

Trabajo Fin de Máster-Anexos

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

Autor

Óscar Irún Cuairán

Directora

Antonia Gil Martínez

-ÍNDICE ANEXOS-

Anexo 1: Nomenclatura	7
Anexo 2: Metales traza. Aspectos generales	9
2.1 Cocombustión de carbón con biomasa.....	9
2.1.1 Definición.....	9
2.1.2 Tipos de Cocombustión	10
2.2 Combustibles	10
2.2.1 Carbón	10
2.2.2 Biomasa	13
2.3 Metales traza	15
2.3.1 Definición y problemas medioambientales.....	15
2.3.2 Clasificación	16
2.3.3 Metales traza en el carbón.....	16
2.3.4 Metales traza en la biomasa.....	16
2.3.5 Mercurio	17
2.3.6 Emisiones de Hg y escenarios futuros	17
2.4 Conclusiones	20
Anexo 3: Legislación	21
3.1 Normativa en Estados Unidos.....	21
3.2 Normativa en Europa y España.....	22
Anexo 4: Métodos de medida del Hg.....	25
4.1 Introducción.....	25
4.2 Requisitos a cumplir.....	25
4.3 Técnicas de detección.....	25
4.3.1 Absorción luz UV.....	26
4.3.2 Espectroscopía de absorción atómica	26
4.3.3 Fluorescencia atómica	27
4.3.4 Otros métodos.....	27
4.4 Métodos.....	30
4.4.1 Fase sólida	30
4.4.2 Fase gas	32
4.5 Dispositivos de medición del Hg	34
4.5.1 Analizador LECO AMA-254	34
4.5.2 PS Analytical Sir Galahad Mercury Analyser model 10.525	34
4.5.3 Disociador térmico-PSA 50.042	35
4.5.4 RA-915 / Analizador de Mercurio	35
4.5.5 MERCEM300Z	36
4.5.6 MILESTONE DMA-80.....	36
4.5.7 Semtech Hg 2010.....	37
4.5.8 AULA 254-Gold	37
4.5.9 Tabla comparativa	38
4.6 Dispositivos presentes más utilizados en la bibliografía	39

Anexo 5: Factores que afectan al comportamiento y especiación del Hg.....	41
5.1 Introducción.....	41
5.2 Inyección SO ₂	42
5.3 Presencia de Cl.....	42
5.4 Otros factores	45
5.4.1 Presencia de Ca y S	45
5.4.2 Presencia de carbón inquemado	46
5.4.3 Presencia de Fe.....	47
5.4.4 Temperatura.....	47
5.4.5 Tipo de carbón.....	48
5.5 Conclusiones	49
Anexo 6: Otras experiencias.....	51
6.1 Experiencias de Combustión de Carbón	51
6.1.1 Zhang L. y cols., 2008 [10]	51
6.1.2 Meij R., te Winkel H., 2006 [84].....	54
6.1.3 Zhang L. y cols., 2012 [86]	55
6.2 Experiencias de Cocombustión (Carbón + combustible secundario)	56
6.2.1 Laudal D. L., Thompson J. S., 2000 [65]	56
6.2.2 Freeman M.C. y cols. (2000) [87].....	58
6.2.3 Zhuang Y., Miller S. J., 2006 [23].....	60
6.2.4 Díaz-Somoano M. y cols. (2006) [68].....	63
6.2.5 Sable S. P. y cols. (2007) (Parte 1) [3]	64
6.2.6 Sable S. P. y cols., 2007 (Parte 2) [4]	68
6.3 Conclusiones	70
Anexo 7: Instalación experimental	73
7.1 Sistema de Combustión	74
7.1.1 Quemador.....	74
7.1.2 Garganta	76
7.1.3 Cámara de combustión.....	76
7.2 Sistema de alimentación de aire.....	76
7.2.1 Aire primario.....	76
7.2.2 Aire secundario.....	77
7.2.3 Aire del ignitor	77
7.2.4 Conducto de salida del quemador.....	77
7.2.5 Caldera de recuperación	77
7.2.6 Evacuación de gases de escape	77
7.3 Sistema de refrigeración	78
7.3.1 Bomba de circulación	78
7.3.2 Aerorrefrigerador	78
7.3.3 Vaso de expansión.....	79
7.3.4 Bomba de impulsión.....	79
7.3.5 Válvulas de selección del circuito de agua	79
7.3.6 Sistema de regulación del caudal de agua	79
7.4 Sistema de alimentación de combustibles	80

Anexo 8: Puntos de muestreo y plan de pruebas	81
8.1 Puntos de muestreo.....	81
8.1.1 Precauciones y Procedimiento	81
8.1.2 Esquema de la instalación	82
8.1.3 Muestras sólidas.....	82
8.1.4 Muestras gaseosas	83
8.2 Combustibles seleccionados	83
8.2.1 Combustible principal: Carbón	83
8.2.2 Combustible secundario: Biomasa	84
8.3 Plan de pruebas	86
8.3.1 Pretratamiento	86
8.3.2 Alimentación de los combustibles.....	87
8.3.3 Cálculo de la cantidad de Hg que se puede emitir en cada ensayo	89
8.3.4 Medida del Hg en las distintas localizaciones de la instalación	92
8.3.5 Calcular el balance de masa del mercurio para cada uno de los ensayos.....	94
8.3.6 Determinación de otros factores.....	94
8.3.7 Limpieza de la instalación.....	94
8.3.8 Análisis del carbón.....	95
BIBLIOGRAFÍA.....	97

Anexo 1: Nomenclatura

AAS	Atomic Absorption Spectrometry (Espectroscopía de absorción atómica)
AES	Atomic Emission Spectrometry (Espectroscopía de emisión atómica)
AFS	Atomic Fluorescence Spectroscopy (Espectroscopía de fluorescencia atómica)
BAR	Relación ácido/base
CAA	Clean Air Act (Acta de Aire limpio)
CE	Comunidad Europea
CERF	Combustion and Environmental Research Facility (Centro de investigación de combustión y medio ambiente)
C _F	Carbono fijo
CV-AAS	Cold Vapor Atomic Absorption Spectrometry (Espectroscopía de absorción atómica con vapor frío)
CV-AFS	Cold Vapor Atomic Fluorescence Spectrometry (Espectroscopía de fluorescencia atómica con vapor frío)
EPA	Environmental Protection Agency (Agencia de protección medioambiental)
ESP	Electrostatic Precipitator (Precipitador electrostático)
FF	Fabric Filter (Filtro de mangas)
FGD	Flue gas desulfurization (Sistema de desulfuración del gas de combustión)
Hg	Mercurio
Hg ⁰	Mercurio elemental
Hg ²⁺	Mercurio divalente
Hg _p	Mercurio vinculado a partículas
ICB	Instituto de carboquímica
ICP-AES	Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry (Espectroscopía de emisión atómica con plasma acoplado inductivo)
ICP-MS	Inductively coupled plasma mass spectrometry (Espectroscopía de masa con plasma acoplado inducido)
ICP-OES	Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (Espectroscopía de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente)
PC	Poder calorífico
PCP	pentachlorophenol (Pentaclorofenol)
ppm	Partes por millón
ppm _w	Partes por millón expresadas en peso
R.D.	Real Decreto
SO ₂	Dióxido de azufre
TGA	Thermogravimetric analysis (Análisis termogravimétrico)
USEPA	United States Environmental Protection Agency (Agencia de protección medioambiental de los Estados Unidos)
UV	Ultraviolet (Ultravioleta)

Anexo 2: Metales traza. Aspectos generales

El tema objeto de estudio se basa en la medición de las emisiones de metales traza, en concreto mercurio (Hg), durante ensayos de cocombustión de carbón con biomasa. En primer lugar, es importante dar una definición clara de que es la cocombustión y de porque se utiliza esta tecnología; este será el primer punto a tratar del Anexo 2. El siguiente punto que se desarrollará, tratará acerca de los combustibles que se van a utilizar, en este tema se comentará, entre otras cosas, la composición de los mismos. A continuación, se comentarán aspectos generales relacionados con los metales traza, prestando especial atención al caso del Hg. Finalmente, y como último punto del Anexo 2 se comentaran de donde proceden las emisiones de Hg y que países tanto en el mundo como en Europa son los que más Hg emiten a la atmósfera.

2.1 Cocombustión de carbón con biomasa

2.1.1 Definición

La cocombustión, como muestra la Fig. 1, consiste en la combustión conjunta de dos combustibles, generalmente carbón y biomasa. Parte del combustible fósil original es sustituido por biomasa en una caldera u horno. El objetivo principal consiste en aumentar la fracción de renovables utilizadas para la producción de energía, consiguiendo de este modo disminuir la fuerte dependencia que tenemos actualmente de los combustibles fósiles. Por norma general, los porcentajes sustituidos de combustible principal se encuentran entre el 2 y el 20 %. Los combustibles utilizados pueden ser de cualquier tipo (sólido, líquido o gaseoso) y de cualquier naturaleza (fósil, renovable o residual). La cocombustión, por lo general, es aplicable a toda la tipología de calderas que se utilizan en las plantas de producción de energía eléctrica (calderas de combustible pulverizado, lecho fluido o parrilla). En plantas cementeras, así como en el sector de la siderurgia y el doméstico, también se puede aplicar la cocombustión [1,2].



Fig. 1 Esquema básico del proceso [1]

En el mundo existen 135 plantas de cocombustión de carbón y biomasa, de las cuales el 50 % son de combustible pulverizado [3,4]. Por su parte, en España, en la actualidad existen 21 centrales térmicas de carbón grandes, de las cuales 19 tienen calderas de combustible pulverizado [2].

A la hora de realizar cocombustión de combustibles pulverizados es necesario prestar atención a una serie de factores como son: la presencia de carbón inquemado, la formación de cenizas, las emisiones de óxidos de nitrógeno (NO_x), las emisiones de dióxido de azufre (SO_2), el contenido de cloro (Cl), etc. ya que pueden afectar al comportamiento del Hg y a su especiación de una forma considerable [3,4].

2.1.2 Tipos de Cocombustión

La tecnología de cocombustión, como ya se ha indicado en el apartado 2.1.1, es aplicable a todos los tipos de calderas de potencia que utilizan combustibles fósiles. Centrándonos en el caso particular de las calderas de combustible pulverizado, caso objeto del estudio, el combustible se introduce molido consiguiendo de este modo elevar los rendimientos, utilizando tiempos de residencia más bajos. Es importante someter a la biomasa a una serie de tratamientos previos con el fin de alcanzar un tamaño de partícula y un contenido de humedad similar al del combustible fósil. Las tecnologías normalmente empleadas en cocombustión suelen diferenciarse entre las que efectúan cocombustión directa y las que efectúan cocombustión indirecta. A continuación, se explica de una forma breve en qué consisten ambas tecnologías:

- **Cocombustión directa**

Los combustibles se alimentan en la misma caldera sin sufrir previamente ninguna transformación termoquímica. La forma de alimentación de los combustibles es muy variable y dependiendo del diseño de la instalación será de una forma u otra. Entre las distintas posibilidades de alimentar los combustibles, existen plantas que alimentan la biomasa mezclada con el carbón, otras en las que se alimentan directamente a la caldera de forma separada y otras en las que se dispone de una parrilla para la biomasa [2].

- **Cocombustión indirecta**

Por su parte, en el caso de la cocombustión indirecta, la biomasa necesita un pretratamiento en un equipo de combustión o de gasificación externo donde la biomasa se transforma previamente de forma independiente al carbón. Mediante la utilización de esta tecnología se consiguen evitar o reducir posibles problemas en la caldera debidos a la utilización de un combustible distinto al original como pueden ser: pérdida de rendimiento, incremento de la corrosión, aumento del ensuciamiento, etc. Sin embargo, la inversión que se debe hacer es muy importante y la cocombustión indirecta solo se utiliza en casos especiales [2].

2.2 Combustibles

Para la realización de este trabajo se ha pensado en la utilización de carbón como combustible principal y distintos tipos de biomasa como combustible secundario. Debido a que la especiación del Hg se ve afectada por numerosos factores, que se comentarán en anexos posteriores, como puede ser el contenido en Cl, Ca y S en el combustible, y la presencia de carbón inquemado en las cenizas, entre otros, se trabajará con distintas biomasa para comprobar en qué modo afectan todos estos parámetros a la especiación del Hg.

2.2.1 Carbón

El carbón está formado en su mayor parte por carbono, oxígeno, hidrógeno, nitrógeno y azufre, pero además de estos elementos también contiene multitud de elementos traza con concentraciones del orden de partes por millón (ppm). Los carbones minerales se clasifican de diversas maneras, pero la más utilizada se basa en el grado de carbonización (propuesto por ASTM), dividiéndolos en lignitos, carbones sub-bituminosos, carbones bituminosos, semi-bituminosos, semi-antracitas y antracitas [5]. Para la realización de los ensayos se deberá optar por un carbón que contenga un contenido apreciable de Hg y así poder observar cómo se comporta el Hg a lo largo del proceso.

Para la elección del carbón a utilizar en los ensayos, se ha revisado la bibliografía consultando los diferentes tipos de carbón que en ella se empleaban. Debido a que dependiendo de los autores consultados el análisis se daba de una forma u otra; en unos casos se expresaba en base seca, en otros casos en base húmeda, o incluso en algunos casos se daba en base libre de cenizas, se ha decidido poner todos los resultados en común, expresándolos en % en peso en base seca y libre de cenizas. El poder calorífico, ya que se necesita para la realización de los cálculos de la cantidad de combustible a analizar, es un aspecto muy importante del análisis y se ha expresado en todos los casos como poder calorífico inferior en base húmeda (PCI). En las Tablas 1, 2, 3 y 4 se pueden apreciar algunos de los carbones que se han utilizado en las distintas experiencias consultadas.

Tabla 1 Comparativa de carbones 1.

		Lee J. M., y cols. [6]					
		Antracita Corea		Antracita Corea del Norte		Antracita Vietnam	
Análisis inmediato	C _F	56,16	%	75,79	%	51,35	%
	Volátiles	7,3		9,09		9,92	
	Humedad	4,1		1,92		1,7	
	Cenizas	32,44		13,2		37,03	
Análisis elemental (base seca y libre de cenizas)	C	95,44	%	95,85	%	92,5	%
	H	1,1		1,01		3,94	
	N	0,42		0,06		1,27	
	O	2,18		2,56		1,56	
	S	0,86		0,52		0,73	
PC (base húmeda)		20163,63	kJ/kg	26439,64	kJ/kg	20737,22	kJ/kg
Elementos importantes	Hg	-		-		-	
	Cl	-		-		-	

Tabla 2 Comparativa de carbones 2.

		Bilirgen H., Romero C. [7]					
		muestra 1		muestra 16		muestra 29	
Análisis inmediato	C _F	33,13	%	39,83	%	44,19	%
	Volátiles	41,61		29,73		33,61	
	Humedad	14,91		19,43		11,48	
	Cenizas	10,35		11,01		10,72	
Análisis elemental (base seca y libre de cenizas)	C	74,67	%	74,27	%	74,42	%
	H	5,34		5,13		5,12	
	N	1,16		1,09		0,89	
	O	18,28		18,38		18,30	
	S	0,55		1,12		1,29	
PCS (base húmeda)		22843,88	kJ/kg	21244,42	kJ/kg	23719,43	kJ/kg
PCI (base húmeda)		21624,04	kJ/kg	20007,14	kJ/kg	22583,50	kJ/kg
Elementos importantes (base seca)	Hg	0,06	ppm_w	0,05	ppm_w	0,06	ppm_w
	Cl	56	ppm_w	120	ppm_w	16	ppm_w

Tabla 3 Comparativa de carbones 3.

		Barbosa R. y cols.[8]		Cao Y. y cols. [9]	
		Bituminoso		Sub-Bituminoso	
Análisis inmediato	C _F	43,85	%	41,68	%
	Volátiles	32,19		36,82	
	Humedad	13		15,01	
	Cenizas	10,96		6,49	
Análisis elemental (base seca y libre de cenizas)	C	75,97	%	74,73	%
	H	5,38		5,11	
	N	1,6		0,87	
	O	15,41		18,71	
	S	1,1		0,58	
PCI (base húmeda)		24790	kJ/kg	22131,87	kJ/kg
Elementos importantes (base seca)	Hg	< 0,27	ppm _w	0,12	ppm _w
	Cl	0,07	%	82	ppm _w

Tabla 4 Comparativa de carbones 4.

		Zhang L., y cols. [10]									
	Humedad	10,8	%	2,63	%	4,23	%	4,48	%	5,13	%
	Cenizas	7,18		30,6		35,7		29,9		28,8	
Análisis Elemental (base seca y libre de cenizas)	C	83,52	%	78,93	%	76,74	%	76,35	%	77,49	%
	H	4,16		5,30		4,36		4,83		4,65	
	N	1,67		2,86		2,01		2,01		2,00	
	O	10,23		12,22		16,05		15,67		14,48	
	S	0,43		0,76		0,87		1,19		1,26	
Elementos importantes (base seca)	Hg	0,00948	ppm	0,0527	ppm	0,209	ppm	0,281	ppm	0,215	ppm
	Cl	143	ppm	510	ppm	202	ppm	290	ppm	277	ppm

En la Tabla 1, se muestra el análisis de los carbones que utilizaron Lee J. M. y cols. [6] en sus experimentos de cocombustión, se trata de tres tipos de antracitas procedentes de Corea y Vietnam. Destaca la utilización de dos carbones muy similares (Antracita Corea y Antracita Vietnam) que presentan una cantidad de cenizas apreciable (superior al 30 % en ambos casos) y un contenido en carbón fijo menor que en el caso del otro carbón seleccionado. El principal inconveniente que presenta este tipo de carbones para su utilización en la instalación es la falta de información acerca del contenido de Hg y Cl en los carbones seleccionados, aspecto muy importante, ya que el estudio se centra en evaluar el comportamiento del Hg a lo largo del proceso. Es por ello que se decidió continuar la búsqueda de carbones que pudieran servir para la realización del estudio. En las Tablas 2 y 3 se presentan una serie de carbones bituminosos y sub-bituminosos en los que se detalla la presencia de Hg en su composición. En todos los carbones que han sido estudiados, la presencia de Hg es reducida presentando valores por debajo de 0,27 ppm en todos los casos. Respecto al Cl, factor muy importante como se verá más adelante, en los carbones que se presentan en las Tablas 2 y 3 el contenido puede variar entre valores de 16 a 120 ppm. Por su parte, en la Tabla 4, se muestra el análisis elemental para cinco carbones bituminosos, y a excepción del carbón número dos, el resto presenta contenidos de Hg y Cl muy similares.

Para la realización del estudio se ha decidido trabajar con un tipo de carbón que presente una cantidad apreciable de Hg y Cl en su composición, por lo que en la instalación donde se van a realizar los experimentos, se va a trabajar con un carbón de tipo bituminoso que presente unas características similares tanto al carbón utilizado por Barbosa R. y cols. [8], como a los carbones utilizados por Zhang L. y cols. [10]. El combustible fósil que se utiliza en los experimentos realizados por Barbosa R. y cols. [8] procede de la mina a cielo abierto situada en El Cerrejón (Colombia), mientras que los utilizados por Zhang L. y cols. [10] proceden de distintas zonas del continente asiático.

Es posible que se encuentren dificultades a la hora de disponer del carbón seleccionado, debido que es un carbón que procede de Colombia. A consecuencia de esto, se decidió buscar un tipo de carbón que presentara unas características similares al carbón de Barbosa R. y cols. [8]. Como alternativa al carbón Colombiano, 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 [11]. En la Tabla 5 se muestra una comparativa entre los carbones procedentes de Asturias y el procedente de Colombia. El contenido en cenizas que presentan los tres tipos de carbones es similar, encontrándose entre 10,2 y 17,2 % (% en peso). Respecto al contenido en volátiles los valores son parecidos también en los tres casos; ligeramente superior en el caso del carbón de Colombia. 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, esta es la razón principal por la que la primera opción de trabajo sería el carbón de Colombia.

Tabla 5 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

2.2.2 Biomasa

La biomasa es el conjunto de materias orgánicas renovables de origen vegetal, animal o procedente de la transformación de las mismas. Al igual que en el caso del carbón, está formada en su mayor parte por carbono, oxígeno, hidrógeno, nitrógeno y azufre (en menor cantidad que en el caso del carbón), y pequeñas cantidades de metales y elementos traza en mayor o menor proporción.

La utilización de biomasa como combustible secundario tiene una serie de ventajas que hacen de su uso una alternativa muy atractiva. En primer lugar, se trata de una energía modular y su aprovechamiento ayuda a la mejora de bosques (limpieza, prevención de incendios, etc.). Otra ventaja que presenta la sustitución de combustible fósil por biomasa, sería la utilización de las instalaciones ya existentes, ya que salvo alguna modificación se podrían utilizar sin necesidad de construir instalaciones nuevas, y por lo tanto esto supondría una reducción importante en la inversión. Por otro lado, hay una serie de barreras que impiden que su incorporación al mercado energético sea la esperada. Algunas de estas barreras están relacionadas con la disponibilidad de la materia prima, su precio, el coste de transporte, etc. Además de estas barreras, la utilización a largo plazo de esta tecnología trae consigo algunos problemas como pueden ser: problemas de corrosión y ensuciamiento, pérdida de rendimiento, empeoramiento en los sistemas de limpieza de los gases, etc. [2]. Para la realización del estudio se pretende utilizar distintos tipos de biomasa con distintas composiciones y poder de este modo observar en qué medida afectan las distintas variables que se quieren estudiar a lo largo del proceso. Se ha decidido, dado que es uno de los factores más importantes en la

especiación del mercurio, emplear una biomasa con un elevado contenido en Cl, otra con un contenido en Cl muy pequeño y una biomasa que tenga una composición intermedia. Es por ello que se va a trabajar con estiércol de pollo (22340 ppm_w), madera (132 ppm_w) y cardo (9503 ppm_w). En las Tablas 6, 7 y 8 se muestran los análisis de los distintos tipos de biomásas que se han consultado en bibliografía, los resultados se expresan de la misma forma que en el caso del carbón.

Tabla 6 Comparativa de biomásas 1.

		Cao Y. y cols. [9]					
		Estiércol de pollo		Madera		Residuo de café	
Análisis inmediato	C _F	9,89	%	17,91	%	53,11	%
	Volátiles	49,14		75,00		39,69	
	Humedad	9,31		6,57		6,19	
	Cenizas	31,66		0,52		1,01	
Análisis elemental (base seca y libre de cenizas)	C	51,19	%	46,91	%	28,16	%
	H	6,01		5,93		8,72	
	N	7,48		0,00		0,88	
	O	33,66		47,15		62,16	
	S	1,63		0,01		0,06	
PCS (base húmeda)		10750,01	kJ/kg	18442,79	kJ/kg	12127,77	kJ/kg
PCI (base húmeda)		9760,64	kJ/kg	17094,44	kJ/kg	10230,51	kJ/kg
Elementos importantes (base seca)	Hg	0,01	ppm_w	< 0,01	ppm_w	< 0,01	ppm_w
	Cl	22340	ppm_w	132	ppm_w	134	ppm_w

Tabla 7 Comparativa de biomásas 2.

		Sable S. P. y cols. [3]					
		Estiércol de pollo		Residuo de oliva		Residuo de madera	
Análisis inmediato	C _F	13,06	%	19,9	%	19,66	%
	Volátiles	47,85		65,7		69,58	
	Humedad	4,8		7,3		9,08	
	Cenizas	34,28		7,1		1,68	
Análisis Elemental (base seca y libre de cenizas)	C	55,66	%	54,32	%	51,21	%
	H	7,93		8,64		8,18	
	N	5,60		1,40		1,05	
	O	29,79		36,45		39,56	
	S	1,02		< 0,35		0,00	
PCI (base húmeda)		11800	kJ/kg	18000	kJ/kg	16640	kJ/kg
Elementos importantes (base húmeda)	Hg	0,008	ppm_w	0,005	ppm_w	0,01	ppm_w
	Cl	0,42	%	0,15	%	0,07	%

Tabla 8 Comparativa de biomásas 3.

		Li S. y cols. [12]		Bartolomé C. y cols. [13]	
		Estiércol de pollo		Cardo	
Análisis inmediato	C _F	6,1	%	12,68	%
	Volátiles	57,8		69,23	
	Humedad	11,3		10,09	
	Cenizas	24,8		8,00	
Análisis elemental (base seca y libre de cenizas)	C	39,14	%	50,77	%
	H	6,94		6,37	
	N	4,72		0,25	
	O	48,58		42,52	
	S	1,25		0,13	
PCS (base húmeda)		-	kJ/kg	17370,61	kJ/kg
PCI (base húmeda)		11800,09	kJ/kg	16002,06	kJ/kg
Elementos importantes (base húmeda)	Hg	< 0,01	ppm _w	< 0,01	ppm _w
	Cl	11639	ppm _w	9503	ppm _w

2.3 Metales traza

Una vez que ya se han comentado los aspectos clave acerca de la tecnología que se va a utilizar, el siguiente paso consiste en dar una definición de que es un elemento traza, comentando sus aspectos más importantes, prestando especial atención al caso del mercurio, y ver de qué forma están presentes en los combustibles que se van a emplear.

2.3.1 Definición y problemas medioambientales

En la actualidad existen una gran cantidad de elementos químicos que se encuentran presentes en la naturaleza en concentraciones inferiores a 100 ppm. Estos elementos son comúnmente denominados “elementos traza”.

A la hora de definir que es un metal pesado, tenemos distintas formas de hacerlo, una de ellas está referida al peso atómico y definiría un metal pesado como un elemento químico comprendido entre 63,55 g/mol (Cobre) y 200,59 g/mol (Mercurio), otra forma de clasificarlos sería a partir de la densidad de los metales, encontrándose esta entre 4 y 7 g/cm³, y una tercera posibilidad sería a partir de su número atómico. Ésta última definición considera metales pesados a aquellos metales de la tabla periódica que presentan un número atómico por encima de 20 (excluyendo generalmente a los metales alcalinos y alcalinotérreos).

La mayoría de los metales que presentan densidades altas son tóxicos para el ser humano, sin embargo, algunos de estos metales son necesarios y por lo tanto, no todos ellos son tóxicos en concentraciones normales. Dentro del grupo de metales pesados que tienen tendencia a producir serios problemas medioambientales destacan los siguientes: mercurio, plomo, cadmio, talio, cobre, zinc y cromo. En ocasiones, se incluyen al hablar de contaminación por metales pesados, a otros elementos tóxicos ligeros como el berilio o el aluminio, o algún semimetal como el arsénico.

Un aspecto muy importante acerca de los metales pesados es que no pueden ser degradados química ni biológicamente y, además, tienden a bioacumularse y biomagnificarse, provocando efectos tóxicos de muy diverso carácter. En el ser humano se han detectado infinidad de

efectos físicos (dolores crónicos, problemas sanguíneos, etc.) y efectos psíquicos (ansiedad, pasividad, etc.) [14-17].

2.3.2 Clasificación

Basándonos en la volatilidad y en la toxicidad de los metales traza se puede hacer una división en cuatro grupos distintos. Un primer grupo donde se encuentran los metales traza de principal preocupación, entre los que se encuentran: arsénico, cadmio, mercurio, cerio y plomo. El siguiente grupo lo conforman: cromo, cobre, níquel, vanadio y zinc, y se trata de elementos de una preocupación intermedia. A continuación, están los elementos de preocupación moderada, entre los que destacan berilio, manganeso, molibdeno y talio. Finalmente, el cuarto grupo o grupo de elementos de preocupación menor está formado por bario, cobalto, antimonio y estroncio [18]. Entre todos éstos metales, el mercurio es el que mayor interés presenta en relación a las emisiones procedentes de centrales térmicas de carbón y las razones principales por las que el Hg es el elemento que presenta mayor interés son debidas a su elevada volatilidad y persistencia en el medio ambiente.

La concienciación en relación a la problemática ambiental asociada a la emisión de estos metales traza, especialmente el Hg, empezó a crecer y a ser tenida en consideración, desde que en 1990 se redactó el Acta de Aire Limpio de EEUU (Clean Air Act - CAA), incrementándose tanto la legislación como los planes de acción en los que se limitaban las emisiones de algunos elementos, entre los que se encontraba el mercurio [16].

2.3.3 Metales traza en el carbón

Entre los metales traza presentes en el carbón, destacan los siguientes: As, Cd, Cr, Ni, Pb, Se y Hg. De todos ellos, elementos como arsénico, boro o bismuto, entre otros, volatilizan durante la combustión, pero 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. Esto hace que la captura de este tipo de elementos traza a través de los sistemas de control convencionales (precipitadores electrostáticos, filtros de mangas, ciclones, etc.) sea muy complicada [17,19].

Se puede decir que a pesar de que muchos de los elementos traza presentes en el carbón terminan en la fase sólida, determinados elementos, entre los que se encuentra el Hg, permanecen volátiles y consiguen escapar de los sistemas de control. Estos elementos traza son los más difíciles de predecir.

2.3.4 Metales traza en la biomasa

Aunque, en general, la biomasa suele contener bajos niveles de metales trazas, sí presenta contenidos en metales alcalinos y cloro que, junto con sus características de combustión (sobretudo, alto contenido en volátiles) afectan de forma importante al comportamiento de metales traza durante el proceso, tanto de combustión de los combustibles biomásicos como de la combustión de mezclas con carbón. El contenido de metales traza que contiene la biomasa varía en función de trabajar con un tipo de biomasa u otro. Entre los metales traza presentes en la biomasa destacan los siguientes: manganeso, cobre, plomo, zinc y cromo.

La fracción de los elementos traza en la biomasa depende de infinidad de parámetros. En el caso de trabajar con biomasa agrícola: la edad de la planta, el lugar de crecimiento de la biomasa o la distancia desde la fuente de contaminación son algunos de los parámetros que

determinan la fracción de elemento traza en el combustible, mientras que para otros casos como por ejemplo la utilización de madera de demolición, lo más relevante es el procesamiento de la fuente [20-22].

2.3.5 Mercurio

El objeto del estudio consiste en diseñar una instalación en la que se pueda determinar el contenido de Hg en las distintas muestras a analizar, tanto sólidas como gaseosas, por lo tanto de todos los elementos traza nombrados anteriormente el mercurio va a centrar toda la atención.

El mercurio se encuentra en la naturaleza en forma de metal libre o de diversos minerales de los cuales el más importante es el disulfuro de mercurio. Este elemento se caracteriza principalmente por su elevada volatilidad, llegando a volatilizarse casi por completo durante la cocombustión. Debido a su elevada volatilidad, puede encontrarse en la atmósfera, en el medio acuoso y/o en sedimentos. Otro aspecto que lo caracteriza tiene que ver con su toxicidad, ya que el mercurio es uno de los elementos más tóxicos presentes en el carbón. Debido a su alta toxicidad, su tendencia a bioacumularse y una serie de dificultades que impiden su control, se han establecido, y se siguen estableciendo durante estos últimos años, 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 la partícula (Hg_p). A temperaturas de combustión, el Hg está presente como vapor elemental (Hg^0). Sin embargo, debido a los procesos que ocurren naturalmente en la caldera, la fracción de Hg^0 se convierte en Hg^{2+} y Hg_p .

El Hg^0 es insoluble y extremadamente volátil a las temperaturas de operación de los dispositivos de control que se encargan de determinar la contaminación, y es por ello más complicado de capturar. Por otro lado, el Hg^{2+} es soluble en agua y tiene tendencia a asociarse con la materia particulada, convirtiéndose en la especie preferida. Los compuestos de mercurio oxidado son rápidamente capturados del gas de combustión en unidades de desulfuración. Por su parte, el Hg_p puede ser eliminado del gas de combustión de una forma bastante simple, gracias a la instalación de una serie de aparatos convencionales para el control del aire contaminado como son: precipitadores electrostáticos o filtros de mangas. En este tipo de instalaciones, en las que se controla las emisiones de Hg, lo que se pretende es conseguir que la fracción de Hg^0 presente en el gas de combustión sea la menor posible [7,23].

2.3.6 Emisiones de Hg y escenarios futuros

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 (ver Fig. 2), aproximadamente la mitad de las emisiones de Hg proceden de la combustión de combustibles fósiles para la generación de calor y energía. 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 $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ [24,25].

Pacyna E. G. y cols. [24] elaboraron un estudio acerca de las regiones en las que se emitía más cantidad de Hg (ver Fig. 2), siendo Asia el continente que mas cantidad de Hg emite a través de fuentes antropogénicas, alcanzando valores de aproximadamente 1250 t/año de Hg.

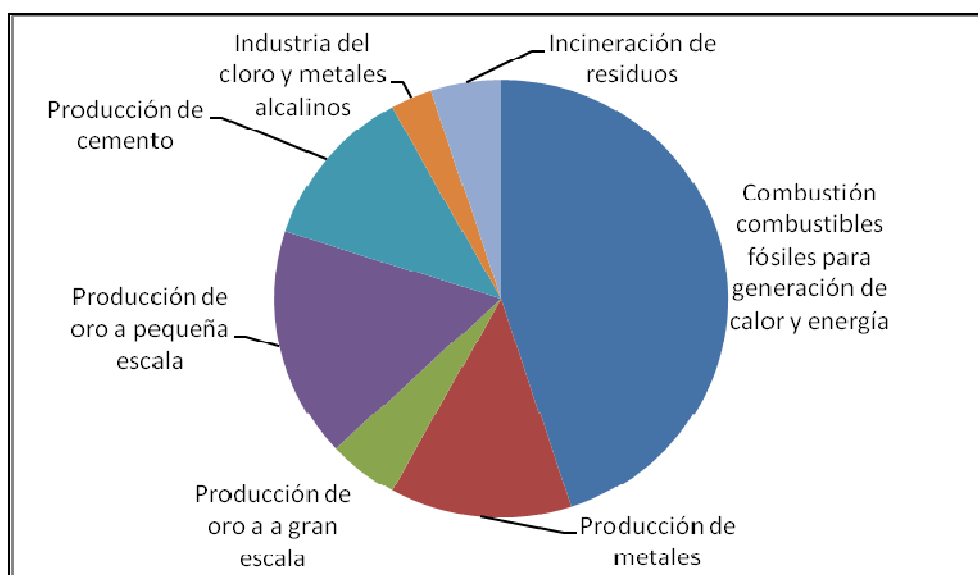


Fig. 1 Proporción de las emisiones de Hg procedentes de varios sectores [24].

