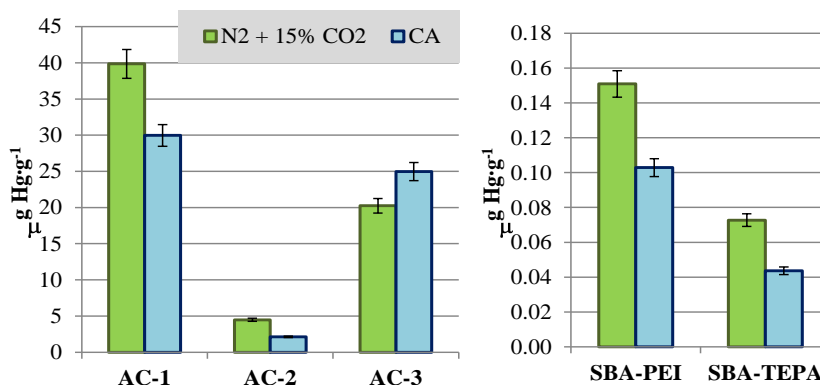


Fig. 5. Mercury accumulated during eight experiments corresponding to eight cycles of CO₂ adsorption-desorption under different gas compositions for (A) the activated carbons and (B) the amino-functionalized silica sorbents.

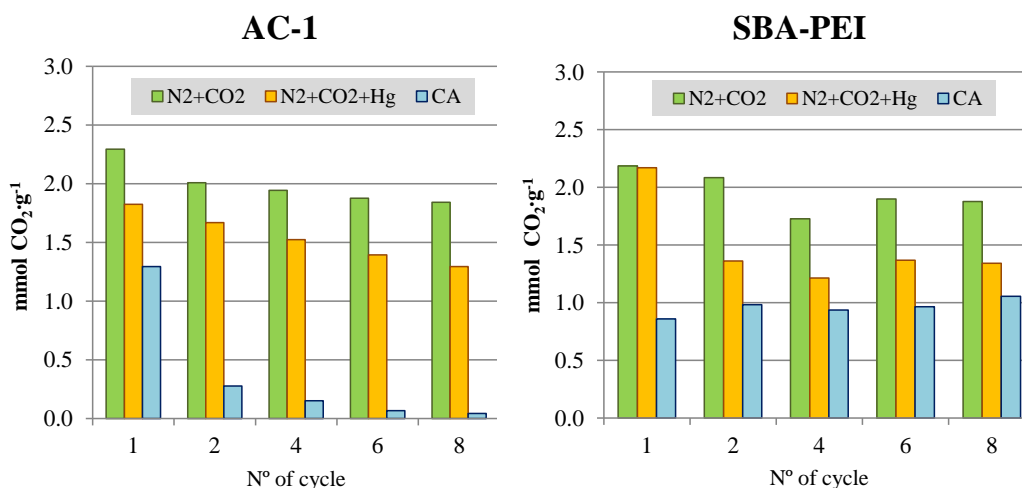


Fig. 6. Mass uptake of AC-1 and SBA-PEI for CO₂ adsorption experiments in cycles 1, 2, 4, 6 and 8 under different gas compositions.

but also to investigate the performance of the materials under cyclic conditions. Only those sorbents that performed best in the previously described adsorptions studies, AC-1 and SBA-PEI, were selected for the regeneration study. Eight adsorption-desorption cycles under the three different atmospheres were performed at room temperature for each sorbent. Under a binary mixture of 85%N₂ + 15%CO₂, the CO₂ capacity of activated carbons decreased from the first to the second adsorption cycle with no important changes throughout successive cycles. Regarding AC-1, this drop represented a loss of 12.4% in the CO₂ adsorption capacity from cycle 1 to 2 while the rate of capacity loss decreased 8.4% from the second to the eighth cycle. Mesostructured silica sorbents maintained almost the same adsorption capacity after 8 cycles.

It must be emphasized that when mercury was added to the CO₂ + N₂ binary mixture, AC-1 underwent a gradual loss in its CO₂ adsorption capacity after the first cycle (29%) (Fig. 6). This drop was especially dramatic (79% from cycle 1 to 2) in presence of the complete atmosphere, due to not only its high mercury retention capacity (Table 4) but also to the adsorptive properties of acidic gases onto the surface of this activated carbon. For SBA-PEI, although it suffered an important decrease of the CO₂ adsorption capacity, this loss remained almost invariable after the sorbent regeneration. This results point

that the supported amine adsorbents (chemical adsorption), are reasonably stable to the flue gas pollutants, especially the sorbent SBA-PEI, during cycling adsorption operation at the conditions evaluated in this work.

4. Conclusions

In general, the presence of mercury in the flue gas decreased the CO₂ mass uptake in the sorbents, suggesting a competition for the same active sites on the surface of the sorbents. This fact was particularly relevant in those sorbents with the highest mercury retention capacity.

