



Universidad
Zaragoza

Trabajo Fin de Máster-Memoria

Medida de Hg en cocombustión: comparativa
de métodos de medida y aplicación a una
instalación experimental
(1/2)

Autor
Óscar Irún Cuairán

Directora
Antonia Gil Martínez

Escuela de Ingeniería y Arquitectura
2012

Medida de metales traza (Hg) en cocombustión: comparativa de métodos de medida y aplicación a una instalación experimental

RESUMEN Y OBJETIVOS

La medida del mercurio (Hg) en aplicaciones de combustión es un tema complejo; el Hg es una especie altamente volátil y sus emisiones en centrales térmicas de carbón dependen del mecanismo de especiación del Hg. Por otro lado, la influencia que tiene el tipo de biomasa en el destino de los metales traza (Hg) en aplicaciones de cocombustión tampoco es muy bien conocida. En el caso de biomasas ricas en Cl, y en determinadas condiciones de operación, el Hg presente en el carbón puede liberarse y estar presente en concentraciones mayores en gases de combustión.

Los principales factores que afectan a la especiación del Hg y a sus emisiones en instalaciones de combustión son:

- Contenido en Cl en los combustibles: elevadas concentraciones de Cl ayudan a la oxidación del Hg, disminuyendo de este modo la presencia de Hg en su forma elemental.
- Presencia del Cl en los gases de combustión: favorece la oxidación del Hg.
- Contenido en Ca, Fe, S: afectan a la oxidación del Hg, aunque en menor medida que el Cl.
- T^a de reacción: conforme aumenta la temperatura, aumenta la estabilidad del Hg en su estado elemental, por lo que convendría trabajar a menores temperaturas.
- Presencia de inquemados: por norma general a medida que aumenta la cantidad de inquemados en las cenizas, aumenta la retención de Hg en las cenizas.

Debido a que varios de estos factores están relacionados entre sí, es difícil evaluar, sin hacer modelos termodinámicos detallados, las emisiones de Hg. El objetivo de este trabajo consiste en el desarrollo de una metodología para poder evaluar de forma experimental la influencia de determinados tipos de biomasa en las emisiones de Hg en chimenea.

Se han evaluado los diferentes factores que influyen en la oxidación del Hg, destacando la presencia de Cl como el factor más influyente. Cabe destacar que el Hg, durante el proceso, va a estar presente tanto en fase gas como en fase sólida y por lo tanto, ha sido necesario describir técnicas de análisis para ambos casos. En el caso de que el Hg se encuentre en fase gas, para llevar a cabo su determinación se procederá mediante el método Ontario Hydro seguido de un análisis mediante espectroscopía de absorción atómica (AAS) , mientras que en el caso de que se encuentre en fase sólida, se trabajará con AAS para su análisis.

En el capítulo 1 se ha realizado una introducción acerca de la tecnología y las emisiones que se producen durante el proceso de combustión. A continuación en el capítulo 2 se ha llevado a cabo una revisión de los distintos métodos de medida de Hg en instalaciones experimentales con el fin de determinar el método idóneo de medida, atendiendo a las características y parámetros de operación de la instalación experimental. Seguidamente, en el capítulo 3 se han evaluado los distintos factores que afectan al proceso. A continuación en el capítulo 4 se ha elaborado una revisión del estado del arte con distintas experiencias de combustión y cocombustión. En el capítulo 5 se describe la instalación donde se prevé realizar los ensayos. Finalmente, en el capítulo 6 se presenta el plan de pruebas donde se definen los puntos de muestreo, los flujos de alimentación y el procedimiento a seguir durante cada ensayo.

-ÍNDICE-

RESUMEN Y OBJETIVOS	3
1. Introducción.....	7
1.1. Cocombustión de carbón con biomasa.....	7
1.2. Metal traza (Hg)	7
1.3. Emisiones de Hg y estimaciones en Europa	8
2. Métodos de medida del Hg	9
2.1. Técnicas de detección de Hg	9
2.2. Métodos de medición de Hg	10
2.2.1. Análisis de muestras gaseosas	10
2.2.2. Análisis de muestras sólidas y muestras de los borboteadores.....	12
2.3. Dispositivos de medida del Hg	13
3. Factores que afectan al comportamiento y la especiación del Hg en el proceso de combustión	15
3.1. Cloro (Cl).....	15
3.1.1. Concentración de Cl en el combustible.....	15
3.1.2. Presencia de Cl en los gases de combustión	16
3.1.3. Otros factores implicados en la oxidación del Hg	17
3.2. Otros factores.....	18
4. Emisiones y comportamiento del mercurio en experiencias de combustión y cocombustión.....	21
4.1. Experiencias de medida experimental del Hg en combustión	21
4.2. Experiencias de medida de Hg en cocombustión de carbón y otros residuos.....	22
5. Descripción de la instalación experimental.....	27
6. Plan de pruebas.....	29
6.1. Tipos de combustibles a utilizar	29
6.2. Puntos de muestreo	30
6.3. Descripción de prueba tipo	31
6.3.1. Descripción de la prueba de medición y el procedimiento de medida.....	31
6.3.2. Plan de ensayos.....	32
6.4. Cálculo de la concentración teórica de Hg en las pruebas.....	32
6.5. Medición del Hg en muestras sólidas.....	33
6.6. Medición del Hg en muestras gaseosas	34
6.7. Especiación del Hg.....	34
6.8. Medida de otros factores.....	36
6.9. Limpieza de la instalación	36
6.10. Análisis económico	36
7. Conclusiones	37
Bibliografía.....	41

1. Introducción

Durante los últimos años, el empleo de materiales biomásicos en procesos de combustión, bien sea como combustible exclusivo o en combinación con otros combustibles como el carbón (cocombustión), se ha visto incrementado. Este aumento en la utilización de combustibles alternativos ha servido para lograr una reducción de las emisiones de gases efecto invernadero, así como para la reducción de emisiones de otros compuestos como el SO₂ y los NO_x. Sin embargo, y a pesar de los grandes avances que se han hecho en la materia, todavía existen una serie de aspectos que requieren de un estudio más profundo; este es el caso de los metales traza. La preocupación de cómo los metales traza podían afectar al medio ambiente se plasmó con la puesta en marcha de una serie de leyes que se centraban en el control de las emisiones de este tipo de elementos. A través de la Directiva 2004/107/CE que hace referencia al arsénico, el cadmio, el mercurio, el níquel y los hidrocarburos aromáticos policíclicos en el aire ambiente se empezaron a regular en Europa las emisiones de estos elementos [1,2].

1.1. Cocombustión de carbón con biomasa

Al igual que en la mayoría de los estudios centrados en el tema de las emisiones de metales traza en combustión, se va a trabajar con una instalación de combustible pulverizado en la que se utilizará carbón como combustible principal y biomasa como combustible secundario.

La cocombustión consiste en la combustión conjunta de dos combustibles, generalmente carbón y biomasa (residuos forestales, cultivos energéticos y residuos agroganaderos, etc.). En ella, parte del combustible fósil original es sustituido por biomasa, encontrándose los porcentajes sustituidos de combustible principal, por norma general, entre el 2 y el 20 % (% expresado en energía). La tecnología de cocombustión es bastante sencilla y por lo general, es aplicable a toda la tipología de sistemas de combustión, desde plantas de producción de energía eléctrica (combustible pulverizado, lecho fluido o parrilla), hasta plantas de producción de cemento o siderurgia [3,4].

En el mundo hay centenares de centrales en las que se han llevado a cabo pruebas de cocombustión, y hoy en día se considera una técnica probada. Entre los países que acumulan más experiencia se encuentran Finlandia, Estados Unidos y Alemania [5].

1.2. Metal traza (Hg)

Se conoce como metal traza a aquellos elementos químicos presentes en la naturaleza en concentraciones inferiores a 100 ppm. Destacan principalmente por la capacidad que tienen para bioacumularse y biomagnificarse, causando efectos tóxicos de diverso carácter; dentro del grupo de *elementos traza* que tienen tendencia a producir serios problemas medioambientales destacan el Hg, Pb, Cd, Tl, Cu, Zn y Cr. Otra característica importante de los metales traza tiene que ver con su capacidad de no ser degradados químicamente ni biológicamente. Como se verá a lo largo del presente trabajo, el comportamiento de los elementos traza durante la combustión depende de la presencia de determinados componentes presentes en el proceso (Cl, Ca, S, carbón in quemado, etc.) [1, 6, 7].

Atendiendo al tipo de combustible, entre los principales metales traza presentes en el carbón se encuentran As, Cd, Cr, Ni, Pb, Se y Hg. Elementos como el arsénico, el boro o el bismuto volatilizan durante la combustión, pero en la mayoría de los procesos de combustión

condensan sobre partículas de alta superficie específica. Por otra parte, otros elementos como el mercurio y el selenio, que se caracterizan por su elevada volatilidad, no condensan sobre partículas. Este hecho dificulta la captura de este tipo de elementos traza a través de los sistemas de control de partículas convencionales (precipitadores electrostáticos, filtros de mangas, ciclones, etc.) [1,8]. Por su parte, la biomasa suele contener bajos niveles de metales trazas en comparación con el carbón, sin embargo, presenta contenidos en metales alcalinos y cloro que, junto con sus características de combustión (alto contenido en volátiles) afectan de forma importante al comportamiento de los metales traza durante el proceso [9,10].

Respecto al mercurio, se trata de un elemento que se caracteriza por su elevada toxicidad y volatilidad, llegando a volatilizarse casi por completo durante la combustión. Debido a su alta toxicidad, su tendencia a bioacumularse y una serie de dificultades que impiden su control, se están estableciendo una serie de políticas de control y reducción de las emisiones de mercurio muy estrictas. El mercurio puede existir en tres formas distintas: mercurio elemental (Hg^0), mercurio divalente (Hg^{2+}) y como mercurio vinculado a partículas (Hg_p). El Hg^0 es la forma más difícil de capturar debido a que es extremadamente volátil e insoluble en agua y tiende a escapar con el gas de combustión [1, 11, 12].

1.3. *Emisiones de Hg y estimaciones en Europa*

Las emisiones de Hg pueden proceder tanto de fuentes naturales (incendios forestales, volcanes, etc.) como antropogénicas; siendo estas últimas las más relevantes. Dentro de las fuentes antropogénicas, aproximadamente el 45 % de las emisiones de Hg proceden de la combustión de combustibles fósiles para la generación de calor y energía [13,14]. Respecto a los límites de emisión de Hg en plantas industriales, se establece según la directiva 2000/76/EU un límite máximo de emisión de Hg de 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3\text{N}$ [15].

China, con más de 2000 plantas de combustión de carbón, es la región en la que más emisiones de Hg se producen, superando el 70 % de las emisiones producidas en combustión en el mundo [13]. Por su parte, en Europa, Pacyna E. G. y cols. [14] realizaron estimaciones acerca de los países que emitían más Hg. En la Tabla 1, se muestran las emisiones de Hg total y de sus especies para los cinco países Europeos con mayor tasa de emisión. Desde el año 1980 hasta el año 2000 se redujeron las emisiones de Hg procedentes de procesos de combustión un 65-70 %, pasando de tener valores de emisión de Hg de 350 a 114 t/año. Se estima que la tendencia va a seguir decreciendo y se espera para el año 2020 una reducción de las emisiones de Hg entre un 20 y un 80 %, dependiendo del escenario (ver Anexo 2). Por otro lado, tanto en China como en África, las emisiones de Hg tienden a aumentar debido al crecimiento producido por la prosperidad económica. Para la reducción de las emisiones es fundamental la mejora en la eficiencia de los procesos de combustión y el desarrollo de tecnologías rentables para el control y eliminación de especies metálicas en los gases de combustión.

Tabla 1 Estimación de las emisiones de Hg en 2020 en los cinco países con mayor tasa de emisión en Europa [14].

	Total (t/año)	Hg^0 (t/año)	Hg^{2+} (t/año)	Hg_p (t/año)
Rusia	66,1	42,1	20,8	3,2
Polonia	25,6	13,2	9,9	2,5
Alemania	23,5	13,7	7,7	2,1
España	23	15,4	6	1,6
Ucrania	16,4	10,2	5,3	0,9
Total Europa	239,3	146,3	75,7	17,2

2. Métodos de medida del Hg

La concentración del Hg en las muestras que se analizan en las instalaciones de combustión se encuentra en rangos muy pequeños y es por ello que se debe tener un cuidado especial para no cometer errores de medida; en el caso del carbón, las concentraciones de Hg son, por norma general, inferiores a 0,30 ppm_w, mientras que en el caso de la biomasa, la concentración de Hg se encuentra en valores de 0,01 ppm_w o inferiores, ambas expresadas en base seca. Por lo tanto, para llevar a cabo la determinación del Hg en las distintas muestras a analizar se utilizará una técnica analítica altamente sensible.

A continuación se describen los métodos de detección de Hg que se utilizan para su análisis en muestras sólidas y gaseosas. Se describirá el procedimiento de recogida de la muestra y las distintas técnicas de detección más comunes.

2.1. *Técnicas de detección de Hg*

Entre las técnicas de detección más comunes se encuentran aquellas que trabajan con ultravioleta, absorción atómica, emisión atómica y fluorescencia atómica. Sin embargo, debido a que presentan el inconveniente de operar sobre muestras líquidas, en la mayoría de los casos es necesario proceder a una digestión adecuada para poder determinar el nivel de concentración del Hg en las distintas muestras. Asimismo suele ser necesario el uso de concentradores debido a que ningún método analítico es capaz de realizar mediciones precisas [1,16].

Los aspectos más relevantes de cada una de las técnicas de detección más comunes son los siguientes:

Ultravioleta (UV) → Se basa en la utilización de la luz UV como instrumento para la medición del Hg en el aire. Este tipo de instrumentos se caracterizan principalmente porque trabajan a una longitud de onda de 253,7 nm, donde el Hg⁰ presenta una fuerte absorción. El inconveniente principal que este tipo de métodos presenta es que determinados compuestos, distintos del Hg, absorben luz en ese rango; es por ello que se hace necesaria la utilización de un método capaz de separar estas interferencias, sobre todo cuando los niveles de Hg que se van a medir sean bajos [16].

Espectroscopía de absorción atómica (AAS) y espectroscopía de emisión atómica (AES) → En todas las técnicas atómicas (AAS y AES) la muestra debe ser, en primer lugar, convertida en vapor atómico mediante un proceso conocido como atomización, para que posteriormente esa muestra atomizada sea sometida a la acción de una fuente de excitación con objeto de medir la emisión o absorción que experimenta. En este caso, el Hg se determina porque bajo condiciones ambientales normales, el vapor elemental existe en forma atómica y por lo tanto su atomización es más simple que la de otros elementos. En principio, los espectros de absorción son más simples que los de emisión por lo que debería ser preferible basar las medidas en la absorción atómica. Entre estas técnicas también se encuentra la emisión atómica con llama y la espectroscopía de absorción atómica sin llama.

Espectroscopía de fluorescencia atómica (AFS) → Es una técnica de emisión, que a diferencia de la AES, es capaz de ofrecer una gran sensibilidad en la región UV, aunque ofrece una sensibilidad menor en la región del visible debido a las interferencias que se suceden y a los

procesos de “quenching”¹ que ocurren en esa zona espectral. La AFS se caracteriza por presentar una selectividad y sensibilidad superior al resto de técnicas de espectroscopía atómica [17]. Para que se pueda producir el proceso emisivo fluorescente, previamente debe haber tenido lugar un proceso de absorción, el cual haya implicado dos o más transiciones electrónicas.

Para determinar el Hg mediante AAS o AFS, la detección suele combinarse con la generación de vapor frío (CV). El mercurio debe estar presente como Hg^0 (g). El Hg inorgánico se reduce a Hg^0 mediante el empleo de un reductor ($SnCl_2$ o $NaBH_4$) y posteriormente, el Hg^0 se arrastra con un gas inerte hasta el sistema de medida. La técnica de vapor frío solamente es aplicable a la determinación de mercurio ya que es el único elemento metálico que tiene una presión de vapor apreciable a temperatura ambiente [16,18].