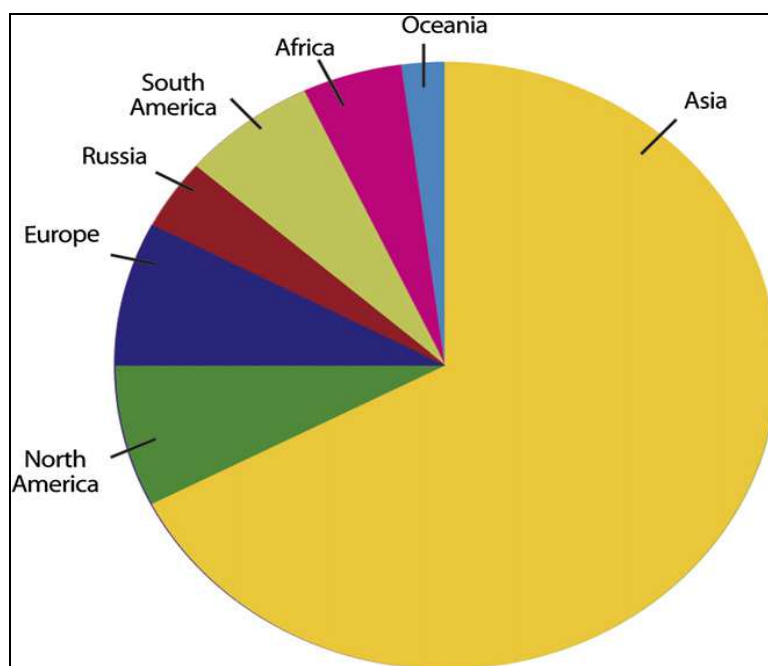


Fig.2 Proporción de las emisiones de Hg en distintas regiones [24].

Por su parte, en Europa el país que más cantidad de Hg emite, procedente de fuentes antropogénicas, es Rusia; representando en el año 2000 el 27 % de las emisiones totales en el continente. A continuación se encontraban Polonia, Alemania y España. En general, los países de centro y este de Europa generan la mayor cantidad de emisiones de Hg. En la Tabla 9 se muestran las estimaciones que Pacyna E. G. y cols. [25] realizaron de las emisiones de Hg total y la forma en la que se emitían en los diez países Europeos con mayor tasa de emisión de Hg (t/año).

Tabla 9 Emisiones de Hg total y su especiación procedentes de fuentes antropogénicas en los diez países Europeos con mayor tasa de emisión de Hg (t/año) para el año 2000 [25].

	Total	Hg ⁰	Hg ²⁺	Hg _p
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
Francia	15	9,7	4,1	1,2
Italia	9,8	6,2	2,8	0,8
Reino Unido	8,6	5,6	2,4	0,6
Yugoslavia	7,1	4,3	2,2	0,6
Rumania	5	2,5	2	0,5
Total Europa	239,3	146,3	75,7	17,2

Desde la década de los ochenta hasta el año 2000 se apreció una reducción de las emisiones de Hg, procedentes de la combustión de combustibles, de casi un 70 %, pasando de valores de 350 a 114 t. El mayor descenso de las emisiones ocurrió a finales de la década de los ochenta y comienzos de la década de los noventa, causado principalmente por: 1) implementación de sistemas de desulfuración en grandes instalaciones y otros dispositivos de control en el sector industrial, sobre todo en Europa occidental, y 2) descenso de la economía en la Europa del este y central debido a la interrupción de las economías en estos países. En la Fig. 3, se puede apreciar como la tendencia que siguen las emisiones de Hg a lo largo de los años es negativa y se estimó que seguiría siendo así durante los años venideros [25].

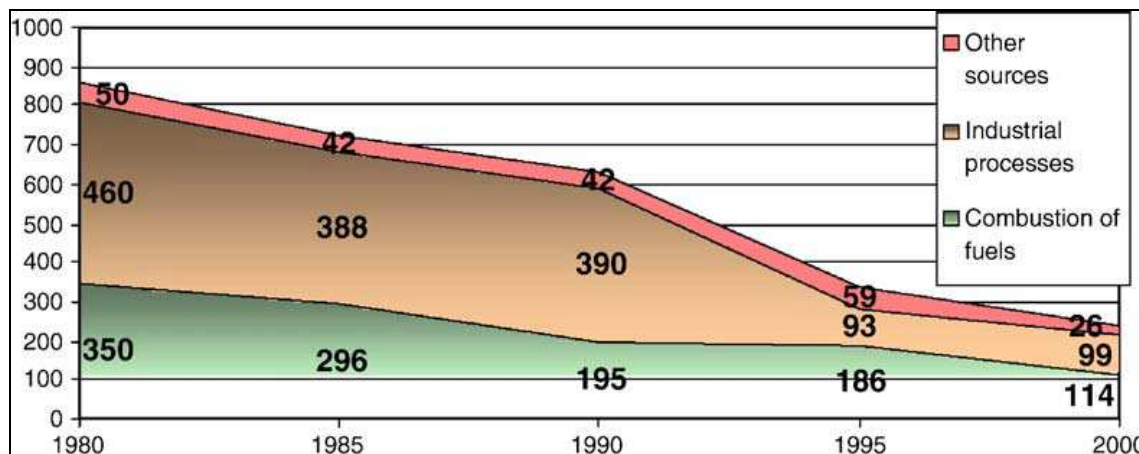


Fig. 3 Tendencias históricas de las tendencias de Hg (t/año) [25].

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, son dos aspectos que resultan fundamentales para el éxito ambiental y económico, en un futuro, de la tecnología de combustión. A continuación se presentan una serie de escenarios a partir de los cuales se conseguiría una reducción de las emisiones de Hg para el año 2020.

Reducción del 20 % → Se asume que en las instalaciones de combustión se trabajará con sistemas de desulfuración que unidos a los precipitadores electrostáticos o filtros de mangas ofrecerán una mayor eficiencia de eliminación de Hg. Se prevé que en el 2020 la producción de electricidad a partir de renovables aumentará ligeramente; el 22 % de la electricidad producida será a partir de renovables.

Reducción del 40 % → Este escenario presenta las mismas características que el anterior, con la salvedad de que se espera que el porcentaje de electricidad producido a partir de renovables sea del 25 %.

Reducción del 80 % → En el año 2020 se trabajará con técnicas mejoradas, todas las plantas estarán equipadas con sistemas de desulfuración y sistemas para la eliminación del Hg, se asume que las técnicas habrán mejorado. Se prevé que la demanda de combustible fósil se reducirá considerablemente y la producción de electricidad a partir de renovables supondrá más del 25 %.

2.4 Conclusiones

Hoy en día, el tema de las emisiones al medioambiente centra la atención de todo el mundo y es por ello que continuamente se están buscando nuevas tecnologías o mejorando las ya existentes para conseguir eliminar por completo o reducir al máximo dichas emisiones. Sin embargo, el tema de las emisiones de metales traza apenas ha sido estudiado, y no fue hasta principios de la década de los noventa, momento en el que se redactó el Acta de Aire Limpio, cuando realmente el mundo entero empezó a concienciarse acerca de los problemas que causaban este tipo de emisiones al medio ambiente. La principal razón por la que este tema ha sido objeto de pocos estudios es debida a que sus emisiones se producían en pequeñas cantidades en comparación de otras, como por ejemplo emisiones de gases de efecto invernadero, y por ese motivo no se tenían en cuenta.

La cocombustión de biomasa en centrales térmicas de carbón pulverizado, tecnología que se va a utilizar en la instalación, se presenta como una alternativa muy atractiva, desde el punto de vista medioambiental, para la reducción de emisiones de gases efecto invernadero y metales pesados, aunque en este caso, no es uno de los objetivos que se pretende conseguir, ya que principalmente se pretende conocer cómo se comporta el Hg durante el proceso, mediante la utilización de distintos combustibles.

Trabajar con esta tecnología permitiría el aprovechamiento de los recursos naturales disponibles cercanos a la central. Además, podría ayudar a la instauración de un mercado estable para la biomasa (actualmente no existe dicho mercado), ya que este hecho supone una de las principales barreras para el desarrollo de nuevas instalaciones de aprovechamiento de biomasa. Sin embargo, y a pesar de todos los avances que se están llevando a cabo en esta materia, sigue siendo necesario investigar en esta tecnología para mejorar desde el punto de vista técnico y medioambiental y además conseguir reducir los costes asociados, para conseguir de este modo desarrollar sistemas más atractivos desde el punto de vista económico.

A lo largo del anexo se ha visto como la mayor fuente de emisión de Hg procede de la combustión de combustibles, superando el 40 % del total. Con el paso de los años, gracias a la implantación de nuevas tecnologías (sistemas de desulfuración, dispositivos de control de partículas mejorados, etc.) se ha conseguido reducir el número de emisiones de Hg. A pesar de que en Europa y América se prevé que las emisiones de Hg van a seguir descendiendo durante los próximos años, en Asia y África no, debido principalmente al crecimiento que estos continentes están teniendo.

Anexo 3: Legislación

En la actualidad el interés de la comunidad científica por el comportamiento de los metales traza en los procesos de combustión y cocombustión se está incrementando debido a los numerosos problemas medioambientales que estos causan. Los metales traza tienen la capacidad de permanecer en el aire ambiente durante cientos de años y por lo tanto se deben tener en consideración. Esta preocupación queda reflejada en la puesta en marcha de una serie de leyes sobre el control de emisiones de elementos traza que han entrado o están entrando en vigor a día de hoy. En este anexo, se comentarán las leyes, directivas y reales decretos, en relación al tema de emisiones traza, que se han ido aprobando a lo largo de estos años. A continuación, se procederá a realizar una revisión de la legislación tanto en Estados Unidos, ya que fue el país pionero en redactar una serie de normas para el control de los metales traza, como en Europa y España.

3.1 Normativa en Estados Unidos

En 1990 se redactó la enmienda del Acta de Aire Limpio (Clean Air Act-CAA), y fue entonces cuando se concedió la autoridad de controlar y regular ciertos contaminantes, considerados dañinos para la salud humana y el medio ambiente, a la agencia de protección medioambiental de los Estados Unidos (USEPA). Esta legislación modificó y amplió determinados aspectos que habían sido aprobados en anteriores actas de aire limpio (1963 y 1970). La EPA presentó un listado de 189 contaminantes en relación a las emisiones de las plantas de combustión y gasificación, concluyendo que once de estos contaminantes eran elementos traza (actualmente esta lista es de 188 elementos). Entre los elementos traza de la lista se encontraban, entre otros, el mercurio, el arsénico, el cromo y el níquel [26].

En Diciembre de 1997, la EPA analizó las emisiones de Hg de las centrales eléctricas y de instalaciones industriales, redactando un informe en el que se comentaban los riesgos que el Hg provoca en la salud y el medio ambiente, así como también las tecnologías de control disponibles hasta la fecha, dicho informe se llamó “Mercury Study Report to Congress”. El 15 de marzo de 2005 la EPA emitió la Regla de Aire Limpio de Mercurio, gracias a esta regla se creaban las normas de funcionamiento y se establecían límites permanentes de emisión, lo que suponía la puesta en marcha de una norma que obligaba a reducir las emisiones de Hg en las plantas energéticas. La Regla de Aire Limpio de Mercurio fue la primera vez en que la EPA reguló las emisiones de mercurio de las centrales eléctricas de carbón. La norma limitaba las emisiones de mercurio provenientes de las plantas energéticas a base de carbono y creaba un programa de límites e intercambios basado en el mercado, que limitaba de manera permanente las emisiones de mercurio de los servicios eléctricos en dos fases: el límite de la fase inicial era de 38 toneladas a partir del 2010, con un límite final fijado en 15 toneladas que comenzaría en el 2018.

En Octubre de 2009, la EPA anunció el establecimiento de nuevos estándares para la reducción de contaminantes atmosféricos en centrales térmicas para antes de marzo de 2011. Estas medidas habían sido contempladas en el Acta del Aire Limpio del 2002, sin embargo no habían sido aplicadas. Estos estándares implicaban la necesidad de instalar equipos para la retención de partículas y metales pesados.

El 16 de Marzo de 2011, la EPA propuso los primeros estándares nacionales de reducción de emisiones de metales pesados, gases ácidos y otros contaminantes tóxicos. Esta propuesta se basaba en niveles de reducción de mercurio y otros elementos tóxicos. En Diciembre de ese

mismo año la EPA publicaría los primeros estándares nacionales relativos a la contaminación por mercurio en centrales eléctricas [26-28].

3.2 Normativa en Europa y España

En referencia a la normativa Europea y Española, las emisiones de metales traza están reguladas desde diferentes ámbitos. Se puede diferenciar entre normativa relativa a residuos y sustancias peligrosas y normativa referente a contaminación del aire y el clima.

- Residuos y sustancias peligrosas:
 - *Directiva 2000/76/CE* del parlamento Europeo y del Consejo de 4 de Diciembre de 2000, a través de la cual se establecen límites en relación a la incineración de residuos. En ella se comenta que el objetivo que se debe alcanzar consiste en no superar las cargas y niveles críticos de algunos contaminantes, como los óxidos de nitrógeno (NO_x), el dióxido de azufre (SO_2), los metales pesados y las dioxinas. Respecto a las emisiones de metales traza, se establece que las emisiones de cadmio (Cd), mercurio (Hg) y plomo (Pb) se deben reducir como mínimo en un 70 %, respecto a los valores que se tenían en 1995.

El Protocolo sobre metales pesados, firmado por la Comunidad en el marco del Convenio sobre la contaminación atmosférica transfronteriza a gran distancia de la CEPE-ONU, establece como valores límites en cuanto a la emisión de mercurio, $0,05 \text{ mg/m}^3$ para la incineración de residuos peligrosos y $0,08 \text{ mg/m}^3$ para la incineración de residuos municipales [29].

- *Real Decreto 653/2003* de 30 de Mayo que trata sobre la incineración de residuos y en él que se establecen una serie de condicionantes ambientales con el fin de limitar o impedir los efectos negativos sobre el medio ambiente y la salud humana. Mediante la puesta en marcha de este R.D., la Directiva 2000/76/CE quedó anulada. En la Tabla 10, se muestran los valores límite de emisión a la atmósfera de metales traza para instalaciones de combustión que coincinen residuos. Por su parte, en la Tabla 11 se muestran los valores límites de emisión a la atmósfera, reflejados en el anexo 5 del R.D. 653/2003. Estos valores medios se refieren a las emisiones correspondientes de metales pesados, así como a las emisiones de sus compuestos, tanto en estado gaseoso como en estado de vapor [30].

Tabla 10 Valores límite de emisión a la atmósfera para la co-incineración de residuos. Real Decreto 653/2003 [30].

Contaminante	Concentración (mg/m^3)*
Cd + Tl	0,05
Hg	0,05
Sb + As + Pb + Cr + Co + Cu + Mn + Ni + V	0,5

*Concentración expresada en mg/m^3 (contenido de O_2 6 %). Valores medidos a lo largo de un periodo de muestreo de un mínimo de 30 minutos y un máximo de 8 horas.

Tabla 11 Valores límite de emisión a la atmósfera [30].

Contaminante	Concentración
Cadmio y sus compuestos, expresados en cadmio (Cd)	Total 0,05 mg/m ³
Talio y sus compuestos, expresados en talio (Tl)	
Mercurio y sus compuestos, expresados en Mercurio (Hg)	0,05 mg/m ³
Antimonio y sus compuestos, expresados en Antimonio (Sb)	Total 0,5 mg/m ³
Arsénico y sus compuestos, expresados en Arsénico (As)	
Plomo y sus compuestos, expresados en Plomo (Pb)	
Cromo y sus compuestos, expresados en Cromo (Cr)	
Cobalto y sus compuestos, expresados en Cobalto (Co)	
Cobre y sus compuestos, expresados en Cobre (Cu)	
Manganeso y sus compuestos, expresados en Manganeso (Mn)	
Níquel y sus compuestos, expresados en Níquel (Ni)	
Vanadio y sus compuestos, expresados en Vanadio (V)	

- Aire y clima:
 - *Directiva Marco o Directiva 96/62/CE* del Consejo de 27 de Septiembre de 1996 sobre la evaluación y gestión de la calidad del aire ambiente, en la que se establecen los principios básicos de una estrategia común dirigida a definir y fijar objetivos de calidad del aire ambiente a fin de evitar, prevenir o reducir los efectos nocivos para la salud humana y el medio ambiente, evaluar la calidad y disponer de datos sobre la calidad del aire ambiente en los Estados miembros, y mantener una buena calidad del aire en aquellos estados miembros que la tengan y mejorarla en los casos en los que haya que mejorarla [31].
 - *Directivas Hijas* [32-34]:
 - *Directiva 1999/30/CE* del Consejo 22 de Abril de 1999, relativa a los valores límite de dióxido de azufre, dióxido de nitrógeno y óxidos de nitrógeno, partículas y plomo en el aire.
 - *Directiva 2000/69/CE* del parlamento europeo y del Consejo de 16 de Noviembre de 2000, sobre los valores límite para el benceno y el monóxido de carbono en el aire ambiente.
 - *Directiva 2002/3/CE* del parlamento europeo y del Consejo de 12 de Febrero de 2002, relativa al ozono en el aire ambiente.
 - *Directiva 2004/107/CEE* del Parlamento Europeo y del Consejo del 15 de Diciembre de 2004, es la única norma de desarrollo de la antigua directiva marco que permanece vigente. Esta Directiva hace referencia al arsénico, el cadmio, el mercurio, el níquel y los hidrocarburos aromáticos policíclicos en el aire ambiente. Fue incorporada mediante el Real Decreto 812/2007. Debido a que se trata de agentes carcinogénicos para el ser humano y que no existe ningún umbral identificable de sus efectos nocivos para la salud humana, esta Directiva tiene por objeto el cumplimiento de que la exposición a esos contaminantes sea lo más baja posible. En esta directiva se comentaba la intención de que en el año 2005, se pudiera presentar una estrategia que incluyera medidas para la protección de la salud humana y el medio ambiente respecto a la liberación de Hg. A lo largo del texto, se comenta también la necesidad de plantearse fomentar la investigación de los efectos del As, Cd, Hg, Ni y los hidrocarburos aromáticos policíclicos por cada uno de los estados miembros, para facilitar la modificación de la directiva en el año 2010 [35].
 - *Real Decreto 812/2007*, sobre Evaluación y Gestión de la Calidad del Aire Ambiente en relación con el arsénico, el cadmio, el mercurio, el níquel y los hidrocarburos

aromáticos policíclicos. En este R.D., se plantea como objetivo el establecimiento de métodos y criterios comunes de evaluación de las concentraciones y depósitos de arsénico, cadmio, mercurio, níquel e hidrocarburos aromáticos policíclicos en el aire ambiente [36].

- *Ley 34/2007*, del 15 de Noviembre, de calidad del aire y protección de la atmósfera sustituyó la legislación en materia de calidad del aire que estaba vigente (*Ley 38/1972* y *Decreto 833/1975*). Esta ley se redactó con el fin de alcanzar unos niveles óptimos de calidad del aire y de ese modo evitar, prevenir, reducir riesgos o efectos negativos sobre la salud humana y/o el medio ambiente [37].
- *Directiva 2008/50/CE* del Parlamento Europeo y del Consejo de 21 de Mayo de 2008, hace referencia a la calidad del aire ambiente y a una atmósfera más limpia en Europa. Con la resolución de esta directiva quedaron sustituidas tanto la Directiva Marco como las tres primeras Directivas Hijas. En esta directiva, se introdujeron regulaciones para nuevos contaminantes (partículas de tamaños inferiores a 2,5 μm) y nuevos requisitos en lo que respecta a la evaluación y la gestión de la calidad del aire. En este texto se expuso que la Directiva 2004/107/CEE del Parlamento Europeo y del Consejo podría consolidarse con la presente Directiva una vez se hubiera adquirido la experiencia suficiente en cuanto a su aplicación [38].
- *Real Decreto 100/2011*, del 28 de Enero, a partir del cual se actualiza el catálogo de actividades potencialmente contaminadoras de la atmósfera y se establecen las disposiciones básicas para su aplicación [39].
- *Real Decreto 102/2011* (transpone la Directiva 2008/50/CE), se aprobó el 28 de Enero de 2011 y hace referencia a la mejora de la calidad del aire. En este R.D. se plantea como objetivo el establecimiento de métodos y criterios comunes de evaluación de las concentraciones de las sustancias reguladas en el apartado 1, el mercurio y los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) y de los depósitos de arsénico, cadmio, mercurio, níquel y HAP. Con la aprobación de este Real Decreto se consiguió unificar toda la legislación sobre la materia en un solo Real Decreto, quedando derogados los siguientes Reales Decretos: 1073/2002, 1796/2003 y 812/2007. A través de los Reales Decretos 100/2011 y 102/2011, el R.D. 833/1975 quedó derogado completamente [40].

Anexo 4: Métodos de medida del Hg

4.1 Introducción

Debido a que la concentración de mercurio en el aire ambiente se encuentra en el rango de nanogramos por metro cúbico, no existe un método de análisis a través del cual se pueda determinar de un modo directo la concentración del mismo, y por lo tanto, todas las mediciones se llevan a cabo utilizando concentradores en los sistemas de muestreo. Entre los instrumentos que se utilizan para llevar a cabo la medición del Hg destacan los cromatógrafos, los espectrofotómetros de absorción atómica y los analizadores ultravioleta (UV) [41].

El mercurio es un elemento que se va a encontrar en concentraciones muy bajas en todas las muestras que se deseen analizar, por lo que a la hora de determinarlo es necesario tener un cuidado especial con el fin de no cometer errores de medida, y es por ello que se necesita el uso de técnicas analíticas que presenten una alta sensibilidad y que sean capaces de detectar los elementos en cuestión sin cometer errores. Entre los métodos de detección más utilizados se encuentran aquellos que trabajan con UV, absorción atómica y fluorescencia atómica. Sin embargo, estas técnicas tienen el inconveniente de operar solamente sobre muestras líquidas, por lo que se necesita proceder a una digestión adecuada de la muestra antes de poder determinar el nivel de concentración de los elementos traza objeto de estudio. Además de las técnicas citadas, existen otras técnicas de detección menos comunes entre las que destacan las siguientes: utilización de un sensor de película de oro, valoración colorimétrica, cromatografía de gases y activación de neutrones [17,41].

4.2 Requisitos a cumplir

A la hora de determinar el Hg en las muestras que se van a analizar, bien sea en condiciones ambientales o en plantas industriales, es necesario cumplir una serie de requisitos, que a continuación se enumeran [41]:

1. El tamaño de la muestra debe ser el adecuado para satisfacer los requisitos del umbral de sensibilidad de la técnica que se haya seleccionado.
2. Se debe controlar el ratio de mezcla de combustibles en la alimentación con el objetivo de lograr una eficiencia adecuada.
3. Los intervalos de muestreo serán los necesarios y adecuados en función de la supervisión requerida.
4. Los dispositivos de recogida de muestras o procedimientos a seguir para tomar las muestras deben ser compatibles con la capacidad y la reactividad química de los componentes materiales y con los niveles y las propiedades de los compuestos de Hg.
5. Necesidad de evitar posibles interferencias que causen efectos indeseados y nos lleven a cometer errores de medida.
6. El tiempo entre la recogida y análisis de la muestra debe ser mínimo para evitar de este modo errores indeseados.

4.3 Técnicas de detección

Debido a que ningún método analítico es capaz de realizar mediciones precisas, se hace necesario el uso de concentradores que sean capaces de realizarlas. Como ya se había comentado en la introducción del apartado en el presente anexo, los métodos analíticos más comunes son aquellos que trabajan con ultravioleta, absorción atómica y fluorescencia

atómica. A continuación, se explica cada una de las técnicas de detección de una forma más detallada.

4.3.1 Absorción luz UV

El primer método de detección consiste en la utilización de la luz ultravioleta como instrumento para la medición del mercurio en el aire. Hasta la fecha, se han desarrollado una gran variedad de métodos basados en este método de detección. Estos instrumentos se caracterizan por trabajar a una longitud de onda de 253,7 nm; longitud de onda en la que el vapor de Hg elemental presenta una fuerte absorción. Sin embargo, debido a que muchos otros compuestos distintos del Hg absorben la luz en este rango, aunque bien es cierto que lo hacen en una concentración mucho más alta que el mercurio, es necesaria la utilización de un método capaz de separar las interferencias causadas cuando los niveles de mercurio que se van a medir sean bajos [41].

4.3.2 Espectroscopía de absorción atómica

Otro método de detección del Hg sería la utilización de espectroscopía de absorción atómica (AAS). En este caso, el Hg es atomizado debido a que bajo condiciones ambientales normales, el vapor elemental existe en forma atómica. Así, cuando una nube de vapor de Hg es irradiada en una longitud de onda apropiada, los átomos de Hg absorben una porción de energía del haz.

Dentro de las técnicas que trabajan con AAS, se encuentra el método de detección de espectroscopía de absorción atómica sin llama. En este tipo de técnicas, el quemador-aspirador y la llama, reflejados en la Fig. 4, donde se representa el esquema de la AAS convencional, pueden sustituirse por una celda de vidrio de ventana de cuarzo, y la muestra puede ser generada por la reducción de una muestra acuosa de compuestos de mercurio a mercurio elemental [41].

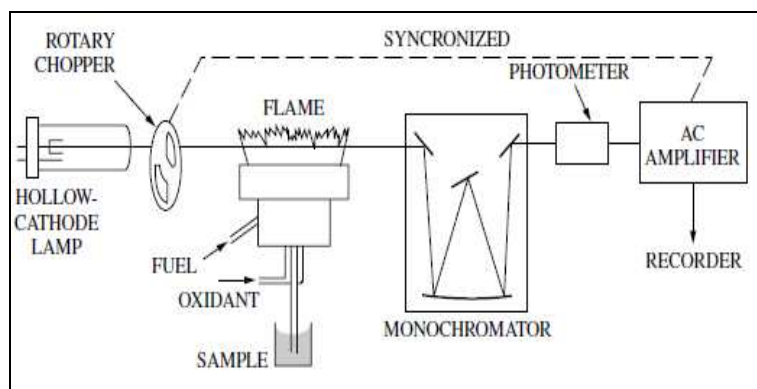


Fig. 4 Espectrofotómetro de absorción atómica [41].

En la Fig. 5, se muestra un esquema del aparato que podría ser utilizado en conjunción con AAS (se trata de un método comercial). En este procedimiento, la muestra recogida, mediante la utilización de un tren de muestreo, se pipetea en la botella de lavado de gases. A continuación se añade sobre la muestra una solución de un agente reductor (sulfato de hidroxilamina o cloruro de estaño II), y una vez realizada la adición del agente reductor la botella se cierra. Mediante la inyección de aire limpio se inicia la aireación, que continúa hasta que se alcanza el pico de máxima altura. Algunos diseños requieren que las muestras sean tomadas mediante la utilización de un tren de muestreo de líquidos y a continuación, se

transporten al instrumento, mientras que otros diseños aceptan muestras de gases, facilitando el muestreo.

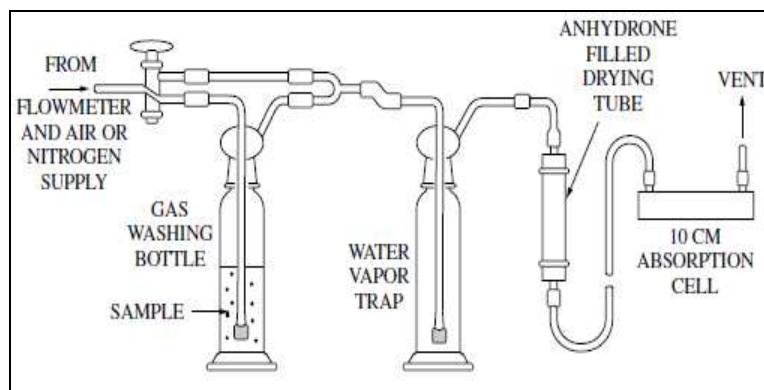


Fig. 5 Aparato de absorción atómica sin llama [41].

4.3.3 Fluorescencia atómica

Por último, el tercer método de detección más utilizado es el de espectroscopía de fluorescencia atómica (AFS). Se trata de una técnica de emisión, capaz de ofrecer, en comparación con la espectroscopía de emisión atómica (AES), una gran sensibilidad en la región UV. Sin embargo, la sensibilidad que este método presenta en la región visible es menor debido a las fuertes interferencias que experimenta en la línea base, así como también, a los procesos de “quenching” que se producen en esta zona.

Mediante esta técnica se suele analizar el mercurio, debido a que la selectividad y la sensibilidad que ofrece son superiores a otras técnicas de espectrometría atómica. Para la determinación de mercurio mediante AFS, la detección suele combinarse con la generación de vapor frío (CV) [42].

4.3.4 Otros métodos

- **Métodos de recolección en borboteadores**

Se conocen dos métodos para el análisis y el muestreo del Hg tanto en emisiones gaseosas como en partículas. Los métodos son similares, con la excepción de que en el caso de muestreo de partículas, las partículas deben ser muestreadas isocinéticamente, mientras que en el caso de muestreo de gases, las muestras gaseosas se pasan a través de filtros con el objetivo de eliminar las partículas.

- Muestreo de partículas → En la Fig. 6 se puede observar el tren de muestreo utilizado para muestras de vapor y partículas. El tren de muestreo se encuentra forrado de pirex (vidrio de borosilicato). En el interior de la sección de la sonda que se calienta se coloca un termopar para medir la temperatura, un par de tubos de Pitot y un manómetro para la medición del flujo de gas. A continuación, se dispone de cinco borboteadores de tipo Smith–Greenburg en un baño de hielo, y finalmente, un filtro para la eliminación de las partículas antes del paso de los gases a través de las dos estaciones de absorción final. Estos componentes están seguidos por diversos aparatos para el control y la calibración del flujo de aire de la muestra [41].

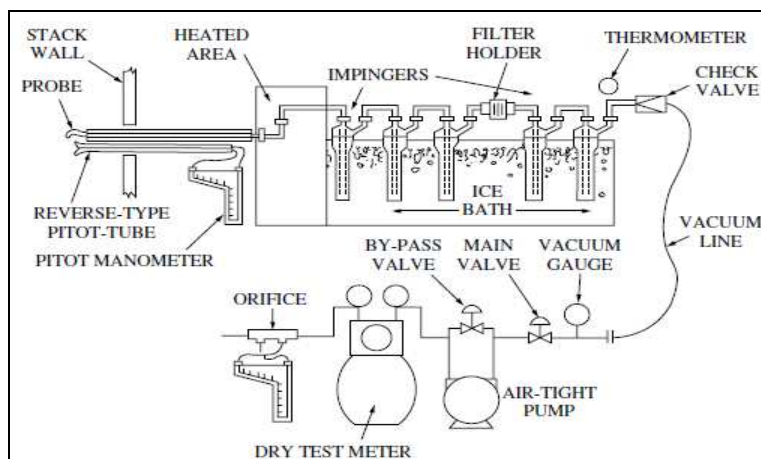


Fig. 6 Tren de muestreo de partículas [41].

- **Muestreo de vapor** → En este caso, las partículas son eliminadas por un filtro y las muestras obtenidas por este procedimiento pueden ser analizadas utilizando AAS (técnica aceptada por la agencia de protección medioambiental). Para la realización de este tipo de muestreos se utilizan distintas soluciones en el interior de los borboteadores (agua, alcohol etílico, alcohol isopropílico, permanganato potásico/ácido sulfúrico, permanganato potásico/ácido nítrico, o yoduro de potasio/yodo). De todas estas disoluciones, para una recogida eficaz de compuestos alquílicos de mercurio, las soluciones ácidas de monoclóruo de yodo son las que ofrecen una mayor eficiencia [41]. En la Fig. 7, se puede apreciar un ejemplo del tren de muestreo que se utiliza para la determinación de muestras gaseosas.

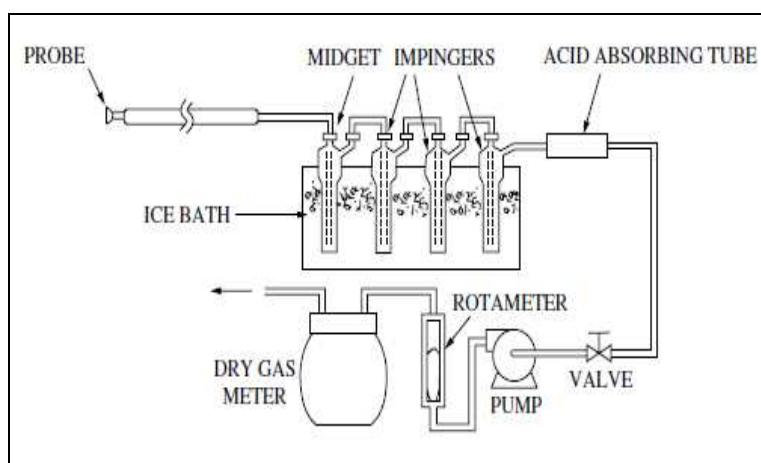


Fig. 7 Tren de muestreo para muestras gaseosas [41].

• Métodos menos comunes

A continuación, se exponen una serie de métodos para el muestreo de Hg gaseoso, partículas y sus compuestos, que destacan por su menor complejidad y por su menor uso. Estos métodos se basan en la absorción de vapor en plata, oro y aleaciones de estos materiales.

Para el muestreo de partículas y compuestos de Hg, el procedimiento de captura debe ir precedido por una etapa de descomposición.

- En la Fig. 8 se muestra un ejemplo de captura de Hg^0 . En él se puede observar la presencia de un tubo de absorción sencillo lleno de lana de oro o plata. El tubo debe

ser de un tamaño que satisfaga los parámetros específicos de la corriente de gas muestreado. En el caso de que los caudales sean menores de 50 l/min, se puede utilizar alambre fino como embalaje, y la eliminación de vapor de mercurio podrá hacerse cuantitativamente. En cambio, para los gases que contengan sulfuro de hidrógeno o dióxido de azufre se utilizarán materiales de oro. Cuando un tubo de absorción simple de este tipo es empleado, el vapor de mercurio capturado puede ser liberado para su análisis en un espectrómetro de absorción atómica sin llama, mediante la utilización de un horno de inducción.

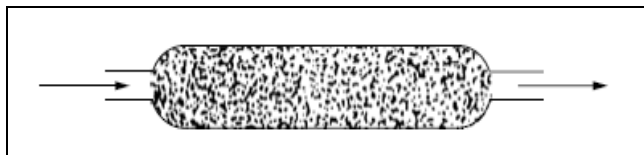


Fig. 8 Aparato de captura de Hg [41].

- Otra opción de captura de Hg consistiría en la utilización de un envase que dispone de una fina malla de plata finamente tejida. Este dispositivo lleva el nombre de tubo de muestreo y es utilizado, entre otras instituciones, por el departamento de Canadá de medio ambiente. Las dimensiones y características de este tipo de tubos son muy dispares. En la Fig. 9, se muestra un ejemplo de un tubo de muestreo. En bibliografía se ha encontrado un ejemplo de tubo de muestreo de 125 mm de altura y 6 mm de diámetro interno y con una separación entre el tubo interior y el exterior de 0,1 mm. Para que este tipo de recogida sea eficaz, se deben emplear tasas de aire relativamente bajas a través de la malla de alambre.

