

UNIVERSIDAD DE OVIEDO
Departamento de Química Orgánica e Inorgánica

**RETENCIÓN DE COMPUESTOS GASEOSOS DE
Hg, As Y Se EN SORBENTES SÓLIDOS:
APLICACIÓN A LA COMBUSTIÓN Y
GASIFICACIÓN DE CARBÓN**



TESIS DOCTORAL

M^a Antonia López Antón

2004

A mis padres

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar quiero expresar especial gratitud a mi directora de tesis la Dra. M. Rosa Martínez Tarazona por su paciencia, esfuerzo y dedicación. Sus conocimientos en el campo de la investigación han sido imprescindibles para llevar a término el presente trabajo.

Al Dr. Rubén García Menéndez por su ayuda y consejos como tutor durante el transcurso del doctorado.

Al Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) por permitir llevar a cabo este estudio en el Instituto Nacional del Carbón, y especialmente a la dirección de este centro.

También deseo expresar mi agradecimiento a todo el personal del Instituto Nacional del Carbón que de alguna manera hayan contribuido a la consecución y presentación de este trabajo, especialmente a los Drs. Juan M. Díaz Tascón y Fabián Suárez García por su ayuda para la determinación del área superficial y porosidad, a la Dra. Isabel Suárez Ruiz por su colaboración en la caracterización de los inquemados de las cenizas, al Dr. Adolfo Fernández Valdés por sus conocimientos informáticos, y en general a mis compañeros de formación de otros departamentos de investigación que conforman el grupo restante de amigos que he encontrado durante estos años en el Instituto.

Al Dr. Jose L. García Fierro del Instituto de Catálisis del CSIC, por su inestimable colaboración en el análisis por XPS.

Un agradecimiento especial a la Dra. M. Mercedes Díaz Somoano, quién además de su colaboración en el soporte de la parte experimental, me ha brindado su apoyo incondicional y amistad.

A mi familia y en especial a mis padres por la enorme paciencia y comprensión que siempre han tenido conmigo y a Jose L. por el apoyo y la confianza demostrada.

RESUMEN	I
SUMMARY	III
ABREVIATURAS	V
 1.-INTRODUCCIÓN GENERAL	
1.1.-ELEMENTOS TRAZA PRESENTES EN EL CARBÓN: COMPORTAMIENTO DURANTE LA COMBUSTIÓN Y GASIFICACIÓN	1
1.1.1.-Elementos traza de interés medioambiental: Legislación	1
1.1.2.-Contribución del carbón a las emisiones de mercurio, arsénico y selenio al medio ambiente	3
1.1.3.-Comportamiento de las especies de mercurio, arsénico y selenio en los procesos de utilización del carbón	4
1.1.4.-Métodos para la reducción de emisiones de mercurio, arsénico y selenio	6
1.2.-RETENCIÓN DE ESPECIES DE MERCURIO, ARSÉNICO Y SELENIO EN FASE GAS UTILIZANDO SORBENTES SÓLIDOS	8
1.2.1.-Retención de especies de mercurio en sorbentes sólidos	9
1.2.2.-Retención de especies de arsénico en sorbentes sólidos	12
1.2.3.-Retención de especies de selenio en sorbentes sólidos	14
1.2.4.-Procesos para la utilización del sorbente	15
1.3.-RETENCIÓN DE ESPECIES DE MERCURIO, ARSÉNICO Y SELENIO EN FASE GAS UTILIZANDO CENIZAS VOLANTES	17
 2.-OBJETIVOS Y PLANTEAMIENTO DEL TRABAJO	21
 3.-METODOLOGÍA, TÉCNICAS Y EQUIPOS	25
3.1.-SELECCIÓN DE ELEMENTOS	26
3.2.-SELECCIÓN Y PREPARACIÓN DE LOS SORBENTES	26
3.3.-ESTUDIO TEÓRICO BASADO EN DATOS TERMODINÁMICOS	32
3.4.-MÉTODOS ANALÍTICOS PARA LOS ELEMENTOS RETENIDOS EN LOS SORBENTES	34
3.4.1.-Muestras de referencia	35
3.4.2.-Métodos de disolución de la muestra: Digestión en bombas cerradas a baja temperatura y en un horno microondas	36
3.4.3.-Análisis de mercurio, arsénico y selenio por ICP-MS	38
3.4.4.-Análisis de mercurio en el AMA 254	40

3.4.5.-Análisis de mercurio por absorción atómica-vapor frío	41
3.4.6.-Análisis de arsénico por HG/AAS	43
3.4.7.-Análisis de selenio por HG/ICP-MS	44
3.5.-CARACTERIZACIÓN DE LOS SORBENTES ANTES Y DESPUÉS DE LOS EXPERIMENTOS	47
3.5.1.-Análisis inmediato y elemental. Contenido de azufre total	47
3.5.2.-Análisis de la composición de las cenizas	48
3.5.3.-Determinación de CaO libre en las cenizas volantes	49
3.5.4.-Determinación del pH en carbones activos	50
3.5.5.-Identificación de especies cristalinas por DRX	50
3.5.6.-Estudio de la morfología y distribución de elemento adsorbido por microscopía electrónica de barrido acoplada a un analizador de rayos X de dispersión de energías	51
3.5.7.-Determinación de grupos funcionales por espectroscopía IR	52
3.5.8.-Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS). Aplicación a la identificación de las asociaciones elemento-sorbente	53
3.5.9.-Caracterización textural de los sorbentes: Isotermas de adsorción física	54
3.5.10.-Estudio petrográfico de las cenizas volantes	56
3.6.-EXPERIMENTOS DE RETENCIÓN. DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO Y CONDICIONES	57
3.6.1.-Descripción del equipo	57
3.6.2.-Optimización de las condiciones experimentales	60
3.6.2.1.-Composición de la mezcla gaseosa	60
3.6.2.2.-Características del lecho fijo de sorbente	60
3.6.2.3.-Evaporación del compuesto fuente del elemento	62
3.6.3.-Determinación de la eficiencia y capacidad de retención de los sorbentes ...	67
4.-ESTIMACIÓN DE LAS ESPECIES DE MERCURIO, ARSÉNICO Y SELENIO EN FASE GAS EN ATMÓSFERAS TÍPICAS DE COMBUSTIÓN Y GASIFICACIÓN DE CARBÓN	69
4.1.-ESPECIES DE MERCURIO, ARSÉNICO Y SELENIO ESPERADAS EN LAS DISTINTAS CONDICIONES A PARTIR DE DATOS TERMODINÁMICOS	70
4.1.1.-Estudio termodinámico en condiciones reales	70
4.1.2.-Estudio termodinámico en las condiciones experimentales	78
4.1.3.-Comparación entre los resultados obtenidos en condiciones reales y experimentales	80
4.1.3.1.-Especies de mercurio en condiciones reales y experimentales	81
4.1.3.2.-Especies de arsénico en condiciones reales y experimentales	81
4.1.3.3.-Especies de selenio en condiciones reales y experimentales	82
4.2.-ESPECIES DE MERCURIO A PARTIR DEL ANÁLISIS DE GASES EMITIDOS EN CONDICIONES EXPERIMENTALES	82

5.-MÉTODOS ANALÍTICOS PARA LA DETERMINACIÓN DE MERCURIO, ARSÉNICO Y SELENIO	85
5.1.-MÉTODO PARA LA EVALUACIÓN DE LA CALIDAD DE LOS RESULTADOS	85
5.2.-RESULTADOS DE LA DETERMINACIÓN DE Hg EN DISTINTOS SORBENTES POR DIFERENTES PROCEDIMIENTOS	86
5.2.1.-Resultados del análisis de mercurio por ICP-MS	86
5.2.2.-Resultados del análisis de mercurio en un analizador automático AMA	87
5.2.2.1.-Resultados del análisis de mercurio en muestra sólida en un analizador AMA	88
5.2.2.2.-Resultados del análisis de mercurio en disolución en un analizador AMA	91
5.2.3.-Determinación de mercurio en los sorbentes por espectrometría de absorción atómica-vapor frío (CV/AAS)	92
5.2.4.-Comparación de los resultados. Criterios para la selección del método para la determinación de mercurio	94
5.3.-DETERMINACIÓN DE As RETENIDO EN DISTINTOS SORBENTES	95
5.3.1.-Análisis de arsénico por ICP-MS	95
5.3.2.-Análisis de arsénico por absorción atómica-generación de hidruros (HG/AAS)	96
5.4.-DETERMINACIÓN DE Se RETENIDO EN DISTINTOS SORBENTES	98
5.4.1.-Determinación de selenio por ICP-MS	98
5.4.2.-Determinación de selenio en distintos sorbentes por ICP-MS-generación de hidruros (HG/ICP-MS)	99
6.-CARACTERIZACIÓN DE LOS SORBENTES UTILIZADOS	103
6.1.-ANÁLISIS INMEDIATO Y ELEMENTAL. COMPOSICIÓN DE LAS CENIZAS	103
6.2.-DETERMINACIÓN DE CaO LIBRE EN LAS CENIZAS VOLANTES	108
6.3.-ÁREA SUPERFICIAL Y POROSIDAD	109
6.4.-ESTUDIO DE LA MORFOLOGÍA MEDIANTE SEM.....	114
6.5.-CARACTERIZACIÓN DE LAS CENIZAS VOLANTES MEDIANTE MICROSCOPIA ÓPTICA	118
6.6.-IDENTIFICACIÓN DE LAS ESPECIES CRISTALINAS MEDIANTE DRX	122

6.7.-DETERMINACIÓN DE GRUPOS FUNCIONALES DE AZUFRE POR ESPECTROSCOPIA IR	124
6.8.-IDENTIFICACIÓN DE LAS FORMAS DE AZUFRE MEDIANTE XPS	125
7.-RETENCIÓN DE Hg, As Y Se EN SORBENTES SÓLIDOS	129
7.1.-RETENCIÓN DE ESPECIES DE MERCURIO EN DISTINTOS SORBENTES Y CONDICIONES	130
7.1.1.-Retención de mercurio en carbones activos	130
7.1.1.1.-Influencia de la temperatura	131
7.1.1.2.-Influencia del tamaño de partícula	136
7.1.1.3.-Influencia de las características del carbón activo	142
7.1.1.4.-Influencia del compuesto de mercurio	146
7.1.1.5.-Influencia de la atmósfera gaseosa	147
7.1.1.6.-Retención simultánea de azufre y mercurio	150
7.1.1.7.-Estabilidad térmica de la especie adsorbida	154
7.1.1.8.-Discusión de los resultados obtenidos para la retención de mercurio en carbones activos	156
7.1.2.-Retención de mercurio en cenizas volantes	162
7.1.2.1.-Influencia de la concentración y características de la materia carbonosa presente en las cenizas (inquemados)	163
7.1.2.2.-Influencia de las características morfológicas y de la composición mineral de la ceniza volante	167
7.1.2.3.-Influencia del compuesto de mercurio evaporado y de la atmósfera gaseosa	169
7.1.2.4.-Retención simultánea de azufre y mercurio	170
7.1.2.5.-Estabilidad térmica de la especie adsorbida	171
7.1.2.6.-Discusión de los resultados obtenidos en la retención de mercurio en cenizas volantes	172
7.2.-RETENCIÓN DE ESPECIES DE ARSÉNICO EN DISTINTOS SORBENTES Y CONDICIONES	175
7.2.1.-Retención de arsénico en carbones activos	175
7.2.1.1.-Influencia del tamaño de partícula	176
7.2.1.2.-Influencia de las características del carbón activo	177
7.2.1.3.-Influencia de la atmósfera gaseosa	179
7.2.1.4.-Retención simultánea de azufre y arsénico	180
7.2.1.5.-Estabilidad térmica de la especie adsorbida	182
7.2.1.6.-Discusión de los resultados obtenidos en la retención de arsénico en carbones activos	183
7.2.2.-Retención de arsénico en cenizas volantes	186
7.2.2.1.-Influencia de la concentración y características de la materia carbonosa presente en las cenizas (inquemados)	186
7.2.2.2.-Influencia de las características morfológicas y de la composición mineral de la ceniza volante	188

7.2.2.3.-Influencia del compuesto de arsénico en fase gas y de la atmósfera gaseosa	189
7.2.2.4.-Retención simultánea de azufre y arsénico	189
7.2.2.5.-Estabilidad térmica de la especie adsorbida	190
7.2.2.6.-Discusión de los resultados obtenidos en la retención de arsénico en cenizas volantes	191
7.3.-RETENCIÓN DE ESPECIES DE SELENIO EN DISTINTOS SORBENTES Y CONDICIONES	195
7.3.1.-Retención de selenio en carbones activos	195
7.3.1.1.-Influencia del tamaño de partícula	196
7.3.1.2.-Influencia de las características del carbón activo	197
7.3.1.3.-Influencia de la atmósfera gaseosa	199
7.3.1.4.-Retención simultánea de azufre y selenio	200
7.3.1.5.-Estabilidad térmica de la especie adsorbida	201
7.3.1.6.-Discusión de los resultados obtenidos en la retención de selenio en carbones activos	202
7.3.2.-Retención de selenio en cenizas volantes	204
7.3.2.1.-Influencia de la concentración y características de la materia carbonosa presente en las cenizas (inquemados)	204
7.3.2.2.-Influencia de las características morfológicas y de la composición mineral de la ceniza volante	205
7.3.2.3.-Influencia del compuesto de selenio en fase gas y de la atmósfera gaseosa	206
7.3.2.4.-Retención simultánea de azufre y selenio	207
7.3.2.5.-Estabilidad térmica de la especie adsorbida	208
7.3.2.6.-Discusión de los resultados obtenidos en la retención de selenio en cenizas volantes	208
8.-CONCLUSIONES	213
9.-BIBLIOGRAFÍA	219
ANEXO I	239
ANEXO II	241
ANEXO III	243
ANEXO IV	245
ANEXO V	247
PUBLICACIONES	249

RESUMEN

Los carbones contienen la mayor parte de los elementos en diferentes proporciones y formas de combinación. Algunos de ellos, como es el caso de Hg, As y Se, están presentes en concentraciones del orden de las trazas, pero su estudio es de gran interés debido a los problemas medioambientales que pueden llegar a originar. En los procesos de producción de energía a partir de carbón, estos elementos se emiten en fase vapor o en las partículas que son arrastradas junto con los gases. La proporción de un tipo u otro de emisión depende del elemento de que se trate, y de las condiciones del proceso. Sin embargo, generalmente, el mercurio y selenio se emiten total o mayoritariamente en fase gas, mientras que el arsénico lo hace en mayor proporción en forma particulada. La evaluación de las emisiones de estos elementos originadas en la utilización del carbón es una cuestión actualmente sometida a debate, pero en cualquier caso la combustión del carbón contribuye de manera significativa al incremento de la concentración de estos elementos al medio ambiente. Aunque las emisiones en procesos de gasificación de carbón no han sido evaluadas hasta el momento, suele aceptarse que son similares a las que se producen en los procesos de combustión.

La reducción de las emisiones de elementos traza debidas a la utilización del carbón en la producción de energía, podría plantearse utilizando sistemas de limpieza de los gases producidos. Los sistemas para ello estudiados, hasta el momento, se basan fundamentalmente en la utilización de sorbentes sólidos. El objetivo del presente trabajo fue evaluar la posible utilización de distintos sólidos para retener especies de Hg, As y Se en fase gas. Los sorbentes evaluados fueron, por una parte, carbones activos comerciales y preparados a partir de carbón, impregnados con azufre por distintos procedimientos, y por otra, residuos industriales, concretamente cenizas volantes producidas en los propios procesos de generación de energía a partir de carbón. Para alcanzar el objetivo propuesto, se realizó un estudio experimental en un reactor a escala de laboratorio en atmósferas típicas de combustión y gasificación de carbón. En el estudio se identificó la influencia de diferentes variables en la retención de las especies de Hg, As y Se en fase gas predichas a partir de datos de equilibrio termodinámico.

Los carbones activos estudiados incluyen dos productos comerciales Norit RB3 y RBHG3 y tres carbones preparados por activación de un pirolizado de un carbón mineral, denominados CA, CASU y CAPSU. Considerando su procedencia, las cenizas volantes empleadas fueron de dos tipos. Por una parte se utilizó la ceniza denominada CTP que procedía de la combustión de un carbón bituminoso en una caldera de lecho fluidizado, y por otra la ceniza CTA que procedía de la combustión de carbones de alto rango en una caldera de carbón pulverizado. Cada sorbente fue caracterizado previa y posteriormente a su utilización mediante diferentes técnicas. Para conocer la eficiencia de los sorbentes en distintas condiciones se llevaron a cabo experimentos de retención en un reactor a escala de laboratorio, utilizando mezclas de gases puros similares a los obtenidos en procesos de combustión y gasificación. Las temperaturas evaluadas fueron inferiores a 270°C. La capacidad de retención de cada sorbente para cada elemento se ha evaluado por análisis del mismo después de cada experimento, utilizando ICP-MS, HG/ICP-MS, HG/AAS, CV/AAS y un analizador automático de mercurio, AMA 254.

Los resultados obtenidos indican que los carbones activos comerciales son los mejores sorbentes para Hg^0 , mientras que el porcentaje de retención de $HgCl_2$ varía significativamente en distintas condiciones y para los distintos tipos de carbones activos y cenizas volantes. En general, las retenciones son del mismo orden en las atmósferas de combustión y gasificación con la excepción del Se que se retiene mejor en la de gasificación. La retención de arsénico y selenio se produce con mayor eficacia en las cenizas volantes. Estas retenciones, tienen probablemente lugar mediante distintos mecanismos, pero en la mayor parte de los casos, ocurre a través de una reacción química S-Hg, Fe y/o Ca-As, Fe y/o Ca-Se.

SUMMARY

Most elements can be found in coal in different proportions and modes of occurrence. Although some of them occur in concentrations at the trace element level, they are considered of environmental concern. During coal combustion and gasification, different proportions of mercury, arsenic and selenium toxic compounds, may evaporate or condense on the minute fly ash particles in different proportions. They are then emitted with flue gases into the environment. Mercury and selenium compounds are mostly or entirely emitted in the vapour phase, whereas arsenic is mainly carried out with flue gases in the particulate matter. Although the evaluation of the emissions of these elements from coal utilization processes is at present an issue for discussion, coal combustion may be considered an important anthropogenic source of these elements for the environment. However, there is a lack of a similar knowledge concerning the behaviour of these elements at the reducing conditions typical of coal gasification processes.

To avoid possible problems from the accumulated emission of toxic trace elements, efficient gas cleaning systems capable of reducing the mercury, arsenic and selenium content in gases produced in coal combustion and gasification need to be developed. The systems currently being studied and developed for gas cleaning, focus on the use of solids sorbents. For this reason the main objective of this project was to develop and ascertain the capability of i) different activated carbons, some of them impregnated with sulphur, and ii) fly ash wastes produced in coal utilization processes, to retain mercury, arsenic and selenium compounds. To attain this objective an experimental study in typical coal combustion and gasification atmospheres was carried out. Different variables were evaluated for the capture. The Hg, Se and As species considered were those theoretically predicted according with thermodynamic equilibrium data.

Two commercial activated carbons: Norit RB3 and Norit RBHG3 and three carbons prepared for the activation of a pyrolysed coal (CA, CASU and CAPSU) were evaluated. The fly ashes used came from different sources. The fluidised bed combustion of a bituminous coal (CTP), and a pulverized combustion plant (CTA) fed using with high rank coals. These materials were characterised before and after the experiments by different techniques. The efficiency of the sorbents in different conditions was determined in a laboratory scale reactor, using synthetic gas mixtures, typical of coal combustion and gasification processes. Retention capacity means of was determined by analyzing the solid sorbent after the experiment by means of ICP-MS, ICP-MS/HG, AAS/HG, AAS/CV and an automatic mercury analyser, AMA 254.

The results obtained indicated that commercial activated carbons are the best sorbents for elemental mercury retention, while for HgCl_2 retention capacity depended on the conditions and type of activated carbon and fly ashes. The retention of arsenic and selenium is always more effective in fly ashes than in activated carbons. In this work it was observed that retention in both coal a combustion and gasification atmosphere is similar, except in case of selenium where retention in a gasification atmosphere is significantly higher than in a combustion atmosphere. Probably, these retentions take place through different mechanisms, but in most of the cases a chemical reaction such as S-Hg, Ca/Fe-As and Ca/Fe-Se occurs.

ABREVIATURAS

A	Área superficial específica
AA	Absorción Atómica
Abs	Absorbancia
AFS	Espectrometría de Fluorescencia Atómica
agl	aglomerado
AMA	Analizador Automático de Mercurio
atm	atmósfera
atom	átomo
BDDT	Brunauer-Deming-Deming-Teller
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BGS	British Geological Survey
CAAA	Clean Air Act Amendments
cert.	certificado
cm	centímetro
cm³ g⁻¹	centímetro cúbico por gramo
Comb	Combustión
CRM	Capacidad de retención máxima
CSIC	Consejo Superior de Investigaciones Científicas
CTA	Central Térmica de Anllares
CTP	Central Térmica de la Pereda
CV/AAS	Espectrometría de Absorción Atómica con Vapor Frío
d	diferencia entre valor de referencia y valor medio
DR	Dubinín-Radushkevich

DRX	Difracción de rayos X
DS	Desviación estándar
DS_{intr}	Desviación estándar instrumental
DS_{prep}	Desviación estándar preparación
DS_{total}	Desviación estándar total
DSR	Desviación estándar relativa
EA	Emisión atómica
EDX	Espectrometría de rayos X por Dispersión de Energías
Efic.	Eficiencia
EPA US	Environmental Protection Agency of United States
eV	electrón voltio
evap	evaporado
g	gramo
Gasif	Gasificación
h	hora
HAPs	Hazardous Air Pollutans
HG	Generación de hidruros
Hz	Herzios
IAEST	Instituto Aragonés de Estadística
ICCP	International Committee for Coal and Organic Petrology
ICP-MS	Espectrometría de Masas con Plasma de Acoplamiento Inductivo
ICT	Instituto de Ciencias de la Tierra
INAA	Análisis Instrumental por Activación Neutrónica
INCAR	Instituto Nacional del Carbón
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
FTIRS	Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier
K	Kelvin
keV	Kiloelectrón-voltio
kmol	Kilomol
kmol l⁻¹	Kilomoles por litro
kt	Kilotonelada

kV	Kilovoltio
kW	Kilowatio
l	litro
LA-ICP-MS	Espectrometría de Masas con Plasma de Acoplamiento Inductivo y ablación con láser
l min⁻¹	litro por minuto
LOI	Loss-on-ignition (pérdida por calcinación)
LTA	Low temperature ash
M	molar
m² g⁻¹	metro cuadrado por gramo
mA	miliamperio
mbar	milibar
mg	miligramo
mg g⁻¹	miligramo por gramo
mg min⁻¹	miligramo por minuto
min	minuto
ml	mililitro
ml g⁻¹	mililitro por gramo
ml min⁻¹	mililitro por minuto
mm	milímetros
ms	muestra seca
m/z	relación masa carga
N	Normal
n	número de réplicas
ng	nanogramos
ng ml⁻¹	nanogramos por mililitro
nm	nanómetros
orig	original
°C	Grado Centígrado
pg ml⁻¹	picogramos por mililitro
PTFE	politetrafluoroetileno
ref	referencia

ret	retenido
rpm	Revoluciones por minuto
rps	Revoluciones por segundo
s	segundo
S DRequ	superficie microporosa equivalente según Dubinin-Radushkevich
SEM	Microscopía Electrónica de Barrido
sorb	sorbente
SPNPI	St Petersburg Nuclear Physics Institute
STP	Standard temperature pressure
T	Temperatura
t	tiempo
TFM	tetrafluorometasil
UNEP	United Nations Environmental Programme
V_{micr}	Volumen de microporos
vol.	volumen
Vt	Volumen total
W	Vatio
x	valor medio
XPS	Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X
%	Porcentaje
% c	Porcentaje en cenizas
% m/m	porcentaje en masa sobre masa
% m/v	porcentaje en masa sobre volumen
% v/v	porcentaje en volumen
θ	Ángulo de incidencia
λ	Longitud de onda
μg g⁻¹	microgramos por gramo
μg ml⁻¹	microgramos por mililitro
μg N⁻¹m⁻³	microgramos por metro cúbico normal
μm	micrómetro (micra)
μm s⁻¹	micras por segundo

1.-INTRODUCCIÓN GENERAL

1.1.-ELEMENTOS TRAZA PRESENTES EN EL CARBÓN: COMPORTAMIENTO DURANTE LA COMBUSTIÓN Y GASIFICACIÓN

Los carbones contienen la mayor parte de los elementos del sistema periódico en diferentes proporciones y formas de combinación y aunque algunos de ellos se encuentran presentes en concentraciones inferiores al 0.1% (elementos traza), estos elementos pueden originar distintos problemas tecnológicos o medioambientales. Los efectos medioambientales que pueden producir los elementos traza tóxicos emitidos durante los procesos de utilización del carbón son difíciles de determinar, pero su contribución a las emisiones totales al medio ambiente deberá ser evaluada y controlada. Es pues de enorme interés definir cuales de los elementos traza presentes en el carbón merecen mayor atención desde el punto de vista medioambiental, cual es la legislación que se aplica a las emisiones de estos elementos y cual es la contribución de los procesos de utilización del carbón a las emisiones globales de elementos metálicos traza tóxicos al ambiente, pero además es necesario proponer y evaluar medidas de reducción y control de tales emisiones.

1.1.1.-Elementos traza de interés medioambiental: Legislación

El concepto de “contaminantes peligrosos” (Hazardous Air Pollutants HAPs), definido en The Clean Air Amendments (CAAA) de 1990 por la EPA (US Environmental Protection Agency) es utilizado de manera muy generalizada para la identificación de

los contaminantes del aire. Entre estos “contaminantes peligrosos” se encuentran los compuestos de un total de 11 elementos metálicos que forman parte del grupo de elementos traza en el carbón (Sb, As, Be, Cd, Co, Pb, Mn, Hg, Ni, Cr y Se). De ellos Hg, Se y As serán los de interés para este trabajo porque se encuentran entre los que pueden ser total o parcialmente emitidos a la atmósfera en fase gas durante los procesos de utilización del carbón para la producción de energía¹⁻⁶.

La creciente preocupación por las emisiones de los compuestos de metales tóxicos desde distintas fuentes industriales y sus efectos sobre el ambiente y la salud pública, ha desembocado en el desarrollo de leyes, directivas y planes de acción orientados al control de sus emisiones. Países como Australia, Austria, Canadá, Dinamarca, Finlandia, Alemania, Italia, Japón, Países Bajos, Polonia, Suiza, Inglaterra, USA, y Vietnam, han establecido, o se encuentran en vías de establecer límites de emisión para elementos metálicos tóxicos en distintas fuentes industriales entre las que se encuentra la combustión del carbón^{1,6}. Además, y puesto que la contaminación por estos metales es susceptible de desplazarse en la atmósfera a gran distancia, atravesando fronteras, se han establecido asimismo distintos Acuerdos Internacionales en los Países Nórdicos, el Ártico, Norte América y en la Comunidad Económica Europea⁶. Los elementos para los que se definen límites de emisión varían de unos casos a otros pero son, básicamente, los metales incluidos entre los HAPs, aunque en algunos casos se consideran también otros elementos tales como V, Zn y Cu.

El Consejo de la Unión Europea ha aprobado con fecha 4 de abril de 2001 el Protocolo 1998 al convenio de 1979 sobre contaminación atmosférica transfronteriza a gran distancia en materia de metales pesados⁷. El objetivo del Protocolo es controlar las emisiones de metales pesados, provocadas por las actividades humanas sujetas a desplazamientos aéreos transfronterizos a gran distancia, y que pueden tener importantes efectos perjudiciales para la salud humana y medio ambiente. Impone una reducción de las emisiones anuales totales a la atmósfera de cadmio, plomo y mercurio así como la ampliación de medidas de control de productos. Entre las fuentes estacionarias a las que se aplica el Protocolo se encuentran las instalaciones de combustión con una potencia térmica consumida nominal neta superior a 50 MW. La reducción de las emisiones de mercurio procedentes de la combustión del carbón es un objetivo inmediato para la UNEP (United Nations Environmental Programme) tal y

como se puso de manifiesto en su sesión, celebrada en Febrero de 2003, en la cual se subrayó la importancia que la combustión del carbón tienen en las emisiones globales de mercurio⁸.

1.1.2.-Contribución del carbón a las emisiones de mercurio, arsénico y selenio al medio ambiente

En la actualidad, y a pesar de las limitaciones implicadas en su cálculo, existen algunos datos en los que se contempla la contribución de los procesos de utilización del carbón dentro de las emisiones globales de contaminantes. Recordemos que, además de las contribuciones naturales (actividad volcánica, polvo atmosférico, fuentes biogénicas), la mayor parte de estos elementos se originan a partir de la actividad humana, habiéndose incrementado considerablemente su concentración en los cien últimos años, especialmente la de mercurio. Revisaremos a continuación los datos de que se dispone sobre las principales fuentes antropogénicas de los elementos estudiados en el presente trabajo (Hg, As y Se) y la contribución del carbón a estas emisiones.

Las principales fuentes antropogénicas de mercurio al medio ambiente son: la combustión de carbón, incineración de basuras, purificación de oro, las industrias eléctricas, de baterías y lámparas de fluorescencia, la propia minería de mercurio, y las refinerías de petróleo. Aunque la evaluación de la aportación de cada una de estas actividades a las emisiones totales no ha sido claramente establecida, se han estimado algunos datos sobre la contribución de distintas fuentes a las emisiones totales y se considera que la combustión de carbón y la incineración de basuras han originado en los últimos años el mayor porcentaje de emisión antropogénica de mercurio al medio ambiente^{1-2,9}.

La mayor parte de la información sobre la contribución del carbón a las emisiones de mercurio a la atmósfera procede de la Agencia de Protección Medioambiental de los Estados Unidos de América (EPA US). Según sus datos, el 60% del mercurio presente en el carbón se emite a la atmósfera en proporciones que varían para cada carbón y en cada planta entre un 10 y un 90%¹⁰⁻¹¹. En lo que se refiere a España y según datos del Instituto Aragonés de Estadística (IAEST) de Marzo de 2001 para el inventario CORINAIR, de los 19.419 kilogramos de mercurio emitidos en el año

1996 en España, 5.272 procedían de la combustión para la producción y transformación de energía¹².

Los datos sobre el aporte a las emisiones antropogénicas al medio ambiente de los compuestos de arsénico y selenio, que corresponde a la combustión del carbón, no están tan actualizados como los de mercurio, por lo que deben manejarse con más precaución. Para poder evaluar esta contribución hay que recordar cuales son las aplicaciones industriales de estos compuestos y que los de arsénico se utilizan en aleaciones, vidrio, semiconductores, pesticidas y herbicidas, pero la minería y la combustión, incluida la combustión del carbón, también aportan parte de las emisiones totales a la atmósfera¹³, aunque en proporciones relativas muy inferiores al caso del mercurio. Si de nuevo nos referimos a los datos del IAEST¹², en 1996, de los 46.945 kilogramos de arsénico emitidos en España, 4.468 procedían de la combustión para la producción de energía.

En cuanto a lo que se refiere al selenio, no disponemos de datos del IAEST sobre sus emisiones, pero de nuevo la combustión para la producción de energía se ha identificado como una de las principales fuentes de emisión de este elemento¹⁴, estimándose las emisiones totales en España en el año 1998 en 62.824 kilogramos.

Si queremos comparar las emisiones de mercurio, arsénico y selenio al medioambiente, referidas a sus fuentes, tenemos que recurrir a datos del año 1990². En estos datos se evaluaron tanto las contribuciones naturales como las humanas, y entre las actividades antropogénicas se consideró de manera global la contribución de la producción de energía, incluyendo el uso de carbón, fuel-oil y gas. De las 31.1 kt/año de arsénico emitidas al medio ambiente en aquella fecha, 18.9 procedían de actividades humanas y de éstas 2.2 de la producción de energía. De las 16.6 kt/año de selenio, 6.3 procedían de fuentes antropogénicas y de ellas 3.9 de la producción de energía, y por último de las 6.0 kt/año de mercurio emitidas, 3.5 se originaron por la actividad humana y de ellas 2.3 procedían de la producción de energía.

1.1.3.-Comportamiento de las especies de mercurio, arsénico y selenio en los procesos de utilización del carbón

Aunque el problema de la determinación e identificación de las especies de elementos traza en el carbón se ha venido abordando desde hace años, muchos de los resultados

obtenidos en estos estudios no pueden ser generalizados. Sin embargo, de los datos recopilados hasta el momento se estima que el contenido de mercurio, arsénico y selenio en los carbones va desde $0.02 \mu\text{g g}^{-1}$ para el mercurio a cientos de $\mu\text{g g}^{-1}$ para el arsénico¹⁵⁻¹⁶. Sus formas de combinación varían en función de la naturaleza y origen de los carbones, aunque puede considerarse de manera general que el mercurio se encuentra, fundamentalmente, formando sulfuros o unido a la materia orgánica, el arsénico asociado fundamentalmente con Fe, S o pirita y el selenio mayoritariamente con la pirita¹⁷⁻²⁰.

Las transformaciones de los compuestos de los denominados elementos traza durante la combustión o gasificación del carbón son muy complejas. La distribución de los elementos traza en los distintos productos obtenidos en estos procesos depende de la concentración en la que se encuentren, sus formas de combinación, el diseño de la caldera o gasificador, las condiciones de operación y la eficiencia de los sistemas de control de la contaminación. A pesar de ello, puede considerarse que, aunque todavía quedan algunos aspectos por resolver, en la actualidad existe un conocimiento que permite predecir y evaluar las emisiones de elementos traza en la combustión del carbón e identificar cuáles son los de mayor interés en función de las proporciones y especies emitidas^{1-2, 4, 6, 12, 15}.

El tema de las proporciones y especies de elementos traza emitidos al medio ambiente durante los procesos de gasificación, ha sido menos estudiado. De manera general suele aceptarse que el comportamiento de los elementos traza y sus compuestos en los procesos de gasificación es similar al que tiene lugar en los de combustión². Este hecho debería ser confirmado puesto que las condiciones reductoras de una atmósfera de gasificación pueden originar la formación de algunas especies diferentes a las que se producen en la atmósfera de combustión²¹⁻²². Por ejemplo, se ha sugerido que elementos como As y Se, que pueden formar hidruros, aumentarían su volatilidad en los procesos de gasificación comparados con los de combustión²³⁻²⁴, aunque la presencia de estos hidruros no ha sido demostrada.

En los procesos de combustión, el As y Se se concentran preferentemente en las cenizas volantes y suelen aparecer en mayores proporciones en las partículas de menor tamaño, que en ocasiones escapan a los sistemas de retención y son precisamente las que se emiten a la atmósfera^{1-4,17}. Sin embargo, y aunque en algunos casos se ha

observado que hasta un 50% puede quedar retenido en las cenizas¹, por lo general más del 90% del mercurio presente en el carbón puede llegar a ser emitido en fase gas^{5,25-26}. El significado de estos porcentajes de emisión puede estimarse considerando que la concentración de mercurio en los gases emitidos durante la combustión del carbón puede alcanzar los 35 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ e incluso 70 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ ²⁷, mientras que un aire típico urbano²⁸ contiene entre 0,002 y 0,004 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$.

Durante la combustión del carbón, el mercurio se emite fundamentalmente como Hg^0 , HgO y HgCl_2 ¹. Las proporciones de las distintas especies de mercurio varían en cada caso en función de la concentración del conjunto total de sustancias en equilibrio y muy especialmente del cloro presente. En este sentido, las especies de mercurio en fase gas originadas en la combustión del carbón tienen ciertas similitudes a las que se obtendrían en la incineración de basuras, aunque en este último caso se producen concentraciones más elevadas y mayores porcentajes de HgCl_2 , precisamente debido a las altas concentraciones de HCl presente en el gas²⁹⁻³⁵. Por el contrario, el mercurio elemental es la principal fuente de emisión en la combustión de carbón, como consecuencia de la relativamente alta concentración de SO_2 ³⁴⁻³⁵.

En lo que se refiere al selenio, además de las especies retenidas en las partículas y arrastradas en los gases, se cree que las emisiones de este elemento en fase gas son fundamentalmente de Se^0 y SeO_2 , dependiendo sus proporciones de la temperatura y de la composición del gas³⁶. A baja temperatura ($<150^\circ\text{C}$) el SO_2 producido durante la combustión del carbón podría originar la reducción del SeO_2 a Se elemental^{3,37}.

Por último, puede aceptarse que en los procesos de combustión el arsénico se emite fundamentalmente en forma particulada y que la proporción de este elemento que puede encontrarse en fase gas lo estará como As_2O_3 , mucho más volátil que el arsénico elemental^{3, 13, 20, 37-40}.

1.1.4.- Métodos para la reducción de emisiones de mercurio, arsénico y selenio

La reducción de las emisiones de elementos traza tóxicos, debidas a la utilización del carbón en la producción de energía, podría plantearse desde dos tipos de procedimientos que se aplicarían antes o después del proceso. Por una parte, podrían llevarse a cabo procesos de depuración de carbón que fueran capaces de reducir la concentración del elemento en los carbones utilizados para la combustión y por otra podrían diseñarse

sistemas de limpieza de los gases producidos en la combustión o gasificación del carbón.

La eficiencia de los procesos de depuración de carbón en la eliminación de los elementos traza presentes en los mismos ha sido evaluada en distintos trabajos⁴¹⁻⁴⁵. Los métodos de depuración físicos, basados en las diferencias de densidad entre las partículas de materia mineral y materia orgánica del carbón, pueden reducir la concentración de mercurio, arsénico y selenio en distintas proporciones, que varían de unos carbones a otros, dada la distinta naturaleza de las especies que pueden estar presentes y de su distribución y tamaño. La eficiencia de estos procesos dependerá de que los elementos traza se encuentren en minerales más o menos asociados a la materia orgánica o incluso químicamente unidos a ésta⁴¹.

Cuando los métodos de depuración empleados se basan en las diferentes propiedades superficiales entre las materias mineral y orgánica, como es el caso de la flotación con espumantes o la aglomeración con aceites, la depuración se lleva a cabo con el carbón a tamaño muy fino. La depuración de partículas de pequeño tamaño supone que los elementos asociados a la materia orgánica no puedan ser fácilmente liberados, como tampoco lo son aquellos elementos que se encuentran asociados a los sulfuros, dadas sus similares propiedades superficiales a las de la materia carbonosa. De esta manera, en algunos casos, el producto depurado puede tener la misma o incluso mayor concentración de aquellos elementos que se encuentran en el carbón asociados a la materia orgánica o formando sulfuros⁴⁴⁻⁴⁵.

Dentro de los métodos de depuración previos a la utilización del carbón, otra posible opción, que evitaría el problema mencionado de los elementos asociados a la materia orgánica, podría ser la extracción por métodos químicos de depuración. De esta manera, y utilizando mezclas de NaOH y KOH a elevadas temperaturas en atmósfera de nitrógeno, se ha conseguido reducir las concentraciones de mercurio en algunos carbones hasta en un 86%⁴³.

La segunda alternativa para la reducción tanto de las emisiones de mercurio como de arsénico y selenio, y en la que nos centraremos en el presente trabajo, sería la limpieza de gases que, a continuación, describiremos en más detalle.