The presence of acid gases (SO₂ and HCl) in flue gas composition also resulted in a notable decrease of the CO₂ adsorption capacity of the sorbents evaluated. This drop could be attributed to physisorption processes of these gases over the surface of activated carbons with high microporosity or might be consequence of the interactions between HCl/SO₂ and amines of functionalized sorbents, which are especially strong with secondary amines.

Although the presence of mercury and acid gases in the flue gas resulted in CO₂ capacity loss, aminosilica adsorbents based on poly(ethylenimine) (PEI), where occurred mainly a chemical adsorption, maintained a reasonable

CO₂ capacity over a number of cycles, suggesting that they are stable to flue gas pollutants.

Acknowledgments

The financial support for this work was provided by the project CTQ2014-58110-R. The authors thank PCTI Asturias for awarding N. Fernández Miranda a pre-doctoral fellowship.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at <http://dx.doi.org/10.1016/j.ccej.2016.11.158>.

References

- [1] S.Y. Lee, S.J. Park, A review on solid adsorbents for carbon dioxide capture, *J. Ind. Eng. Chem.* 23 (2015) 1–11.
- [2] D.Y.C. Leung, G. Caramanna, M.M. Maroto-Valer, An overview of current status of carbon dioxide capture and storage technologies, *Renewable Sustainable Energy Rev.* 39 (2014) 426–443.
- [3] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 Å pores, *Science* 279 (1998) 548–552.
- [4] A. Samanta, A. Zhao, K.H. George Partha, S. Sarkar, R. Gupta, Post combustion CO₂ capture using solid sorbents: a review, *Ind. Eng. Chem. Res.* 51 (2012) 1438–1463.
- [5] J. Wang, L. Liang Huang, R. Yang, Z. Zhang, J. Wu, Y. Gao, Q. Wang, D. O'Hareb, Z. Z. Zhong, Recent advances in solid sorbents for CO₂ capture and new development trends, *Energy Environ. Sci.* 7 (2014) 3478–3518.
- [6] T.C. Drage, O. Kozynchenko, C. Pevida, M.G. Plaza, F. Rubiera, J.J. Pis, C.E. Snape, S. Tenninson, Evaluation of activated carbon adsorbents for CO₂ capture in gasification, *Energy Procedia* 1 (2009) 599–605.
- [7] A. Arenillas, K.M. Smith, T.C. Drage, C.E. Snape, CO₂ capture using some fly ash derived carbon materials, *Fuel* 84 (2005) 2204.
- [8] D.M. Ruthven, *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*, Wiley-Interscience, New York, 1984.
- [9] M. Caplow, Kinetics of carbamate formation and breakdown, *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968) 6795–6803.
- [10] P.V. Danckwerts, The reaction of CO₂ with ethanolamines, *Chem. Eng. Sci.* 34 (1976) 443–446.
- [11] X. Xu, C.S. Song, B.G. Miller, A.W. Scaroni, Influence of moisture on CO₂ separation from gas mixture by nanoporous adsorbent based on polyethyleneimine-modified molecular sieve MCM-41, *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (2005) 8113–8119.
- [12] X. Xu, C.S. Song, B.G. Miller, A.W. Scaroni, Adsorption separation of carbon dioxide from flue gas of natural gas-fired boiler by a novel nanoporous “molecular basket” adsorbent, *Fuel Process. Technol.* 86 (2005) 1457–1472.
- [13] J. Mugge, H. Bosch, T. Reith, Gas adsorption kinetics in activated carbon, in: *Adsorption Science and Technology: Proceedings of the Second Pacific Basin on Adsorption Science and Technology*, Brisbane, Australia, May 14–18 (2000) 451–455.
- [14] UNEP, *Global Mercury Assessment 2013: Sources, Emissions, Releases and Environmental Transport*, UNEP Chemicals Branch, Geneva, Switzerland (2013).
- [15] M.L. Contreras Rodriguez (Thesis), Study of trace metals behavior during coal and biomass cofiring in fluidized bed combustion, Universidad Autónoma de Madrid, 2011, p. 465.