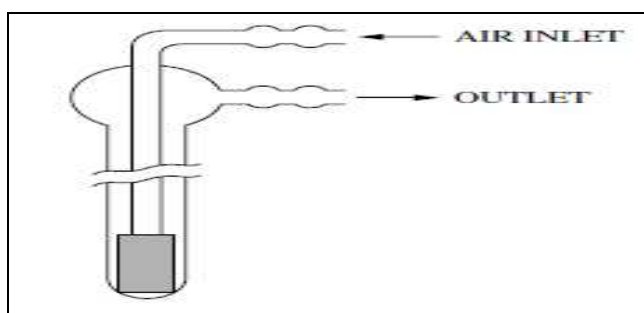


Fig. 9 Tubo de muestreo de gases [41].

Otro ejemplo de tubo de muestreo se muestra en la Fig. 10. Se trata de un dispositivo de recogida que lleva integrado un analizador de mercurio. En la sección de recogida, los flujos de aire son de 1-200 l/min y se pasan a través de una red que contiene 48 m de alambre cuidadosamente espaciados y dispuestos en un anillo. El vapor de mercurio se desorbe por paso directo de la corriente eléctrica a través del alambre y el análisis se lleva a cabo mediante el método de absorción atómica sin llama en un fotómetro.

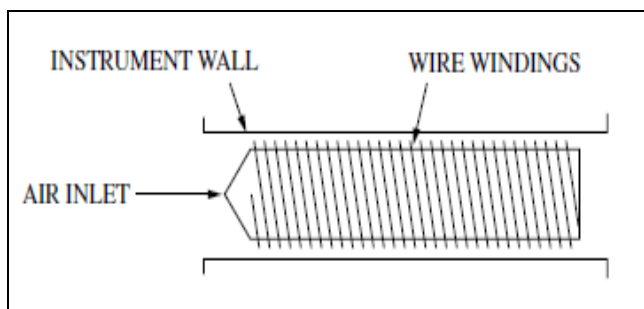


Fig. 10 Aparato de recogida de Hg [41].

- Por último, otra opción altamente eficaz de capturar el Hg se basa en el uso de plata sobre un carbón absorbente. Sin embargo, la extracción del Hg gas como un pulso concentrado para su análisis es demasiado compleja y dificultosa ya que se requiere calentamiento inductivo para maximizar la concentración de vapor. La captura también es posible con yodo-carbón activado y lana mineral. La regeneración de estos materiales para repetidos usos presenta dificultades que todavía no han sido resueltas [41].

4.4 Métodos

Una vez que la muestra de combustible, gas o ceniza procedente de la cocombustión llega al laboratorio, se procede al análisis de los contaminantes existentes. Las técnicas analíticas son variadas y dependiendo del contaminante que se quiera analizar se utilizará una u otra. A continuación, en el siguiente apartado se van a comentar los métodos más comunes para la determinación de los niveles de metales traza tanto en muestras sólidas como gaseosas.

4.4.1 Fase sólida

Uno de los métodos más utilizados en la medición de la concentración de Hg en muestras sólidas en este tipo de procesos consiste en la utilización de espectroscopía de fluorescencia atómica con vapor frío (CV-AFS) [43]. Además de éste, existen otros métodos de medición, entre los que destacan: emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES), espectroscopía de masa con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS), espectroscopía de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP-AES) o espectroscopía de absorción atómica con vapor frío (CV-AAS) [18,20,21,44-46].

- AAS-ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA

Es una técnica analítica aplicable al análisis de trazas de elementos metálicos que se basa en el principio de que los átomos libres en su estado fundamental pueden absorber la luz a una cierta longitud de onda. La absorción es específica, por lo que cada elemento absorbe en longitudes de onda únicas.

La fuente más común que proporciona la luz que absorben los átomos para las mediciones es la lámpara de cátodo hueco. Está formada por un cilindro de vidrio cerrado, relleno con un gas inerte (Ar, Ne). En su interior se ubica un cátodo fabricado del elemento que se analizará y un ánodo de tungsteno. Para gasificar la muestra es necesario suministrar calor que será generado desde una llama o un horno de grafito. En el caso de que se genere por llama, la AAS solo podrá analizar soluciones, mientras que en el caso de que se genere mediante un horno de grafito se podrán analizar tanto soluciones como muestras sólidas. Para evitar interferencias y desviaciones en las mediciones, se dispone de un monocromador. Este aparato tiene la función de aislar las líneas espectrales no deseadas, de la longitud de onda seleccionada para el análisis. Finalmente, mediante la utilización de un fotomultiplicador se consigue convertir la luz en señales eléctricas y así poder interpretar los resultados [47].

- AFS-ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCENCIA ATÓMICA

La fluorescencia atómica consiste en la emisión óptica de átomos en la fase gas que han sido excitados a altos niveles de energía mediante absorción de radiación electromagnética. Se trata de una técnica de elementos múltiples que se utiliza para el análisis de trazas de metales en agua de mar, muestras agrícolas, etc., mostrando mayor sensibilidad en el caso del zinc,

mercurio y selenio. Para el análisis de soluciones o sólidos es necesario que los átomos de la sustancia a analizar sean disueltos, vaporizados y atomizados a una temperatura relativamente baja en un tubo caliente, llama o en un horno de grafito. Para proporcionar la excitación necesaria y conseguir que los átomos pasen a niveles de energía más altos, se dispondrá de una lámpara de cátodo hueco o láser [47].

- MS-ESPECTROSCOPIA DE MASA

La espectroscopía de masas, también llamada espectrometría de masas, es una técnica utilizada con el objetivo de identificar los componentes de la muestra que se quiere analizar, en este caso muestras de carbón, de biomasa y de cenizas. Para el análisis de la muestra en cuestión, se realiza la separación entre especies moleculares y atómicas, en función de su masa.

En esta técnica podemos diferenciar cinco pasos básicos: el primer paso consiste en la ionización del compuesto a analizar, a continuación se produce la aceleración de dichos iones mediante un campo eléctrico, el tercer paso consiste en la dispersión de los iones, mediante un campo magnético, según su relación masa/carga, el cuarto paso consiste en la detección de los iones y en la producción de una señal eléctrica, y finalmente, el último paso consiste en la impresión de los resultados en un espectrograma de fácil interpretación.

El instrumento con el cual se lleva a cabo esta técnica, es denominado espectrómetro de masas y está formado por tres partes bien diferenciadas: la fuente de iones, el analizador y el detector. La cantidad de iones que salen del analizador es pequeña, de manera que la señal debe ser multiplicada para poder ser detectada y procesada.

Esta técnica destaca porque permite la obtención de una gran cantidad de información con una cantidad muy pequeña de compuesto, pero se trata de una técnica destructiva que impide recuperar la muestra íntegra, ya que durante el proceso se produce la fragmentación de la misma [48,49].

- CV-MÉTODOS DE VAPOR FRÍO

La AAS es la técnica más utilizada para medir la concentración de Hg en el carbón, sin embargo, la AFS es una técnica más sensible y a día de hoy está adquiriendo una mayor importancia. En ambos casos, el mercurio debe estar presente como Hg^0 (g). Para vaporizar dicho mercurio, existen varios métodos, pero, los métodos de vapor frío (CV) son los más utilizados. Estos métodos usan compuestos reductores (SnCl_2 o NaBH_4) para convertir el mercurio iónico (II) en solución, en Hg^0 . La técnica de vapor frío solamente es aplicable a la determinación de mercurio ya que es el único elemento metálico que tiene una presión vapor apreciable a temperatura ambiente [47,50].

- NUEVAS TÉCNICAS

Ninguno de los métodos descritos hasta el momento tiene la capacidad de identificar y cuantificar los compuestos de Hg en particular. Conocer la proporción de las formas elementales frente a las formas oxidadas es un aspecto muy importante a tener en consideración, y con estos métodos no siempre se consigue. Lo que se persigue, es un método capaz de medir cuanto Hg está presente en los combustibles y del Hg presente en los combustibles, que cantidad del mismo sale por la chimenea, ya sea en forma elemental, oxidada o particulada, y cuanto se queda retenido en las cenizas. Una de las técnicas en la que actualmente se está trabajando consiste en la utilización de trampas criogénicas, junto con la

doble espectroscopía de masas (MS-MS). Si bien esta técnica es prometedora, todavía se encuentra en fase de desarrollo [47].

4.4.2 Fase gas

En el caso del Hg presente en fase gaseosa, una técnica para su análisis consiste en su captura en soluciones ácidas (solución de KMnO_4), en este caso, la solución ácida se encuentra en frascos lavadores a través de los cuales se hace pasar el gas de combustión [21,45].

Existen una serie de métodos como son, el método Ontario Hydro, método 29 y 101A de la EPA, los cuales proporcionan mediciones precisas y de alta sensibilidad en la medición del mercurio total y en su especiación en muestras gaseosas.

- Método 29-EPA

El método 29 de la Agencia de Protección medioambiental de los EEUU consiste en la extracción de una fracción gaseosa (sin partículas) de los gases generados durante el proceso. Una vez que la extracción ha sido realizada, la muestra se pasa por un filtro calentado a $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ y posteriormente se enfría a través de una serie de borboteadores situados en un baño de hielo. Las muestras que se recuperan en los borboteadores deben ser tratadas y analizadas en laboratorio.

En la Fig. 11, se puede observar un esquema del tren de muestreo de este método. Está formado por los siguientes elementos: una sonda isocinética, una caja caliente, seis borboteadores refrigerados con agua y un muestreador automático isocinético, formado por una bomba de vacío y un medidor contador de gas.

Por su parte, en la Fig. 12 se representa cada uno de los borboteadores del tren de muestreo, los dos primeros contienen una solución de peróxido de hidrógeno acidificado donde se determinarán todos los metales (incluyendo el Hg), a continuación se dispone un borboteador vacío que se utilizará como trampa de condensados, cabe destacar que este borboteador también podría ir situado al principio del tren de muestreo, seguidamente del borboteador vacío se dispone de dos borboteadores, para la determinación únicamente del mercurio, los cuales contienen una solución de permanganato de potasio acidificado, y finalmente un último borboteador con gel de sílice, que actúa como desecante, evitando la contaminación y el paso de condensados que podrían dañar el medidor de caudal y la bomba [17].

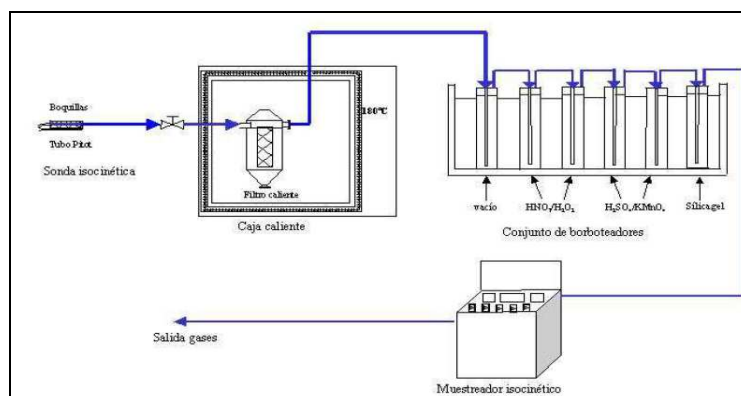


Fig. 11 Tren de muestreo del Método 29 de la EPA [17].

Mediante la utilización de este método se consigue la determinación tanto del mercurio particulado como del mercurio gaseoso. El mercurio particulado se recoge en la primera parte

del tren de muestreo, el mercurio elemental se recoge en los borboteadores, mientras que para la recogida del mercurio oxidado, sería necesaria la instalación de un borboteador con una solución acuosa de KCl

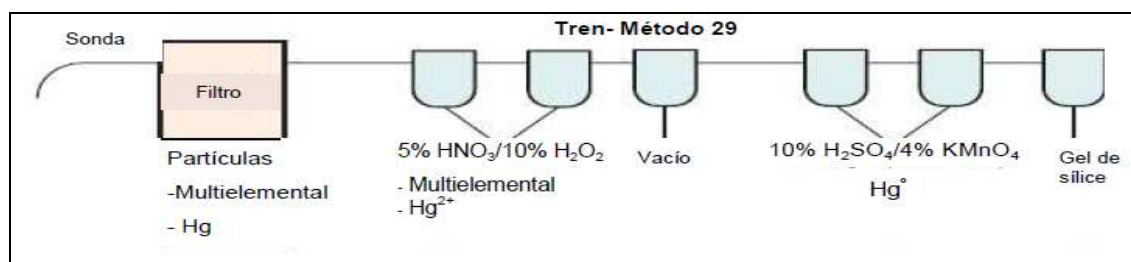


Fig. 12 Sistema de muestreo para el Hg según el método 29 de la EPA [17].

- Método Ontario Hydro

El método citado anteriormente (método 29 de la EPA) es válido para la determinación de las emisiones de mercurio total, sin embargo, no permite la determinación de las diferentes especies de mercurio, y esto es debido a que las disoluciones empleadas no son capaces de realizar una separación eficaz del mercurio elemental (Hg⁰) y del mercurio divalente (Hg²⁺). Por ello, es necesario combinar el método 29-EPA con el método Ontario Hydro y de este modo conseguir una captura más eficiente del Hg²⁺.

En el año 1994 fue cuando este método comenzó a desarrollarse. El doctor Keith Curtis fue el primero que propuso este método, demostrando la capacidad del método de proporcionar resultados fiables de medición de los compuestos del mercurio.

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. Mediante la utilización de este método se pueden medir las tres formas del Hg. El Hg_p es separado por filtración en la primera mitad del tren del muestreo, el Hg²⁺ es recogido en los borboteadores que contienen una disolución acuosa de cloruro de potasio 1 N (tres primeros borboteadores) y el Hg⁰ se oxida y se recoge en la solución de ácido nítrico/peróxido (cuarto borboteador) y en los tres borboteadores siguientes, los cuales contienen una solución de permanganato acidificado. Una de las similitudes que guarda con el método 29 de la EPA consiste en la utilización de un borboteador de sílica gel en la parte final del tren de muestreo, cuya función consiste en evitar la contaminación de los dispositivos que se sitúan a continuación del tren de muestreo. Una vez que la muestra de gas de combustión ha atravesado el tren de muestreo y las distintas especies de Hg han sido capturadas en los distintos borboteadores, se analizan las soluciones de los borboteadores mediante CV-AAS o CV-AFS [17, 22, 50, 51]. En la Fig. 13 se observa un esquema de los distintos borboteadores que componen el tren de muestreo Ontario Hydro.

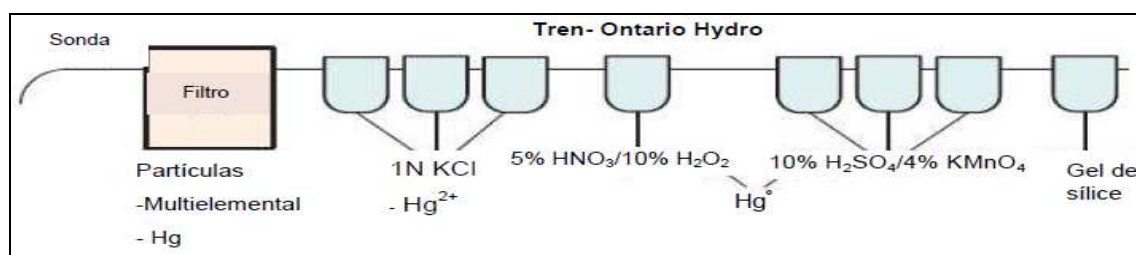


Fig. 13 Sistema de muestreo para el Hg según el método Ontario Hydro [17].

4.5 Dispositivos de medición del Hg

En el siguiente apartado se ha llevado a cabo una revisión acerca de algunos dispositivos que se pueden utilizar en nuestra instalación para llevar a cabo las mediciones del Hg en las distintas muestras a analizar.

4.5.1 Analizador LECO AMA-254

El analizador LECO AMA-254, el cual se muestra en la Fig. 14, destaca principalmente porque permite obtener una determinación rápida, segura, y exacta del mercurio, tanto en muestras líquidas como sólidas. Una de sus características principales consiste en su rapidez a la hora de analizar muestras, siendo un dispositivo capaz de analizar muestras en periodos de tiempo muy cortos (aproximadamente 5 minutos) y sin necesidad de pretratamiento de la muestra. Utiliza el método de combustión directa aprobado por EPA 7472 y ASTM D-6722 [52,53].



Fig. 14 Analizador LECO AMA-254 [52].

4.5.2 PS Analytical Sir Galahad Mercury Analyser model 10.525

En la Fig. 15 se representa el analizador de Hg PSA 10525, este dispositivo está diseñado para medir el Hg presente en muestras gaseosas. Se puede utilizar tanto como dispositivo on-line como off-line. El Hg se cuantifica a través del uso de fluorescencia atómica, permitiendo que los niveles de detección sean menores de 0,1 picogramos, y proporcionando una señal intrínsecamente más sensible que la absorción atómica, aunque por otro lado, trabajar con esta técnica, supone un coste económico superior. Se trata de un dispositivo portátil y fácilmente transportable que permite la realización de mediciones in situ sin excesivos problemas [17,54].



Fig. 15 PSA 10.525 SIR GALAHAD [54].

El sistema emplea un soporte de arena o sílice impregnado en oro para preconcentrar el Hg y separarlo de posibles interferencias que pueden reducir la sensibilidad. El proceso consta de cuatro pasos que se comentan a continuación [17]:

- Paso 1 → Bombear el gas a través de una trampa de oro a temperatura constante. La trampa es retirada del gas y colocada en el analizador.
- Paso 2 → Limpieza.
- Paso 3 → Se calienta la trampa de oro a 500 °C, de modo que el mercurio se desorbe de la trampa y es transportado al detector de fluorescencia.
- Paso 4 → Se limpia la trampa de oro mediante el bombeo de argón y de este modo queda preparada para la siguiente medición.

4.5.3 Disociador térmico-PSA 50.042

Como se ha comentado anteriormente, el dispositivo PSA 10.525 SIR GALAHAD solamente sirve para determinar el contenido de Hg en muestras gaseosas, por lo que es necesario otro dispositivo que se encargue de determinar el Hg en muestras sólidas. Para estudios de especiación de mercurio en muestras sólidas, se puede emplear un disociador térmico PSA 50.042 acoplado al PSA 10.525 Sir Galahad II. Este dispositivo se muestra en la Fig. 16:

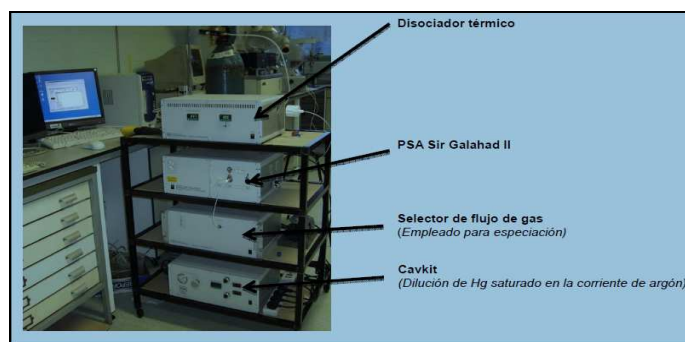


Fig. 16 Disociador térmico PSA 50.042 de la Escuela de Ingeniería Química y Ambiental de la UNOTT [17].

La muestra que se va a analizar se introduce en la primera parte del horno, donde la temperatura puede regularse desde temperatura ambiente hasta 600 °C aproximadamente. Conforme la temperatura se va incrementando, la muestra va experimentando gradualmente un proceso de desorción térmica, a través del cual cada especie de mercurio se va liberando en función de su volatilidad [17].

4.5.4 RA-915 / Analizador de Mercurio

Es un espectrofotómetro de absorción atómica portátil, que dispone del efecto Zeeman (ver Fig. 17), gracias al cual se eliminan los efectos de interferencia causados por las impurezas presentes. Este dispositivo destaca porque no requiere preconcentración ni regeneración de las muestras. Está homologado para detectar vapor de mercurio, monitorearlo y graficarlo en tiempo real, y además de esto, este dispositivo es capaz de determinar el contenido de mercurio en aire ambiente, agua, sólidos, gases, alimentos, etc. El límite de detección es 2 ng/m³ en aire y 0,5 mg/l en agua. Se trata de un dispositivo portátil que funciona con las mismas prestaciones en laboratorio y en mediciones de campo [55,56].



Fig. 17 Analizador portátil RA-915 [56].

4.5.5 MERCEM300Z

La medición de la concentración de Hg en los gases de combustión puede llevarse a cabo mediante los monitores SICK (ver Fig. 18), monitores de gases de combustión con alta precisión y fiabilidad dentro de los rangos de medición más pequeños (0 a 10 mg/m³). El sistema de extracción completa está diseñado para cumplir con las regulaciones nacionales e internacionales y las directivas (2000/76/CE). Este dispositivo combina la técnica de conversión térmica a altas temperaturas con AAS, además utiliza el efecto Zeeman para corregir las interferencias causadas durante el proceso. En general, la conversión térmica a temperaturas de aproximadamente 1000 °C y la detección de Hg, en la muestra sin diluir, directamente después de la conversión, proporciona resultados muy precisos y el mantenimiento y el coste que supone es mínimo [56,58].

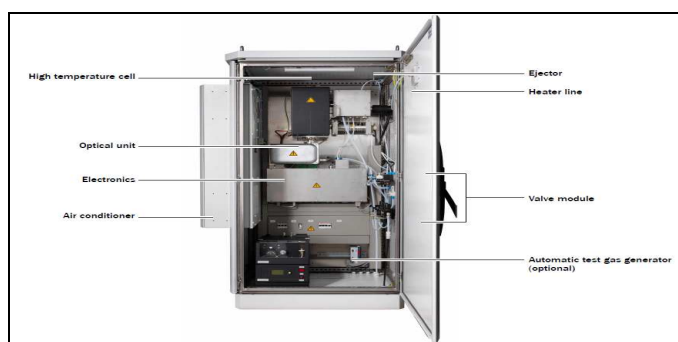


Fig. 18 Analizador MERCEM300Z [57].

4.5.6 MILESTONE DMA-80

En la Fig. 19 se muestra el dispositivo MILESTONE DMA-80, se trata actualmente, de uno de los analizadores de Hg más desarrollados. Permite el análisis de muestras mediante descomposición térmica y espectrometría de absorción atómica (AAS), eliminando los procesos de digestión y de tratamiento químico previo. Permite procesar muestras de todo tipo (líquidos, sólidos y gases) sin necesidad de preparación previa, llegando a procesar automáticamente 40 muestras en 4 horas. Se trata de un equipo modular que permite trabajar en rangos de 0,005 ng a 1200 ng de Hg. Se puede incorporar un módulo para hacer medidas directas de Hg en gases.

Las muestras introducidas en el DMA-80 sufren en primer lugar un proceso de secado, seguido de una descomposición térmica en un flujo continuo de oxígeno. Los vapores de Hg que se generan durante la cocombustión son atrapados en una amalgama de oro y desorbidos térmicamente para su cuantificación.

El DMA-80 cumple plenamente con el método 7473 de la USEPA (análisis de mercurio en sólidos por descomposición térmica, amalgamación y espectrofotometría atómica) y con el método ASTM D-6722-01 (método estándar para determinación de mercurio total en carbón y residuos procedentes de la combustión del carbón mediante análisis por combustión directa) [17,59].



Fig. 19 Milestone DMA-80 [59].

4.5.7 Semtech Hg 2010

El dispositivo Semtech Hg 2010 permite realizar mediciones de la concentración de Hg de forma directa, en muestras gaseosas, mediante mediciones on-line. Destaca porque requiere de un escaso mantenimiento y su coste, en comparación con otros dispositivos, es bajo.

Este dispositivo permite la monitorización continua del Hg^0 , hace uso del efecto Zeeman para la corrección de posibles interferencias debidas a la presencia de SO_2 , partículas pequeñas o hidrocarburos en el gas de combustión. El rango de operación del analizador va desde $0,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ hasta $20 \text{ mg}/\text{m}^3$ [60].



Fig. 20 Analizador Semtech Hg2010 [60].

4.5.8 AULA 254-Gold

El equipo Aula-254 Gold (ver Fig. 21) está diseñado para la determinación automática de trazas de mercurio en una gran variedad de muestras. Se caracteriza por trabajar con un sistema de digestión en flujo continuo que impide la posibilidad de que se produzcan pérdidas. Aplicable a los métodos de la EPA: 245.1, 245.7, 1631, 7470 y 7471, ISO 6637, ASTM E538, EN1483, EN12497 y EN13806.

El principio de funcionamiento del sistema se basa en el método de flujo continuo. En primer lugar, el mercurio contenido en la muestra se transforma a su estado elemental, por la adición

de un agente reductor en el flujo de la muestra. En un reactor de flujo cruzado el mercurio se arrastra con una corriente de gas y es llevado a la celda óptica. La determinación cuantitativa de mercurio se obtiene mediante la medición de absorción de rayos UV a una longitud de onda de 253,7 nm y a temperatura ambiente. Este dispositivo trabaja con una técnica de análisis que se conoce comúnmente como espectrometría de absorción atómica por vapor frío (CV-AAS).

El módulo integrado de preconcentración "GoldTrap" aumenta el límite de detección en valores inferiores a 1 ng/l. El Aula-254 Gold permite seleccionar si los análisis se llevarán a cabo con o sin la etapa de preconcentración. Esto hace que el instrumento sea versátil para cualquier aplicación [61].



Fig. 21 Analizador AULA 254-Gold [61].

4.5.9 Tabla comparativa

Una vez que se han comentado los aspectos más importantes de cada uno de los dispositivos seleccionados para el estudio, en la Tabla 12 se recogen las características de todos ellos, con el fin de poder compararlos y seleccionar el que más se adecue a las características de la instalación en la que se van a realizar los experimentos que en el presente trabajo se describen, y aquel que presente una mejor calidad-precio.

En la Tabla 13 se muestran las técnicas con las que trabajan cada uno de los dispositivos. La espectrometría de absorción atómica (AAS), es sin duda, la técnica de análisis más utilizada en el análisis elemental, debido fundamentalmente a la simplicidad de su operación y sensibilidad que presenta, así como a la robustez y el coste económico moderado de la instrumentación. Es por ello que se ha decidido trabajar con un dispositivo, cuyo análisis de muestras se base en esta técnica.

Tabla 12 Comparativa de los distintos analizadores.

ANALIZADOR	Tipo de muestras			Rapidez	Precisión	Pretratamiento
	Gaseosas	Líquidas	Sólidas			
Analizador LECO AMA-254 [52,53]	No	Si	Si	Si	Si	No
PS Analytical Sir Galahad Mercury Analyser model 10.525 [17,54]	Si	No	No	No	Si	Si
Disociador térmico-PSA 50.042 [17]	No	No	Si	No	-	-
RA-915 [55,56]	Si	Si	Si	-	Si	No
MERCEM300Z [57,58]	Si	No	No	-	Si	Si
MILESTONE DMA-80 [17,59]	Si	Si	Si	Si	Si	No
Semtech Hg 2010 [60]	Si	No	No	-	-	Si
AULA 254-Gold [61]	No	Si	Si	Si	Si	No

Tabla 13 Comparativa de los distintos analizadores.

ANALIZADOR	Método de análisis
Analizador LECO AMA-254 [52,53]	CV-AAS
PS Analytical Sir Galahad Mercury Analyser model 10.525 [17,54]	AFS
Disociador térmico-PSA 50.042 [17]	AFS
RA-915 [55,56]	AAS
MERCEM300Z [57,58]	Amalgación
MILESTONE DMA-80 [17,59]	AAS
Semtech Hg 2010 [60]	AAS
AULA 254-Gold [61]	-

Comparando todos los dispositivos capaces de determinar concentraciones de Hg en las distintas muestras que se van a tomar en la instalación, se ha decidido optar por la opción de utilizar el dispositivo MILESTONE DMA-80, ya que permite realizar un análisis tanto de muestras gaseosas como sólidas de una forma rápida, con una elevada precisión y sin necesidad de pretratamiento de la muestra.

4.6 Dispositivos presentes más utilizados en la bibliografía

La mayoría de los dispositivos seleccionados en el apartado anterior han sido utilizados en la bibliografía. De todos ellos, uno de los más empleados en las distintas instalaciones es el analizador LECO AMA-254, este dispositivo fue utilizado por Li. S y cols. [12], quienes lo utilizaban para medir el Hg presente en las cenizas volantes y en las cenizas del lecho. Ochoa González R. [62], también utilizó este dispositivo en las investigaciones que realizó para su tesis doctoral, en este caso, el LECO AMA-254 se utilizaba para determinar el Hg tanto en muestras sólidas como en líquidas. Hower J. C. y cols. [63], realizaron un estudio sobre la captura del Hg en las cenizas volantes y el dispositivo que se utilizó para analizar el Hg fue también el LECO AMA-254. Por último, Lu Y. y cols. [64] también eligieron este dispositivo para determinar la cantidad de Hg presente en las cenizas volantes.

Otro dispositivo ampliamente utilizado en la bibliografía es el Semtech Hg 2010. En la Universidad tecnológica de Delft, Sable S. P. y cols. [3,4] utilizaron este dispositivo para realizar mediciones online del Hg en el gas de combustión. Además de Sable S. P. y cols. [3,4], Laudal D. L. y Thompson J. S. [65] también trabajaron con este dispositivo, en este caso para la determinación del Hg total a la salida del precipitador electrostático.

Respecto al MILESTONE DMA-80, dispositivo seleccionado en la investigación, decir que ha sido empleado en sus experimentos por Contreras M. L. [17]. Zhang L. y cols. [10] también utilizaron este dispositivo para analizar en el laboratorio las muestras sólidas que se requerían.

Existen otros dispositivos que también han sido utilizados en la bibliografía, aunque son menos comunes que los analizadores LECO AMA-254, Semtech Hg 2010 y MILESTONE DMA 80. Entre estos dispositivos se encuentran el PS Analytical Sir Galahad, el cual fue utilizado por Contreras M. L. [17], Rallo M. y cols. [43] y Laudal D. [66] y el dispositivo RA-915, que fue empleado en sus experimentos por Yang Y. y cols. [67].

Anexo 5: Factores que afectan al comportamiento y especiación del Hg

5.1 Introducción

La eficacia de los métodos de control de Hg depende en gran parte de la forma en la que el mercurio se encuentre (gas o partícula) y de las especies de Hg (Hg elemental u oxidado) formadas a la salida de los dispositivos de control. Las emisiones de Hg, y como ya se ha comentado anteriormente, se dan en forma de Hg elemental (Hg^0), oxidado (Hg^{2+}) o vinculado a partículas (Hg_p). Respecto a las emisiones de Hg_p , decir que se pueden eliminar de una forma sencilla mediante la utilización de aparatos de control convencionales, tales como precipitadores electrostáticos o filtros de mangas. Por su parte, las emisiones de Hg^{2+} se pueden eliminar mediante unidades de desulfuración, y debido a su solubilidad en agua, se pueden retener en sistemas de desulfuración húmeda en proporciones que varían entre el 51 y el 90 %. Y por último, respecto a las emisiones de Hg^0 decir que, el mercurio presente en su forma elemental es insoluble y extremadamente volátil, por lo que es liberado con el gas de combustión, por lo tanto, las emisiones de mercurio en su forma elemental son las que más facilidad tienen para escapar de los dispositivos de control y ser emitidas a la atmósfera, y se les debe prestar mayor atención para lograr capturarlas [62]. En la instalación donde se tienen previsto realizar los ensayos no se dispone de sistema de desulfuración por lo que simplemente se diferenciará entre mercurio en forma gas o partícula.

En general, todo el Hg presente en el carbón se vaporiza durante la combustión, encontrándose en la forma Hg^0 en la zona de alta temperatura. Las transformaciones del Hg una vez que ha tenido lugar la combustión son complicadas y dependen de numerosos factores como son: las concentraciones de los componentes de los gases de combustión, las composiciones de los combustibles, las composiciones de los procesos de conversión, y las condiciones de operación. Se cree que el Hg^0 puede ser oxidado por oxidantes gaseosos en el gas de combustión y lo más probable es que esta oxidación se realice mediante la interacción con especies de cloro, formando de este modo compuestos gaseosos de mercurio (Hg^{2+}). Los modelos cinéticos sugieren que el Cl presente en el gas de combustión es el reactivo dominante en la oxidación del Hg [3].

En resumen, la forma en la que el elemento traza se encuentra en el combustible es un factor muy importante y, en función de ésta, variará el comportamiento de los metales traza durante los procesos de cocombustión. Además de la forma en la que se encuentre el mercurio, otros factores como por ejemplo, los niveles de concentración de elementos minoritarios tales como potasio, calcio, azufre, cloro y fósforo también van a ejercer una influencia sobre el comportamiento de los metales traza.

A continuación se van a desarrollar una serie de factores que afectan a la especiación del Hg y a su comportamiento durante la cocombustión. Como ya se ha citado en el anexo 2, el Hg es un elemento extremadamente volátil y es por ello que su presencia en las cenizas, en comparación con el Hg que va a estar presente en la fase gas, va a ser mínima. Por lo tanto, es necesario 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; una forma de conseguirlo consiste en la inyección de SO_2 durante el proceso de cocombustión. Además de comentar las distintas formas de aumentar la retención del Hg en las cenizas, también se estudiarán otro tipo de factores (presencia de Cl, Ca, Fe, carbón inquemado, etc.) que afectan al comportamiento del Hg durante la cocombustión y que por lo tanto es necesario analizar.

5.2 Inyección SO₂

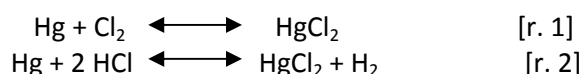
Mediante la inyección de SO₂ durante el proceso de combustión se va a conseguir aumentar el porcentaje de Hg retenido en las cenizas, consiguiendo de este modo reducir el Hg que se escapa con los gases de combustión.

En los experimentos llevados a cabo por Miller y cols. [18] en la universidad de Londres, se procedió a la inyección de SO₂ durante la cocombustión de carbón con biomasa (corteza, paja y lodos) y durante la cocombustión de carbón con residuos (residuos agrícolas, residuos de plásticos y lodos de depuradora). Los resultados reflejaron, a pesar de que no se correspondían con el modelado termodinámico, un aumento de la cantidad de Hg retenido en las cenizas. Se realizaron pruebas a distintas temperaturas y 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.

Por su parte, Díaz-Somontano M., Unterberger S. y Hein K. R. G. [68] llevaron a cabo una serie de investigaciones en la Universidad de Stuttgart (Alemania), y en su investigación corroboraron lo que Miller y cols. [18] habían comentado. Díaz-Somontano M. y cols. [68], observaron que la adición de SO₂ suponía una mejora en la formación de las especies condensadas en el proceso consiguiendo una mayor retención del Hg en las cenizas a temperaturas de operación inferiores a 300°C.