1.2.-RETENCIÓN DE ESPECIES DE MERCURIO, ARSÉNICO Y SELENIO EN FASE GAS UTILIZANDO SORBENTES SÓLIDOS

La mayor parte de los sistemas estudiados hasta el momento para la retención de especies de arsénico, selenio y mercurio en fase gas, tanto en incineración de residuos como en la combustión de carbón, se basan fundamentalmente en la utilización de sorbentes sólidos capaces de adsorber física o químicamente distintas especies de estos elementos. Aunque en el caso de la combustión del carbón, la mayor parte de los estudios para evaluar estas retenciones, se han llevado a cabo a escala de laboratorio, la utilización a escala industrial de tales sorbentes, una vez optimizadas las condiciones y requerimientos de su uso, podría llevarse a cabo por distintos procedimientos. Entre las posibles alternativas se encuentran los métodos de inyección del sorbente a la corriente gaseosa antes de los sistemas de retención de partículas, los “*scrubbers*” en seco seguidos asimismo de un sistema de retención de partículas o los *scrubbers* en húmedo³².

En cualquier caso, la utilización de un sorbente determinado en una planta de combustión de carbón requiere de un conocimiento profundo sobre todos los aspectos básicos de su comportamiento que permitan el máximo rendimiento. Como ya se ha mencionado, en la actualidad, el estado de conocimiento en este campo se encuentra todavía en la fase de investigación a escala de laboratorio, contrariamente a lo que ocurre en las plantas incineradoras de residuos, en donde la tecnología se encuentra desarrollada y aplicada.

Hasta el momento, se ha estudiado fundamentalmente la eficacia de sorbentes de distintas características y en diferentes condiciones, la influencia de la composición gaseosa, temperatura, características físicas del sólido, etc., y se han tratado de optimizar las condiciones de trabajo para obtener las máximas retenciones^{27-33, 36, 46-78}. Además, se ha evaluado puntualmente la eficacia de algunos sistemas de limpieza de gases para la retención de mercurio¹, sin embargo todavía deben interpretarse muchos de los mecanismos que gobiernan los procesos de retención antes de poder utilizar eficazmente los sorbentes y de diseñar el sistema de retención a escala industrial.

En el presente trabajo se evaluará la posible reducción de especies de mercurio, arsénico y selenio en fase gas en atmósferas típicas de combustión y gasificación de carbón, utilizando sorbentes sólidos, concretamente carbones activos y cenizas volantes.

1.2.1.-Retención de especies de mercurio en sorbentes sólidos

Sólidos tales como zeolitas o sulfuros de hierro han sido evaluados para la adsorción de compuestos de mercurio en fase gas con buenos resultados^{1,53-59}, sin embargo, de manera general, podemos considerar que la retención de especies de mercurio procedentes de la combustión de carbón e incineración de residuos se ha centrado básicamente dos tipos de sorbentes: la caliza/cal, sobre todo la cal hidratada, y los carbones activos^{27-32, 46-54, 60, 72-74, 78-80}. La eficacia de estos sorbentes para la retención de mercurio en fase gas es difícil de determinar puesto que está fuertemente influida por las características del propio sólido, por las condiciones en las que se lleva a cabo la retención y por la concentración y formas de combinación del mercurio.

Como acabamos de mencionar, la cal y cal hidratada pueden utilizarse para la retención de especies de mercurio en fase gas^{30-31, 46-47, 54, 63, 71}. Si se comparan con carbones activos de alta área superficial, la cal y cal hidratada tienen menores áreas, sin embargo, la basicidad de estas especies favorece la adsorción del HgCl_2 . En principio podría pensarse que entre las ventajas de utilizar cal/cal hidratada para la retención de mercurio no sólo se incluye el hecho de que se trata de un producto relativamente barato comparado con los carbones activos, sino a que se utiliza en los sistemas de desulfuración, lo que podría aprovecharse para conseguir la retención simultánea del mercurio y el azufre sin la necesidad de diseñar un sistema de limpieza específico para este elemento. Sin embargo, en algún caso, se ha observado que los sorbentes que contienen calcio muestran una disminución de la capacidad de retención del HgCl_2 en presencia de SO_2 , que no sólo compite por los centros alcalinos sino que cierra la estructura porosa impidiendo la accesibilidad del HgCl_2 ^{31, 71}. Debemos señalar que, por lo general, se observa que la cal hidratada puede ser un buen sorbente para la retención de Hg(II) , pero no lo es^{31,46,48} para la retención de Hg^0 . Pero también que, en determinadas condiciones (bajas temperaturas), la cal hidratada se ha comportado de

manera similar a alguno de los carbones activos evaluados para la retención de mercurio³⁰.

Un número elevado de los estudios realizados hasta el momento para la retención de especies de mercurio en fase gas se basan en la utilización de distintos tipos de carbones activos. La eficiencia de los carbones activos como sorbentes de mercurio depende de distintas variables que van desde la forma de combinación en la que el mercurio se encuentra presente, pasando por las características del sorbente tales como tamaño de partícula, área superficial, impregnación con sustancias reactivas, etc., hasta las variables del proceso tales como la temperatura, la atmósfera de trabajo o el método de utilización del sorbente.

Se han realizado distintos estudios en los que se evalúan las retenciones de distintas especies, fundamentalmente de Hg^0 y HgCl_2 , en carbones activos de distintas características^{30-32, 61-63, 71-72} y en algún caso, también se determinó la eficiencia para retener HgO^{64} . En la mayoría de ellos se advierte una clara dependencia entre porcentaje de retención y especie de mercurio retenida¹. En general, la eficiencia en la retención de $\text{Hg}(\text{II})$ es superior a la eficiencia en la retención de Hg elemental⁸¹. Sin embargo, la retención de este último puede favorecerse considerablemente utilizando carbones activos impregnados con azufre o yodo en los cuales tiene lugar una quimisorción^{28-30,46, 48, 50, 53, 62, 64-68, 70, 72-73, 78}. Las proporciones relativas de Hg^0 y $\text{Hg}(\text{II})$ retenidas dependen del tipo de sorbente utilizado pero además, en lo que se refiere a la concentración de $\text{Hg}(\text{II})$ retenido, puede depender también del compuesto de que se trate. En un estudio en el que se comparan retenciones de distintas especies de mercurio en los mismos carbones activos⁶⁴ se observó que la retención de HgO fue más baja que la de HgCl_2 . La afinidad entre HgCl_2 y los carbones activos puede explicarse como debida a interacciones ácido-base³⁰. El HgCl_2 es de naturaleza ácida, mientras que algunos carbones activos pueden tener superficies de carácter básico, lo que explicaría que el mecanismo de retención fuera más favorable para el HgCl_2 que para el HgO , que puede considerarse como una base débil⁸².

Es bien conocido que, además de la naturaleza del sorbente, características tales como el área superficial y la porosidad o el tamaño de partícula van a influir en su capacidad de retención de mercurio. Como en principio cabe esperar, se ha observado que al aumentar el tamaño de partícula disminuye la retención de mercurio^{46, 48, 79} y que,

generalmente, una mayor área superficial favorece la adsorción de mercurio. Este hecho puede ser más notable cuando la especie de mercurio adsorbida está como Hg elemental⁶².

Como ya se ha comentado, los carbones activos pueden ser tratados con distintas sustancias para incrementar la retención de mercurio. Los impregnados con azufre son ampliamente utilizados para la retención de Hg⁰ en distintos procesos, entre los que se incluye la combustión del carbón^{29-30, 50, 53, 62, 64-68, 70, 72-73, 78}. En estos carbones activos impregnados con azufre, se produce una reacción entre el mercurio y el azufre formándose el sulfuro de mercurio (quimisorción). En general, cuando un carbón activo va a ser impregnado con azufre, más que la cantidad de azufre, es esencial seleccionar la temperatura a la cual se va a llevar a cabo la impregnación, ya que va a condicionar el futuro comportamiento de dicho carbón activo. Se ha observado que los carbones activos que han sido impregnados con azufre en fase gas a temperaturas elevadas presentan una distribución más homogénea del azufre que los impregnados a bajas temperaturas⁷⁸. Ambos tipos de carbones pueden comportarse de manera similar en la retención de mercurio a bajas temperaturas, pero cuando se utilizan para retener mercurio a temperaturas superiores al punto de fusión del azufre, se comportan mejor los impregnados a temperaturas superiores⁶⁴. Como contrapartida, la formación de sulfuro de mercurio puede verse desfavorecida a altas temperaturas⁶⁷⁻⁶⁸.

Además del azufre, se han utilizado otros aditivos químicos que pueden incrementar la capacidad de retención de mercurio, algunos de los cuales dieron mejores resultados que los carbones impregnados con azufre. Entre ellos podemos destacar el yodo. El proceso de retención de mercurio en carbones impregnados con yodo se produce a través de la formación de Hg-I^{27-28, 72, 83, 84}. También se han impregnado carbones activos con compuestos de Cl, tales como el CaCl₂. En los carbones impregnados con compuestos de cloro podría favorecerse la formación de uniones Hg-Cl^{46, 48}, sin embargo estas uniones Cl-Hg son más débiles que las Hg-S⁸⁵.

En cuanto al efecto de la temperatura a la que se lleva a cabo el proceso de retención, de manera general se observa que una disminución de la temperatura favorece la captura de mercurio en los carbones activos, fundamentalmente en aquellos casos en los que la retención tiene lugar a través de un mecanismo de adsorción física²⁸.

31, 46, 48, 50, 52, 63-64, 68-70, 73, 79. Por lo general, las temperaturas a las que se evalúa la retención de mercurio en carbones activos son inferiores a 140°C

No está clara la influencia de la composición de la atmósfera gaseosa en la retención de mercurio^{74, 83}. A pesar de ello, se han hecho algunas observaciones que sugieren que especies como SO₂ y HCl pueden crear centros activos de S o Cl que favorecen la captura del Hg⁰, teniendo lugar la formación de uniones S-Hg o Cl-Hg (quimisorción)^{31, 83}, y que la captura de Hg⁰ en presencia de SO₂ aumenta con el área superficial y la estructura porosa interna de los sorbentes³¹. Por otra parte, la presencia de SO₂ o HCl en la atmósfera gaseosa en la que se lleva a cabo la retención de mercurio podría cambiar el estado de oxidación de este elemento, lo que modificaría la adsorción del mismo en determinados carbones activos⁶¹. La presencia de HCl en el flujo de gases puede aumentar la adsorción de mercurio debido a la transformación del Hg⁰ en HgCl₂, todo lo contrario que en presencia de SO₂, que reduce el Hg(II) a Hg elemental¹. Esto es de interés si se compara con otros sorbentes como la cal hidratada, en donde en presencia de éstos gases ácidos podría haber una competencia por los centros alcalinos entre ellos y el HgCl₂³¹.

La capacidad de adsorción de Hg⁰ en los carbones activos depende, como cabe esperar, de las características químicas de la superficie del sorbente. Por ejemplo, los complejos oxigenados en la superficie de los carbones activos pueden ser centros activos para la captura de Hg elemental^{86, 87}. En este sentido, se observó que carbones activos tratados con una disolución de HNO₃, en los que la concentración de oxígeno total aumentó notablemente, incrementaron considerablemente su capacidad de adsorción de Hg elemental⁸⁶.

1.2.2.- Retención de especies de arsénico en sorbentes sólidos

De entre los elementos traza presentes en el carbón, el mercurio es el de mayor interés en cuanto a sus posibles emisiones y toxicidad. Por ello, la mayoría de los estudios sobre utilización de sorbentes sólidos para los procesos de utilización del carbón se han centrado en aquellos que pueden ser eficaces para este elemento. Comparando con el caso del mercurio, es muy inferior el número de trabajos en los que se ha evaluado la posible utilización de sorbentes sólidos para conseguir la retención de especies de

arsénico en fase gas. Los sorbentes utilizados para ello, han sido fundamentalmente, cal hidratada, caolín, alúmina, y también en algún caso carbones activos pero, al menos en atmósferas típicas de combustión, los mejores resultados se han obtenido con caliza/cal^{13, 75, 88-89}.

Existen algunas evidencias de que en condiciones típicas de combustión, el arsénico puede reaccionar con óxidos como el CaO en un lecho fluidizado, a temperaturas del orden de los 500°C, dando lugar a la formación de Ca₃(AsO₄)₂ según la reacción:



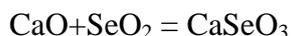
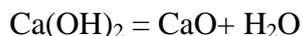
De hecho, en los procesos de combustión de carbón en lecho fluidizado, en los que se añade caliza al lecho, se ha observado que pueden producirse notables reducciones del contenido de arsénico en los gases emitidos². Cuando se comparó el comportamiento de la cal hidratada con otros sorbentes como caolín, alúmina y sílice en las mismas condiciones, se observó que la cal hidratada era el sorbente más efectivo para la retención de arsénico tanto a temperaturas medias (400-600°C) como altas (1000-800°C)^{13,75}, y aunque el mecanismo por el que tiene lugar esta retención no ha podido ser confirmado, y la posible adsorción física de los compuestos de arsénico en fase gas en el sorbente no puede ser descartada, la reacción química entre el As₂O₃ y el CaO, que daría lugar a la formación de compuestos tales como Ca₃As₂O₈ o Ca₃As₂O₆, se propone como uno de los posibles mecanismos responsables de tales retenciones.

En estudios previos realizados en nuestro grupo de trabajo⁹⁰⁻⁹¹ en condiciones típicas de procesos de gasificación del carbón, y a temperaturas comprendidas entre 350-750°C, la caliza resultó ser de nuevo uno de los mejores sorbentes para el arsénico, cuando se comparó con alúmina, caolín, óxidos mixtos y cenizas volantes, siempre que la atmósfera estuviese libre de H₂S. La retención de arsénico en alúmina fue asimismo altamente eficaz, incluso más que en caliza/cal a 350°C, pero no a temperaturas superiores. Otros materiales ensayados como caolín y las mezclas de óxidos mixtos aumentan su eficacia al aumentar la temperatura, pero las retenciones de arsénico en estos sorbentes fueron muy inferiores, mientras que cuando se utilizaron cenizas volantes a 550°C los resultados fueron comparables a los encontrados con la caliza/cal. Merece destacarse el hecho de que las cenizas ensayadas se comportaron de manera

similar en presencia y ausencia de H₂S en la atmósfera gaseosa. Por otro lado, se comprobó que en óxidos mixtos que contenían Zn-Fe se producían retenciones de arsénico a 550°C siempre que la atmósfera gaseosa contuviese H₂S.

1.2.3.- Retención de especies de selenio en sorbentes sólidos

Al igual que en el caso del arsénico, podemos decir que los posibles mecanismos de retención de selenio en sorbentes sólidos, y su aplicación a la limpieza de gases procedentes de los procesos de combustión y gasificación de carbón, han sido poco estudiados hasta el momento. Los sorbentes evaluados para el selenio fueron los mismos o muy similares a los evaluados para mercurio y arsénico. Entre ellos se encuentran la cal hidratada, caliza y alúmina^{36, 54, 92}. Al igual que en el caso del arsénico, se observó⁹² que en las mismas condiciones experimentales la cal hidratada era el mejor sorbente, tanto a temperaturas medias (500°C) como altas (900°C), siendo mayor la cantidad de selenio retenido a temperaturas más bajas. De manera similar a las conclusiones obtenidas en los trabajos de retención de arsénico mencionados anteriormente, el mecanismo de retención de selenio en caliza/cal no ha podido ser claramente establecido hasta el momento, y los estudios realizados sugieren que pueden tener lugar simultáneamente distintos procesos y atribuirse en parte a una adsorción física. Al menos uno de ellos se produce como consecuencia de una reacción química entre el CaO y el SeO₂, que transcurre según las ecuaciones que se formulan a continuación:



En presencia de SO₂ en la atmósfera gaseosa hay dos reacciones competitivas, puesto que como es bien conocido, la cal/cal hidratada reacciona con el azufre originando CaSO₄. Se ha observado que, en este caso, y cuando la concentración de SeO₂ y SO₂ en fase gas era comparable, la formación de CaSeO₃ fue considerablemente más baja que la sulfatación del sorbente³⁶, es decir, la retención de SeO₂ en presencia de SO₂ fue mucho menos eficiente.

También se han empleado carbones activos para la retención de selenio a bajas temperaturas (125°C)⁹³. Los resultados de este estudio indican que una mayor área

superficial mejora la eficacia de dichos carbones. Además el selenio adsorbido fue parcialmente reversible a altas temperaturas (>800°C), indicando la presencia de procesos de fisisorción y quimisorción. Los espectros realizados mediante XPS pusieron de manifiesto la existencia de Se^0 y SeO_2 en la superficie de los carbones activos y, como los experimentos de retención se realizaron por evaporación de SeO_2 , se concluyó que el pico de SeO_2 en el espectro era atribuible a la adsorción física de SeO_2 , mientras que la presencia de Se^0 confirmaba la hipótesis de una adsorción química. Después de realizar una desorción a 400°C, y tras el análisis por XPS, se observó que el pico correspondiente al SeO_2 decrecía drásticamente mientras que el pico de Se^0 permanecía inalterado, corroborando el hecho de que se vean implicados mecanismos de adsorción física y química en la retención de selenio.

1.2.4.-Procesos para la utilización del sorbente

Como ya se ha comentado anteriormente, se podrían proponer distintas alternativas para la utilización de sorbentes en la eliminación de especies de mercurio, arsénico y selenio en fase gas. Hasta el momento se han evaluado fundamentalmente tres caminos diferentes:

1.-La inyección directa del sorbente en el gas, capturando las partículas, en las que los elementos quedan retenidos, en los sistemas de retención (precipitadores, ciclones, filtros de mangas, etc.)^{27, 30,32,54, 57,73,94-96}

2.-Aprovechando los sistemas de desulfuración, como *scrubbers* en húmedo, para la captura simultánea de azufre y el elemento de interés. Este procedimiento se ha evaluado básicamente para la retención de especies de mercurio^{97, 98}.

3.-Pasando el gas a través de un lecho fijo o fluidizado^{13, 31, 46-47, 58, 61-62, 64, 67, 92}. Este procedimiento ha sido utilizado únicamente en estudios a escala de laboratorio.

La inyección directa de carbones activos en el flujo de gas ha sido evaluada extensamente a escala industrial para incineradores de basura, encontrándose por este

procedimiento una alta eficacia en la retención de mercurio. Según estudios realizados en plantas de combustión de carbón a escala piloto se consiguió que aproximadamente un 50% de mercurio elemental y un 80% de mercurio oxidado quedaran retenidos en los carbones activos. Cuando dichos carbones fueron impregnados con yodo y azufre se consiguieron retenciones de mercurio elemental más elevadas, alcanzado el 100% y el 80%, respectivamente²⁷.

Se han conseguido asimismo reducir las emisiones de mercurio, arsénico y selenio durante la combustión de carbón hasta un 75% inyectando sorbentes como cal hidratada y caliza⁵⁴. Estos trabajos de nuevo se han realizado en reactores a escala piloto. Cuando los sorbentes inyectados fueron cenizas volantes, llegaron a alcanzarse retenciones de hasta un 50% de mercurio⁹⁵.

El porcentaje de eliminación de mercurio en plantas de combustión de carbón utilizando *scrubbers* en húmedo (tecnología FGD, flue gas desulphurization), puede ser muy variable⁹⁷⁻¹⁰⁰. El *slurry* de caliza o cal hidratada, además de reaccionar con el azufre presente en la corriente gaseosa, es capaz de capturar el Hg(II), pero presenta el inconveniente de que parte de este Hg(II) puede reducirse a Hg⁰ dando lugar a una reemisión de mercurio. En la actualidad, la mayor parte de los estudios sobre captura de Hg(II) en cal en los propios sistemas de desulfuración se centran en conocer los procesos químicos que tienen lugar en estos sistemas y favorecer la oxidación de mercurio para optimizar su captura.⁹⁸

En trabajos a escala de laboratorio, en los que se pretende la evaluación de las características del sorbente, se han utilizado lechos fijos de Ca(OH)₂^{13, 31, 47, 92}, zeolitas y alúminas impregnadas de azufre⁵⁸ y, sobre todo, de carbones activos^{46, 61, 64, 67} encontrándose distintos mecanismos de retención dependiendo del elemento estudiado. También se han empleado los carbones activos en lechos fluidizados obteniéndose mejores condiciones de transferencia de masa y mayores tiempos de retención del sólido⁶². En cualquier caso, como ya se ha mencionado, la eficacia tanto de la utilización de carbones activos como de cal hidratada o caliza y de otro tipo de sorbentes y su aplicación en diseños industriales son cuestiones que todavía se encuentran en fase de estudio y sobre las que deberá profundizarse.

1.3.-RETENCIÓN DE ESPECIES DE MERCURIO, ARSÉNICO Y SELENIO EN FASE GAS UTILIZANDO CENIZAS VOLANTES

Recordemos que durante la combustión del carbón la materia mineral presente descompone y se transforma en cenizas. Parte de esta materia mineral queda retenida en la caldera y el resto se arrastra junto con los gases de combustión. Estas cenizas arrastradas por los gases, que son posteriormente retenidas en precipitadores electrostáticos, ciclones filtros de mangas, etc., se denominan cenizas volantes.

Las cenizas volantes representan el mayor porcentaje de los productos de combustión del carbón. En los Estados Unidos de América suponen alrededor del 58% de estos residuos, y más de la mitad son consumidas, principalmente, como material de construcción¹⁰¹. Como ejemplo de la enorme cantidad de este residuo, podemos citar que en España se obtuvieron del orden de las 8000 kt en 1994¹⁰².

La proporción y características de las cenizas volantes producidas en una central térmica, no solo dependen de las características del carbón sino también del sistema de combustión utilizado y del tipo de caldera, pudiendo llegar en algunos casos a constituir el 90% de la materia mineral originalmente presente en el carbón. Dependiendo de la eficacia de la combustión, las cenizas volantes pueden contener cantidades variables de materia carbonosa (inquemados). De hecho, las modificaciones que se están llevando a cabo en los últimos años en las calderas de carbón pulverizado para disminuir las emisiones de NOx, han originado que se produzca un aumento de estos inquemados, que en algunos casos superan el 10% en peso del total^{101, 103}.

Algunas especies gaseosas originadas en la combustión del carbón condensan o reaccionan en la superficie de las cenizas volantes en distintas zonas de la planta y a distintas temperaturas, llegando a quedar total o parcialmente retenidas en estas partículas⁴. De los tres elementos traza de interés para este trabajo, el arsénico es el que queda retenido en mayor proporción en las cenizas volantes en los procesos convencionales de combustión de carbón, seguido del selenio mientras que el mercurio

es el elemento que, en general, queda retenido en las menores proporciones en la materia particulada y es emitido mayoritariamente en fase gas.

En el caso del mercurio, generalmente se admite que menos del 5% del originalmente presente en el carbón queda en las cenizas volantes. Sin embargo, en algunos casos se han observado mayores retenciones⁶⁹. Las mayores retenciones parecen producirse cuando las condiciones son tales que puede originarse una condensación de las especies de mercurio a bajas temperaturas en los sistemas de separación de partículas¹, pero existen otros factores que pueden incrementar el porcentaje de retención. Se ha observado que, aunque en principio las especies inorgánicas que forman las cenizas volantes (aluminosilicatos vítreos, algunas fases cristalinas como mullita y óxidos de hierro, y sulfatos y óxidos amorfos como anhidrita, cal y periclasa)¹⁰⁴, muestran bajas capacidades para la retención de mercurio⁵⁵, la materia carbonosa presente en las mismas (inquemados) puede retener cantidades apreciables de este elemento^{57,95}.

En lo que se refiere al arsénico y selenio, y como ya se ha comentado, durante los procesos de combustión de carbón ambos elementos quedan retenidos en las cenizas volantes aunque en distinta proporción. En la mayor parte de los casos una elevada concentración del arsénico inicialmente presente en el carbón se concentra en las partículas de las cenizas volantes, bien porque condensa sobre ellas o porque reacciona con alguno de sus componentes. El selenio, en cambio, sería el caso intermedio entre el mercurio y el arsénico ya que en parte puede ser emitido en fase gas (se ha estimado que en una proporción que puede ser próxima al 30%) y en parte en las cenizas volantes, y al igual que en el caso del arsénico, bien condensado sobre las partículas, bien reaccionando con alguno de sus componentes, fundamentalmente junto los óxidos de calcio y sulfatos y en las partículas de inquemados^{2,4}.

La idea de aprovechar las propiedades de las propias cenizas volantes, en condiciones tales que permitan conseguir las máximas retenciones de los elementos traza más volátiles, ha sido poco estudiada, y de nuevo se ha centrado básicamente en la posible retención de mercurio. Para ello se han tratado de utilizar las propiedades de los inquemados presentes en las mismas. Se sugiere que algunas de estas partículas carbonosas podrían ser capaces de retener especies de mercurio, y aunque serían menos efectivas que los carbones activos, podrían como contrapartida utilizarse con costes

mucho menores⁷⁶. Todavía son pocos los estudios realizados para evaluar esta posibilidad, y no se conoce en suficiente profundidad la relación entre contenido y características de los inquemados presentes en las cenizas volantes y su capacidad de retención de mercurio. En estudios realizados con una serie de cenizas volantes de distintas procedencias, se ha observado que, efectivamente, la cantidad de este elemento retenido en distintas cenizas volantes depende no solo del contenido en inquemados de las mismas, sino también de las diferentes características de los mismos, observándose una clara dependencia entre el área superficial y la cantidad de Hg^0 adsorbido^{55,57}. El establecimiento del tiempo de contacto necesario para optimizar estas retenciones deberá ser estudiado en detalle, pero se ha observado⁵⁹ que un sistema de reciclado de cenizas en la planta de combustión podría favorecer estas retenciones.

En la evaluación del papel de las cenizas volantes en la retención de mercurio, se ha sugerido en varios estudios que las cenizas volantes pueden catalizar la oxidación de Hg^0 , poco reactivo, a mercurio oxidado que en principio sería más fácilmente capturado en la mayor parte de los sorbentes. Si como se sugiere, el mercurio elemental pudiera oxidarse en la superficie de las cenizas volantes, este mercurio oxidado podría ser recogido más fácilmente, por ejemplo, en los *scrubbers* en húmedo o en seco instalados en algunas centrales térmicas^{97,105-107}. Algunos experimentos llevados a cabo con cenizas volantes para retener mercurio en un reactor de lecho fijo a escala de laboratorio pusieron de manifiesto que los óxidos de hierro son particularmente efectivos en la oxidación de mercurio elemental^{97, 108-109}, sin embargo, otros estudios demuestran que no son las cenizas volantes ricas en hierro las que catalizan la oxidación de mercurio, sino las cenizas ricas en aluminosilicatos¹⁰⁵. Estos hechos no han sido claramente demostrados y se ha observado que otros constituyentes de las cenizas volantes tales como los inquemados y los compuestos de calcio también pueden contribuir a favorecer la formación de mercurio oxidado¹⁰⁶. Pero como ya hemos comentado, la oxidación del Hg^0 dependerá no solo de la composición de las cenizas volantes, sino también de la composición del gas, particularmente de la cantidad de HCl , NO_x y SO_2 ^{61, 110}, por lo que, dado que la química de la oxidación de mercurio es muy compleja, se hace necesario llevar a cabo un mayor número de estudios encaminados a esclarecer todas estas cuestiones.

Son pocos los estudios en los que se pretenden aprovechar las propiedades de las cenizas volantes como sorbentes para la retención de arsénico y selenio, pero se han llevado a cabo algunos trabajos con interesantes resultados, tanto en atmósferas de gasificación como inerte^{13,111}. En procesos de gasificación a altas temperaturas se encontró que las cenizas son materiales capaces de retener tanto compuestos de arsénico como de selenio, lo que se justifica debido a las reacciones de estos elementos con algunas de las especies de Ca y el Fe presentes en las mismas¹¹¹. Los estudios realizados en atmósfera de N₂, sin embargo, ponen de manifiesto que al disminuir la temperatura aumenta la retención de arsénico, indicando que hay una adsorción física entre las cenizas y las especies de arsénico y no una interacción química entre el CaO y As₂O₃¹³.

Llegar a aprovechar la capacidad de retención en las propias cenizas volantes originadas durante la combustión de los compuestos de mercurio, y también de arsénico y selenio, es una cuestión de enorme interés si consideramos que las cenizas volantes son un residuo del propio proceso.

2.-OBJETIVOS Y PLANTEAMIENTO DEL TRABAJO

Considerando

- a) la necesidad de conseguir que los procesos de producción de energía a partir de carbón se lleven a cabo de la manera más limpia posible reduciendo las emisiones contaminantes hasta niveles mínimos, y
- b) que no se han desarrollado hasta el momento suficientes metodologías o procesos que permitan la reducción de emisiones de elementos metálicos tóxicos, tal y como se ha llevado a cabo para otras especies contaminantes tales como los compuestos de azufre,

El objetivo último del trabajo que se presenta fue identificar la eficiencia de distintos sorbentes para la retención de algunos compuestos metálicos tóxicos presentes en los procesos de combustión y gasificación de carbón a temperaturas comprendidas entre 120 y 400°C.

Los objetivos inmediatos se centraron en cinco aspectos;

1.-Estimar de forma teórica la composición de las distintas especies de mercurio, arsénico y selenio formadas en los procesos de combustión y gasificación del carbón,

así como aquellas que estarían presentes en los gases a temperaturas a las que fuera posible su depuración, previamente a su emisión por la chimenea.

2.-Determinar las capacidades de retención de distintos tipos de carbones activos y de cenizas volantes para la retención de compuestos de Hg, As y Se presentes en fase gas y procedentes de la combustión y gasificación del carbón.

3.-Evaluar la influencia en el porcentaje de retención de distintas variables de operación, tales como temperatura, tamaño de partícula y composición de la atmósfera en la que se encuentran las especies de mercurio, arsénico y selenio.

4.-Determinar la influencia en la retención de cada elemento del tipo de carbón activo utilizado, así como del contenido y forma de azufre presentes en el mismo y del tipo de cenizas volantes según su procedencia, así como de la concentración de inquemados en las mismas.

5.-Evaluar la capacidad de retención de los sorbentes para distintas especies de mercurio (Hg^0 y HgCl_2).

Para alcanzar estos objetivos;

1.- Se realizó un estudio teórico, basado en datos termodinámicos en equilibrio, utilizando el programa *HSC Chemistry*, que nos permitió estimar las especies de los elementos traza de interés que pudieran estar presentes en condiciones similares a las de combustión y gasificación de carbón, así como en las condiciones experimentales utilizadas en este estudio.

2.- Se llevó a cabo un estudio experimental empleando un reactor a escala de laboratorio. Los experimentos se realizaron en atmósferas, preparadas a partir de gases puros, similares a las obtenidas en procesos de combustión y gasificación de carbones. El mercurio en fase gas se obtuvo por evaporación de Hg^0 y HgCl_2 en experimentos independientes con el fin de evaluar la capacidad de retención de los sorbentes para

distintas especies de mercurio. Las especies de arsénico y selenio en fase gas se obtuvieron por evaporación de As_2O_3 y Se, respectivamente.

-Para el estudio experimental se seleccionaron los siguientes materiales como sorbentes:

Carbones activos que pueden clasificarse en dos grupos:

- 1.-Carbones activos comerciales Norit RB3 y RBHG3, el segundo de los cuales se ha preparado por impregnación del primero con azufre en fase gas.
- 2.-Carbones activos preparados a partir de un carbón mineral de alto contenido en azufre. Estos carbones se han denominado CA, CASU y CAPSU, y los dos últimos se han preparado por impregnación del carbón CA con distintos compuestos de azufre en disolución.

Cenizas volantes de dos procedencias:

- 1.- Una ceniza volante procedente de una central térmica de carbón pulverizado: CTA.
- 2.- Una ceniza volante procedente de una central térmica de lecho fluidizado: CTP.

-Todos estos materiales han sido caracterizados previa y posteriormente a su utilización por distintas técnicas:

- 1.-Métodos normalizados y espectrometría de absorción atómica para los análisis inmediato y elemental y composición de cenizas.
- 2.-Medidas del área superficial y porosidad de los sorbentes en un equipo de adsorción volumétrica de gases.
- 3.-Análisis por difracción de rayos X (DRX), espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIRS), microscopía electrónica de barrido acoplada a un analizador de rayos X de dispersión de energías (SEM/EDX), espectroscopia

fotoelectrónica de rayos X (XPS) y microscopía óptica con el fin de estudiar las transformaciones morfológicas, cristalinas y de grupos funcionales así como la distribución del elemento retenido en los sorbentes post-retención.

-Los análisis de mercurio retenido en los sorbentes se llevaron a cabo en un analizador automático AMA y absorción atómica de vapor frío, mientras que los de arsénico y selenio se realizaron por ICP-MS y ICP-MS Generación de hidruros. La calidad de resultados obtenidos mediante estas técnicas se estudiaron previamente utilizando dos tipos de muestras de referencia. Por una parte se utilizaron muestras patrón de carbón y cenizas volantes con contenidos certificados de estos elementos y, por otra, muestras de referencia de carbón activo preparadas específicamente en este trabajo, debido a que no existen patrones de carbones activos con contenidos en mercurio, arsénico y selenio certificados, ni patrones de carbón con concentraciones de estos elementos del orden de las obtenidas en los carbones activos post-retención.

-Los porcentajes de retención del elemento en estudio en los experimentos realizados en distintas condiciones se determinaron en una serie de experiencias sucesivas en las que se incrementó el tiempo del experimento y, como consecuencia, la cantidad de elemento que pasó a través del sorbente, evaluándose:

- a) La eficiencia, como el porcentaje de elemento retenido en unas condiciones dadas.
- b) La capacidad de retención, como la máxima concentración de elemento que queda retenida en el sorbente.

3.-METODOLOGÍA, TÉCNICAS Y EQUIPOS

Para alcanzar los objetivos propuestos, se llevó a cabo un estudio experimental empleando un reactor a escala de laboratorio utilizado en trabajos anteriores.^{22, 90, 111} Los experimentos se realizaron en atmósferas preparadas a partir de gases puros, similares a las obtenidas en la combustión y gasificación de carbón y conteniendo las especies del elemento estudiado. La estimación de la composición de los elementos en estas atmósferas, y en distintas condiciones, se realizó teóricamente a partir de datos termodinámicos utilizando el programa HSC Chemistry (apartado 4).

Puesto que el mayor interés del presente trabajo era la evaluación de distintos sorbentes para retener el mercurio en fase gas producido en los procesos de utilización de carbón para la producción de energía, la selección de los sorbentes se basó en sus posibles características para retener este elemento. Pero además, se evaluó su capacidad de retención para otros dos elementos de interés medioambiental: As y Se.

De manera simplificada, podemos considerar que el trabajo se llevó a cabo siguiendo la siguiente secuencia:

- Selección de elementos a estudiar.
- Selección y preparación de los sorbentes.
- Estudio teórico basado en datos termodinámicos.
- Puesta a punto de métodos de análisis para los elementos retenidos en los sorbentes.
- Caracterización de los sorbentes antes y después de los experimentos de retención.
- Desarrollo de los experimentos en distintas condiciones.

A continuación se describe la metodología, técnicas y equipos utilizados para el desarrollo de cada una de estas partes del trabajo.

3.1.-SELECCIÓN DE ELEMENTOS

De entre los elementos contaminantes del aire (As, Be, Cd, Co, Cr, Hg, Mn, Ni, Pb, Sb, y Se), todos ellos presentes en el carbón en distintas proporciones, el Hg es el de mayor interés en lo que se refiere a sus emisiones en los procesos de utilización del carbón. Además, el Se es un elemento que puede emitirse en una elevada proporción en fase gas y el As, que queda retenido en elevadas proporciones en las cenizas en los procesos de combustión, puede incrementar considerablemente su volatilidad en los de gasificación. El resto de los elementos son emitidos a la atmósfera desde los procesos de combustión y gasificación mayoritariamente en forma particulada. Por ello, y sin olvidar que el elemento de mayor interés en este trabajo es el Hg, se han estudiado simultáneamente las posibles retenciones de As y Se en los sorbentes seleccionados. A lo largo de esta memoria mencionaremos estos elementos como tales, aunque siempre teniendo en cuenta que en muchos casos al hacerlo nos referimos a sus compuestos.

3.2.- SELECCIÓN Y PREPARACIÓN DE LOS SORBENTES

Los sorbentes utilizados pueden clasificarse en tres grupos. En el primero se incluyen los carbones activos comerciales (Norit RBHG3 y Norit RB3), en el segundo carbones activos preparados a partir de un carbón mineral rico en azufre (CA, CA-SU y CA-PSU) y en el tercer grupo están las cenizas volantes (CTA y CTP), de las que a su vez se han separado fracciones conteniendo distintas proporciones de inquemados.

Los carbones activos se han seleccionado por ser los sorbentes por excelencia para la eliminación de mercurio del gas natural, aire, hidrógeno y otros gases. Además de su alta área superficial, los carbones activos pueden dar lugar a fenómenos de adsorción química que los hace muy válidos para ser empleados como sorbentes. De entre la oferta de carbones activos comerciales de los que podría esperarse un buen

comportamiento para la retención de mercurio, se han utilizado los denominados Norit RB3 y Norit RBHG3. La peculiaridad e interés de estos carbones se encuentra en el hecho de que el carbón RBHG3 se obtuvo por impregnación del carbón RB3 con compuestos de azufre con lo que sus propiedades y características solamente se diferencian en lo que conlleva la impregnación con azufre. La utilización de estos carbones activos comerciales nos ha permitido interpretar los fenómenos de retención de mercurio, habiéndose utilizado como los materiales de referencia “óptimos“, con los que podrían compararse el resto de sorbentes. Sin embargo su utilización en la práctica en procesos de combustión y gasificación de carbón, podría suponer un incremento en los costes del proceso.

Una alternativa, que podría considerarse como más económica, o que al menos supone la reutilización de un producto que en principio no podría ser consumido directamente en combustión, es la utilización de carbones activos preparados a partir de carbones cuyo contenido en azufre sobrepasa los límites tolerados. Por este motivo se estudió la eficacia como sorbentes para Hg, As y Se, de tres carbones activos (CA, CASU y CAPSU) preparados por activación de un pirólizado de un carbón mineral que está disponible en grandes cantidades, y cuyo contenido en S es del orden del 6.2 %. El sorbente CA fue preparado por pirólisis y activación física de un carbón subbituminoso y contiene un 5.2 % de S (Anexo I). CASU es el mismo carbón activo impregnado con una disolución de sulfuro de sodio y secado a temperatura ambiente y CAPSU fue preparado también a partir del CA, pero en este caso la impregnación se llevó a cabo con un polisulfuro de sodio. Los carbones activos CA, CASU y CAPSU, han sido preparados en el Instituto de Carboquímica (CSIC) dentro del proyecto *ECSC Research Project 7220-ED-095* (Anexo I).

En lo que se refiere a las cenizas volantes, además del interés que puede tener el conocimiento de los fenómenos por los que tienen lugar la retención de elementos traza en las mismas, su utilización en el presente trabajo se ha centrado principalmente en la búsqueda de la interpretación de las posibles retenciones que pudieran producirse en los inquemados que contienen, y más concretamente en la posibilidad de que estos inquemados se comporten como buenos sorbentes de mercurio. En la práctica, la reutilización o reciclado de las cenizas volantes, o de parte de sus constituyentes, sería de enorme interés tanto desde el punto de vista económico como medioambiental. Las

cenizas volantes son un residuo muy abundante de la combustión de carbón y, aunque parte de este residuo se utiliza como material de relleno o construcción, son enormes las cantidades de cenizas que se depositan en escombreras.