2.2. *Métodos de medición de Hg*

Los métodos de medida de Hg en instalaciones de combustión por lo general se basan en los tres procesos siguientes: (1) un sistema de recogida o captura y/o almacenamiento de la muestra (sólida o gaseosa), (2) acondicionamiento para permitir su detección y (3) detección y medida del componente en laboratorio mediante las técnicas descritas anteriormente.

Las muestras sólidas pueden necesitar un proceso de digestión previo a la realización del análisis, que podrá ser una digestión completa de la muestra en la que se liberan los elementos totales, o bien una digestión más suave en la que sólo se liberan los elementos que se encuentren en la superficie de las partículas y aquellos capaces de disolverse en el reactivo o reactivos empleados. El proceso de digestión consiste en realizar el tratamiento de la muestra con una mezcla ácida hasta que se logra una descomposición completa que deja la muestra en solución.

Por otro lado, para determinar el Hg presente en el gas de combustión, lo más usual es la utilización de un tren de muestreos aunque también existen en el mercado equipos compactos que permiten realizar medidas relativamente rápidas de las muestras gaseosas.

2.2.1. *Análisis de muestras gaseosas*

Los métodos para el análisis de muestras gaseosas se basan en la utilización de trenes de muestreos. Por norma general, están formados por una boquilla (entrada del gas de combustión), un filtro donde se recogen los sólidos (cenizas volantes) y un sistema de absorción para recoger las partículas libres de la muestra de gas. Para separar y concentrar las distintas especies del Hg se conocen una gran variedad de absorbentes líquidos y sólidos. Entre los métodos más destacados para llevar a cabo la especiación del Hg se encuentran el método 29 de la EPA y el método Ontario Hydro. Ambos métodos utilizan distintas soluciones con el objetivo de capturar en gases las formas de mercurio oxidado y elemental. Además de estos dos métodos, se conoce también el método 101A de la EPA, aunque este fue diseñado solamente para determinar las emisiones totales de Hg y no para realizar su especiación. Para cuantificar las especies de Hg recogidas se pueden utilizar distintas técnicas entre las que destacan la espectroscopía de absorción atómica con vapor frío (CV-AAS) y la espectroscopía de fluorescencia atómica con vapor frío (CV-AFS).

¹ Quenching: hace referencia a cualquier proceso que produzca una disminución en la intensidad de la fluorescencia emitida por una determinada sustancia.

Según normativa Europea, el análisis de Hg se realiza atendiendo a la norma EN 1483, siguiendo un procedimiento similar a los métodos americanos.

- **Método 29 de la EPA**

El método 29 de la Agencia de Protección medioambiental de EEUU, también conocido como el método de medición de las emisiones en chimenea de metales fue diseñado para medir las emisiones gaseosas y particuladas de 17 metales traza, entre los que se encontraba el Hg. En la Fig. 1, se puede observar un esquema del tren de muestreo. El tren de muestreo está formado por una sonda isocinética calefactada, un filtro, siete impregnadores o borboteadores situados sobre un baño de hielo y un muestreador automático. La muestra gaseosa extraída de los gases de combustión pasa por el filtro (calentado a 180 °C), posteriormente se enfriá durante su paso por los borboteadores y finalmente, las muestras recuperadas en los borboteadores son digeridas y analizadas en el laboratorio.

Una porción del Hg gaseoso es capturada en los borboteadores 2 y 3 (solución de ácido nítrico y peróxido de hidrógeno), mientras que el Hg restante es capturado en los borboteadores 5 y 6 (solución de ácido sulfúrico y permanganato de potasio). El primer borboteador está vacío y su función consiste en capturar los condensados, por otro lado, a mitad del tren de muestreo se dispone de otro borboteador vacío cuya función consiste en evitar el paso de disoluciones entre borboteadores. El último borboteador contiene sílica gel para evitar contaminación y paso de condensados hacia el medidor de caudal y la bomba [1,19].

El método 29 no fue diseñado originalmente para la especiación del Hg, y las dos soluciones empleadas en el tren de muestreo no son capaces de separar eficazmente el Hg^0 y el Hg^{2+} [19].

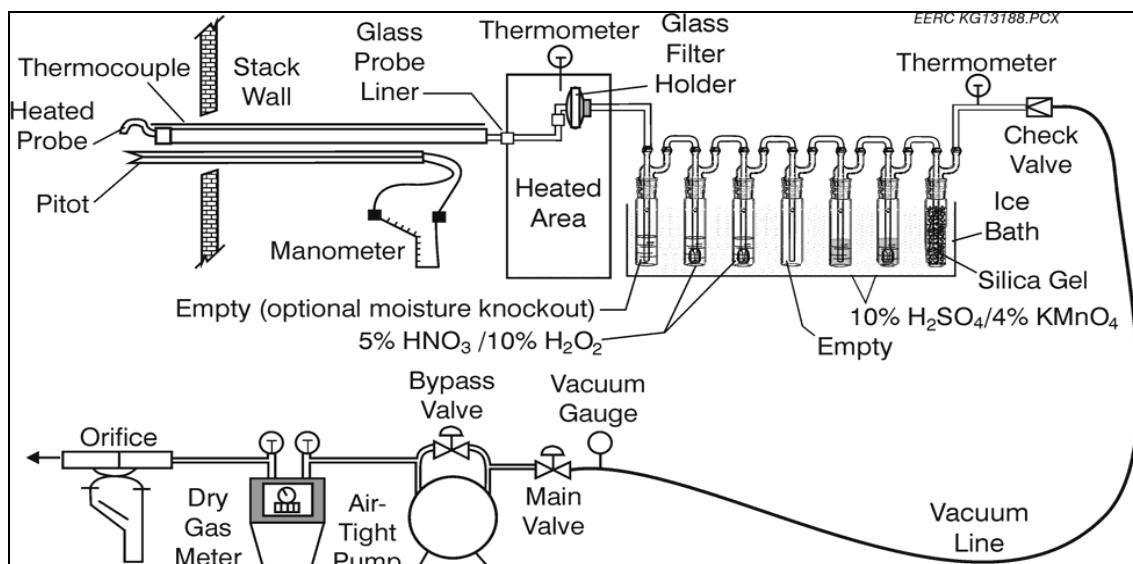


Fig. 1 Tren de muestreo del Método 29 de la EPA [19].

- **Método Ontario Hydro**

El método Ontario Hydro fue desarrollado por el doctor Keith Curtis y otros investigadores en el año 1994. El objetivo consistía en hacer más selectiva la captura de Hg^{2+} , para ello se decidió sustituir un borboteador de $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ por tres borboteadores que contenían una solución de cloruro potásico 1 N. En el método Ontario Hydro, se retira la muestra del gas de combustión mediante una sonda isocinética o un sistema de filtrado, manteniendo la muestra a 120 °C o a la temperatura que presente el gas de combustión, en el caso de que la

temperatura de los gases de combustión sea mayor. A continuación, se hace pasar la muestra a través de una serie de borboteadores/impregnadores situados en un baño de hielo. En la Fig. 2, se muestra un esquema del tren de muestreo del método Ontario Hydro. El mercurio recogido en la solución acidificada de peróxido es Hg^0 , mientras que el recogido en las soluciones de KCl es Hg^{2+} . Previamente, el Hg_p habrá sido separado mediante filtración. La utilización del método Ontario Hydro permite realizar una medición precisa de las distintas formas en las que el mercurio puede estar presente [1,19-21].

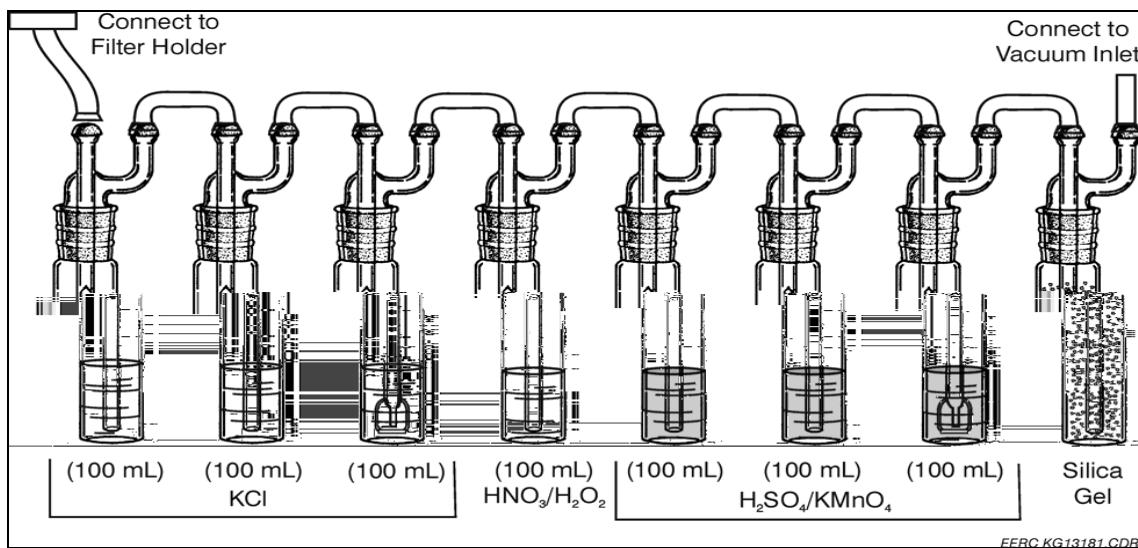


Fig. 2 Esquema del tren de muestreo Ontario Hydro [19].

Para una información más detallada de ambos métodos ver Anexo 4.

2.2.2. Análisis de muestras sólidas y muestras de los borboteadores

Una vez que las muestras de sólidos han sido tomadas y se han recogido las soluciones de los borboteadores, se analizan en laboratorio utilizando distintas técnicas de análisis; entre las más importantes se encuentran la CV-AFS y CV-AAS (ver apartado 2.1 y Anexo 4).

La técnica más utilizada para la determinación del Hg en el carbón y en la biomasa es la AAS, sin embargo en la actualidad se trabaja también con AFS, debido a que se trata de una técnica que presenta una mayor sensibilidad. Tanto en un caso como en el otro, el mercurio tiene que estar en forma de Hg^0 (g). Esto se consigue mediante la combinación de las distintas técnicas con métodos de vapor frío (CV), (ver Anexo 4) [18, 21, 22]. Aunque se están desarrollando instrumentos on-line capaces de analizar directamente la concentración de Hg^0 , la mayoría de los métodos CV-AAS y CV-AFS requieren que la muestra se encuentre diluida. La digestión de la muestra sólida se consigue mediante el uso de mezclas ácidas.

La técnica CV-AFS se basa en la emisión óptica de átomos en la fase gas, previamente excitados, a altos niveles de energía. Por otro lado, el método CV-AAS es el método más extendido para la determinación del Hg, ya que no hay pérdidas en la introducción de la muestra. Tras la generación de vapor frío, la detección tiene lugar por absorción atómica utilizando una lámpara de cátodo hueco de mercurio y midiendo a una longitud de onda de 253,7 nm.

Además de trabajar con fluorescencia atómica y absorción atómica, se puede trabajar utilizando otras técnicas como por ejemplo: emisión óptica con plasma acoplado

inductivamente (ICP-OES), espectroscopia de masa con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS) o espectroscopia de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP-AES) [8,9,23-26].

2.3. Dispositivos de medida del Hg

En este apartado se ha recopilado información sobre distintos aparatos disponibles en el mercado capaces de medir Hg en todo tipo de muestras. En la Tabla 2 se muestra las características más importantes de los dispositivos estudiados.

Analizador LECO AMA-254 → Es un dispositivo que permite el análisis tanto de muestras líquidas como sólidas mediante la técnica de AAS, destaca principalmente por su rapidez y precisión a la hora de realizar los muestreos [37,38].

PS Analytical Sir Galahad → Este dispositivo, a diferencia del LECO AMA-254, está diseñado para la determinación del Hg en muestras gaseosas. Es altamente preciso, permitiendo la detección de niveles de Hg que se encuentran por debajo de 0,1 pg, pero su velocidad de muestreo no es tan rápida como el resto de analizadores. La técnica que utiliza este dispositivo es la de AFS. Se puede combinar con un dispositivo adicional (Disociador térmico-PSA 50.042) que permite el análisis del Hg tanto en muestras gaseosas como sólidas. Fue desarrollado por la empresa PS Analytical (Reino Unido) y se ha utilizado con éxito en varias centrales tanto en Europa como en EEUU y en varios estudios experimentales [1, 22, 31, 39].

RA-915 → El analizador de mercurio RA-915 de Lumex permite el análisis del Hg en todo tipo de muestras. Este dispositivo trabaja mediante la técnica de AAS y presenta una sensibilidad muy buena, además, no resulta necesario llevar a cabo un proceso de pretratamiento de la muestra para su análisis. El rango en el que trabaja este dispositivo es de 2 a 500 ng/m³ [40,41].

MERCEMI 300Z → Al igual que el PS Analytical, este dispositivo solamente es capaz de determinar el Hg en muestras gaseosas. A pesar de presentar una precisión adecuada, siendo capaz de realizar medidas de Hg en el rango de 0-10 mg/m³, tiene el inconveniente de necesitar llevar a cabo el pretratamiento de la muestras. Es un dispositivo del que no se ha encontrado ninguna publicación que trabaje con él, debido a que se basa en la técnica de la amalgación (método muy poco común) [42, 43].

MILESTONE DMA-80 → Es sin duda el dispositivo más completo de todos los que se han evaluado, permite el análisis de todo tipo de muestras proporcionando resultados con una precisión muy buena y a una elevada velocidad, además presenta la ventaja de que las muestras no requieren pretratamiento para su análisis. El análisis de las muestras se lleva a cabo mediante descomposición térmica y AAS. El rango de trabajo que presenta este dispositivo se encuentra entre 0 y 1200 µg/m³ de Hg, con límites de detección de 0,005 ng de Hg [1, 44].

Semtech Hg 2010 → Se utiliza cuando se quiere analizar el Hg presente en muestras gaseosas, presenta el inconveniente de tener que realizar un pretratamiento de la muestra. Se basa en la técnica de AAS y utiliza el efecto Zeeman para la corrección de interferencias. El rango de operación del analizador va desde 0,3 µg/m³ hasta 20 mg/m³ [45].

AULA 254-Gold → Un último dispositivo que se puede utilizar para la determinación del Hg es el AULA 254-Gold, en este caso, este dispositivo permite la determinación del Hg en muestras

líquidas y sólidas, pero no en muestras gaseosas. Destaca por su rapidez y sensibilidad y porque no es necesario realizar pretratamiento de las muestras. Permite trabajar en rangos de medida de 1 ng/l a 5 µg/l [46].

Tabla 2 Comparativa de los distintos analizadores.