5.3 Presencia de Cl

Las especies de cloro se consideran como uno de los factores más importantes que afectan a la oxidación del mercurio y a la conversión del mercurio gaseoso en mercurio vinculado a partículas. El Hg gaseoso se encuentra en forma de Hg elemental (Hg⁰) y oxidado (Hg²⁺). Varios investigadores han sugerido que el contenido de cloro de los combustibles es el factor más importante con respecto a la oxidación del mercurio. El estudio termodinámico y cinético muestra que la cloración debe ser la vía de conversión dominante para la oxidación de mercurio. Como se puede apreciar en las reacciones 1 y 2, el Hg reacciona con el HCl y el Cl₂ produciendo cloruro de mercurio [3].



Mediante la realización de cálculos termodinámicos, se ha predicho que la especie dominante, en un gas de combustión cargado de Cl y a temperaturas inferiores a 400 °C, es el cloruro de mercurio (HgCl₂ (g)), seguida del óxido de mercurio II (HgO (g)). Por otro lado, si se aumenta la temperatura y se trabaja a temperaturas superiores a 750 °C, el Hg⁰ (g) es la única especie termodinámicamente estable. En el caso de que la temperatura del gas de combustión sea menor, encontrándose entre 110 y 320 °C, las especies que se volverán termodinámicamente estables serán especies como el HgSO₄ (s) y HgO (s). Se podría decir que altos contenidos de Cl presentes en el carbón, dan por norma general mayor cantidad de mercurio en forma oxidada y particulada en el gas de combustión, ya que contribuyen de una forma importante a la oxidación del Hg⁰ (g) [69].

Debido a que la cloración parece ser la vía principal en la oxidación del Hg, se siguió investigando por ese camino y el resultado de la investigación fue el siguiente: experimentos a escala piloto sugirieron que la cloración se producía tanto por reacciones homogéneas como heterogéneas, diciendo además que las rutas de reacción heterogéneas implicaban interacciones entre las especies de cloro, el carbón inquemado presente en las cenizas

volantes y el mercurio presente en los gases de combustión [70]. Por su parte, Galbreath K. C. y cols. [71] encontraron en sus estudios realizados en la Universidad de Dakota del Norte (EE.UU) que mediante una inyección de 100 ppm_v de HCl en el gas de combustión se conseguía una mejora en la oxidación del Hg, así como en la absorción del mismo en las cenizas volantes para todos los carbones que se probaron en la instalación. En el caso de trabajar con un carbón sub-bituminoso de Absaloka (EEUU) se conseguía una oxidación casi completa del Hg⁰ mediante la inyección de HCl, mientras que en el caso de trabajar con carbón lignito de Falkirk (EEUU), además de oxidarse y formar Hg²⁺, se producía la formación de Hg_p. Kellie S. y cols. [72] también trabajaron en el tema de la especiación del Hg y la forma en la que afectaba el cloro a la especiación. En sus experimentos realizados a escala piloto, se puede apreciar como un aumento de la concentración de HCl en el gas de combustión traía consigo una reducción del mercurio elemental, pero no necesariamente del mercurio oxidado, lo que sugería que el HCl o especies como el Cl₂ participaban directamente en la oxidación del Hg.

Como se ha comentado hasta ahora, el cloro promueve la transformación de mercurio, sin embargo, su efecto se puede ver mitigado por la presencia de otros elementos o compuestos en el gas de combustión, como puede ser el SO₂. Cao Y. y cols. [73] recogen en su investigación que un alto nivel de SO₂, debido a las interacciones eventuales entre Cl₂ y SO₂ va a conseguir mitigar el efecto del Cl, consiguiendo una mayor retención en las cenizas del Hg. Otra forma de conseguir una mayor retención del Hg en las cenizas está relacionada con el tipo de carbón que se utiliza. Los experimentos llevados a cabo por Senior y Johnson [74] indicaron que un aumento en los niveles de Cl en el combustible provocaba un descenso de la fracción de Hg⁰ (g) en los gases de combustión procedentes de la combustión de carbón sub-bituminoso y lignito, mientras que en el caso de quemar carbón bituminoso la relación que se apreciaba era mínima. La utilización de carbones con altos contenidos de Cl permite reducir las emisiones de Hg en los gases de combustión y por lo tanto, se mejora la captura de Hg de forma natural, es decir, sin tener que utilizar dispositivos adicionales [7].

Con el fin de entender los caminos exactos de la cloración del Hg, los investigadores han estado tratando de distinguir las funciones del cloro atómico (Cl), el cloro molecular (Cl₂) y el cloruro de hidrógeno (HCl) en la reacción con Hg⁰, y de este modo poder determinar como otros constituyentes, tales como SO₂, NO, NO₂ y cenizas volantes afectan a las especies de cloro, así como a la especiación del Hg. Durante la combustión, el Cl presente en el carbón se descompone principalmente a cloro atómico y a continuación, cuando el gas de combustión se enfría, forma HCl o Cl₂. Como resultado de la gran cantidad de oxidantes presentes en el gas de combustión, la mayoría del Cl se convierte en HCl, mientras que el Cl y el Cl₂ son especies transitorias y sus cantidades en el gas de combustión dependen de la tasa de enfriamiento y de la estequiometría de la combustión [75]. A pesar de que el tiempo de vida del Cl en el gas de combustión es corto, determinados estudios cinéticos han mostrado que el Cl es la especie dominante en la oxidación del mercurio [76], diciendo además que su concentración está controlada por las interacciones con otros componentes del gas de combustión (CO, H₂O, NO y SO₂). El CO promueve la formación de Cl, así como la formación de HgCl₂, mientras que el H₂O y el CO₂ presentes en el gas de combustión impiden la formación de Cl y la oxidación del Hg. El NO, por su parte, puede inhibir o promover la formación de Cl y HgCl₂, dependerá de los niveles de NO presentes [77,78]

Otro factor que influye en la oxidación del Hg está relacionado con la presencia de determinados compuestos óxidos, como por ejemplo Na₂O, K₂O, MgO o Fe₂O₃, estos compuestos pueden inhibir la oxidación del Hg por Cl a través de la formación de cloruros como NaCl, KCl, MgCl₂ o FeCl₃, y es por ello que la oxidación del mercurio no es proporcional al contenido en cloro del combustible y es necesario considerar otros factores implicados en el proceso, para poder evaluar de este modo el efecto del cloro. Por ejemplo, en el estudio

realizado por Contreras Rodriguez M. L. [17] donde se estudiaba el comportamiento de metales traza en cocombustión, se ayudaron de los índices que se muestran en las ecuaciones 1 y 2 con el fin de eliminar las posibles interferencias que determinados compuestos de la fase gas (como por ejemplo el calcio) pudieran causar en la oxidación del Hg, ya que como se ha comentado anteriormente la oxidación del mercurio no siempre es proporcional a la cantidad de cloro presente. Entre las reacciones de los compuestos que pueden interaccionar con el cloro, amortiguando su efecto sobre el mercurio, las más importantes y relevantes son las siguientes:



Considerando que cada uno de estos óxidos básicos tiene la misma capacidad para reaccionar con el Cl_2 y el HCl , el factor BAR (relación ácido/base) se define como:

BAR (relación ácido/base):

$$BAR = \frac{Fe_2O_3 + CaO + MgO + Na_2O + K_2O}{SiO_2 + Al_2O_3 + TiO_2} \quad [ec. 1]$$

Por otro lado, se define C como la relación entre el cloro contenido en el combustible y el BAR, este índice se calcula con el fin de observar la interacción entre los componentes básicos de las cenizas en la oxidación del Hg y el cloro.

$$C = \frac{[Cl]_{carbón}}{BAR} \quad [ec. 2]$$

En el estudio realizado por Contreras Rodríguez M. L. [17], se comprobó que los óxidos básicos presentes en las cenizas limitaban la cantidad de cloro disponible para la oxidación del mercurio, y por lo tanto, se dijo que la composición de las cenizas era, al igual que el cloro, un factor importante en la oxidación del Hg. Cao Y. y cols. [9] también llegaron a la misma conclusión en su investigación, diciendo que debido a la gran presencia de óxidos alcalinos y alcalinotérreos, la cantidad de cloro disminuía.

En lo que respecta a la biomasa, la utilización de biomasa con un alto contenido de Cl permitiría, al igual que en el caso del carbón, reducir de forma considerable las emisiones de Hg, aumentando la cantidad de Hg retenido en las cenizas. Sin embargo, mediante la adición de cal este efecto se vería reducido. En los experimentos llevados a cabo por Cao Y. y cols. [9], se observó que la adición de cal durante los experimentos de cocombustión de carbón con residuo de pollo (30 % en peso de sustitución) provocaba un aumento en los ratios de emisión de Hg. La eficiencia de eliminación del Hg que se conseguía en el caso de trabajar sin cal era de 83,6 %, mientras que durante la realización de los experimentos en los que se añadía cal al proceso, la eficiencia de eliminación del Hg era del 55,7 %. Concluyeron, que la adición de cal provocaba un descenso en la disponibilidad del cloro durante la oxidación del Hg y consecuentemente podría descender la captura de Hg en las cenizas volantes, aumentando la presencia de Hg^0 en el gas de combustión.

Por otro lado, comentaron que la utilización de biomásas con bajo contenido en Cl no reducía significativamente las emisiones de Hg.

El contenido de Cl en la biomasa parece ser esencial para las emisiones de Hg, aunque bien es cierto que además del cloro, existen otros factores que van a afectar a las emisiones de Hg y que por lo tanto es necesario evaluar.

5.4 Otros factores

Además del cloro, existen otros factores como por ejemplo: los componentes de las cenizas volantes, elementos alcalinos, elementos alcalinotérreos y carbón inquemado que juegan también un papel importante en la oxidación del Hg y en su absorción en las cenizas.

Experimentos a escala de laboratorio ("bench") mostraron que ciertos constituyentes metálicos presentes en las cenizas volantes, tales como CuO y Fe₂O₃ promovían la oxidación del Hg, especialmente en presencia de HCl y NO_x. Por otro lado, constituyentes como el SiO₂ y Al₂O₃ no ejercían ningún efecto significativo en la captura del Hg [79].

5.4.1 Presencia de Ca y S

En general, la presencia de calcio tiende a favorecer la retención de metales traza en la fase sólida, aunque en ciertos casos este efecto también se ve afectado por la presencia de otros elementos como el azufre y el cloro. Un elevado contenido en azufre presente en el combustible amortiguaría, en cierta medida, los efectos que provoca la presencia de Ca, ocasionando un incremento de Hg y otros metales traza a la fase gas. El cloro también afecta al comportamiento del calcio y debido a la alta afinidad que presenta el calcio por el cloro, la adición de calcio a un combustible con un alto contenido en cloro, limitaría la disponibilidad de cloro que puede reaccionar con el Hg para producir HgCl₂ (g), incrementando de este modo las emisiones de Hg elemental [17]. A la misma conclusión, y como se comentó anteriormente en el apartado 5.3 donde se trataba el efecto del cloro, llegaron Cao Y. y cols. [9], quienes dijeron que la adición de cal provocaba un descenso del cloro disponible durante la oxidación del Hg y por lo tanto, la captura del Hg en las cenizas se veía reducida. Se podría decir que el efecto que el calcio ejerce en la distribución de metales traza no se puede evaluar a través de la comparación de combustibles con distinto contenido en calcio.

En los estudios llevados a cabo por Sable P. S. y cols. [4] en la Universidad de Delft (Holanda) se apreció una variación de la concentración de Ca en las cenizas debido a la formación de escoria en función de las condiciones de reducción u oxidación que estuvieran teniendo lugar, además, se observó que la concentración de Ca podía afectar a la captura de Hg en combinación con otros parámetros como por ejemplo el tamaño de partícula, la superficie de partícula y la presencia de carbón inquemado. Para llevar a cabo la determinación de estos compuestos se utilizó espectroscopía de emisión atómica con plasma acoplado inductivo (ICP-AES). Sable P. S. y cols. [4], observaron también que concentraciones elevadas de Ca podían ser adicionales a la presencia de carbón inquemado y ayudar de este modo a la captura de Hg en condiciones de reducción. Sin embargo, en el artículo comentan que era más probable obtener altas fracciones de mercurio elemental debido a la afinidad de mercurio iónico con la mayor presencia de carbón inquemado en las cenizas que debido a la reducción de Hg iónico hacia Hg elemental en presencia de Ca.

Por su parte, en lo que respecta al azufre, la agencia de protección medioambiental de los Estados Unidos (USEPA) llevó a cabo una serie de mediciones en determinadas plantas de

potencia (Bailly, Bruce Mansfield, George Neal South, Leland Olds Station, etc.) a partir de las cuales se derivaron unas ecuaciones empíricas a través de las cuales se podía entender que se producía un descenso en la captura de Hg conforme aumentaba la cantidad de S en el carbón. Una posible explicación de por qué ocurría esto fue sugerida por Qiu y cols. [80] quienes dijeron que el SO_2 se encargaba de eliminar los radicales libres en el gas de combustión (O y OH), lo que provocaba una menor formación de radical cloro y por lo tanto se producía una menor oxidación del Hg. Por su parte, Hocquel y cols. [81] sugirieron que el S podría simultáneamente, inhibir la conversión del HCl presente en el gas de combustión a Cl_2 por sulfatación de las superficies catalíticas de los óxidos metálicos y promover la reducción del Cl (g) con HCl y SO_3 (menos reactivos), ambas reacciones se encargan de reducir el Cl disponible para oxidar el Hg. Meij y cols. [82] señalaron que era necesario aumentar la temperatura de los gases de combustión para evitar fenómenos de corrosión provocados por el ácido sulfúrico (H_2SO_4) cuando quemamos un carbón con un alto contenido en S, aunque este aumento de la temperatura, también podría reducir la captura de Hg debido a que el Hg oxidado presente en los gases de combustión no condensa a temperaturas por encima de los 140 °C. Independientemente de porque el S reduce la captura del Hg, este efecto complementa la probable co-reducción del Hg cuando el S del carbón se reduce [83]. Por lo tanto, la selección de un carbón con un bajo contenido en azufre tiene dos posibles efectos: (1) reducir el contenido de Hg en la alimentación del carbón y (2) mejorar la captura del Hg en los gases de combustión.

5.4.2 Presencia de carbón inquemado

Otro factor muy importante a la hora de evaluar el comportamiento del Hg durante la cocombustión tiene que ver con la presencia de carbón inquemado. En los procesos de combustión tiene gran importancia la cuantificación del carbono no quemado, así como la diferenciación entre carbono orgánico e inorgánico, y por lo tanto será necesario determinarlo.

El seguimiento de carbón inquemado en la central se llevará cabo mediante la toma de muestras de cenizas en alguno de los puntos habilitados para ello. Una vez que la muestra ha sido extraída, se debe determinar el carbono en las cenizas, la pérdida de ignición y la pérdida de combustión.

Para determinar el contenido de carbón inquemado presente en las cenizas se puede llevar a cabo un análisis termogravimétrico utilizando distintos aparatos como por ejemplo: TA Instruments-SDT 2960. La determinación del carbono inquemado puede llevarse a cabo en el Instituto de Carboquímica (ICB) de Zaragoza, donde se disponen de métodos propios de determinación tanto del carbono no quemado como métodos para la diferenciación entre carbono orgánico e inorgánico. Estos métodos combinan un tratamiento de la muestra por vía húmeda y análisis elemental.

La cantidad de carbón inquemado se calcula en dos etapas, en una primera etapa se utiliza el análisis termogravimétrico para medir la presencia de materia prima en las cenizas y posteriormente, asumiendo que la mayoría del combustible presente es carbón, se realiza el balance de masa. El carbón inquemado es el porcentaje de carbón presente en las cenizas por kg de combustible [3,4].

Si en el análisis realizado se han obtenido altas cantidades de carbón inquemado y la temperatura a la que se ha llevado a cabo la cocombustión ha sido baja se habrá conseguido una mayor retención de Hg en las cenizas, gracias sobre todo a la reducción del Hg gaseoso. Sin embargo, debido a la formación de escoria el Hg se concentra más en pequeñas cantidades y es posible que a temperaturas elevadas aumente su proporción en los gases de combustión,

hecho que ocurrió en los experimentos llevados a cabo en la Universidad tecnológica de Delft, donde trabajando a 1300 °C se observó que durante los experimentos en los que se utilizaba estiércol de pollo la cantidad de Hg presente en las cenizas disminuía a medida que aumentaba la cantidad de carbón inquemado. Sable y cols. [3] demostraron que al aumentar la cantidad de carbón inquemado, se producía una captura mayor de Hg^{2+} y por lo tanto la fracción de mercurio elemental aumentaba, hecho que también ocurría con un descenso de la temperatura.

En otra publicación, Sable y cols. [4] observaron que la cantidad de carbón inquemado presente en las cenizas estaba relacionada con la cantidad de aire estequiométrico que se utilizaba. Reduciendo la cantidad de aire estequiométrico en la zona primaria del reactor del combustor se producía un aumento de la cantidad de carbón inquemado presente en las cenizas, hecho que conllevaba una disminución del Hg presente en fase gas, reduciendo de este modo sus emisiones [4].

Por otro lado, en los experimentos realizados por Zhang L. y cols. [10] y Senior C. L. y Johnson S. A. [47] se observó que elevadas presencias de carbón inquemado en las cenizas conseguían aumentar la adsorción del Hg en el proceso, evitando de este modo su emisión con los gases de combustión. A la misma conclusión llegaron Meij y te Winkel [84], quienes dijeron que el carbón inquemado tenía un efecto positivo en la eliminación del Hg.

Li S. y cols. [12] dijeron, por su parte, que tanto la presencia de carbón inquemado como la superficie específica eran dos factores importantes a la hora de determinar el Hg capturado en las cenizas, sin embargo, en sus experimentos no habían observado una relación directa entre este hecho y la retención del Hg en las cenizas, por lo que se entendía que otros factores influían en la captura del Hg, además de la presencia de carbón inquemado.

En los experimentos llevados a cabo por Miller y cols. [20] se observó que durante todos los ensayos, el Hg se liberaba casi en su totalidad. Sin embargo, en los ensayos realizados con carbón colombiano y paja, y en los realizados con carbón polaco se producía la recondensación de pequeñas cantidades de Hg volatilizado y como resultado, se producía el enriquecimiento de las cenizas. Se producía una retención del 20 % del Hg original después de los experimentos de combustión y los autores concluyeron que este hecho podía ser debido a la presencia de carbón residual en las cenizas.

5.4.3 Presencia de Fe

La concentración de hierro en los combustibles es otro factor que puede afectar durante la cocombustión de carbón con biomasa, sin embargo, los estudios realizados por Sable P. S. y cols. [4] muestran que la presencia de Fe apenas afecta a la captura de Hg en las cenizas. Por otro lado, en algunas investigaciones como la llevada a cabo por Ghorishi S. B., y cols. [79], se ha visto que ciertos constituyentes metálicos presentes en las cenizas volantes como el Fe_2O_3 promueven la oxidación del Hg, especialmente en presencia de HCl y NO_x .

5.4.4 Temperatura

La temperatura del reactor afecta a la composición de las cenizas, la escorificación y el ensuciamiento, y a las emisiones gaseosas. Al aumentar la temperatura, aumenta la cantidad de mercurio gaseoso, debido probablemente a la menor presencia de carbón inquemado y a la menor interacción del mercurio gaseoso con las paredes de acero de los tubos de refrigeración.

Según una serie de predicciones termodinámicas que realizaron Sable y cols. [3], debido al alto contenido en Ca, Fe y K, casi el 50 % del total de las cenizas se fundía formando escoria a la temperatura de 1200 °C y por lo tanto, el Hg y otros metales presentes en pequeñas cantidades aumentaban su composición al aumentar la Tª.

Otra publicación en la que se estudio el comportamiento del Hg con la temperatura fue la llevada a cabo por Díaz-Somontano, Unterberger y Hein [68]. Díaz-Somontano y cols. [68] llevaron a cabo una serie de experimentos de cocombustión mediante la utilización de un software, donde se trabajó con un rango de temperaturas entre 200 y 1500 °C. Apreciaron que el Hg se volatilizaba casi por completo, por lo que la especie dominante a temperaturas superiores a 700 °C era la de mercurio gaseoso (Hg (g)). Por otro lado, trabajando a temperaturas inferiores a 600 °C, el mercurio sufría una oxidación transformándose en HgCl₂, especie que se convertía en dominante. Se puede concluir que trabajando a temperaturas bajas se consigue un aumento del mercurio en su forma oxidada.

5.4.5 Tipo de carbón

Otro factor que va a determinar el comportamiento del Hg durante la cocombustión tiene que ver con el carbón seleccionado para la realización de los experimentos. Park K. S. y cols. [85] llevaron a cabo un estudio en la Universidad de Utah en el que determinaba la especiación y las emisiones de Hg. En él se comentaba, que además de la composición del gas de combustión y de la temperatura como se ha comentado anteriormente, el tipo de carbón que se utiliza también afectaba a las emisiones de Hg. Trabajando con antracita se emitían mayores cantidades de Hg que trabajando con un carbón de tipo bituminoso. En la tabla 14, se muestran las concentraciones de Hg a la entrada del precipitador electrostático y en los gases de combustión a la salida para cada uno de los casos.

Tabla 14 Concentración de Hg trabajando con antracita o carbón bituminoso [85].

Tipo de carbón	[Hg] entrada precipitador electrostático (µg/m ³)	[Hg] gases de combustión (µg/m ³)
Antracita	10,44-37,77	3,93-31,99
Bituminoso	1,01-5,41	2,03-4,39

Zhang L. y cols. [10] por su parte, llevaron a cabo una serie de estudios de combustión de carbón y en ellos se puede observar como el tipo de carbón también afecta a las emisiones de Hg. En la Tabla 15, se aprecia como en función del carbón con el que se trabaje, las emisiones mercurio van a ser mayores o menores. Destaca la diferencia de emisiones de las plantas chinas a las estadounidenses, que trabajando con carbones bituminosos en ambos casos, las emisiones en las plantas chinas es 2,88 veces superior, principalmente es debido a la mayor cantidad de Hg presente en los carbones bituminosos chinos, así como también a las bajas eficiencias de eliminación de los dispositivos de control.

Tabla 15 Rango de emisiones de Hg y media de emisiones de Hg para distintos tipos de carbones [10].

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

5.5 Conclusiones

En primer lugar, debido a que el Hg es considerado como un metal muy tóxico y por lo tanto es necesario evitar, o al menos minimizar, su emisión a la atmósfera, se ha comentado la posibilidad de inyectar SO₂ durante el proceso de combustión como una forma de conseguir aumentar el porcentaje de mercurio retenido en las cenizas y evitar de este modo su emisión.

A continuación a lo largo de este anexo se han comentado los diversos factores que afectan al comportamiento del mercurio durante la cocombustión. Uno de los factores más importantes que afecta al comportamiento y la especiación del Hg es el contenido de cloro presente en el combustible. La concentración de Cl tanto en el carbón como en la biomasa es esencial a la hora de entender las emisiones de Hg. A mayores concentraciones de cloro presente en los combustibles, se conseguirá una mayor oxidación del Hg y una mayor retención del mismo en las cenizas. Sin embargo, la presencia de determinados compuestos, como se ha comentado en el apartado en el que se trataba acerca del cloro, puede inhibir la oxidación del Hg por Cl mediante la formación de cloruros, es por ello que resulta necesario tener en consideración el resto de factores a la hora de realizar el estudio.

Además del cloro, existen otros factores que van a jugar un papel importante en la oxidación del Hg y en su absorción en las cenizas como son por ejemplo: los componentes de las cenizas volantes, la presencia de calcio, la presencia de azufre o la presencia de carbón inquemado. A la hora de entender el comportamiento del Hg, es necesario tener en cuenta todos estos factores.

Respecto al Ca, su presencia durante el proceso de cocombustión favorece la retención de los metales traza en las cenizas, aunque el efecto que el Ca provoca en el proceso, puede variar a consecuencia de la presencia de azufre y cloro. Por ejemplo, combustibles con un alto contenido en azufre amortiguarían los efectos del calcio, aumentando la cantidad de mercurio a la fase gas, es decir, cantidades elevadas de S en el carbón provocan un descenso en la captura del Hg, hecho que puede deberse a una menor formación de radical cloro como consecuencia de la eliminación de los radicales libres en el gas de combustión mediante el SO₂. Por otro lado, en lo que respecta al cloro, como se ha comentado anteriormente, el cloro y el calcio tienen una alta afinidad por lo que si se trabaja con un combustible con una cantidad elevada de cloro, la adición de calcio limitaría la disponibilidad de cloro que puede reaccionar con el Hg para producir HgCl₂ (g), incrementando las emisiones de Hg elemental (Hg⁰).

La presencia de carbón inquemado es otro factor muy importante a la hora de evaluar el comportamiento del Hg durante la cocombustión. Para determinarlo, se procederá a la realización de un análisis termogravimétrico. Si se trabaja a temperaturas bajas y la cantidad de carbón inquemado que se ha obtenido es alta, la cantidad de Hg retenido en las cenizas será elevada, mientras que trabajando a temperaturas elevadas y con una cantidad de carbón inquemado apreciable, lo más probable es que el Hg escape con los gases de combustión. Se podría decir que al aumentar la cantidad de carbón inquemado, se produce una mayor captura de Hg y por lo tanto la fracción de mercurio en las cenizas aumenta, hecho que ocurre en mayor grado, con un descenso de la temperatura.

El Fe es otro factor que podría afectar al comportamiento del mercurio, sin embargo, se trata de un tema sobre el que apenas se ha encontrado información y en las publicaciones en las que se menciona este factor, se comenta que apenas afecta a la captura de Hg en las cenizas.

Una vez que se han comentado todos los elementos y compuestos que afectan al comportamiento del Hg es necesario hablar de la temperatura a la que se va a dar lugar el proceso, ya que trabajando a temperaturas elevadas (superiores a 1200 °C) se produce un aumento en la cantidad de mercurio gaseoso reduciendo la captura del mismo en las cenizas, mientras que trabajando a temperaturas más bajas se logra una disminución de las escorias formadas lo que supone un aumento en la retención del Hg en las cenizas.

Anexo 6: Otras experiencias

A continuación se presenta una revisión del estado del arte acerca de las emisiones de mercurio en instalaciones de carbón pulverizado a diferentes escalas. En primer lugar, se tratará las emisiones de mercurio durante la combustión de carbón en plantas de combustible pulverizado, donde se expondrán brevemente los dispositivos que se utilizan para la eliminación del Hg, así como las técnicas que se utilizan para la determinación del Hg en las muestras y los puntos donde se llevan a cabo los diferentes muestreos. En un segundo apartado se evaluarán las emisiones de mercurio en aplicaciones de cocombustión; en plantas donde se trabaja con carbón como combustible principal y, en general, biomasa como combustible secundario. En este apartado se analizarán las distintas experiencias consultadas, debido a que es un tema relativamente novedoso ha sido muy complicado encontrar experiencias que hablan del tema que se está tratando en este trabajo.

6.1 Experiencias de Combustión de Carbón

6.1.1 Zhang L. y cols., 2008 [10]

Hoy en día, China es el país que más carbón produce y consume en todo el mundo y es por ello por lo que este país es considerado como una de las mayores fuentes de contaminación a través de emisiones de Hg a la atmósfera procedentes de combustión de carbón. En este artículo, Zhang L., Zhuo Y., Chen L., Xu X. y Chen C. se encargaron de recoger una serie de mediciones de emisiones de Hg en un total de seis plantas de carbón situadas en distintas localizaciones del continente asiático. Cinco de estas seis plantas se caracterizan por trabajar con una caldera de combustible pulverizado y en la mayoría de ellas prácticamente todo el Hg se emite a través de la chimenea hacia la atmósfera, mientras que la sexta planta trabaja con la tecnología de lecho fluidizado.

Las plantas objeto de estudio están equipadas con precipitadores electrostáticos o filtros de mangas, y en algunos casos se dispone de sistemas de desulfuración que ayudan y mejoran a la eliminación de las emisiones de Hg. Además de estar en estado elemental y oxidado, el mercurio puede estar asociado a partículas (Hg_p), aunque en este estudio, se asume que todo el Hg_p que entra en el precipitador o en el filtro es eliminado o se encuentra en proporciones muy bajas y en algunos casos indetectables. A continuación, en la Tabla 16 se muestran las plantas sobre las que se realizó el estudio, cinco plantas de carbón pulverizado (nº 1-5) y una que trabajaba sobre lecho fluidizado (nº 6).

Tabla 16 Configuración de las plantas de potencia [10].

Nº Planta	Localización	Capacidad (MWe)	Dispositivo de control de contaminación
1	Beijing (China)	200	Precipitador electrostático
2	Provincia Hebei (China)	600	Precipitador electrostático + Sistema de desulfuración
3	Inner (Mongolia)	600	Precipitador electrostático
4	Inner (Mongolia)	50	Filtro de mangas
5	Inner (Mongolia)	200	Filtro de mangas
6	Provincia Jiangsu (China)	135	Precipitador electrostático

Debido a que el presente trabajo fin de máster se centra en la utilización de combustibles pulverizados, nos centraremos en las cinco instalaciones primeras.

En las cinco plantas en las que se hicieron los estudios, se trabajó con distintos tipos carbones bituminosos, los cuales presentaban concentraciones de Hg en su composición que oscilaban entre 0,01 y 0,28 ppm. En la Tabla 17 se muestra un análisis elemental en base húmeda de los

distintos tipos de carbón empleados en las distintas instalaciones. Destaca la similitud entre los carbones utilizados en las distintas plantas, apreciándose únicamente diferencias, respecto al carbón utilizado en la planta 1, carbón que presenta un contenido en cenizas menor, llegando a ser cuatro veces inferior al resto de carbones, y mayor contenido de carbono que el resto.

Tabla 17 Análisis elemental de los carbones en cada una de las plantas [10].

Componente	Planta 1	Planta 2	Planta 3	Planta 4	Planta 5
Hg (ppm)	0,00948	0,0527	0,209	0,281	0,215
Cl (ppm)	143	510	202	290	277
S (% en peso)	0,35	0,51	0,52	0,78	0,83
C (% en peso)	68,5	52,7	46,1	50,1	51,2
H (% en peso)	3,41	3,54	2,62	3,17	3,07
O (% en peso)	8,39	8,16	9,64	10,28	9,57
N (% en peso)	1,37	1,91	1,21	1,32	1,32
Cenizas (% en peso)	7,18	30,6	35,7	29,9	28,8
Humedad (% en peso)	10,8	2,63	4,23	4,48	5,13

Para la toma de muestras de gas de combustión se utilizó el método Ontario Hydro, las muestras eran tomadas isocinéticamente a través de sondas a 120 °C, seguidas de una serie de impregnadores situados en un baño de hielo. En la Fig. 22 se muestra un esquema de los puntos en los que se realizaba la toma de muestras en las distintas instalaciones.

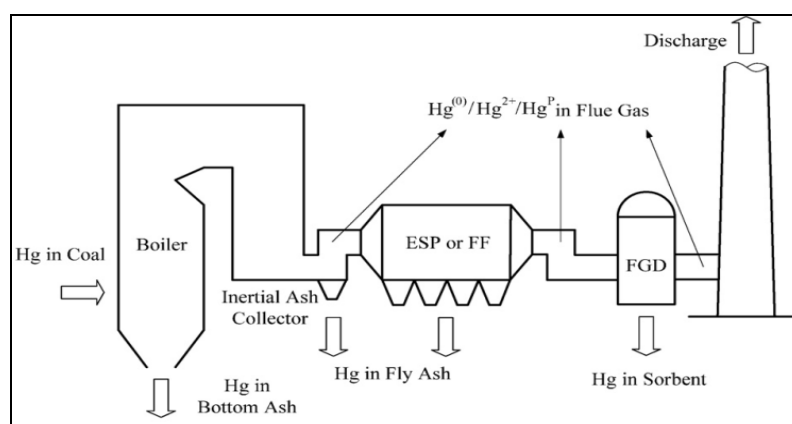


Fig. 22 Puntos de muestreo en la instalación [10].

Como se puede ver en la Fig. 22, los puntos de muestreo se encontraban tanto a la entrada como a la salida del dispositivo de captura de Hg (precipitador electrostático o filtro), y a la salida del sistema de desulfuración. Una vez que las muestras gaseosas habían sido tomadas, se hacían pasar por el tren de muestreo (método Ontario Hydro). El siguiente paso, una vez que la digestión de las muestras recuperadas había tenido lugar, consistía en determinar las concentraciones de Hg de las distintas muestras, para ello, las soluciones de los borboteadores donde se habían recogido las distintas formas en las que el Hg estaba presente se enviaban al laboratorio donde eran analizadas mediante espectroscopía de absorción atómica con vapor frío (CV-AAS). Además de determinar el Hg presente en el gas de combustión, también se determinaba el Hg presente en el carbón, en las cenizas de fondo y cenizas volantes, y el Hg presente en el sorbente, procedente del sistema de desulfuración. En este caso, las muestras sólidas se enviaban al laboratorio donde eran analizadas mediante un aparato de medida de concentración de Hg, el cual presentaba una elevada sensibilidad y rapidez a la hora de procesamiento las muestras, este dispositivo se conoce como MILESTONE DMA-80.

En cada una de las cinco instalaciones sobre las que se realizó el estudio, se llevó a cabo el balance de masas del Hg. En la Tabla 18 quedan reflejados los datos que se obtuvieron en cada uno de los balances realizados, datos que se representan en la Fig. 23.

Tabla 18 Balance de masa del Hg en las cinco instalaciones [10].

Plant no.	Repeated measurement times	Data	Hg in coal (g/h)	Hg in bottom ash (g/h)	Hg in coarse ash (g/h)	Hg in ESP/FF captured fly ash (g/h)	Hg in flue gas before ESP/FF (g/h)			Hg in flue gas after ESP/FF (g/h)			Hg in flue gas after FGD (g/h)			Hg in limestone slurry (g/h)	Hg in gypsum (g/h)	Mercury mass balance Hg ^T /Hg _{Coal} (%)
							Hg ⁰	Hg ²⁺	Hg ^p	Hg ⁰	Hg ²⁺	Hg ^p	Hg ⁰	Hg ²⁺	Hg ^p			
1	Tri ^a	Average	0.8650	0.0045		0.0234	1.0181	0.0909	0.0153	0.7705	0.0733	N.D. ^c						100.8
		S.D. ^b	0.0718	0.0003		0.0052	0.4375	0.0301	0.0064	0.2758	0.0053							31.9
2	Tri ^a	Average	11.5369	0.0650		0.5535	8.6028	0.3342	0.4119	9.9481	1.2910	N.D. ^c	9.6729	0.4042	N.	0.2980	1.3294	101.6
		S.D. ^b	2.4512	0.0563		0.1478	0.8860	0.1815	0.1706	2.4245	0.3696		1.9757	0.0228	D. ^c	0.2562	0.6208	18.1
3	Tri ^a	Average	69.5268	0.0229		14.1436	72.4006	10.8559	3.3776	30.4257	25.1190	0.0165						100.3
		S.D. ^b	4.7121	0.0019		0.8832	17.9242	1.9570	1.4134	7.5605	8.0653	0.0021						16.0
4	Tri ^a	Average	8.6996	0.0019	0.0215	7.3055	0.8887	2.5077	4.7137	0.2036	1.3149	0.4922						107.4
		S.D. ^b	0.9988	0.0004	0.0043	1.2352	0.6136	0.7454	1.6704	0.0799	0.5350	0.1359						15.6
5	Dou ^a	Average	23.4310	0.0039	0.0396	4.8534	11.7436	13.7283	5.5074	6.0908	18.8181	N.D. ^c						127.2
		S.D. ^b	3.7809	0.0013	0.0119	1.7117	2.4268	0.5559	2.8763	0.2480	1.6147							10.1
6	Tri ^a	Average	5.6248	0.0682		7.7050	N.D. ^c	N.D. ^c	5.7554	N.D. ^c	N.D. ^c	0.0712						139.5
		S.D. ^b	2.0948	0.0930		0.5903			1.1399			0.0023						10.6

^a Double/triple measurement.^b Sample standard deviation.^c Not detected/not available.