- [16] K.C. Galbreath, C.J. Zygarlicke, Mercury transformations in coal combustion flue gas, *Fuel Process. Technol.* 65–66 (2000) 289–310.
- [17] T.K. Gale, B.W. Lani, G.R. Offen, Mechanisms governing the fate of mercury in coal-fired power systems, *Fuel Process. Technol.* 89 (2008) 139–151.
- [18] R. Sanz, G. Calleja, A. Arencibia, E.S. Sanz-Perez, Amino functionalized mesostructured SBA-15 silica for CO₂ capture: exploring the relation between the adsorption capacity and the distribution of amino groups by TEM, *Microporous Mesoporous Mater.* 158 (2012) 309–317.
- [19] E.S. Sanz-Perez, M. Olivares-Marín, A. Arencibia, R. Sanz, G. Calleja, M.M. Maroto-Valer, CO₂ adsorption performance of amino-functionalized SBA-15 under post-combustion conditions, *Int. J. Greenhouse Gas Control* 17 (2013) 366–375.
- [20] X. Xu, C. Song, J.M. Andrésén, B.G. Miller, A.W. Scaroni, Preparation and characterization of novel CO₂ molecular basket adsorbents based on polymer modified mesoporous molecular sieve MCM-41, *Microporous Mesoporous Mater.* 62 (2003) 29.
- [21] X. Xu, C. Song, R. Wincek, J.M. Andrésén, B.G. Miller, A.W. Scaroni, Separation of CO₂ from power plant flue gas using a novel CO₂ molecular basket adsorbent, *Fuel Chemistry Division Preprints*, vol. 48, 2003, p. 162.
- [22] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska, Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity, *Pure Appl. Chem.* 57 (1985) 603–619.
- [23] A. Fuente-Cuesta, M. Diaz-Somoano, M.A. Lopez-Anton, M.R. Martinez-Tarazona, Oxidised mercury determination from combustion gases using an ionic exchanger, *Fuel* 122 (2014) 218–222.
- [24] D. Cazorla-Amoros, J. Alcañiz-Monge, A. Linares-Solano, Characterization of activated carbon fibers by CO₂ adsorption, *Langmuir* 12 (1996) 2820–2824.
- [25] E.S. Kikkinides, R.T. Yang, Concentration and recovery of CO₂ from flue gas by pressure swing adsorption, *Ind. Eng. Chem. Res.* 32 (1993) 2714–2720.
- [26] B.K. Na, K.K. Koo, H.M. Wum, H. Lee, H.K. Song, CO₂ recovery from flue gas by PSA process using activated carbons, *Korean J. Chem. Eng.* 18 (2001) 220–227.
- [27] R.V. Siriwardane, M.S. Shen, E.P. Fisher, J.A. Poston, Adsorption of CO₂ on molecular sieves and activated carbon, *Energy Fuels* 15 (2001) 279–284.
- [28] M. Radosz, X. Hu, K. Krutkarnelis, Y. Shen, Flue-gas carbon capture on carbonaceous sorbents: towards a low-cost multifunctional carbon filter for “green” energy producers, *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (2008) 3783–3794.
- [29] A. Samanta, A. Zhao, G.K.H. Shimizu, P. Sarkar, R. Gupta, Post-combustion CO₂ capture using solid sorbents: a review, *Ind. Eng. Chem. Res.* 51 (2012) 1438–1463.
- [30] H.M. Yoo, S.Y. Lee, S.J. Park, Ordered nanoporous carbon for increasing CO₂ capture, *J. Solid State Chem.* 197 (2013) 361–365.
- [31] N.P. Wichramaratne, M. Jaroniec, Importance of small micropores in CO₂ capture by phenolic resin-based activated carbon spheres, *J. Mater. Chem. A* 1 (2013) 112–116.
- [32] S.Y. Lee, S.J. Park, Determination of the optimal pore size for improved CO₂ adsorption in activated carbon fibers, *J. Colloid Interface Sci.* 389 (2013) 230–235.
- [33] M.B. Yue, L.B. Sun, Y. Cao, A.J. Wang, Y. Wang, Q. Yu, J.H. Zhu, Promoting the CO₂ adsorption in the amine-containing SBA-15 by