ANALIZADOR	Tipo de muestras			Rapidez de respuesta	Precisión	Pretratamiento	Método de análisis	Rango de operación (mg/m ³)	Tiempo medición (min)	Referencias de uso
	G	L	S							
Analizador LECO AMA-254	No	Si	Si	Si	Si	No	CV-AAS	-	5	[27-30]
PS Analytical Sir Galahad Mercury Analyser model 10.525	Si	No	No	No	Si	Si	AFS	-	3-5	[1,22,31]
Disociador térmico-PSA 50.042	No	No	Si	No	-	-				
RA-915	Si	Si	Si	-	Si	No	AAS	0- 5·10 ⁻⁴	1-2	[32]
MERCEM300Z	Si	No	No	-	Si	Si	Amalgacióñ	0-10	-	-
MILESTONE DMA-80	Si	Si	Si	Si	Si	No	AAS	5·10 ⁻⁵ - 1,2	5	[1,33]
Semtech Hg 2010	Si	No	No	-	-	Si	AAS	3·10 ⁻⁴ - 20	-	[34-36]
AULA 254-Gold	No	Si	Si	Si	Si	No	-	1·10 ⁻³ - 5	1-3	-

Como se puede apreciar en la Tabla 2, la mayoría de dispositivos utilizan la técnica de espectroscopía de absorción atómica para la determinación del Hg. Respecto al tiempo de medición, destaca la rapidez de muestreo que presenta el RA-915 de Lumex y el AULA 254-Gold; en ambos casos se obtienen resultados en menos de 3 minutos, comparando con el resto, se puede decir que todos los dispositivos necesitan muy poco tiempo para llevar a cabo el análisis de la muestra (inferior a 5 minutos en todos los casos). Otra característica muy importante a la hora del estudio de los dispositivos tiene que ver con el rango en el que son capaces de operar, destaca el bajo rango en el que opera el RA-915, dispositivo que solo es capaz de analizar muestras que contengan menos de 0,5 µg/m³. Por otro lado, dispositivos como el MILESTONE DMA-80, AULA Gold-254, MERCEM 300Z y Semtech Hg 2000 permiten medir concentraciones de Hg de hasta 20 mg/m³

En la instalación en la que se van a llevar a cabo los experimentos será necesario analizar el Hg tanto en muestras sólidas (carbón, biomasa y cenizas) como en los gases de combustión; según las estimaciones que se han realizado, en función de la cantidad de Hg presente en los combustibles, se van a tener concentraciones de Hg inferiores en todos los casos a 0,033 mg/m³. Es por ello que se recomienda trabajar con el dispositivo MILESTONE DMA-80, ya que ofrece la posibilidad de determinar el Hg en todo tipo de muestras de una forma rápida, con una elevada precisión y sin necesidad de pretratamiento de la muestra. Este dispositivo se basa en la técnica de AAS que es la técnica de análisis de Hg que supone menor coste económico.

3. Factores que afectan al comportamiento y la especiación del Hg en el proceso de combustión

En el carbón, casi la totalidad del Hg presente se vaporiza durante la combustión encontrándose en las zonas de alta temperatura en la forma de Hg^0 . Una vez que la combustión ha tenido lugar, las transformaciones que sufre el Hg son complicadas ya que dependen de numerosos factores, entre los que destacan: las concentraciones de los componentes de los gases de combustión, las composiciones de los combustibles y de los procesos de conversión, y las condiciones de operación. El Hg^0 puede ser oxidado por oxidantes gaseosos en el gas de combustión, hecho que ha quedado corroborado en las publicaciones consultadas, donde se afirma que lo más probable es que la oxidación del Hg^0 se realice mediante especies de cloro [34,47-49].

Además del cloro, existen otra serie de factores, tales como los compuestos presentes en las cenizas, entre los que se incluye el carbón residual, que juegan un papel importante en la especiación del Hg presente en el gas de combustión.

A continuación se van a comentar una serie de factores que afectan tanto a la especiación del Hg como a su comportamiento durante la cocombustión. El objetivo que se busca es encontrar la forma de retener la mayor cantidad posible de Hg en las cenizas y conseguir de este modo evitar su emisión a la atmósfera como Hg^0 .

3.1. Cloro (Cl)

Uno de los factores más importantes que afecta al comportamiento y la especiación del Hg para la formación de especies oxidadas, tales como HgO , $HgCl_2$, $HgSO_4$ o $Hg(NO_3)_2$, entre otras, durante la cocombustión, es sin duda, la concentración de cloro en el combustible y su presencia en los gases de combustión.

La cloración del Hg es un tema complejo y es por ello que numerosos investigadores, como Procaccini C. y cols. [50], Senior C. L. y cols. [51], Sliger N. N. y cols. [52] y Niksa S. y cols. [53], han tratado de distinguir las funciones del cloro atómico (Cl), cloro molecular (Cl_2) y el cloruro de hidrógeno (HCl) en la reacción con Hg^0 , para de este modo poder determinar como otros compuestos (SO_2 , NO, NO_2 y cenizas volantes) afectan a las especies de Cl y a la especiación del Hg. Fujiwara N. y cols. [54] por su parte, comentaron en su investigación que la cloración se producía tanto por reacciones homogéneas como heterogéneas y que debido a esas rutas heterogéneas, se encontraban una serie de interacciones entre las especies de cloro, el carbón in quemado presente en las cenizas y el mercurio presente en los gases de combustión.

3.1.1. Concentración de Cl en el combustible

Según el estudio termodinámico y cinético que Sable S. P. y cols. [34] realizaron, la cloración es la vía de conversión dominante para la oxidación del Hg. En las reacciones 1 y 2 se puede apreciar cómo el Hg^0 reacciona con cloro (Cl_2) y cloruro de hidrógeno (HCl) respectivamente, produciendo cloruro de mercurio ($HgCl_2$).



Sable S. P. y cols. [34] evaluaron el comportamiento de distintas biomasas durante el proceso de cocombustión de combustible pulverizado, con una mezcla de carbones bituminosos procedentes de Sudáfrica y Colombia, y se observó que cuanto más cloro contenían las biomasas, menor era la cantidad de Hg^0 presente en los gases de combustión, debido a que la oxidación del Hg se había visto favorecida. En la Tabla 3, se pueden ver los resultados que se obtuvieron en la investigación. En ella se puede apreciar como en el caso de trabajar con una biomasa con mayor contenido de Cl (caso del estiércol de pollo) se obtiene un porcentaje de Hg^0 menor que en los casos en los que trabaja con biomasas con menor contenido de cloro (caso del residuo de oliva y madera). A las mismas conclusiones llegaron Zhuang Y. y cols. [49], comentando en su investigación que la presencia de Cl favorecía la formación de mercurio en su forma oxidada y particular, disminuyendo los porcentajes de mercurio elemental.

Tabla 3 Porcentaje de Hg^0 en función de la concentración de cloro presente en la biomasa [34].

Biomasa	[Cl] (% en peso b.h.)	% de Hg^0
Estiércol de pollo	0,42	10-15
Residuo de oliva	0,15	50
Madera	0,07	70

Meij R. [55] sugirió que cuando el contenido de Cl presente en el carbón era menor del 0,1 % (expresado en peso), más del 50 % del Hg se encuentra en su forma elemental, mientras que cuando el contenido en Cl presente en el carbón era mayor del 0,2 %, menos del 20 % del Hg se encontraba en su estado elemental. Por su parte, Senior y Johnson [47] afirmaron que trabajando con carbones de bajo rango (carbón sub-bituminoso y lignito), un aumento en los niveles de Cl en el combustible provocaba un descenso de la fracción de Hg^0 (g) en los gases de combustión. Kellie S. y cols. [48] y Fujiwara N. y cols. [54] también comprobaron como trabajando con carbones con elevado contenido en cloro se conseguía reducir el nivel de Hg^0 (g).

3.1.2. Presencia de Cl en los gases de combustión

Además del Cl, la presencia de HCl también influye en la oxidación del Hg. Kellie S. y cols. [48] mostraron, en sus experimentos realizados en una planta piloto, que un aumento de la concentración de HCl en el gas de combustión daba lugar a una reducción del Hg^0 , pero no necesariamente del Hg^{2+} , lo que sugería que el HCl o especies como el Cl_2 participaban directamente en la oxidación del Hg.

En experimentos a escala piloto, Laudal D. L. y cols. [56] comprobaron como afectaba la adición de Cl y HCl en el gas de combustión a la especiación del Hg; la adición de 10 ppm de Cl_2 provocaba un descenso del 31,49 % de la cantidad de Hg^0 , mientras que la adición de 50 ppm de HCl apenas causaba un descenso del 0,99 %.; por lo que se entendía que el Cl_2 afectaba en mayor grado al proceso de oxidación.

Por su parte, Zhuang Y. y cols. [49] estudiaron como afectaba la adición de cloruro de calcio durante la combustión de carbón sub-bituminoso. En los experimentos en los que se adicionaba $CaCl_2$ se apreciaba una transformación de Hg^0 a Hg^{2+} y/o Hg_p ; aproximadamente el 50 % del Hg estaba en su forma oxidada. Además, comprobaron cómo la inyección de Cl_2 mejoraba la oxidación del Hg, y cómo, a consecuencia de esto, la mayoría del Hg era eliminado en el filtro y en el lavador húmedo; con adiciones de Cl de 200-800 ppm se conseguían eficiencias de eliminación entre 75 y 96 %. Galbreath y cols. [57] por su parte, comprobaron cómo la adición de HCl durante el proceso de combustión de carbón ayudaba a mejorar la

oxidación del Hg, así como la adsorción del Hg en las cenizas, para ello inyectaban 100 ppm_v de HCl.

3.1.3. Otros factores implicados en la oxidación del Hg

Como ya se ha comentado anteriormente, el Cl promueve la oxidación del Hg, sin embargo, este efecto puede verse afectado por otros factores como puede ser la temperatura, la presencia de compuestos óxidos o la presencia de SO₂ en el gas de combustión, en este caso debido principalmente a las interacciones entre Cl₂ y SO₂. Este hecho tiene mayor relevancia en el caso de que la presencia de SO₂ sea elevada [58].

- **Temperatura**

Zhuang Y. y cols. [49] recogen en su artículo aspectos relacionados con el cloro, en este caso, comentan cuales son las especies dominantes en función de la temperatura de reacción. En un gas de combustión con un alto contenido de Cl que se encuentra a temperaturas inferiores a 400 °C, la especie dominante es el cloruro de mercurio (HgCl₂ (g)), seguida del óxido de mercurio II (HgO (g)), mientras que trabajando a temperaturas superiores a 750 °C, la única especie termodinámicamente estable es el Hg⁰. Por otro lado, en los casos en los que la temperatura del gas se encuentre entre 110 y 320 °C, las especies termodinámicamente estables serán el HgSO₄ (s) y HgO (s).

- **Presencia de SO₂**

Hasta el momento, se ha visto cómo el Cl es capaz de reducir la cantidad de Hg⁰, pero no necesariamente tiene que ayudar a la reducción del Hg²⁺. Para conseguir retener la mayor cantidad de Hg posible en las cenizas y evitar su emisión a la atmósfera, se puede realizar la inyección de SO₂. Miller B. B. y cols. [23] probaron en sus experimentos de combustión de madera que mediante la inyección de SO₂ se conseguía aumentar la cantidad de Hg retenido en las cenizas; los experimentos se realizaron a dos temperaturas diferentes (800 y 900 °C) y con un ratio aire/combustible de aproximadamente 1,2. Respecto a la cantidad de SO₂ que se inyectaba en el proceso no se comenta nada en la publicación. Se concluyó que a temperaturas en las que el Hg es normalmente gaseoso se observaba un aumento de la concentración del Hg en las cenizas.

- **Compuestos óxidos**

Además del SO₂, existen determinados compuestos óxidos (Na₂O, K₂O, MgO o Fe₂O₃) capaces, en este caso, de inhibir la oxidación del Hg por Cl mediante la formación de cloruros (NaCl, KCl, MgCl₂ o FeCl₃). Contreras Rodríguez M. L. [1] llevó a cabo un estudio sobre el comportamiento de metales traza en cocombustión y en él se listaron las siguientes reacciones como posibles mecanismos de interferencia en el proceso de oxidación del Hg (r. 3-7). La presencia de óxidos alcalinos y/o alcalinotérreos en el carbón va a provocar un descenso en la cantidad de cloro presente, influyendo negativamente en el proceso de oxidación:





En este apartado se ha visto como la concentración de cloro en el combustible y su presencia en los gases de combustión afectan a la oxidación del Hg elemental durante procesos de combustión y cocombustión; la mayoría de ellos trabajaban con combustible pulverizado. En los casos en los que la presencia de cloro en el combustible es mayor se conseguía un descenso del Hg^0 , aunque no necesariamente de Hg^{2+} . Por otro lado, además del cloro, existen otros factores como la presencia de SO_2 o de óxidos alcalinos y alcalinotérreos, que afectan a la oxidación del Hg y que por lo tanto es necesario determinar. Se podría concluir diciendo que la oxidación del Hg no es proporcional al contenido de Cl presente en el combustible, lo que indica que para determinar el efecto del Cl, es necesario evaluar otros factores implicados.

3.2. *Otros factores*

El contenido de Cl en el combustible parece ser esencial para las emisiones de Hg y su especiación, aunque bien es cierto que además del cloro, existen otros factores que van a afectar a las emisiones de Hg. Estos factores juegan un papel importante en la oxidación del Hg y en su adsorción en las cenizas, y por lo tanto es necesaria su evaluación. Entre estos factores se encuentran, los componentes de las cenizas volantes, los elementos alcalinos y alcalinotérreos, y la presencia de carbón in quemado en las cenizas, entre otros.

- *Presencia de Ca y S*

Por norma general, la presencia de Ca en el proceso de cocombustión favorece la retención del Hg en fase sólida, aunque en determinados casos este aspecto se ve afectado por la presencia de otros elementos como la presencia de S y Cl. En combustibles que se caracterizan por tener elevadas concentraciones de S, se va a originar un aumento del metal traza en cuestión a la fase gas, provocando un efecto de amortiguación sobre la capacidad que tiene el Ca de retener el Hg en la fase sólida [1]. En lo que respecta al Cl, Cao Y. y cols. [59] observaron que mediante la adición de cal, se conseguía disminuir la cantidad de Cl disponible para la oxidación del Hg de modo que la captura de Hg en las cenizas disminuía. Cao Y. y cols. [59] realizaron experimentos de cocombustión de carbón con estiércol de pollo, entre otras biomasas, y observaron que las eficiencias de eliminación disminuían del 83,6 %, en el caso de trabajar sin cal, al 55,7 %, en el caso de trabajar con cal, para experimentos con un 30 % en peso de sustitución de combustible principal. Este hecho también fue comentado por Contreras Rodríguez M. L. [1] en su tesis. Por otro lado, Folgueras M. B. y cols. [60] apenas observaron diferencias en la retención del Hg en las cenizas en el caso de trabajar con mayor o menor cantidad de CaO.

Sable S. P. y cols. [34] llevaron a cabo una serie de investigaciones en las que se observó, entre otras cosas, la concentración de Ca en las cenizas. En función de las distintas condiciones a las que se estuviera realizando el proceso, la concentración de Ca sufría variaciones, debidas principalmente a la formación de escorias. Elevadas concentraciones de Ca podían ser adicionales a la presencia de carbón in quemado y ayudar a la captura de Hg bajo condiciones de reducción, aunque lo más probable era obtener elevadas fracciones de Hg^0 debido a la mayor afinidad que presenta el mercurio iónico con el carbón in quemado presente en las cenizas, a medida que la presencia de este va incrementándose.

Respecto al S, se puede decir que conforme aumenta la cantidad de S en el carbón se produce un descenso en la captura de Hg. Qiu y cols. [61] sugirieron en su investigación que el hecho del descenso de la captura del Hg era consecuencia de que la presencia de SO_2 provocaba la

eliminación de los radicales libres en el gas de combustión (O y OH), consecuencia de esta eliminación se producía una menor formación de radical cloro y consecuencia de una menor formación de radical de cloro, la oxidación del Hg era menor. Otros investigadores que trataron de explicar este fenómeno fueron Hocquel y cols. [62], quienes sugieren en su investigación que el S puede ayudar a inhibir la conversión del HCl presente en el gas de combustión a Cl₂ y promover a su vez la reducción del Cl (g) con HCl y SO₃. Tanto una reacción como la otra reducen el cloro disponible para la oxidación del Hg. Por último, Meij R. y cols. [63] señalaron que con el fin de evitar fenómenos de corrosión, provocados por el H₂SO₄ al quemar un carbón con un alto contenido en S, resultaba necesario aumentar la temperatura de los gases de combustión. Sin embargo, este fenómeno provocaría un descenso en la captura de Hg debido a que el Hg²⁺ presente en los gases de combustión no condensa a temperaturas superiores a 140 °C. Parece ser necesaria la elección de un carbón con un bajo contenido en S para de este modo poder mejorar la captura del Hg presente en los gases de combustión.

Duan Y. y cols. [64] comprobaron como afectaba el ratio Ca/S a la especiación del Hg en el gas de combustión y en las cenizas, durante la cocombustión de carbón con lodos en un lecho fluidizado circulante. Conforme la relación Ca/S aumentaba, se observaba en el gas de combustión un ligero descenso de Hg⁰ y un descenso más pronunciado de Hg²⁺. Este hecho verifica que la capacidad de eliminación de Hg⁰ mediante CaO es escasa, pero la eficiencia de eliminación para el caso de Hg²⁺ es significativa.