Las cenizas volantes están constituidas por una gran variedad de especies. Contienen, entre otros, óxidos de silicio, aluminio y calcio, además de proporciones variables de materia orgánica (inquemados) de relativamente alta área superficial, siendo su tamaño de partícula inferior a las 100 μm . Estas características las hace susceptibles de comportarse como sorbentes por su posible capacidad de adsorción física y química. Las dos muestras de cenizas volantes utilizadas en este trabajo son de muy distintas características, no solo debido a la diferencia del combustible del que proceden sino también al hecho de que se han obtenido en procesos de combustión muy distintos. Por un lado se ha utilizado una muestra de ceniza volante procedente de la combustión de carbón bituminoso muy rico en estériles, en una caldera de lecho fluidizado en la que se utiliza caliza, denominada por su origen Central Térmica de la Pereda (CTP). Por otra parte se ha empleado una ceniza de una planta de combustión de carbón pulverizado denominada Central Térmica de Anllares (CTA), en la que se utilizan carbones de alto rango como combustibles.

Con el fin de estudiar la influencia del tamaño de partícula en la retención de mercurio, se realizaron experimentos utilizando los carbones activos comerciales a tres tamaños diferentes. Los carbones originales RB3 y RBHG3, fueron suministrados en forma de cilindros de 3 mm diámetro y es el tamaño que hemos denominado original. Además a partir de esta muestra se han preparado dos fracciones por molienda y tamizado de estos cilindros de 3 mm. Para ello una porción de esta muestra se molió a tamaño inferior de 0.85 mm y esta fracción se separó a su vez en tres fracciones granulométricas por tamizado, cuyos tamaños fueron 0.85-0.5 mm, 0.5-0.2 mm y <0.2 mm, siendo esta última rechazada. Las dos primeras fracciones fueron caracterizadas en cuanto a su contenido en cenizas y azufre y se han utilizado en los experimentos de retención. Los carbones activos preparados a partir de carbón mineral (CA, CASU y CAPSU) se utilizaron tal y como fueron suministrados y su tamaño estaba comprendido entre 0.2-0.5 mm.

En el caso de las cenizas volantes su tamaño original fue en ambos casos inferior a 0.2 mm. Las muestras denominadas como ceniza original tienen pues este tamaño, y

se han utilizado en todos los casos mezcladas con arena de un tamaño de 0.1-0.2 mm. Con el fin de estudiar la influencia de algunos de los componentes de estas cenizas en la retención de mercurio, y más concretamente con el fin de identificar la capacidad de retención de los inquemados presentes en las mismas, se llevó a cabo la concentración de los inquemados por distintos procedimientos. Estos procedimientos fueron las separaciones granulométricas, la aglomeración con aceites o una combinación de ambos métodos.

En primer lugar, se llevó a cabo una granulometría por tamizado en húmedo de cada una de las muestras de cenizas. De esta manera se han obtenido una serie de fracciones de distintos tamaños en cada una de las cuales se determinó la pérdida por calcinación (LOI), asignándose de forma aproximada el contenido en inquemados a la LOI. Los resultados del análisis granulométrico de las cenizas CTA y CTP se dan en las Tablas 3.1 y 3.2.

Tabla 3.1.-Análisis granulométrico de la ceniza volante CTA

Fracción	Tamaño (µm)	Peso (%)	Cenizas (%)	LOI (%)	Cenizas Acumuladas (%)
1	>150	3.00	77.61	22.39	77.61
2	150-125	1.62	80.53	19.47	78.64
3	125-100	2.66	83.46	16.54	80.40
4	100-80	4.03	84.47	15.53	81.85
5	80-63	4.87	86.95	13.05	83.38
6	63-45	9.38	89.81	10.19	85.74
7	45-32	9.59	91.67	8.33	87.36
8	32-20	9.71	94.38	5.62	88.88
9	20-12	17.04	97.31	2.69	91.20
10	<12	38.11	99.00	1.00	94.17

Como puede observarse, el comportamiento de las dos cenizas volantes fue muy distinto. Mientras que en las cenizas CTA los inquemados se concentraron en las

fracciones de mayor tamaño, siendo la LOI de la fracción >150 μm del orden del 22% (Tabla 3.1), en el caso de la ceniza volante CTP, los inquemados se reparten de manera muy homogénea en todas las fracciones granulométricas, aunque concentrándose muy ligeramente en las fracciones de menor tamaño (Tabla 3.2) y siendo máximo en las fracciones 20-36 μm . A la vista de estos resultados, además de las cenizas originales CTA y CTP, se ha utilizado una fracción granulométrica de CTA enriquecida en inquemados, la fracción >150 μm .

Tabla 3.2.-Análisis granulométrico de la ceniza volante CTP

Fracción	Tamaño (μm)	Peso (%)	Cenizas (%)	LOI (%)	Cenizas Acumuladas (%)
1	>150	0.98	98.21	1.79	98.21
2	150-125	1.47	98.24	1.76	98.23
3	125-100	10.11	98.17	1.83	98.12
4	100-80	7.89	97.71	2.29	98.00
5	80-63	8.31	96.80	3.20	97.65
6	63-45	18.45	93.35	6.65	95.97
7	45-36	7.30	92.39	7.61	95.49
8	36-32	6.08	89.13	10.9	94.85
9	32-20	8.44	90.47	9.53	94.32
10	<20	30.97	93.61	6.39	94.02

Los inquemados presentes en las fracciones de la ceniza CTA que presentaban mayores valores de LOI (>150 μm , 125-150 μm y 100-125 μm), se concentraron mediante aglomeración con un aceite vegetal, utilizando el procedimiento descrito en el Anexo II. Este método consiste en la adición de un aceite o líquido inmisible a una suspensión acuosa de partículas de carbón en agitación. Las partículas de carbón de naturaleza oleofílica se unen selectivamente al aceite, que desplaza el agua de su superficie para formar los aglomerados, mientras que la materia mineral que le acompaña, de naturaleza hidrófila permanece en la suspensión. En realidad, lo que ocurre es que las partículas se recubren de aceite. Estas partículas recubiertas de aceite

colisionan entre sí, formando puentes líquidos y dando lugar a los aglomerados¹¹² que son posteriormente separados del rechazo mediante diversos métodos. La formación de estos aglomerados depende de diversos factores tales como: tipo e intensidad de la agitación, cantidad y tipo de aceite, etc.¹¹³⁻¹¹⁴

En la Tabla 3.3 se muestran los porcentajes de recuperación, contenido en cenizas y pérdida por calcinación (LOI) de todas las fracciones aglomeradas utilizando distintas concentraciones de un aceite vegetal que había sido usado en cocina.

Tabla 3.3.-Rendimientos en peso y porcentajes de cenizas de los concentrados de aglomeración con un aceite vegetal

	Concentracion de aceite vegetal			
	(% peso)			
	<i>20</i>	<i>15</i>	<i>10</i>	<i>5</i>
<i>>150 μm</i>				
Rendimiento (%)	47.16	42.84	25.18	24.43
Cenizas (%)	65.96	54.32	37.10	26.97
LOI (%)	34.04	45.68	62.90	73.03
<i>150-125 μm</i>				
Rendimiento (%)		33.13	20.21	19.00
Cenizas (%)		60.62	39.03	28.30
LOI (%)		39.98	60.97	73.70
<i>125-100 μm</i>				
Rendimiento (%)		48.35	24.41	21.79
Cenizas (%)		76.99	56.24	46.57
LOI (%)		23.01	43.76	53.43

Como puede observarse, la muestra con mayor contenido en inquemados, próxima a un 75%, se consiguió a partir de la fracción $>150 \mu\text{m}$ y utilizando una concentración de aceite del 5%.

Como resumen, en la Tabla 3.4 se describen todas las muestras de cenizas volantes y fracciones utilizadas en el presente trabajo y su contenido en inquemados estimado como LOI.

Tabla 3.4.-Contenido en inquemados de las cenizas y fracciones utilizadas

Muestra de ceniza volante o fracción	LOI
CTA orig.	5.70
CTA >150	22.4
CTA >150 agl.	73.0
CTP orig.	3.78

3.3.-ESTUDIO TEÓRICO BASADO EN DATOS TERMODINÁMICOS

En el presente trabajo se han utilizado cálculos termodinámicos de equilibrio con dos objetivos diferentes:

1.-Predecir cuales serán las especies gaseosas de mercurio, arsénico y selenio producidas en la combustión y gasificación de carbón, así como aquellas que estarían presentes a las temperaturas a las que puede llevarse a cabo la limpieza de gases.

Para ello se han utilizado en los cálculos aquellos compuestos en los que, a partir del conocimiento actual, se espera que los elementos objeto de estudio se encuentren presentes en el carbón, y temperaturas similares a las de los procesos de combustión y gasificación.

2.-Estimar la composición del gas que está pasando a través del lecho de sorbente durante el estudio experimental, y compararla con la predicha para condiciones de combustión y gasificación de carbón.

La estimación teórica nos permite evaluar cuales serán las especies de mercurio, arsénico o selenio que pueden interaccionar física o químicamente con el sorbente.

El estudio teórico se realizó en las mismas condiciones del trabajo experimental; a presión atmosférica y a temperaturas comprendidas entre 25 y 450°C. Para ello se utilizó el programa HSC Chemistry, que permite simular equilibrios termodinámicos de reacción y es capaz de llevar a cabo cálculos termodinámicos convencionales de forma rápida y sencilla. El programa utiliza una base de datos en la que se recogen valores de entalpía, entropía y capacidad calorífica, para más de 15000 especies. La composición en el equilibrio se calcula a través de un programa basado en la minimización de la energía libre de Gibbs. Este software permite modificar las cantidades de las diferentes sustancias implicadas en la reacción y el programa determina los productos formados, teóricamente, en el equilibrio.

Deberá considerarse en cualquier caso, que puesto que no existe una teoría general completa que combine adecuadamente la termodinámica, la no-idealidad y la cinética de los procesos, para verificar los resultados es imprescindible el trabajo experimental.

Entre las limitaciones de los cálculos termodinámicos llevados a cabo con el programa HCS Chemistry debemos destacar que existe la posibilidad de que se formen compuestos que no estén en la base de datos. Estas especies evidentemente no son tenidas en cuenta a la hora de analizar los equilibrios y pueden producir finalmente resultados erróneos.

Las especies consideradas para mercurio arsénico y selenio se dan en la Tabla 3.5. No obstante, a pesar de estas limitaciones, mediante estos cálculos termodinámicos, se ha podido determinar qué procesos son posibles y cuáles imposibles, información muy útil a la hora de realizar la planificación para el trabajo experimental y de interpretar los resultados obtenidos.

Tabla 3.5.-Especies estables consideradas en los cálculos termodinámicos

<i>Elemento</i>	<i>Especies termodinámicas</i>	
	<i>Especies gaseosas</i>	<i>Especies condensadas</i>
<i>Mercurio</i>	Hg; Hg ₂ ; HgCl; HgCl ₂ ; HgH; HgO; HgS; Hg(CH ₃) ₂	Hg; Hg(CN) ₂ ; HgCO ₃ ; Hg ₂ CO ₃ ; HgCl; HgCl ₂ ; Hg ₂ Cl ₂ ; Hg ₂ (N ₃) ₂ ; HgO; HgO(Y); Hg ₂ O; HgS; HgS(M); Hg ₂ S; HgSO ₄ ; Hg ₂ SO ₄
<i>Arsénico</i>	As; As ₂ ; As ₃ ; As ₄ ; AsN; AsO; As ₂ O ₃ ; AsH ₃ ; AsCl ₃ ; AsS; As ₂ S ₃ ; As ₄ S ₄ ; As ₄ O ₆ ; As ₄ O ₁₀ ; AsH(H ₃) ₂ ; AsH ₂ (H ₃); As(H ₃) ₃	As; As(Y); As ₂ O ₃ ; As ₂ O ₃ (A); As ₂ O ₃ (OR); As ₂ O ₃ (C); As ₂ O ₄ ; As ₂ O ₅ ; As ₄ O ₆ ; As ₄ O ₆ (M); AsS; As ₂ S ₂ ; As ₂ S ₃ ; As ₄ S ₄ ; As ₄ S ₆ ; As ₂ O ₅ *4H ₂ O; NH ₄ H ₂ AsO ₄ ; FeAs; AsCl ₃ ; Fe ₃ (AsO ₄) ₂ ; FeAsO ₄ ; FeAsS; FeAs ₂ ; Ca(AsO ₂) ₂ ; Ca ₃ (AsO ₄) ₂ ; Ti ₃ (AsO ₄) ₂ ; ZnAs ₂ ; Zn ₃ (AsO ₄) ₂ ; Zn ₃ As ₂
<i>Selenio</i>	CSe; CSe ₂ ; H ₂ Se; Se; Se ₂ ; Se ₃ ; Se ₄ ; Se ₅ ; Se ₆ ; Se ₇ ; Se ₈ ; SeCl ₂ ; SeCl ₄ ; NSe; Se ₂ Cl ₂ ; Sse; SeO; SeO ₂ ; AlSe; Al ₂ Se; Al ₂ Se ₂ ; SiSe; SiSe ₂ ; TiSe; ZnSe	CSe ₂ ; Se; SeCl ₄ ; Se ₂ Cl ₂ ; SeO ₂ ; SeO ₃ ; Se ₂ O ₅ ; NH ₄ HSe; Se(A); Se(M); Se(R); CaSeO ₄ *2H ₂ O; CaSeO ₄ ; ZnSe; FeSe; CaSe; CaSeO ₃ *2H ₂ O; FeSe ₂ ; SiSe ₂ ; Fe ₂ (SeO ₃) ₃ ; ZnSeO ₃ ; Al ₂ Se ₃ ; FeSe _{0,961} ; FeSe _{1,114} ; FeSe _{1,143} ; FeSe _{1,333} ; TiSe _{0,5} ; TiSe _{0,8} ; TiSe; TiSe _{1,5} ; TiSe ₂

3.4.-MÉTODOS DE ANÁLISIS PARA LOS ELEMENTOS RETENIDOS EN LOS SORBENTES

La capacidad de retención de los sorbentes fue estimada mediante la determinación de la cantidad de elemento retenido en los mismos, para lo que se han evaluado diferentes métodos. Estos métodos se han seleccionado teniendo en cuenta las características de

los sorbentes y el rango de concentración del elemento que se espera quede retenido en las diferentes condiciones. En algunos casos, como es el análisis de mercurio en el analizador automático de mercurio (AMA 254), las muestras sólidas pueden analizarse directamente. Para el resto de los análisis es necesario llevar a cabo su disolución. La disolución de las muestras se realizó en todos los casos en un horno microondas. Las técnicas empleadas para el análisis de Hg, As y Se en disolución fueron: analizador automático (AMA 254), ICP-MS y espectrometría de absorción atómica-vapor frío para el mercurio (CV/AAS); ICP-MS y espectrometría de absorción atómica-generación de hidruros (HG/AAS) para el arsénico, y por último ICP-MS y HG/ICP-MS para el selenio.

3.4.1.-Muestras de referencia

Para poder evaluar la calidad de los resultados obtenidos por los métodos analíticos propuestos, es necesario el empleo de muestras de referencia. Aunque existen muestras patrón de carbones minerales con contenidos certificados de mercurio, arsénico y selenio, hasta el momento no se dispone de patrones de carbones activos para dichos elementos. Por esta razón, en el presente trabajo, se han preparado muestras de referencia de carbones activos conteniendo Hg, As y Se en cantidades conocidas. Además, se han utilizado las muestras de carbones patrón SARM 19, SARM 20, BCR 40, BCR 180 y BCR 182 y la muestra de ceniza volante patrón 1633b.

La preparación de las muestras de referencia de carbón activo cargadas homogéneamente con mercurio, arsénico y selenio se realizó por el método de impregnación incipiente. Este método consiste en impregnar el carbón activo con una disolución acuosa, de modo que la cantidad de disolución sea justamente la necesaria para llenar los poros e intersticios del material. Es importante que no haya un exceso de disolución ya que provocaría que la impregnación no fuese homogénea y al secarse la muestra el elemento precipitaría en la superficie de las partículas del carbón. La determinación del volumen mínimo de disolución se llevó a cabo añadiendo, gota a gota, agua destilada a 1 g de carbón y homogeneizando cuidadosamente el producto después de la adición con una espátula. Una vez conocido el volumen de disolución impregnante se procedió a la impregnación de porciones de 3 g de carbón en un mortero, en donde se mezcló y homogeneizó cuidadosamente antes de ser secado a

temperatura de 40°C. Todas las porciones de 3 g así obtenidas se mezclaron y homogeneizaron posteriormente. El volumen de impregnación para los carbones activos Norit RBHG3 y Norit RB3 utilizados en la preparación de los patrones, fue de 1.15 ml g⁻¹ y 1.3 ml g⁻¹, respectivamente. En la Tabla 3.6 aparecen las diferentes muestras de referencia preparadas por este método. Para el análisis de mercurio se han preparado dos muestras de referencia usando el carbón Norit RBHG3, denominadas CA1 y CA10. Para la impregnación de estos carbones se utilizaron disoluciones de HgCl₂ de 1 y 10 µg ml⁻¹ de mercurio respectivamente. La concentración final de mercurio en las muestras de referencia fue de aproximadamente 1.15 y 11.5 µg g⁻¹ respectivamente, sin considerar posibles errores en la preparación. La muestra de referencia para el arsénico se preparó del mismo modo partiendo del carbón Norit RB3 y de una disolución que contenía 10 µg g⁻¹ de este elemento. La concentración final de arsénico en el carbón fue de 13 µg g⁻¹. Para el selenio se prepararon dos muestras de referencia, una de ellas usando el carbón activo Norit RBHG3 (CAsE1) y la otra con el Norit RB3 (CAsE2) partiendo de una disolución que contenía 15 µg g⁻¹ de este elemento. Las concentraciones finales de selenio en estas muestras de referencia fueron 17.3 y 19.5 µg g⁻¹ respectivamente.

Tabla 3.6.-Muestras de referencia preparadas por el método de impregnación incipiente.

Mercurio	Arsénico	Selenio
CA1 (1.15 µg g ⁻¹)	CAAs (13 µg g ⁻¹)	CAsE1 (17.3 µg g ⁻¹)
CA10 (11.5 µg g ⁻¹)		CAsE2 (19.5 µg g ⁻¹)

3.4.2.-Métodos de disolución de la muestra: Digestión en bombas cerradas a baja temperatura y en un horno microondas

Una vez finalizado el experimento de retención, la cantidad de mercurio, arsénico y selenio retenida se evaluó determinando la concentración de este elemento en el sorbente. Para ello, en la mayor parte de los casos, se requiere llevar a cabo la disolución de la muestra. En el caso del mercurio, cuando la concentración retenida es

baja, su determinación puede llevarse a cabo directamente en la muestra sólida. Si la concentración retenida es alta, deberá disolverse la muestra y analizar una alícuota de esta disolución, para lo que se han estudiado distintos procedimientos, basados en la extracción con HNO_3 . La digestión con HNO_3 ha sido asimismo el método seguido para la extracción del arsénico y selenio retenidos en los sorbentes.

La extracción de mercurio con ácidos se estudió de manera comparativa por dos métodos: digestión en bombas cerradas a baja temperatura y digestión en un horno microondas. Para la digestión en bombas cerradas se pesan 50 mg de muestra a los que se añaden 10 ml de HNO_3 65% suprapur. Las bombas cerradas son calentadas a 90°C durante 24 horas. Después de que las bombas se hayan enfriado, se filtran, se añade 1 ml de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 5%, para estabilizar las disoluciones de mercurio, y se enrasa a 50 ml con agua MILLI-Q. En esta disolución se determina posteriormente el mercurio por el método elegido.

La digestión en horno microondas presenta en principio ventajas frente a las bombas cerradas en cuanto a que es un método más rápido, el consumo de ácidos es mínimo, las condiciones térmicas de digestión son reproducibles, se reduce la contaminación y se evita la pérdida de elementos por volatilización, puesto que se lleva a cabo en vasos cerrados. Recordemos brevemente que un instrumento típico de microondas utilizado para el calentamiento y extracción o disolución de muestras sólidas consta básicamente de cinco componentes: El generador de microondas (magnetron), la guía de ondas, la cavidad del microondas, un ventilador y un plato giratorio. Las microondas se producen en el magnetron y se propagan a través de la guía de ondas siendo inyectadas directamente en la cavidad del microondas donde el ventilador distribuye la radiación entrante en diferentes direcciones. El equipo para llevar a cabo la extracción del mercurio en el presente trabajo fue un horno MILESTONE MLS 1200, adecuado para digestiones químicas, con la cavidad interior protegida de la corrosión por vapores ácidos. Dispone de un sistema automático de apertura y cierre de los vasos (ACM 100) que garantiza un cierre totalmente hermético, un extractor de vapores (EM5) y un carrusel de muestras con capacidad para seis vasos. Estos vasos (bombas de digestión) fueron de PTFE (Politetrafluoroetileno). Como dispositivo de seguridad, estas bombas van provistas de un disco de rotura del mismo material, por donde se rompería en caso de sobrepresión, y de un anillo de silicona.

Como alternativa se ha utilizado otro tipo de carrusel con apertura y cierre manual con capacidad para diez vasos. En este último caso, los vasos son de TFM (tetrafluorometasil), un material basado en el PTFE pero que presenta nuevas ventajas como por ejemplo que permite trabajar a temperaturas superiores.

Para llevar a cabo la digestión en microondas, se pesan aproximadamente 50 mg de muestra en la bomba de teflón y se añaden 10 ml de HNO₃ 65% suprapur. Se cierran las bombas, se colocan en el carrusel y se introducen en el microondas. El programa de digestión utilizado consta de un paso que dura 2 minutos a una potencia de 500 W. A continuación, las bombas se enfrían en baño de hielo y se abren. Una vez filtradas las muestras, se añade 1 ml de K₂Cr₂O₇ 5% y se enrasan a 50 ml con agua MILLI-Q.

El arsénico y selenio retenidos en los sorbentes se extrajeron asimismo en un horno microondas de forma similar a como se realizó la digestión de mercurio. En este caso, se pesan aproximadamente 50 mg de muestra y se añaden 7.5 ml de HNO₃ 65% suprapur. El programa de digestión consta de un paso que dura 4 minutos a una potencia de 500 W. Después de enfriadas y filtradas, las disoluciones se enrasan a 50 ml con agua MILLI-Q.

3.4.3.-Análisis de mercurio, arsénico y selenio por ICP-MS.

La espectroscopía de masas de acoplamiento inductivo (ICP-MS)¹¹⁵⁻¹¹⁶ presenta una sensibilidad muy elevada, lo que permite la determinación de las concentraciones más bajas de elementos retenidos en los carbones activos. La técnica también es adecuada para la determinación de las concentraciones más altas puesto que la precisión y exactitud obtenidas permite realizar los análisis por simple dilución. Sin embargo, esta técnica no está libre de interferencias¹¹⁷⁻¹¹⁸ y se ve afectada por efectos de matriz¹¹⁹⁻¹²⁰. No obstante, debido a que presenta bajos límites de detección, amplio rango dinámico lineal y versatilidad, el ICP-MS es un método adecuado para el análisis de trazas en muestras de distinta naturaleza.¹²¹⁻¹²⁵

El ICP es un gas parcialmente ionizado, típicamente Argón (ionización <1%), producido en una antorcha de cuarzo mediante energía de radiofrecuencias (1-2.5 kW). La muestra, en forma de un fino aerosol líquido, se introduce a través del canal central del plasma, que se encuentra a una temperatura de unos 5500-7500°C donde

inmediatamente es desolvatada, vaporizada, atomizada e ionizada. Los iones formados en el ICP son extraídos del canal central del plasma (presión atmosférica) a través de una interfase de extracción, a presión reducida, formando un chorro gaseoso supersónico y son introducidos en el espectrómetro de masas y detectados por un multiplicador de electrones según los valores de su relación masa/carga (m/z). El equipo utilizado en este trabajo fue un HP-4500, con un nebulizador neumático babington. La interfase empleada está formada por dos conos metálicos de níquel. Los parámetros instrumentales y las condiciones de operación se muestran en la Tabla 3.7.

Los análisis por ICP-MS se realizaron en una alícuota de la disolución obtenida tal y como se describe en el apartado 3.4.2. A esta disolución se añadieron distintos patrones internos en función del elemento a analizar con el fin de compensar la deriva instrumental. Todas las concentraciones fueron calculadas por el método de calibración externa.

A pesar de que el análisis por ICP-MS tiene una excelente sensibilidad para el mercurio (teóricamente entre 1 y 10 pg ml^{-1}), ésta se ve disminuida por la volatilidad de sus compuestos y por los efectos de memoria del equipo. En el presente trabajo, los efectos de memoria se han disminuido añadiendo oro a las disoluciones a analizar¹²⁶⁻¹²⁷. Se empleó el ^{205}Tl como estándar interno y los dos isótopos medidos fueron los más abundantes: ^{200}Hg y ^{202}Hg . En cualquier caso, el método ICP-MS para mercurio fue utilizado únicamente con fines comparativos y las muestras se han analizado fundamentalmente por el método AMA o por CV/AAS.

Para el análisis de arsénico por ICP-MS, las concentraciones fueron calculadas por el método de calibración externa. El arsénico tiene un único isótopo ^{75}As y el estándar interno empleado fue el ^{103}Rh . Al igual que en el caso del Hg, el método por ICP-MS no pudo aplicarse al análisis de arsénico en todas las muestras. Se observó que, para aquellas con un alto contenido en azufre, se formaba ácido sulfúrico en disolución, con los consiguientes problemas instrumentales que conlleva la presencia de este ácido, por lo que estas muestras se analizaron por HG/AAS (apartado 3.4.6.).

El selenio tiene cinco isótopos (^{74}Se 0.89%; ^{76}Se 9.36%; ^{77}Se 7.63%; ^{78}Se 23.78%; ^{80}Se 49.61% y ^{82}Se 8.73%) existiendo la posibilidad de seleccionar el isótopo a medir en función de las interferencias que puedan producirse. Las masas 76, 78 y 80 tienen importantes interferencias isobáricas o poliatómicas, principalmente Ar_2 . El ^{77}Se

es el isótopo más adecuado para la cuantificación, aunque debe tenerse en cuenta que es susceptible de sufrir interferencia de ArCl en matrices que contengan Cl. El ^{82}Se también es un isótopo útil para la cuantificación, aunque pueden producirse interferencias en matrices con un alto contenido en Zn. Por tanto, el selenio, al igual que el mercurio, es un elemento difícil de medir por ICP-MS ya que tiene diferentes tipos de interferencias. Por todo ello, en la mayor parte de los casos, este elemento se ha determinado por HG/ICP-MS (apartado 3.4.7). En el presente trabajo se midieron los dos isótopos con menos interferencias: ^{77}Se y ^{82}Se por el método de calibrado externo y se utilizó el ^{103}Rh como patrón interno.

Tabla 3.7.-Parámetros instrumentales y condiciones de operación utilizados en el análisis por ICP-MS.

Parámetro	
Potencia de Radiofrecuencia	1200 W
Distancia antorcha-sampler	5.6 mm
Posición horizontal antorcha	0.1 mm
Posición vertical antorcha	0.8 mm
Flujo de gas plasmógeno	15 l min ⁻¹
Flujo de gas auxiliar	1.0 l min ⁻¹
Flujo del gas portador	1.27 l min ⁻¹
Velocidad bomba peristáltica	0.1 rps
Temperatura cámara nebulización	2 °C
Tipo de nebulizador	Babington
Número de adquisiciones	5
Puntos por masa	3

3.4.4.-Análisis de mercurio en el AMA 254

El Analizador Automático de Mercurio (AMA 254) es un equipo especialmente diseñado para el análisis de mercurio en muestras sólidas y líquidas¹²⁸⁻¹²⁹. Este método está basado en la técnica del vapor frío. El vapor frío de mercurio es generado después de la combustión/evaporación de la muestra en un horno. El mercurio en fase gas se

amalgama con oro, para luego evaporarse y finalmente ser detectado como vapor de mercurio. La Figura 3.1 muestra un esquema del analizador AMA 254.

La mayor ventaja del equipo, al ser un sistema totalmente cerrado, es que se evitan las pérdidas de mercurio, pero además la técnica permite alcanzar límites de detección del orden de 0.01 ng. La preparación de la muestra para ser analizada en el AMA consiste simplemente en pesarla, tanto si se trata de una muestra sólida como si se trata de una disolución.

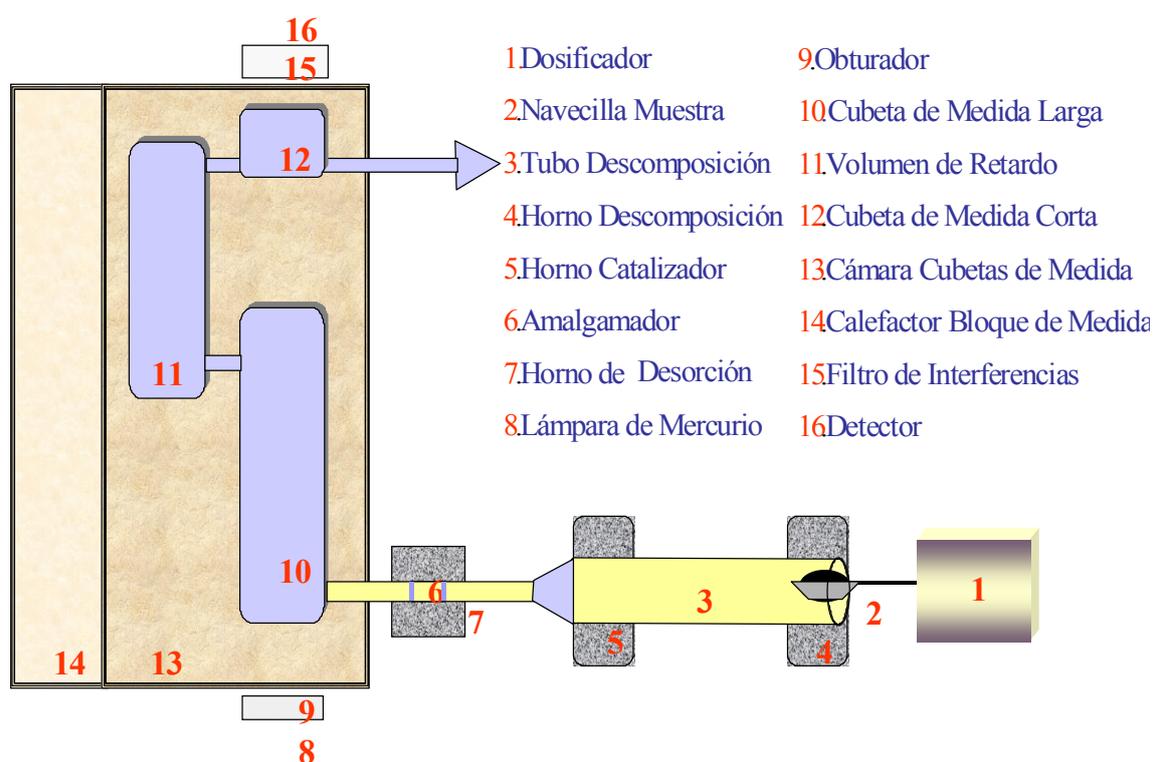


Figura 3.1.-Esquema del analizador automático de mercurio AMA 254

3.4.5.-Análisis de mercurio por CV/AAS

La espectrometría de absorción atómica-vapor frío (CV/AAS) es la técnica más común para la determinación de mercurio, ya que tiene una elevada sensibilidad y no presenta ningún tipo de interferencias¹³⁰⁻¹³⁴. En CV/AAS, el mercurio, presente en disolución como Hg(II), es reducido a Hg⁰ usando un reductor, como por ejemplo, el cloruro estannoso. El vapor de mercurio es liberado de la disolución, arrastrado por una corriente de Ar mediante un separador gas-líquido e introducido en el espectrómetro donde se registra la medida.

El equipo de absorción atómica utilizado en este trabajo es un Video 12 Instrumentation Laboratory provisto de un accesorio para la generación del vapor frío, que consta de dos partes: un generador del vapor atómico, que incluye un sistema de control de flujo de argón ($0-10 \text{ l min}^{-1}$), de tiempo de reacción ($0-2.5 \text{ min}$) y de caudal de agente reductor ($0-10 \text{ ml min}^{-1}$), una bomba peristáltica y tres vasos de reacción de 150, 300 y 500 ml, habiéndose usado el de 150 ml para la muestra y los otros para el agente reductor, y un cámara de cuarzo convencional que viene acoplada a un accesorio que puede sustituirse por el mechero en el aparato de absorción atómica. En la Tabla 3.8 se describen las condiciones experimentales que se han utilizado en la determinación de mercurio por esta técnica.

Para llevar a cabo la generación de mercurio, se colocan en el vaso de reacción 50 ml de la muestra, se añaden unas gotas de KMnO_4 al 5% y se agita durante 60 segundos. El exceso se elimina con unas gotas de $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ al 15% hasta que el color desaparece, agitándose durante un minuto más. La misión del permanganato es oxidar el mercurio presente a Hg(II) , a partir del cual se genera más fácilmente mercurio elemental por reducción con el cloruro estannoso.

Tabla 3.8.-Condiciones experimentales utilizadas en la determinación del mercurio por la técnica de vapor frío.

Parámetro	
Intensidad de la lámpara de Hg	3 mA
Anchura de rendija	0.5 nm
Expansión de escala	1
Medida de la absorbancia	Altura de pico
Flujo de Ar	5 l min^{-1}
Tiempo de purga	40 s
Tiempo de integración	10 s
Tiempo de reacción	2 min
Volumen de muestra	50 ml
Volumen de reductor	6.5 ml

3.4.6.-Análisis de arsénico por HG/AAS

La generación de hidruros volátiles seguida de la atomización y determinación del elemento por espectrometría de absorción atómica (HG/AAS), es un método analítico muy bien establecido para elementos tales como arsénico y selenio¹³⁵⁻¹³⁹. Estos elementos son convertidos en hidruros volátiles en un matraz de reacción y son llevados a una celda donde se determinan por absorción atómica. El analito, en un medio ácido, se hace reaccionar para producir el hidruro metálico gaseoso, que es arrastrado por un gas inerte hasta una cámara de cuarzo calentada por una llama aire-acetileno, y que está situada en el camino óptico del espectrofotómetro. La temperatura en la celda permite descomponer el hidruro gaseoso en átomos, condición necesaria para poder llevar a cabo las medidas de absorción. Los parámetros de operación utilizados en este trabajo se dan en la Tabla 3.9.

Tabla 3.9.- Condiciones de medida optimizadas para la determinación de arsénico por HG/AAS.

Generador de hidruros	
Reductor	NaBH ₄ 1% / NaOH 3%
Medio ácido	HCl (1+4)
Tiempo de Integración	5 s
Flujo de Ar	2 l min ⁻¹
Flujo de aspiración	5 ml min ⁻¹
Volumen del matraz de generación	150 ml
Volumen de muestra	4 ml
Volumen total	20 ml
Tiempo de reacción	1.5 min
Agente pre-reductor	KI 20% (m/v)
AAS	
Longitud de onda	193.6 nm
Lámpara	Cátodo hueco
Corriente de lámpara	8 mA
Rendija espectral	1.0
Atomizador	Cámara de cuarzo/aire-acetileno

La determinación de arsénico por HG/AAS se llevó a cabo según el método norma ASTM: D 4606-86 en la disolución obtenida tal y como se ha descrito en el

apartado 3.4.2. Por este método, la reducción del arsénico presente en la muestra a As(III) se lleva a cabo por adición de 2 ml de KI al 20%, utilizándose una disolución de NaBH₄ al 1% preparada en NaOH al 3%, para que se produzca la formación del AsH₃ en medio HCl (1+4). El equipo utilizado para llevar a cabo este análisis ha sido el ya descrito para la determinación de mercurio por CV/AAS.

3.4.7.-Análisis de selenio por HG/ICP-MS

Debido a las interferencias que se producen en el análisis de Se por ICP-MS, se ha puesto a punto un procedimiento separando y pre-concentrando el selenio por el método de generación de hidruros como H₂Se(g) y determinando posteriormente el hidruro mediante ICP-MS¹⁴⁰⁻¹⁴³. De este modo, los elementos presentes en disolución que producirían interferencias no llegan al plasma, o lo hacen en menor proporción. La generación del hidruros supone un método alternativo para la introducción del analito en el equipo de medida. De este modo el hidruro gaseoso generado es arrastrado por el Ar portador hasta el plasma, previa separación gas-líquido, evitándose así los problemas relacionados con la eficiencia en la nebulización y transporte de la muestra. Además, de este modo, se consigue separar el elemento de la matriz en forma de hidruro gaseoso, consiguiendo así su concentración, lo que conlleva una mejora en la sensibilidad, y la eliminación de interferencias espectrales o químicas producidas por la matriz.

La generación de hidruros se ha realizado en el propio equipo, sin utilizar un dispositivo externo de reacción. La única modificación necesaria para llevar a cabo la reacción ha sido insertar un conector tipo *Y* aprovechando los dos canales de que disponen cada una de las bombas peristálticas del equipo para introducir la mezcla de la muestra acidulada con el agente reductor en el equipo (Figura 3.2). Además, se ha instalado otro conector del mismo tipo *Y* para el drenaje. Como separador gas-líquido se ha utilizado la propia cámara de nebulización del equipo¹⁴³, que ha sido girada 180°. Los parámetros de operación se dan en la Tabla 3.10. La eficiencia en la separación gas-líquido depende del tipo de separador utilizado. El sistema nebulizador/cámara de nebulización empleado como separador gas-líquido en nuestro trabajo opera con una eficiencia del 95%.

La determinación de selenio se ha llevado a cabo en una alícuota de la disolución obtenida tal y como se ha descrito en el apartado 3.4.2. Para conseguir la concentración ácida necesaria para la formación del hidruro se añaden 1.5 ml de HCl 32% m/m a una alícuota de 8.5 ml de muestra, resultando un volumen final de 10 ml.

El procedimiento de análisis consiste en hacer llegar al equipo por un canal la muestra acidulada, que se une con el NaBH_4 , introducido por un segundo canal, en el tubo en forma de Y, teniendo lugar la formación del H_2Se (g), junto con un exceso de H_2 (que origina una pequeña inestabilidad en el plasma). La muestra acidulada junto con los gases, arrastrados por el Ar portador llegan al nebulizador, que al haber sido girado 180° funciona como separador gas-líquido (Figura 3.3), de esta manera el H_2Se (g) llega al plasma donde se ioniza.