- hydroxyl group, Microporous Mesoporous Mater. 114 (2008) 74–81.
- [34] N. Fernández-Miranda, M.A. López-Anton, M. Díaz-Somoano, R.M. Martínez-Tarazona, Mercury oxidation in catalysts used for selective reduction on NO_x (SCR) in oxy-fuel combustion, Chem. Eng. J. 285 (2016) 77–82.
- [35] T.R. Carey, O.W. Hargrove, C.F. Richardson, Factors affecting mercury control in utility flue gas activated carbon, J. Air Waste Manage. Assoc. 48 (1998) 1166–1174.
- [36] H. Yang, Z. Xu, M. Fan, A.E. Bland, R.R. Judkins, Adsorbents for capturing mercury in coal-fired-boiler flue gas, J. Hazard. Mater. 146 (2007) 1–11.
- [37] G. Skodras, Ir. Diamantopoulou, P. Natas, A. Palladas, G.P. Sakellariopoulos, Postcombustion measures for cleaner solid fuels combustion: activated carbons for toxic pollutants removal from flue gases, Energy Fuels 19 (2005) 2317–2327.
- [38] G. Skodras, Ir. Diamantopoulou, A. Zabaniotou, G. Stavropoulos, G.P. Sakellariopoulos, in: Enhance mercury adsorption in activated carbons from biomass materials and waste tires, Fuel Process. Technol. 88 (2007) 749–758.
- [39] R. Yan, T.D. Liang, L. Tsen, P.Y. Wong, Bench-scale experimental evaluation of carbon performance on mercury vapor adsorption, Fuel 83 (2004) 2401–2409.
- [40] Y.H. Li, C.W. Lee, B.K. Gullett, Importance of activated carbon's oxygen surface functional groups on elemental mercury adsorption, Fuel 82 (2003) 451–457.
- [41] J. Liu, M.A. Cheney, F. Wu, M. Li, Effects of chemical functional groups on elemental mercury adsorption on carbonaceous surfaces, J. Hazard. Mater. 186 (2011) 108–113.
- [42] M.A. López-Antón, M. Rumayor, M. Díaz-Somoano, M.R. Martínez-Tarazona, Influence of a CO₂-enriched flue gas on mercury capture by activated carbons, Chem. Eng. J. 262 (2015) 1237–1343.
- [43] F. Rodríguez-Reinoso, M. Molina-Sabio, M.A. Muñecas, Effect of microporosity and oxygen surface groups of activated carbon in the adsorption of molecules of different polarity, J. Phys. Chem. 96 (1992) 2707–2713.
- [44] C. Moreno-Castilla, F. Marin-Carrasco, E. Hidalgo-Utrera, J. Rivera-Utrilla, Activated carbons as adsorbents of SO₂ in flowing air. Effect of their pore texture and surface basicity, Langmuir 9 (1993) 1378–1383.
- [45] M. Molina-Sabio, M.A. Muñecas, F. Rodríguez-Reinoso, B. McEnaney, Adsorption of CO₂ and SO₂ on activated carbons with a wide range of micropore size distribution, Carbon 33 (1995) 1777–1782.
- [46] Z. Wang, H. Liu, K. Zhou, P. Fu, H. Zeng, J. Qiu, Effect of surface oxygen/nitrogen groups on hydrogen chloride removal using modified viscose-based activated carbon fibers, RSC Adv. 5 (2015) 86005–86012.
- [47] P. Davini, Adsorption and desorption of SO₂ on active carbon: the effect of surface basic groups, Carbon 28 (1990) 565–571.
- [48] D. Chang, S.A. Bedell, L.H. Kirby, Method of Simultaneous Absorption of Sulphur Dioxide and Nitric Oxide from Flue Gas, U.S. Patent 5.433.934 (1995).
- [49] F. Rezaei, C.W. Jones, Stability of supported amine adsorbents to SO₂ and NO_x in postcombustion CO₂ capture 1. Single-component adsorption, Ind. Eng. Chem. Res. 52 (2013) 12192–12201.
- [50] F. Rezaei, C.W. Jones, Stability of supported amine adsorbents to SO₂ and NO_x in postcombustion CO₂ capture 2. Multicomponent adsorption, Ind. Eng. Chem. Res. 53 (2014) 12103–12110.
- [51] Q. Liu, B. Xiong, J. Shi, M. Tao, Y. He, Y. Shi, Enhanced tolerance to flue gas contaminants on carbon dioxide capture using

amine-functionalized multiwalled carbon nanotubes, *Energy Fuels* 28 (2014) 6494–6501.

- [52] C.L. Mangun, K.R. Benak, J. Economy, K.L. Foster, Surface chemistry, pore sizes and adsorption properties of activated carbons fibers and precursors treated with ammonia, *Carbon* 39 (2001) 1809–1820.
- [53] A.A. Presto, E.J. Granite, Impact of sulfur oxides on mercury capture by activated carbon, *Environ. Sci. Technol.* 41 (2007) 6579–6584.
- [54] E.J. Granite, A.A. Presto, Comment on the role of SO₂ for elemental mercury removal from coal combustion flue gas by activated carbon, *Energy Fuels* 22 (2008) 3557–3558.