- **Presencia de Fe**

Otro elemento que puede afectar a la especiación del Hg es el Fe, sin embargo el efecto que este provoca es mínimo o inexistente. En los estudios realizados por Sable S. P. y cols. [35] se muestra que la presencia de Fe apenas afecta a la captura de Hg en las cenizas. Galbreath K. C. [57] investigaron, entre otras cosas, como afectaba la adición de óxidos de hierro a la especiación del Hg. La inyección de α -Fe₂O₃ no afectaba significativamente en la especiación del Hg, mientras que la inyección de γ -Fe₂O₃ si conseguía convertir una gran fracción de Hg⁰ en Hg²⁺ y/o Hg_p.

- **Carbón in quemado**

Además de elementos como el Cl, el Ca o el S, la presencia de carbón in quemado en las cenizas es un factor importante en la evaluación del comportamiento y la especiación del Hg. Para llevar a cabo su determinación, se puede realizar un análisis termogravimétrico mediante el manejo de aparatos como el TA Instruments-SDT 2960, empleado por Sable S. P. y cols. [34,35] en sus investigaciones. Otra opción para determinarlo podría ser mediante la estimación de la pérdida por in quemados (LOI), en este caso se determina por combustión de la muestra de in quemado sólido a temperaturas elevadas en horno de mufla (aprox. 815 °C) [65].

Si en el análisis realizado las cantidades obtenidas de carbón in quemado son elevadas y además la temperatura de reacción a la cual se ha producido la cocombustión ha sido baja, la retención de Hg en las cenizas será elevada debido sobre todo a la reducción del Hg⁰. Si por otro lado, se ha trabajado con temperaturas elevadas, a consecuencia de la formación de escorias, el Hg se habrá concentrado en pequeñas cantidades y su proporción en los gases de combustión es posible que se vea incrementada. En los experimentos llevados a cabo en la Universidad de Delft [34] se apreció este último fenómeno, trabajando con una temperatura de 1300 °C se observaba que, en los experimentos en los que se trabajó con estiércol de pollo, la cantidad de Hg_p presente en las cenizas disminuía conforme aumentaba la cantidad de

carbón in quemado, este hecho sin embargo, ocurría de forma inversa en el caso de trabajar con otras biomasas como residuo de oliva o madera.

Hower J. C. y cols. [27] comentan en su artículo, del mismo modo a cómo lo hicieron, Lu Y. y cols. [28], Abad-Valle P. y cols. [65], y Hassett D. J. y Eylands K. E. [66], que contenidos elevados de carbón in quemado favorecen la retención del Hg en las cenizas. En otra publicación, Sable y cols. [35] observaron que la cantidad de carbón in quemado presente en las cenizas estaba relacionada con la cantidad de aire estequiométrico que se utilizaba. Se observaba que reduciendo la cantidad de aire estequiométrico en la zona primaria del reactor del combustor se producía un aumento de la cantidad de carbón in quemado presente en las cenizas, hecho que conllevaba una disminución del Hg presente en fase gas, reduciendo de este modo sus emisiones [35].

- ***Tipo de carbón***

Por último, el tipo de carbón con el que se trabaja en la instalación también va a afectar al comportamiento del Hg durante la cocombustión. Por ejemplo, Sjostrom y cols. [67] observaron que mediante la utilización de carbón sub-bituminoso se obtenía una captura de Hg muy baja (promedio del 9 %), mientras que durante la combustión de una mezcla de carbonos bituminosos se alcanzaban porcentajes de captura del 61 %.

Park K. S. y cols. [68] compararon en su artículo como afectaba el tipo de carbón a las emisiones y observaron que en el caso de trabajar con antracitas, las emisiones de Hg en el gas de combustión eran mayores en comparación con la utilización de carbones bituminosos (ver Tabla 4). Zhang L. y cols. [33], también estudiaron como afectaba el tipo de carbón a la especiación y comportamiento del Hg, en este caso, realizaron un estudio de distintos tipos de carbones y observaron que trabajando con lignitos era cuando mayores emisiones se producían, mientras que trabajando con carbones bituminosos era cuando el nivel de emisiones era menor (ver Tabla 5).

Destaca como en todas las experiencias consultadas, las emisiones son menores en el caso de trabajar con carbones de tipo bituminoso, esto es debido principalmente a que la mayoría del mercurio gaseoso en las calderas que queman carbón bituminoso se produce en forma de Hg^{2+} , que se elimina mediante la instalación de sistemas de desulfuración, mientras que en las que queman carbón sub-bituminoso y lignito, el mercurio gaseoso se produce en forma de Hg^0 , aumentando la dificultad de su eliminación.

Tabla 4 Concentración de Hg y emisiones en función del carbón empleado como combustible [68].

Tipo de carbón	[Hg] entrada precipitador electrostático ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	[Hg] gases de combustión ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
Antracita	10,44-37,77	3,93-31,99
Bituminoso	1,01-5,41	2,03-4,39

Tabla 5 Rango de emisiones de Hg y media de emisiones de Hg para distintos tipos de carbones [33].

Tipo de carbón	Rango de emisiones (g/TJ)	Media de emisiones (g/TJ)	[Hg] en el carbón (ppm)
Lignito (EE.UU)	1,723-24,04	6,79	0,1712
Sub-bituminoso (EE.UU)	0,198-4,565	2,08	0,0692
Bituminoso (EE.UU)	0,046-12,50	1,63	0,0812
Bituminoso (China)	0,052-12,06	4,70	0,1438

4. Emisiones y comportamiento del mercurio en experiencias de combustión y cocombustión

La instalación experimental de combustión, que va a ser descrita posteriormente, utiliza sólidos pulverizados como combustible. A pesar de que la bibliografía acerca de emisiones y comportamiento de metales traza durante cocombustión no es muy extensa, se ha llevado a cabo una revisión del estado del arte sobre experiencias similares tanto en dispositivos a gran como a pequeña escala. En primer lugar se comentarán distintas experiencias de combustión de carbón pulverizado, para después continuar con experiencias de cocombustión en plantas de combustible pulverizado. En dichas experiencias, se tratarán temas como las técnicas de análisis con las que se trabaja, los factores que afectan al comportamiento y la especiación del Hg, y los dispositivos para la eliminación del Hg que se utilizan, entre otros.

4.1. Experiencias de medida experimental del Hg en combustión

En combustión de carbón, las experiencias han estado centradas principalmente en la medida de Hg en grandes centrales térmicas, mientras que respecto a las instalaciones pequeñas hay menos resultados. En la mayoría de las experiencias de combustión que se han consultado se trabaja con carbones bituminosos y para el control de las partículas se dispone de precipitadores electrostáticos o filtros de mangas. En todas ellas se realizan mediciones tanto de muestras sólidas como de muestras gaseosas. Por norma general, los puntos de localización de muestreo de gases se encuentran situados tanto a la entrada como a la salida del dispositivo de control, y en los casos en los que se trabaja con sistema de desulfuración, además se dispondrá de un punto de muestreo adicional a la salida del desulfurador. Por otro lado, los puntos de muestreo de sólidos se encuentran en el sistema de alimentación, donde se encuentra la materia prima que se utiliza, y en la parte inferior del reactor, donde se recogen las cenizas. En la Tabla 6 se muestran las características más importantes de las experiencias revisadas.

Tabla 6 Experiencias de combustión de carbón.

Bibliografía	Potencia	Combustible Principal	[Hg] (b.h.)	Dispositivo de control
Zhang L. y cols. (2008) [33]	200 MWe	Carbón bituminoso	0,01-0,28 ppm _w	Precipitador electrostático
	600 MWe	Carbón bituminoso		Precipitador electrostático + Sistema de desulfuración
	600 MWe	Carbón bituminoso		Precipitador electrostático
	50 MWe	Carbón bituminoso		Filtro de mangas
	200 MWe	Carbón bituminoso		Filtro de mangas
Bilirgen H., Romero C. (2012) [11]	810 MWe	Carbón sub-bituminoso	0,05-0,07 ppm _w	Precipitador electrostático + Sistema de desulfuración
Glodek A., Pacyna J. M. (2009) [69]	1345 MWe	Carbón lignito	0,066-0,076 ppm _w	Precipitador electrostático + Sistema de desulfuración
Zhang L. y cols. (2012) [70]	-	Varios	0,02-0,673	Filtro de fibra de vidrio
Galbreath K. C y Zygardicke C. J. (2000) [71]	11,66 kW _t	Carbón sub-bituminoso	-	Filtro de mangas

Respecto a las experiencias a gran escala, destaca la mayor utilización de precipitadores electrostáticos como dispositivos de control. Según Zhang L. y cols. [33] en las plantas que se

encontraban equipadas con precipitadores electrostáticos se observaba mayor emisión de Hg^0 , mientras que en las instalaciones que se encontraban equipadas con filtros de mangas, la cantidad de Hg^{2+} que se emitía era superior a la cantidad de Hg^0 . Respecto al mercurio vinculado a partículas (Hg_p) se supuso en todas las instalaciones, que todo el que entraba en el dispositivo de control de contaminación (precipitador o filtro) era eliminado en su totalidad o se encontraba en proporciones muy bajas. En muchas de las instalaciones destaca la utilización de sistemas de desulfuración que ayudan a conseguir un aumento en la reducción de las emisiones de la instalación.

Para el análisis del gas de combustión, por norma general y como recogen Zhang L. y cols. [33], y, Bilirgen H. y Romero C. [11] en sus estudios, se utiliza el método Ontario Hydro. A continuación, una vez que las muestras de Hg han sido recogidas en las distintas soluciones, se analizan mediante CV-AAS o CV-AFS. Otra opción para el análisis de gases, como recogen Meij R. y te Winkel H. [72], consiste en la utilización de carbones activados o frascos lavadores “de Graaff”; en este caso se trabajó con CV-AFS para el posterior análisis de las muestras. Respecto al Hg presente en muestras sólidas, se analizó mediante la utilización de un dispositivo de medida como podría ser el MILESTONE DMA-80. Resulta habitual, y en la mayoría de las referencias consultadas así lo expresan, la utilización de dispositivos que trabajen online y permitan observar en tiempo real las emisiones de Hg en distintos puntos de la instalación.

En lo que respecta a la medición de emisiones de Hg en instalaciones a pequeña escala, destaca la utilización de diferentes tipos de carbones; todos ellos con un contenido en Hg muy distinto. A diferencia de trabajar a gran escala, donde se suele utilizar precipitadores electrostáticos como dispositivo de control de partículas, a escala de laboratorio se trabaja con filtros de mangas; principalmente por temas económicos. Zhang L y cols. [70] estudiaron la combustión de distintos tipos de carbones (lignitos, antracitas, sub-bituminosos y bituminosos) en una instalación a escala piloto (“droptube”), mientras que Galbreath K. C y Zygarlicke C. J. [71] se centraron en estudiar las transformaciones que sufría el Hg en el gas de combustión, en este caso procedente de la combustión de carbón sub-bituminoso. Zhang L y cols. [70] trabajaron con un analizador de mercurio directo (MILESTONE DMA-80), con el que analizaban las partículas recogidas en el filtro de fibra de vidrio, mientras que el mercurio gaseoso era absorbido en borboteadores y analizado mediante ICP-MS. Por su parte, Galbreath K. C y Zygarlicke C. J. [71] trabajaron con el método 29 de la EPA para el análisis del gas de combustión y además, disponían de dispositivos capaces analizar el Hg gaseoso de forma online se (Semtech Hg2000 y PS Analytical Sir Galahad).

4.2. Experiencias de medida de Hg en cocombustión de carbón y otros residuos

A continuación se comentan tanto las experiencias a gran escala como a pequeña escala en lo que se refiere al tema de cocombustión de carbón con residuos. Debido a que es un tema en el que la información es escasa, el estudio se ha centrado en la revisión de instalaciones que trabajan a menor escala. En la mayoría de las experiencias revisadas se trabaja con carbón bituminoso como combustible principal y biomasa como combustible secundario; encontrándose, por norma general, el porcentaje de sustitución de combustible principal entre un 5 y un 20 % (en energía). Del mismo modo a como ocurría en las experiencias de combustión, se toman muestras tanto sólidas como gaseosas. Las muestras gaseosas se toman tanto a la entrada como a la salida del dispositivo de control, mientras que las muestras sólidas se toman en las cenizas (volantes y de fondo) y en los combustibles que se alimentan. En la Tabla 7 se muestran las características más importantes de las experiencias revisadas.

Tabla 7 Experiencias de combustión de carbón y cocombustión de carbón con biomasa.

Bibliografía	Escala	Potencia	Combustible Principal	Combustible Secundario	Dispositivo de control
Laudal D. L., Thompson J. S., 2000 [36]	Gran escala	57 MW	Carbón bituminoso	-	Precipitador electrostático
	Gran escala	57 MW	Carbón bituminoso	Residuos plásticos	Precipitador electrostático
	Gran escala	57 MW	Carbón bituminoso	Residuos de papel	Precipitador electrostático
	Gran escala	57 MW	Carbón bituminoso	Residuos plásticos y de papel	Precipitador electrostático
Freeman M.C. y cols. (2000) [73]	piloto	0,11 MW _e	Carbón bituminoso	-	Filtro de mangas
	piloto	0,11 MW _e	Carbón bituminoso	Madera tratada	Filtro de mangas
Zhuang Y., Miller S. J., 2006 [12]	piloto	0,055 MW _e	Carbón sub-bituminoso	-	Filtro Híbrido avanzado
	piloto	0,055 MW _e	Carbón sub-bituminoso	Llanta de neumático	Filtro Híbrido avanzado
Díaz-Somoano M. y cols. (2006) [74]	Laboratorio	-	Carbón	Bio-residuos	-
Sable S. P. y cols. (2007) (Parte 1 y 2) [34,35]	piloto	0,050 MW _e	Carbón bituminoso	Biomasa	-

Respecto a las experiencias a gran escala, Laudal D. L. y Thompson J. S. [36] realizaron en Pittsburgh una serie de experimentos de cocombustión en los que se estudió, entre otras cosas, la especiación del Hg. Las muestras de gases de combustión se analizaban mediante el método Ontario Hydro, además, a lo largo de la instalación estaban instalados una serie de medidores que trabajaban en continuo (Semtech Hg 2000 y Tekran Model 2537A), a través de los cuales se podía llevar a cabo una medición a tiempo real. Por otro lado, para el análisis de las muestras sólidas, en primer lugar se producía su digestión con HNO₃ o HCl y a continuación mediante CV-AAS, se determinaba el Hg en la muestra. Como se muestra en la Tabla 8, se realizaron experimentos de combustión y cocombustión apreciándose un descenso de las emisiones de Hg en el caso de trabajar con combustibles alternativos al carbón. Un hecho que se repitió en todos los experimentos fue la captura casi en su totalidad del Hg_p a su paso por el precipitador.

Tabla 8 Concentración de Hg a la entrada y a la salida del precipitador [36].

	Entrada precipitador				Salida precipitador			
	Hg total	Hg _p	Hg ⁰	Hg ²⁺	Hg total	Hg _p	Hg ⁰	Hg ²⁺
	(μg/m ³)				(μg/m ³)			
Carbón	5,15	3,2	0,22	1,73	3,20	0,007	1,21	1,98
Carbón + Papel	2,77	2,41	0,21	0,15	1,52	0,004	0,81	0,71
Carbón + Plásticos	3,22	2,04	0,38	0,8	2,13	0,006	0,88	1,24
Carbón + Papel + Plásticos	2,97	2,45	0,25	0,27	1,46	0,03	0,79	0,64

Freeman M. C. y cols. [73], por su parte, se centraron en buscar una reducción de las emisiones tanto de gases efecto invernadero como de otro tipo de emisiones (ej. metales traza). En este caso, los experimentos se llevaron a cabo a escala piloto en una instalación con una potencia de 0,11 MW_e, en la que se trabajó con carbón y madera tratada. Se disponía de un filtro de mangas como dispositivo de control de partículas y tanto a la entrada como a la salida del mismo se realizó la toma de muestras; en este caso se utilizó el método 29 de la EPA como técnica para el análisis de los gases de combustión. En líneas generales y como se muestra en la Tabla 9, se observó una ligera reducción en los valores de emisiones de Hg en el

gas de combustión realizando cocombustión con madera tratada con pentaclorofenol, este hecho probablemente era debido a la menor cantidad de cenizas presente en el combustible secundario en comparación con la cantidad de cenizas presente en el carbón. En el caso en el que se trataba la madera con creosota, las emisiones de Hg aumentaban ligeramente durante los experimentos de cocombustión.