En todos los casos, la primera columna corresponde al contenido de Hg en el carbón, la segunda columna corresponde al Hg presente en la entrada del precipitador electrostático o del filtro (Hg de las cenizas del fondo + (Hg⁰ + Hg²⁺ + Hg_p)), la tercera columna corresponde al Hg presente a la salida del precipitador electrostático o del filtro (Hg de las cenizas del fondo + Hg en las cenizas gruesas + Hg en las cenizas volantes + (Hg⁰ + Hg²⁺ + Hg_p)) y finalmente, en el caso de la planta número 2, hay una cuarta columna que se corresponde con el Hg presente a la salida del desulfurador.

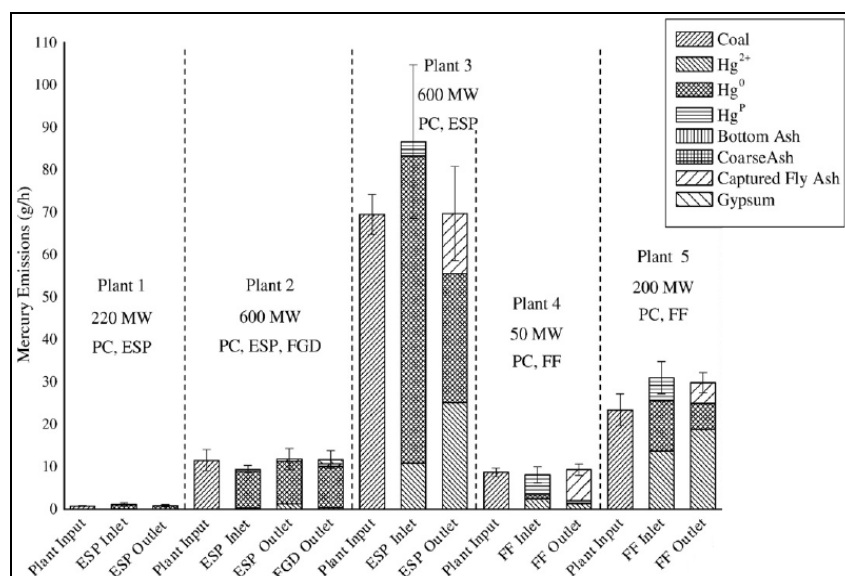


Fig. 23 Balance de masa del Hg [10].

Los autores también elaboraron una tabla en la que se podía apreciar además del porcentaje de Hg que se emitía y el que era retenido por los dispositivos de control, las distintas formas en las que el Hg era emitido a la atmósfera (Ver Tabla 19). En ella, se puede apreciar lo difícil que resulta detectar el Hg_p, ya que el mercurio presente en esta forma se encuentra en proporciones muy pequeñas. También destaca cómo en las instalaciones 1, 2, 3 y 5, la mayoría del Hg presente en el gas de combustión se emite a la atmósfera, mientras que en la

instalación número 4 se consigue retener gran parte del Hg en el filtro, evitando de este modo su emisión. La razón por la cual ocurre esto, podría ser debida a la cantidad de carbón inquemado presente en las cenizas volantes (2,88 %), valor superior al caso de la instalación número 5 (1,13 %), trabajando ambas con carbones similares.

Tabla 19 Partición del Hg en las diferentes instalaciones [10].

Planta	Carbón (%)	Cenizas (%)	Colector de cenizas (%)	ESP (%)	FF (%)	FGD (%)	Gases de combustión (%)			Subtotal (%)
							Hg ⁰	Hg ²⁺	Hg _p	
1	100	0,52		2,7			89,1	8,47	-	97,57
2	100	0,56		4,8		8,94	83,8	3,5	-	87,3
3	100	0,03		20,3			43,8	36,1	0,02	79,92
4	100	0,02	0,25		84		2,34	15,1	5,66	23,1
5	100	0,02	0,17		20,7		26	80,3	-	106,3

Se puede apreciar como en el caso de que estén equipadas con precipitadores electrostáticos (ESP), se emitirá más mercurio elemental (Hg⁰) en lugar de mercurio oxidado (Hg²⁺), mientras que en las plantas equipadas con filtros de mangas (FF) ocurrirá lo contrario.

6.1.2 Meij R., te Winkel H., 2006 [84]

Meij y te Winkel llevaron a cabo una revisión del estado del arte acerca de las emisiones de Hg en las centrales holandesas. Aproximadamente el 30 % de la electricidad generada en el país procede de la utilización del carbón como combustible, en concreto carbón bituminoso importado. Las plantas cuentan en su instalación con precipitadores electrostáticos y plantas de desulfuración para el control de las emisiones.

Los autores de la investigación llevaron a cabo 55 pruebas; a lo largo del artículo se muestran tablas de las 55 pruebas que fueron objeto del estudio que realizaron. En este artículo no se profundiza sobre las distintas formas en las que el Hg está presente en el gas de combustión o en las cenizas, pero si se comentan aspectos relacionados con la captura del Hg y con la utilización de determinados dispositivos para conseguir mayores eficacias de captura.

En este caso, el análisis de los gases de combustión se llevó a cabo, por un lado, mediante la utilización de carbones activados y por otro lado, mediante la utilización de un segundo método que se basaba en el manejo de frascos lavadores "De Graaff". En el caso de que se utilizara el método de carbones activados, la muestra de gas era extraída de la instalación, a continuación se llevaba hacia un cartucho en cuyo interior estaba el carbón activado, compuesto por dos compartimentos; cada uno de 10 mm de diámetro y 50 mm de longitud, la temperatura era de aproximadamente 60,8 °C. Se conseguía la separación de los aerosoles gracias a la presencia de un filtro de teflón. En el segundo método, se hacía pasar la muestra de gases a través de dos borboteadores; uno de ellos contenía una solución ácida de permanganato de potasio y otro contenía una solución ácida de dicromato de potasio, se disponía a continuación de otro borboteador, en este caso con HCl en su interior, para la captura del Hg²⁺. Por otro lado, el Hg⁰ se recogía en los borboteadores siguientes. Se disponía de medidores que trabajaban online para observar la concentración del Hg a tiempo real, el dispositivo utilizado en este caso era el PSA Sir Galahad.

Por su parte, para el análisis de las muestras sólidas, era necesaria, en primer lugar, una etapa de digestión, utilizando una mezcla de HNO₃-HF a 180 °C en una línea de teflón presurizada, seguida de un análisis mediante espectroscopía de fluorescencia atómica (AFS).

Según los resultados obtenidos, Meij y te Winkel aseguran en su investigación que el comportamiento del Hg tanto en la caldera como en el precipitador electrostático se ve afectado por numerosos factores, entre los que destacan: la temperatura a la que opera el precipitador electrostático, el contenido de Cl, que además de tener un efecto significativo en las emisiones de Hg afectará de forma importante a las emisiones, el contenido de Ca y S, ya que altos niveles de Ca reducen el efecto que provoca el Cl, pero la presencia de S reduce la actividad del Ca; y por último, la presencia de carbón inquemado, ya que grandes cantidades de carbón inquemado en las cenizas aumentan la retención del Hg en las cenizas, presentando por lo tanto, un efecto positivo en la eliminación del Hg.

La conclusión a la que Meij y te Winkel llegaron fue la siguiente: trabajando con precipitadores electrostáticos, como dispositivos seleccionados para el control de partículas, se conseguían reducciones del 50 % en el Hg presente en el gas de combustión, porcentaje que se veía incrementado hasta conseguir reducciones del 75 %, en los casos en los que se trabajaba, además de con precipitadores electrostáticos, con sistemas de desulfuración. Por último, en los casos en los que se trabajaba con precipitadores electrostáticos, sistemas de desulfuración y sistemas de eliminación de NO_x se conseguía un aumento de unos 40 puntos porcentuales, llegando a obtenerse reducciones del Hg presente en el gas de combustión del 90 % o incluso superiores a este porcentaje.

6.1.3 Zhang L. y cols., 2012 [86]

En lo que respecta a la medición de emisiones de Hg en centrales pequeñas, Zhang L y cols. [86] estudiaron la combustión de distintos tipos de carbones (lignitos, antracitas, sub-bituminosos y bituminosos) en un horno de tubos con el fin de entender los procesos de formación de las tres formas en las que el mercurio puede estar presente. En la Fig. 24 se representa el sistema experimental. Está formado por el sistema de alimentación de carbón, el horno (droptube), la tubería para el gas de combustión y el tren de muestreo de Hg.

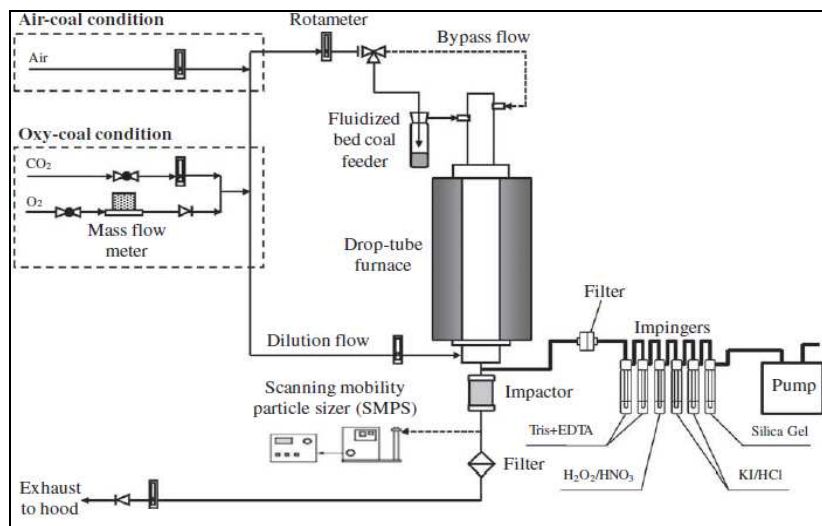


Fig. 24 Planta experimental para la combustión de carbón [86].

Como se puede ver en la Fig. 24, se dispone de un tren de muestreo a través del cual se va a analizar el gas de combustión. El mercurio particulado es capturado a través de un filtro de fibra de vidrio; las partículas recogidas en el filtro son analizadas mediante un analizador de mercurio directo (MILESTONE DMA-80). Por otro lado, el mercurio gaseoso es absorbido en los borboteadores del tren de muestreo. Los dos primeros borboteadores, donde se recoge el

Hg^{2+} , contienen 15 ml de una solución EDTA 1M. A continuación, se dispone de un borboteador con 15 ml de una solución ácida de peróxido de hidrógeno; la función de este borboteador consiste en la eliminación del SO_2 (gas con capacidad reductora). Los dos borboteadores siguientes contienen una solución ácida 0,05 M de KI; aquí es donde se captura el Hg^0 . Finalmente se dispone de un último borboteador de sílica gel para prevenir posibles daños en la bomba debidos a la humedad o contaminantes que puedan entrar. Una vez que se ha pasado el gas de combustión por el tren de muestreo, se analizan las soluciones mediante ICP-MS.

Las conclusiones a las que llegaron fueron las siguientes: la concentración de Hg en las especies, así como el tiempo de residencia en las regiones a elevadas temperaturas y la superficie específica influían bastante en la especiación del Hg. Por otro lado, comentaron que la concentración de Hg en el carbón, así como la concentración de Cl, tenía un fuerte impacto en el proceso de oxidación del Hg, aunque la presencia de Hg era más importante.

6.2 Experiencias de Cocombustión (Carbón + combustible secundario)

6.2.1 Laudal D. L., Thompson J. S., 2000 [65]

La realización de este proyecto fue llevada a cabo por Laudal y Thompson en el laboratorio tecnológico de energía situado en Pittsburgh (Pennsylvania, EEUU). En este laboratorio, se llevo a cabo la comparación entre cuatro combinaciones de combustibles distintas (carbón, carbón con residuos plásticos, carbón con residuos de papel, y carbón con residuos de papel y plásticos) con el fin de poder determinar las emisiones de mercurio. El tiempo de realización de cada ensayo fue de dos días y durante cada ensayo se tomaron cuatro muestras para su análisis posterior. La razón principal por la cual se tomaban cuatro muestras consistía en la necesidad de conseguir al menos tres muestras representativas que permitieran obtener una serie de conclusiones adecuadas y fiables.

Los objetivos principales del proyecto, en el que se trataba de medir las emisiones de mercurio y determinar su especiación, fueron los siguientes:

- Determinación de la especiación del Hg en cada uno de los ensayos mediante la utilización del método Ontario Hydro.
- Determinación de la concentración de Hg en los gases de combustión a través de medidores que trabajaban en continuo.
- Cálculo del balance de masa global para el mercurio.
- Determinación de las concentraciones de cloro presente en los gases de combustión utilizando el método 26A de la EPA.

La instalación que se utilizó durante la realización de los ensayos tenía una potencia de 57 MW_e y el carbón con el que se trabajó como combustible principal era de tipo bituminoso procedente de Indiana (EEUU). En la Fig. 25, se puede apreciar el esquema de la instalación en la que se realizaron los experimentos en cuestión.

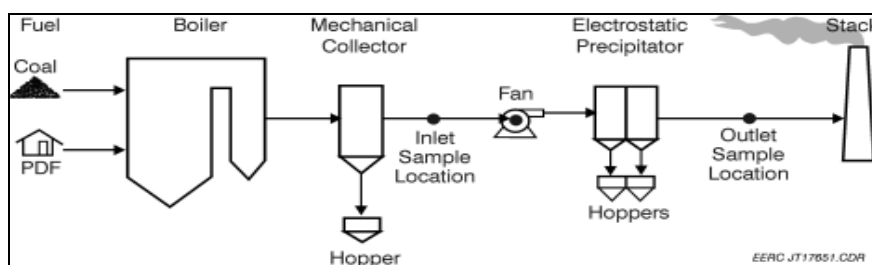


Fig. 25 Esquema de la instalación [65].

Como se puede apreciar en la Fig. 25, los puntos de muestreo (representados mediante puntos negros) se encontraban tanto a la entrada como a la salida del precipitador electrostático. En la Tabla 20, se muestra los resultados que se obtuvieron durante la realización de cada ensayo. Se puede apreciar que durante los experimentos de cocombustión, el nivel de emisiones de mercurio desciende en comparación con la combustión de carbón, siendo más significativo en el caso de cocombustión conjunta con papel y plástico.

Tabla 20 Resultados de la especiación del Hg [65].

	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

Respecto a las mediciones tomadas a la entrada del precipitador, se observa que la mayoría del mercurio se encuentra en forma de mercurio particulado, mientras que a la salida del precipitador se aprecia una importante reducción del mismo presentando valores muy próximos a 0 μg/m³ para todos los ensayos. Respecto al mercurio en forma oxidada y elemental, se aprecia un ligero aumento durante todos los ensayos al pasar por el precipitador electrostático.

Con el objetivo de poder comparar de una forma más adecuada los resultados de la Tabla 20, los autores realizaron una representación gráfica, la cual se muestra en la Fig. 26. Los datos tomados fueron los relativos a las formas de Hg⁰, Hg²⁺ y Hg total medidos a la salida del precipitador. La cantidad de Hg_p fue despreciada y no se tuvo en cuenta para la representación gráfica dado que sus valores eran prácticamente cero en todos los ensayos.

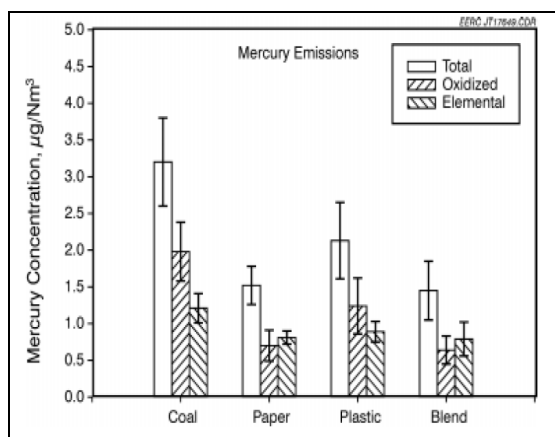


Fig. 26 Forma en la que se encuentra el mercurio presente en el gas de combustión [65].

En la Fig. 26, se puede apreciar como mediante la sustitución de combustible principal por combustible secundario se consigue una reducción de las emisiones de Hg. Esta reducción es mayor en el caso de trabajar con mezcla de residuos de papel y plásticos. Respecto al Hg en forma elemental, que es la forma más difícil de capturar, se aprecia que se consigue una menor presencia del mismo en el caso de trabajar con mezcla de combustibles secundarios.

Los autores del artículo llegaron a una serie de conclusiones, en primer lugar, independientemente del combustible que se utilizara, al menos el 60 % del mercurio generado estaba en la forma de mercurio particulado y era eliminado por el precipitador electrostático casi por completo. También se observó que en todas las mediciones se producía un aumento de la cantidad de mercurio en fase vapor, probablemente esto era debido a la captura de mercurio por las cenizas volantes. Finalmente y como última conclusión, los autores expusieron que mediante la adición de plástico y papel, de forma conjunta, se conseguía la menor cantidad de emisiones de Hg.

6.2.2 Freeman M.C. y cols. (2000) [87]

En esta investigación, 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. y Battista Jr. J. J., llevaron a cabo una serie de estudios de cocombustión en los que se buscaba conseguir una reducción de las emisiones tanto de gases efecto invernadero como de otro tipo de emisiones (ej. emisiones de metales traza). Durante los ensayos realizados, se evaluaron multitud de contaminantes, entre los que destacaban: dioxinas y furanos, hidrocarburos policíclicos aromáticos, metales pesados (entre los que se encontraba el Hg) y compuestos orgánicos volátiles. Para la realización de los ensayos se trabajó con carbón bituminoso como combustible principal y madera tratada como combustible secundario. Esta madera había sido previamente tratada de dos formas distintas, una primera forma en la que se había tratado con pentaclorofenol (PCP) y una segunda forma en la que se procedió a tratar la madera de una forma diferente, con el objetivo de poder comparar resultados; en este caso se trató con “creosota” (compuesto que se utiliza para tratar la madera y evitar que se pudra. La llevan los postes de teléfonos, las maderas de los raíles del tren, etc. Es un producto que cuando se quema da lugar a emisiones muy tóxicas).

Los experimentos de cocombustión se realizaron a escala piloto en el centro de investigación de combustión y medio ambiente (CERF). En la Fig. 27, se muestra un esquema con los principales componentes de la instalación, entre los que destaca la presencia de un combustor radiante como cuerpo principal de la instalación, un precalentador de aire, un tanque para la mezcla de carbón con agua y un filtro de mangas para el gas de combustión. La potencia de la instalación es de 110 kW_e.

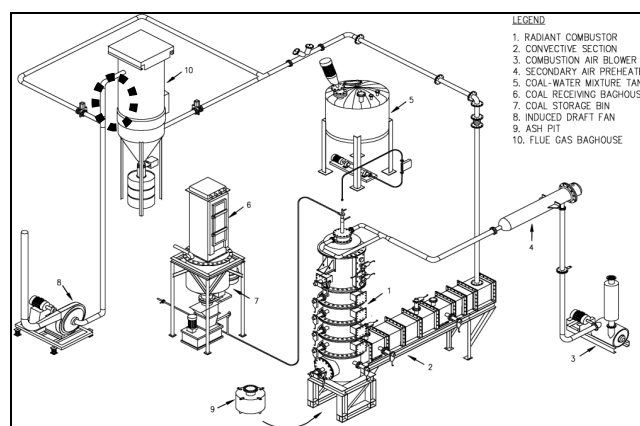


Fig. 27 Esquema de la instalación [87].

Se llevaron a cabo experimentos tanto de combustión de carbón como de cocombustión de carbón más un combustible secundario (en este caso en concreto, madera tratada), para de este modo poder apreciar cómo afecta la adición de combustible secundario a las emisiones de Hg y a su especiación. En los experimentos de cocombustión se trabajó con un 10 % de combustible secundario en la mezcla y los test se centraron principalmente en determinar las emisiones incontroladas en el filtro de mangas (ver Fig. 27, punto 10). Para una medición adecuada a través de la cual se pudieran llevar a cabo las comparaciones pertinentes, se colocaron tres puntos de muestreo en el filtro de mangas.

Los protocolos que siguieron los autores a la hora de analizar los distintos compuestos en las muestras fueron los siguientes:

- Método 23 de la EPA → Dioxinas y furanos.
- Método 25-A → Hidrocarburos.
- Método 26-A → Partículas y HCl.
- Método 29 → Metales.
- Método SW-846 M0011 → Aldehídos y cetonas.
- Método SW-846 M0030 → Compuestos orgánicos volátiles.

A continuación en la Tabla 21 se muestra el análisis inmediato, expresado en % en peso, de los combustibles que se utilizaron a lo largo de los experimentos, así como el poder calorífico superior de los combustibles y el contenido que presentan de cenizas, S y N. En ella se puede observar el bajo contenido de azufre, nitrógeno y cenizas presente en las maderas tratadas, así como su elevado contenido en volátiles. En comparación con otras biomásas, las maderas tratadas presentan valores de humedad mucho más bajos y valores caloríficos mucho más altos.

Tabla 21 Análisis de los combustibles [87].

	Carbón	Madera tratada con "creosota"	Madera tratada con PCP
Humedad (%)	1,25	5,62	5,01
Volátiles (%)	21,85	83,54	88,4
C_F (%)	61,42	9,56	6,02
Cenizas (%)	15,48	1,28	0,47
PCS (MJ/kg)	29,81	21,47	21,94
Contenido en cenizas (g/MJ)	5,193	0,593	0,215
Contenido en S (g/MJ)	0,567	0,069	0,073
Contenido en N (g/MJ)	0,421	0,103	0,03

Los experimentos se llevaron a cabo trabajando con un 10 % de combustible secundario, y utilizando las condiciones típicas que se utilizan en cámaras de combustión de carbón pulverizado. Se trabajó con un 20 % de exceso de aire, un ratio de aire primario/aire secundario aproximadamente de 0,2 y una temperatura de salida de gases cercana a los 1100 °C.

Respecto a las emisiones de Hg que se obtuvieron durante los distintos ensayos realizados (ver Tabla 22), Freeman M. C. y cols. [87] observaron, en líneas generales, una ligera reducción en los valores de emisiones de Hg realizando cocombustión con madera tratada, debido en gran parte a la menor cantidad de cenizas presente en el combustible secundario (0,47 % en el caso

de utilizar madera tratada con PCP y 1,28 % en el caso de trabajar con madera tratada con “creosota”, % expresados en peso) en comparación con la cantidad de cenizas presente en el carbón (15,48 %, % expresado en peso).

Tabla 22 Emisiones de metales traza (g/MJ) [87].

	Carbón base	10 % madera (“creosota”)	10 % madera (PCP)
Antimonio	7,36E-06	6,38E-06	8,26E-06
Arsénico	4,21E-04	3,42E-04	4,50E-04
Cadmio	5,84E-06	4,65E-06	6,36E-06
Cobalto	2,38E-04	1,14E-04	2,37E-04
Plomo	1,34E-04	9,96E-05	1,47E-04
Manganeso	1,17E-03	6,68E-04	1,7E-03
Mercurio	9,18E-06	9,40E-06	8,29E-06
Níquel	2,01E-04	1,23E-04	1,49E-04
Selenio	6,61E-05	3,96E-05	5,55E-05

6.2.3 Zhuang Y., Miller S. J., 2006 [23]

La siguiente experiencia que se va a comentar, se llevó a cabo en el Centro de Investigación de Energía y Medio Ambiente de la Universidad de Dakota del Norte. Zhuang y Miller llevaron a cabo una serie de estudios a escala piloto en una planta experimental con el fin de evaluar los impactos que causaba la adición de restos de llanta de neumático en las especies de Hg presentes en el gas de combustión. Se realizaron experimentos de combustión (utilizando solamente carbón como combustible) y experimentos de cocombustión, para de este modo poder establecer una comparativa entre las dos tecnologías.

En los ensayos, se trabajó con carbón sub-bituminoso como combustible principal y restos de llanta de neumático como combustible secundario. En este caso, en lugar de trabajar con un precipitador electrostático como dispositivo de control de emisiones, Zhuang y Miller utilizaron un filtro híbrido avanzado. Para determinar la concentración de Hg y poder de este modo probar su eficacia en la captura del Hg, se tomaron muestras tanto a la entrada como a la salida del filtro híbrido avanzado. Las muestras de gases tomadas se analizaron mediante la utilización del método Ontario Hydro.

La instalación que se utilizó para la realización de los estudios estaba constituida por una cámara de combustión de 55 kW_t, orientada verticalmente con el fin de minimizar depósitos de suciedad en las paredes. La cámara de combustión estaba recubierta con un revestimiento refractario que aseguraba una temperatura adecuada en la zona de combustión, ayudando de este modo a conseguir una combustión completa. Además, gracias a este revestimiento se conseguía evitar que la ceniza volante sufriera un enfriamiento rápido. En la Fig. 28, se muestra un diagrama esquemático de la planta piloto que se ha utilizado para llevar a cabo el estudio.

A la salida del combustor, se dispone de un precalentador de aire que ayudará al enfriamiento del gas de combustión, ya que antes de introducir el gas de combustión en el filtro, éste debe ser enfriado hasta alcanzar una temperatura de 135 °C.

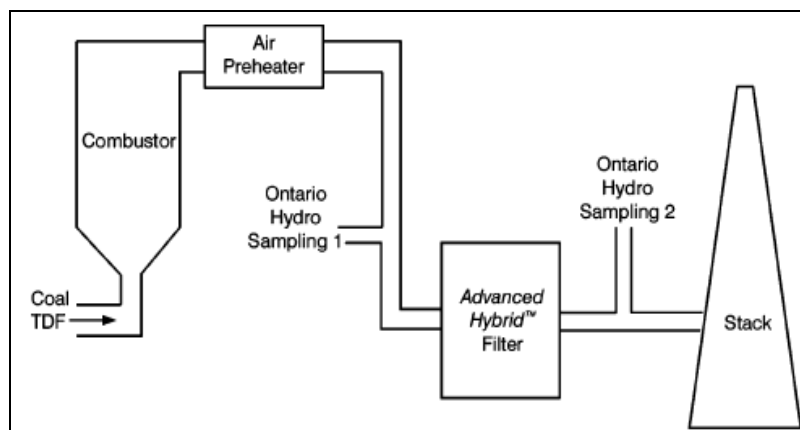


Fig. 28 Diagrama esquemático de la planta piloto [23].

Los autores de este artículo comentaron en su investigación que la utilización de filtros híbridos avanzados permitía la obtención de eficiencias superiores al 99,99 % en la captura de partículas finas, trabajando a velocidades de filtración altas y con caídas de presión razonables. Esto se conseguía combinando las mejores características de los precipitadores electrostáticos y de los filtros de mangas.

La instalación que utilizaron Ye Zhuang y Stanley J. Miller, contaba con instrumentación que permitía llevar un control continuo de numerosos parámetros (temperatura del sistema, presión, caudales, concentraciones de constituyentes del gas de combustión, etc.). Como ya se ha comentado, la especie que se quería controlar era el Hg, aunque no era la única. Otra especie que se controlaba durante los experimentos era el HCl, en este caso, la determinación de su concentración en las distintas muestras tomadas durante los ensayos se llevó a cabo mediante la utilización del método 26 de la EPA.

Respecto al análisis de muestras sólidas, se realizó un análisis de la concentración de Hg presente en el combustible original y los resultados mostraron un contenido de Hg en base seca, presente en el carbón, que variaba entre 0,077 $\mu\text{g/g}$ y 0,115 $\mu\text{g/g}$, con un valor medio de 0,094 $\mu\text{g/g}$. Una vez finalizados los experimentos de combustión de carbón se llevó a cabo el análisis del gas de combustión, como se ha comentado anteriormente mediante el método Ontario Hydro (ver Tabla 23):

Tabla 23 Composición del gas de combustión tras la combustión de carbón [23].

O ₂ (%)	CO ₂ (%)	CO (ppm)	NO (ppm)	NO ₂ (ppm)	SO ₂ (ppm)	HCl (ppm)
4,5	14,9	3,9	583	5,8	315	0-0,75

Se puede observar que la presencia de CO en el gas de combustión es mínima (solamente de 3,9 ppm) lo que indica una combustión casi completa del carbón. Respecto a las emisiones de SO₂, este carbón se caracterizaba por poseer un contenido en S muy bajo (0,38 % en base seca) y es por ello que la cantidad de SO₂ formada es muy baja. Otra especie muy importante que afecta a la especiación del Hg es el HCl y observando la Tabla 19, se puede decir que los niveles de HCl son muy bajos y que su influencia en el proceso era mínima. Zhuang y Miller concluyeron que, debido a los bajos niveles de todas estas especies, la mayoría del Hg presente en el gas de combustión durante la combustión de carbón se esperaba que estuviese en fase vapor.

Respecto al combustible secundario destaca la presencia de cloro. La concentración de cloro presente en la llanta de neumático es de 598 $\mu\text{g/g}$, valor muy por encima del obtenido en el análisis elemental del carbón (22,5 $\mu\text{g/g}$). Además, los autores del documento dicen que una

adición extra de Cl podría mejorar la oxidación del Hg en el gas de combustión, por lo que la adición de combustible secundario a la mezcla supondría una mejora en la oxidación del Hg. Respecto al contenido de Hg en el combustible secundario no se comenta nada.

En la Fig. 29, se pueden observar los resultados que se obtuvieron en los diferentes ensayos llevados a cabo y que a continuación, se va a proceder a su explicación:

- En los experimentos de combustión de carbón se puede apreciar una mayor presencia de mercurio elemental (Hg^0) tanto a la entrada como a la salida del filtro. La concentración de Hg^0 a la entrada del filtro es de $11,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$, valor mucho más alto que las concentraciones de mercurio oxidado (Hg^{2+}) y particulado (Hg_p), siendo estas $2,3$ y $0,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ respectivamente. Los autores concluyeron que el alto nivel de Hg^0 era debido al bajo contenido de Cl presente en el carbón. Por su parte, a la salida del filtro híbrido avanzado se puede apreciar la presencia tanto de Hg^0 ($7,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$) como Hg^{2+} ($2,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$), pero no de mercurio asociado a partículas por lo que se puede decir que todo el mercurio particulado ha sido capturado en el interior del filtro. El porcentaje de Hg, presente en el gas de combustión, capturado por el filtro fue del 21,8 %.
- Empleando un 5 % de combustible secundario, equivalente a una alimentación de 1,4 kg/h, la partición de Hg en el gas de combustión cambiaba. A la entrada del filtro, a pesar de que los niveles de mercurio particulado eran todavía bajos, la cantidad de Hg^{2+} aumentaba, pasando de $2,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ a $6,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Respecto al Hg^0 se apreciaba una reducción de aproximadamente $4 \mu\text{g}/\text{m}^3$, pasando de $11,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ a $7 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Por su parte, a la salida del filtro la concentración de Hg^{2+} se veía aumentada, pasando a ser $9,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$, mientras que con el Hg^0 , ocurría todo lo contrario y descendía hasta valores de aproximadamente $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$, lo que suponía un descenso de Hg^0 de aproximadamente $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$, principalmente era debido a la presencia de Cl en el combustible secundario.
- Empleando un 10 % de combustible secundario, equivalente a una alimentación de 2,8 kg/h, la mayoría del Hg presente a la entrada del filtro estaba en la forma oxidada ($12,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$), la concentración de mercurio presente en forma elemental era de $0,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y la de mercurio particulado de $1,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Tras el paso del gas de combustión a través del filtro, el mercurio particulado desaparecía y prácticamente todo el mercurio elemental también. A la salida del filtro la concentración de mercurio presente en el gas de combustión era ligeramente superior a $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$, casi todo en la forma oxidada; al igual que el caso anterior, debido principalmente a la elevada presencia de Cl en el combustible secundario. En este caso el porcentaje de captura de Hg era del 28 %, superior al 21,8 % que se había obtenido en el caso de trabajar solo con carbón.

Con el fin de expresar los resultados obtenidos de un modo más claro y ver el efecto que tiene la cocombustión en la especiación del Hg, Zhuang y Miller normalizaron los resultados, y obtuvieron los valores mostrados en la Tabla 20.

En la Tabla 24, se puede apreciar que la cocombustión de llanta de neumático con carbón sub-bituminoso tiene un efecto significativo en la especiación del Hg en el gas de combustión. Durante los experimentos de combustión, en los que el porcentaje de llanta de neumático era nulo, el porcentaje de Hg^{2+} presente en el gas de combustión era de 16,8 %, mientras que sustituyendo parte del carbón por combustible secundario, en este caso llanta de neumático, se conseguía aumentar el porcentaje de Hg^{2+} hasta valores cercanos al 85 %. Esta apreciable mejora en la oxidación del Hg puede ser resultado de la aparición de reacciones homogéneas adicionales entre el Hg^0 y el Cl generado en el gas de combustión durante la cocombustión, y

de la mejora de la reactividad del carbón inquemado presente en las cenizas como consecuencia de la presencia de especies de Cl.

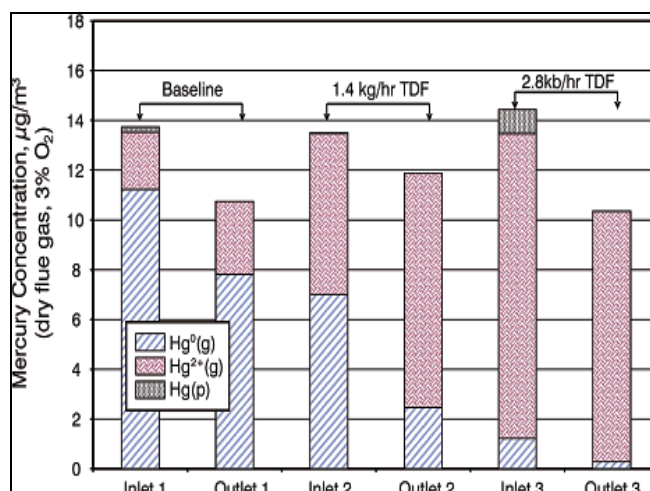


Fig. 29 Especies de Hg en los ensayos de combustión y cocombustión [23].