SUPPLEMENTARY INFORMATION

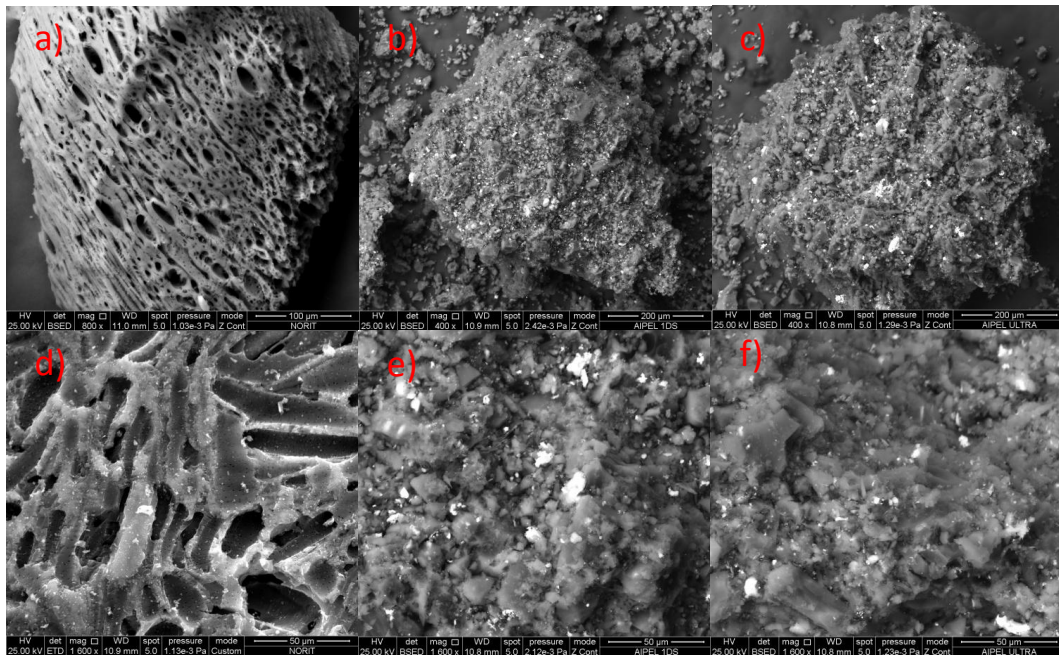


Figure S1. Micrographies of AC-1 (a and d), AC-2 (b and e) and AC-3 (c and f) acquired by scanning electron microscopy (SEM).

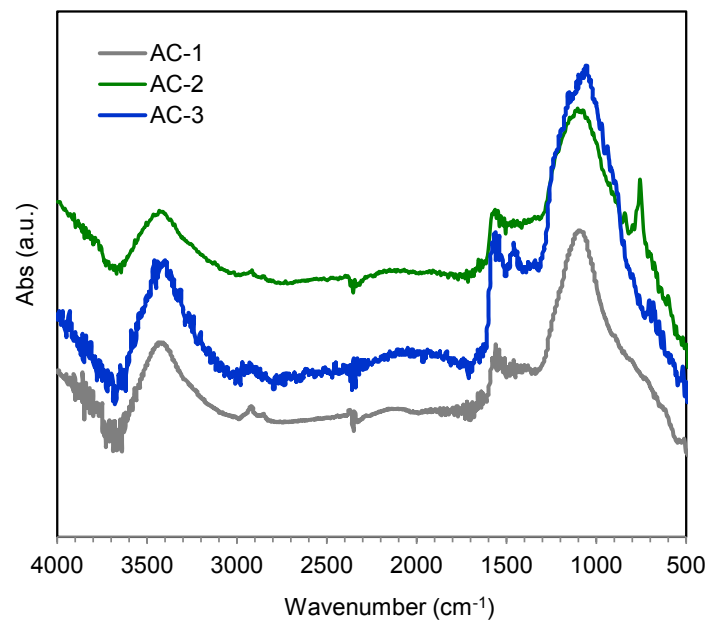


Figure S2. IR spectra acquired for AC-1, AC-2 and AC-3 activated carbons

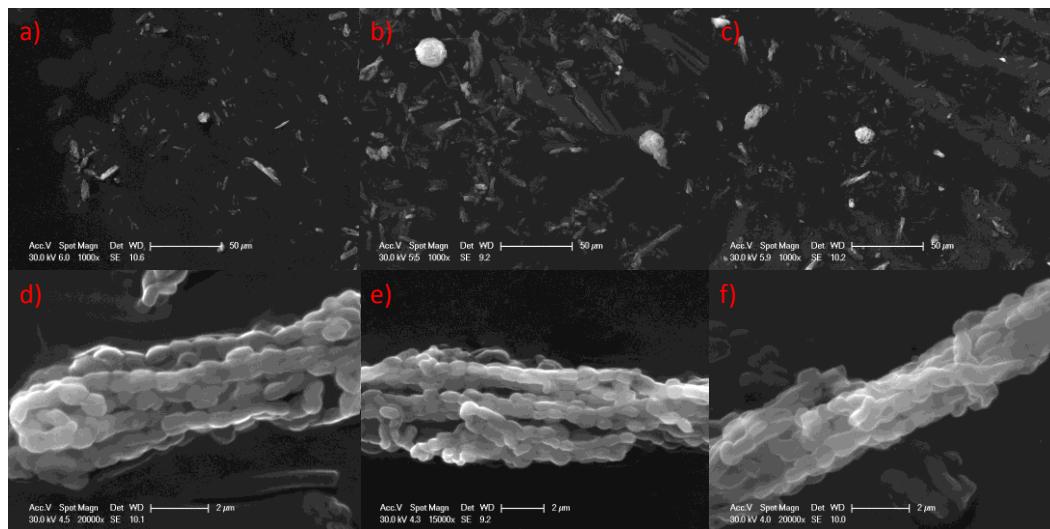


Figure S3. Micrographies of siliceous SBA 15 (a and d), SBA PEI (b and e) and SBA TEPA (c and f) acquired by scanning electron microscopy (SEM).