Tabla 9 Emisiones de metales traza en los distintos experimentos (g/MJ) [73].

	Carbón base	10 % madera ("creosota")	10 % madera (PCP)
Mercurio	9,18E-06	9,40E-06	8,29E-06

Al igual que Freeman y cols. [73], Zhuang Y. y Miller S. J. [12] también llevaron a cabo una serie de ensayos a escala piloto en una instalación, en este caso de 55 kW_t. Se pretendía evaluar el impacto que provocaba en las especies de Hg presentes en el gas de combustión, la utilización de residuos de llanta de neumático como combustible secundario. A diferencia de los casos anteriores, en este caso se trabajó con carbón de tipo sub-bituminoso como combustible principal. Hasta aquí, en las experiencias comentadas anteriormente, los dispositivos de control de partículas fueron precipitadores electrostáticos o filtros de mangas (los dos tipos de dispositivos más comunes). Sin embargo, Zhuang y Miller apostaron por la utilización de un filtro híbrido avanzado; un dispositivo de control de partículas que combina características tanto de los precipitadores electrostáticos como de los filtros de mangas, permitiendo obtener eficiencias de eliminación del 99,99 %. La posición que ocupa el filtro híbrido es similar a la que ocupan los otros dispositivos en las instalaciones de combustible pulverizado y del mismo modo a los casos anteriores, las medidas se realizaron tanto a la entrada como a la salida del filtro. La especiación del Hg se llevó a cabo del mismo modo a como fue realizada por Laudal y Thompson, es decir, mediante el método Ontario Hydro. Durante los experimentos realizados (ver Tabla 10), los autores observaron que a medida que el porcentaje de sustitución de combustible principal aumentaba, se apreciaba una mejora en el grado de oxidación del Hg, posiblemente favorecida por la aparición de reacciones homogéneas entre el Cl generado en el gas de combustión y el Hg⁰, disminuyendo de este modo la cantidad de Hg⁰ presente en el gas de combustión y aumentando la proporción de Hg²⁺ (especie que se elimina con mayor facilidad).

Tabla 10 Concentración de Hg a la entrada y a la salida del filtro híbrido avanzado.

	Entrada filtro				Salida filtro			
	Hg total	Hg _p	Hg ⁰	Hg ²⁺	Hg total	Hg _p	Hg ⁰	Hg ²⁺
	(μg/m ³)				(μg/m ³)			
Carbón	13,7	0,2	11,2	2,3	10,7	0	7,8	2,9
Carbón + 5 % Llanta de neumático	13,4	0	7	6,4	11,7	0	2,3	9,4
Carbón + 10 % Llanta de neumático	14,3	1,2	0,9	12,2	10,2	0	0,2	10

Por último, Sable S. P. y cols. [34,35] llevaron a cabo diversos estudios en la Universidad Tecnológica de Delft (Holanda) sobre la partición del Hg en cocombustión de combustibles pulverizados. Para los experimentos se trabajó, al igual que en la mayoría de las experiencias consultadas, con carbón bituminoso altamente volátil, mientras que como combustibles secundarios se trabajó con estiércol de pollo, residuo de oliva y madera de demolición.

A lo largo de todos los ensayos se fueron realizando mediciones online de las concentraciones de Hg gaseoso total y elemental, así como mediciones del Hg presente en las cenizas. La técnica que utilizaron los autores de estas investigaciones para el análisis del Hg en las cenizas fue la espectroscopía de absorción atómica con vapor frío (CV-AAS), mientras que para el resto

de elementos que se analizaban (Ca, Cu, Fe, Al, Si, y K), se trabajó con espectroscopia de emisión atómica con plasma acoplado inductivo (ICP-AES). Por su parte, el análisis del gas de combustión se determinó de forma on-line mediante un analizador Semtech Hg 2010 y un espectrómetro. En la Tabla 11, se puede apreciar como mediante la utilización de residuo de oliva y madera las emisiones de Hg total y Hg⁰ disminuyen; esta disminución de la cantidad de Hg se hace más evidente con una mayor adición de combustible secundario. Por otro lado, mediante la utilización de estiércol de pollo se aprecia como las emisiones de Hg total aumentan, sin embargo, el mercurio en su forma elemental disminuye debido sobre todo a la elevada cantidad de Cl presente en el combustible secundario.

Tabla 11 Concentración de Hg durante los experimentos de combustión y cocombustión.

	Hg (g)	Hg0 (g)
	μg/m ³	
Carbón	2,3	1,2
Carbón + 10 % estiércol de pollo	3	0,55
Carbón + 20 % estiércol de pollo	3,9	0,1
Carbón + 10 % residuo de oliva	1,3	0,8
Carbón + 20 % residuo de oliva	1	0,45
Carbón + 10 % madera	0,7	0,55
Carbón + 20 % madera	0,6	0,45

De la revisión bibliográfica se puede concluir que la adición de combustible secundario ayuda a reducir la cantidad de Hg que se emite a la atmósfera. Los puntos de localización de muestreo de gases siempre se encuentran tanto a la entrada como a la salida del dispositivo de control de partículas que se utilice; filtro de mangas, precipitador electrostático o filtro híbrido avanzado. Para llevar a cabo el muestreo de gases, por norma general se utiliza el método Ontario Hydro; la muestra pasa por el tren de muestreo, recordar que estaba formado por borboteadores en cuyo interior había distintas soluciones que capturaban el Hg. En los borboteadores que contienen soluciones de KCl es donde se quedará retenido el Hg²⁺, por su parte, el Hg⁰ quedará retenido en los borboteadores que contienen soluciones ácidas de peróxido de hidrógeno y soluciones ácidas de permanganato de potasio. En lo que respecta al Hg_p, en la mayoría de las experiencias se asume que la totalidad del mismo queda retenida en el dispositivo de control. A continuación, las soluciones recogidas en los borboteadores se analizan en laboratorio mediante AAS. Por su parte, para llevar a cabo el análisis de muestras de origen y cenizas se suele trabajar con CV-AAS.

5. Descripción de la instalación experimental

El laboratorio en el cual se van a efectuar los distintos experimentos, que en la presente memoria van a quedar fijados, se encuentra situado en el edificio Betancourt de la Universidad de Zaragoza. Este laboratorio pertenece al centro de investigación CIRCE y está formado por: dos quemadores, uno de tipo ciclónico y otro de tipo “swirl”, equipos de pretratamiento de la biomasa (secado y molienda) y una serie de equipos auxiliares para transporte del material, disipadores de calor, bombas, etc. La potencia térmica de los quemadores supera los 500 kW_t, mientras que el flujo másico de sólidos (incluyendo molienda y secado) se encuentra entre 50 y 300 kg/h [75]. En la Fig. 3, se puede apreciar una vista general del laboratorio.



Fig. 3 Vista general del laboratorio [75].

Está previsto que la experimentación se realice en el quemador de tipo “swirl” de 500kW_t. Los sistemas más importantes que componen este equipo se representan en la Fig. 4. Entre estos sistemas se encuentran el sistema de combustión, el sistema de alimentación de aire y el sistema de alimentación de combustible, existe un cuarto sistema, que sería el sistema de refrigeración. A continuación se van a explicar de una forma breve cada uno de los sistemas (para una información mucho más detallada ver Anexo 7).

Sistema de combustión → Está compuesto principalmente por un quemador de premezcla de tipo “swirl” de 500 kW_t situado en la parte superior de la cámara de combustión. En su interior es donde se va quemar el combustible pulverizado alimentado. El quemador consiste en una cámara cilíndrica colocada en posición vertical que está formada por un circuito de aire y combustible, el conducto de aire secundario y un ignitor de gas natural [75-78].

Sistema de alimentación de aire → En la instalación se dispone de aire primario y aire secundario; el aire primario se utiliza para transportar el combustible hasta el quemador, mientras que el aire secundario, previamente precalentado a unos 250 °C, se alimenta directamente al quemador. Además del aire primario y secundario, la instalación cuenta con un conducto por el que se transporta el aire para la operación del ignitor, que opera con gas natural [76,78].

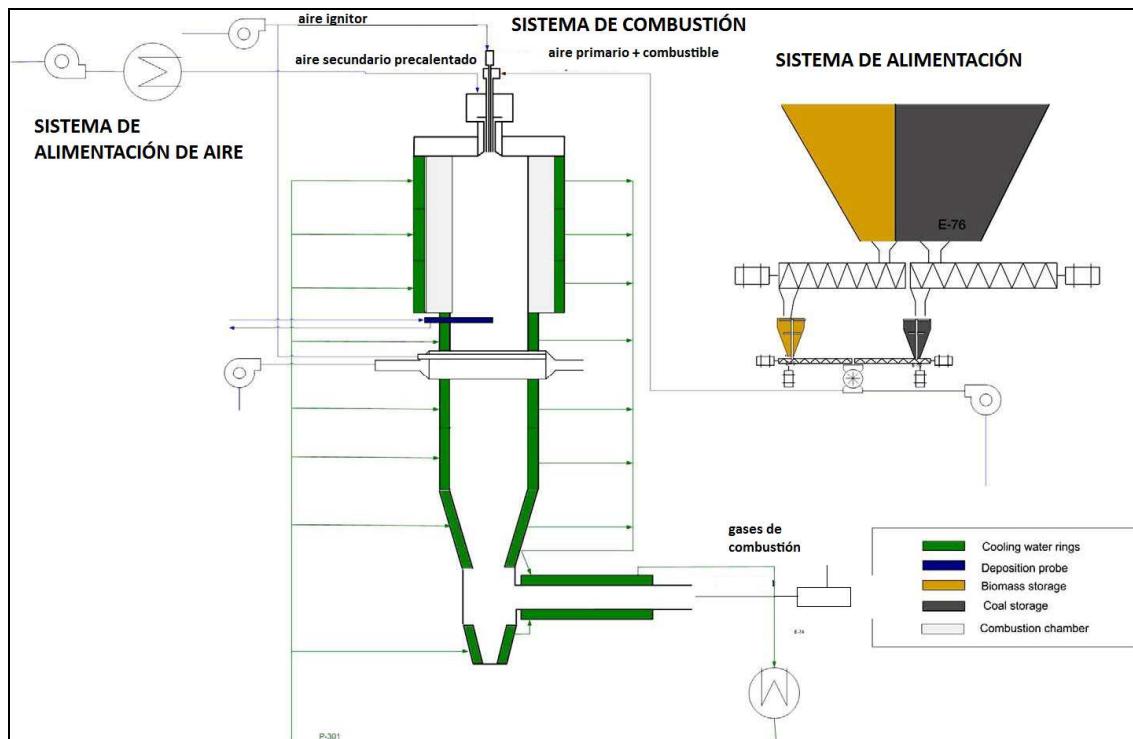


Fig. 4 Esquema de la instalación donde se realizaron las pruebas [78].

Sistema de alimentación de combustible → Los caudales básicos, tanto del carbón como de la biomasa han sido calculados en el apartado 6 de la memoria. En función del PCI de los combustibles y del porcentaje de combustible en la mezcla, se ha estimado que el flujo de masa del carbón se encuentre entre 58,09 y 72,61 kg/h, mientras que el flujo de masa para la biomasa se encuentra entre 5,26 y 36,98 kg/h. Tanto el carbón (color gris en la Fig. 4) como la biomasa (color amarillo en la Fig. 4) se introducen en las diferentes tolvas de alimentación que se tienen. Una vez que ambos combustibles se encuentran en sus respectivas tolvas, mediante tornillos sin fin se alimentan los combustibles a unos tolvinos. En ese momento los dos combustibles se mezclan y mediante la adición de aire primario se conduce la mezcla al quemador donde tendrá lugar la reacción de combustión [76,79].

Sistema de refrigeración → El sistema de refrigeración está formado por una bomba de circulación, un aerorrefrigerador, un vaso de expansión, una bomba de impulsión, válvulas de selección del circuito de agua y un sistema de regulación del caudal de agua. La bomba de circulación se encarga de transportar el agua caliente que sale de la cámara hacia el aerorrefrigerador con el objetivo principal de disipar el calor que se ha absorbido en la cámara de combustión. Una vez que el agua llega al aerorrefrigerador, y se consigue disipar todo el calor absorbido, se retorna de nuevo a la instalación. El siguiente elemento del sistema de refrigeración es el vaso de expansión, cuya función principal consiste en absorber las variaciones del volumen de agua de la instalación. Se cuenta también con una bomba de impulsión a través de la cual poder aumentar la presión del agua en los conductos, reduciendo de este modo el riesgo de formación de vapor. Las válvulas de selección del circuito de agua, por su parte, son las encargadas de distribuir el agua de refrigeración por la cámara torsional o por el quemador premezcla. Finalmente, dentro del sistema de refrigeración se cuenta con un sistema de regulación del caudal de agua para poder refrigerar la cámara de combustión del quemador [76].

6. Plan de pruebas

Hasta este punto, se han explicado los factores teóricos, es decir, los aspectos generales acerca de tema de estudio del presente trabajo: los factores que afectan al comportamiento y la especiación del Hg durante la cocombustión y su relevancia en el proceso, las distintas técnicas utilizadas para la determinación del Hg en muestras sólidas y gaseosas, así como los dispositivos que se pueden utilizar para medir el Hg y finalmente, aspectos relacionados con la instalación donde se van a llevar a cabo los experimentos. A continuación se va a definir el plan de pruebas a seguir durante los experimentos que se van a llevar a cabo en la instalación estudiada.

Se ha visto que en instalaciones similares a la descrita en el apartado 5, se trabaja con precipitadores electrostáticos o filtros de mangas como dispositivos para el control de las partículas. En este caso se dispone en la instalación de un filtro cerámico, que actualmente está en bypass, pero que se conectará a la salida de los gases de combustión con el fin de conseguir retener la mayor parte del Hg.

6.1. *Tipos de combustibles a utilizar*

Debido a que se quieren estudiar las emisiones de Hg y su especiación, se ha decidido trabajar con un tipo de carbón que presente una cantidad apreciable de Hg y Cl, que como se ha comentado en la sección 3.1., se trata de uno de los factores más importantes e influyentes en la especiación del Hg. Para la elección del carbón que se va emplear como combustible principal, se ha realizado una revisión bibliográfica, que se refleja en el Anexo 2 y en la que se han estudiado varios carbones. El objetivo de esta revisión consiste en seleccionar el tipo de carbón que presente unas características adecuadas, así como una buena disponibilidad, para de este modo poder ser empleado en la instalación. Se ha decidido trabajar con un carbón bituminoso de similares características al empleado en los estudios llevados a cabo por Barbosa R. y cols. [80]. Se trata de un carbón bituminoso procedente de la mina a cielo abierto situada en El Cerrejón (Colombia), el cual presenta un contenido de Hg de 0,27 ppm, en comparación con el resto de carbones que se estudiaron era el carbón que presentaba el valor de concentración de Hg más elevado.

En el caso de que haya problemas en la disponibilidad del carbón seleccionado, se ha estimado oportuno el estudio de otras opciones. Como alternativa al carbón de Barbosa R. y cols. [80], se tiene la posibilidad de trabajar con dos tipos de carbones bituminosos procedentes de Asturias, uno de ellos de San Nicolás y otro de Montsacro [81]. En la Tabla 12 se muestra una comparativa entre los carbones procedentes de Asturias y de Colombia. Respecto al contenido en cenizas y volátiles los valores son parecidos en los tres casos, por otro lado, en lo que respecta al contenido de Hg sí que se aprecian diferencias; el contenido de Hg que presentan los carbones asturianos es inferior al que presenta el carbón de Colombia.