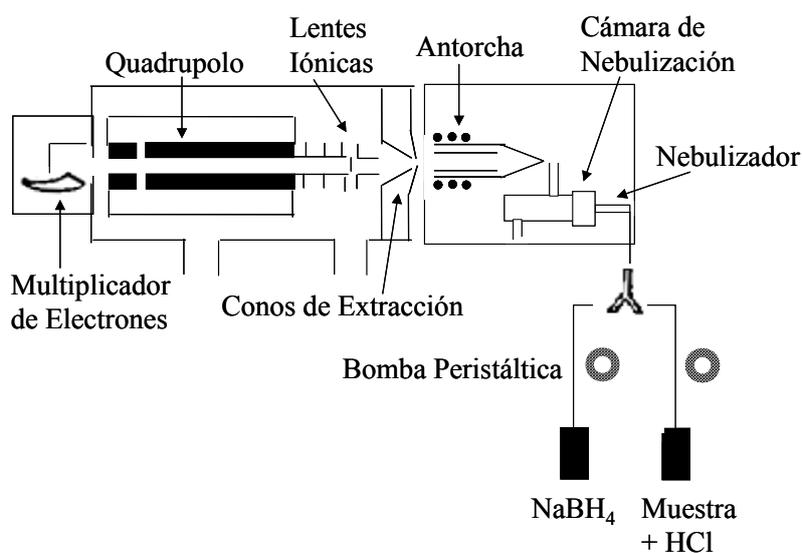


Figura 3.2.-Esquema del dispositivo utilizado para la determinación de selenio por HG en el equipo ICP-MS.

Tabla 3.10.-Condiciones de medida optimizadas para la determinación de selenio por HG/ICP-MS.

Generador de hidruros	
Reductor	NaBH ₄ 1% / NaOH 0.2%
Medio ácido	HCl 1.6 M
ICP	
Potencia de RF	1200 W
Gas Portador	1.20 l min ⁻¹
Gas Auxiliar	0.60 l min ⁻¹
Bomba peristáltica	0.40 rpm
Espectrometro de masas	
<i>Sampler y Skimmer</i>	Ni
Adquisición de datos	3 puntos por masa
Tiempo de integración	0.10 s por punto
Número de adquisiciones	5
Isótopos medidos	⁷⁷ Se y ⁸² Se

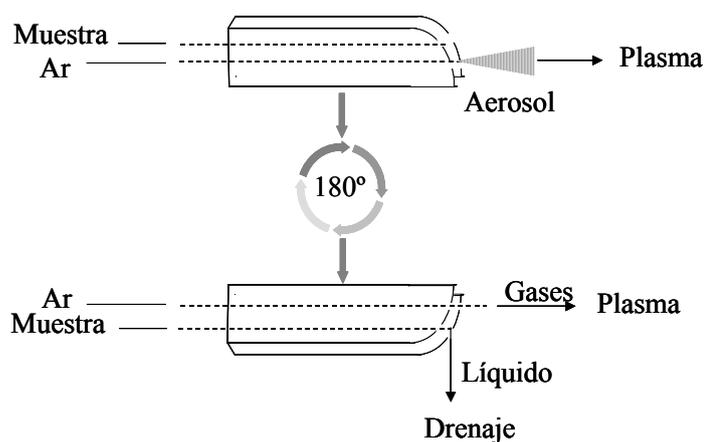


Figura 3.3.-Funcionamiento del nebulizador Babington como separador gas-líquido.

3.5.-CARACTERIZACIÓN DE LOS SORBENTES ANTES Y DESPUÉS DE LOS EXPERIMENTOS

Para explicar los mecanismos de interacción existentes entre los elementos traza en estudio y los diferentes sorbentes, es necesario conocer las propiedades químicas y texturales de los mismos. El tamaño de partícula, morfología, área superficial y porosidad son propiedades importantes que pueden ayudar a interpretar el comportamiento de estos sorbentes durante el proceso. Los métodos utilizados para determinar estas características fueron, además de los análisis inmediato y elemental, el análisis del óxido de calcio libre en las cenizas, la determinación del pH en los carbones activos sin impregnar, la difracción de rayos X (DRX) para la identificación de minerales y sus transformaciones en el proceso, la microscopía electrónica de barrido acoplada a un analizador de rayos X de dispersión de energías (SEM/EDX) para el estudio de la morfología, determinación de grupos funcionales por espectroscopía IR, espectroscopía fotoelectrónica XPS para la identificación de los posibles productos formados durante los experimentos de retención y las formas de azufre presentes en los carbones activos, la adsorción física de gases para el estudio de la textura porosa de los sorbentes y, por último, la caracterización de las cenizas volantes por microscopía óptica.

3.5.1.-Análisis inmediato y elemental. Contenido de azufre total

Los análisis inmediato y elemental de los diferentes sorbentes se realizaron según procedimientos utilizados para el análisis de carbones minerales y para ello las muestras originales fueron molidas a tamaño <0.212 mm. El análisis inmediato consiste en la determinación de los contenidos de humedad, cenizas y materias volátiles. La humedad de la muestra se determinó como el porcentaje de pérdida de peso en estufa a 105°C durante 1 hora partiendo de 2 g de muestra. Las cenizas se determinaron según la norma ISO 1171-1981. Las cenizas son el residuo sólido resultante de quemar la muestra en una mufla a 815°C y cuyo valor se determina como porcentaje de peso calculado a partir de 1 g de muestra. Las materias volátiles se determinaron según la norma ISO 562/1981, y se cuantificaron como el porcentaje de pérdida de peso del carbón seco, cuando se somete a temperatura de 900°C en ausencia de aire, durante 7 minutos.

La pérdida por calcinación de las cenizas volantes (LOI) se ha determinado como la pérdida de peso en la obtención de cenizas por el método ISO.

El análisis elemental consiste en la determinación de los contenidos de carbono, hidrógeno y nitrógeno orgánicos, además del azufre total. Carbono, hidrógeno y nitrógeno se determinaron en un analizador automático LECO CHN-600. El método consiste en quemar 200 mg de muestra a 1100°C y determinar las cantidades de CO₂ y H₂O formadas en un detector de infrarrojos y calculadas por referencia a un calibrado previo. Los óxidos de nitrógeno formados se reducen en el propio equipo a nitrógeno elemental y se detectan en un detector de conductividad térmica. El azufre total se determinó en un analizador automático LECO SC-132. Para ello, se queman 200 mg de muestra a 1350°C y se cuantifica el SO₂ liberado en un detector de espectroscopía de infrarrojos por referencia a un calibrado previo.

3.5.2.-Análisis de la composición de las cenizas

El análisis estándar de la composición de cenizas de una muestra consiste en la determinación de los óxidos de los elementos Si, Al, Ca, Mg, Na, K, Fe, Ti, y S. Para ello, una cantidad de 0.1 g de cenizas obtenidas por el método ISO, y posteriormente calcinadas a 1000°C, se fundieron en crisoles de platino con 0.6 g de una mezcla homogénea 1+1 de ácido bórico y carbonato de litio. La perla así formada se disolvió una vez fría con 10 ml de HNO₃ 4 N y 1 ml de HCl concentrado. La muestra disuelta se llevó a volumen de 200 ml y los elementos en disolución se analizaron en distintas alícuotas (generalmente se llevan a cabo diluciones comprendidas entre 10 y 100). Las determinaciones de estos elementos en disolución se llevaron a cabo por espectrometría de emisión y absorción atómica (Tabla 3.11) en un equipo Video 12 de Instrumentation Laboratory. Todas las medidas se realizaron en disoluciones conteniendo 0.1% v/v de cesio y 0.1% v/v de lantano. Las condiciones de trabajo para cada uno de los elementos analizados se dan en la Tabla 3.11. El contenido de azufre en las cenizas (azufre fijo) se determinó según el procedimiento descrito para azufre total en el apartado anterior.

Tabla 3.11.-Parámetros instrumentales utilizados en el análisis por espectrometría atómica

Elemento	Técnica	λ (nm)	Anchura de la rendija (nm)	Intensidad de lámpara (mA)	Llama
K	EA	766.5	2.0	-	aire-acetileno
Na	EA	589.0	2.0	-	aire-acetileno
Ca	AA	422.7	1.0	7	N ₂ O-acetileno
Mg	AA	285.2	1.0	3	N ₂ O-acetileno
Fe	AA	248.3	0.3	8	N ₂ O-acetileno
Al	AA	309.3	1.0	8	N ₂ O-acetileno
Si	AA	251.6	0.3	12	N ₂ O-acetileno
Ti	AA	364.3	0.3	8	N ₂ O-acetileno

3.5.3.-Determinación de CaO libre en las cenizas volantes

Es interesante conocer las formas de combinación del calcio en las cenizas volantes y particularmente la concentración de este elemento que se encuentra en las mismas como CaO libre, es decir como óxido sobre el cual cabría esperar se produjera la retención del HgCl₂ de manera más favorable. El denominado calcio libre en las cenizas volantes, se ha determinado según la norma UNE-EN 451-1.

Para ello, una cantidad de 0.6-0.75 g de cenizas volantes se mezclaron con 6 ml de acetilacetato de etilo y 40 ml de 2-butanol calentando a reflujo durante 1 hora y agitando vigorosamente. Esta mezcla se filtró en caliente bajo condiciones de vacío, se lavó con 2-propanol y se valoró con HCl 0.1M utilizando azul de bromofenol como indicador. El contenido de CaO libre (W_{CaO}), expresado en porcentaje en peso de la ceniza volante seca, se calculó con la siguiente fórmula:

$$W_{CaO} = (28.04.C.V.100) / (1000.m)$$

En la que C es la concentración de la solución de ácido clorhídrico (mol/l); V es el volumen de solución de ácido clorhídrico (en ml) utilizado para la valoración y m es el peso (en g) de la ceniza volante utilizada en el ensayo.

3.5.4.-Determinación del pH en carbones activos

Cuando un gas conteniendo un adsorbato pasa a través de un lecho de carbón activo puede tener lugar una reacción química entre el carbón activo y dicho adsorbato. Las posibles reacciones dependen de las propiedades de este carbón, entre las que se encuentran su carácter ácido o básico, que condicionará aquellas reacciones en las que se ven involucrados grupos ácidos o básicos¹⁴⁴⁻¹⁴⁵. El pH de los carbones activos originales (sin impregnar) se determinó según la norma ASTM D3838-80. Para ello, a cuatro gramos de carbón seco se añadió 40 ml de agua hervida y se colocó sobre un calentador a reflujo. Se dejó hervir durante 15 minutos y a continuación se filtró la mezcla. El filtrado obtenido se dejó enfriar a 50°C y se midió el pH con un electrodo y en un equipo DL55 de Mettler Toledo.

3.5.5.-Identificación de especies cristalinas por DRX

La difracción de rayos X (DRX) es una técnica no destructiva mediante la que se pueden identificar sólidos cristalinos. Para ello, la radiación procedente de un tubo de rayos X, es difractada en la muestra y captada en un detector. La muestra se gira con velocidad angular constante, de forma que el ángulo de incidencia (θ) de la radiación primaria se modifica, girándose el detector con doble velocidad con respecto a la muestra (2θ). Siempre que se cumpla la condición de Bragg, el haz primario será reflejado sobre la muestra hacia el detector. El instrumento es capaz finalmente de obtener un diagrama de difracción o difractograma, característico de cada especie cristalina. Los difractogramas de los compuestos puros se encuentran tabulados, por lo que una vez obtenido el espectro de difracción de rayos X de la muestra, por comparación, se identifican las fases presentes en la misma.

El difractómetro utilizado en el presente trabajo fue un Siemens D5000 equipado con un tubo de rayos X Cu K α monocromática y un estándar interno de silicio. El

equipo dispone de un monocromador de grafito y detector de centelleo. Para los análisis, la muestra finamente pulverizada se colocó en un porta-muestras de vidrio y se sometió al programa de medida. Las condiciones utilizadas para la obtención de los difractogramas se dan en la Tabla 3.12

El análisis mediante DRX de los carbones activos se llevó a cabo en la materia mineral separada mediante el método LTA. Este método consiste en oxidar la materia orgánica en un plasma de oxígeno, generado por radiofrecuencia. La materia mineral separada en un LTA se encuentra prácticamente inalterada, tal y como estaba en el material de partida.

Tabla 3.12.-Parámetros de medida utilizados para el análisis por DRX de los sorbentes.

Parámetro	
Intensidad	20 mA
Voltaje	40 kV
Tamaño de paso	0.02 °
Tiempo de paso	0.6 s
Posición inicial	2.0 °
Posición final	65.0 °
Tipo Detector	Centelleo

3.5.6.-Estudio de la morfología y distribución de elemento adsorbido por microscopía electrónica de barrido acoplada a un analizador de rayos X de dispersión de energías

La microscopía electrónica de barrido (SEM) permite examinar la superficie de las sustancias mediante el barrido de éstas por un haz fino de electrones. El instrumento para llevar a cabo estas medidas, consiste esencialmente en un sistema capaz de crear y desviar un haz de electrones, así como medir la variación del parámetro escogido durante el barrido, que suele ser el coeficiente de emisión electrónica secundaria. El equipo lleva un dispositivo con el que se puede reconstruir la imagen del objeto y grabarla. Además puede disponer, entre otros, de un detector para llevar a cabo el análisis de la composición química de la superficie (EDX).

El equipo utilizado fue un Microscopio Electrónico de Barrido Zeiss DSM 942 (SEM) al que se encuentra acoplada una sonda Oxford Link-Isis (EDX). En la práctica, la superficie a examinar debe permitir la circulación de cargas eléctricas, tanto a la llegada del haz como a la salida de los electrones secundarios y retrodispersados. Por ello es necesario recubrir este tipo de materiales con una capa conductora fina (20 nm), que no altere el relieve del objeto. Para los estudios de morfología las muestras se recubrieron con Au, mientras que los análisis elementales se realizaron sobre muestras recubiertas con C.

3.5.7.-Determinación de grupos funcionales por espectroscopía IR

El fundamento de la técnica se basa en el hecho de que los átomos de una molécula o de una celdilla unidad vibran continuamente en torno a sus posiciones de equilibrio, incluso en el cero absoluto, pudiendo tener lugar cambios de momento dipolar en algún tipo de vibración. Cuando la frecuencia de alguna de estas vibraciones acompañadas de cambio de momento dipolar es aproximadamente igual a la frecuencia de la radiación incidente, se produce un fenómeno de resonancia con absorción de energía por parte del sólido. La frecuencia de estas vibraciones está en el rango de la luz infrarroja.

El espectro infrarrojo de una especie química está formado por un conjunto de bandas de absorción correspondientes a modos de vibración energéticamente distintos. Además, cada una de estas bandas está caracterizada por dos parámetros principales: posición e intensidad. El número de bandas queda determinado por el número de átomos y la simetría del sólido, mientras que su posición o frecuencia e intensidad son características de la naturaleza química del mismo. El espectro infrarrojo de un compuesto proporciona información específica sobre los enlaces químicos y la estructura molecular. En la espectroscopía infrarroja de absorción, se mide la absorción de radiación por la muestra a través del porcentaje de la intensidad del haz de radiación infrarroja que deja pasar. Cuando las muestras están en estado sólido, a no ser que las partículas sean extremadamente finas (5 μm o menos), hay demasiada pérdida de energía debido al *scattering* o difusión de la radiación. Las pérdidas de energía por *scattering* se minimizan dispersando las partículas en medios de índice de refracción parecido, por lo cual las muestras sólidas suelen prepararse como soluciones, pastas o

dispersiones sólidas en KBr. De todas formas, aún en medios dispersos son apreciables las pérdidas por *scattering*.

En el presente trabajo las muestras se prepararon por dispersión en KBr. Para ello se molieron 2 g de KBr y 12 mg de muestra de carbón hasta conseguir una mezcla homogénea. Las pastillas se obtuvieron por prensado de 120 mg de esta mezcla. Esta pastilla se coloca sobre el soporte y se registra el espectro. Los espectros de infrarrojo se obtuvieron en un espectrómetro Nicolet Magna IR-560, equipado con *software Omnic* y un detector DTGS KBr a una resolución de 4 cm^{-1} , con un barrido de frecuencias entre 400 y 4000 cm^{-1} y un número de *scans* igual a 100.

3.5.8.-Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS). Aplicación a la identificación de las asociaciones elemento-sorbente

La espectroscopía fotoelectrónica (XPS) se ha utilizado para identificar las asociaciones elemento-sorbente después de los experimentos de retención. El fundamento del XPS reside en la interpretación cuántica del efecto fotoeléctrico realizado por Einstein en 1905. Tal interpretación asume que la energía de los electrones emitidos en un proceso de fotoemisión puede calcularse mediante la diferencia entre la energía del fotón incidente y la energía de ligadura del electrón en los átomos de la muestra

$$KE = hv - BE$$

donde KE es la energía cinética de los fotoelectrones y BE la energía de ligadura de los electrones en un determinado nivel atómico. Como hv es conocido, la determinación de BE se reduce a la medida de KE.

Los rayos X ($\text{AlK}\alpha$ o $\text{MgK}\alpha$) inciden sobre una muestra y producen la emisión de electrones internos y de la banda de valencia y de electrones Auger. El espectrómetro es un monocromador de electrones que pasa sólo aquellos que tienen una determinada energía cinética. El gráfico de la señal detectada frente a la energía cinética constituye el espectro electrónico. Una vez que se han medido las energías de ligadura, la identificación de los elementos responsables de estas emisiones resulta inmediata puesto que se dispone de tablas de energías de ligadura para todos los elementos del sistema periódico, exceptuando el H_2 y el He.

El equipo utilizado fue un espectrómetro VG ESCALAB 200R provisto de una fuente de rayos X Al K α ($h\nu = 1486.6$ eV). Las energías cinéticas de los fotoelectrones se midieron mediante un analizador semiesférico que operó en el modo de energía de paso constante (20 eV). La presión residual de la cámara de análisis se mantuvo en todos los análisis por debajo de 7×10^{-9} mbar. Las muestras molidas se colocaron sobre un soporte de acero inoxidable que se fijó a un portamuestras situado en la cámara de pretratamiento del espectrómetro.

3.5.9.-Caracterización textural de los sorbentes: Isotermas de adsorción física

Recordaremos brevemente que la adsorción se produce como consecuencia de las fuerzas de interacción entre el sólido y las moléculas del gas, que ven de esta forma modificada su energía potencial en función de la proximidad al sólido. Cuando un sólido se expone en un espacio cerrado al contacto con un gas o vapor a una presión definida, se produce la adsorción de éste en la superficie, observándose una disminución en la presión gaseosa y un incremento de peso por parte del adsorbente hasta alcanzar valores de equilibrio.

Las medidas de adsorción de gases son ampliamente utilizadas para la caracterización de sólidos porosos¹⁴⁶. De particular importancia es la aplicación de la adsorción física para la determinación del área superficial y distribución del tamaño de poros, entre otros, de sorbentes industriales, siendo nitrógeno a 77K el adsorbato recomendado. No obstante, a la temperatura utilizada para medir las isotermas de adsorción de N₂, la adsorción está fuertemente limitada por la difusión, especialmente en poros de dimensiones parecidas a las moléculas de nitrógeno. En estos casos, no se puede garantizar que se alcance el equilibrio verdadero ya que el análisis se realiza en unas pocas horas o días a lo sumo. Por ello ha sido establecido¹⁴⁷ que la caracterización de materiales carbonosos de microporosidad estrecha, tales como carbones activos a bajo grado de activación, no se debe realizar únicamente con N₂ (77 K), sino que debe ser completada con otra medida, por ejemplo, la adsorción de CO₂ (273 K).

Las isotermas adsorción de nitrógeno (77 K) y de CO₂ (273 K) fueron determinadas en aparatos volumétricos de adsorción: ASAP 2010M de Micromeritics y

NOVA 1200 de Quantachrome, respectivamente. Las muestras fueron desgasificadas previamente para eliminar los gases adsorbidos con anterioridad a la medida.

La determinación experimental de la isoterma consiste en medir la cantidad de gas o vapor adsorbido (volumen, masa) a la presión de equilibrio del gas y a temperatura constante para distintos valores de la presión parcial del adsorbato. Una vez obtenida la isoterma de adsorción correspondiente, la correcta interpretación de los resultados entraña ciertas dificultades. Se han de escoger procedimientos de cálculo adecuados entre la gran variedad de métodos existentes y conocer sus limitaciones.

El método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) o método del punto B se basa en la representación de la isoterma y selección del punto correspondiente a la formación de una monocapa de adsorbato sobre el sólido en estudio (punto B), que se asigna a un cambio brusco en el trazado de la isoterma, donde termina el codo y comienza la zona lineal o casi lineal de la misma. La ecuación de BET viene dada por la siguiente expresión:

$$\frac{P/P^0}{V(1-P/P^0)} = \frac{1}{V_M C} + \frac{C-1}{V_M C} \left(\frac{P}{P^0} \right)$$

donde P/P^0 es la presión relativa; V el volumen adsorbido a cada P/P^0 medida; V_M es la cantidad adsorbida cuando sólo hay una monocapa de moléculas sobre el adsorbente; y la constante C es un parámetro empírico. Con el valor de V_M obtenido de la ordenada en el origen, puede calcularse la superficie específica de la muestra, que recibe el nombre de superficie BET:

$$S_{\text{BET}} = h V_M$$

Donde h es una constante que engloba los factores de conversión necesarios para transformar V_M en una superficie expresada en m^2g^{-1} . Para poder realizar esta transformación se ha de conocer el área ocupada por una molécula de adsorbato sobre la superficie de adsorbente en las condiciones en las que se realiza el adsorción. Se tomó para el área de la sección transversal molecular del nitrógeno el valor aceptado de forma más general: 0.162 nm^2

Aunque la IUPAC¹⁴⁸ considera que el área superficial es una magnitud mal definida en el caso de los carbones activos, recomienda el cálculo del volumen microporoso. La ecuación de Dubinin-Radushkevich (DR) permite el cálculo del volumen de microporos a partir de la zona de bajas presiones de la isoterma de adsorción.

La ecuación DR relaciona el volumen de gas adsorbido (V) con la presión relativa (P/P°) a través de los parámetros V₀ (volumen de microporos) y D (medida del tamaño medio de los poros del sólido), a través de la expresión:

$$\log V = \log V_0 - D \log^2 (P^\circ/P)$$

de modo que la representación de log V vs. log² (P°/P) conduce a una recta de cuya ordenada en el origen podemos extraer el valor de V₀. La ecuación de DR incorpora otra hipótesis adicional: los microporos se caracterizan por su mecanismo de llenado en volumen con el adsorbato como líquido. Por tanto, el volumen de microporos vendrá dado por V₀ expresado como volumen de líquido del gas adsorbido en las condiciones en las que se produce la adsorción.

3.5.10.-Estudio petrográfico de las cenizas volantes

Para llevar a cabo este estudio lo primero es efectuar una descripción y contaje de las partículas presentes en las cenizas volantes. De este modo se separan las partículas de inquemados, partículas inorgánicas y partículas mixtas (asociaciones de inquemados/inorgánicos). En relación con las partículas de inquemados, en su descripción y clasificación se sigue una modificación de la clasificación propuesta por Hower et al.¹⁵⁸, así como las propuestas por los Grupos de Combustión y de Inertinita en Combustión del ICCP. Las partículas se clasifican en función de sus características ópticas tales como textura (isotropía /anisotropía), porosidad, morfología, fundido/ no fundido y estructura.

Una pequeña cantidad de muestra se ha embebido en resina sintética para la elaboración de las pastillas necesarias para los análisis petrográficos. El procedimiento

de preparación seguido fue un procedimiento modificado del descrito en la norma ISO 7404/2 en el que no se utiliza ni prensa ni temperatura adicional.

Para el análisis petrográfico, el equipo empleado fue un microscopio de luz reflejada modelo Axioplan de Zeiss con objetivos de inmersión en aceite de 20x y 50x, luz polarizada y placa de retardo de 1λ y un contador automático de puntos. El análisis cuantitativo se hizo siguiendo la norma ISO 7404/3 de análisis petrográfico. Los resultados cuantitativos se expresan en % en volumen. Para la toma de imágenes se ha empleado una cámara digital Leica DC-100 y el correspondiente sistema de adquisición de imágenes.

3.6. EXPERIMENTOS DE RETENCIÓN. DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO Y CONDICIONES

3.6.1. Descripción del equipo

El estudio sobre la retención de elementos traza en distintos sorbentes y diferentes condiciones se llevó a cabo en un equipo a escala de laboratorio. El equipo consta fundamentalmente de un reactor de lecho fijo en el que se encuentra el sorbente y de un sistema capaz de generar una atmósfera similar a la producida en procesos de combustión y gasificación de carbón. La mezcla gaseosa contiene en cada caso una cantidad conocida del elemento objeto de estudio en fase gas. El equipo cumple los siguientes requerimientos:

- 1.-Posibilidad de utilizar distintas mezclas de gases para simular los diferentes productos que pueden ser obtenidos en la combustión y gasificación del carbón, controlando la composición de estas mezclas y la cantidad de elemento traza objeto de estudio en el flujo de gases.

- 2.-Escala que permite la utilización de una cantidad de sorbente lo suficientemente alta para poder llevar a cabo su posterior caracterización y el análisis de los productos retenidos.

3.-Posibilidad de controlar exactamente la temperatura del lecho y de poder modificarla con precisión.

4.-Posibilidad de retener completamente los productos tóxicos en el equipo y evitar contaminación en el área en la que se realiza el trabajo.

Este equipo a escala de laboratorio se describe en la Figura 3.4. Consiste en un reactor de vidrio (Figura 3.5), que puede ser calentado por dos hornos tubulares cuya temperatura es controlada digitalmente (Figura 3.6). Las mezclas gaseosas típicas de combustión y gasificación de carbón se prepararon mezclando gases puros en distintas proporciones. El elemento en fase gas se obtuvo por evaporación de compuestos puros (Hg^0 , HgCl_2 , As_2O_3 y Se). Para ello, una cantidad conocida de este compuesto (fuente de elemento), se coloca en la navecilla que se encuentra en la zona del horno F_2 , en donde se calienta a la temperatura adecuada hasta conseguir su evaporación tal y como se describirá en el apartado 3.6.2.3. De esta manera, la concentración de elemento en la mezcla gaseosa es constante y conocida.

El sorbente se coloca en el fondo del reactor, que es de vidrio fritado. Una vez depositado en el lecho, se introduce en el reactor la navecilla con el compuesto puro del elemento traza que se va a utilizar como fuente, se cierra todo el dispositivo experimental y se hace pasar la mezcla de gases conteniendo el elemento traza que pasará a través del sorbente a un flujo y durante un tiempo previamente determinados. Una parte del elemento en fase vapor, quedará adsorbido en el mismo y el resto será llevado junto con los gases fuera del reactor, en donde será retenido en unos frascos lavadores colocados a la salida, en los que se comprueba que no se deja escapar el elemento a la atmósfera. Los frascos lavadores contienen HNO_3 0.5 N y $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$, disoluciones en las que los compuestos de arsénico, selenio y mercurio quedan retenidos⁸⁰. Cuando la mezcla gaseosa utilizada en el experimento contiene H_2S se incluye un tercer frasco lavador con $\text{Cd}(\text{OH})_2$. Finalizado el experimento el sorbente se extrae cuantitativamente del reactor, se muele, se disuelve y analiza según los métodos descritos en el apartado 3.4.

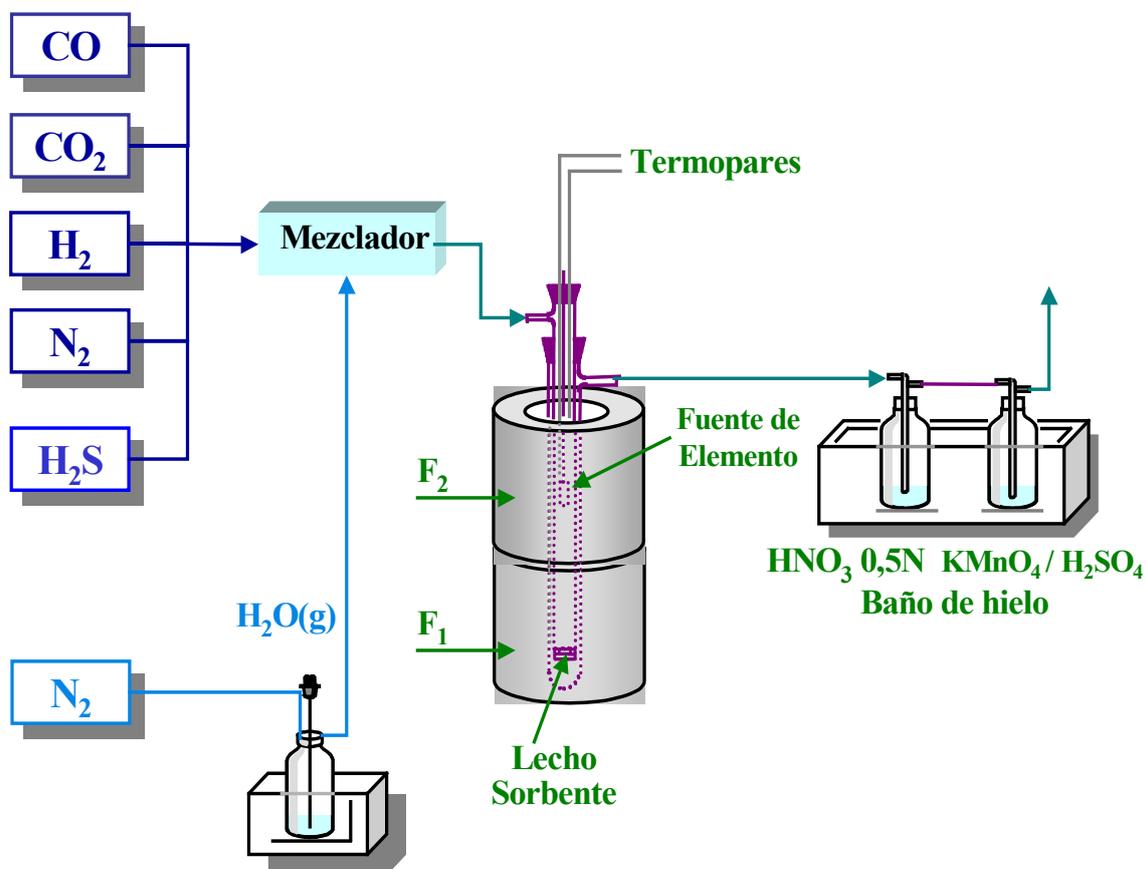


Figura 3.4.-Esquema del dispositivo experimental utilizado con una atmósfera de gasificación

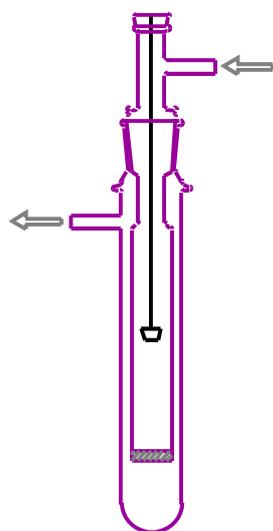


Figura 3.5.-Esquema del reactor

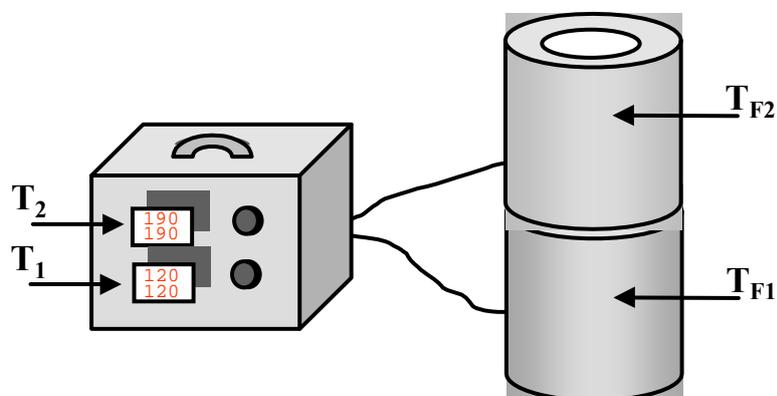


Figura 3.6.-Esquema de los hornos utilizados

3.6.2.- Optimización de las condiciones experimentales

Las condiciones de operación, optimizadas en el dispositivo experimental para llevar a cabo los experimentos, fueron:

- 1.-Composición de la mezcla gaseosa
- 2.-Características del lecho fijo del sorbente
- 3.-Evaporación del compuesto fuente del elemento

3.6.2.1.-Composición de la mezcla gaseosa

Para la realización de los diferentes experimentos se han utilizado dos mezclas gaseosas de composición análoga a la que podría esperarse en los gases producidos en procesos de combustión y gasificación de carbón y una tercera atmósfera inerte (nitrógeno). Para las dos primeras se han utilizado mezclas comerciales preparadas a partir de gases puros conteniendo CO₂, O₂ y SO₂ en el caso de la atmósfera denominada de combustión y CO, CO₂, H₂ y H₂S para la atmósfera típica de gasificación. A estas mezclas se les añadió vapor de agua arrastrado con N₂. El flujo global de gases utilizado en los experimentos fue de 0.5 l min⁻¹. En la Tabla 3.13 se dan las composiciones finales de las mezclas gaseosas utilizadas.

Tabla 3.13.-Composición de las mezclas gaseosas utilizadas

	%CO	%CO ₂	%H ₂	%O ₂	%SO ₂	%H ₂ O	%H ₂ S	%N ₂
Gasificación	64	3.7	20.9	---	---	4.0	1.0	6.4
Combustión	---	15	---	9.2	0.2	6.6	---	69
Inerte	---	---	---	---	---	---	---	100

3.6.2.2.-Características del lecho fijo de sorbente

Los experimentos de retención en el equipo descrito se han llevado a cabo en un lecho fijo. La cantidad de sorbente utilizado en cada experimento fue distinta dependiendo de

que se tratara de carbones activos o de cenizas volantes, pero en todos los casos el lecho contenía 4 g de material. Cuando los sorbentes utilizados fueron los carbones activos de tamaño de partícula superior a los 0.2 mm, los 4 g de lecho eran enteramente del propio sorbente. Cuando se utilizaron cenizas volantes de tamaño inferior a los 0.2 mm, el sorbente se mezcló con arena en una proporción 1+3 (sorbente +arena). El tamaño de la arena estaba comprendido entre 0.1 y 0.2 mm. La sustancia inerte, de tamaño de partícula superior al de las cenizas, se utiliza con el fin de evitar sobrepresiones en el reactor.

La evaluación de la capacidad de retención de los carbones activos comerciales, se ha realizado utilizando distintos tamaños de partícula en los experimentos de retención (0.2-0.5, 0.5-0.85 y 3 mm). El tamaño de los carbones activos preparados a partir de carbón era de 0.2-0.5 mm y las cenizas tenían tamaños inferiores a los 0.2 mm.

El tamaño de partícula de las muestras de cenizas volantes originales es inferior a 0.2 mm. Además de la ceniza original se ha utilizado la fracción >150 μm , pero en todos los casos la mezcla ceniza/arena se hizo en la misma proporción.

Puesto que la cantidad de material fue siempre constante y la naturaleza y tamaño de partícula del material varió de un caso a otro, la densidad del lecho fue distinta en cada caso, lo que origina una ligera variación en el tiempo de contacto del gas conteniendo el elemento a retener y el sorbente utilizado. Se han medido de manera aproximada las alturas del lecho en cada caso, encontrándose que la altura final del lecho está comprendida entre 1 y 2.5 cm siendo el diámetro del mismo de 2.5 cm. En la Tabla 3.14, se dan las dimensiones aproximadas del lecho para los diferentes sorbentes y tamaños de partícula.

Tabla 3.14. Dimensiones del lecho con los distintos sorbentes

Sorbente	Altura del lecho cm	Volumen del lecho cm³
RBHG3 y RB3 3 mm	1.8	8.84
RBHG3 y RB3 0.5-0.85 mm	2	9.82
RBHG3 y RB3 0.2-0.5 mm	2.2	10.8
CA, CASU, CAPSU	2.2	10.8
Cenizas volantes	1-1.3	4.91-6.38

3.6.2.3.-Evaporación del compuesto fuente del elemento

La presencia de mercurio, arsénico y selenio en la mezcla gaseosa, en las proporciones deseadas, se ha conseguido por evaporación de compuestos puros. La elección de estos compuestos se ha hecho sobre la base de datos de equilibrio termodinámico (apartado 4.1). Los compuestos sólidos seleccionados fueron Hg^0 , HgCl_2 , As_2O_3 y Se. El objetivo era conseguir que la evaporación tuviera lugar de manera que el elemento fluyera de forma continua y uniforme a través del lecho, siendo la concentración de elemento en el tiempo de contacto en el sorbente suficientemente alto como para favorecer el proceso de adsorción física o química y como para poder evaluar e identificar lo más claramente posible las especies retenidas en un tiempo de experimentación limitado.

Para ello, una vez fijado el flujo de 0.5 l min^{-1} para la corriente gaseosa a través del lecho, se definió una concentración de elemento en fase gas del orden de $0.4 \mu\text{g ml}^{-1}$. Para calcular la temperatura de evaporación necesaria para conseguir esta concentración en el gas, se pesaron en una navecilla de vidrio 20 mg del compuesto, se dispuso en el reactor y se introdujo en el horno a la temperatura previamente estimada teóricamente. Transcurrido un minuto se sacó del horno, se dejó enfriar y se pesó. Repitiendo esta operación sucesivamente, pudo determinarse el tiempo necesario para que se produzca la evaporación total de los 20 mg de sólido y la cantidad evaporada por unidad de tiempo. Cuando no se alcanzaba la velocidad de evaporación deseada, se repetía el experimento variando la temperatura. Los resultados obtenidos para cada fuente de elemento en las diferentes atmósferas se muestran en la Tabla 3.15 y las Figuras 3.7-3.12, donde se representan las pérdidas de peso del compuesto fuente de elemento frente al tiempo. Como se muestra en la Tabla 3.15, la temperatura necesaria para evaporar mercurio cuando se emplea Hg^0 como fuente de elemento fue 190°C , tanto en una atmósfera de combustión como de gasificación. Hay que señalar que se hizo un estudio comparativo en una atmósfera inerte y para ello se conservó la misma temperatura de evaporación. A esta temperatura, la concentración de mercurio en fase gas fue menor que para las otras dos atmósferas, siendo de $0.12 \mu\text{g ml}^{-1}$, lo que puede interpretarse como debido a la formación de distintas especies en las distintas atmósferas utilizadas.

Tabla 3.15.-Evaporación de los compuestos estudiados en condiciones experimentales

Fuente de elemento	Atmósfera	Temperatura Experimental (°C)	Tiempo (min)	Velocidad (mg min ⁻¹)	(µg ml ⁻¹)
Hg	Combustión	190	100	0.20 ± 0.02	0.40
	Gasificación	190	100	0.20 ± 0.02	0.40
	Inerte	190	335	0.06 ± 0.02	0.12
HgCl₂	Combustión	190	70	0.30± 0.02	0.60
	Gasificación	300	40	0.50± 0.04	1.00
	Inerte	190	70	0.30± 0.02	0.60
As₂O₃	Combustión	250	100	0.20 ± 0.02	0.40
	Gasificación	250	100	0.20 ± 0.02	0.40
Se	Combustión	400	110	0.20 ± 0.02	0.40
	Gasificación	400	110	0.20 ± 0.02	0.40

Cuando se utiliza como fuente de mercurio el HgCl₂, la evaporación a 190°C tiene lugar a una velocidad de 0.6 µg ml⁻¹ en las atmósferas de combustión e inerte. Esta velocidad es superior a la que se obtenía cuando se evaporaba Hg⁰. Cuando la evaporación de HgCl₂ se llevó a cabo en una atmósfera de gasificación a 190°C se observó que esta evaporación no tenía lugar, al menos a la misma velocidad a la que se producía en la atmósfera de combustión y que el HgCl₂, sólido blanco, se transformaba en un sólido de color negro. Este sólido fue identificado por DRX (Figura 3.13) y como puede observarse estaba compuesto, además de por el HgCl₂ original, por una mezcla de HgS y Hg₃S₂Cl₂, originados por la presencia de H₂S(g) en la atmósfera gaseosa. Experimentalmente, se necesitaron temperaturas superiores para llevar a cabo la evaporación de esta mezcla de especies de mercurio. De hecho, hemos comprobado que a 300°C esta mezcla de sólidos se evaporó a una velocidad media de 1.0 µg ml⁻¹.