Tabla 24 Porcentaje de Hg oxidado en función del % de combustibles utilizado en los experimentos [23].

% Carbón	% Llanta de neumático	% Hg oxidado (Hg ²⁺)
100	-	16,8
95	5	47,7
90	10	84,8

6.2.4 Díaz-Somoano M. y cols. (2006) [68]

Díaz-Somontano, Unterberger y Hein llevaron a cabo una serie de investigaciones en la Universidad de Stuttgart (Alemania), en las que estudiaron el comportamiento de algunos metales traza, entre los que se encontraban el mercurio, el cadmio, el plomo, el arsénico, etc., durante experimentos de cocombustión. Para la realización de los experimentos se utilizó carbón como combustible principal y bio-residuos (residuos de madera, lodos de depuradora, etc.) como combustibles secundarios. Los cálculos del equilibrio termodinámico se llevaron a cabo con ayuda del software HSC-Chemistry 4.0 y los parámetros que se evaluaron fueron los siguientes: temperatura, composición del gas de combustión, concentración de elementos traza y componentes minoritarios en las cenizas volantes.

El software que se empleó para el cálculo termodinámico se basaba en la minimización de la energía libre de Gibbs. Gracias a este software, se calculó el equilibrio químico existente entre las sustancias puras y las soluciones ideales trabajando en un rango de temperaturas entre 200 y 1500 °C. Para la realización de los cálculos era necesario determinar la entalpía, la entropía y la capacidad calorífica de los compuestos y las sustancias puras.

El procedimiento que siguieron fue el siguiente: en una primera etapa cada metal traza de interés (Hg, Cd, As, Pb, Sb, Cr, Co, Cu, Mn, Ni y V) era estudiado solamente con los componentes principales: C, H, N, O, S y Cl, mientras que las interacciones entre metales traza no se consideraban. A continuación, se evaluaba el contenido de S, Cl y metales traza debido a que eran los parámetros que más influencia tenían. Finalmente, se estudiaba la interacción con componentes minoritarios de las cenizas volantes (Na, K, Ca, Mg, Fe, Al, Si y P).

Centrándonos en el mercurio, ya que es el metal traza objeto del presente estudio, los autores dijeron lo siguiente: el mercurio se volatilizaba por completo durante los experimentos de cocombustión por lo que la especie más abundante a temperaturas superiores a 700 °C era la

de mercurio gaseoso (Hg(g)) (ver Fig. 30 (a)). Durante el enfriamiento del gas, el mercurio sufría una oxidación transformándose en $\text{HgCl}_2(\text{g})$, convirtiéndose, a temperaturas inferiores a 600°C , en la especie dominante. Respecto al HgO(g) , se puede apreciar en la Fig. 30 (a), que a temperaturas entre 500 y 900°C , aparecen pequeñas cantidades de este compuesto. La presencia de HCl favorece la formación de $\text{HgCl}_2(\text{g})$ y aunque presenta el inconveniente de que es capaz de escapar de los dispositivos de control, puede ser eliminada en los lavadores húmedos. Respecto a la Fig. 30 (b), los autores indicaban que la presencia de SO_2 favorecía la formación de HgSO_4 . Se puede apreciar como a temperaturas inferiores a 300°C comienza a aparecer HgSO_4 , gracias en parte a la presencia de otros componentes minoritarios en las cenizas volantes, de este modo se consigue un aumento en la retención de Hg en las cenizas.

Además del estudio del Hg , se llevó a cabo el estudio de otros elementos traza y el resultado fue similar en todos los casos, la adición de combustible secundario no suponía un incremento de las emisiones de metales traza, y se conseguía incrementar la retención de los mismos en las cenizas.

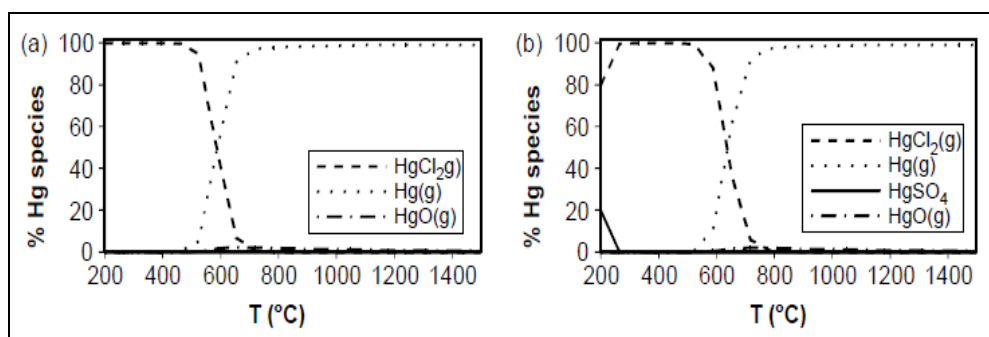


Fig. 30 Composición en el equilibrio para el Hg (a) en combustión atmosférica; (b) en interacción con elementos minoritarios de las cenizas volantes [68].

Cabe señalar que determinados combustibles secundarios presentaban altos contenidos de cloro, lo que suponía un aumento en la volatilidad de los elementos traza, sin embargo, podrían condensar mediante el enfriamiento de los gases de combustión. Los autores de los experimentos concluyeron que para la mayoría de los elementos traza, un aumento en la concentración de HCl favorecía la formación de especies gaseosas oxidadas, mientras que aumentando la concentración de SO_2 en la composición del gas se producía una mejora en la formación de especies condensadas.

6.2.5 Sable S. P. y cols. (2007) (Parte 1) [3]

En la Universidad tecnológica de Delft (Holanda), Sable S. P. y cols. [3] llevaron a cabo una serie de estudios en los que se investigaba la partición del Hg durante el proceso de cocombustión de combustibles pulverizados. Para la realización de los experimentos se utilizó carbón bituminoso altamente volátil como combustible principal (mezcla de carbón colombiano y carbón Sudafricano, 50 % de cada uno) y estiércol de pollo, residuo de oliva y madera de demolición como combustibles de sustitución. Los experimentos fueron llevados a cabo en una planta piloto (escala "bench") a dos temperaturas distintas (1000 y 1300°C). De todos los combustibles secundarios, el que presenta mayores diferencias del resto de biomásas es el estiércol de pollo, presentando valores más elevados de Cl , Ca y cenizas.

Los experimentos de combustión se llevaron a cabo en un reactor de flujo arrastrado que contaba con una entrada de combustible de $7\text{-}8\text{ kW}_t$. Se realizaron mediciones on-line, durante todos los ensayos, de las concentraciones de Hg gaseoso total y elemental, así como mediciones del mercurio presente en las cenizas. El mercurio es un elemento con una elevada

volatilidad y se supone que se encuentra en la fase de vapor, incluso a temperaturas moderadas, en un entorno de combustión típica, pero su comportamiento puede cambiar con la temperatura debido a cambios en las cenizas y en la composición del gas de combustión.

En la Fig. 13, se muestra el diagrama del reactor que se utilizó en los experimentos. Se trata de un reactor de 50 kW_t que trabaja con combustible pulverizado. Este reactor se encuentra calentado eléctricamente y está distribuido en cinco módulos con una longitud total de 2 m y un diámetro interno de 0,15 m. Los orificios de muestreo se encuentran situados a lo largo del reactor y como se ve en la Fig. 31, cada módulo dispone de cuatro orificios a través de los cuales y mediante el sistema de diagnóstico adecuado se procederá a la toma de muestras.

Los combustibles se alimentaban a través de dos tolvas mediante tornillos dosificadores, de este modo se conseguía una mezcla uniforme y se evitaban posibles problemas en las mezclas, causados por las diferencias de densidades. Los flujos de alimentación son los siguientes: 0,7-1 kg/h en el caso del carbón y 0,2-0,55 kg/h en el caso de la biomasa, respecto a los tiempos de residencia, estos se encuentran en torno a 2,2-2,6 s.

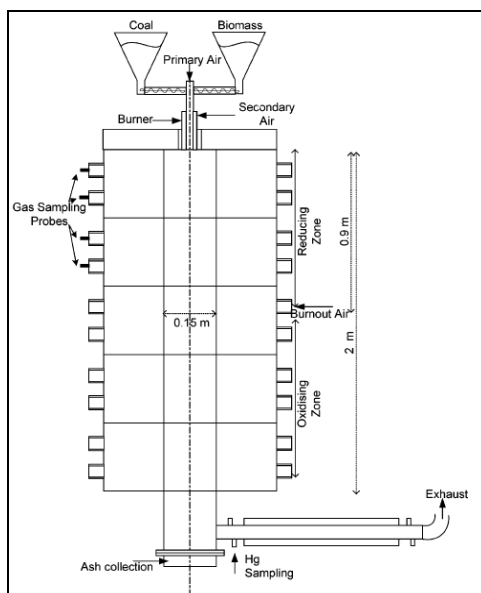


Fig. 31 Diagrama esquemático del reactor [3].

Un aspecto sobre el que los autores prestaron especial interés fue en la presencia de carbón inquemado en las cenizas. Para llevar a cabo su análisis se ayudaron de un aparato capaz de realizar análisis termogravimétricos (TA Instruments-SDT 2960).

Una vez que el proceso había tenido lugar, se utilizaba espectroscopía de absorción atómica con vapor frío (CV-AAS) para el análisis del Hg en las cenizas y espectroscopía de emisión atómica con plasma acoplado inductivo (ICP-AES) para el resto de elementos que se analizaban (Ca, Cu, Fe, Al, Si, y K). Por su parte, el análisis del gas de combustión se determinó de forma on-line mediante un analizador Semtech Hg 2010 y un espectrómetro.

A continuación, en la Fig. 32 se representa la concentración de Hg⁰ y en la Fig. 33 la concentración de Hg total (Hg⁰ + Hg²⁺) para todos los ensayos que se llevaron a cabo en la planta experimental. En ambas figuras, se representa la cantidad de Hg en fase gas a temperatura de 1300 °C. Respecto a los experimentos con estiércol de pollo, se puede observar un aumento del Hg gaseoso total y un descenso del Hg elemental conforme aumenta la proporción de estiércol de pollo; el aumento del Hg total era principalmente debido al

aumento de la cantidad de Hg^{2+} , mientras que para el caso de residuo de oliva y de madera tanto el Hg total como el Hg^0 disminuyen a medida que aumentamos la cantidad de biomasa, probablemente debido a su retención en las cenizas, pasando de 2,3 a valores en torno a 1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en el caso de mercurio total, y en el caso de mercurio elemental pasando de 1,2 a valores de concentración inferiores a 0,5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. El contenido de cloro, hierro y calcio de los combustibles y la distribución de tamaño de la ceniza explican los resultados. El contenido de Cl presente en el estiércol de pollo representa un 0,42 % (en peso), porcentaje mucho más grande que en los otros casos, aunque la proporción media del flujo de entrada al reactor de Cl, supone un 0,15-0,19 % (en peso). Estos porcentajes de Cl equivalen a que menos del 20 % del mercurio sea elemental, más en concreto, el porcentaje de Hg^0 presente está entre 10-15 %. Por otro lado, en el caso de los otros combustibles, el contenido de Cl que se introduce esta próximo al 0,03-0,05 % (en peso) y esto aumenta la fracción de Hg^0 hasta 50 % en el caso de trabajar con residuo de oliva y hasta el 70 % en el caso de trabajar con madera [3].

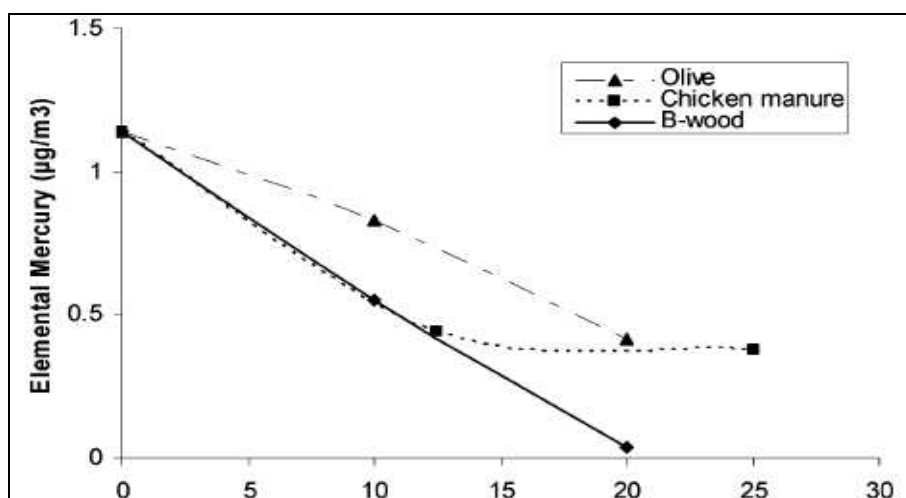


Fig. 32 Hg^0 en función de la biomasa utilizada a 1300°C [3].

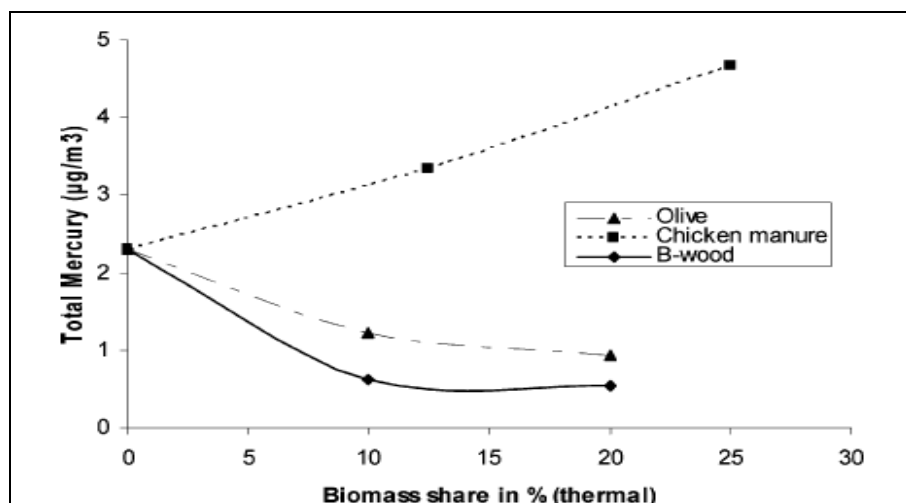


Fig. 33 Hg total en función de la biomasa utilizada a 1300°C [3].

Además del Hg, estudiaron otros factores que se representan en la Fig. 34. En el eje de la izquierda se representa el contenido de Hg presente en las cenizas y en el eje de la derecha la cantidad de carbón inquemado, el área superficial y los contenidos de Ca y Fe, en función de la cantidad de combustible secundario empleado y a la temperatura de 1300 °C. Todos los parámetros comentados están relacionados con la captura del Hg. Se observa que en el caso de trabajar con estiércol de pollo se produce una disminución de la concentración de Hg

particulado a medida que aumentamos el porcentaje de combustible secundario, hecho que ocurre totalmente a la inversa en el caso de trabajar con residuo de oliva o madera, apreciándose un aumento de las tendencias. Respecto al carbón inquemado, a la vista de lo que varios autores habían concluido, se pensaba que guardaba una relación directa con la captura de Hg en las cenizas; de manera que al aumentar la cantidad de carbón inquemado en las cenizas aumentara la cantidad de Hg retenido. En el caso de trabajar con residuo de oliva o madera sí que se cumplía esa relación, pero en el caso de trabajar con estiércol de pollo no existía relación alguna, y la concentración de Hg en las cenizas disminuía a medida que aumentaba la cantidad de carbón inquemado. Esto indicaba que aparte de carbón inquemado existían otros parámetros que jugaban un papel importante en la captura de Hg.

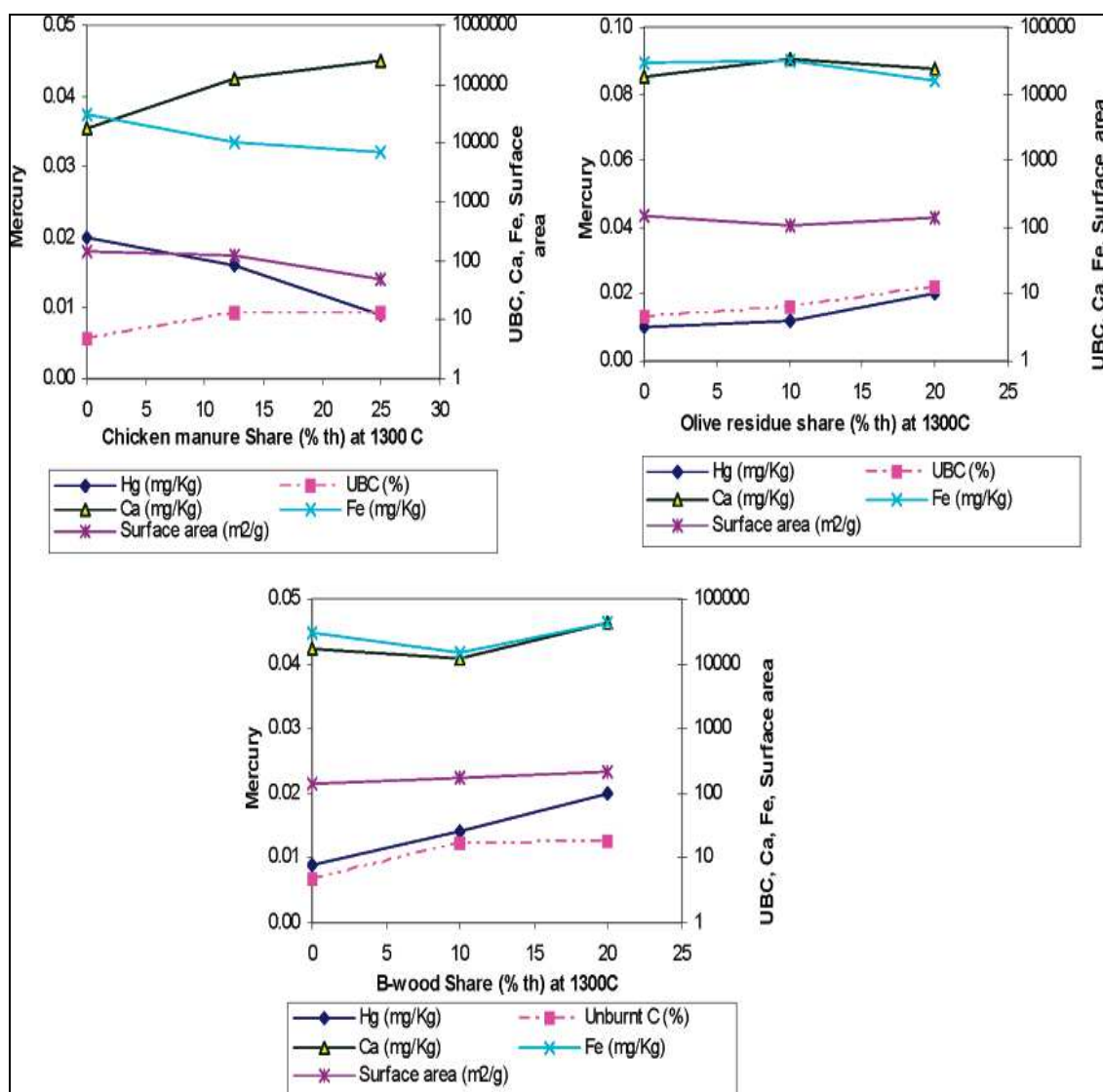


Fig. 34 Efecto de la adición de combustible secundario sobre las partículas de Hg y otras propiedades de las cenizas [3].

Los autores también observaron que el alto contenido en Cl presente en el estiércol de pollo daba lugar a altas concentraciones de Hg, mientras que incluso teniendo una alta presencia de carbón inquemado, el mercurio particulado se reducía aumentando la proporción de estiércol de pollo. Concluyeron que esa situación podría ser un problema debido a las partículas gruesas del combustible, a que el área de superficie es baja y al contenido de hierro. Por otro lado, durante la cocombustión de residuo de oliva y madera tipo B se reducían las emisiones de Hg

(g) y aumentaba la cantidad de Hg particulado debido a la presencia de carbón inquemado, partículas finas y Fe en las cenizas.

En lo relativo al Ca, se observó que durante la cocombustión con estiércol de pollo apenas afectaba al comportamiento del mercurio gaseoso o particulado. Sin embargo, el Ca podía reaccionar con el Cl reduciendo de ese modo la cantidad de Hg en su forma elemental. Según las predicciones termodinámicas, casi el 50 % del total de las cenizas se fundían a la temperatura de 1300 °C formando escorias, debido sobre todo, al alto contenido de Ca, Fe y K, por lo tanto, el Hg y otros metales se encontraban en las cenizas en cantidades muy pequeñas, mostrando un aumento en sus concentraciones con el aumento de la temperatura.

6.2.6 Sable S. P. y cols., 2007 (Parte 2) [4]

En la parte 1, comentada anteriormente, estos autores realizaron un estudio acerca de las emisiones de Hg en cocombustión de carbón bituminoso altamente volátil con estiércol de pollo, residuo de oliva y madera. A continuación, en la parte 2 los mismos autores quisieron comprobar en qué medida afectaba el aire introducido, en la especiación del Hg. En este caso, se llevaron a cabo los experimentos a una temperatura de 1300 °C y se utilizó un 20 % de combustible secundario en la mezcla con carbón. La medición de la concentración de Hg gaseoso elemental y total se llevó a cabo de forma online, mientras que para el análisis de las cenizas se tomaron muestras y se analizaron en laboratorio.

Para la medición del carbón inquemado, factor que influye en la partición del Hg presente en las cenizas se realizó un análisis termogravimétrico (TGA). También se realizaron ensayos para determinar el tamaño de partículas (Malvern Mastersizer S, difracción de rayos X) y el área superficial (método BET). Para determinar el Hg, del mismo modo que la parte 1, se utilizó CV-AAS. Al igual que en la parte 1, se trabajó con una mezcla de carbones bituminosos altamente volátiles (50 % carbón colombiano y 50 % carbón Sudafricano).

En la Fig. 35, se puede apreciar el efecto que tiene la cantidad de aire introducido en el sistema sobre la cantidad de mercurio total, mientras que en la Fig. 36 se observa el efecto que tiene sobre el mercurio elemental. En ambas figuras se aprecia un aumento de la cantidad de Hg conforme se aumenta la cantidad de aire estequiométrico. Respecto a la Fig. 35, destaca el incremento del Hg total en el caso de trabajar con estiércol de pollo y la escasa variación que sufre en el caso de trabajar con residuo de oliva. Por su parte, en la Fig. 36 se puede apreciar un gran aumento de las emisiones de Hg en forma de Hg^0 , en el caso de realizar combustión de carbón exclusivamente, mientras que en el caso de realizar cocombustión, en todos los casos se observa un incremento del Hg^0 conforme aumenta la cantidad de aire estequiométrico, aunque bien es cierto que este incremento es mínimo. Para llevar a cabo las mediciones se utilizaron el dispositivo Semtech Hg 2010 que trabajaba de forma on-line.

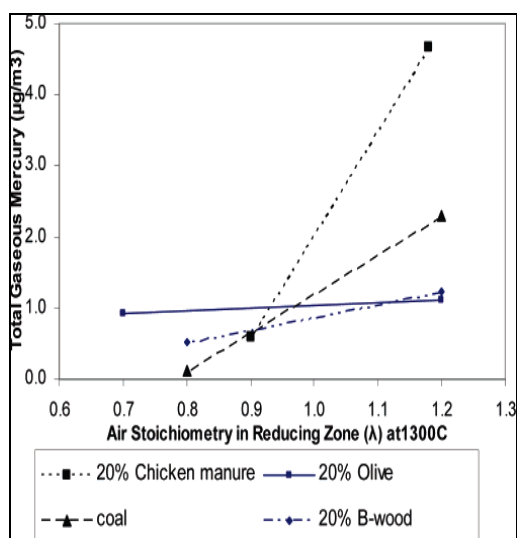


Fig. 35 Cantidad de Hg total vs. aire estequiométrico en la zona de reducción a 1300°C [4].

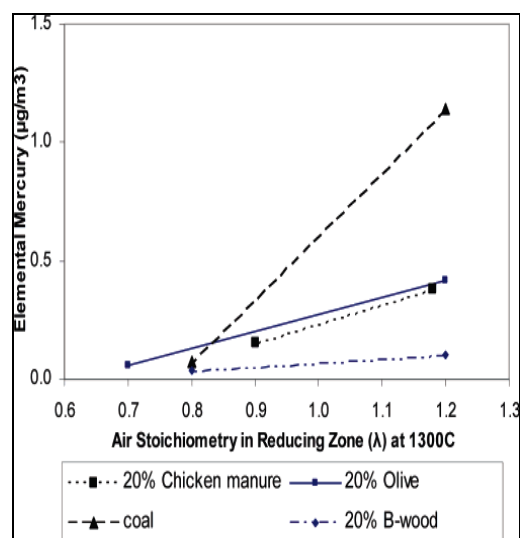


Fig. 36 Cantidad de Hg⁰ vs. aire estequiométrico en la zona de reducción a 1300°C [4].

Por otro lado, en la Fig. 37, se representa como afecta el aire estequiométrico a la concentración de Hg, Ca, Fe y distintas propiedades de las cenizas como son: la superficie específica y la presencia de carbón inquemado.

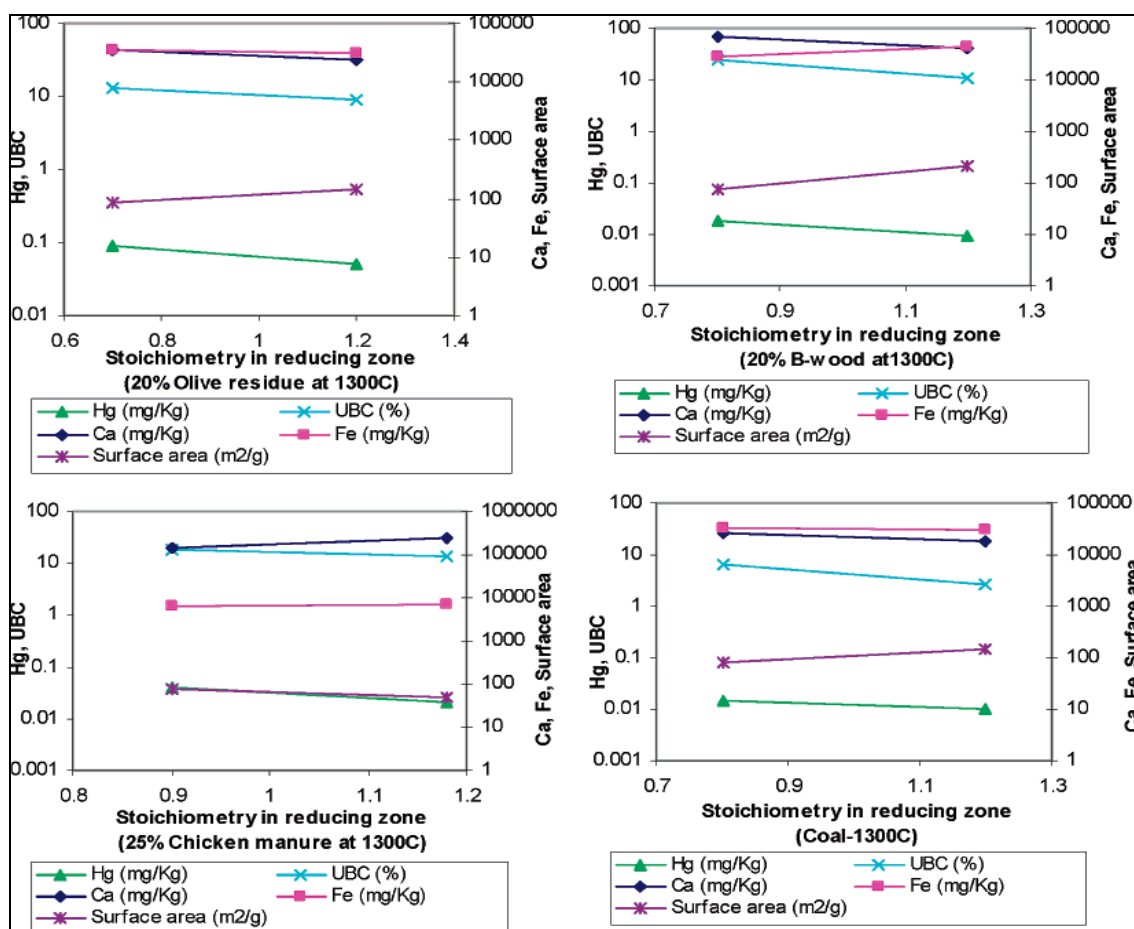


Fig. 37 Efecto del aire estequiométrico en la zona de reducción a 1300°C sobre el Hg y otras propiedades de las cenizas [4].

Respecto al carbón inquemado, los autores concluyeron que existía una relación directa entre el descenso del Hg en la fase gas y la presencia de carbón inquemado en las cenizas, hecho que ocurría para todos los combustibles. También dijeron que la alta fracción de mercurio elemental presente en la fase gas podría ser debida a la alta afinidad que presenta el mercurio iónico hacia el carbón inquemado. Reduciendo la cantidad de aire estequiométrico en la zona primaria de la cámara de combustión se produce un aumento de la cantidad de carbón inquemado lo que provoca a su vez una reducción en las emisiones de Hg en fase gas.

Por su parte, la concentración de Ca desciende en todos los ensayos a excepción de la utilización de estiércol de pollo, la causa principal por la que el estiércol de pollo presenta este comportamiento radica en la condiciones de operación del reactor, y es que debido a los numerosos problemas de escorificación que tenían lugar, el reactor se limpiaba con regularidad y los primeros experimentos que tenían lugar eran los de cocombustión con estiércol de pollo.

Otro elemento que se estudio fue el Fe, y como se puede apreciar en la Fig. 37, el efecto que provoca el Fe es insignificante en todos los casos. El Fe afecta significativamente en condiciones de reducción cuando esta presente en porcentajes que varían entre un 10 y un 50 % en peso, sin embargo, en estos experimentos no superaba en ningún caso el 4 %.

6.3 Conclusiones

Respecto a las centrales de combustión de carbón (ver Tabla 25) cabe destacar que en la mayoría de las experiencias consultadas se trabaja con carbón de tipo bituminosos como combustible de alimentación. En todos los casos revisados, se trabaja con precipitadores electrostáticos o filtros de mangas para la retención del Hg; en el caso de trabajar con precipitadores electrostáticos se ha observado una mayor retención de Hg^{2+} , mientras que en el caso de trabajar con filtros de mangas se conseguirá una mayor retención de Hg^0 .

Respecto a la toma de muestras, en todas las experiencias se realizan muestreos tanto de sólidos como de gases. Respecto al muestreo de sólidos, se toman muestras del combustible original y de las cenizas del proceso. Por su parte, para los puntos donde se realiza la toma de muestras gaseosas se sitúan tanto a la entrada como a la salida del dispositivo de control, y en el caso de que se trabaje con sistema de desulfuración se dispondrá de un punto de muestreo adicional a la salida del mismo.

Para la determinación de los gases de combustión, por norma general, se procede mediante la utilización del método Ontario Hydro, una vez que las muestras se han recogido en los diferentes borboteadores se analizan mediante espectroscopía de absorción atómica con vapor frío (CV-AAS) o espectroscopía de fluorescencia atómica (AFS). Por su parte, para el análisis de muestras sólidas se procede mediante la utilización de dispositivos de medida como el MILESTONE DMA-80.

Por su parte, los experimentos de cocombustión llevados a cabo por los distintos autores consultados para la realización del estudio (ver Tabla 26) muestran mayoría de experiencias a pequeña 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 mayoría de las referencias consultadas se trabaja con precipitadores electrostáticos o filtros de mangas como dispositivos de control, aunque se ha encontrado una experiencia que trabaja con filtros híbridos avanzados presentando resultados muy buenos. Respecto a los niveles de emisión, se ha observado en todos los casos una reducción de los niveles de emisión de Hg en el caso de trabajar con biomasa. Al igual que en las experiencias de combustión, en los experimentos de cocombustión el comportamiento del Hg se ve afectado por la temperatura, el contenido de Cl, Ca, S, la presencia de carbón inquemado, etc.

Para la determinación de los gases de combustión, por norma general, se procede de igual forma a como se producía en el caso de los experimentos de combustión. Por su parte, para el análisis de muestras sólidas se suele utilizar CV-AAS.

Tabla 25 Experiencias de combustión de carbón en centrales térmicas.

Bibliografía	Potencia	Combustible Principal	[Hg] (b.h.)	Dispositivo de control
Zhang L. y cols. (2008) [10]	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
Zhang L. y cols. (2012) [86]	-	Varios	0,02-0,673	Filtro de fibra de vidrio

Tabla 26 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 [65]	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) [87]	piloto	0,11 MWt	Carbón bituminoso	-	Filtro de mangas
	piloto	0,11 MWt	Carbón bituminoso	Madera tratada	Filtro de mangas
Zhuang Y., Miller S. J., 2006 [23]	piloto	0,055 MWt	Carbón sub-bituminoso	-	Filtro Híbrido avanzado
	piloto	0,055 MWt	Carbón sub-bituminoso	Llanta de neumático	Filtro Híbrido avanzado
Díaz-Somoano M. y cols. (2006) [68]	Laboratorio	-	Carbón	Bio-residuos	-
Sable S. P. y cols. (2007) (Parte 1 y 2) [3,4]	piloto	0,050 MWt	Carbón bituminoso	Biomasa	-

Anexo 7: Instalación experimental

El centro CIRCE (Centro tecnológico dedicado a la investigación, desarrollo e innovación en energías renovables y eficiencia energética), dispone de un laboratorio de combustión y cocombustión situado en el edificio Betancourt, y en el que se van a realizar los ensayos para el proyecto que se está desarrollando en la presente memoria. Este laboratorio está en funcionamiento desde el año 2002, y en él se realizan estudios experimentales de pretratamientos, combustión y cocombustión de biomasa, con el objeto de optimizar su aprovechamiento energético. El laboratorio está enfocado al ciclo completo de la biomasa en aprovechamientos energéticos en que está se quema como combustible único o mezclado con combustibles convencionales.

Las principales actividades que se llevan a cabo en la instalación son las siguientes [88,89]:

- Caracterización de biomasa (secado y molienda).
- Combustión y Cocombustión de biomasa en quemadores específicos y comunes.
- Ajuste de mezclas de combustibles y parámetros de operación.
- Optimización del secado, molienda y combustión.
- Evaluación del ensuciamiento.

La planta está formada por dos quemadores, uno de ellos de tipo ciclónico y otro de tipo 'swirl', equipos de pretratamiento de la biomasa (secado, molienda y clasificación) y equipos auxiliares necesarios para su adecuada operación (sistema de transporte de material, disipadores de calor, bombas, ventiladores, transporte neumático, etc.). En la Fig. 38, se puede apreciar una vista general del laboratorio. La instalación se diseñó a escala semi-industrial para obtener representatividad industrial en los resultados científicos pero a la vez, un manejo sencillo y acorde a condiciones experimentales y de laboratorio. La potencia térmica de los quemadores supera los 500 kW, mientras que el flujo másico de sólidos se encuentra entre 50 y 300 kg/h [89].