Tabla 12 Carbones seleccionados para quemar en la instalación.

Carbón	Cenizas (% b.s.)	Volátiles (% b.s.)	Hg (ppm _w)
El Cerrejón (Colombia)	12,6	37	< 0,27
San Nicolás (Asturias)	10,2	35,1	0,071
Montsacro (Asturias)	17,2	26,3	0,190

Como combustible secundario se va a trabajar con biomasa y debido a que la especiación del Hg se ve afectada por numerosos factores, como puede ser el contenido de Cl, Ca, S en el combustible y la presencia de carbón in quemado en las cenizas, se ha decidido trabajar con

distintas biomasas para comprobar en qué modo afectan todos estos parámetros a la especiación del Hg. Del mismo modo que en el caso del carbón, se ha realizado una revisión bibliográfica a partir de la cual se han seleccionado los tres tipos de biomasas con los que se van a realizar los experimentos. Debido a que el contenido en Cl presente en el combustible es uno de los factores más importantes en la especiación del mercurio, se ha decidido emplear una biomasa con un elevado contenido en Cl, como puede ser el estiércol de pollo, otra con un contenido el Cl muy pequeño, como los pellets de madera y una biomasa que tenga una composición intermedia, como por ejemplo el cardo. En la Tabla 13 se muestra el análisis elemental e inmediato, el poder calorífico inferior (PCI) y las concentraciones de Hg y Cl para cada uno de los combustibles seleccionados. Estos análisis se muestran a título informativo; se deberán repetir a la hora de realizar los ensayos.

Tabla 13 Carbón y biomasas seleccionados

		Barbosa R. y cols. [80]		Cao Y. y cols. [59]			Bartolomé C. y cols. [78]		
		Carbón Bituminoso		Estiércol de pollo		Madera		Cardo	
Análisis inmediato	C _F	43,85	%	9,89	%	17,91	%	12,68	%
	Volátiles	32,19		49,14		75		69,23	
	Humedad	13		9,31		6,57		10,09	
	Cenizas	10,96		31,66		0,52		8	
Análisis elemental (base seca y libre de cenizas)	C	75,97	%	51,19	%	46,91	%	50,77	%
	H	5,38		6,01		5,93		6,37	
	N	1,6		7,48		0		0,25	
	O	15,41		33,66		47,15		42,52	
	S	1,1		1,63		0,01		0,13	
PCI (base húmeda)		24790	kJ/kg	9760,64	kJ/kg	17094,44	kJ/kg	16002,06	kJ/kg
Elementos importantes (base seca)	Hg	< 0,27	ppm _w	0,01	ppm _w	< 0,01	ppm _w	< 0,01	ppm _w
	Cl	0,07	%	22340	ppm _w	132	ppm _w	0,95	%

6.2. Puntos de muestreo

En la Fig. 5, se representa un esquema de la instalación objeto de estudio, con los distintos puntos en los que se van a tomar muestras para analizar el Hg. Se tomarán muestras tanto de sólidos (puntos amarillos) como de gases (puntos azules) a lo largo de la instalación. Debido a que la concentración de Hg puede ser, en algunos casos, muy baja será necesario tomar una serie de precauciones con el fin de evitar pérdidas de información durante el muestreo.

- **Muestras gaseosas**

El muestreo de gases se va a hacer en condiciones estables, una vez que el sistema haya alcanzado condiciones estacionarias (emisiones y temperatura constantes con el tiempo). Tanto a la entrada como a la salida del filtro cerámico se colocarán dos puntos de muestreo para poder analizar el gas de combustión y ver la eficiencia de trabajo que presenta el dispositivo; a la salida del filtro cerámico se colocará un punto de muestreo para determinar la cantidad de Hg que se va a emitir a la atmósfera. En esos puntos se meterá el método Ontario Hydro (OH).

- **Muestras sólidas**

En primer lugar, se tomarán muestras de los combustibles que se van a utilizar para cada experimento. En el punto 1 se tomará la muestra de la biomasa y en el punto 2 se tomará la muestra del carbón; una vez tomada la muestra será analizada en laboratorio mediante CV-AAS. También se realizará un muestreo de sólidos en las cenizas del proceso, tanto en las cenizas de fondo como en las cenizas volantes. En la Fig. 5 se ve como un punto de muestreo se ha colocado a una altura intermedia del reactor (deposition probe), se trata de una sonda de deposición de cenizas refrigerada a 550 °C que se utilizará para determinar el Hg que se deposita en ella.

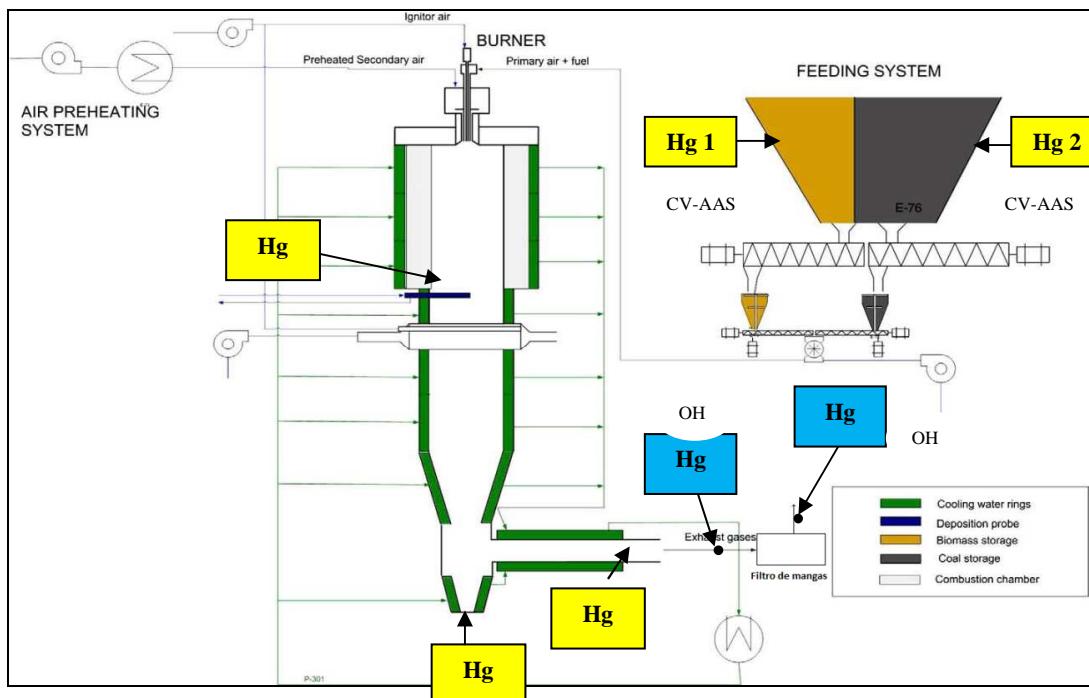


Fig. 5 Diagrama de flujo de la instalación con los puntos de muestreo. Puntos de muestreo sólidos (color amarillo), puntos de muestreo de gases (color azul) [78].

6.3. Descripción de prueba tipo

6.3.1. Descripción de la prueba de medición y el procedimiento de medida

La instalación necesita un periodo inicial de puesta en marcha y precalentamiento de unos 90 minutos, tiempo durante el cual se encuentra en funcionamiento el ignitor de gas natural y se introduce el aire secundario a unos 250 °C. A continuación se inyecta el combustible, pasados aproximadamente unos 30 minutos (tiempo necesario para alcanzar el estado estacionario) se procederá a la realización de la prueba. La duración de cada ensayo en estado estacionario será aproximadamente de 3 horas. Una vez que la prueba de combustión haya terminado se procederá a la toma de muestras sólidas. Las muestras gaseosas se tomarán durante el proceso de combustión.

Para la realización de cada uno de los ensayos se necesitarán cantidades de carbón que oscilan entre 200 y 250 kg, en función del experimento en cuestión, mientras que respecto a las cantidades biomasa, éstas oscilarán entre 20 y 130 kg, dependiendo de la biomasa que se

emplee. Se ha establecido la realización de 14 ensayos, por lo que la cantidad total de carbón que se va a emplear se encuentra entre 2700 y 3000 kg, por su parte para el caso de la biomasa se necesitarán aproximadamente: 350 kg de estiércol de pollo, 200 kg de madera y 220 kg de cardo.

6.3.2. Plan de ensayos

El objetivo consiste en realizar experimentos de combustión y cocombustión para poder comparar si la adición de combustible secundario supone una disminución apreciable en las emisiones de Hg. Además se llevarán a cabo experimentos con distintas proporciones de biomasa con el fin de poder comprobar cómo afecta a la especiación la mayor o menor sustitución de combustible principal.

En primer lugar, se llevará a cabo un proceso de combustión con 100 % de carbón, a continuación, y para cada una de las tres biomasas, se realizarán tres ensayos en los que se trabajará con porcentajes de sustitución de combustible principal de 5, 10 y 20 %.

Con el fin de asegurar la reproducibilidad de los resultados, además de los anteriores se repetirá un experimento para cada combustible empleado. Por consiguiente, se van a realizar un total de 14 pruebas.

6.4. Cálculo de la concentración teórica de Hg en las pruebas

Con el fin de poder disponer de datos sobre la concentración de Hg presente en las muestras, se ha decidido llevar a cabo una estimación del mismo para cada uno de los ensayos. La cantidad de Hg presente en el gas de combustión está relacionada con la cantidad de Hg presente en los combustibles que se queman. Para estimar la cantidad de Hg que se va a emitir, se procederá de la siguiente forma:

En primer lugar, se han realizado los cálculos de combustión teórica estequiométrica de los combustibles obteniendo los flujos máxicos y molares de cada uno de los elementos presentes en el carbón y en la biomasa. A partir del análisis elemental, se ha calculado la cantidad de O₂ estequiométrico y se ha estimado oportuno trabajar con un 15 % de exceso de aire. El siguiente paso ha consistido en determinar los flujos molares y máxicos de los gases de salida. Finalmente, conocidas las cantidades de Hg presente en los combustibles y el volumen de gases de salida, se ha calculado el valor máximo de concentración de Hg a la salida.

En las Tablas 14, 15 y 16 se indican los distintos ensayos que se van a realizar en la instalación con los flujos de alimentación de cada combustible y la concentración de Hg máxima teórica que se podría obtener en cada ensayo. Los cálculos a partir de los cuales se han estimado los flujos de alimentación y las concentraciones de Hg que se muestran en las tablas 14, 15 y 16 se muestran en el Anexo 8.

Tabla 14 Experimentos combustión y cocombustión (Carbón + Estiércol de pollo).

Experimentos	Carbón		Estiércol de pollo		[Hg] mg/m ³ N
	%	Flujo de alimentación (kg/h)	%	Flujo de alimentación (kg/h)	
1	100	72,61	0	0	0,0324
2	95	68,98	5	9,22	0,0304
3	90	65,35	10	18,44	0,0284
4	80	58,09	20	36,88	0,0247

Tabla 15 Experimentos combustión y cocombustión (Carbón + Pellets de madera).

Experimentos	Carbón		Pellets de madera		[Hg] mg/m ³ N
	%	Flujo de alimentación (kg/h)	%	Flujo de alimentación (kg/h)	
1	95	68,98	5	5,26	0,0309
2	90	65,35	10	10,53	0,0293
3	80	58,09	20	21,06	0,0261

Tabla 16 Experimentos combustión y cocombustión (Carbón + Cardo).

Experimentos	Carbón		Cardo		[Hg] mg/m ³ N
	%	Flujo de alimentación (kg/h)	%	Flujo de alimentación (kg/h)	
1	95	68,98	5	5,62	0,0307
2	90	65,35	10	11,25	0,0291
3	80	58,09	20	22,5	0,0257

Se puede apreciar cómo en todos los casos el valor máximo de Hg que se obtendría se encuentra por debajo de 0,033 mg/m³, estando por lo tanto dentro de los límites que la legislación establece. Según el R.D. 653/2003 el valor límite de emisiones de Hg en instalaciones de combustión se encuentra en 0,05 mg/m³.

La utilización de una biomasa con un elevado contenido en Cl favorece la oxidación del Hg, se observa como en la Tabla 15, las emisiones de Hg descienden de una forma más acusada, con la adición de combustible secundario, que en el resto de casos, en los que el contenido en Cl era menor.

6.5. *Medición del Hg en muestras sólidas*

A consecuencia del bajo nivel de concentración del elemento en cuestión a analizar, en este caso el Hg, es necesaria la utilización de una técnica con una alta sensibilidad. Entre las técnicas que se pueden utilizar se encuentran la AAS, AFS e ICP. El principal inconveniente que presentan estas técnicas tiene que ver con que operan principalmente sobre muestras líquidas, por lo que será necesario realizar una digestión de la muestra antes de poder analizar el metal traza en cuestión.

Para cada uno de los combustibles será necesario realizar un análisis elemental e inmediato, según la normativa correspondiente (ver Anexo 8), en el que se determinarán las concentraciones de carbono, hidrógeno, oxígeno, nitrógeno, azufre y cloro. Dicho análisis puede ser realizado en el CSIC, donde disponen de las técnicas necesarias para llevar a cabo el análisis elemental e inmediato. A continuación se realizará el análisis de los elementos minoritarios presentes en los combustibles a través del servicio de análisis del CSIC. La técnica que se va a utilizar para determinar el Hg en las muestras sólidas debe ser una técnica altamente sensible que nos permita realizar la medición con una precisión muy alta y evitar de este modo la perdida de información, para ello se van a comentar los aspectos más relevantes de cada una de las posibles técnicas que pueden seleccionadas para el estudio. Trabajar con CV-AAS permite asegurar una buena sensibilidad ya que se trata de una técnica de análisis rápido y su coste económico es menor en comparación con las técnicas que utilizan espectrómetros de llama. Otra opción consistiría en trabajar con CV-AFS, esta técnica es muy sensible, permite alcanzar límites de sensibilidad de ppm. También sería posible llevar a cabo un análisis directo mediante descomposición térmica, este método va enfocado a los casos en los que el número de muestras a tratar es muy grande y su sensibilidad y precisión no es tan alta como la que ofrecen las técnicas anteriores. Una última técnica podría ser la utilización de

ICP-MS, sin embargo, esta técnica tienen un coste económico considerable llegando a ser de 3 a 5 veces superior en comparación con CV-AAS y CV-AFS [82].

El método que se ha seleccionado para analizar las muestras sólidas en la instalación va a estar basado en la técnica de CV-AAS o CV-AFS.

- **Determinación del mercurio total**

Para llevar a cabo este tipo de análisis, es frecuente hacer uso de la generación de vapor frío de Hg^0 . Se requiere un tratamiento previo de las muestras, en el que todo el Hg se transforme a Hg^{2+} . De modo que cuando el Hg^{2+} se ponga en contacto con el agente reductor, se formará Hg^0 que será purgado de la disolución en la que se encontraba y dirigido al detector. Las muestras sólidas pueden ser analizadas para la determinación del Hg total, pero para ello deberán ser tratadas adecuadamente, debido a que la mayoría de las técnicas analíticas empleadas en la determinación de Hg total requieren que la muestra se encuentre en estado líquido.

Muestras de origen → Como la concentración de Hg presente en el carbón y en las biomasas es muy baja, especialmente en el caso de las biomasas, la determinación del mercurio total va a realizarse mediante la utilización de una técnica altamente sensible (**CV-AAS o CV-AFS**).

Cenizas → Se procederá de un modo similar al análisis de los combustibles de origen y se trabajará con la misma técnica.

Se podría haber utilizado un analizador directo de Hg (**MILESTONE DMA-80 o PS Analytical Sir Galahad Mercury Analyser model 10.525** asociado a un **Disociador térmico-PSA 50.042**) para la determinación tanto de muestras de origen como de cenizas, pero supondría una inversión innecesaria.