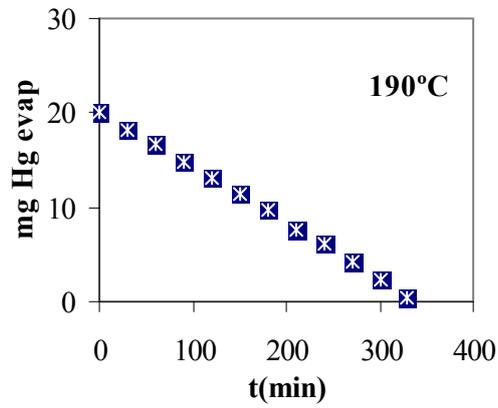


Figura 3.7.-Pérdida de peso del Hg en las atmósferas de combustión y gasificación

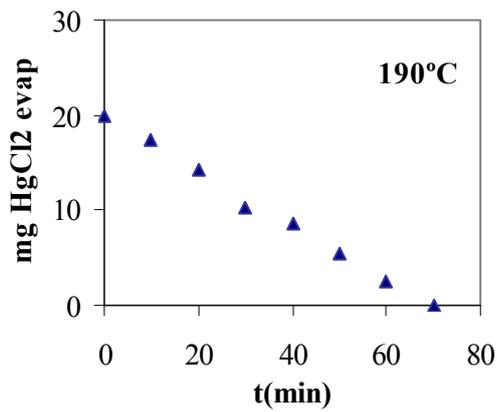


Figura 3.8.-Pérdida de peso del Hg en la atmósfera inerte

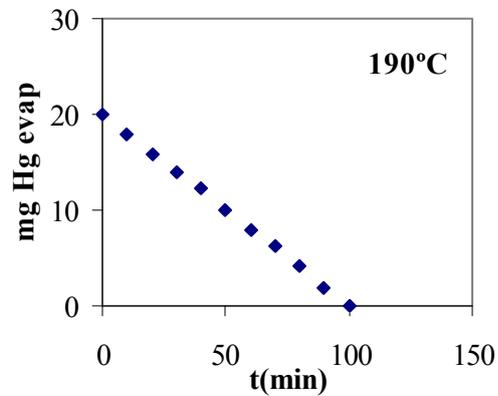


Figura 3.9.-Pérdida de peso del HgCl₂ en las atmósferas de combustión e inerte

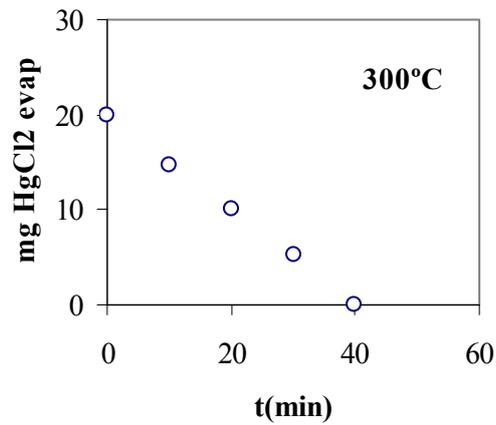


Figura 3.10.-Pérdida de peso del HgCl₂ en la atmósfera de gasificación

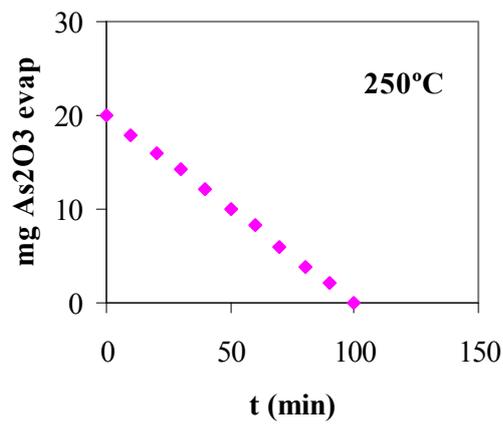


Figura 3.11.-Pérdida de peso del As₂O₃ en las atmósferas de combustión y gasificación

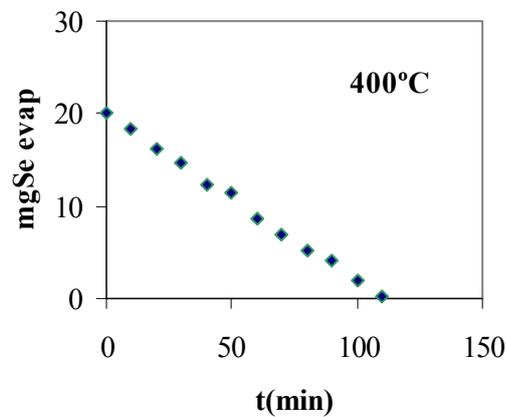


Figura 3.12.-Pérdida de peso del Se en las atmósferas de combustión y gasificación

Para evaporar el As_2O_5 a la velocidad deseada, y conseguir una concentración de arsénico en el gas de $0.40 \mu\text{g ml}^{-1}$, fue necesario alcanzar la temperatura de 250°C en las dos atmósferas de combustión y gasificación. A pesar de que según datos termodinámicos el $\text{As}_4\text{O}_{10}(\text{g})$ era la especie que se formaba en una atmósfera de combustión y el $\text{As}_4(\text{g})$ en una atmósfera de gasificación, la velocidad de evaporación de As_2O_3 fue la misma.

La evaporación del Se con una velocidad constante se consiguió a una temperatura de 400°C . Al igual que ocurría con el arsénico, la concentración de selenio en fase gas fue la misma tanto en condiciones oxidantes de una atmósfera de combustión, donde la especie que se formaba según datos de equilibrio termodinámico era el $\text{SeO}_2(\text{g})$, como en condiciones reductoras de una atmósfera de gasificación, donde la especie formada era el $\text{H}_2\text{Se}(\text{g})$.

En los casos de As y Se no se realizó el estudio comparativo en atmósfera inerte, puesto que las especies que se forman en atmósferas de combustión o de gasificación varían de las presentes en atmósfera inerte.

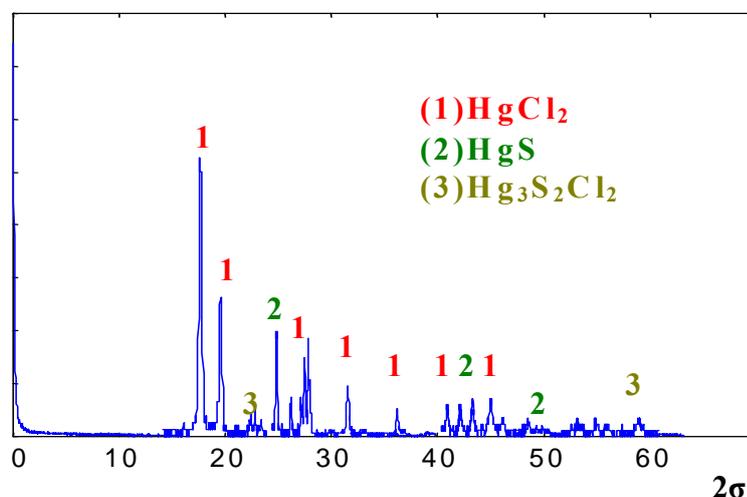


Figura 3.13.-Especies formadas a partir de HgCl_2 en la atmósfera de gasificación a 190°C , identificadas por DRX.

3.6.3.-Determinación de la eficiencia y capacidad de retención de los sorbentes

La evaluación de los resultados se llevó a cabo utilizando los valores de eficiencia y capacidad de retención. La eficiencia de cada uno de los sorbentes para cada uno de los

elementos fue evaluada como el porcentaje de retención, determinado en una serie de experimentos en los que la cantidad de elemento a través del sorbente se fue incrementando sucesivamente. En cada uno de estos experimentos se determinó la cantidad del elemento evaporado por pesada y la cantidad de mercurio, arsénico y selenio retenido por análisis del sorbente. El límite de confianza del porcentaje de retención fue determinado como $\pm DS$ (desviación estándar) del valor medio obtenido en una serie de determinaciones que oscilan entre 4 y 8, según los casos. La capacidad de retención se define como la máxima cantidad de elemento retenida. El valor de capacidad de retención máxima (CRM) se ha calculado a partir de los resultados de adsorción de elemento, en cuya representación gráfica se hace una aproximación de las curvas de adsorción a dos rectas. Una de las rectas es la obtenida en una serie de experimentos donde la cantidad de elemento retenido aumenta cuando aumenta la cantidad de mercurio, arsénico o selenio pasado a través del lecho y la otra aquella para la cual la cantidad de elemento retenido es constante con el tiempo. El punto de intersección de ambas rectas se define como la CRM.

4.-ESTIMACIÓN DE LAS ESPECIES DE MERCURIO, ARSÉNICO Y SELENIO EN FASE GAS EN ATMÓSFERAS TÍPICAS DE COMBUSTIÓN Y GASIFICACIÓN DE CARBÓN

La evaluación de las especies de mercurio, arsénico y selenio presentes en fase gas en atmósferas típicas de procesos de combustión y gasificación de carbón, así como la estimación de las proporciones relativas de cada una de ellas a las temperaturas previstas para la limpieza de gases, se llevó a cabo teóricamente a partir de datos termodinámicos en equilibrio. El mismo procedimiento se utilizó para evaluar las proporciones relativas de las distintas especies en las condiciones experimentales del presente trabajo. A partir de estos datos, se han comparado las condiciones previstas en los procesos de combustión y gasificación, que denominamos condiciones reales, con las condiciones a las que se ha llevado a cabo este estudio, que denominamos condiciones experimentales.

Además, en el caso del mercurio, se analizaron las especies presentes en los experimentos a la salida del reactor por cromatografía de gases (apartado 4.2). Estos análisis también han proporcionado datos para estimar la composición relativa de las especies que llegan al sorbente a las temperaturas de limpieza de gases. En esta sección se describen los resultados obtenidos en cada uno de estos estudios, se comparan las condiciones consideradas reales con la experimentales y se concluye cual será la composición más probable de estas especies.

4.1.- ESPECIES DE MERCURIO, ARSÉNICO Y SELENIO ESPERADAS EN LAS DISTINTAS CONDICIONES A PARTIR DE DATOS TERMODINÁMICOS.

4.1.1.-Estudio termodinámico en condiciones reales

En primer lugar, se han estimado las especies de los elementos de interés, esperadas teóricamente en unas condiciones que podrían considerarse similares a las que se producen en la combustión y gasificación del carbón, en lo que se refiere a la temperatura y a los componentes mayoritarios en la atmósfera gaseosa, y que hemos denominado condiciones reales (Tabla 4.1). Además, hemos calculado la composición en equilibrio de las especies de mercurio, arsénico y selenio presentes a altas temperaturas (100-1600°C), comparándolas con las composiciones de equilibrio cuando se produce el enfriamiento de los gases (120-400°C).

En las Figuras 4.1-4.6 se muestran las composiciones en el equilibrio, así como las fases termodinámicamente estables de mercurio, arsénico y selenio en las atmósferas de combustión y de gasificación de carbón descritas en el apartado 3.6.2.1. En los cálculos se ha utilizado la concentración media de estos elementos, esperada en los carbones (Tabla 4.1), seleccionada a partir de datos publicados para carbones de muy distinta procedencia^{1,15}. El intervalo de temperaturas estudiado está comprendido entre 100 y 1600°C y, de manera simplificada, solamente se ha considerado la presión atmosférica. El rango de temperaturas estudiado nos permite por una parte predecir la composición de las especies de mercurio, arsénico y selenio en una situación relativamente similar a la que tendría lugar en procesos típicos de combustión y gasificación de carbón y, por otra, la composición al enfriarse los gases, es decir, en una situación relativamente similar a la que se tendría en los sistemas de limpieza de gases. Concretamente, nos referiremos al intervalo de temperaturas 120-400°C, que incluye las temperaturas a las que se han realizado los experimentos en el presente trabajo.

Tabla 4.1.-Composición de la mezcla gaseosa en condiciones reales y experimentales (kmol⁻¹)

Condiciones	CO	CO ₂	H ₂	O ₂	SO ₂	H ₂ O	H ₂ S	N ₂	HCl	Hg	HgCl ₂	HgS	As ₂ O ₃	Se
Combustión condiciones reales (100-1600 °C)		7.1e ⁻⁶		4.5e ⁻⁶	1.1e ⁻⁶	3.0e ⁻⁶		3.0e ⁻⁵	2.2e ⁻⁸	2.0e ⁻¹³	2.1e ⁻¹³	1.7e ⁻¹³	2.0e ⁻¹¹	4.6e ⁻¹¹
Combustión condiciones experimentales (120-400 °C)		7.1e ⁻⁶		4.5e ⁻⁶	1.1e ⁻⁶	3.0e ⁻⁶		3.0e ⁻⁵		2.0e ⁻⁹	2.1e ⁻⁹		2.0e ⁻⁹	4.6e ⁻⁹
Gasificación condiciones reales (100-1600 °C)	2.9e ⁻⁵	1.7e ⁻⁶	9.3e ⁻⁶			1.8e ⁻⁶	4.5e ⁻⁷	2.9e ⁻⁶	2.2e ⁻⁸	2.0e ⁻¹³	2.1e ⁻¹³	1.7e ⁻¹³	2.0e ⁻¹¹	4.6e ⁻¹¹
Gasificación condiciones experimentales (120-400 °C)	2.9e ⁻⁵	1.7e ⁻⁶	9.3e ⁻⁶			1.8e ⁻⁶	4.5e ⁻⁷	2.9e ⁻⁶		2.0e ⁻⁹	2.1e ⁻⁹		2.0e ⁻⁹	4.6e ⁻⁹
Inerte condiciones experimentales (120-400 °C)								4.5e ⁻⁵		2.0e ⁻⁹	2.1e ⁻⁹		2.0e ⁻⁹	4.6e ⁻⁹

Como fuente de mercurio se han considerado tres compuestos. Por una parte se han estudiado Hg^0 y HgCl_2 , por ser los compuestos comerciales que se utilizarán en el desarrollo experimental del trabajo y, además, de manera comparativa, se han evaluado las composiciones en equilibrio a partir de HgS , puesto que los sulfuros de mercurio o asociaciones de mercurio a la pirita son las formas de combinación más probables en las que el mercurio puede encontrarse en el carbón¹⁻².

En el caso del arsénico, el sólido comercial utilizado fue el As_2O_3 , mientras que el compuesto seleccionado de entre los que se encuentran en la base de datos del programa *HCS Chemistry*, y similar a los compuestos de arsénico identificados en carbones, fue el FeAsS . Recordemos que el arsénico, al igual que el mercurio, se encuentra fundamentalmente en el carbón formando sulfuros, principalmente pirita, pero también se ha identificado en algunos carbones como arsenopirita¹⁵. El selenio puede encontrarse en los carbones en distintas formas de combinación. Se ha identificado en granos de pirita, pero también en algún caso formando PbSe (clausthalita). Además no debemos olvidar que, en algunos carbones de bajo rango, los tres elementos pueden encontrarse asociados a la materia orgánica¹⁵. En el presente trabajo se ha utilizado Se elemental en los experimentos por su accesibilidad y posibilidad de evaporación, y asimismo en las evaluaciones teóricas, puesto que la base de datos del programa *HCS Chemistry* no contiene compuestos de selenio similares a los presentes en el carbón.

En los diagramas de equilibrio obtenidos partiendo de Hg^0 como fuente de elemento, en la atmósfera de combustión (Figura 4.1.a) y en la atmósfera de gasificación (Figura 4.1.b), se puede observar que la composición en el equilibrio a altas temperaturas es siempre la misma, siendo el Hg(g) la especie predominante, mientras que a temperaturas inferiores depende de la temperatura y de la composición del gas. En la atmósfera de combustión la formación de Hg(g) empieza a 300°C , junto con una pequeña cantidad de HgO(g) , pero el Hg(g) es la especie más estable a 500°C . En la atmósfera de gasificación todas las especies están en fase gas y la especie predominante a bajas temperaturas es el $\text{Hg(CH}_3)_2\text{(g)}$.

En una atmósfera típica de combustión, el diagrama obtenido para el HgCl_2 es diferente al obtenido en las mismas condiciones para el Hg^0 como consecuencia de la formación del $\text{HgCl}_2\text{(g)}$. Sin embargo, en una atmósfera de gasificación se forman las

mismas especies a partir de HgCl_2 y Hg^0 , aunque las proporciones relativas de estas especies son distintas (Figura 4.1.d). De nuevo a altas temperaturas la especie predominante sería el Hg(g) , mientras que a bajas, podría formarse $\text{Hg(CH}_3)_2\text{(g)}$. En una atmósfera de combustión (Figura 4.1.c), el $\text{HgCl}_2\text{(g)}$ es la especie predominante entre 250 y 450°C, pero a temperaturas próximas a 600°C la especie más estable es el Hg(g) . En una atmósfera de gasificación, a temperaturas por encima de 200°C, la especie más estable es el Hg(g) .

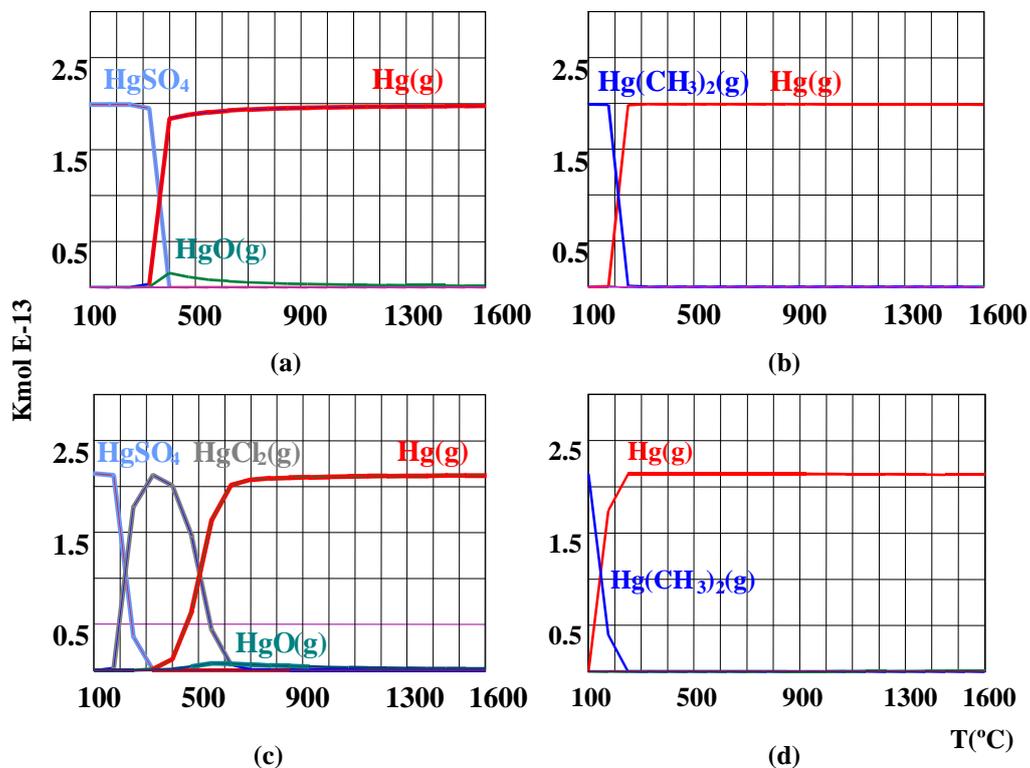


Figura 4.1.-Composición en el equilibrio obtenida para Hg^0 en (a) una atmósfera de combustión y (b) una atmósfera de gasificación y para el HgCl_2 en (c) una atmósfera de combustión y (d) una atmósfera de gasificación.

Si en lugar de considerar como compuestos de partida el Hg^0 y el HgCl_2 suponemos que la especie presente fuera un sulfuro de mercurio, que como ya hemos mencionado es una de las más probables en el carbón, llegaríamos a una situación similar a la ya descrita, siendo la diferencia más destacable la variación en la proporción relativa de las especies formadas. Como ejemplo, la Figura 4.2 muestra el diagrama

obtenido para las transformaciones de HgS en las mismas atmósferas de combustión (a) y gasificación (b) consideradas hasta el momento. Como puede observarse, el diagrama de composición es similar al obtenido para Hg^0 en ausencia de cloruro, mientras que si la composición gaseosa contuviera cloruro en una concentración parecida a la esperada de la combustión de un carbón (Tabla 4.1), se daría una situación similar a la que observábamos con el HgCl_2 (Figura 4.3). En una atmósfera de gasificación no se formaría el $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2(\text{g})$ y si el $\text{HgCl}_2(\text{g})$. En las condiciones más próximas a la gasificación de carbón, es decir cuando la fuente de especies de mercurio fuera un sulfuro, la formación del $\text{HgCl}_2(\text{g})$ dependerá de la concentración de cloruro en la atmósfera gaseosa.

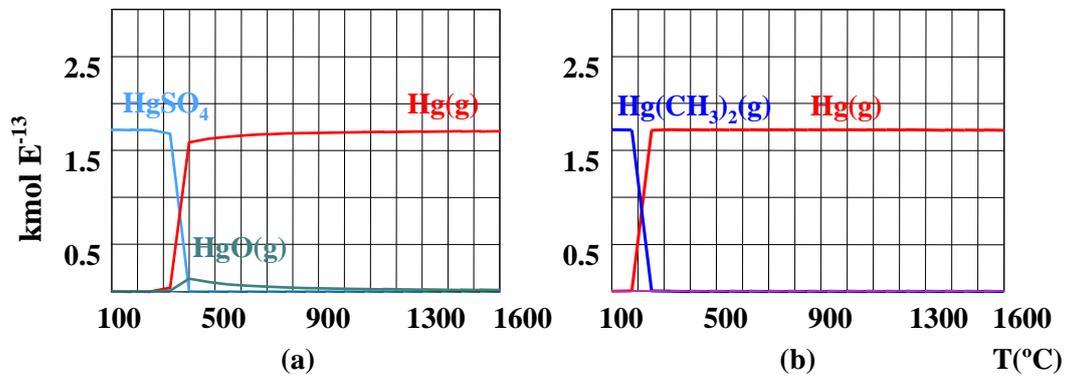


Figura 4.2.-Composición en el equilibrio obtenida para el HgS en (a) una atmósfera de combustión y (b) una atmósfera de gasificación

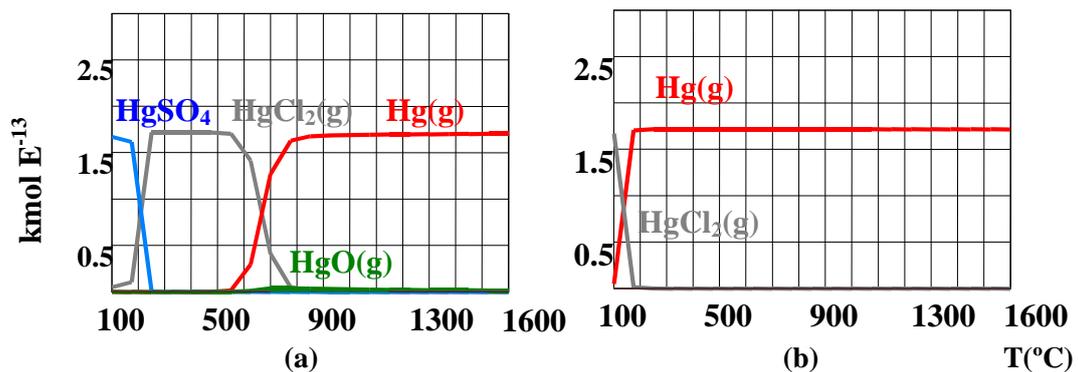


Figura 4.3.-Composición en el equilibrio obtenida para el HgS en (a) una atmósfera de combustión y (b) una atmósfera de gasificación conteniendo cloruro de hidrógeno

En resumen, basándonos únicamente en datos termodinámicos en equilibrio, podría esperarse que tanto en un proceso de combustión como de gasificación de carbón a presión atmosférica, la especie predominante fuera el Hg(g) , mientras que a temperaturas inferiores a 700°C en una atmósfera de combustión podría estar presente el HgO(g) en menor proporción. En una atmósfera de gasificación también podría formarse el $\text{Hg(CH}_3)_2\text{(g)}$ a temperaturas inferiores a 200°C . En presencia de cloruro y a temperaturas inferiores a 600°C se formaría el $\text{HgCl}_2\text{(g)}$, en cantidades que dependerían de la concentración de cloruro en la atmósfera gaseosa.

Los diagramas de equilibrio a baja temperatura obtenidos partiendo de As_2O_3 como fuente de arsénico, en la atmósfera de combustión (Figura 4.4.a) y en la atmósfera de gasificación (Figura 4.4.b) son diferentes. A temperaturas superiores a 500°C la especie predominante es el AsO(g) en ambos casos. En una atmósfera de combustión coexistirá con una pequeña proporción de $\text{As}_4\text{O}_6\text{(g)}$ y As_2O_4 , y en una atmósfera de gasificación con una pequeña proporción de $\text{As}_2\text{(g)}$ y AsS(g) . Sin embargo, a temperaturas inferiores a 500°C , en una atmósfera de combustión solo se forman especies condensadas, mayoritariamente As_2O_5 , mientras que en una atmósfera de gasificación todavía existen especies de arsénico en fase gas. Entre 200 y 500°C la especie predominante es el $\text{As}_4\text{(g)}$ y a temperaturas por debajo de 200°C lo sería el As .

Considerando que el arsénico se encontrará en los carbones como arsenopirita (FeAsS), en condiciones típicas de combustión y de gasificación, y a temperaturas superiores de 700°C , todo el arsénico originalmente presente como FeAsS estaría en fase gas, siendo el AsO(g) la especie predominante (Figura 4.5). A partir de datos termodinámicos en equilibrio podríamos concluir que si el arsénico estuviera en el carbón como sulfuro, y sin tener en consideración posibles interacciones con otras especies presentes, se transformará totalmente en especies en fase gas tanto en un proceso de combustión como de gasificación de carbón. Al disminuir la temperatura, tal y como tendría lugar en un enfriamiento de los gases, en una atmósfera de combustión solo se formarían especies de arsénico condensadas, mientras que en una atmósfera de gasificación se formarían tanto especies en fase gas como condensadas, dependiendo de la temperatura. En condiciones de combustión, a temperaturas comprendidas entre 500 y 700°C , se formaría mayoritariamente FeAsO_4 , mientras que a temperaturas inferiores a 400°C la única especie sería As_2O_5 . En cambio, en condiciones de gasificación a

temperaturas comprendidas entre 600 y 700°C, solo el $\text{As}_2(\text{g})$ estaría presente. Entre 200 y 500°C coexistiría el $\text{As}_4(\text{g})$ y el sólido de partida (FeAsS), y a temperaturas inferiores a 200°C se formaría mayoritariamente As .

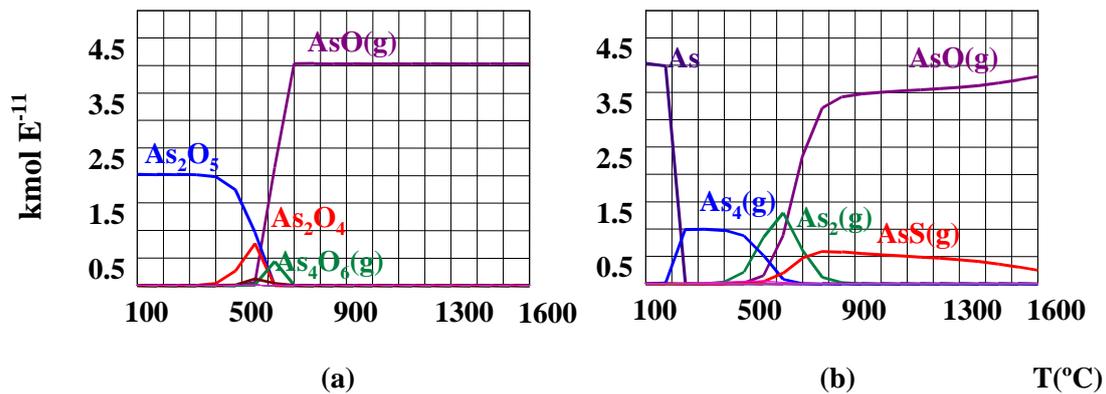


Figura 4.4.-Composición en el equilibrio obtenida para el As_2O_3 en (a) una atmósfera de combustión y (b) una atmósfera de gasificación

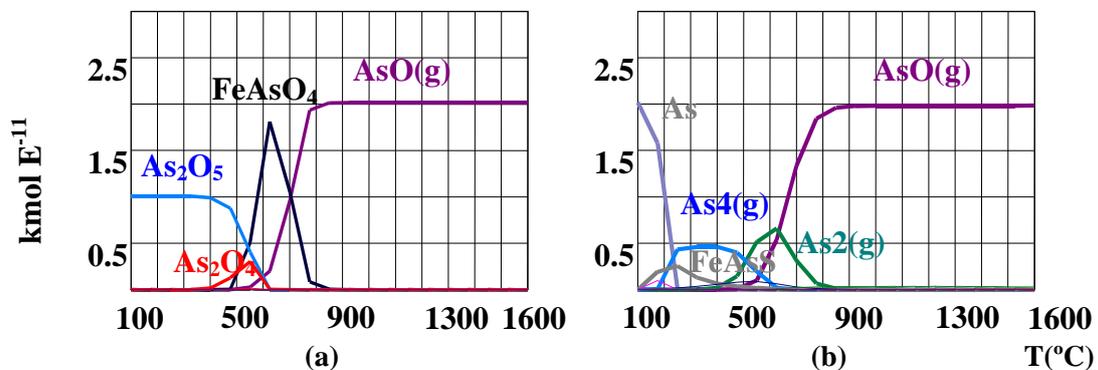


Figura 4.5.-Composición en el equilibrio obtenida para el FeAsS en (a) una atmósfera de combustión y (b) una atmósfera de gasificación

Si comparamos los resultados obtenidos cuando el compuesto evaporado es el sólido comercial, As_2O_3 (Figura 4.4), con los obtenidos a partir de la arsenopirita (Figura 4.5), en las mismas atmósferas de combustión y gasificación, se observa que la composición en el equilibrio es la misma. La única diferencia entre las especies formadas a partir de la arsenopirita y el compuesto comercial es la formación de

FeAsO_4 a 500°C en una atmósfera de combustión y la formación de FeAsS a 200°C en una atmósfera de gasificación, que evidentemente no se forman cuando la fuente de arsénico es el As_2O_3 .

Los diagramas de equilibrio para el Se en una atmósfera de combustión (Figura 4.6.a) y en una atmósfera de gasificación (Figura 4.6.b) son también diferentes, pero en ambos casos todas las especies están en fase gas. En condiciones de combustión, el $\text{SeO}_2(\text{g})$ es la especie más estable y mayoritaria a temperaturas inferiores a los 1000°C . En una atmósfera de gasificación, el $\text{H}_2\text{Se}(\text{g})$ es la especie predominante, aunque el $\text{Se}(\text{g})$ también está presente en menor proporción a temperaturas superiores a los 1000°C .

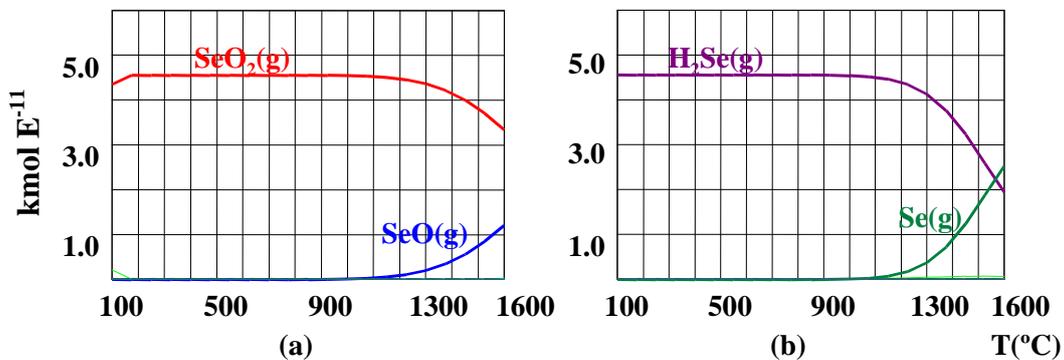


Figura 4.6.-Composición en el equilibrio obtenida para el Se en (a) una atmósfera de combustión y (b) una atmósfera de gasificación

A partir del estudio realizado, basado en datos termodinámicos en equilibrio, podría concluirse que en los procesos de combustión y gasificación las especies de mercurio, arsénico y selenio presentes en el carbón podrían encontrarse totalmente en fase gas, al menos en los procesos que se realicen a presión atmosférica. Puesto que el interés de nuestro trabajo se centra en la limpieza de gases a 1 atm y a temperaturas comprendidas entre los 120 y 400°C , destacaremos que en estas condiciones, sin tener en consideración las posibles reacciones, adsorciones o condensación con las partículas que pueden encontrarse presentes en los gases, en una atmósfera típica de gasificación de carbón, las especies de mercurio arsénico y selenio podrían estar total o mayoritariamente presentes en fase gas, mientras que en una atmósfera de combustión

podrían coexistir especies en fase gas y especies condensadas en distintas proporciones en función del elemento de que se trate.

4.1.2-Estudio termodinámico en las condiciones experimentales

Recordemos que Hg^0 , HgCl_2 , As_2O_3 y Se^0 fueron los compuestos comerciales utilizados como fuentes de elemento de las especies de mercurio, arsénico y selenio en fase gas, y que las concentraciones fueron muy superiores a las esperadas en la combustión o gasificación del carbón (Tabla 4.1). Como se vio en el apartado 3.6.2.3, estos compuestos fueron evaporados a distintas temperaturas, comprendidas entre 190 y 400°C, con el fin de conseguir una concentración y flujo constantes de elemento a través del lecho de sorbente. Las temperaturas de evaporación se determinaron experimentalmente de manera que la concentración de mercurio, arsénico y selenio en fase gas fuera del orden de $0.4 \mu\text{g ml}^{-1}$. Cuando el compuesto evaporado fue el Hg^0 la temperatura fue de 190°C. Para el HgCl_2 las temperaturas fueron de 190 y 300°C dependiendo de que se tratara de la atmósfera de combustión o de gasificación, respectivamente. Cuando el compuesto evaporado fue As_2O_3 la temperatura de evaporación fue de 250°C y de 400°C para la evaporación del Se, tanto en la atmósfera de combustión como en la de gasificación. Para todos ellos la temperatura del lecho de sorbente fue de 120°C, por razones que se describirán posteriormente con detalle (apartado 7.1.1.1). En estas condiciones se calcularon las proporciones relativas de las especies de cada elemento en fase gas a las temperaturas de evaporación y a la temperatura en el lecho del sorbente (Tablas 4.2-4.3). Además, con fines únicamente comparativos, se realizó un estudio en atmósfera inerte, atmósfera en la que se han llevado a cabo asimismo algunos experimentos adicionales (apartado 7.1.1.5).

En el estudio en condiciones experimentales no se ha considerado la posible presencia de especies condensadas porque se comprobó previamente, utilizando un lecho de un material inerte (apartados 7.1-3.1), que en las condiciones de trabajo y a las temperaturas indicadas no se formaban especies condensadas en concentraciones significativas.

Las Tablas 4.2 y 4.3 muestran las composiciones en el equilibrio de las especies gaseosas, calculadas con el programa HSC Chemistry, a estas temperaturas en

condiciones experimentales. Como puede verse, cuando el Hg^0 es la fuente de mercurio en una atmósfera inerte, la única especie en fase gas es el Hg(g) . Sin embargo, en las condiciones oxidantes de una atmósfera de combustión, se forman Hg(g) y HgO(g) . A 120°C (temperatura del lecho), estas especies se encuentran en la misma proporción, pero la concentración de HgO(g) disminuye al aumentar la temperatura a 190°C . Sin embargo, en las condiciones reductoras de una atmósfera de gasificación, la especie mayoritaria en fase gas es el $\text{Hg(CH}_3)_2$.

Tabla 4.2.- Composición de las especies gaseosas de mercurio, arsénico y selenio en el equilibrio, en condiciones experimentales, a 120°C (temperatura del lecho de sorbente)

Compuesto sólido	Atmósfera	Gas ($\mu\text{g ml}^{-1}$)	Especies gaseosas termodinámicamente estables (% v/v)			
			Hg	HgO	$\text{Hg(CH}_3)_2$	
Hg^0 (1.99e^{-9} kmol l^{-1})	Combustión	0.40	51	49		
	Gasificación	0.40			100	
	Inerte	0.12	100			
HgCl_2 (2.14e^{-9} kmol l^{-1})	Combustión	0.60	HgCl_2 100			
	Gasificación	1.00	48		52	
	Inerte	0.60	100			
As_2O_3 (2.02e^{-9} kmol l^{-1})	Combustión	0.40	As_4O_{10} 100			
	Gasificación	0.40		55	45	
	Inerte					100
Se^0 (4.56e^{-9} kmol l^{-1})	Combustión	0.40	SeO_2 100			
	Gasificación	0.40		H_2Se 100		
	Inerte				Se_2 100	

Cuando el HgCl_2 es el compuesto fuente evaporado, el $\text{HgCl}_2(\text{g})$ es la única especie en fase gas tanto en una atmósfera inerte como de combustión. En cambio, en una atmósfera de gasificación a 120°C , además del $\text{HgCl}_2(\text{g})$ se forma el $\text{Hg(CH}_3)_2(\text{g})$ en proporciones de 48 y 52% respectivamente, aumentando la proporción de $\text{HgCl}_2(\text{g})$ con la temperatura.

La composición de las especies de arsénico en equilibrio muestra que en una atmósfera inerte la única especie presente en fase gas es $\text{As}_4\text{O}_6(\text{g})$. Como se indica en las Tablas 4.2 y 4.3, la especie presente en condiciones oxidantes es el $\text{As}_4\text{O}_{10}(\text{g})$, tanto

a la temperatura del lecho como a la temperatura de evaporación. En condiciones reductoras, se forman $\text{As}_4\text{S}_4(\text{g})$ y $\text{As}_4(\text{g})$ en distinta proporción, dependiendo de la temperatura. A 250°C la única especie es el $\text{As}_4(\text{g})$, mientras que a 120°C un 55% es $\text{As}_4\text{S}_4(\text{g})$ y un 45% $\text{As}_4(\text{g})$.