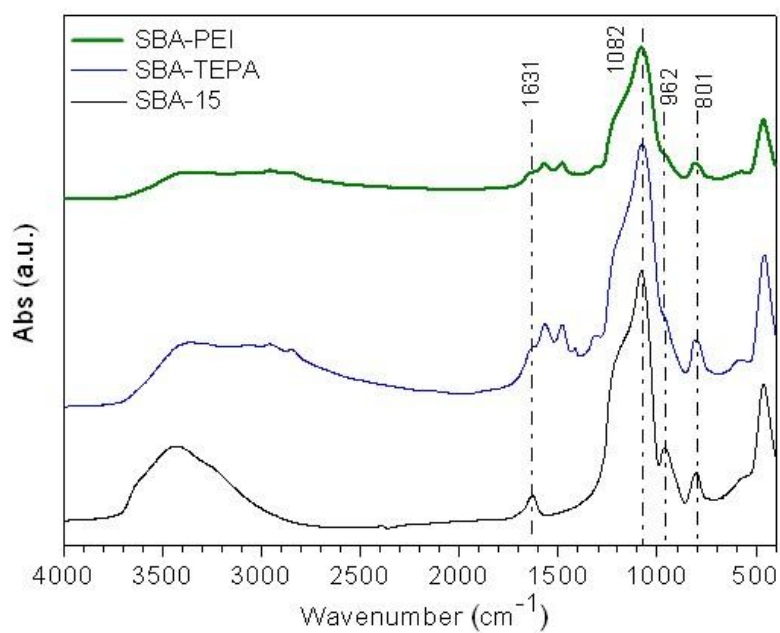


Figure S4. IR spectra acquired for siliceous SBA 15 and SBA-PEI and SBA-TEPA sorbents.

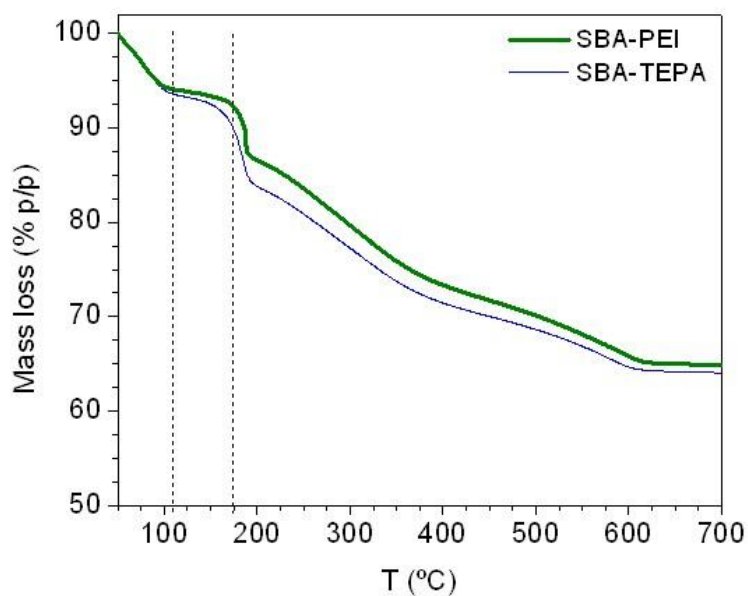


Figure S5. Thermogravimetric curves of SBA-PEI and SBA-TEPA samples.

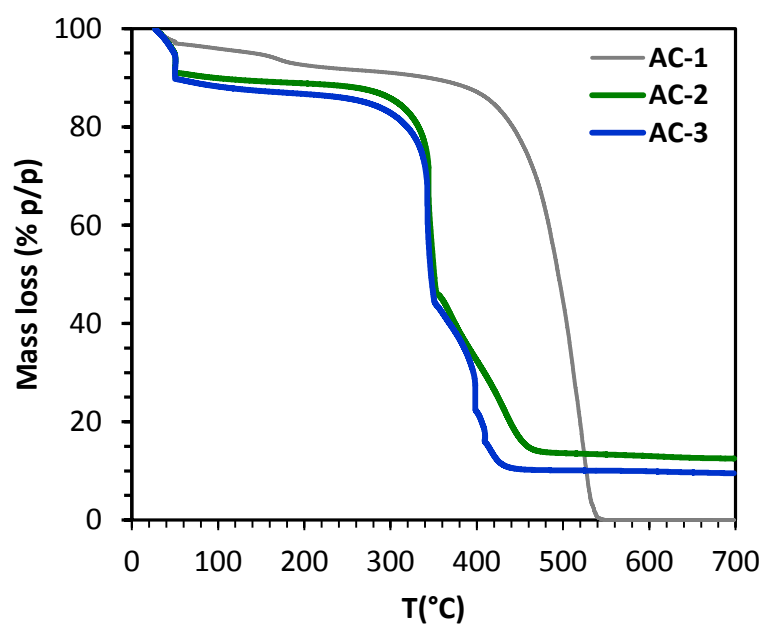


Figure S6. Thermogravimetric curves of AC-1, AC-2 and AC-3 activated carbons

4. CONCLUSIONS

An evaluation of the impact of the presence of mercury on oxy-coal combustion processes, carried out at laboratory scale, to assess the effect of mercury behaviour in the gas cleaning systems of oxy-fuel combustion technologies on CO₂ capture, has led to the following conclusions.