6.6. Medición del Hg en muestras gaseosas

Para llevar a cabo la toma de muestras gaseosas se trabajará con el **método Ontario Hydro**. Se trata de un método a través del cual se pueden determinar las emisiones de mercurio total y además, determinar las diferentes especies de Hg separando eficazmente el mercurio elemental (Hg^0) del mercurio divalente (Hg^{2+}). Por norma general, se trata del método más utilizado por los autores de la bibliografía consultada debido a que permite la determinación del Hg en sus tres formas. En la primera mitad del tren de muestreo se recogerá el Hg_p , a continuación, en los borboteadores que contienen la disolución acuosa de KCl se recogerá el Hg^{2+} y finalmente, en el borboteador que contiene la solución de ácido nítrico/peróxido y en los borboteadores de permanganato de potasio acidificado se recogerá el Hg^0 .

6.7. Especiación del Hg

La especiación o análisis de especies químicas contempla el estudio de los diferentes estados de oxidación de un elemento, en este caso del Hg, o de especies orgánicas-metálicas individuales (como por ejemplo el metilmercurio). Según la IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), y como publica en su artículo Michalke B. [83], la especiación química es la identificación y cuantificación de las diferentes especies químicas de un mismo elemento presentes en una muestra o matriz, de manera que la suma de todas esas especies corresponde con el contenido total del elemento estudiado en la muestra.

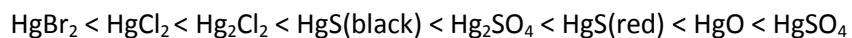
Es necesario utilizar un método analítico altamente sensible y selectivo para que la identificación, caracterización y determinación de las distintas formas del Hg sea la adecuada. Estos métodos deben incluir el menor número de etapas posibles para evitar posibles interferencias como podría ser la contaminación de la muestra, la pérdida de muestra, etc. Es por ello que para la realización de la especiación del Hg se suelen utilizar métodos que combinen técnicas de separación cromatográfica con un detector atómico sensible (generalmente un espectrómetro de absorción, de emisión atómica o de masas). Las dos especies de mercurio de mayor relevancia son el Hg (II) y el metilm汞 (CH₃Hg⁺). Lo normal es que debido a las bajas concentraciones de estas especies, sea necesaria la utilización de una etapa de preconcentración para alcanzar niveles de concentración detectables por la técnica analítica seleccionada [84].

Para la detección de las especies de Hg, la opción más empleada consiste en el acoplamiento de un detector atómico “on-line” con la columna cromatográfica (GC o HPLC). Actualmente destacan los siguientes detectores: espectrometría de absorción atómica (AAS), espectrometría de fluorescencia atómica (AFS), espectrometría de emisión atómica (AES) y el plasma acoplado inductivamente con espectrometría de masas (ICP-MS).

- **Muestras sólidas**

La identificación de las especies de Hg en el carbón, la biomasa y las cenizas puede llevarse a cabo mediante espectroscopía de absorción con rayos X (XAS) o espectroscopía fotoelectrónica con rayos X (XPS) [85-88]. Sin embargo, el uso de estas técnicas para la caracterización de la superficie de los carbones y las cenizas no es nada fácil, debido principalmente a la baja concentración del Hg en las muestras. Los análisis del Hg mediante la utilización de XPS tienen la desventaja adicional de las interferencias espectrales que causa el silicio, presente en la muestra [87].

Otro método que se puede emplear para la especiación del Hg en muestras sólidas consiste en la realización de una desorción térmica inducida. Aunque no había sido tenido en cuenta para llevar a cabo la especiación del Hg en muestras sólidas hasta hace muy poco tiempo [22, 89,90]. El mayor atractivo que presenta esta técnica consiste en su capacidad de desorber diferentes especies de Hg a diferentes temperaturas. A continuación se muestran las distintas especies de Hg, ordenadas según ratios de temperatura ascendentes a los cuales las especies se desorben [91]:



- **Muestras gaseosas**

Una forma mediante la que se puede llevar a cabo la especiación del Hg en muestras gaseosas consiste en la utilización de trampas, que pueden ser una disolución o un tren de disoluciones. Otra opción consistiría en la utilización de un instrumento comercial que sea capaz de realizar mediciones de Hg. Estos dispositivos permiten realizar de forma simultánea la toma de muestra y el análisis de las especies de Hg.

A comienzos de la década de los noventa se pusieron en marcha una serie de programas para la caracterización de determinados agentes contaminantes en el aire. Entre estos programas se incluían como agentes contaminantes, las especies de Hg. Debido a que por aquel entonces, no había ningún método para el muestreo de las especies de Hg por separado, el método 29 de la EPA (ver apartado 2.2 y Anexo 4) y el método Bloom, fueron los métodos que se seleccionaron para llevar a cabo

la especiación del Hg. Sin embargo, el método 29 de la EPA y el método Bloom no ofrecían una especiación del Hg adecuada. Actualmente, el método que está reconocido como el método para la medición del mercurio total y las especies de mercurio es el método Ontario Hydro.

Para la realización de la especiación se podrían utilizar dispositivos de emisión continuos como el PSAnalytical Sir Galahad II, el RA-915, MERCEM o el Semtech Hg 2010 (ver apartado 2.3). Este tipo de dispositivos presentan el inconveniente de que son tecnologías relativamente nuevas y es necesario un mayor desarrollo. Cuando se utiliza este tipo de dispositivos para llevar a cabo la especiación del Hg, pueden aparecer problemas en relación con el transporte cuantitativo de las especies de mercurio de los gases de combustión hacia el detector de mercurio [92].

6.8. *Medida de otros factores*

Además de la determinación del Hg, es necesario prestar atención a otra serie de factores, que como ya se comentó en el apartado 3, van a afectar a las emisiones de Hg y a su especiación. Dentro de estos factores se encuentran principalmente, el Ca, el S y el carbón in quemado presente en las cenizas. Una vez que se hayan realizado las determinaciones de las distintas especies de Hg en las muestras recogidas de la instalación se procederá a determinar estos factores y a observar el modo en el que afectan durante el proceso.

Tanto el Cl como el S quedarán determinados en los análisis realizados para cada una de las muestras mediante las técnicas seleccionadas en el apartado 6.5 y 6.6. Se efectuará análisis de los componentes mayoritarios y minoritarios de las cenizas mediante ICP-AES, análisis que actualmente se puede realizar en los laboratorios del CIEMAT en Lubia (Soria). Para determinar el contenido de carbón in quemado presente en las cenizas se llevará a cabo mediante el método ASTM D 3178, el cual podrá ser llevado a cabo en el Instituto de Carboquímica (ICB) o bien en el laboratorio analítico de CIRCE.

6.9. *Limpieza de la instalación*

Por último, con el fin de poder tener unas condiciones de trabajo durante la realización de los 14 ensayos que se prevén, es necesario realizar la limpieza de la instalación tras la finalización de cada experimento. Se deben comprobar posibles fugas, se deben retirar las cenizas que se hayan formado durante el proceso y se deben limpiar las tuberías en las que se puedan haber quedado retenidos parte de los combustibles o cenizas, para ello se realizará un barrido con aire por toda la instalación.

6.10. *Análisis económico*

Una vez aprobado el plan de pruebas y a consecuencia de que ha sido complicada la obtención de datos económicos acerca de técnicas y dispositivos de medida de Hg, sería necesaria la realización de un análisis económico más detallado de los distintos métodos que se quieren utilizar en la instalación. En él se comprobaría si los métodos seleccionados en la presente memoria, método Ontario Hydro para el análisis de muestras gaseosas y CV-AAS para el análisis de muestras sólidas son los adecuados desde el punto de vista calidad/precio.

7. Conclusiones

El objetivo de este trabajo ha consistido en el desarrollo de una metodología para poder evaluar de forma experimental la influencia de determinados tipos de biomasa en las emisiones de Hg en chimenea durante la cocombustión de carbón y biomasa. Se ha realizado en primer lugar una revisión acerca de los métodos de medida de Hg tanto en muestras sólidas como en gaseosas y de los factores que influyen en el comportamiento del Hg a lo largo del proceso. Por otro lado, se han revisado las principales experiencias sobre cocombustión donde se han comentado los distintos métodos que se utilizan para la medida del Hg, así como los puntos donde se realizan los muestreos y los dispositivos de control de partículas que utilizan. Finalmente, se ha elaborado un plan de pruebas, seleccionando las técnicas y dispositivos necesarios en función de los parámetros que se deseaban analizar, para la realización de los experimentos en la instalación descrita en la memoria.

Las conclusiones principales del estudio realizado se resumen a continuación:

- Medida del Hg en cocombustión

El Hg en cocombustión se encuentra presente tanto en estado gas como en estado sólido. Respecto a las emisiones de Hg, se dan en sus tres formas; estado elemental, oxidado y vinculado a partículas, siendo el Hg en su forma elemental la especie que más problemas da a la hora de ser capturado, ya que tiende a escapar de los dispositivos de control con mucha facilidad. Por su parte, cuando se dan en forma de mercurio particulado (Hg_p), se pueden eliminar fácilmente mediante la instalación de precipitadores electrostáticos o filtros de mangas, mientras que cuando se dan en forma de mercurio oxidado (Hg^{2+}), se eliminan mediante la utilización de unidades de desulfuración.

La mayoría de las experiencias consultadas han utilizado carbones de tipo bituminoso como combustible principal, con cantidades de Hg siempre inferiores a 0,3 ppm_w, mientras que la biomasa empleada presenta gran variedad.

La especiación del mercurio es un tema sobre el que se necesita una mayor investigación. De la revisión bibliográfica efectuada se desprende que se produce una reducción significativa de las emisiones de mercurio por chimenea sustituyendo parte del combustible fósil original por combustibles secundarios como la biomasa.

- Factores que afectan al Hg

La presencia de Cl, Ca y S en el combustible, así como la presencia de carbón inquebrado en las cenizas afectan en mayor o menor medida al comportamiento y la especiación del Hg durante el proceso. De todos estos factores, el contenido de cloro presente en los combustibles, así como el contenido de Cl presente en el gas de combustión, resulta ser el factor más influyente en el proceso de oxidación. Según la bibliografía consultada, el cloro participa en la oxidación del Hg, de modo que altas cantidades de Cl en el combustible dan lugar a una menor presencia de mercurio elemental (Hg^0) en los gases de combustión, del mismo, mediante la inyección de especies de Cl en el gas de combustión se consigue también una mejora en la oxidación del Hg, disminuyendo la presencia de Hg^0 . Sin embargo, existen determinados factores, como la presencia de óxidos alcalinos y alcalinotérreos que inhiben la capacidad de oxidación que presenta el Cl. Por ejemplo, mediante la adición de calcio se consigue limitar la disponibilidad de Cl que puede reaccionar con el Hg, incrementando las emisiones de Hg^0 . La presencia de Ca favorece la retención de los metales traza en las cenizas, aunque si se trabaja con combustibles

con un alto contenido en azufre este efecto se ve reducido, aumentando la cantidad de mercurio a la fase gas. Asimismo, la presencia de otros elementos como por ejemplo el Fe, apenas afecta comportamiento del Hg durante el proceso. Finalmente, y en lo que respecta al carbón in quemado presente en las cenizas, en la bibliografía se ha comprobado que al aumentar la proporción de este en las cenizas, aumenta la fracción de Hg capturada en las cenizas.

- Técnicas de medida.

Entre las técnicas más utilizadas para la medición del Hg en muestras sólidas destacan aquellas que trabajan con espectroscopia de fluorescencia atómica con vapor frío (CV-AFS) y las que trabajan con espectroscopia de absorción atómica con vapor frío (CV-AAS). Existen otras técnicas como son: emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES), espectroscopia de masa con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS) o espectroscopia de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP-AES), que también sirven para la determinación del Hg en muestras sólidas. En el presente trabajo se ha decidido trabajar con CV-AAS, bien es cierto que presenta peor sensibilidad que CV-AFS, sin embargo, presenta una relación calidad/precio muy buena, y es por ello que ha sido la técnica elegida para la determinación del Hg en muestras sólidas.

Por otro lado, en el caso de que se esté analizando el Hg en muestras gaseosas se debe utilizar, como se ha visto a lo largo de la memoria, el método Ontario Hydro, ya que ofrece la posibilidad de obtener mediciones precisas y de alta sensibilidad tanto en la medición del mercurio total como en su especiación. Una vez que las muestras hayan atravesado el tren de muestreo, las soluciones de los borboteadores serán enviadas al laboratorio para su análisis mediante CV-AAS.

- Aplicación de las medidas de Hg en una instalación experimental como la del quemador de 500 kW_t.

El objetivo principal perseguido con el plan de pruebas consiste en evaluar de forma experimental el efecto que tiene la adición de biomasa al proceso de combustión y comprobar el efecto de todos los factores descritos, sobre la reducción de las emisiones de Hg en chimenea. Para ello se va a trabajar con biomasas como estiércol de pollo o madera, de las que existen experiencias anteriores de medida de mercurio en cocombustión, y biomasas como el cardo, de la que no se conocen experiencias previas.

En el plan de pruebas se han determinado los flujos de alimentación de cada combustible para los ensayos seleccionados, y a partir de ahí se han realizado los cálculos oportunos para estimar la concentración máxima de Hg que se obtendría en cada uno de ellos. Los resultados que se han obtenido en todos los casos muestran una concentración de Hg máxima por debajo de lo que marca la normativa, por lo que los combustibles seleccionados serían aptos para su utilización en la instalación.

En los ensayos en los que se va a trabajar con estiércol de pollo como combustible secundario, biomasa con mayor contenido en Cl, debido a la mayor reducción de las concentraciones de Hg teóricas calculadas, se espera que las emisiones de Hg en chimenea disminuyan, de acuerdo con los resultados de la bibliografía.

Respecto a otros factores que afectan durante el proceso, como el S, cuya presencia en el estiércol de pollo es superior a los otros dos casos, se aprecia como tiene un efecto muy poco

significativo, según la bibliografía elevadas cantidades de S provocan un descenso en la captura del Hg.

La presencia de Ca no se ha podido evaluar ante la falta de información en los combustibles seleccionados, pero se tiene prevista su determinación durante la realización de los ensayos.

Bibliografía

- [1] Contreras Rodríguez M. L., Tesis doctoral, Estudio de comportamiento de metales traza en procesos de cocombustión de carbón y biomasa en lecho fluidizado, Dpto. de Energía, Unidad de valorización energética de combustibles y residuos, Madrid (2011).
- [2] DIRECTIVA 2004/107/CE DEL PARLAMENTO EUROPEO Y DEL CONSEJO de 15 de diciembre de 2004 relativa al arsénico, el cadmio, el mercurio, el níquel y los hidrocarburos aromáticos policíclicos en el aire ambiente.
- [3] Web CIRCE, <http://circe.cps.unizar.es/acvcoco/es/coco/coco.htm>
- [4] Canalís P., Royo J., Sebastián F., Cocombustión de carbón y biomasa en calderas de combustible pulverizado, Diciembre (2005), Fundación CIRCE. Universidad de Zaragoza.
- [5] Guía de cocombustión, FAEN.
- [6] Web Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente, http://www.magrama.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/atmosfera-y-calidad-del-aire/emisiones/prob-amb/metales_pesados.aspx
- [7] Web Universidad de Castilla La Mancha: http://www.uclm.es/users/higueras/mga/Tema08/Minerales_salud_1_4.htm
- [8] Web Universidad Nacional de Colombia: http://www.virtual.unal.edu.co/cursos/sedes/arauca/87061/docs_curso/C13_L2.htm
- [9] Miller B. B., Dugwell D. R., Kandiyoti R., Partitioning of trace elements during the combustion of coal and biomass in a suspension-firing reactor. Fuel 81 (2002) 159-171.
- [10] Amand L. E., Leckner B., Metal emissions from co-combustion of sewage sludge and coal/wood in fluidized bed, Fuel 83 (2004) 1803–1821.
- [11] Bilirgen H., Romero C., Mercury capture by boiler modifications with sub-bituminous coals, Fuel 94 (2012) 361–367.
- [12] Zhuang Y., Miller S. J., Impact of Supplemental Firing of Tire-Derived Fuel (TDF) on Mercury Species and Mercury Capture with the Advanced Hybrid Filter in a Western Subbituminous Coal Flue Gas, Energy & Fuels 20 (2006) 1039-1043.
- [13] Pacyna E. G., Pacyna J. M., Sundseth K., Munthe J., Kindbom K., Wilson S., Steenhuisen F., Maxson P., Global emission of mercury to the atmosphere from anthropogenic sources in 2005 and projections to 2020, Atmospheric Environment 44 (2010) 2487–2499.
- [14] Pacyna E. G., Pacyna J. M., Fudala J., Strzelecka-Jastrzab E., Hlawiczka S., Panasiuk D., Mercury emissions to the atmosphere from anthropogenic sources in Europe in 2000 and their scenarios until 2020, Science of the Total Environment 370 (2006) 147–156.
- [15] DIRECTIVA 2000/76/CE DEL PARLAMENTO EUROPEO Y DEL CONSEJO de 4 de diciembre de 2000 relativa a la incineración de residuos.
- [16] Sibbett D. J., Lipták B. G., Saltzman R. S., Mercury in Ambient Air.
- [17] Jiménez Moreno M., Desarrollo de métodos analíticos para especiación de mercurio y su aplicación a la comarca de Almadén, Cuenca (2009), Universidad Castilla-La Mancha.
- [18] Batuecas Fernández E., Análisis y evaluación de las emisiones de mercurio procedentes de las centrales térmicas españolas (PFC), Villa Briongos J. (Tutor), Febrero 2011, Universidad Carlos III de Madrid.
- [19] Mercury information clearinghouse, Quarter 2 Mercury measurement, Canadian Electric Association, Abril (2004).
- [20] Contreras Rodríguez M. L., Aspectos ambientales del empleo de residuos biomásicos en procesos de cocombustión: Emisión de metales traza, Congreso Nacional de Medio Ambiente.
- [21] Pavlish J. H., Sondreal E. A., Mann M. D., Olson E. S., Galbreath K. C., Laudal D. L., Benson S. A., Status review of mercury control options for coal-fired power plants, Fuel Processing Technology 82 (2003) 89–165.