Tabla 4.3.-Composición de las especies gaseosas de mercurio, arsénico y selenio en el equilibrio en condiciones experimentales, a las temperaturas de evaporación

Compuesto sólido	Atmósfera	T evap. ($^\circ\text{C}$)	Especies gaseosas termodinámicamente estables (% v/v)		
			Hg	HgO	Hg(CH ₃) ₂
Hg° (1.99e^{-9} kmol l ⁻¹)	Combustión	190	63	37	98
	Gasificación		2		
	Inerte		100		
HgCl_2 (2.14e^{-9} kmol l ⁻¹)	Combustión	190	100		
	Gasificación	300	100		
	Inerte	190	100		
As_2O_3 (2.02e^{-9} kmol l ⁻¹)	Combustión	250	As_4O_{10} 100	As_4 100	As_4O_6 100
	Gasificación				
	Inerte				
Se° (4.56e^{-9} kmol l ⁻¹)	Combustión	400	SeO_2 100	H_2Se 100	Se_2 100
	Gasificación				
	Inerte				

La composición en equilibrio para el Se también es diferente en las distintas atmósferas. En todo el rango de temperaturas estudiado se observa que, en una atmósfera inerte la única especie en fase gas es el $\text{Se}_2(\text{g})$, en una atmósfera de combustión el $\text{SeO}_2(\text{g})$ y en una atmósfera de gasificación la especie que se forma es el $\text{H}_2\text{Se}(\text{g})$.

4.1.3.-Comparación entre los resultados obtenidos en condiciones reales y experimentales.

El estudio basado en datos termodinámicos, se ha llevado a cabo con el fin de predecir las especies de elementos teóricamente presentes en fase gas suponiendo que se alcanza

el equilibrio. Este estudio se ha realizado tanto en las condiciones experimentales como en las condiciones que hemos considerado similares a las de combustión y gasificación de carbón, que hemos llamado condiciones reales, y cuya única diferencia está en la concentración que es muy superior en las condiciones experimentales, y en la fuente de elemento. En cualquier caso, como veremos a continuación, las especies de mercurio, arsénico y selenio en fase gas esperadas en condiciones reales son las mismas que las encontradas en las condiciones experimentales.

4.1.3.1.- Especies de mercurio en condiciones reales y experimentales

Tal y como se verá en el apartado 7.1.1, cuando en las condiciones experimentales se evapora Hg^0 lo hace totalmente y no se forman especies condensadas. Considerando que todas las especies de mercurio en estas condiciones están en fase gas, y comparando con las especies en fase gas que se predecían en condiciones reales de combustión y gasificación de carbón, se puede concluir que en una atmósfera de combustión las especies formadas serían $\text{Hg}(\text{g})$ y $\text{HgO}(\text{g})$, las mismas en ambos casos, mientras que en las condiciones reductoras de una atmósfera de gasificación de carbón a temperaturas inferiores a 200°C se formaba mayoritariamente $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$, tanto en condiciones reales como experimentales.

Si el compuesto considerado es el HgCl_2 , según datos termodinámicos en equilibrio, en atmósfera de combustión de carbón, las especies en fase gas se encontraban presentes a partir de 200°C , aunque en las condiciones experimentales este compuesto se evapora a temperaturas inferiores sin que se formen especies condensadas. La especie en fase gas que se forma en condiciones de combustión de carbón es $\text{HgCl}_2(\text{g})$, la misma que en las condiciones experimentales. En una atmósfera de gasificación de carbón las especies que se forman tanto en condiciones reales como experimentales son $\text{HgCl}_2(\text{g})$ y $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2(\text{g})$.

4.1.3.2.- Especies de arsénico en condiciones reales y experimentales

Puesto que cuando evaporamos As_2O_3 en condiciones experimentales a la temperatura de 250°C no se forman especies condensadas (apartado 7.2.1), solamente vamos a considerar las especies de arsénico formadas en fase gas. En una atmósfera de

gasificación, tanto en condiciones experimentales como en las llamadas reales, la especie formada es la misma, $\text{As}_4(\text{g})$. Sin embargo, en condiciones típicas de combustión, comparando las especies en fase gas que se producían en condiciones reales y en condiciones experimentales, observamos que aunque en ambos casos se forman óxidos, teóricamente, estos podrían diferir de un caso a otro. En condiciones experimentales se formaría mayoritariamente el $\text{As}_4\text{O}_{10}(\text{g})$, mientras que en condiciones reales las especies mayoritarias serían $\text{AsO}(\text{g})$ y $\text{As}_4\text{O}_6(\text{g})$. Debemos señalar, sin embargo, que el $\text{As}_4\text{O}_{10}(\text{g})$ es un compuesto relativamente inestable que, por efecto de la temperatura, se descompone originando $\text{As}_4\text{O}_6(\text{g})$ ¹⁴⁹.

4.1.3.3.- Especies de selenio en condiciones reales y experimentales

La composición de las especies de selenio en el equilibrio es la misma en condiciones consideradas como reales y en las condiciones experimentales del presente trabajo. En condiciones oxidantes de una atmósfera de combustión, la especie que se forma en ambos casos es el $\text{SeO}_2(\text{g})$ y en condiciones reductoras de una atmósfera de gasificación sería el $\text{H}_2\text{Se}(\text{g})$ el compuesto formado.

4.2.-ESPECIES DE MERCURIO A PARTIR DEL ANÁLISIS DE GASES EMITIDOS EN CONDICIONES EXPERIMENTALES.

Como se vio en el apartado 4.1, tanto en condiciones reales como en condiciones experimentales, y según el programa termodinámico, siempre se formaba $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2(\text{g})$ y $\text{Hg}(\text{g})$ en una atmósfera de gasificación. Para comprobar si realmente ocurría la formación de $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2(\text{g})$ en las condiciones de nuestro trabajo experimental, se realizó el análisis de los gases recogidos a la salida del reactor por cromatografía. El muestreo se hizo para unas cantidades tales que, si se hubieran alcanzado las condiciones de equilibrio, la concentración de dimetilmercurio en la muestra sería del orden de $0.4\text{-}1.0 \mu\text{g ml}^{-1}$. Las condiciones operativas se detallan en el Anexo III. Como puede observarse en la Figura 4.7, en el análisis mediante cromatografía con detector FID, no se identificaron picos característicos del dimetilmercurio, pudiendo estimarse que si este compuesto está presente en la mezcla gaseosa lo estará en concentraciones inferiores a

1.0 ng ml^{-1} . Por tanto, podemos aceptar que la especie que se forma en una atmósfera de gasificación es el Hg(g) , cuando la especie evaporada es Hg^0 , y $\text{HgCl}_2(\text{g})$ cuando la especie evaporada es HgCl_2 .

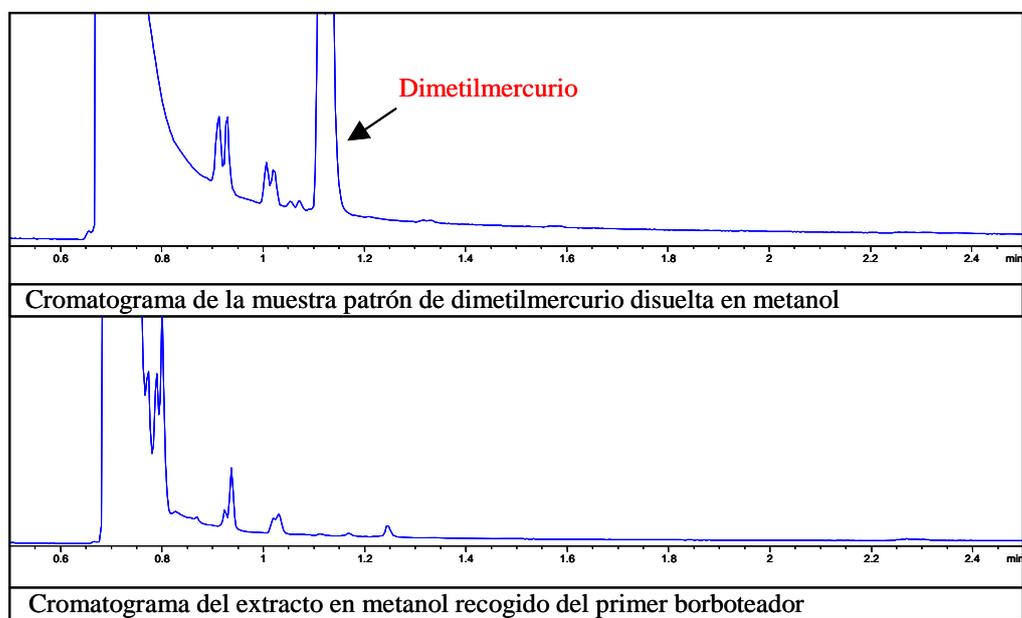


Figura 4.7-Cromatogramas del análisis de dimetilmercurio en una atmósfera de gasificación

5.-MÉTODOS ANALÍTICOS PARA LA DETERMINACIÓN DE MERCURIO ARSÉNICO Y SELENIO

5.1.-MÉTODO PARA LA EVALUACIÓN DE LA CALIDAD DE LOS RESULTADOS

La cantidad de Hg, As y Se retenida en cada uno de los sorbentes en las condiciones de trabajo se ha determinado, una vez finalizado el experimento, analizando el lecho conteniendo el sorbente. Para ello se han utilizado los distintos métodos analíticos descritos en el apartado 3.4.

La incertidumbre de los resultados obtenidos en los experimentos de retención en distintas condiciones dependerá, no solo de las diferencias que puedan producirse en la repetición de los mismos, sino también de aquellos errores asociados al resultado de la determinación de la concentración de elemento en el sorbente. Por ello, previamente a la realización de los estudios de retención, se ha evaluado la calidad de los resultados obtenidos por los distintos métodos puestos a punto o aplicados para la determinación de mercurio, arsénico y selenio. La calidad de los resultados se ha determinado analizando las muestras de referencia preparadas por el método de impregnación incipiente y las muestras patrón de carbón y de cenizas volantes descritas en el apartado 3.4.1. En los carbones activos se ha considerado como valor de referencia la concentración añadida en la impregnación.

Dada la heterogeneidad de la mayor parte de las muestras analizadas, y puesto que en muchos de los casos el método instrumental utilizado para la determinación de los elementos retenidos requiere de la disolución de la muestra, la estimación de la incertidumbre del resultado a partir de los valores de precisión, se ha evaluado diferenciando entre la incertidumbre debida a todos los procesos de preparación de muestra, que incluye a su vez todas las incertidumbres de la propia homogeneidad del sólido analizado, y aquella asociada a la medida instrumental. Los cálculos de estas incertidumbres¹²¹ se llevaron a cabo mediante la ecuación (I), estimándose DS_{Pre} como la incertidumbre en el procedimiento de preparación de muestra, DS_{Instr} como la precisión instrumental y DS_{Total} la precisión analítica.

$$DS_{Pre} = [(DS_{Total})^2 - (DS_{Instr})^2]^{1/2} \quad (I)$$

La precisión instrumental se ha evaluado analizando una misma disolución de un patrón repetidas veces (10 medidas) y la precisión analítica, que incluye todos los errores, se obtuvo por medida de réplicas de un mismo patrón (10 réplicas).

La exactitud conseguida se evaluó comparando los resultados obtenidos en el análisis de las muestras de referencia por el procedimiento propuesto con sus correspondientes valores certificados (cert.), cuando se trataba de muestras patrón, o los que hemos denominado valores de referencia (ref.), cuando se trataba de las muestras de referencia preparadas por impregnación. Se ha aceptado que los resultados son estadísticamente indistinguibles cuando la diferencia entre el valor obtenido y el de referencia es menor del 10%.

5.2.-RESULTADOS DE LA DETERMINACIÓN DE Hg EN DISTINTOS SORBENTES POR DIFERENTES PROCEDIMIENTOS

5.2.1-Resultados del análisis de mercurio por ICP-MS

Los análisis de mercurio por ICP-MS de las muestras de referencia se llevaron a cabo después de disolver el mercurio presente en las mismas, tal y como se ha descrito en el apartado 3.4.2, y en disoluciones a las que se había añadido Au. A pesar de que algunos

de los resultados obtenidos por este procedimiento fueron aceptables, se encontraron diferentes problemas debidos fundamentalmente a pérdidas de mercurio, efectos de memoria y presencia de H_2SO_4 en las disoluciones preparadas a partir del carbón activo RBHG3, que tiene un elevado contenido en azufre. Por ello, el método no ha sido empleado para la determinación de mercurio en los sorbentes post-retención, y de los resultados obtenidos por el mismo no se ha realizado un estudio estadístico. Sin embargo, los datos obtenidos (Tabla 5.1) se han utilizado para confirmar el valor de referencia tomado como concentración de mercurio en las muestras preparadas por impregnación incipiente (apartado 3.4.1). La Tabla 5.1 muestra comparativamente los resultados del análisis de los isótopos ^{200}Hg y ^{202}Hg , así como las diferencias (d) entre la concentración de referencia y el valor obtenido. Aunque en algunos casos la diferencia entre el valor obtenido y el de referencia es superior al 10%, estas diferencias son aleatorias y no pueden asociarse al isótopo analizado.

Tabla 5.1.-Resultados obtenidos en la determinación de mercurio por ICP-MS

muestra	Hg ($\mu\text{g g}^{-1}$) ref.	Isótopo	Hg ($\mu\text{g g}^{-1}$) ICP-MS	d ($\mu\text{g g}^{-1}$)
CA1	1.15	^{200}Hg	1.27	0.12
		^{202}Hg	1.28	0.13
CA1	1.15	^{200}Hg	1.15	0.00
		^{202}Hg	1.09	0.06
CA1	1.15	^{200}Hg	1.29	0.14
		^{202}Hg	1.26	0.11
CA10	11.5	^{200}Hg	12.6	1.1
		^{202}Hg	12.8	1.3
CA10	11.5	^{200}Hg	12.3	0.8
		^{202}Hg	12.0	0.5

5.2.2.-Resultados del análisis de mercurio en un analizador automático AMA

Recordemos que las muestras analizadas en la puesta a punto de los métodos fueron carbones activos, carbones minerales y cenizas volantes. Podría considerarse que los carbones activos y los carbones minerales tienen una matriz relativamente similar, sin

embargo pueden diferenciarse considerablemente en cuanto a su concentración de mercurio. Las muestras de carbón mineral tienen contenidos de mercurio generalmente inferiores a $0.4 \mu\text{g g}^{-1}$, mientras que los carbones activos pueden llegar a retener concentraciones considerablemente superiores. Teniendo en cuenta que el límite de detección del analizador automático de mercurio AMA es de 0.01 ng, y que el detector se satura para concentraciones superiores a los 600 ng, el contenido de mercurio en los carbones CA1 y CA10 utilizados para la evaluación de los resultados es relativamente alto. Puesto que este problema se va a encontrar también en el análisis de los sorbentes post-retención, el análisis se ha llevado a cabo, según los casos, en muestra sólida o en una alícuota de la muestra previamente disuelta.

5.2.2.1.-Resultados del análisis de mercurio en muestra sólida en un analizador AMA

En el caso de los análisis sobre muestra sólida, cabe esperar que, además de los errores instrumentales, los resultados en el análisis de mercurio en un equipo AMA vengan condicionados por la homogeneidad de la muestra pesada. Para poder estudiar esta influencia se realizaron dos series de determinaciones en la muestra CA1. En una de estas series se pesaron aproximadamente 10 mg de muestra y en la otra se pesaron aproximadamente 5 mg. Como puede observarse en la Tabla 5.2, y tal y como cabía esperar, la precisión es mayor cuando se pesa mayor cantidad, no obstante, ambos resultados pueden considerarse como precisos y estadísticamente similares a la concentración de referencia. La máxima desviación estándar relativa (% DSR) para las 10 determinaciones fue del 6% cuando se pesaron del orden de 5 mg de muestra y la diferencia entre el valor de referencia y el valor medio encontrado fue en este caso del 7%.

El carbón activo CA10 fue asimismo analizado utilizando diferentes cantidades de muestra comprendidas entre 5 y 12 mg y de nuevo no se encontraron diferencias significativas en los resultados (Tabla 5.3). En este caso, el valor de DSR fue del 3% mientras que la diferencia entre el valor de referencia y el encontrado fue del 5%. Los resultados obtenidos para las muestras patrón de carbón y de ceniza volante se muestran en las Tablas 5.4-5.6. Como puede observarse, estos resultados pueden considerarse asimismo precisos y estadísticamente similares a los valores certificados o de referencia, e incluso mejores que los obtenidos en los carbones activos.

Tabla 5.2.-Resultados obtenidos en CA1 con diferentes cantidades de muestra

CA1	mg de muestra	$\mu\text{g g}^{-1}$ Hg	CA1	mg de muestra	$\mu\text{g g}^{-1}$ Hg
1	11.5	1.21	11	5.1	1.28
2	13.5	1.20	12	5.4	1.18
3	12.4	1.15	13	4.7	1.32
4	15.0	1.19	14	4.7	1.06
5	16.0	1.13	15	4.8	1.26
6	17.8	1.23	16	4.9	1.22
7	15.1	1.20	17	5.0	1.24
8	15.1	1.22	18	5.5	1.33
9	15.7	1.19	19	5.0	1.18
10	15.5	1.17	20	4.8	1.26
n=10	ref.	1.15	n=10	ref.	1.15
	x	1.19		x	1.23
	DS	0.030		DS	0.079
	DSR %	2.5		DSR %	6.4

n; número de réplicas, *x*; valor medio, *DS*; desviación estándar y *DSR*; desviación estándar relativa

Tabla 5.3.-Resultados obtenidos en el análisis de la muestra CA10

CA10	mg de muestra	$\mu\text{g g}^{-1}$ Hg
1	4.7	10.5
2	4.7	10.5
3	5.7	11.5
4	6.5	10.6
5	7.4	11.1
6	7.8	11.3
7	8.0	10.8
8	8.3	11.3
9	8.6	10.9
10	11.7	10.8
n=10	ref.	11.5
	x	10.9
	DS	0.36
	DSR %	3.3

Tabla 5.4.-Resultados obtenidos en los patrones de carbón SARM 19 y SARM 20

SARM19	mg de muestra	$\mu\text{g g}^{-1}$ Hg	SARM20	mg de muestra	$\mu\text{g g}^{-1}$ Hg
1	18.1	0.22	1	20.2	0.25
2	20.6	0.25	2	19.6	0.26
3	15.5	0.25	3	19.7	0.23
4	21.1	0.24	4	22.4	0.26
5	30.4	0.24	5	19.3	0.26
6	13.9	0.23	6	19.9	0.23
7	19.2	0.22	7	20.8	0.26
8	16.0	0.23	8	19.4	0.23
9	55.0	0.23	9	20.8	0.25
10	26.9	0.23	10	20.8	0.26
n=10	ref.	0.2	n=10	cert.	0.25
	x	0.23		x	0.25
	DS	0.010		DS	0.013
	DSR %	4.3		DSR %	5.2

Tabla 5.5.-Resultados obtenidos en los patrones de carbón BCR 40, BCR 180 y BCR 182

muestra	$\mu\text{g g}^{-1}$ Hg cert.	n	$\mu\text{g g}^{-1}$ Hg obtenido
BCR 40	0.35	2	0.39
BCR180	0.123	2	0.126
BCR182	0.040	2	0.037

Tabla 5.6.-Resultados obtenidos en el patrón de ceniza volante 1633b

1633b	mg de muestra	$\mu\text{g g}^{-1}$ Hg
1	21.1	0.16
2	20.9	0.16
3	30.8	0.15
4	41.5	0.14
5	40.9	0.18
6	50.2	0.15
7	49.9	0.13
8	50.0	0.16
9	52.3	0.14
10	51.6	0.15
n=10	cert.	0.14
	x	0.15
	DS	0.014
	DSR %	9.3

5.2.2.2.-Resultados del análisis de mercurio en disolución en un analizador AMA

Una limitación del equipo AMA se encuentra en el hecho de que las muestras que contengan cantidades de mercurio superiores a 600 ng pueden saturar el detector. Para evitar este problema, en aquellos carbones activos que contienen elevadas cantidades de mercurio, se ha llevado a cabo la extracción en disolución del mercurio, a pesar de que ello conlleva posibles pérdidas de este elemento. La muestra disuelta se diluye posteriormente, de manera que la alícuota utilizada para el análisis contenga una cantidad de mercurio dentro de los límites permitidos en el equipo.

Uno de los inconvenientes que presenta el análisis de mercurio disuelto es la inestabilidad de las disoluciones. Es un hecho conocido que las disoluciones diluidas de mercurio son inestables, sobre todo si se conservan en frascos de plástico. Por ello, en el presente trabajo, las disoluciones se han mantenido en frascos de vidrio y se han estabilizado añadiendo una disolución de $K_2Cr_2O_7$ (apartado 3.4.2), habiéndose comprobado que estas disoluciones son estables al menos durante 6 días.

Para comprobar la estabilidad de las disoluciones de mercurio con $K_2Cr_2O_7$ se analizaron, en días sucesivos, disoluciones de concentraciones crecientes que contenían las mismas cantidades de HNO_3 y $K_2Cr_2O_7$. Como puede observarse (Figura 5.1) en esta serie de determinaciones no se encontraron diferencias significativas en el resultado obtenido después de transcurridos 3, 4 y 6 días de su preparación (Figura 5.1).

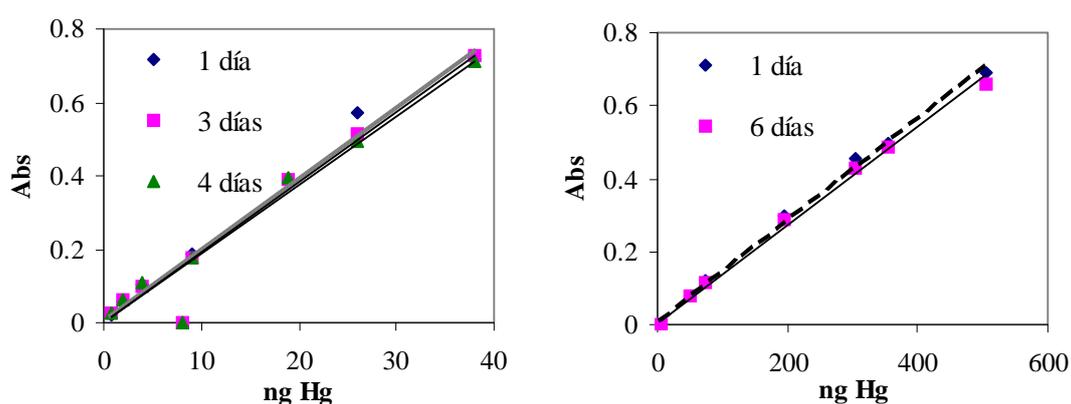


Figura 5.1.-Estabilidad de las disoluciones determinada por comparación de las líneas de calibrado obtenidas con $K_2Cr_2O_7$, en dos series de experimentos, analizadas en diferentes días

La evaluación de la calidad de los resultados cuando se analiza el mercurio en disoluciones conteniendo $K_2Cr_2O_7$, en el equipo AMA, se ha determinado utilizando la muestra de referencia CA10. Para ello ha sido necesario, en primer lugar, evaluar la eficacia de los distintos procedimientos de extracción de mercurio, descritos en el apartado 3.4.2. La Tabla 5.7 muestra, comparativamente los resultados cuando la extracción del mercurio se realizó en bombas de teflón cerradas y calentadas a $90^\circ C$ durante 24 horas y cuando la extracción se llevó a cabo con HNO_3 en un horno microondas. Como puede observarse los resultados obtenidos pueden considerarse en ambos casos similares, aunque fueron ligeramente más precisos y exactos cuando la extracción se llevó a cabo en bombas cerradas. El tiempo requerido para esta extracción justifica la elección del método de microondas, puesto que es un procedimiento mucho más rápido.

Tabla 5.7.-Resultados obtenidos en el análisis de la muestra CA10 en el equipo AMA después de una digestión en bombas cerradas y en horno microondas

CA10	$\mu g g^{-1} Hg$	
	Bombas cerradas	Horno microondas
DS_{Total}	0.60	0.73
DS_{Instr}	0.40	0.40
DS_{Pre}	0.45	0.61
ref.	11.5	11.5
x	11.1	10.9
DSR%	5.41	6.70

5.2.3.-Determinación de mercurio en los sorbentes por espectrometría de absorción atómica-vapor frío (CV/AAS)

La determinación de mercurio en disolución se ha llevado también a cabo mediante espectrometría de absorción atómica-vapor frío CV/AAS. Los resultados del análisis de mercurio en el material de referencia CA10 y en el patrón de cenizas volantes 1633b, que se dan en la Tabla 5.8, nos permiten afirmar que mediante CV/AAS en ambas

muestras se obtienen resultados estadísticamente indistinguibles de los valores de referencia y certificados, con desviaciones estándar relativas inferiores al 10%. Las Figuras 5.2-5.3 nos ayudan a interpretar la exactitud y precisión conseguidas en la determinación de mercurio por los métodos propuestos. En ellas se representan cada uno de los resultados de las 10 determinaciones de mercurio en 10 réplicas del material de referencia, con la incertidumbre instrumental asociada en cada una de estas determinaciones. Si comparamos los resultados obtenidos para la muestra CA10 mediante CV/AAS y en el equipo AMA cuando la muestra se analizaba en disolución (Tablas 5.7-5.8), podemos concluir que se han obtenido con una exactitud equivalente en ambos casos (Figuras 5.2-5.3) aunque en el CV/AAS la precisión obtenida es ligeramente inferior. Este hecho puede ser debido a que la técnica de CV/AAS conlleva un mayor número de pasos y una más laboriosa manipulación de la muestra.

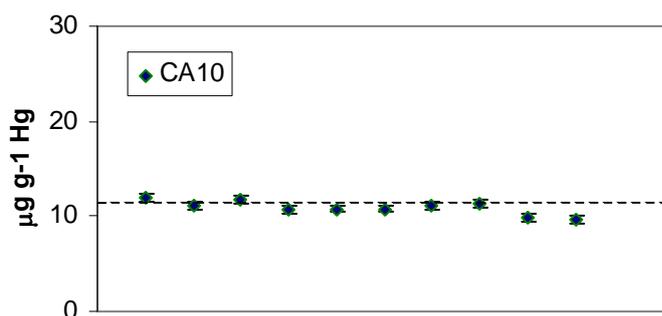


Figura 5.2.-Resultados obtenidos para la determinación de Hg en la muestra de referencia CA10 mediante el analizador automático AMA

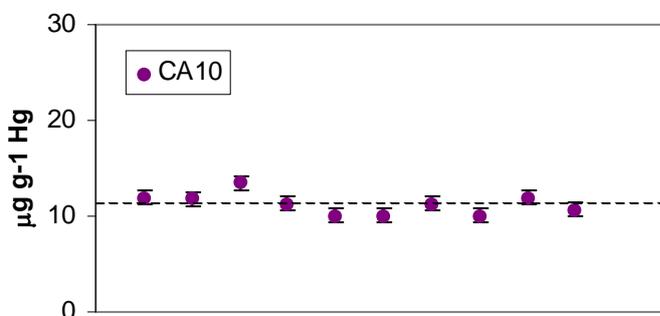


Figura 5.3.-Resultados obtenidos para la determinación de Hg en la muestra de referencia CA10 mediante CV-AAS

Tabla 5.8.-Resultados obtenidos en la determinación de Hg por CV/AAS en las muestras CA10 y 1633b después de una digestión en horno microondas

	CV/AAS $\mu\text{g g}^{-1} \text{Hg}$	
	CA10	1633b
DS_{Total}	1.08	0.013
DS_{Instr}	0.72	0.012
DS_{Pre}	0.80	0.005
ref. cert.	11.5	0.14
x	11.2	0.15
DSR%	9.64	8.67

5.2.4.-Comparación de los resultados. Criterios para la selección del método para la determinación de mercurio

A la vista de los resultados descritos, los métodos elegidos para el análisis de mercurio en los carbones activos y cenizas volantes estudiados en el presente trabajo han sido el analizador automático AMA y CV/AAS. El analizador AMA se ha utilizado fundamentalmente cuando los análisis se realizaron directamente en la muestra sólida y la CV/AAS en muestras disueltas. En la Tabla 5.9 se dan los valores medios encontrados por estos procedimientos para las muestras de referencia de carbones activos, junto a los obtenidos por ICP-MS y de manera comparativa a los obtenidos en tres laboratorios externos BGS (British Geological Survey), ICT (Instituto de Ciencias de la Tierra, CSIC) y SPNPI (St. Petersburg Nuclear Institute), realizados respectivamente mediante Espectrometría de Fluorescencia Atómica (AFS), extracción con agua regia y vapor frío absorción atómica (CV/AAS) y análisis por activación neutrónica (INAA). Asimismo, se ha calculado el valor medio de todas estas técnicas habiéndose comprobado que este valor medio coincide con el valor de impregnación para la muestra CA1 y se diferencia únicamente en un 3% en la muestra CA10.

Tabla 5.9.-Comparación de los resultados obtenidos para el mercurio por distintas técnicas para las muestras de referencia CA1 y CA10

	Valor ref. $\mu\text{g g}^{-1}$	ICP-MS $\mu\text{g g}^{-1}$	AMA $\mu\text{g g}^{-1}$	CV-AAS INCAR $\mu\text{g g}^{-1}$	AFS $\mu\text{g g}^{-1}$	CV-AAS $\mu\text{g g}^{-1}$	INAA $\mu\text{g g}^{-1}$	Valor medio $\mu\text{g g}^{-1}$
CA1	1.15	1.22	1.21	--	1.07	1.05	1.20	1.15
CA10	11.5	12.4	10.9	11.2	10.6	10.6	11.1	11.1

5.3.-DETERMINACIÓN DE As RETENIDO EN DISTINTOS SORBENTES

5.3.1.-Análisis de arsénico por ICP-MS

El estudio de la calidad de los resultados obtenidos en la determinación de arsénico por ICP-MS (apartado 3.4.3), se ha realizado utilizando la muestra de referencia de carbón activo CAAs y un patrón de cenizas volantes (1633b), después de llevar a cabo la extracción con HNO_3 en un horno microondas (Tabla 5.10 y Figuras 5.4-5.5).

Tabla 5.10.-Resultados obtenidos en la determinación de As por ICP-MS en las muestras CAAs y 1633b

	ICP-MS $\mu\text{g g}^{-1}$ As	
	CAAs	1633b
DS_{Total}	1.26	11.9
DS_{Instr}	0.62	10.6
DS_{Pre}	1.10	5.49
ref. cert.	13.0	136
x	13.2	134
DSR%	9.54	8.88

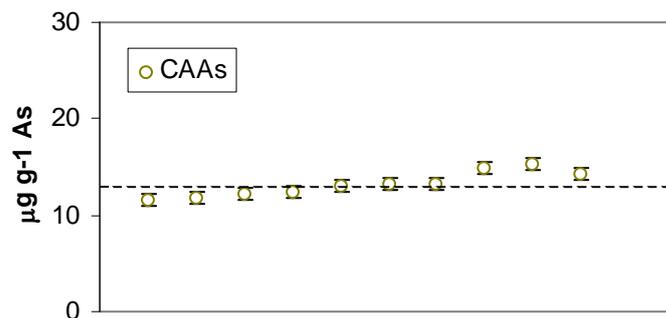


Figura 5.4.-Resultados obtenidos para la determinación de As en la muestra de referencia CAAAs mediante ICP-MS

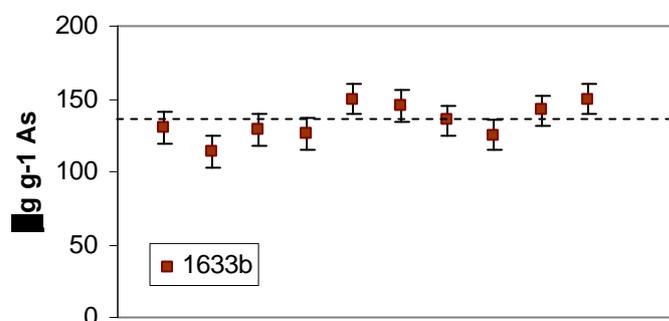


Figura 5.5.-Resultados obtenidos para la determinación de As en el patrón de cenizas volantes 1633b mediante ICP-MS

Como puede verse en la Tabla 5.10 y en las Figuras 5.4-5.5, en ambas muestras se obtuvieron resultados estadísticamente indistinguibles a los de referencia o certificados, siendo las diferencias inferiores al 2%. Los resultados pueden asimismo ser considerados como precisos, siendo los valores de las desviaciones estándar relativas inferiores al 10%.

5.3.2.-Análisis de arsénico por absorción atómica-generación de hidruros (HG/AAS)

El denominado método de generación de hidruros HG/AAS (apartado 3.4.6), se ha utilizado como alternativa al ICP-MS para la determinación de arsénico en aquellos carbones activos que tienen un alto contenido en azufre y que podría dar lugar a la

formación de H_2SO_4 en la disolución ácida causando el deterioro de las interfases de Ni y Cu del equipo ICP-MS.

Los resultados obtenidos en la determinación de arsénico por HG/AAS se han evaluado utilizando la muestra de referencia CAAs. Como puede verse en la Figura 5.6, la exactitud conseguida es comparable a la obtenida por ICP-MS, aunque el valor de la DSR (Tabla 5.11) es ligeramente superior.

Tabla 5.11.-Resultados obtenidos en la determinación de As por HG/AAS en las muestras CAAs

	HG/AAS $\mu\text{g g}^{-1}$ As CAAs
DS_{Total}	1.75
DS_{Instr}	1.21
DS_{Pre}	1.26
ref.	13.0
x	12.8
DSR%	13.7

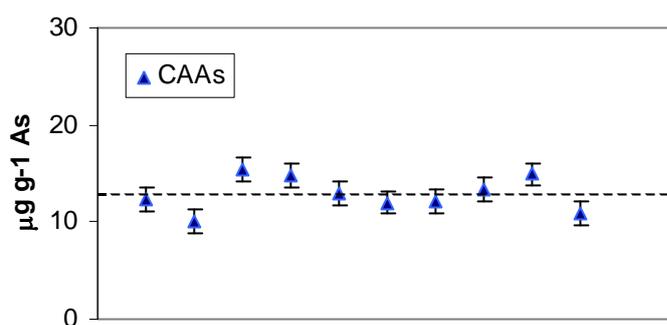


Figura 5.6.-Resultados obtenidos para la determinación de As en la muestra de referencia CAAs mediante HG/AAS

5.4.-DETERMINACIÓN DE Se RETENIDO EN DISTINTOS SORBENTES

5.4.1.-Determinación de selenio por ICP-MS

La precisión y exactitud obtenidas en el análisis de selenio por ICP-MS (apartado 3.4.3) se ha evaluado utilizando la muestra de referencia CAsE2 (Tabla 5.12). Las muestras de patrón de ceniza 1633b y de carbón SARM 20 no se pudieron analizar por ICP-MS debido a una interferencia producida por el Zn, cuya concentración es aproximadamente 20 veces superior a la del selenio en ambos casos ($210 \mu\text{g g}^{-1}$ y $17 \mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente).

En la Tabla 5.12 se dan los resultados obtenidos en la muestra CAsE2, observándose que la mejor precisión y exactitud se obtiene para el isótopo ^{82}Se , siendo los valores de la DSR inferiores al 4%, y las diferencias entre el valor de referencia y el encontrado inferiores al 2%, mientras que para el isótopo ^{77}Se se obtienen resultados por exceso. En la Figura 5.7 pueden observarse los resultados en cada una de las réplicas asociados a su incertidumbre, para los isótopos ^{77}Se y ^{82}Se , y cómo se producen errores por exceso para el isótopo ^{77}Se , a la vista de lo cual el isótopo utilizado para la determinación de selenio por ICP-MS ha sido el ^{82}Se .

Tabla 5.12.-Resultados obtenidos en la determinación de Se por ICP-MS en la muestra de referencia CAsE2

CAsE2	ICP-MS $\mu\text{g g}^{-1} \text{Se}$	
	^{77}Se	^{82}Se
DS_{Total}	1.72	0.76
DS_{Instr}	1.10	0.58
DS_{Pre}	1.32	0.49
ref.	19.5	19.5
x	22.4	19.1
DSR%	7.68	3.98

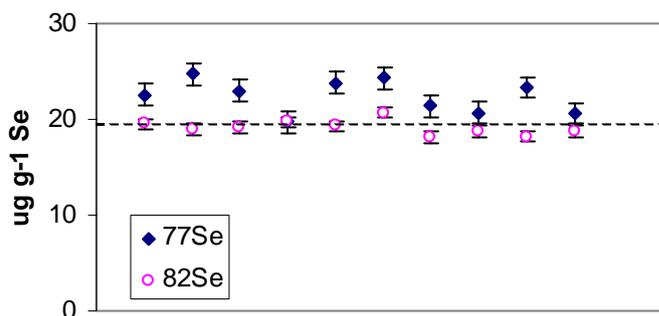


Figura 5.7.-Resultados obtenidos en la determinación de selenio por ICP-MS en la muestra de referencia CAsE2

5.4.2.-Determinación de selenio en distintos sorbentes por ICP-MS generación de hidruros (HG/ICP-MS)

Con el fin de evitar las interferencias y problemas encontrados en el análisis de Se por ICP-MS, y de manera comparativa, se ha puesto a punto un método para la determinación de selenio por generación de hidruros acoplada a ICP-MS (HG/ICP-MS) (apartado 3.4.7).

En este caso, el estudio de la exactitud y precisión de los resultados se ha podido llevar a cabo en las dos muestras de referencia de carbón activo CAsE1 y CAsE2 y en las muestras patrón de ceniza 1633b y de carbón SARM20, encontrándose que para las dos muestras de referencia CAsE1 y CAsE2 se obtienen resultados que pueden considerarse estadísticamente indistinguibles a los de referencia cuando el isótopo analizado fue el ⁸²Se, mientras que difieren más cuando el isótopo analizado fue el ⁷⁷Se (Figuras 5.8-5.9).

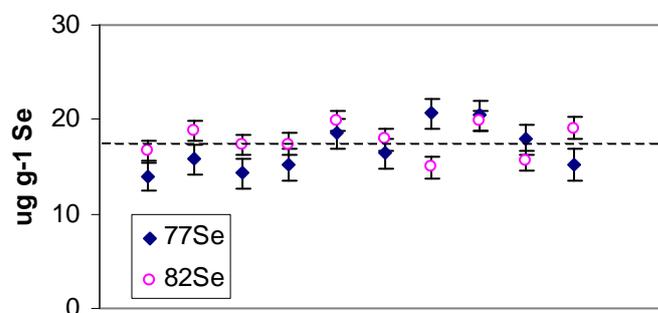


Figura 5.8.-Resultados obtenidos en diferentes determinaciones del Se contenido en la muestra de referencia CAsE1

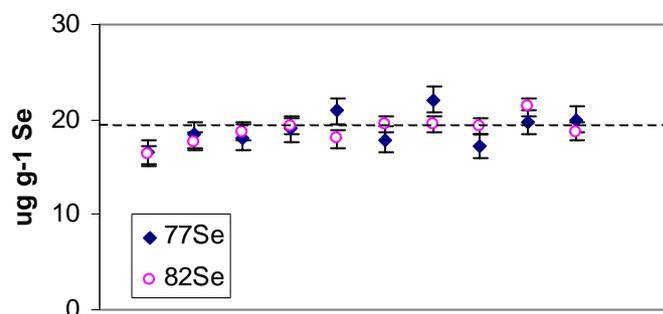


Figura 5.9.-Resultados obtenidos en diferentes determinaciones del Se contenido en la muestra de referencia CAsE2

De hecho, cuando se mide el isótopo ^{77}Se para la determinación del Se en el patrón de ceniza 1633b y de carbón SARM20, los resultados obtenidos son superiores a los de referencia (Figuras 5.10-5.11), al igual que se observaba cuando la determinación de selenio se llevaba a cabo directamente por ICP-MS. En cuanto a la precisión (Tablas 5.13-5.14) podemos concluir que todos los resultados obtenidos con el isótopo ^{82}Se son más precisos, con una desviación estándar relativa inferior al 10%. Si comparamos los resultados obtenidos directamente por ICP-MS (Tabla 5.12) y por HG/ICP-MS (Tabla 5.13) para la muestra de referencia CAsE2, podemos observar que estos resultados son ligeramente menos precisos en el segundo caso, siendo asimismo superiores las diferencias entre el valor de referencia y el valor medio encontrado.