Fig. 38 Vista general del laboratorio [89].

A continuación, se explican los sistemas más importantes que componen este laboratorio. En primer lugar se comentarán los aspectos más importantes del sistema de combustión, a continuación se hablará acerca del sistema de alimentación de aire, el tercer sistema que se comentara será el sistema de refrigeración y finalmente, el sistema de alimentación.

7.1 Sistema de Combustión

La plataforma experimental cuenta con una cámara de combustión de 3 metros de longitud y 1 metro de diámetro interno dispuesta en posición vertical, en la parte superior de la misma se dispone de un quemador de tipo “swirl” de 0,5 MW_t donde se quema combustible pulverizado. A continuación, se va a proceder a la explicación de los diferentes componentes del sistema de combustión y que se muestran en la Fig. 39.

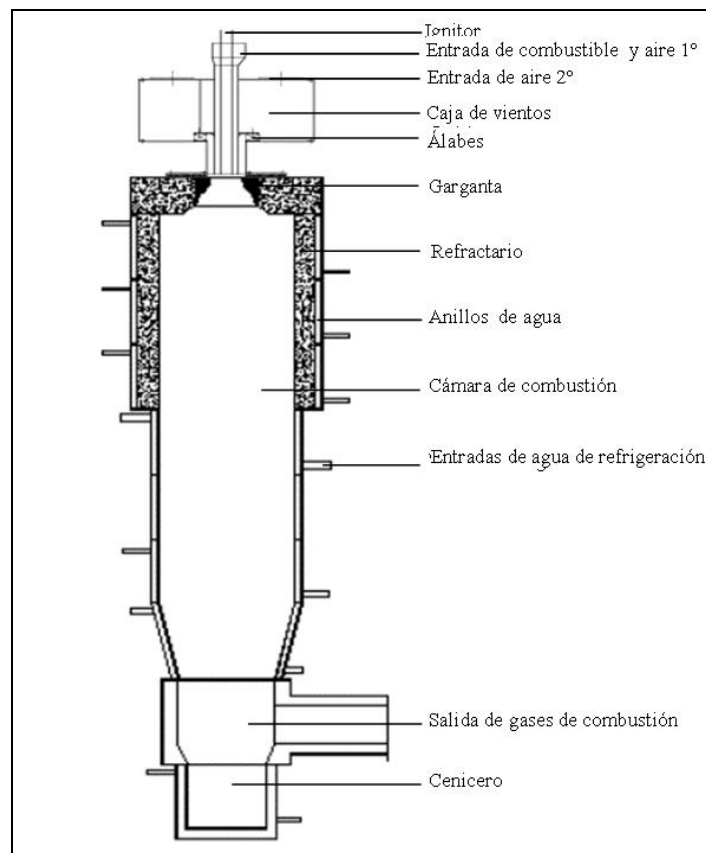


Fig. 39 Vista de corte del combustor [89].

7.1.1 Quemador

El sistema de combustión (ver Fig. 40) está compuesto por un quemador de premezcla de 500 kW_t de tipo “swirl” para combustible pulverizado. Para su diseño se llevó a cabo el escalado de un prototipo de quemador de carbón de 12 MW_t de potencia utilizando, para la realización del escalado, criterios de tiempo de residencia constante. El combustor consiste en una cámara cilíndrica dispuesta verticalmente compuesta por un circuito de aire primario y combustible, un conducto de aire secundario y un ignitor de gas natural; en la Fig. 41 se puede apreciar el corte del quemador donde se pueden ver las partes de las que está compuesto [13,89-91].

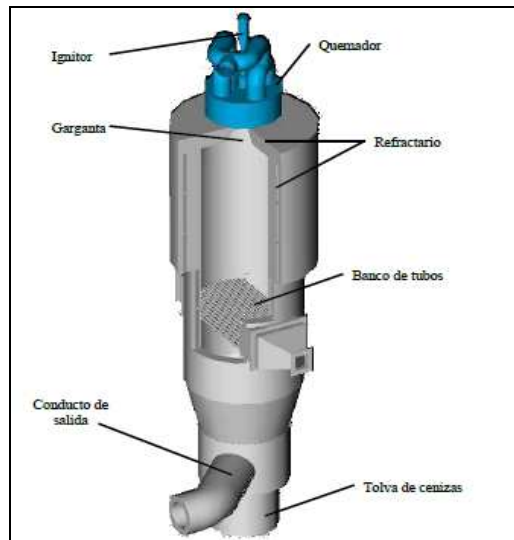


Fig. 40 Componentes del sistema de combustión. Quemador de premezcla [90].

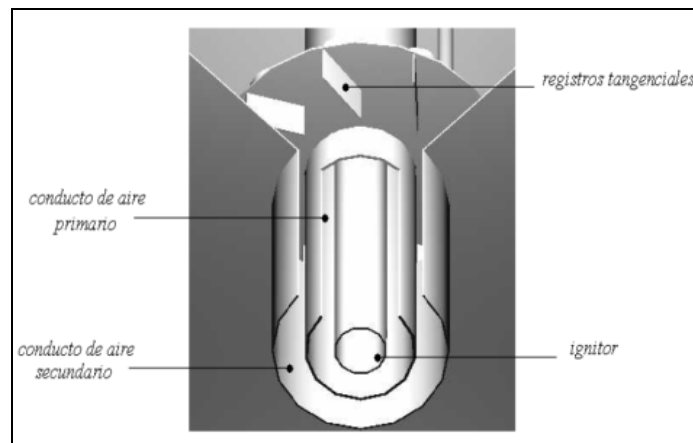


Fig. 41 Corte del quemador. Conducto de ignitor. Conducto de entrada de aire primario. Conducto de entrada de aire secundario. Registros [90].

- **Conducto de aire primario**

Se caracteriza por tener un diámetro interno de 107 mm. A través de él, entran en la cámara de combustión la mezcla de aire primario y de combustible pulverizado.

- **Conducto de aire secundario**

El conducto secundario es concéntrico al conducto de aire primario y tiene un diámetro interno de 125 mm. Dispone de 10 registros tangenciales con inclinación variable, a través de los cuales el aire entra en el conducto, y que son capaces de proporcionarle una elevada velocidad de rotación.

- **Quemador de gas natural**

Se trata de un quemador de modelo Heqwein BDAKO 67 M de 35 kW situado en la parte superior de la caja de vientos, entre las cuatro entradas para el aire secundario. Se utiliza para alcanzar la estabilidad inicial que requiere la llama. El quemador del gas dispone de un piloto

que indicará la presencia de llama, además de un controlador que cortará la alimentación de gas natural si no detecta llama.

7.1.2 Garganta

Es el lugar por el que entran en la cámara de combustión, tanto el comburente como el combustible. La sección de la garganta se abre a través de material refractario desde la sección de entrada de las corrientes hasta la cámara de combustión.

7.1.3 Cámara de combustión

Tiene una forma cilíndrica y consta de dos secciones diferentes en las que se encuentran los seis anillos de agua que la forman. La sección superior es el lugar donde se localiza la llama y sobre su tapa superior se aloja el quemador; las paredes laterales se encuentran refrigeradas por agua, mientras que la parte superior se refrigera por contacto directo con la atmósfera exterior. En esta sección se sitúan los tres primeros anillos de agua alineados con el material refractario para promover de este modo la estabilidad de la llama. Por su parte, la sección inferior está formada por paredes de acero refrigeradas por agua, es en esta zona donde se encuentra ubicado el banco de deposición. Esta sección está destinada a evacuar los gases de combustión hasta la caldera de recuperación y a recoger las cenizas más gruesas (ver Fig. 42).



Fig. 42 Adaptación de la recogida de cenizas de la cámara de combustión [90].

7.2 Sistema de alimentación de aire

7.2.1 Aire primario

El aire primario es el encargado de transportar el combustible pulverizado hasta el quemador a través de un conducto de 60 mm de diámetro. Como en la instalación se puede operar con la cámara torsional o con el quemador de premezcla, se decidió colocar un tramo intercambiable cerca de la tolva de combustible pulverizado, que en función de con que se opere, será diferente. El aire primario es impulsado a través de los conductos por el ventilador de aire primario; una imagen del mismo se muestra en la Fig. 43.



Fig. 43 Ventilador de aire primario [90].

7.2.2 Aire secundario

El aire secundario es precalentado en el quemador de gas natural situado en la instalación de secado de biomasa. Desde aquí, el aire secundario es transportado a través de un tubo calorifugado hasta la entrada del quemador donde a través de un conducto de 200 mm de diámetro es introducido en el quemador.

7.2.3 Aire del ignitor

Este flujo de aire se dirige al ignitor, donde actúa como comburente y ayuda a que la reacción de combustión en la cámara de comienzo. En el ignitor, el aire se mezcla con el gas natural, y mediante una chispa, se producirá el comienzo de la reacción de combustión. Una parte de este flujo se dirige a la sonda de deposición, donde se estudian parámetros como la temperatura, para poder controlar de este modo el efecto que la deposición de cenizas produce sobre estos tubos.

7.2.4 Conducto de salida del quemador

Se encuentra situado en la parte inferior del quemador y se trata de un conducto que sale del quemador con los gases de combustión. Debido a las altas temperaturas a las que se encuentran estos gases, este conducto se encuentra refrigerado por agua.

7.2.5 Caldera de recuperación

Se trata de una caldera pirotubular situada detrás de la cámara torsional. Tiene una potencia de 500000 kcal/h, una capacidad de 1224 l y un peso de 2,1 t.

7.2.6 Evacuación de gases de escape

Se cuenta con un ventilador de tiro inducido, situado detrás de la caldera de recuperación, y un variador de frecuencia. Para la salida de los gases al exterior se dispone de una chimenea de 450 mm de diámetro.

7.3 Sistema de refrigeración

7.3.1 Bomba de circulación

Se encuentra en la tubería de salida de la caldera de recuperación. La función principal de la bomba de circulación consiste en dirigir el agua caliente que sale de la cámara hacia el aerorrefrigerador, de forma que el calor que ha absorbido en la instalación de combustión se disipe. El agua, una vez fría, retornará a la cámara. La potencia de la cámara es de 1,5 kW, presentando un caudal máximo de 30 m³/h y una altura máxima de 22 m. Como se puede observar en la Fig. 44, la bomba de circulación está compuesta por dos válvulas (Vw1 y Vw2).



Fig. 44 Bomba de circulación [90].

7.3.2 Aerorrefrigerador

Se trata del equipo diseñado para disipar el calor absorbido por el agua en la instalación de combustión y volver a retornar esa misma agua a la instalación. Este proceso se consigue gracias a la utilización de tres válvulas, dos de ellas (Vw3 y Vw5) se encargan de regular la entrada y salida al aerorrefrigerador del vapor de agua, encontrándose abiertas cuando el sistema está en operación. Por otro lado, la tercera válvula (Vw4) es una válvula de by-pass y puede ser utilizada en caso de tener que vaciar el circuito o en el caso de realizar operaciones de mantenimiento, mientras el sistema este operando debe mantenerse cerrada. Este equipo se sitúa en el tejado (ver Fig. 45), entre la columna de filtros cerámicos y el vaso de expansión.

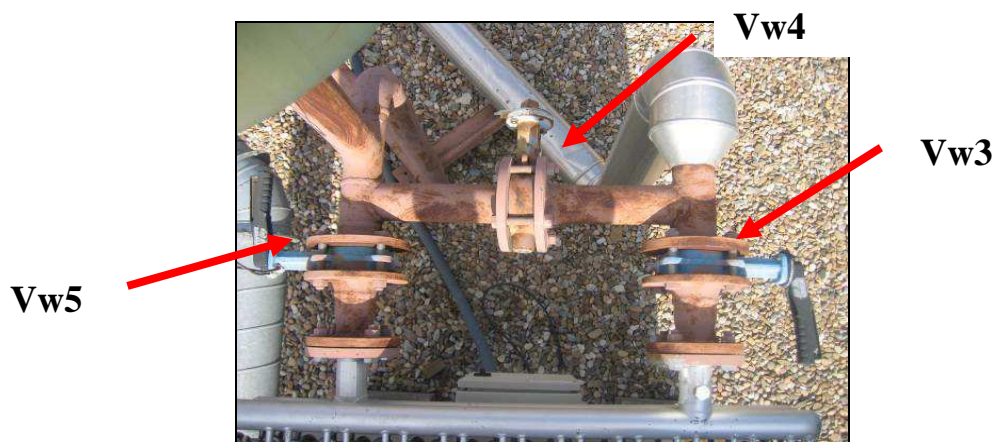


Fig. 45 Vista de las válvulas de entrada al aerorrefrigerador (Vw3, Vw4 y Vw5) [90].

7.3.3 Vaso de expansión

Se trata de un dispositivo cilíndrico (ver Fig. 45), situado en el punto más alto de la instalación cuya función principal consiste en absorber las variaciones del volumen de agua de la instalación. El depósito cuenta con una sonda que evita el encendido de la bomba de circulación en el caso de que no haya un nivel de agua mínimo. Se dispone de una válvula en la parte inferior del vaso y cuya función consiste en llenar o vaciar el circuito del vaso de expansión.

7.3.4 Bomba de impulsión

Se encuentra situada en la tubería de retorno de agua y su función consiste en aumentar la presión del agua en los conductos, consiguiendo de este modo la reducción del riesgo de formación de vapor. Tiene una potencia de 1,5 kW y un caudal máximo de 24 m³/h.

7.3.5 Válvulas de selección del circuito de agua

Son las encargadas de distribuir el agua de refrigeración por la cámara torsional o por el quemador premezcla. Están distribuidas en dos grupos, un primer grupo formado por tres válvulas que se sitúan sobre la caldera de recuperación y un segundo grupo formado por otras dos válvulas situadas junto al molino número 1 de la instalación de pretratamientos.

7.3.6 Sistema de regulación del caudal de agua

Para refrigerar la cámara de combustión del quemador es necesario disponer de una serie de anillos de refrigeración, a través de los cuales va a circular agua con caudales diferentes.

La instalación también cuenta con una serie de rotámetros que se muestran en la Fig. 46, se pueden diferenciar tres tipos de rotámetros según el rango de caudales que son capaces de medir. El primer rotámetro empezando por la izquierda, es el que mide mayor caudal, los tres siguientes, son los más pequeños, con un máximo de 700 l/h, y corresponden a los tres anillos superiores que cuentan con material refractario y por lo tanto necesitan menor caudal de agua, y finalmente, los tres últimos, miden un máximo de 4000 l/h y corresponden a los anillos inferiores, donde no existe material refractario por lo que es necesaria una mayor refrigeración y, por tanto, un mayor caudal de agua.



Fig. 46 Rotámetros de indicación de caudal por anillos de refrigeración [90].

7.4 Sistema de alimentación de combustibles

Como se muestra en la Fig. 47, Cada combustible se introduce en su tolva de alimentación; mediante un dispositivo tornillo sin fin, cada combustible es transportado a su respectivo tolván (tolvas de dimensiones inferiores), a continuación, y de nuevo mediante dispositivos tornillo sin fin el combustible es transportado hasta una válvula rotativa de alveolares de caída libre, donde se produce la mezcla de combustibles. Mediante la adición de aire primario, la mezcla de combustibles se transporta hacia el quemador.

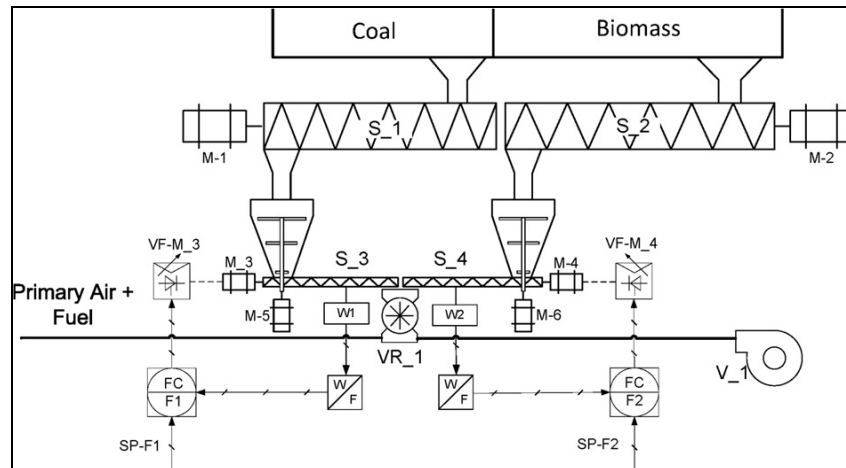


Fig. 47 Diagrama esquemático del sistema de alimentación [92].

Anexo 8: Puntos de muestreo y plan de pruebas

Durante los últimos años, en el laboratorio del Instituto CIRCE, se han llevado a cabo estudios centrados básicamente en la mejora del rendimiento energético y del impacto ambiental en centrales térmicas de carbón. Sin embargo, recientemente, se están empezando a introducir nuevas líneas de trabajo enfocadas a la cocombustión de carbón con biomasa. Lógicamente, para cualquier utilización de la biomasa (peletizado, briquetado o combustión) se debe tener en cuenta la preparación previa del material (humedad y tamaño de partícula). En el Instituto de Investigación CIRCE se cuenta con una instalación semi-industrial para el estudio de estos sistemas de pretratamiento de la biomasa. En particular, la planta cuenta con un secadero rotativo, dos molinos de martillos/cuchillas y un clasificador de partículas; con capacidades que rondan los 50 a 300 kg/h de biomasa tratada [13].

En este anexo, en primer lugar se definirán los lugares en los que se van a tomar las muestras, tanto sólidas como gaseosas, y el procedimiento a seguir para la toma de las mismas durante los ensayos y una vez finalizados los mismos. A continuación se hablará acerca de los combustibles que se van a emplear en la instalación, comentando y justificando su elección. Finalmente, se elaborará un plan de pruebas en el que se detallarán los pasos a seguir durante el desarrollo de los ensayos que se vayan a realizar en la instalación experimental.

8.1 Puntos de muestreo

En función de sus propiedades físicas (volatilidad) y de las condiciones de operación de la combustión (temperatura, composición de los gases, etc.) los metales traza van a sufrir una serie de transformaciones durante el proceso. Durante estas transformaciones los metales traza pueden permanecer en fase gas o bien condensar e incorporarse a las partículas submicrónicas. Como se comentó en el Anexo 2, el mercurio se considera como uno de los metales traza más peligrosos y es por ello que se ha decidido centrar la atención de este trabajo en evaluar su comportamiento a lo largo del proceso de cocombustión. Por lo tanto, con el fin de tener un conocimiento del comportamiento del Hg durante la cocombustión de carbón con biomasa en los ensayos que se vayan a llevar a cabo, se tomarán muestras de gases y cenizas, así como muestras de los combustibles empleados en cada ensayo, en distintos puntos de la instalación que más adelante se comentarán.

8.1.1 Precauciones y Procedimiento

A la hora de realizar los distintos experimentos es necesario adoptar una serie de precauciones especiales debido sobre todo a la volatilidad del mercurio y a que el elemento en cuestión puede estar presente en concentraciones muy bajas. El objetivo de tomar precauciones consiste en evitar una pérdida total o parcial de la muestra.

En una primera etapa se deben realizar ensayos previos con el fin de establecer una metodología adecuada, en la cual se establezcan los puntos de muestreo, el tiempo de muestreo y el número de muestras a tomar en cada uno de los puntos seleccionados.

Es importante, que antes del comienzo de cada muestreo se comprueben y eliminen posibles fugas a lo largo del tren de muestreo. Además, tras la finalización de cada muestreo se debe realizar una limpieza de todo el material que compone el tren de muestreo.

Se evitará la utilización de recipientes de vidrio debido a que este tipo de recipientes liberan elementos como el silicio y el sodio, elementos que pueden adsorber trazas de metales contenidas en la muestra [41].

Una vez que los ensayos previos hayan sido realizados con éxito, se procederá a la recogida de la muestra en los distintos puntos de la instalación. A continuación será necesario efectuar una conservación adecuada de la misma y finalmente, se procederá a su análisis mediante la técnica seleccionada. Uno de los aspectos más importantes, a la hora de obtener resultados reproducibles y de calidad en un análisis, consiste en disponer de varias muestras que aseguren la reproducibilidad de los resultados. Otro aspecto muy importante, que es necesario tener en consideración, tiene que ver con la posibilidad de cometer errores y por lo tanto, es fundamental conocer e identificar posibles errores que se puedan cometer, desde que la muestra es recogida hasta que llega al laboratorio.

En la planificación de muestreo será necesario considerar una serie de aspectos entre los que destacan los siguientes:

- Como, donde y cuando se va a tomar la muestra.
- Mantenimiento y calibración de los equipos de medida.
- Transporte de la muestra hasta el laboratorio.
- Etiquetado de la muestra, donde se indique la persona que realizó el muestreo, el día, la hora y el lugar donde esa persona tomó la muestra, posibles incidencias durante el proceso de muestreo, etc.

8.1.2 Esquema de la instalación

A continuación se procede al diseño de la instalación con los diferentes puntos de muestreo que en ella se van a instalar. En la Fig. 48, se han representado los distintos puntos de muestreo que se han colocado en la instalación. Se ha diferenciado entre los puntos en los que se determinará el Hg presente en los gases de combustión (color azul) y los puntos en los que se medirá Hg en las cenizas y combustibles sólidos (color amarillo). En un principio, se decidió la instalación de un filtro de mangas a la salida de los gases de combustión, con el fin de poder recuperar la mayor cantidad de Hg que se escapa con los gases de combustión y evitar de este modo su emisión a la atmósfera, pero finalmente se optó por la utilización de un filtro cerámico; que se encuentra situado en la azotea del edificio.

8.1.3 Muestras sólidas

Una vez finalizado el ensayo que se esté llevando a cabo, se tomarán manualmente las siguientes muestras sólidas. Es aconsejable tomar varias muestras con el objetivo de asegurarnos la representatividad de la muestra analizada:

- Muestra de los combustibles utilizados en la alimentación de cada ensayo (Biomasa y Carbón).
- Cenizas (en el fondo y volantes).

Este muestreo se realizará en cada una de las tolvas. En la sonda de deposición (deposition probe) se colocará otro punto de muestreo de sólidos. Finalmente, en el fondo del reactor se recogerán las cenizas de fondo. Una vez tomadas las muestras de cenizas se deben conservar de una forma adecuada y ser enviadas al laboratorio para analizar y determinar el contenido

de Hg presente en las mismas. Las muestras utilizadas para el análisis no se deben secar para evitar la volatilización del mercurio.

8.1.4 Muestras gaseosas

Además de determinar la concentración de Hg en las cenizas, como se ha comentado anteriormente también se van a tomar muestras de gases. Existe la posibilidad, además de realizar el muestreo de gases en distintos puntos de la instalación, de realizar mediciones on-line mediante la instalación de monitores continuos a través de los cuales, se podría comprobar la concentración de mercurio en cada punto.

Tanto a la entrada como a la salida del filtro cerámico se colocarán dos puntos de muestreo para poder comprobar la eficiencia de eliminación de Hg que presenta este dispositivo y determinar qué cantidad de Hg se escapa al aire ambiente.

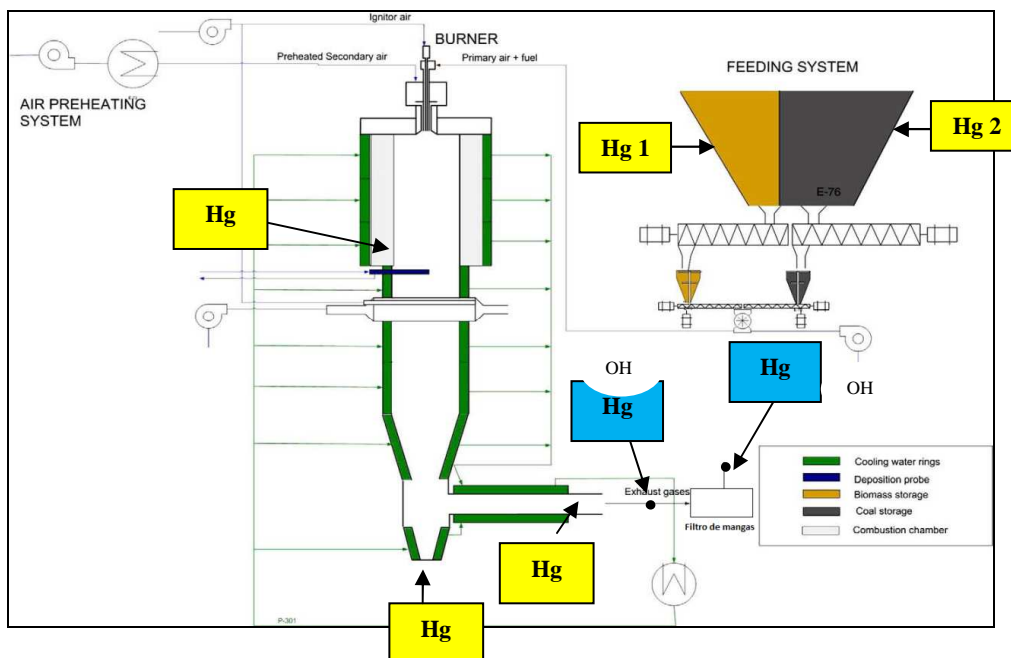


Fig. 48 Diagrama de flujo de la instalación con los puntos de muestreo. Puntos de muestreo sólidos (color amarillo), puntos de muestreo de gases (color azul) [13].

8.2 Combustibles seleccionados

8.2.1 Combustible principal: Carbón

Para la elección del carbón a utilizar, se llevó a cabo una revisión bibliográfica en el Anexo 2 (Aspectos generales) en donde se seleccionaron diferentes tipos de carbones que habían sido utilizados en bibliografía en instalaciones que trabajaban con esta misma tecnología o con la tecnología de combustión. Debido a que en publicaciones como la Lee J. M. y cols. [6] faltaba información como por ejemplo la concentración de Hg o de Cl presente en el carbón, factor muy importante a la hora de entender el comportamiento del Hg a lo largo del proceso, y en el caso de Zhang L. y cols. [10] faltaba el análisis inmediato, es decir, no se daban datos de la cantidad de volátiles del carbón, con lo que no se podía saber si el carbón se podía adaptar a las condiciones de quemado en la instalación objeto de estudio, se decidió seleccionar un tipo de carbón del que se tuviera de la mayor cantidad de información posible. Dentro de los

carbones en los que se disponía de toda la información necesaria, se decidió seleccionar aquel que presentara un mayor contenido de Hg y un contenido de volátiles que se adaptara a las características del quemador. El carbón seleccionado, y cuyo análisis se muestra en la Tabla 27, ha sido el utilizado por Barbosa R. y cols. [8]. Se trata de un tipo de carbón bituminoso, procedente de El Cerrejón (Colombia), que presenta una cantidad apreciable de Hg ($<0,27$ ppm_w) y un contenido en volátiles adecuado para su combustión en la instalación experimental. Comparando este tipo de carbón con los carbones con los que trabajan Zhang L. y cols. [10], se comprueba que tienen características muy similares y por lo tanto, también podrían haber sido seleccionados.

Tabla 27 Carbón seleccionado para el estudio (Barbosa R. y cols. [8]).

		Carbón Bituminoso	
Análisis inmediato	C _F	43,85	%
	Volátiles	32,19	
	Humedad	13	
	Cenizas	10,96	
Análisis elemental (base seca y libre de cenizas)	C	75,97	%
	H	5,38	
	N	1,6	
	O	15,41	
	S	1,1	
PCI (base húmeda)		24790	kJ/kg
Elementos importantes (base seca)	Hg	$< 0,27$	ppm _w
	Cl	0,07	%

Como ya se comentó en el Anexo 2, debido a que se trata de un carbón procedente de Colombia, pueden surgir inconvenientes a la hora de disponer del combustible. Como alternativa al carbón Colombiano, se pensó en la utilización de carbones bituminosos nacionales. La alternativa número 1 sería la utilización de un carbón procedente de Montsacro (Asturias); este carbón presenta un contenido en Hg ligeramente inferior al carbón colombiano (0,19 ppm_w), pero sus valores de volátiles y cenizas son muy parecidos. Como alternativa 2 se decidió la utilización de un carbón procedente de San Nicolás (Asturias), al igual que el carbón de Montsacro, presenta contenidos de ceniza y volátiles muy similares al carbón colombiano, el inconveniente que presentaría este carbón sería la escasa concentración de Hg que tiene en su interior (0,071 ppm_w) [11].

8.2.2 Combustible secundario: Biomasa

Como combustible secundario se ha decidido trabajar con tres tipos de biomásas y la razón principal por la cual se va a trabajar con tres biomásas distintas es la siguiente: debido a que presentan concentraciones de cloro muy dispares y, como se ha visto a lo largo del Anexo 5, se trata de uno de los factores más importantes que afectan a la especiación y el comportamiento del Hg, se pretende poder establecer una comparativa entre ellas y ver cómo afecta la mayor o menor presencia de cloro en el combustible al comportamiento y la especiación del Hg. Una de las biomásas con las que se va a trabajar presenta un alto contenido en cloro (residuos de pollo), otra presenta un contenido en cloro muy bajo (pellets de madera) y una tercera que presenta un contenido en cloro intermedio (cardo). Además del Cl, existen otros factores que influyen en la especiación y que se tendrán en cuenta a la hora de realizar los ensayos y explicar los resultados.

- Residuos de pollo

Los residuos de pollo son un tipo de biomasa que se caracteriza por tener un elevado contenido de cloro (22340 ppm) y un porcentaje de cenizas muy alto (31,66 %). Cuando se habla de residuos de pollo, nos referimos, en este estudio, al estiércol de pollo o gallinaza, es decir, es el producto de la fermentación de los excrementos de pollo.

- Pellets de madera

El pellet de madera es un tipo de combustible alargado que se fabrica mediante el prensado del serrín. Hoy en día existen suministradores de pellets de madera, y aunque no hay una forma de suministro regular, no habría ningún problema a la hora de disponer de ellos para los ensayos a realizar.

Por su parte, los pellets de madera son un tipo de biomasa con un porcentaje de cenizas muy reducido, siendo este prácticamente cero (0,52 %). Otra característica importante de este tipo de biomasa, y por la cual se ha seleccionado para realizar nuestro estudio, tiene que ver con su contenido en cloro, en comparación con los residuos de pollo las diferencias son apreciables y se muestran en la Tabla 28.

- Cardo

Por último, debido a las cantidades necesarias de biomasa y que el uso de residuos de biomasa es limitado, es necesario encontrar combustibles renovables de bajo coste y es aquí donde el cardo aparece como alternativa. Presenta un rendimiento relativamente alto (10 t/ha), incluso en condiciones climáticas secas y presenta contenidos de humedad bajos tras la cosecha. El cardo es un buen cultivo energético debido a su elevado PCI, se caracteriza por tener menor cantidad de azufre y nitrógeno que los carbones. Respecto a su contenido en cloro, este tipo de biomasa se ha seleccionado por tener una concentración de cloro intermedia entre las otras dos biomásas seleccionadas. Comparando con las otras dos biomásas se puede apreciar, en la Tabla 28, como el contenido de cloro presente en el cardo es intermedio entre el presente en el estiércol de pollo y en los pellets de madera.

Tabla 28 Análisis elemental de las biomásas seleccionadas.

		Cao Y. y cols. [9]				Bartolomé C. y cols. [13]	
		Estiércol de pollo		Madera		Cardo	
Análisis inmediato	C _F	9,89	%	17,91	%	12,68	%
	Volátiles	49,14		75,00		69,23	
	Humedad	9,31		6,57		10,09	
	Cenizas	31,66		0,52		8,00	
Análisis elemental (base seca y libre de cenizas)	C	51,19	%	46,91	%	50,77	%
	H	6,01		5,93		6,37	
	N	7,48		0,00		0,25	
	O	33,66		47,15		42,52	
	S	1,63		0,01		0,13	
PCS (base húmeda)		10750,01	kJ/kg	18442,79	kJ/kg	17370,61	kJ/kg
PCI (base húmeda)		9760,64	kJ/kg	17094,44	kJ/kg	16002,06	kJ/kg
Elementos importantes	Hg	0,01	ppm_w	< 0,01	ppm_w	< 0,01	ppm_w
	Cl	22340	ppm_w	132	ppm_w	9503	ppm_w

8.3 Plan de pruebas

A la hora de elaborar un plan de muestreo es importante prestar atención a una serie de aspectos como son:

- La naturaleza de la muestra. En este caso, queremos analizar mercurio que como ya se ha comentado con anterioridad se trata de una especie extremadamente volátil y por lo tanto se debe tener especial cuidado a la hora de manejar las muestras.
- Conocer la instrumentación que se va a utilizar en el muestreo. En el Anexo 4 se detalló, además de las técnicas de análisis más importantes que se utilizan en este tipo de instalaciones, una serie de instrumentos a través de los cuales se puede determinar el Hg.
- Indicar el número de muestras necesarias para obtener un análisis adecuado y exento de errores.
- Presentar una serie de indicaciones sobre las precauciones a seguir durante el muestreo. En el apartado 8.1 del presente anexo se comentaron las distintas precauciones que debían ser tomadas durante los ensayos, con el fin de asegurar una correcta obtención de resultados.

A continuación se va a proceder a detallar el plan de muestreo a seguir durante la realización de los distintos experimentos en la instalación. En primer lugar, se prestará especial atención a la preparación previa de los combustibles y a su alimentación. Una vez que los combustibles hayan sido alimentados, el siguiente paso consistirá en llevar a cabo una correcta medición del Hg en las distintas zonas seleccionadas en el apartado 8.1.2 y que se muestran en la Fig. 48. En el plan de muestreo quedarán definidos los distintos lugares en los que se va a realizar la toma de muestras, así como quien va a ser el encargado de realizar los muestreos y el procedimiento que va a tener que seguirse en cada caso. Para comprobar que no se han cometido errores, se procederá al cálculo del balance de masa del mercurio con el fin de asegurarnos que en la instalación no hay fugas y que todo el Hg que entra en la instalación es la suma del Hg que sale con los gases de combustión y el que ha sido recogido en las muestras. Además de realizar las mediciones de Hg, es necesario determinar una serie de factores que, como se ha comentado anteriormente en el Anexo 5, afectan en mayor o menor medida a la especiación del Hg, es por ello que se realizarán mediciones para determinar la concentración de Cl y S presente en los distintos puntos de la instalación y para determinar la cantidad de carbón inquemado. Finalmente, al finalizar cada ensayo se procederá a la limpieza de la instalación con el fin de poder efectuar todos los ensayos previstos bajo las mismas condiciones.