1. The composition of the flue gas composition has a significant influence on mercury speciation. The presence of H₂O, NO, NO₂ and SO₂ promote mercury oxidation depending on their relative proportions and the presence of other gases, such as HCl and CO₂, making it difficult to determine the exact percentage of mercury that will be oxidized. Nevertheless, several general comments can be made: (i) NO and NO₂ participate in mercury oxidation through several competing reactions, all of which are affected by the concentration of CO₂; (ii) a combination of HCl with certain gases cause a decrease in mercury oxidation and (iii) the presence of H₂O favours the formation of Hg²⁺. Consequently, a large amount of H₂O in an oxy-combustion atmosphere leads to a higher level of mercury oxidation than in conventional coal combustion.
2. The results obtained from an evaluation of the potential of SCR catalysts for mercury oxidation and capture under simulated atmospheres of oxy-combustion and air combustion revealed a high level of mercury oxidation in the enriched-CO₂ stream. The decrease in conversion of NO_x under these conditions gave rise to larger amounts of NO and NO₂ that were free to homogeneously oxidize mercury. It was also concluded that large amounts of CO₂ in an oxy-combustion atmosphere might

lead to a decrease in the number of active sites available for mercury adsorption in some catalysts.

3. Under oxy-combustion conditions, the presence of fly ashes promoted mercury oxidation. However, the extent to which mercury is retained depended mainly on the amount of unburned carbon in the fly ashes, together with the calcium content and the presence of chlorine in the flue gas. The main mercury species identified in the fly ashes were mercury bound to organic matter (Hg-OM) and HgS. In addition, the stability of the mercury retained in the fly ashes in water shows that the risk of lixiviation is low and that these fly ashes can be recovered or disposed of without any risk to the environment.
4. The composition of the flue gas produced from oxy-coal combustion systems significantly influences the retention of Hg⁰ in the WFGD. The large amount of CO₂ in these processes reduces the pH of the gypsum slurries and, consequently, leads to a decrease in the re-emission of Hg. The concentration of O₂, even when it is similar under combustion and oxy-combustion conditions, has a positive effect on the stabilization of Hg in the slurry if the pH is stable. The characteristics and composition of the limestones also have a significant impact on the retention of mercury in these systems, determining the partitioning of mercury in the gas, liquid and solid byproducts of the scrubber.
5. A novel sorbent based on a coal foam impregnated with gold (1.8% Au) showed 100% efficiency in the capture of Hg⁰ in a CO₂-enriched atmosphere containing trace amounts of HCl and SO₂. Mercury retention occurred as a consequence of: i) the amalgamation of gold nanoparticles and Hg⁰ and/or ii) the adsorption of oxidized mercury on the surface of the support. due to the presence of HCl Successive cycles of adsorption/desorption demonstrated that the foam could be regenerated without any loss of efficiency for Hg⁰ capture.
6. The influence of mercury species on the performance of three commercial activated carbons and two mesostructured silica sorbents functionalized with amino groups for CO₂ capture revealed competition between Hg and CO₂ for the same active sites on the surface of the sorbents, especially in those with the highest mercury retention capacity. The occurrence of SO₂ and HCl in the flue gas also led to a decrease in the CO₂ adsorption capacity of the sorbents due to (i) physisorption of the gases on the surface of the activated carbons and (ii) chemisorption mechanisms between

HCl/SO₂ and amines of functionalized sorbents. Nevertheless, aminosilica adsorbents based on poly(ethylenimine) maintained a reasonable CO₂ adsorption capacity over a number of cycles and exhibited an adequate stability to flue gas pollutants.