- [22] Rallo M., Lopez-Anton M.A, Meij R., Perry R., Maroto-Valer M.M., Study of mercury in by-products from a Dutch co-combustion power station, *Journal of Hazardous Materials* 174 (2010) 28–33.
- [23] Miller B. B., Kandiyoti R., Dugwell D. R., Trace Element Emissions from Co-combustion of Secondary Fuels with Coal: A Comparison of Bench-Scale Experimental Data with Predictions of a Thermodynamic Equilibrium Model. *Energy & Fuels* 16 (2002) 956-963.
- [24] Gogebakan Z, Selc N., Trace elements partitioning during cofiring biomass with lignite in a pilot scale fluidized bed combustor, *Journal of Hazardous Materials* 162 (2009) 1129–1134.
- [25] Yokoyama T., Asakura K., Matsuda H., Ito S., Noda N., Mercury emissions from a coal-fired power plant in Japan, *The Science of the Total Environment* 259 (2000) 97-103.
- [26] Otero- Rey J. R., López-Vilariño J. R., Moreda-Piñeiro J., Alonso-Rodriguez E., Muniategui-Lorenzo S., López-Mahia P., Prada-Rodriguez D., As, Hg, and Se Flue Gas Sampling in a Coal-Fired Power Plant and Their Fate during Coal Combustion, *Environ. Sci. Technol.* 37 (2003) 5262-5267.
- [27] 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.
- [28] 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.
- [29] Li S., Deng S., Wu A., Pan W. P., Impact of the Addition of Chicken Litter on Mercury Speciation and Emissions from Coal Combustion in a Laboratory-Scale Fluidized Bed Combustor, *Energy & Fuels* 22 (2008) 2236–2240.
- [30] Ochoa González R., Retención de mercurio en sistemas de desulfuración en fase húmeda (Tesis Doctoral). Dpto. de química física y analítica. Univ. de Oviedo (2011).
- [31] Laudal D., Continuous emission monitors for mercury measurements, EERC, Centre for air toxic metals Newsletter, 4 (1998) 1-2.
- [32] Yang Y., Chen H., Wang D., Spatial and temporal distribution of gaseous elemental mercury in Chongqing, China, *Environ Monit Assess* 156 (2009) 479–489.
- [33] Zhang L., Zhuo Y., Chen L., Xu X., Chen C., Mercury emissions from six coal-fired power plants in China, *Fuel Processing Technology* 89 (2008) 1033-1040.
- [34] Sable S. P., de Jong W., Meij R., Spliethoff H., Effect of Secondary Fuels and Combustor Temperature on Mercury Speciation in Pulverized Fuel Co-combustion: Part 1, *Energy & Fuels* 21 (2007) 1883-1890.
- [35] Sable S. P., de Jong W., Meij R., Spliethoff H., Effect of Air-Staging on Mercury Speciation in Pulverized Fuel Co-combustion: Part 2, *Energy & Fuels* 21 (2007) 1891-1894.
- [36] Laudal D. L., Thompson J. S., Validation of mercury CEMS when cofiring biomass at madison electric's blount station, *Energy & Environmental Research Center* (2000).
- [37] Web Direct Industry: <http://www.directindustry.es/prod/leco/analizadores-de-mercurio-hg-25246-885119.html>
- [38] Web LECO Argentina: <http://www.lecoarg.com.ar/ama254.htm>
- [39] Web PS Analytical: <http://www.pسانalytical.com/products/sirgalahad.html>
- [40] Web SEASING: <http://www.seasing.com.ar/medidores-y-analizadores-de-mercurio.htm>
- [41] Web INTEC, análisis elemental: <http://www.intecsl.net/analizador-portatil-ra915/>
- [42] MERCEM300Z, Mercury Monitoring System, Innovative Measurement of Mercury in Flue Gases.
- [43] Web Direct Industry: <http://www.directindustry.es/prod/sick/calibradores-de-analizadores-de-mercurio-hg-894-826165.html>
- [44] Web Gomensoro: <http://www.gomensoro.net/geoquimica/3-dma-80-analisis-directo-de-mercurio-en-5-minutos-sin-preparacion-de-muestra>
- [45] Web Semtech: <http://www.semtech.se/Hg2010.htm>
- [46] Web Gomensoro: <http://www.gomensoro.net/equipos/por-tecnicas/111-analizador-de-mercurio-con-muestreador-de-53-posiciones-aula-254-gold#caracter%C3%ADsticas>

- [47] Senior C. L., Johnson S. A., Impact of carbon-in-ash on mercury removal across particulate control devices in coal-fired power plants, *Energy Fuels* 19(3) (2005) 859–863.
- [48] Kellie S., Cao Y., Duan Y., Li L., Chu P., Mehta A., Carty R., Riley J. T., Pan W. P., Factor affecting mercury speciation in a 100-MW coal-fired boiler with low-NO_x burner, *Energy Fuels* 19 (2005) 800–806.
- [49] Zhuang Y., Thompson J. S., Zygarlicke C. J., Pavlish J. H., Impact of calcium chloride addition on mercury transformations and control in coal flue gas, *Fuel* 86 (2007) 2351–2359.
- [50] Procaccini C., Bozzelli J. W., Longwell J. P., Smith K. A., Sarofim A. F., Presence of chlorine radicals and formation of molecular chlorine in the post-flame region of chlorocarbon combustion, *Environ. Sci. Technol.* 34 (21) (2000) 4565–4570.
- [51] 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 Processig Technology* 63 (2000) 197–213.
- [52] Sliger R. N., Kramlich J. C., Marinov N. M., Towards the development of a chemical kinetic model for the homogeneous oxidation of mercury by chlorine species, *Fuel Processing Technology* 65-66 (2000) 423–438.
- [53] Niksa S., Helble J. J., Fujiwara N., Kinetic modeling of homogeneous mercury oxidation: the importance of NO and H₂O in predicting oxidation in coal-derived systems, *Environ. Sci. Technol.* 35 (2001) 3701–3706.
- [54] Fujiwara N., Fujita Y., Tomura K., Moritomi H., Tuji T., Takasu S., Niksa S., Mercury transformations in the exhausts from lab-scale coal flames, *Fuel* 81 (2002) 2045–2052.
- [55] Meij R., Behaviour, Control and Emissions of Trace Species by Coal-Fired Power Plants in Europe; KEMA report 58087-KST/MAT 97- 6546 (Nov. 1997), KEMA Netherlands B.V.
- [56] 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.
- [57] Galbreath K. C., Zygarlicke C. J., Tibbetts J. E., Schulz R. L., Dunham G. E., Effects of NO_x, α -Fe₂O₃, γ -Fe₂O₃, and HCl on mercury transformations in a 7-kW coal combustion system, *Fuel Process Technol* 86 (2005) 429–448.
- [58] Cao Y., Duan Y., Kellie S., Li L., Xu W., Riley J. T., Pan W. P., Impact of coal chlorine on mercury speciation and emission from a 100-MW utility boiler with cold-side electrostatic precipitators and low-NO_x burners, *Energy Fuels* 19(3) (2005) 842–854.
- [59] Cao Y., Zhou H., Fan J., Zhao H., Zhou T., Hack P., Chan C. C., Liou J. C., Pan W. P., Mercury Emissions during Cofiring of Sub-bituminous Coal and Biomass (Chicken Waste, Wood, Coffee Residue, and Tobacco Stalk) in a Laboratory-Scale Fluidized Bed Combustor, *Environ. Sci. Technology* 42 (2008) 9378–9384.
- [60] Folgueras M. B., Díaz R. M., Xiberta J., Prieto I., Volatilisation of trace elements for coal-sewage sludge blends during their combustion, *Fuel* 82 (2003) 1939–1948.
- [61] Qiu J., Sterling R. O., Helble J. J., Development of an improved model for determining the effects of SO₂ on homogeneous mercury oxidation, In: 28th Internat. Technical Conf. Coal Utilization and Fuel Systems, Clearwater, FL, March 10–13, 2003.
- [62] Hocquel, M., Unterberger, S., Hein, K.R.G., 2001. Influence of HCl, SO₂ CaO and catalytic material on the speciation of mercury. In: EPRI-EPA-DOE-AWMA Mega Symp. And Mercury Conf. Chicago, IL, August 21–23, 2001.
- [63] Meij R., Vredenbregt L. H. J., Winkel H., The fate and behavior of mercury in coal-fired power plants, *J. Air Waste Manage. Assoc.* 52 (2002) 912–917.
- [64] Duan Y., Zhao C., Wang Y., Wu C., Mercury Emission from Co-combustion of Coal and Sludge in a Circulating Fluidized-Bed Incinerator, *Energy Fuels* 24 (2010) 220–224.
- [65] Abad-Valle P., Lopez-Anton M.A., Diaz-Somoano M., Martinez-Tarazona M.R., The role of unburned carbon concentrates from fly ashes in the oxidation and retention of mercury, *Chemical Engineering Journal* 174 (2011) 86 – 92.
- [66] Hassett D. J., Eylands K. E., Mercury capture on coal combustion fly ash, *Fuel* 78 (1999) 243–248.

- [67] Sjostrom S., Ebner T., Ley T., Slye R., Richardson C., Machalek T., Richardson M., Chang R., Assessing Sorbents for Mercury Control in Coal-Combustion Flue Gas, *Air & Waste Management Association* 52 (2002) 902-911.
- [68] Park K. S., Seo Y. C., Lee S. J., Lee J. H., Emission and speciation of mercury from various combustion sources, *Powder Technology* 180 (2008) 151–156.
- [69] Glodek A., Pacyna J. M., Mercury emission from coal-fired power plants in Poland, *Atmospheric Environment* 43 (2009) 5668–5673.
- [70] Zhang L., Daukoru M., Torkamani S., Wang S., Hao J., Biswas P., Measurements of mercury speciation and fine particle size distribution on combustion of China coal seams, *Fuel* (2012).
- [71] Galbreath K. C y Zygardicke C. J., Mercury transformations in coal combustion flue gas, *Fuel Processing Technology* 65–66 (2000) 289–310.
- [72] Meij R., te Winkel H., Mercury emissions from coal-fired power stations: The current state of the art in the Netherlands, *Science of the Total Environment* 368 (2006) 393– 396.
- [73] Freeman M.C., O'Dowd W.J., Brown T.D., Hargis Jr. R.A., James R.A., Plasynski S.I., Walbert G.F., Lowe A.F., Battista Jr. J.J., Pilot-scale air toxics R&D assessment of creosote-treated and PCP-treated wood cofiring for pulverized coal utility boiler applications, *Biomass and Bioenergy* 19 (2000) 447-456.
- [74] Díaz-Somoano M., Unterberger S., Hein K.R.G., Prediction of trace element volatility during co-combustion processes, *Fuel* 85 (2006) 1087–1093.
- [75] Meza J. I., Bartolomé C., Gíl M., Ramos I., Planta piloto semi-industrial de secado, molienda y cocombustión de biomasa en el instituto de investigación CIRCE, IX Congreso Iberoamericano de Ingeniería Mecánica CIBIM 2009, Las Palmas de Gran Canaria-Islands Canarias-España, 2009.
- [76] Circe, Descripción de equipos, Laboratorio Quemador de premezcla, Octubre 2011.
- [77] Canalís P., Velilla J., Espartolero S., Laboratorio de tecnologías de combustión y cocombustión de biomasa, Fundación CIRCE. Universidad de Zaragoza.
- [78] Bartolomé C., Gil A., Ramos I., Ash deposition behavior of cynara-coal blends in a PF pilot furnace, *Fuel Processing Technology* 91 (2010) 1576-1584.
- [79] Teruel E., Ramos I., Gil M., Pulverised fuel feeding for co-firing based on loss-in-weight flow metering, *biomass and bioenergy* 39 (2012) 403-412.
- [80] Barbosa R., Lapa N., Lopes H., Mendes B., Chemical and ecotoxicological properties of ashes produced in the co-combustion of coal and meat and bone meal in a fluidized bed reactor, *Fuel Processing Technology* 96 (2012) 48–55.
- [81] Folgueras M. B., Díaz R. M., Xiberta J., Alonso M., Effect of Inorganic Matter on Trace Element Behavior during Combustion of Coal-Sewage Sludge Blends, *Energy & Fuels* 21 (2007) 744-755.
- [82] Pfeil D., Measurement Techniques for Mercury: Which Approach is Right for You? 6 Wentworth Drive, Hudson NH 03051 USA, IET September / October 2011.
- [83] Michalke B., Quality control and reference materials in speciation analysis, *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* 363 (1999) 439-445.
- [84] Jiménez Moreno M., Desarrollo de métodos analíticos para especiación de mercurio y su aplicación a la comarca de Almadén, Cuenca 2009.
- [85] Huggins F. E., Huffman G. P., Dunham G. E., Senior, C. L., XAFS examination of mercury sorption on three activated carbons, *Energy & Fuels* 13 (1999) 114–121.
- [86] 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 Processing Technology* 82 (2003) 167–196.
- [87] Laumb J. D., Benson S. A., Olson E. A., X-ray photoelectron spectroscopy analysis of mercury sorbent surface chemistry, *Fuel Processing Technology* 85 (2004) 577–585.
- [88] Hutson N. D., Attwood B. C., Scheckel K. G., XAS and XPS characterization of mercury binding on brominated activated carbon, *Environmental Science & Technology* 41 (2007) 1747–1752.

- [89] Lee J. Y., Cho K., Cheng L., Keener T.C., Jagadeesan G., Al-Abed S., Investigation of a mercury speciation technique for flue gas desulfurization materials, *Journal of the Air & Waste Management Association* 59 (2009) 972–979.
- [90] Rallo M., Lopez-Antón M. A., Perry R., Maroto-Valer M. M., Mercury speciation in gypsums produced from flue gas desulfurization by temperature programmed decomposition, *Fuel* 89 (2010) 2157–2159.
- [91] Lopez-Antón M. A., Yuan Y., Perry R., Maroto-Valer M. M., Analysis of mercury species present during coal combustion by thermal desorption. *Fuel* 89 (2010) 629–634.
- [92] Lopez-Antón M. A., Díaz-Somoano M., Ochoa-González R., Martínez-Tarazona M. R., Analytical methods for mercury analysis in coal and coal combustion by-products, *International Journal of Coal Geology* 94 (2012) 44–53.