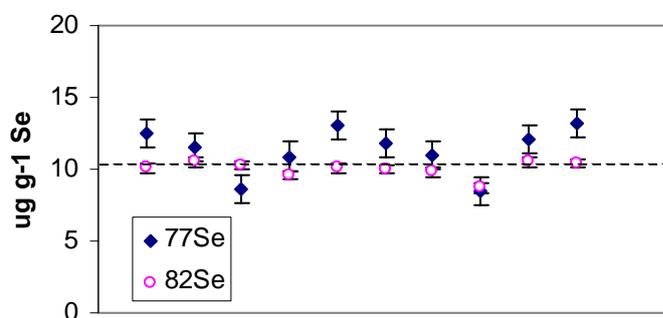


Figura 5.10.-Resultados obtenidos en diferentes determinaciones del Se contenido en el patrón 1633b

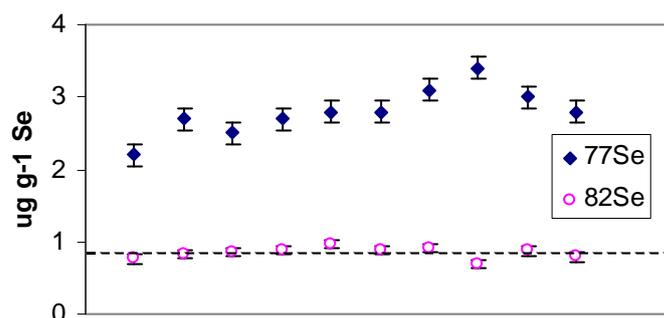


Figura 5.11.-Resultados obtenidos en diferentes determinaciones del Se contenido en el patrón SARM20

Tabla 5.13.-Resultados obtenidos en la determinación de Se por HG/ICP-MS en las muestras de referencia CAsE1 yCAsE2

	HG/ICP-MS			
	$\mu\text{g g}^{-1}\text{ Se}$			
	CAsE1		CAsE2	
	^{77}Se	^{82}Se	^{77}Se	^{82}Se
DS_{Total}	2.40	1.72	1.72	1.33
DS_{Instr}	1.60	1.11	1.31	0.93
DS_{Pre}	1.79	1.31	1.11	0.95
ref.	17.3	17.3	19.5	19.5
x	16.7	17.7	18.9	18.8
DSR%	14.4	9.72	9.10	7.07

Tabla 5.14.-Resultados obtenidos en la determinación de Se por HG/ICP-MS en los patrones 1633b y SARM20

	HG/ICP-MS			
	$\mu\text{g g}^{-1}\text{ Se}$			
	1633b		SARM20	
	^{77}Se	^{82}Se	^{77}Se	^{82}Se
DS_{Total}	1.65	0.55	0.33	0.08
DS_{Instr}	0.98	0.31	0.15	0.06
DS_{Pre}	1.33	0.45	0.29	0.05
cert.	10.3	10.3	0.80	0.80
x	11.2	9.99	2.78	0.84
DSR%	14.7	5.50	11.8	9.52

6.-CARACTERIZACIÓN DE LOS SORBENTES UTILIZADOS

La composición de los carbones activos y cenizas volantes utilizados en este trabajo, así como sus propiedades químicas y texturales difieren considerablemente de unos casos a otros, lo que condicionará sus propiedades como sorbentes. Por ello se ha llevado a cabo la caracterización exhaustiva de dichos materiales, que será de gran ayuda en la interpretación de los experimentos de retención.

6.1.-ANÁLISIS INMEDIATO Y ELEMENTAL. COMPOSICIÓN DE LAS CENIZAS

La Tabla 6.1 muestra los resultados de los análisis inmediato y elemental de los carbones comerciales suministrados por la empresa Norit. Como puede observarse, el contenido en cenizas de ambos carbones es similar aunque ligeramente superior en el caso del carbón RB3. Puesto que el carbón RBHG3 se ha obtenido a partir de la impregnación de RB3 con S, podría esperarse que parte de este S quedara retenido en las cenizas, pero como acabamos de ver esto no ocurre. La contribución del azufre a las cenizas, cuyo valor se da en la Tabla 6.4 como contenido de SO₃ en las mismas, es similar en ambos carbones activos. En cuanto al análisis elemental, podemos observar asimismo que la composición de ambos carbones activos es muy similar, pudiendo asociarse parte de las diferencias cuantitativas encontradas al elevado contenido de azufre en el carbón impregnado RBHG3.

El análisis inmediato y elemental de los carbones preparados a partir de un carbón mineral (CA, CASU y CAPSU) se dan en la Tabla 6.2. En este caso merece la pena destacar el elevado contenido en cenizas en estos carbones, que era del 30% en el carbón mineral de partida y que ha llegado a alcanzar el 38% en el carbón activo CASU cuando éste se impregnó con un sulfuro de sodio. En cuanto al contenido en azufre, debemos señalar que el carbón activo CA se ha preparado a partir de un carbón mineral con un elevado contenido en azufre. El carbón original contenía un 6.2 % de azufre y de éste, aproximadamente el 50% era azufre pirítico y el resto azufre orgánico (Anexo I).

Tabla 6.1.-Análisis inmediato y elemental de los carbones activos comerciales

	RBHG3	RB3
Humedad %	5.28	3.96
Cenizas % ms	5.51	6.04
Volátiles % ms	6.27	2.00
C % ms	84.1	90.9
H % ms	0.23	0.14
N % ms	0.47	0.60
S total % ms	6.07	0.43

% ms; porcentaje en peso referido a muestra seca

Tabla 6.2.- Análisis inmediato y elemental de los carbones activos preparados a partir de carbón

	CA	CASU	CAPSU
Humedad %	2.64	7.54	4.35
Cenizas % ms	30.0	38.0	33.5
Volátiles % ms	6.27	16.0	19.1
C % ms	64.3	51.0	48.1
H % ms	1.29	0.78	0.70
N % ms	0.64	0.34	0.33
S total % ms	5.02	8.72	13.7

% ms; porcentaje en peso referido a muestra seca

La Tabla 6.3 muestra los resultados de los análisis inmediato y elemental de las cenizas volantes CTP y CTA y de las fracciones enriquecidas en inquemados separadas de la ceniza original CTA. Como puede observarse, el contenido en cenizas de la fracción $>150\ \mu\text{m}$ de CTA es inferior al de la fracción original, incrementándose la concentración de inquemados (considerada como la diferencia) desde un 6% en la fracción original a un 22% en la fracción $>150\ \mu\text{m}$. En el caso de la fracción aglomerada se ha conseguido reducir el contenido en cenizas hasta un 27%, lo que supone una concentración de materia orgánica o inquemados del orden del 73%. En lo que se refiere al contenido en azufre, podemos observar mayores concentraciones en aquellas fracciones cuyo contenido en inquemados es superior. Si comparamos las dos cenizas volantes originales, merece destacarse el mayor contenido en azufre de la ceniza procedente de la central de lecho fluidizado en la que se utiliza caliza. Recordemos que la muestra de cenizas CTP original fue la única empleada para este estudio debido a que no se logró separar ninguna fracción de las mismas en la que se concentraran inquemados (apartado 3.2). En la Tabla 6.3, y al igual que se hizo para el resto de los sorbentes utilizados, se dan los valores de materias volátiles determinadas según los métodos normalizados para carbones y materiales carbonosos. Sin embargo, los resultados de estos análisis en muestras de cenizas deben evaluarse considerando que parte de la pérdida de peso originada en el ensayo se debe a transformaciones de algunas especies inorgánicas, tales como sulfatos o carbonatos. Por esta razón, los valores obtenidos en nuestro caso para CTP original y CTA $>150\ \mu\text{m}$, aunque son similares, no pueden ser comparados, puesto que CTA tienen un elevado contenido en materia carbonosa mientras que en CTP la concentración de sulfatos y carbonatos es superior, ya que se trata de una ceniza procedente de una central térmica de lecho fluidizado en la que se utiliza caliza y en la que parte del azufre quedará en las cenizas como CaSO_4 .

El análisis de la composición de cenizas de los carbones activos pone de manifiesto algunas diferencias entre la composición de las mismas, aunque la influencia de estos constituyentes en el proceso de retención se verá mucho más influida en los carbones activos preparados a partir de carbón que en los carbones activos comerciales, en los que el contenido total de especies minerales es mucho menor.

En los carbones comerciales (Tabla 6.4) merece destacarse el relativamente elevado contenido en Ca, Mg y P, así como el hecho de que el azufre retenido en las cenizas es del mismo orden en ambos carbones. En cuanto a la composición de las cenizas de los carbones CA, CASU y CAPSU (Tabla 6.5) únicamente señalaremos que las diferencias observadas se deben básicamente al mayor contenido en azufre y sodio de los compuestos utilizados en la impregnación.

Tabla 6.3.-Análisis inmediato y elemental de las cenizas volantes y fracciones concentradas en inquemados

	CTA orig	CTA >150	CTA >150 agl	CTP orig
Humedad %	0.05	0.14	0.35	0.19
Cenizas % ms	94.3	77.6	27.0	96.2
Volátiles % ms	0.83	1.10	3.76	3.38
C % ms	5.01	20.47	73.74	2.51
H % ms	-----	0.10	0.12	0.17
N % ms	-----	0.26	0.59	0.16
S total % ms	0.13	0.22	0.59	1.64

%ms; porcentaje en peso referido a muestra seca

Tabla 6.4.-Análisis de las cenizas de los carbones activos comerciales (% ms)

	RBHG3	RB3
SiO ₂	33.9	43.0
Al ₂ O ₃	5.40	5.33
Fe ₂ O ₃	4.87	4.79
CaO	8.63	8.54
MgO	11.4	8.83
Na ₂ O	3.44	3.74
K ₂ O	6.57	5.86
TiO ₂	<1	<1
P ₂ O ₅	4.23	4.01
SO ₃	18.3	12.4

%ms; porcentaje en peso referido a muestra seca

Tabla 6.5.-Análisis de las cenizas de los carbones activos preparados a partir de carbón (% ms)

	CA	CASU	CAPSU
SiO ₂	31.2	21.5	22.8
Al ₂ O ₃	17.9	12.0	13.3
Fe ₂ O ₃	35.7	27.7	29.9
CaO	6.08	3.70	4.32
MgO	1.67	1.10	1.17
Na ₂ O	0.35	12.7	10.3
K ₂ O	1.48	1.68	1.54
TiO ₂	<1	<1	<1
SO ₃	5.62	18.4	16.0

%ms; porcentaje en peso referido a muestra seca

Al hablar de la composición de las cenizas volantes, nos estamos refiriendo a la composición del residuo producido a 850°C (según norma ISO) de las muestras CTA y CTP, y no a la composición de estas cenizas analizadas directamente, que contienen distintas proporciones de materia orgánica. Los resultados del análisis de estas cenizas se muestran en la Tabla 6.6. Como puede observarse, la composición del residuo obtenido a 850°C de las cenizas volantes originales y de sus fracciones enriquecidas en inquemados es relativamente similar, siendo la diferencia más significativa el contenido en sodio, superior en la fracción >150 µm. No son tampoco especialmente significativas las diferencias en la composición de las dos cenizas originales, si exceptuamos el contenido en Ca, que es mayor en la ceniza CTP, y que procede parcialmente de la caliza añadida al lecho y de los compuestos con ella formados. El relativamente elevado contenido en azufre fijo del residuo a 850°C de esta ceniza es asimismo una consecuencia de la formación del sulfato de calcio. Destacaremos que las mayores concentraciones en Ca en la muestra CTP podrían en principio hacernos esperar un mejor comportamiento de las mismas para retener determinados elementos, tal y como discutiremos a continuación.

Tabla 6.6.-Análisis de las cenizas CTA y CTP (% ms)

	CTA orig	CTA >150	CTA >150 agl	CTP orig
SiO ₂	56.5	55.7	58.2	54.2
Al ₂ O ₃	27.2	26.3	25.0	22.8
Fe ₂ O ₃	6.23	6.63	5.67	6.21
CaO	2.22	1.61	2.70	6.61
MgO	1.93	1.64	1.92	1.44
Na ₂ O	0.76	2.41	0.85	0.66
K ₂ O	3.57	4.10	3.65	3.10
TiO ₂	<1	<1	1.50	<1
SO ₃	0.32	0.22	0.52	5.32

%ms; porcentaje en peso referido a muestra seca

6.2.-DETERMINACIÓN DE CaO LIBRE EN LAS CENIZAS VOLANTES

Considerando que el HgCl₂ y en general el Hg (II), pueden ser retenidos en partículas de CaO de carácter básico^{31,46-47}, hemos prestado especial atención a la evaluación del contenido en calcio de las cenizas volantes y fracciones enriquecidas en inquemados. El contenido de CaO determinado en las cenizas, y que a partir de ahora denominaremos CaO total, se ha calculado a partir del contenido en Ca analizado en la muestra y puede encontrarse en otras especies o asociado a otros óxidos distintos del CaO. Nuestro interés, por lo tanto, es determinar cual es la concentración de este Ca que se encuentra como CaO, denominado óxido de calcio libre en las cenizas, para lo cual se llevó a cabo su determinación según métodos normalizados (apartado 3.5.3). En la Tabla 6.7 se muestran los resultados obtenidos en la determinación de CaO libre en todas las muestras de cenizas volantes empleadas en este trabajo. En la misma, se dan los valores de CaO libre y de CaO total.

Tabla 6.7.-Resultados de CaO libre y CaO total en las cenizas volantes

Ceniza volante	CTA orig	CTA >150	CTA >150 agl	CTP orig
CaO libre (%)	0.11	0.04	0.05	1.06
CaO total (%)	2.22	1.61	2.70	6.61

Como puede observarse, la ceniza volante CTP tiene la mayor concentración de CaO libre, alrededor de 1%, que procederá mayoritariamente de la calcinación de la caliza, mientras que en las cenizas CTA el contenido en calcio libre es mucho menor, del orden de 10 veces inferior. No se observan grandes diferencias entre la ceniza original CTA y las fracciones con mayor contenido en inquemados, aunque el contenido en CaO libre es ligeramente superior en la ceniza original.

6.3.-ÁREA SUPERFICIAL Y POROSIDAD

Tal y como se ha descrito en el apartado 3.5.9, las características texturales de los carbones activos comerciales Norit RBHG3 y RB3, de los carbones activos preparados a partir de un carbón subbituminoso CA, CASU y CAPSU y de las cenizas volantes CTA y CTP fueron estudiadas comparativamente por adsorción física de gases. La selección de las condiciones de desgasificación de las muestras de carbones activos antes de realizar las isotermas de adsorción requieren algunos comentarios. La muestra del carbón activo Norit RBHG3 (0.10-0.15 g) se desgasificó a vacío a 423 K. Esta temperatura es algo más baja que la habitual para desgasificar los carbones activos (523 K, la empleada para RB3 y para las cenizas volantes), lo que tuvo como objetivo evitar la posible modificación del carbón cargado con azufre durante el tratamiento térmico. Además, también se controlaron las condiciones para los carbones CA, CASU y CAPSU durante este tratamiento con el fin de evitar pérdidas de azufre. Estos tres carbones se desgasificaron a temperatura ambiente. En el caso del CA, el más estable de los tres en cuanto a que a este carbón no se le había adicionado azufre (apartado 3.2), la desgasificación se llevó a cabo de manera comparativa a 319 K, encontrándose que la superficie específica BET resultó ser idéntica a la obtenida cuando la desgasificación se realizaba a temperatura ambiente.

Las isotermas de adsorción de nitrógeno de los carbones activos RBHG3 y RB3 (Figura 6.1) pertenecen al tipo I de la clasificación BDDT (típica de sólidos microporosos) con una pequeña parte del tipo IV. Presentan un ciclo estrecho de histéresis, tipo H4, característica de adsorbentes con poros en forma de rendija. Las isotermas de adsorción de los carbones activos CA, CASU y CAPSU están entre el tipo I y IV (Figura 6.1). La isoterma de adsorción para los carbones impregnados con azufre tiene un ciclo de histéresis a baja presión que se atribuye a una adsorción irreversible de las moléculas de N_2 en poros de aproximadamente igual anchura que ellas y/o las moléculas de N_2 quedan atrapadas en las paredes flexibles de los poros.

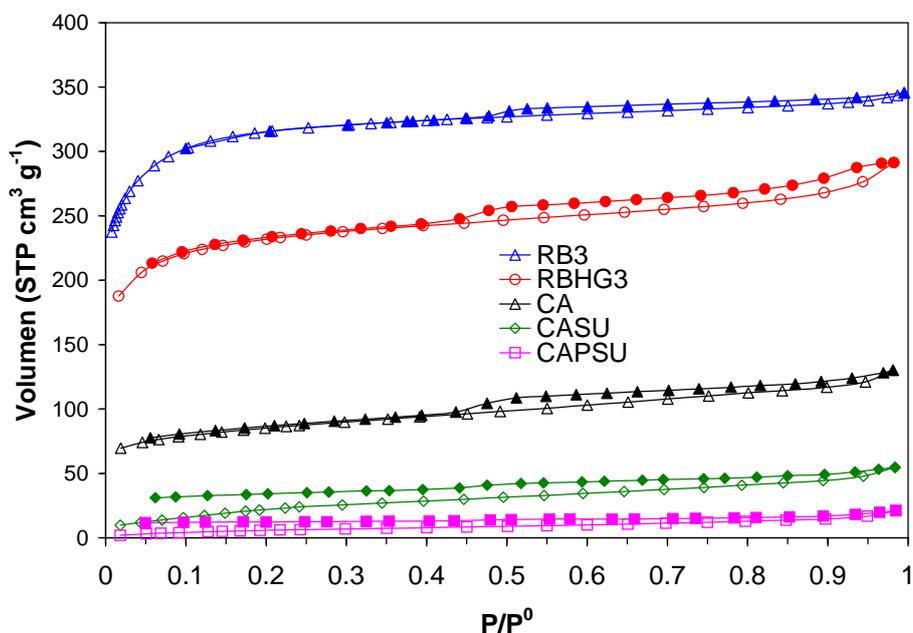


Figura 6.1.-Isotermas de adsorción/desorción de N_2 para todos los carbones activos utilizados como sorbentes. Símbolos vacíos: adsorción; símbolos llenos: desorción

En la Tabla 6.8 se muestra el área superficial específica, junto con el volumen total de poros y la superficie microporosa equivalente según ajuste de Dubinin-Radushkevich y el volumen de microporos de todos los carbones activos estudiados, presentando un buen coeficiente de correlación de la ecuación BET ($r=0.9999$). En los carbones activos comerciales el área superficial decrece de 1183 a 868 $m^2 g^{-1}$ cuando se impregna con azufre, es decir se ha producido un recubrimiento de las paredes de los

poros o un bloqueo de la entrada de los poros con el azufre. Esto mismo ocurre con los carbones preparados a partir de carbón, donde CA tiene el área específica BET más alta de los tres y decrece al pasar de los carbones CASU al CAPSU impregnados con sulfuro y polisulfuro, respectivamente.

Los carbones activos preparados a partir de carbón tienen un área superficial mucho más baja que los dos carbones activos comerciales puesto que el carbón de partida CA tenía una porosidad menor que los comerciales.

Tabla 6.8.-Área superficial específica, volumen total de poros y superficie microporosa equivalente DR de los carbones activos

Sorbente	A $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	Vt poros $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	S DR equ $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	Vmicr DR $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$
RB3	1183	0.53	1260	0.45
RBHG3	868	0.45	1039	0.37
CA	310	0.20	367	0.13
CASU	86	0.08	83	0.03
CAPSU	24	0.03	24	0.01

Las isothermas de adsorción de CO_2 a 273 K se midieron en el intervalo de presiones desde vacío hasta presión atmosférica, por lo que corresponden a un intervalo de presiones relativas desde 0 hasta 0.03, en el que únicamente se llenan los microporos estrechos.

Se midieron las isothermas de adsorción de CO_2 a 273 K sobre los mismos adsorbentes que las de N_2 . Los resultados, en términos de volumen de microporos (obtenido por ajuste a la ecuación de Dubinin-Radushkevich, DR) y superficie microporosa equivalente, se dan en la Tabla 6.9.

El valor de superficie microporosa equivalente DR para el CO_2 es menor que la superficie microporosa obtenida con el N_2 en los dos carbones activos comerciales, lo que significa que tienen una microporosidad bien desarrollada con poros que el CO_2 no puede llenar. Esto mismo ocurre en el carbón activo CA, donde la superficie microporosa equivalente según DR para el CO_2 es menor que para el N_2 (Tabla 6.8). En

cambio, en los sorbentes preparados a partir de carbón subbituminoso impregnados con azufre (CASU y CAPSU) ya no ocurre lo mismo. En este caso, la S DR equ para el CO₂ es mayor, esto puede ser debido a que al impregnar con azufre se han recubierto las paredes de los poros quedando su diámetro del orden de los ultramicroporos o porque se han cerrado las entradas de los poros habiendo restricciones y no siendo accesibles al N₂ por problemas de difusión¹⁴⁷.

Tabla 6.9.- Volumen de microporos y superficie microporosa equivalente de los carbones activos

Sorbente	V _{micr DR} cm ³ g ⁻¹	S DR equ m ² g ⁻¹
RB3	0.37	1009
RBHG3	0.30	830
CA	0.10	276
CASU	0.06	170
CAPSU	0.08	229

Las isotermas de adsorción de nitrógeno de las cenizas volantes, CTA y CTP, (Figura 6.2) pertenecen al grupo de isotermas tipo II, típicas de adsorbentes no porosos o macroporosos. Todas las muestras presentan histéresis tipo H3, que aparecen generalmente en agregados de partículas o en adsorbentes que contienen poros en forma de rendija. Al igual que en los carbones activos, presenta un buen coeficiente de correlación de la ecuación BET.

Como se muestra en las Tablas 6.10-6.11 las superficies microporosas equivalentes DR, tanto para el N₂ como para el CO₂, son muy bajas, además la isoterma de CO₂ presentaba una línea recta que es característico de sólidos no porosos donde no se adsorbe CO₂.

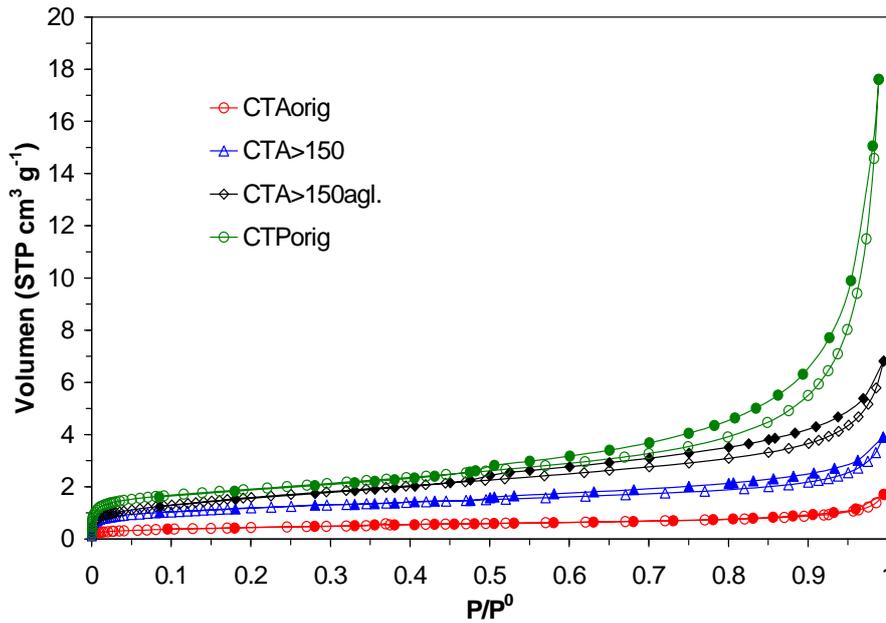


Figura 6.2.-Isotermas de adsorción/desorción de N_2 para las cenizas volantes utilizadas como sorbentes. Símbolos vacíos: adsorción; símbolos llenos: desorción

Tabla 6.10.-Área superficial específica, volumen total de poros y superficie microporosa equivalente DR de las cenizas volantes

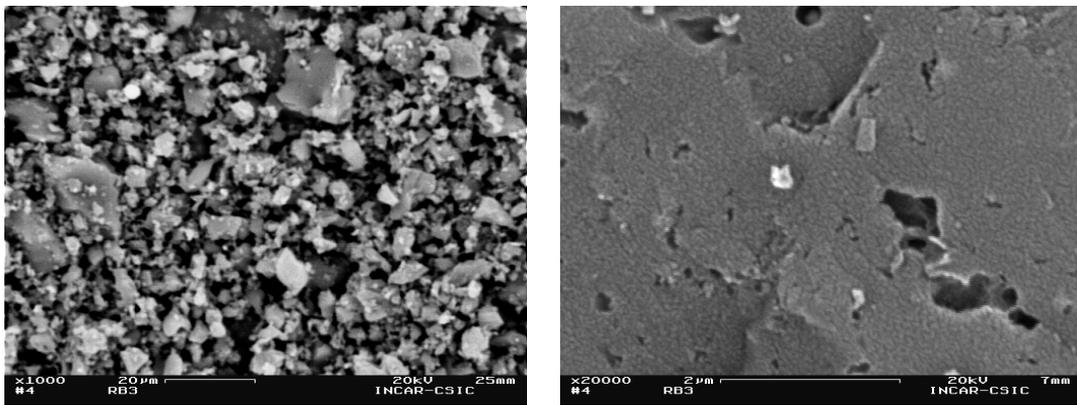
Sorbente	A $m^2 g^{-1}$	Vt poros $cm^3 g^{-1}$	S DR equ $m^2 g^{-1}$	Vmicr DR $cm^3 g^{-1}$
CTA orig	1.6	0.002	1.5	0.000
CTA >150	4.2	0.005	4.2	0.001
CTA >150 agl	5.8	0.008	5.5	0.002
CTP orig	6.7	0.019	6.4	0.002

Tabla 6.11.-Volumen de microporos y superficie microporosa equivalente de las cenizas volantes

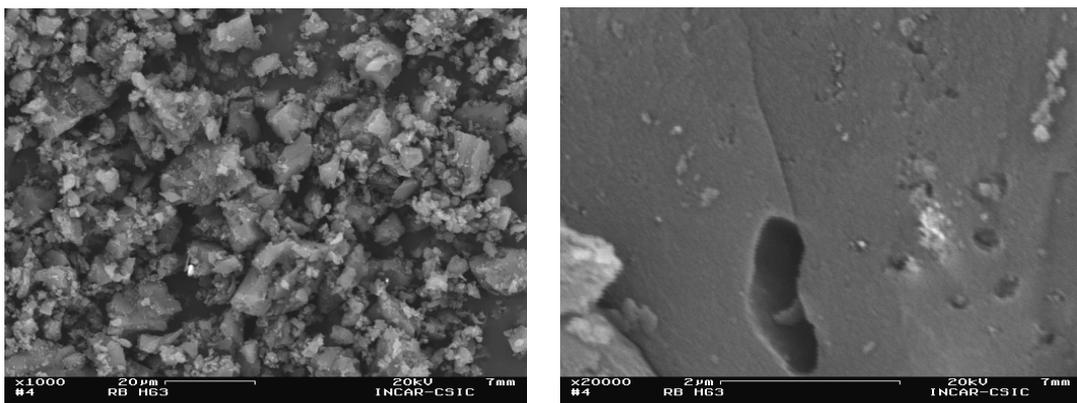
Sorbente	Vmicr DR, $cm^3 g^{-1}$	S DR equ, $m^2 g^{-1}$
CTA orig	0.010	28
CTA >150	0.012	33
CTA >150 agl	0.014	38
CTP orig	0.016	44

6.4.-ESTUDIO DE LA MORFOLOGÍA MEDIANTE SEM

Las observaciones realizadas mediante SEM para los carbones activos comerciales muestran que el carbón sin impregnar tiene la misma textura que el carbón impregnado con azufre (Figura 6.3). Este hecho pone de manifiesto que el azufre añadido al carbón RBHG3 se quedó impregnado en la estructura porosa del material, sin haber producido diferencias significativas en la morfología del mismo. En cuanto a la materia mineral, apenas se observa (Figura 6.3), ya que su concentración es muy inferior a la de los carbones activos preparados a partir de carbón (apartado 6.1).



(a)



(b)

Figura 6.3.-Fotografías obtenidas por SEM para los carbones activos RB3(a) y RBHG3 (b)

En las fotografías obtenidas para los carbones activos preparados a partir de carbón se observa una distribución homogénea de la materia mineral (Figura 6.4.a) y como algunas de las partículas originalmente presentes en el carbón han quedado modificadas (Figura 6.4.b) y otras han permanecido inalteradas durante el proceso de pirólisis llevado a cabo para obtener el carbón activo (Figura 6.4.c). En la Figura 6.5.d se muestra el cuarzo como ejemplo de especie que ha permanecido inalterada durante el proceso de pirólisis. También se observa la presencia de sulfuro de hierro en el carbón CA (Figura 6.4.d).

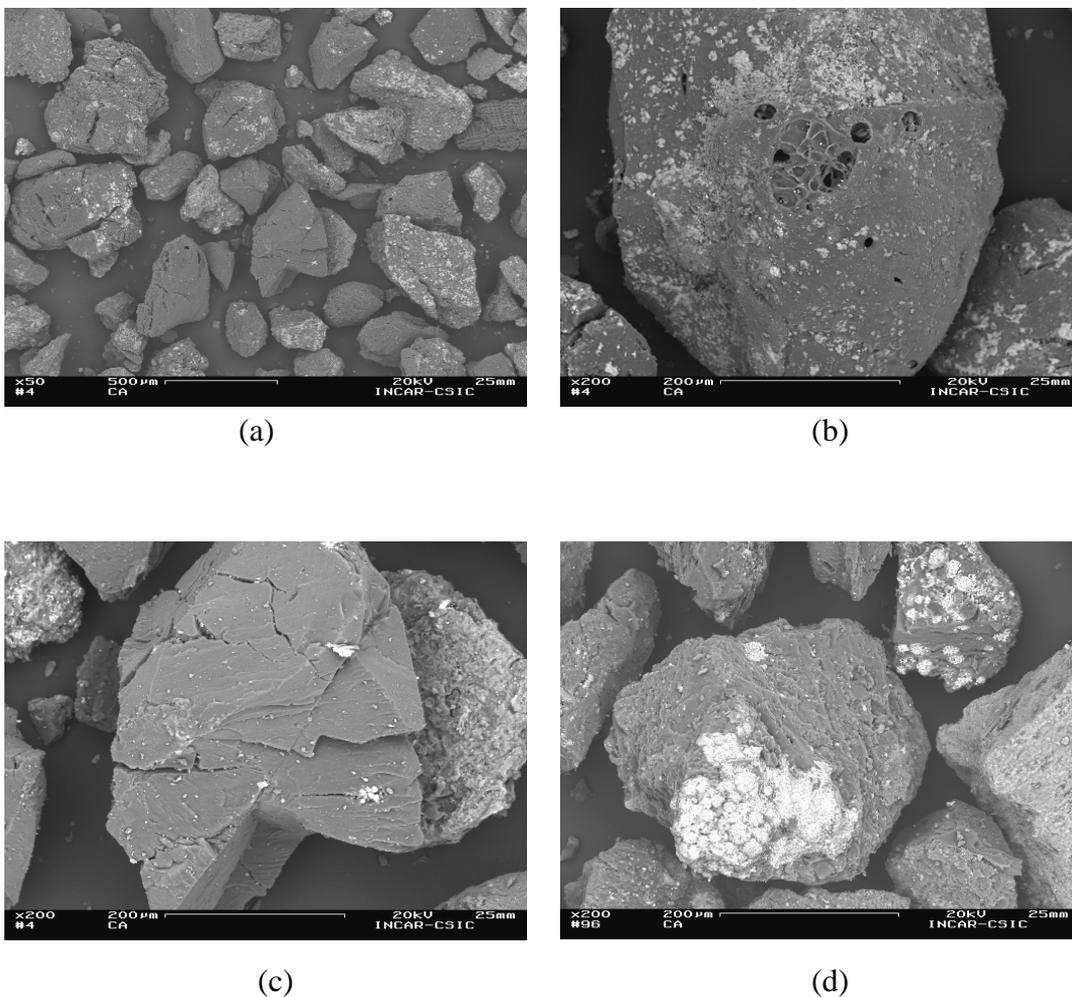


Figura 6.4.-Fotografías obtenidas por SEM para el carbón activo CA

En los carbones activos impregnados con azufre, CASU y CAPSU, se observa un claro recubrimiento de la superficie del carbón con sulfuro y polisulfuro de sodio, respectivamente (Figura 6.5.a-b) que puede llegar a ser total en algunas de las partículas (Figura 6.5.c). Sin embargo, según el análisis por EDX se detectó azufre en las zonas no recubiertas, indicando que aunque parte del azufre añadido simplemente se depositó en la superficie, lo cual como hemos visto originó una disminución en la porosidad de la muestra, otra parte de este elemento se impregnó en la superficie del carbón.

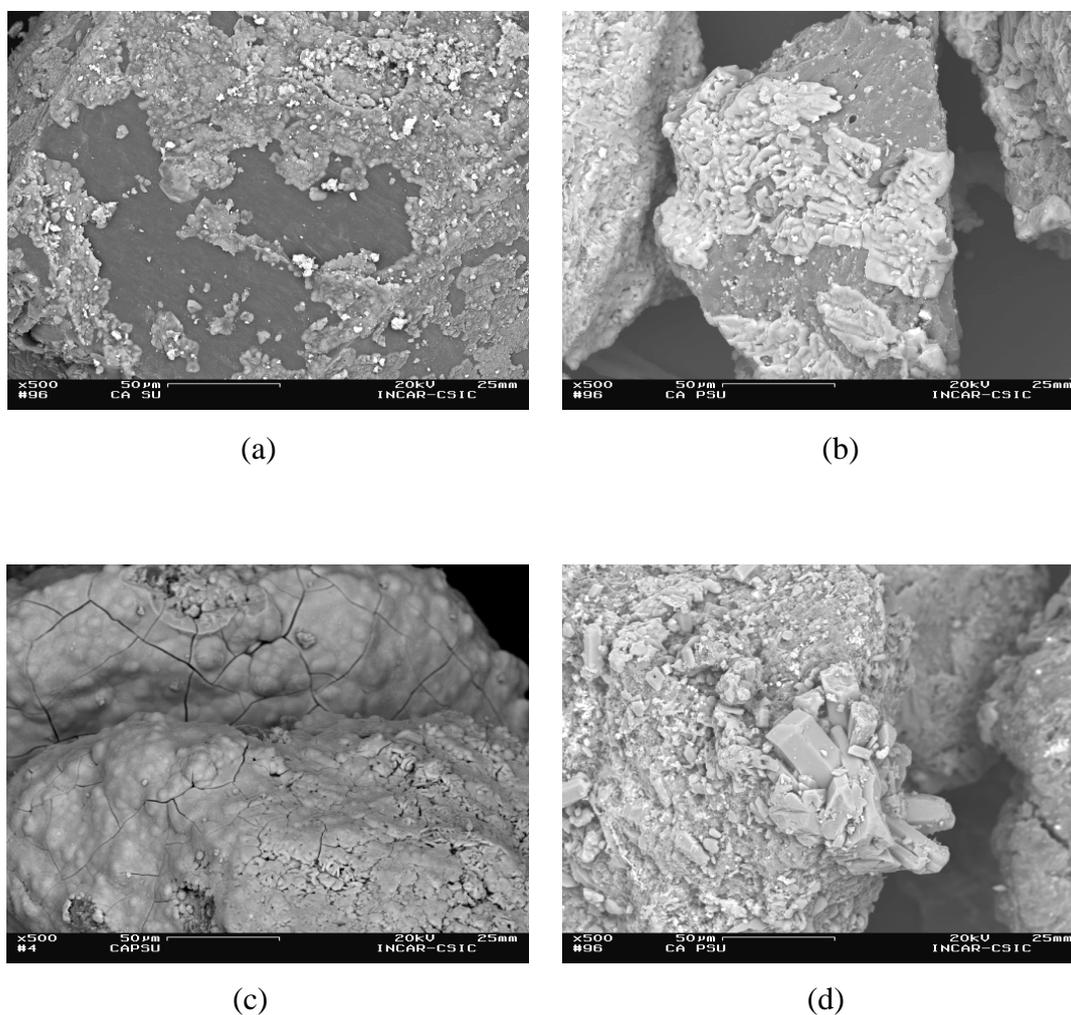


Figura 6.5.-Fotografías obtenidas por SEM para los carbones activos CASU (a) y CAPSU (b,c,d)

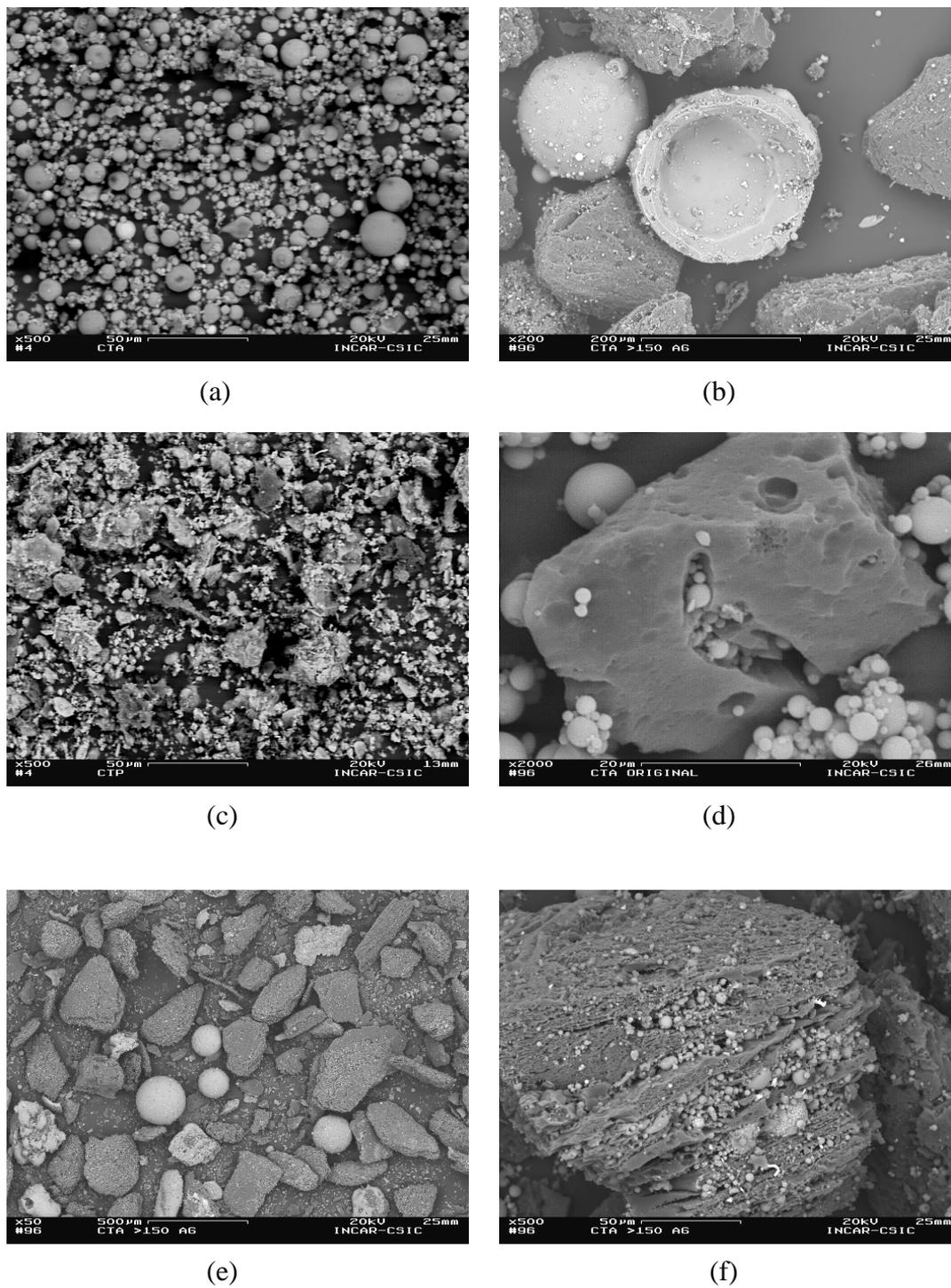


Figura 6.6.-Fotografías obtenidas por SEM para las cenizas volantes CTA (a,b,d,e,f) y CTP(c)

El estudio de la morfología de las cenizas volantes mediante SEM se puede resumir en las fotografías de la Figura 6.6. Como es bien conocido, las cenizas volantes de una central térmica de carbón pulverizado (CTA) están formadas principalmente por un conjunto de microesferas (Figura 6.6.a); unas compactas y otras huecas denominadas cenosferas (Figura 6.6.b). En cambio, las cenizas volantes obtenidas en una caldera de lecho fluidizado presentan una morfología muy diferente, donde ya no se observan las microesferas, siendo el material mucho más irregular (Figuras 6.6.c). En ambos casos, entre las partículas de material inorgánico, en las fotografías se pueden apreciar las partículas de inquemados (Figura 6.6.d) y cómo aumenta su concentración en la fracción de las cenizas CTA aglomerada (Figura 6.6.e). Es importante señalar que las partículas identificadas sugieren que se trata de materia carbonosa, relativamente poco alterada, antracita (Figura 6.6.f), tal y como se verá en el apartado siguiente con el estudio petrográfico.