5. ANEXOS

5.1. Informe del factor de impacto de las publicaciones.

Tal como recoge el Reglamento de Doctorado de la Universidad de Oviedo, a continuación se expone el factor de impacto (F1) según “Journal Citation Report” de las revistas en las que se han publicado los trabajos presentados en esta tesis.

| | PUBLICACIÓN | F1 | Posición en el área según F1 |
|-----|---|-------|---|
| I | <i>Effect of oxy-combustion flue gas on mercury oxidation.</i> Nuria Fernández-Miranda, M. Antonia López-Antón, Mercedes Díaz-Somoano, M. Rosa Martínez-Tarazona. Environmental Science & Technology 48, 2014, 7164-7170 | 5.330 | Engineering, Environmental: 3 de 47 (Q1) |
| II | <i>Mercury oxidation in catalysts used for selective reduction of NOx (SCR) in oxy-fuel combustion.</i> Nuria Fernández-Miranda, M. Antonia López-Antón, Mercedes Díaz-Somoano, M. Rosa Martínez-Tarazona. Chemical Engineering Journal 285, 2016, 77-82 | 5.310 | Engineering Environmental: 4 de 50 (Q1) |
| III | <i>Mercury retention by fly ashes from oxy-fuel processes.</i> Nuria Fernández-Miranda, Marta Rumayor, M. Antonia López-Antón, Mercedes Díaz-Somoano, M. Rosa Martínez-Tarazona. Energy & Fuel 29 (4), 2015, 2227-2233. | 2.835 | Engineering Chemical: 25 de 135 (Q1) |
| IV | <i>Impact of oxy-fuel conditions on elemental mercury re-emission in wet flue gas desulfurization systems.</i> Nuria Fernández-Miranda, M. Antonia López-Antón, Teresa Torre-Santos, Mercedes Díaz-Somoano, M. Rosa Martínez-Tarazona. Environmental Science and Technology 50 (13), 2016, 7247-7253 | 5.393 | Engineering, Environmental: 3 de 50 (Q1) |

| | PUBLICACIÓN | F1 | Posición en el área según F1 |
|----|--|-------|---|
| V | <p><i>The application of regenerable sorbents for mercury capture in gas phase.</i> López-Antón, M. A., Fernández-Miranda, N., Martínez-Tarazona, M. R. Environmental Science and Pollution Research 23, 2016, 24495-24503</p> | 2.760 | Environmental Sciences: 65 de 225 (Q2) |
| VI | <p><i>Effect of Hg on CO₂ capture by solid sorbents in the presence of acid gases.</i> Fernández-Miranda, N., García, S., López-Antón, M. A., Martínez-Tarazona, M. R., Sanz-Pérez, E. S., Maroto-Valer, M. M. Chemical Engineering Journal 2016 http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2016.11.158</p> | 5.310 | Engineering Environmental: 4 de 50 (Q1) |

5.2. Producción científica de la autora no incluida en esta tesis doctoral.

| Comunicaciones a congresos relacionadas con la tesis doctoral | | |
|---|--|---|
| Oral | <i>Homogeneous oxidation of mercury during combustion: A comparison between combustion in air and oxy combustion.</i> N. Fernández-Miranda, M.A. López-Antón, M. Díaz-Somoano, M.R. Martínez-Tarazona | 3 rd Oxyfuel Combustion Conference Ponferrada, Spain (2013) |
| Oral | <i>Influence of oxy-fuel combustion conditions on mercury retention by fly ashes.</i> N. Fernández-Miranda, M. Rumayor, M.A. López-Antón, M. Díaz-Somoano, M.R. Martínez-Tarazona | 10 th European Conference on Coal Research and Its Applications Kingston-Upon-Hull, United Kingdom (2014) |
| Póster | <i>The challenge of avoiding mercury emissions from oxy-combustion processes.</i> N. Fernández-Miranda, M.A. López-Antón, M. Díaz-Somoano, M.R. Martínez-Tarazona | 12 th International Conference on Mercury as a Global Pollutant (ICMGP) Jeju, Korea (2015) |
| Oral | <i>Oxidación de mercurio en oxicomustión con reducción catalítica selectiva.</i> N. Fernández-Miranda, M.A. López-Antón, M. Díaz-Somoano, M.R. Martínez-Tarazona | XIII Reunión del Grupo Español del Carbón Alicante, Spain 2015 |
| Oral | <i>Novel sorbents based on carbon materials as regenerable sorbents for mercury retention.</i> N. Fernández-Miranda, E. Rodríguez, M.A. López-Antón, R. García, M.R. Martínez-Tarazona | 11 th European Conference on Coal Research and its Applications. Sheffield, United Kingdom (2016) |

| Publicaciones y comunicaciones a congresos como resultado de colaboraciones | | |
|---|---|--|
| Publicación | <i>Application of mercury temperatura programmed desorption (HgTPD) to ascertain mercury/char interactions.</i> M. Rumayor, N. Fernández-Miranda, M.A. López-Antón, M. Díaz-Somoano, M.R. Martínez-Tarazona Fuel Processing Technology 132, 2015, 9-14 | |
| Comunicación Oral | <i>A novel procedure to identify mercury species in carbonaceous materials.</i> M. Rumayor, N. Fernández-Miranda, M. Díaz-Somoano, M.A. López-Antón, M.R. Martínez-Tarazona 10 th European Conference on Coal Research and Its Applications Kingston-Upon-Hull, United Kingdom (2014) | |