8.3.1 Pretratamiento

Para llevar a cabo la cocombustión se ha decidido dar a la biomasa un pretratamiento específico y quemarla conjuntamente con el carbón. El carbón será alimentado con las propiedades normales que este necesita para ser quemado en este tipo de instalaciones, mientras que la biomasa, sobretodo en el caso de los pellets de madera, será sometida a una etapa de molienda con el fin de alcanzar unas propiedades similares a las que presente el combustible principal.

8.3.2 Alimentación de los combustibles

Una vez que la biomasa ha sido sometida a las etapas de pretratamiento con el fin de obtener un tamaño adecuado, se procederá a la alimentación tanto de la biomasa como del carbón en el quemador.

En primer lugar se alimentará carbón exclusivamente, el objetivo de realizar experimentos de combustión consiste en obtener datos para poder comparar con los datos obtenidos en cocombustión y comprobar, como se ha visto en bibliografía, si mediante la adición de combustible secundario se consigue una reducción de las emisiones de Hg.

Una vez que el ensayo con carbón haya sido realizado, se procederá a la realización de los ensayos de cocombustión. Con el fin de poder comparar como afecta la adición de combustible secundario a la mezcla se realizarán tres ensayos para cada tipo de biomasa seleccionada. Las proporciones de biomasa con las que se va a trabajar son del 5, 10 y 20 %. Se han seleccionado estos porcentajes debido a que en la bibliografía consultada en todas las experiencias similares a este estudio se trabaja con porcentajes de sustitución similares a estos. En las Tablas 29, 30 y 31 se indican los distintos ensayos que se van a realizar en la instalación. Para cada biomasa seleccionada se realizarán un total de cuatro ensayos. Para el cálculo de los flujos de alimentación de cada uno de los combustibles en las distintas experiencias se procedió, mediante la utilización de las ecuaciones 3 y 4, de la siguiente forma:

$$m_{carbón} \left(\frac{kg}{s} \right) \cdot PCI_{carbón} \left(\frac{kJ}{kg} \right) = \frac{\%carbón}{100} \cdot Potencia \left(\frac{kJ}{s} \right) \quad [ec. 3]$$

$$m_{biomasa} \left(\frac{kg}{s} \right) \cdot PCI_{carbón} \left(\frac{kJ}{kg} \right) = \frac{\%biomasa}{100} \cdot Potencia \left(\frac{kJ}{s} \right) \quad [ec. 4]$$

Carbón + estiércol de pollo

$$Exp.1 \rightarrow m_{carbón} \cdot 24790 = \frac{100}{100} \cdot 500 \rightarrow m_{carbón} = 0,0202 \frac{kg}{s} = 72,61 \frac{kg}{h}$$

$$m_{biomasa} \cdot 9760,64 = \frac{0}{100} \cdot 500 \rightarrow m_{biomasa} = 0 \frac{kg}{s} = 0 \frac{kg}{h}$$

$$Exp.2 \rightarrow m_{carbón} \cdot 24790 = \frac{95}{100} \cdot 500 \rightarrow m_{carbón} = 0,0192 \frac{kg}{s} = 68,98 \frac{kg}{h}$$

$$m_{biomasa} \cdot 9760,64 = \frac{5}{100} \cdot 500 \rightarrow m_{biomasa} = 0,00256 \frac{kg}{s} = 9,22 \frac{kg}{h}$$

$$Exp.3 \rightarrow m_{carbón} \cdot 24790 = \frac{90}{100} \cdot 500 \rightarrow m_{carbón} = 0,0182 \frac{kg}{s} = 65,35 \frac{kg}{h}$$

$$m_{biomasa} \cdot 9760,64 = \frac{10}{100} \cdot 500 \rightarrow m_{biomasa} = 0,00512 \frac{kg}{s} = 18,44 \frac{kg}{h}$$

$$Exp.4 \rightarrow m_{carbón} \cdot 24790 = \frac{80}{100} \cdot 500 \rightarrow m_{carbón} = 0,0161 \frac{kg}{s} = 58,09 \frac{kg}{h}$$

$$m_{biomasa} \cdot 9760,64 = \frac{20}{100} \cdot 500 \rightarrow m_{biomasa} = 0,0102 \frac{kg}{s} = 36,88 \frac{kg}{h}$$

Tabla 29 Experimentos combustión y cocombustión (Carbón + Estiércol de pollo).

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

Carbón + pellets de madera

$$Exp.1 \rightarrow m_{carbón} \cdot 24790 = \frac{95}{100} \cdot 500 \rightarrow m_{carbón} = 0,0192 \frac{kg}{s} = 68,98 \frac{kg}{h}$$

$$m_{biomasa} \cdot 17094,44 = \frac{5}{100} \cdot 500 \rightarrow m_{biomasa} = 0,00146 \frac{kg}{s} = 5,26 \frac{kg}{h}$$

$$Exp.2 \rightarrow m_{carbón} \cdot 24790 = \frac{90}{100} \cdot 500 \rightarrow m_{carbón} = 0,0182 \frac{kg}{s} = 65,35 \frac{kg}{h}$$

$$m_{biomasa} \cdot 17094,44 = \frac{10}{100} \cdot 500 \rightarrow m_{biomasa} = 0,00292 \frac{kg}{s} = 10,53 \frac{kg}{h}$$

$$Exp.3 \rightarrow m_{carbón} \cdot 24790 = \frac{80}{100} \cdot 500 \rightarrow m_{carbón} = 0,0161 \frac{kg}{s} = 58,09 \frac{kg}{h}$$

$$m_{biomasa} \cdot 17094,44 = \frac{20}{100} \cdot 500 \rightarrow m_{biomasa} = 0,00585 \frac{kg}{s} = 21,06 \frac{kg}{h}$$

Tabla 30 Experimentos combustión y cocombustión (Carbón + Pellets de madera).

Experimentos	Carbón		Pellets de madera	
	%	Flujo de alimentación (kg/h)	%	Flujo de alimentación (kg/h)
1	95	68,98	5	5,26
2	90	65,35	10	10,53
3	80	58,09	20	21,06

Carbón + cardo

$$Exp.1 \rightarrow m_{carbón} \cdot 24790 = \frac{95}{100} \cdot 500 \rightarrow m_{carbón} = 0,0192 \frac{kg}{s} = 68,98 \frac{kg}{h}$$

$$m_{biomasa} \cdot 16002,06 = \frac{5}{100} \cdot 500 \rightarrow m_{biomasa} = 0,00156 \frac{kg}{s} = 5,62 \frac{kg}{h}$$

$$Exp.2 \rightarrow m_{carbón} \cdot 24790 = \frac{90}{100} \cdot 500 \rightarrow m_{carbón} = 0,0182 \frac{kg}{s} = 65,35 \frac{kg}{h}$$

$$m_{biomasa} \cdot 1600206 = \frac{10}{100} \cdot 500 \rightarrow m_{biomasa} = 0,00312 \frac{kg}{s} = 11,25 \frac{kg}{h}$$

$$Exp.3 \rightarrow m_{carbón} \cdot 24790 = \frac{80}{100} \cdot 500 \rightarrow m_{carbón} = 0,0161 \frac{kg}{s} = 58,09 \frac{kg}{h}$$

$$m_{biomasa} \cdot 1600206 = \frac{20}{100} \cdot 500 \rightarrow m_{biomasa} = 0,00625 \frac{kg}{s} = 22,5 \frac{kg}{h}$$

Tabla 31 Experimentos combustión y cocombustión (Carbón + Cardo).

Experimentos	Carbón		Cardo	
	%	Flujo de alimentación (kg/h)	%	Flujo de alimentación (kg/h)
1	95	68,98	5	5,62
2	90	65,35	10	11,25
3	80	58,09	20	22,50

8.3.3 Cálculo de la cantidad de Hg que se puede emitir en cada ensayo

A continuación se va a proceder al cálculo del límite superior de Hg emitido en cada uno de los ensayos. En la realización de estos cálculos se consideró que no existía ningún dispositivo que ayudara a la captura del Hg. Para la realización de los cálculos se operará con un 15 % de exceso de aire. A efectos de cálculos térmicos, se puede suponer que las presiones de entrada y salida son iguales a la atmosférica. Se asume que la formación de inquemados gaseosos va a ser despreciable, mientras que la producción de inquemados sólidos será inferior al 2 % en masa. Se muestra un ejemplo para el caso del experimento 2 de cocombustión (Carbón + Estiércol de pollo), el resto se realizan de forma similar:

- 1) En primer lugar, es necesario realizar el análisis elemental de los combustibles, para ello se toma como base de cálculo la cantidad de combustible que se alimenta en la instalación. Se calculan los flujos másicos y molares de la corriente de entrada.

- $m_{carbón} = 68,98 \text{ kg/h}$

$$C \rightarrow 68,98 \times 0,5777 = 39,85 \text{ kg/h} \rightarrow 3,321 \text{ kmol/h}$$

$$H \rightarrow 68,98 \times 0,0409 = 2,82 \text{ kg/h} \rightarrow 2,82 \text{ kmol/h}$$

$$S \rightarrow 68,98 \times 0,0084 = 0,84 \text{ kg/h} \rightarrow 0,06 \text{ kmol/h}$$

$$N \rightarrow 68,98 \times 0,0122 = 0,576 \text{ kg/h} \rightarrow 0,018 \text{ kmol/h}$$

$$O \rightarrow 68,98 \times 0,1172 = 8,08 \text{ kg/h} \rightarrow 0,505 \text{ kmol/h}$$

$$Z \text{ (cenizas)} \rightarrow 68,98 \times 0,1096 = 7,56 \text{ kg/h}$$

$$M \text{ (humedad)} \rightarrow 68,98 \times 0,13 = 8,967 \text{ kg/h} \rightarrow 0,498 \text{ kmol/h}$$

- $m_{biomasa} \text{ (estiércol de pollo)} = 9,22 \text{ kg/h}$

$$C \rightarrow 9,22 \times 0,3022 = 2,786 \text{ kg/h} \rightarrow 0,232 \text{ kmol/h}$$

$$H \rightarrow 9,22 \times 0,0354 = 0,327 \text{ kg/h} \rightarrow 0,327 \text{ kmol/h}$$

$$S \rightarrow 9,22 \times 0,0096 = 0,089 \text{ kg/h} \rightarrow 0,003 \text{ kmol/h}$$

$$N \rightarrow 9,22 \times 0,0441 = 0,407 \text{ kg/h} \rightarrow 0,029 \text{ kmol/h}$$

$$O \rightarrow 9,22 \times 0,198 = 1,832 \text{ kg/h} \rightarrow 0,115 \text{ kmol/h}$$

Z (cenizas) $\rightarrow 9,22 \times 0,3166 = 2,919 \text{ kg/h}$

M (humedad) $\rightarrow 9,22 \times 0,0931 = 0,858 \text{ kg/h} \rightarrow 0,048 \text{ kmol/h}$

2) A continuación se calcula la fracción de inquemados:

Inquemados gaseosos = 0

Inquemados sólidos = 2 %

Cenizas = 98 %

$$\frac{m_{inq}}{m_{res}} = \frac{m_{inq}}{m_Z + m_{inq}} = 0,02 \rightarrow m_{inq} = 0,172 \text{ kg/h}$$

$$\alpha = \alpha = \frac{C_{reacciona}}{C} = \frac{39,85 + 2,876 - 0,172}{39,85 + 2,876} = 0,996 \text{ kg/h}$$

a = 1 (Fracción de α que da CO_2)

Tabla 32 Flujos másicos y molares del carbón y la biomasa para el ejemplo seleccionado.

	Carbón			Biomasa (estiércol de pollo)		
	$m_{\text{carbón}} = 68,98 \text{ kg/h}$			$m_{\text{biomasa}} = 9,22 \text{ kg/h}$		
	% b.h	kg/h	kmol/h	% b.h	kg/h	kmol/h
C	57,768	39,848	3,321	30,218	2,786	0,232
H	4,089	2,821	2,821	3,546	0,327	0,327
N	1,218	0,840	0,060	4,417	0,407	0,029
O	11,719	8,084	0,505	19,870	1,832	0,115
S	0,835	0,576	0,018	0,961	0,089	0,003
Z	10,962	7,562		31,660	2,919	
M	13,000	8,967	0,498	9,310	0,858	0,048

3) Cálculo del caudal molar de O_2 estequiométrico que es necesario aportar con el aire de combustión.

$$n_{\text{O}_2\text{esteq}} = n_C + n_S + \frac{n_H}{4} - \frac{n_O}{2} = 4,05 \text{ kmol/h}$$

4) Caudal molar real de aire.

$$n_{\text{O}_2} = (1 + EX) \cdot n_{\text{O}_2\text{esteq}} = (1 + 0,15) \cdot 4,05 = 4,65 \text{ kmol/h}$$

$$n_{\text{N}_2} = n_{\text{O}_2} \cdot \frac{0,7905}{0,2095} = 17,58 \text{ kmol/h}$$

5) El siguiente paso consiste en el cálculo de los flujos molares y másicos de la corriente de salida.

$$n_{\text{CO}_2} = a \cdot \alpha \cdot n_C = 0,995 \cdot 1 \cdot (3,321 + 0,232) = 3,535 \text{ kmol/h}$$

$$n_{CO} = 0 \text{ kmol/h}$$

$$n_{SO_2} = n_S = 0,018 + 0,003 = 0,021 \text{ kmol/h}$$

$$n_{N_2} = n_{N_2\text{aire}} + \frac{n_N}{2} = 17,58 + \frac{0,06}{2} + \frac{0,029}{2} = 17,621 \text{ kmol/h}$$

$$n_{O_2} = EX \cdot n_{O_2\text{esteq}} + (1 - \alpha) \cdot n_C = 0,15 \cdot 4,05 + (1 - 0,996) \cdot (3,321 + 0,232) = 0,625 \text{ kmol/h}$$

$$n_{H_2O} = \frac{n_H}{2} + n_M = \frac{2,821}{2} + \frac{0,327}{2} + 0,498 + 0,048 = 2,12 \text{ kmol/h}$$

Tabla 33 Flujos máscicos y molares de la corriente de salida.

nCO ₂	3,535	kmol/h	155,542	kg/h
nCO	0,000	kmol/h	0,000	kg/h
nSO ₂	0,021	kmol/h	1,330	kg/h
nN ₂	17,621	kmol/h	493,400	kg/h
nO ₂	0,625	kmol/h	20,014	kg/h
nH ₂ O	2,120	kmol/h	38,154	kg/h

6) El último paso consiste en determinar el valor máximo de emisión del Hg.

Tomando la cantidad de combustible que se introduce en la alimentación y la concentración de Hg presente en él, se calcula el flujo de Hg que se introduce en el proceso. A continuación, se calcula el volumen de los gases a la salida en condiciones nominales.

Tabla 34 Valores utilizados para el cálculo de la concentración de Hg.

	mg/kg b.h	mg Hg/h
Hg carbón	0,235	16,203
Hg estiércol de pollo	0,009	0,084
n_gases_salida	23922,310	mol/h
P	1	atm
T	273,15	K
V_gases_salida	535819,073	l/h
R	0,082	atm l/mol K
[Hg]	0,03039649	mg/m ³

A continuación se muestran las tablas con los datos obtenidos en cada uno de los análisis, destaca como en el caso de trabajar con biomásas con elevado contenido en cloro (estiércol de pollo) el valor de las emisiones desciende de una forma más acusada a medida que aumenta el porcentaje de biomasa que se emplea. Se prevé determinar cómo afecta otros factores como el Ca o el carbón inquemado, una vez que los experimentos sean realizados.

- **Resultados para los experimentos de carbón + estiércol de pollo**

Tabla 35 Límite máximo de emisión de Hg en los experimentos de carbón + estiércol de pollo.

Experimentos	Carbón		Estiércol de pollo		[Hg]
	%	Flujo de alimentación (kg/h)	%	Flujo de alimentación (kg/h)	mg/m3
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

- **Resultados para los experimentos de carbón + madera**

Tabla 36 Límite máximo de emisión de Hg en los experimentos de carbón + pellets de madera.

Experimentos	Carbón		Pellets de madera		[Hg]
	%	Flujo de alimentación (kg/h)	%	Flujo de alimentación (kg/h)	mg/m3
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

- **Resultados para los experimentos de carbón + cardo**

Tabla 37 Límite máximo de emisión de Hg en los experimentos de carbón + cardo.

Experimentos	Carbón		Cardo		[Hg]
	%	Flujo de alimentación (kg/h)	%	Flujo de alimentación (kg/h)	mg/m3
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

8.3.4 Medida del Hg en las distintas localizaciones de la instalación

Una vez que se han calculado los flujos de alimentación de cada combustible en los distintos ensayos a realizar, el siguiente paso consiste en medir el Hg en los distintos puntos de la instalación habilitados para ello. El objeto de este estudio consiste en la determinación del Hg durante el proceso de cocombustión, desde su determinación en los combustibles hasta su presencia tanto en los gases de combustión como en las cenizas. Para llevar a cabo una medición correcta del Hg a lo largo de la instalación, se llevó a cabo una revisión del estado del arte de las principales técnicas, métodos de detección y dispositivos de medida de Hg (ver Anexo 4) con el fin de seleccionar aquel método que más se ajustara a las condiciones del estudio y aquel en el que la relación calidad/precio fuera la mejor.

Como se ha comentado ya, el Hg se puede encontrar tanto en fase sólida como en fase gas y por lo tanto es necesario disponer de técnicas de medida que sean capaces de analizarlo en sus distintos estados.

- **Muestreo de sólidos**

A consecuencia de que el elemento en cuestión que se desea analizar, en este caso Hg, se encuentra en proporciones muy bajas como se ha visto en los cálculos realizados en el apartado 8.3.3, es necesario el uso de una técnica que presente una alta sensibilidad. Uno de los métodos más utilizados para la medición del Hg consiste en la utilización de espectroscopía

de absorción atómica con vapor frío (CV-AAS), pero ¿cuál es el método que se debe seleccionar en este estudio? A continuación, se va a tratar de responder a esta pregunta. Una opción consistiría en trabajar con un aparato cuyo funcionamiento se basara en la técnica CV-AAS, este tipo de técnicas se caracterizan por ofrecer una buena sensibilidad y por su rapidez a la hora de procesar de muestras, y además, porque suponen un menor coste económico en comparación con otras técnicas como pueden ser aquellas con las que trabajan los espectrómetros de llama. Otra opción sería la utilización de espectroscopía de fluorescencia atómica con vapor frío (CV-AFS), esta técnica es capaz de alcanzar unos límites de detección de partes por millón (ppm) y un rango dinámico mucho más amplio que en el caso anterior. Existiría también, la posibilidad de llevar a cabo un análisis directo mediante descomposición térmica; en el caso de que se tuvieran que analizar un gran número de muestras este sería el método más adecuado, sin embargo, la sensibilidad y la precisión que presenta es menor que en los casos anteriores. Finalmente, la utilización de espectroscopía de masas con plasma acoplado inducido (ICP-MS) también se podría presentar como opción para la instalación en la planta, aunque esta opción se desestimó debido a que el coste económico es mucho más alto, llegando a ser de 3 a 5 veces superior en comparación con CV-AAS y CV-AFS.

Como en este caso las muestras que se van a analizar van a ser sólidas, se debe trabajar con CV-AAS o CV-AFS. A pesar de que la selectividad y la sensibilidad que presenta son mejores en el caso de trabajar con CV-AFS, el mayor coste económico que supondría trabajar con esta técnica, decanta la balanza hacia la **técnica CV-AAS**, técnica seleccionada para su utilización en los ensayos que en el presente trabajo se detallan.

- **Muestreo de gases**

Por su parte, para la toma de muestras gaseosas se utilizará el **método Ontario Hydro**, debido a que según la bibliografía es uno de los métodos más utilizados en este tipo de instalaciones y además es el método reconocido para este tipo de mediciones. Se ha elegido el método Ontario Hydro porque ofrece la posibilidad, al igual que el método 29 de la EPA, de determinar las emisiones de mercurio total, y además es capaz de determinar las diferentes especies de Hg separando eficazmente el mercurio elemental (Hg^0) del mercurio divalente (Hg^{2+}).

- **Determinación de mercurio total**

El mercurio total debe ser medido tanto en las muestras de los combustibles como en las tomadas de las cenizas del proceso. Debido a la baja concentración de Hg presente en los combustibles, principalmente en las muestras de biomásas, se ha decidido trabajar con la técnica AAS.

Para determinar el Hg en las muestras de los combustibles existe la posibilidad de utilizar un dispositivo de medición online como sería el **MILESTONE DMA-80**, ya que ofrece la posibilidad de medir todo tipo de muestras, presenta una sensibilidad y una rapidez de medida muy buenas y las muestras no necesitan pretratamiento previo. En lo que respecta al tema económico, no se encontró información sobre el coste económico de los distintos aparatos de medida de Hg. Por su parte, para determinar el Hg en las cenizas se puede utilizar este mismo aparato, basado en la técnica de absorción atómica, o utilizar el dispositivo **PS Analytical Sir Galahad Mercury Analyser model 10.525** asociado a un **Disociador térmico-PSA 50.042** permitiendo el análisis de Hg en muestras gaseosas y sólidas, en este caso el Hg es cuantificado a través del uso de fluorescencia atómica, aunque esta segunda opción supondría un coste económico más elevado.

8.3.5 Calcular el balance de masa del mercurio para cada uno de los ensayos

Con el objetivo de poder cerrar el balance de masas del Hg sin tener ningún tipo de incertidumbre sobre posibles errores de medida a lo largo de la instalación, se ha decidido medir la concentración del Hg en todos los puntos de la instalación que quedaron definidos en la Fig. 48 del apartado 8.1.3. Para un cálculo correcto del balance de masa será necesario estimar en todos los puntos de medida la concentración tanto de mercurio elemental como oxidado y la concentración de mercurio vinculado a partículas. Un ejemplo de cómo se podría representar un balance de masa queda reflejado en la Fig. 49, donde se puede apreciar como a medida que la proporción de estiércol de pollo aumenta, la cantidad de Hg presente en las cenizas aumenta a consecuencia de que se elimina mayor cantidad de Hg en los dispositivos de control, de este modo se consigue reducir las emisiones [12].

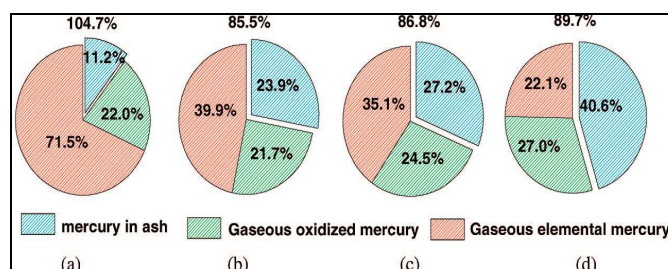


Fig. 49 Distribución y especiación del Hg: (a) 0 % estiércol de pollo, (b) 4 % estiércol de pollo, (c) 10 % estiércol de pollo y (d) 20 % estiércol de pollo [12].

8.3.6 Determinación 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 Anexo 5, 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 inquemado 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 8.3.4. Se efectuará análisis de los componentes mayoritarios y minoritarios de las cenizas mediante ICP-AES, análisis que actualmente se realiza en el CIEMAT en Lubia (Soria). Por su parte, para determinar el contenido de carbón inquemado presente en las cenizas se llevará a cabo un análisis termogravimétrico mediante ASTM D 3178, el cual podrá ser llevado a cabo en el Instituto de Carboquímica (ICB) donde se dispone de métodos propios de determinación tanto del carbono no quemado como métodos para la diferenciación entre carbono orgánico e inorgánico o bien en el laboratorio analítico de CIRCE.

8.3.7 Limpieza de la instalación

Una vez que el experimento haya terminado, se procederá a la limpieza de la instalación para poder conseguir unas condiciones de trabajo similares durante la realización de los 14 ensayos que se han previsto. Para ello se procederá al barrido con aire, se pasará un flujo de aire por toda la instalación y se comprobará la existencia de posibles fugas que perturben los resultados en cada una de las experiencias.

8.3.8 Análisis del carbón

- **Análisis inmediato**

A través de este análisis se obtiene información acerca del comportamiento que presenta el carbón al calentarlo, en cuanto a qué parte del carbón escapa como gas y vapores de alquitrán (materia volátil) y qué parte permanece como carbono fijo. También se determinará la humedad, el contenido en materia mineral (cenizas) y el poder calorífico.

Humedad → Se determina mediante un proceso normalizado de secado en una estufa, midiendo la pérdida de peso. El procedimiento se encuentra recogido en las normas ASTM Standards D 3302 o ISO Standards 589, entre otras.

Volátiles → Se determinan por calentamiento de una muestra bajo estrictas medidas de control. Se puede encontrar el procedimiento en las normas ASTM Standards D 3175 o ISO Standards 562.

Carbono fijo → Se determina a partir de la diferencia entre 100 y la suma de los porcentajes de humedad, volátiles y cenizas.

Cenizas → ASTM define las cenizas como el residuo inorgánico que permanece después de la incineración de la sustancia combustible. Se determina siguiendo las normas que figuran en ASTM Standards D 3174.

Poder calorífico → Para su determinación se incinera una muestra de carbón, previamente pesada, dentro de un calorímetro, manteniendo el proceso bajo unas condiciones controladas según la ASTM Standards D 2015 o la ISO Standards 1928.

- **Análisis elemental**

El análisis elemental del carbón proporciona la composición química del mismo en cuanto a los elementos que lo forman: carbono, hidrógeno, nitrógeno, oxígeno y azufre. Las cenizas, por su parte, suelen determinarse como un todo único pero, puede realizarse un análisis de las mismas de forma separada. En el caso de una central térmica, el análisis elemental se hace necesario para realizar los cálculos de aire necesarios para la combustión.

Carbono total → El % de carbono total incluye el porcentaje del mismo en el carbono fijo y en las materias volátiles. Todo este carbono aparece como CO₂ cuando la muestra se quema bajo unas condiciones controladas como se detalla en ASTM Standards D 3178 o ISO Standards 625.

Hidrógeno → Todo el hidrógeno que se quema da lugar a la formación de agua, el agua junto con la procedente de la humedad del carbón se recoge en forma de vapor en los tubos de absorción de gases.

Nitrógeno → Los detalles relativos para la determinación de este elemento pueden consultarse en ASTM Standards D 3179 o ISO Standards 332 y 333.

Oxígeno → El contenido de oxígeno en el carbón es el indicador más significativo de las propiedades químicas del carbón. ASTM hace uso de una determinación directa, restando de 100 la suma de los porcentajes de otros componentes del análisis elemental.

Azufre → Puede aparecer como sulfuro orgánico, en forma de ión sulfato o en forma de ión sulfuro. Para su determinación en el carbón se utiliza el método Eschka (ASTM Standards D 3177), a través del cual todo el azufre se convierte en ión sulfato.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Web CIRCE: <http://circe.cps.unizar.es/acvcoco/es/coco/coco.htm>
- [2] Canalís P., Royo J., Sebastián F., Cocombustión de carbón y biomasa en calderas de combustible pulverizado, Diciembre (2005), Fundación CIRCE. Universidad de Zaragoza.
- [3] 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.
- [4] 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.
- [5] Web Ministerio de Poder Popular de petróleo y minería (Venezuela) <http://www.pdv.com/lexico/museo/minerales/carbon.htm>
- [6] Lee J. L., Kim D. W., Kim J. S., Unburned carbon fraction with operation variables in a commercial circulating fluidized bed boiler during co-combustion of various anthracites, *Korean J. Chem. Eng.*, 29(4) (2012) 452-459
- [7] Bilirgen H., Romero C., Mercury capture by boiler modifications with sub-bituminous coals, *Fuel* 94 (2012) 361-367.
- [8] 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.
- [9] 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. Technol.* 42 (2008) 9378-9384.
- [10] 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.
- [11] 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.
- [12] 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.
- [13] 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.
- [14] 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
- [15] http://www.uclm.es/users/higuera/mga/Tema08/Minerales_salud_1_4.htm
- [16] Web USEPA: http://epa.gov/oar/caa/caaa_overview.html
- [17] 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.
- [18] 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.
- [19] http://www.virtual.unal.edu.co/cursos/sedes/arauca/87061/docs_curso/C13_L2.htm
- [20] 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.
- [21] Amand L.E., Leckner B., Metal emissions from co-combustion of sewage sludge and coal/wood in fluidized bed, *Fuel* 83 (2004) 1803-1821.

- [22] Saidur R., Abdelaziz E.A., Demirbas A., Hossain M.S., Mekhilef S., A review on biomass as a fuel for boilers, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 15 (2011) 2262–2289.
- [23] 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.
- [24] 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.
- [25] 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.
- [26] Web USEPA: <http://www.epa.gov>
- [27] Web USEPA:
<http://yosemite.epa.gov/opa/admpress.nsf/Spanish%20by%20Date|espanol/91ab7266e65751b985256fc50067d9b0!OpenDocument>
- [28] Web ecologistas en acción: <http://www.ecologistasenaccion.org/article20157.html>
- [29] DIRECTIVA 2000/76/CE DEL PARLAMENTO EUROPEO Y DEL CONSEJO de 4 de diciembre de 2000 relativa a la incineración de residuos.
- [30] REAL DECRETO 653/2003, de 30 de mayo, sobre incineración de residuos.
- [31] Directiva 96/62/CE DEL CONSEJO de 27 de septiembre de 1996 sobre evaluación y gestión de la calidad del aire ambiente.
- [32] DIRECTIVA 1999/30/CE DEL CONSEJO de 22 de abril de 1999 relativa a los valores límite de dióxido de azufre, dióxido de nitrógeno y óxidos de nitrógeno, partículas y plomo en el aire ambiente.
- [33] DIRECTIVA 2000/69/CE DEL PARLAMENTO EUROPEO Y DEL CONSEJO de 16 de noviembre de 2000 sobre los valores límite para el benceno y el monóxido de carbono en el aire ambiente.
- [34] DIRECTIVA 2002/3/CE DEL PARLAMENTO EUROPEO Y DEL CONSEJO de 12 de febrero de 2002 relativa al ozono en el aire ambiente.
- [35] 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.
- [36] REAL DECRETO 812/2007, de 22 de junio, sobre evaluación y gestión de la calidad del aire ambiente en relación con el arsénico, el cadmio, el mercurio, el níquel y los hidrocarburos aromáticos policíclicos.
- [37] LEY 34/2007, de 15 de noviembre, de calidad del aire y protección de la atmósfera.
- [38] DIRECTIVA 2008/50/CE DEL PARLAMENTO EUROPEO Y DEL CONSEJO de 21 de mayo de 2008 relativa a la calidad del aire ambiente y a una atmósfera más limpia en Europa.
- [39] Real Decreto 100/2011, de 28 de enero, por el que se actualiza el catálogo de actividades potencialmente contaminadoras de la atmósfera y se establecen las disposiciones básicas para su aplicación.
- [40] Real Decreto 102/2011, de 28 de enero, relativo a la mejora de la calidad del aire.
- [41] Sibbett D. J., Lipták B. G., Saltzman R. S., Mercury in Ambient Air.
- [42] 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.
- [43] 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.
- [44] 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.
- [45] 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.

- [46] Otero- Rey J. R., López-Vilariño J. R., Moreda-Piñeiro J., Alonso-Rodríguez E., Muniategui-Lorenzo S., López-Mahia P., Prada-Rodríguez 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.
- [47] 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.
- [48] <http://quimica.laguia2000.com/conceptos-basicos/espectroscopia-de-masas>
- [49] Font M., Espectroscopía de masas, Dpto. Química Orgánica y Farmacéutica. Sección de modelización molecular. Universidad de Navarra.
- [50] 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.
- [51] Contreras Rodríguez M. L., Aspectos ambientales del empleo de residuos biomásicos en procesos de cocombustión: Emisión de metales traza, Congreso Nacional de Medio Ambiente.
- [52] Web Directy industry: <http://www.directindustry.es/prod/leco/analizadores-de-mercurio-hg-25246-885119.html>
- [53] Web LECO Argentina: <http://www.lecoarg.com.ar/ama254.htm>
- [54] Web PS Analytical: <http://www.psanalytical.com/products/sirgalahad.html>
- [55] Web SEASING: <http://www.seasing.com.ar/medidores-y-analizadores-de-mercurio.htm>
- [56] Web INTEC, análisis elemental: <http://www.intecsl.net/analizador-portatil-ra915/>
- [57] MERCEM300Z, Mercury Monitoring System, Innovative Measurement of Mercury in Flue Gases.
- [58] Web Direct Industry: <http://www.directindustry.es/prod/sick/calibradores-de-analizadores-de-mercurio-hg-894-826165.html>
- [59] <http://www.gomensoro.net/geoquimica/3-dma-80-analisis-directo-de-mercurio-en-5-minutos-sin-preparacion-de-muestra>
- [60] Web Semtech: <http://www.semtech.se/Hg2010.htm>
- [61] <http://www.gomensoro.net/equipos/por-tecnicas/111-analizador-de-mercurio-con-muestreador-de-53-posiciones-aula-254-gold#caracter%C3%ADsticas>
- [62] 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).
- [63] 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.
- [64] 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.
- [65] Laudal D. L., Thompson J. S., Validation of mercury CEMS when cofiring biomass at madison electric's blount station, *Energy & Environmental Research Center* (2000).
- [66] Laudal D., Continuous emission monitors for mercury measurements, EERC, Centre for air toxic metals Newsletter, 4 (2) (1998) 1-2.
- [67] Yang Y., Chen H., Wang D., Spatial and temporal distribution of gaseous elemental mercury in Chongqing, China, *Environ Monit Assess* 156 (2009) 479–489.
- [68] Díaz-Somoano M., Unterberger S., Hein K.R.G., Prediction of trace element volatility during co-combustion processes, *Fuel* 85 (2006) 1087–1093.
- [69] 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.
- [70] 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.
- [71] 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.

- [72] 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.
- [73] 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.
- [74] 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.
- [75] 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.
- [76] 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.
- [77] 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.
- [78] 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.
- [79] Ghorishi S. B., Lee C. W., Kilgroe J. D., Mercury speciation in combustion systems: studies with simulated flue gases and model fly ashes, In: 92nd Annual meeting of air & waste management association; 1999.
- [80] 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.
- [81] 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.
- [82] Meij R., Vredenburg 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.
- [83] Toole-O'Neil B., Tewalt S. J., Finkelman R. B., Akers D. J., Mercury concentration in coal – unraveling the puzzle, *Fuel* 78 (1999) 47–54.
- [84] 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.
- [85] 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.
- [86] 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).
- [87] 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.
- [88] Web CIRCE: <http://fcirce.es/web/page.aspx?id=labcoc>
- [89] Meza J. I., Bartolomé C., Gil 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-Islas Canarias-España.2009.
- [90] Circe, Descripción de equipos, Laboratorio Quemador de premezcla, Octubre 2011.
- [91] Canalís P., Velilla J., Espartolero S., Laboratorio de tecnologías de combustión y cocombustión de biomasa, Fundación CIRCE. Universidad de Zaragoza.
- [92] 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.