6.5.-CARACTERIZACIÓN DE LAS CENIZAS VOLANTES MEDIANTE MICROSCOPIA ÓPTICA

Tal y como se ha descrito en el apartado 3.5.10, se ha realizado una descripción y clasificación de las partículas de inquemados atendiendo a las características microscópicas. En la Tabla 6.12 se muestran los resultados del análisis cuantitativo agrupados de acuerdo con las características de isotropía/anisotropía y porosidad.

Tabla 6.12.-Características microscópicas de las cenizas volantes (% volumen)

Textura	Porosidad	CTA orig	CTA>150	CTA>150 agl	CTP orig
Carbono isótropo	Porosos	0.0	0.0	0.0	0.0
	Densos	1.1	0.5	3.6	0.0
Carbono anisótropo	Porosos	3.2	6.8	21.1	1.0
	Densos	24.2	28.6	68.3	7.7
Mineroides *		10.5	18.0	5.2	0.3
Materia mineral		61.1	46.1	1.8	91.1

* asociaciones de inquemados y materia mineral

Las fotos obtenidas por microscopía de todas las cenizas volantes se muestran en las Figuras 6.7-6.9. Los inquemados de la ceniza CTA orig tienen un tamaño muy variable, tal y como se aprecia en las Fotos 1-3 (Figura 6.7). La mayoría de ellos tienen una textura anisótropa, siendo muy escasas las partículas isotropas (Tabla 6.12). De estas últimas señalar que son todas tipo inerte, no fundidas, sin porosidad, densas. La mayoría de las partículas anisótropas son derivadas de vitrinita de antracitas (Foto 1, Figura 6.7.), que preservan su morfología angulosa original. Normalmente, este tipo de inquemados presentan las marcas típicas de combustión, una especie de fisuras más o menos paralelas a los planos de estratificación de las partículas. El segundo tipo de inquemados identificado en esta muestra son las partículas derivadas de inertinita (Foto 2, Figura 6.7). Son mucho menos abundantes y presentan en su mayoría una estructura tipo network (red), anisótropas, muy porosas y fundidas. Finalmente, se han encontrado algunos inquemados derivados de un carbón de rango ligeramente inferior (al que proporciona la mayor parte de los inquemados) que aparecen como un material vesiculado, que ha fundido. Este tipo de partículas son muy escasas (Foto 3, Figura 6.7). En la Foto 4 (Figura 6.7) se muestra un ejemplo de la materia mineral de esta muestra.

El análisis de los inquemados de la ceniza CTA>150 presenta similar composición que la ceniza original. De nuevo se han identificado como componente mayoritario las partículas derivadas de vitrinita de antracitas (Foto 5, Figura 6.7) y como menos abundantes las partículas derivadas del material inertinita (Foto 6, Figura 6.7). En la Foto 7 (Figura 6.8) se muestra un ejemplo de una partícula inorgánica de la muestra CTA>150.

La ceniza aglomerada CTA>150 agl, tal y como se ha comentado anteriormente (apartado 3.2), tiene muy poca materia inorgánica y bajo contenido en partículas mixtas (inquemados/inorgánicos) (Tabla 6.12). En esta muestra se han identificado el mismo tipo de inquemados descritos para las muestras anteriores (Fotos 8 y 9, Figura 6.8), por lo que la mayoría de las partículas son anisótropas, existiendo muy poco material isotropo (Tabla 6.12). La única característica a destacar de esta muestra con respecto a las anteriores es que la mayoría de los inquemados tienen un tamaño similar y bastante homogéneo.

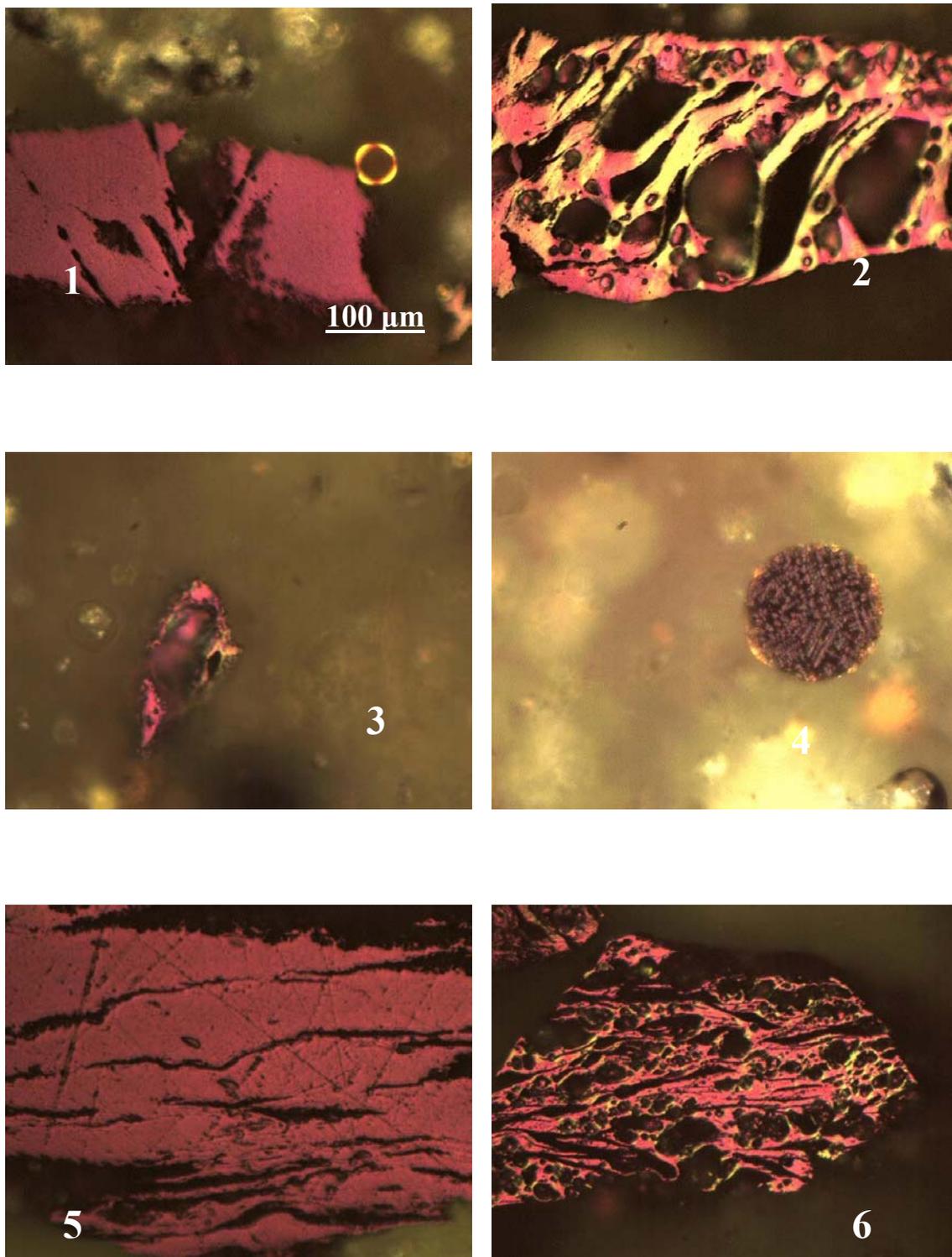


Figura 6.7.-Fotografías obtenidas mediante microscopía óptica de las cenizas volantes CTA

Las cenizas volantes procedentes de la Central Térmica de La Pereda tenían un claro predominio de material inorgánico. Los inquemados observados son de tamaño reducido y variable y de aspecto totalmente diferente al descrito en el caso de las muestras anteriores (Fotos 10-12, Figuras 6.8-6.9). El tipo de inquemados (Tabla 6.12) que predominan en este caso son fragmentos de partículas muy anisótropas, irregulares y de tamaño variable (Foto 10, Figura 6.8). Estas partículas no son porosas, son densas y masivas, solo ocasionalmente se ha encontrado alguna un poco vesiculada (Foto 10, Figura 6.8). Otro tipo de inquemados corresponden a las partículas derivadas de vitrinita de un carbón bituminoso. Son partículas tipo cenosfera con pared fina (Foto 11, Figura 6.9) y partículas con estructura a modo de red. En todos los casos son anisótropas.

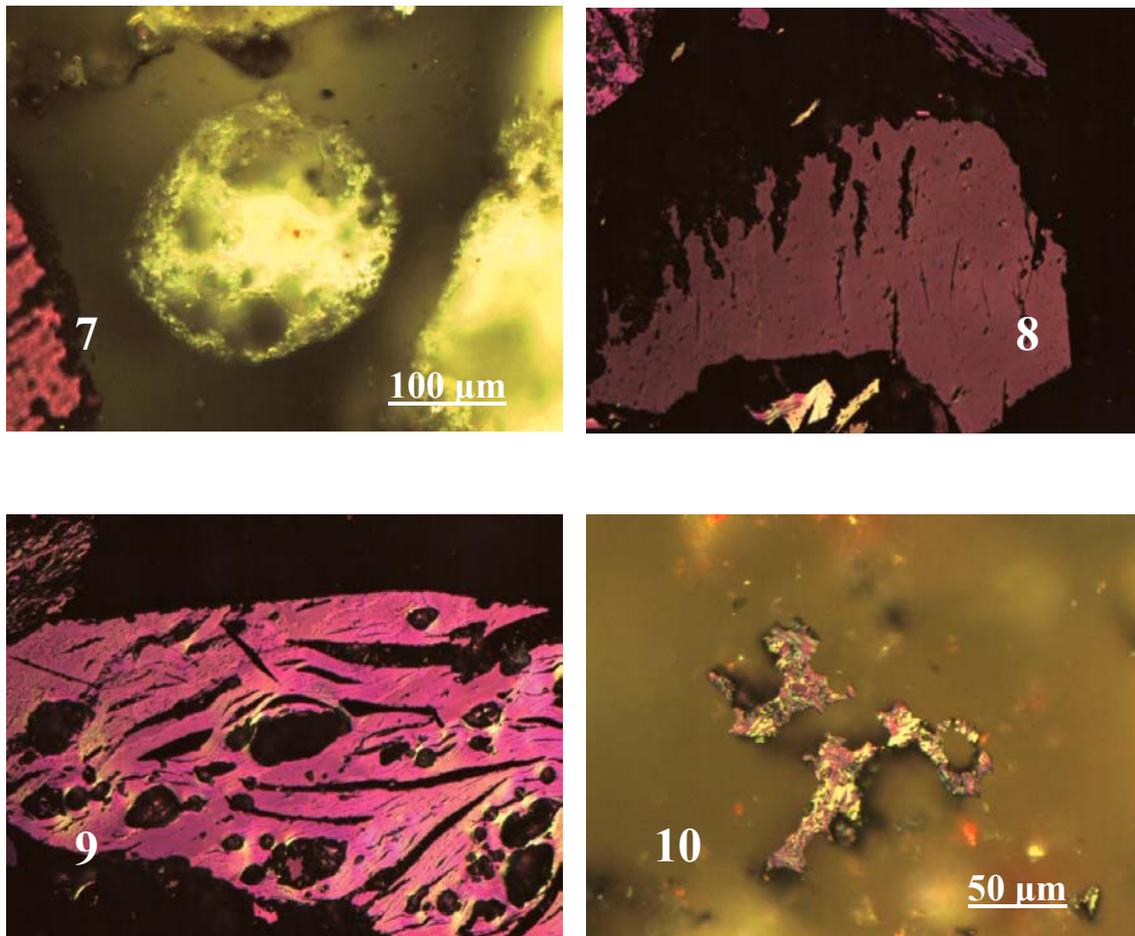


Figura 6.8.-Fotografías obtenidas mediante microscopía óptica de las cenizas volantes CTA (Fotos 7-9) y CTP (Foto 10)

Finalmente, se han encontrado partículas de inquemados derivadas de inertinita (Foto 12, Figura 6.9). Este tipo de inquemados es escaso. Aparecen como partículas isotrópicas, irregulares y con algo de porosidad, aunque normalmente son masivas.

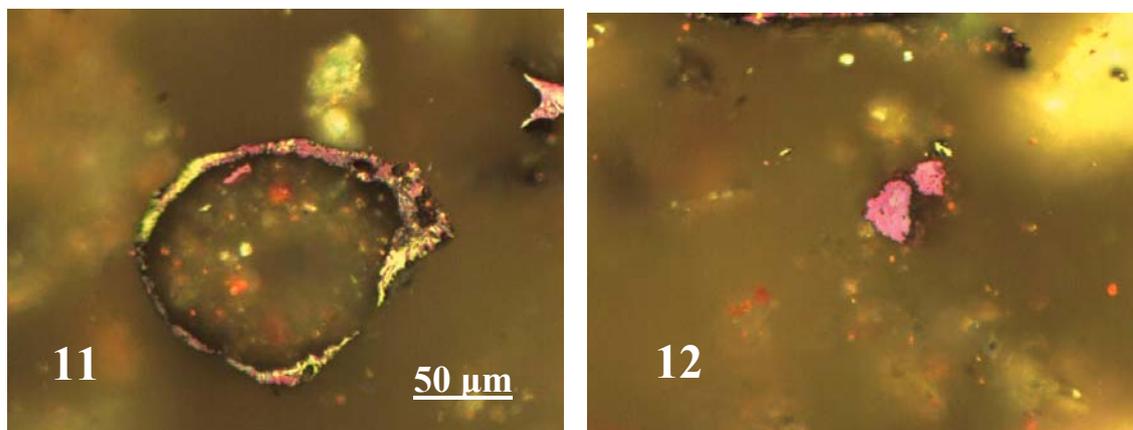


Figura 6.9.-Fotografías obtenidas mediante microscopía óptica de las cenizas volantes CTP

6.6.-IDENTIFICACIÓN DE LAS ESPECIES CRISTALINAS MEDIANTE DRX

La identificación de las especies cristalinas mediante DRX en los carbones activos se llevó a cabo en la materia mineral separada mediante el método LTA (apartado 3.5.5). Los difractogramas obtenidos en cada caso se muestran en el Anexo IV. En la Tabla 6.13 se muestran las especies cristalinas identificadas en los carbones activos RB3, RBHG3 y CA. Esta identificación no se llevó a cabo en los carbones impregnados CASU y CAPSU, puesto que no cabe esperar que la materia mineral difiera significativamente de la del carbón de partida CA, salvo en lo que concierne a los sulfuros utilizados en la impregnación. Como puede observarse, las únicas especies minerales identificadas en la materia mineral de los carbones activos son fases de SiO_2 (sílice) y distintos tipos de carbonatos.

Tabla 6.13.-Estructuras cristalinas identificadas por DRX en los distintos carbones activos

Carbón activo	Especies identificadas por DRX	Fórmula
CA	Cuarzo	SiO ₂
	Calcita magnesiana	(Ca,Mg)CO ₃
RB3	Cuarzo	SiO ₂
	Tridimita-2H	SiO ₂
	Calcita	CaCO ₃
RBHG3	Cuarzo	SiO ₂
	Cristobalita	SiO ₂
	Calcita	CaCO ₃

Las especies cristalinas identificadas por DRX para las cenizas volantes se muestran en la Tabla 6.14. Como puede observarse en la ceniza CTP se pueden identificar algunas especies inalteradas o poco alteradas, mientras que la ceniza CTA tiene una mayor proporción de materia amorfa, habiéndose identificado solamente cuarzo como materia cristalina. En la ceniza CTP, además de cuarzo, se han identificado illita y calcita, minerales que cabe esperar se encontrarán en el carbón original, y además hematita y anhidrita, productos formados por la transformación de las especies originalmente presentes.

Tabla 6.14.-Estructuras cristalinas identificadas por DRX en cenizas volantes originales

Ceniza volante	Especies identificadas por DRX	Fórmula
CTA	Cuarzo	SiO ₂
CTP	Cuarzo	SiO ₂
	Anhidrita	CaSO ₄
	Calcita	CaCO ₃
	Illita	KAl ₂ Si ₃ AlO ₁₀ (OH) ₂
	Hematita	Fe ₂ O ₃

6.7.-DETERMINACIÓN DE GRUPOS FUNCIONALES DE AZUFRE POR ESPECTROSCOPIA IR

Con el fin de identificar las diferentes uniones de azufre presentes en los carbones activos y evaluar las posibles modificaciones en tales uniones durante los procesos de retención, cuando el sorbente se encuentra en distintas atmósferas gaseosas conteniendo distintas especies de azufre a diferentes temperaturas, se llevó a cabo la identificación de grupos funcionales de azufre en los carbones por espectroscopia infrarroja. El análisis por IR de los carbones activos comerciales se muestra en la Figura 6.10. El carbón RBHG3 muestra una banda correspondiente al enlace C-S en la zona de 1100-1200 cm^{-1} que no se identifica en el carbón RB3. Recordar que este último tiene un contenido de azufre <1%. En la impregnación de carbones activos, además de azufre elemental, también se espera algo de azufre orgánico. Las bandas de azufre predominantes en este tipo de sorbentes son C-S y posiblemente algo de S-H y S-O¹⁵¹.

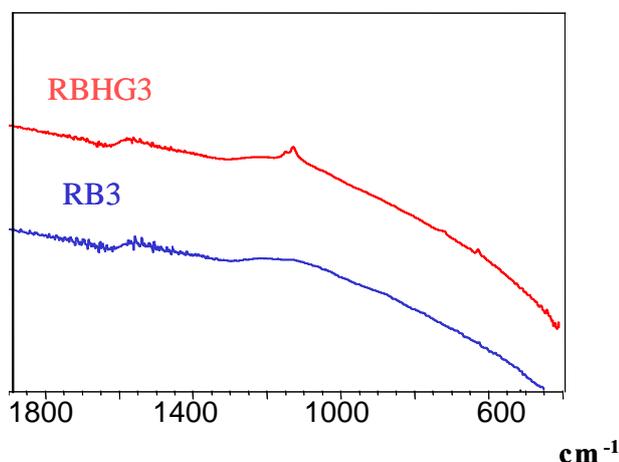


Figura 6.10.-Espectros de FTIR en los carbones activos comerciales.

El espectro de FTIR de los carbones CA, CASU y CAPSU (Figura 6.11) muestran una banda bastante intensa debida a la materia mineral (1100-1300 cm^{-1}). Además en los carbones impregnados con distintos compuestos de azufre (CASU y CAPSU) se observan nuevos picos en la región 600-800 cm^{-1} , relacionados con la presencia de sulfatos y sulfitos, e incluso tiosulfatos en el caso del carbón CAPSU, que

pueden proceder de la oxidación del sulfuro y polisulfuro con el que se impregnó el carbón CA para obtener estos dos carbones.

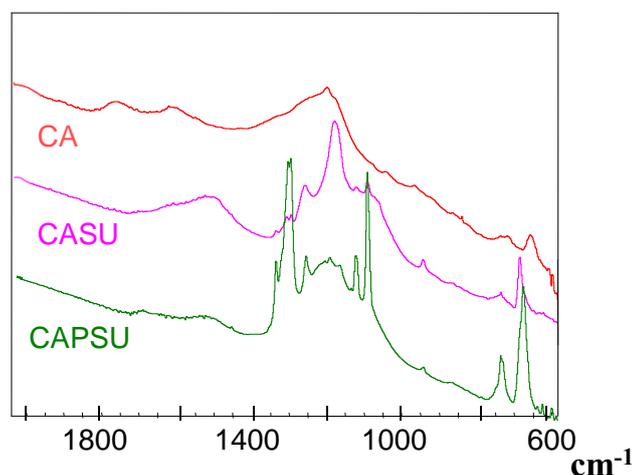


Figura 6.11.-Espectros de FTIR en los carbones activos preparados a partir de carbón

6.8.-IDENTIFICACIÓN DE LAS FORMAS DE AZUFRE MEDIANTE XPS

Con el fin de interpretar la influencia de la presencia de azufre y sus formas de combinación en la retención de mercurio, tal y como se verá posteriormente, se han realizado los espectros mediante XPS de los carbones activos (Figuras 6.12-6.13). En la Tabla 6.15 se muestran las energías de ligadura y las relaciones atómicas superficiales S/C obtenidas para todos los carbones activos.

Como se puede observar, en todos los casos (Figuras 6.12-6.13) existen dos formas de azufre presentes; por una parte el S° o S^{2-} orgánico, que salen a la misma energía, y por otra el azufre que se identifica como SO_4^{2-} . En los carbones activos comerciales la impregnación supuso un aumento de azufre que se encuentra como S° o S^{2-} orgánico (Figura 6.13). Debido a que el carbón RBHG3 ha sido fabricado para la retención de Hg° , es probable que el azufre se encuentre en este carbón fundamentalmente como S° . Por el contrario, en los carbones activos preparados a partir de carbón la impregnación de CA supuso fundamentalmente un incremento de azufre

como sulfato (Figura 6.12), tal y como ya se había observado mediante el análisis por IR.

Tabla 6.15.-Energías de ligadura (eV) y relaciones atómicas superficiales de todos los carbones activos

	S 2p	S/C atom x 10 ³
RB3	164.4 (55)	2.87
	158.6 (45)	
RBHG3	164.4 (73)	28.9
	158.6 (27)	
CA	164.4 (80)	12.1
	158.7 (20)	
CASU	164.4 (12)	359.6
	169.8 (88)	
CAPSU	164.5 (13)	800.1
	169.3 (87)	

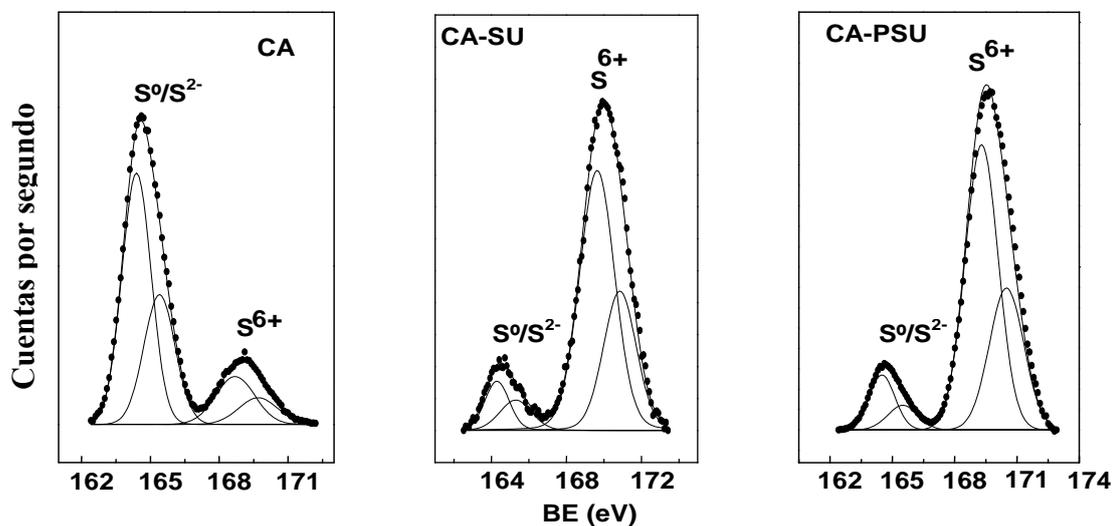


Figura 6.12.-Espectro obtenido mediante XPS en los carbones activos preparados a partir de carbón.

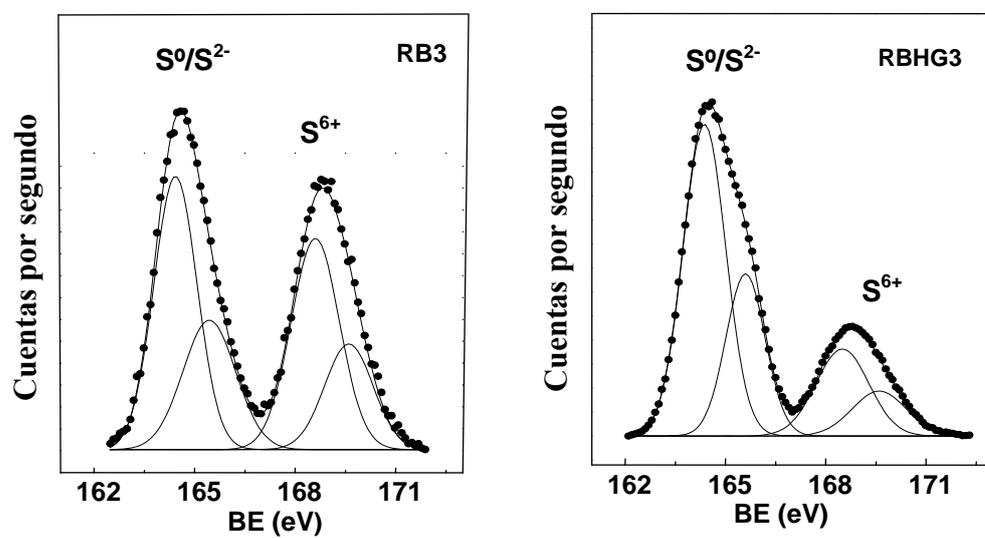


Figura 6.13.-Espectros obtenidos mediante XPS de los carbones activos comerciales

7.-RETENCIÓN DE Hg, As y Se EN SORBENTES SÓLIDOS

Generalmente, la adsorción se define como un proceso en el cual, mediante fuerzas superficiales, se atraen y concentran elementos sobre la superficie de un sólido denominado adsorbente. Las especies adsorbidas pueden unirse a la superficie del sorbente por dos caminos: interacción débil, similar a una condensación, o bien interacción fuerte, similar a una reacción química. La interacción débil es de naturaleza física y tiene lugar mediante fuerzas de Van der Waals, siendo posible la regeneración del sorbente. La adsorción con interacción fuerte, química, dificulta la regeneración del sorbente. En algunos materiales utilizados como sorbentes, como es el caso de los carbones activos impregnados con azufre, puede tener lugar una reacción química entre el adsorbato y una especie o compuesto añadido al sorbente, originándose una nueva especie que quedaría depositada en la superficie del mismo.

Los procesos de adsorción son procesos complejos que resultan de la combinación de diversas variables. Tienen influencia no sólo las propiedades texturales y características de cada sorbente, y la especie de cada elemento retenida, sino que la adsorción también depende de la temperatura de operación y la atmósfera de trabajo. En lo que se refiere a las características del sorbente, cabe esperar que la porosidad y el área superficial sean directamente proporcionales a la capacidad de retención, mientras que el tamaño de partícula lo será inversamente. La influencia de todas estas variables en la retención de especies de mercurio, arsénico y selenio en fase gas en atmósferas típicas de combustión y gasificación de carbón será evaluada con detalle en el presente capítulo.

7.1.-RETENCIÓN DE ESPECIES DE MERCURIO EN DISTINTOS SORBENTES Y CONDICIONES

7.1.1.- Retención de mercurio en carbones activos

El estudio de la retención de mercurio en carbones activos se llevó a cabo evaluando las siguientes variables:

- Temperatura
- Tamaño de partícula
- Características del carbón activo
- Especies de mercurio en fase gas
- Atmósfera gaseosa

Previamente a la evaluación de la influencia de las variables mencionadas, se ha realizado un estudio en un sorbente inerte (arena) para estimar la posible condensación de las especies de mercurio formadas en ambas atmósferas de combustión y gasificación. Para ello, se preparó un lecho con 4 g de arena con un tamaño de partícula entre 0.1-0.2 mm y se realizaron los experimentos de retención en las mismas condiciones de atmósfera y temperatura para cada fuente de elemento. Los resultados se muestran en la Tabla 7.1. Como se verá más adelante, las concentraciones de mercurio retenidas sobre el sorbente considerado inerte son prácticamente despreciables frente a las retenidas en los sorbentes evaluados.

La retención de las especies de mercurio en los carbones activos estudiados ha variado en distintas condiciones, tal y como puede observarse en los resultados de las Tablas 7.2, 7.4 y 7.7, en las que se dan las eficiencias y capacidades de retención de cada uno de los sorbentes en las condiciones estudiadas. Es difícil comparar estos resultados con los encontrados en la bibliografía, ya que las eficiencias que se obtuvieron en los trabajos consultados variaban dentro de un amplio intervalo, comprendido entre un 19-95 %, dependiendo del tipo de carbón activo y las condiciones en las que se llevaba a cabo la retención^{28-29, 31}. En cuanto a las capacidades de retención máximas, las encontradas en trabajos previamente publicados^{48, 50} son menores (2-3 mg g⁻¹) que las que se pueden llegar a producir con los carbones activos comerciales utilizados en nuestro trabajo, pero del mismo orden que las encontradas en los carbones activos preparados.

Tabla 7.1.-Retención de mercurio (obtenido por evaporación de Hg^0 y $HgCl_2$) en arena en una atmósfera de combustión y gasificación a 120°C

Fuente de elemento	Atmósfera	mg de elemento/g de arena
Hg ⁰	Combustión	0.005
	Gasificación	0.003
HgCl ₂	Combustión	0.038
	Gasificación	0.006

7.1.1.1.-Influencia de la temperatura

En una primera aproximación hacia la utilización en la práctica de los carbones activos estudiados y las condiciones en las que se desarrollaría el sistema de retención en una planta de combustión o gasificación del carbón, se han seleccionado aquellas condiciones a las que no fuera necesario enfriar los gases a depurar hasta temperatura ambiente. Por ello, los experimentos se han llevado a cabo a temperaturas superiores a las recomendadas por los suministradores de estos productos comerciales que, por ejemplo, en el caso del carbón RBHG3 están entre 10 y 80°C. Siguiendo este criterio, se llevó a cabo un estudio preliminar en el que se evaluaron distintas temperaturas con el fin de seleccionar una de ellas. Las temperaturas inicialmente elegidas estuvieron en el rango comprendido entre los 120 y 270°C. Concretamente, la retención del mercurio en los carbones activos comerciales RB3 y RBHG3 se estudió a cuatro temperaturas; 120, 190, 230 y 270°C.

La influencia de la temperatura se evaluó únicamente en los carbones activos comerciales, para los que se esperaban las máximas eficiencias. El sorbente se utilizó al tamaño original, que recordemos se trataba de un material extrusionado y cortado en cilindros de 3 mm de diámetro. Como compuesto sólido fuente de elemento se empleó el Hg⁰, que se evaporó a 190°C, en la atmósfera de combustión. Según los datos de equilibrio termodinámico (apartado 4.1.2), entre 120 y 270°C en una atmósfera de combustión, el Hg(g) sería la principal especie en fase gas, aunque teóricamente el HgO(g) también podría estar presente en concentraciones muy inferiores.

La comparación de resultados se ha establecido utilizando el parámetro que hemos denominado eficiencia, o porcentaje de retención alcanzado en unas condiciones

determinadas (apartado 3.6.3). No se ha utilizado como parámetro de comparación la capacidad de retención máxima (CRM) porque en alguno de estos carbones (RBHG3), según datos suministrados por los fabricantes del producto (NORIT), podría llegar a ser superior a los 150 mg Hg/g, y llegar a alcanzar retenciones de este orden requeriría tiempos de experimentación excesivamente prolongados. En la discusión de los resultados aceptaremos que en RBHG3 pueden alcanzarse retenciones de mercurio de este orden.

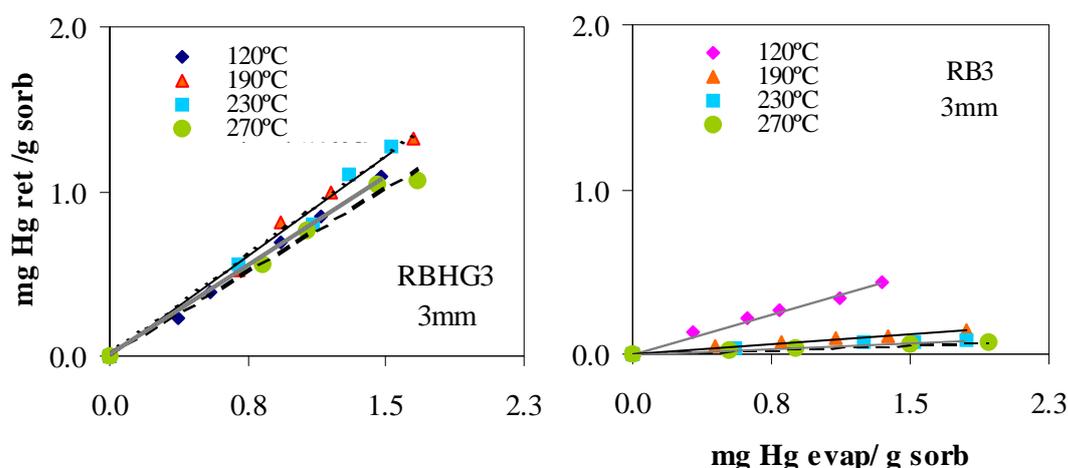


Figura 7.1.-Retención de mercurio (obtenido por evaporación de Hg^0) en carbones activos comerciales en una atmósfera de combustión, a diferentes temperaturas.

La Figura 7.1 muestra la cantidad de mercurio retenido por g de sorbente frente a los mg de mercurio que atravesaron el lecho (mg de Hg evaporado por g de sorbente), en los experimentos realizados a diferentes temperaturas y en los dos carbones activos comerciales utilizados al tamaño original. Como se describió en el apartado 3.2, el carbón activo RBHG3 está preparado a partir del RB3 por impregnación con un compuesto de azufre. Como puede observarse (Figura 7.1), en las mismas condiciones de trabajo, el porcentaje de retención de mercurio en el carbón RBHG3 es muy superior al porcentaje de retención en el RB3 a la misma temperatura.

El hecho de que el carbón impregnado con azufre retenga un mayor porcentaje de Hg^0 era un hecho esperado puesto que en los carbones activos impregnados con azufre puede tener lugar una reacción entre este elemento y el mercurio. La eficiencia del carbón RBHG3 no varía significativamente cuando se aumenta la temperatura de 120 a 270°C, siendo en la mayor parte de los casos superior al 70%, lo que apoya el

mecanismo de reacción S-Hg. La eficiencia es mínima a 270°C (Tabla 7.2), temperatura a la que podría tener lugar una descomposición parcial del sulfuro de mercurio formado.

La retención de mercurio en el carbón activo RB3 es inferior al 10% a temperaturas superiores a los 190°C y se encuentra más influida por la temperatura. En este carbón, la máxima retención se obtuvo a 120°C, temperatura a la cual la eficiencia fue superior al 30% (Tabla 7.2), disminuyendo hasta un 8% a 190°C, y a un 5% a 230 y 270°C.

De todo ello se deduce que la retención de mercurio en el carbón RBHG3, en el que se espera un proceso de reacción química, no está significativamente influida por un aumento de la temperatura desde 120 a 270°C, siendo la eficiencia máxima a temperaturas comprendidas entre 190 y 230°C. Sin embargo, en el carbón RB3, un aumento de la temperatura supone una disminución de la cantidad de mercurio retenida, como en principio correspondería a un mecanismo mayoritariamente gobernado por un proceso de adsorción física.

Tabla 7.2.- Porcentaje de retención de mercurio (obtenido por evaporación de Hg⁰) en los carbones activos comerciales en una atmósfera de combustión, a diferente temperatura, en el tamaño original de 3 mm

T (°C)	Sorbente	Eficiencia (%)
120	RB3	34±10
	RBHG3	74±12
190	RB3	8±2
	RBHG3	82±6
230	RB3	5±1
	RBHG 3	81±6
270	RB3	4±1
	RBHG3	68±4

Aunque la retención de mercurio en el carbón activo RBHG3 es similar para las temperaturas comprendidas entre 120 y 230°C, este carbón activo, impregnado con aproximadamente un 6% de azufre, puede perder parte de este azufre durante su utilización a las temperaturas superiores. La Tabla 7.3 muestra el contenido de azufre en el carbón RBHG3 después de estar sometido a una atmósfera de combustión a las distintas temperaturas estudiadas superiores a 120°C y en distintos periodos de tiempo.

En general, se pierde azufre en todas las condiciones evaluadas y la proporción evaporada depende de la temperatura y del tiempo de calentamiento. A 270°C se elimina aproximadamente un 3% en valor absoluto, lo que representa un 50% del contenido total, mientras que a 190°C la pérdida ya es menos significativa.

Tabla 7.3.-Contenido de azufre en el carbón RBHG3 a tamaño 3mm después de la adsorción de mercurio entre 190 y 270°C

T (°C)	t (min)	S (%ms)
190	30	5.61
230	30	3.62
270	30	2.49
190	60	5.42
190	120	4.98
190	300	4.66

ms; muestra seca

La estabilidad térmica del azufre contenido en RBHG3 a la temperatura de 120°C se ha evaluado calentando este sorbente durante distintos periodos de tiempo, comprendidos entre 30 y 180 minutos, en la atmósfera de combustión libre de mercurio (Figura 7.2). Como puede observarse, el azufre presente en este carbón activo queda retenido, al menos durante tres horas, cuando se calienta en una atmósfera de combustión a 120°C.

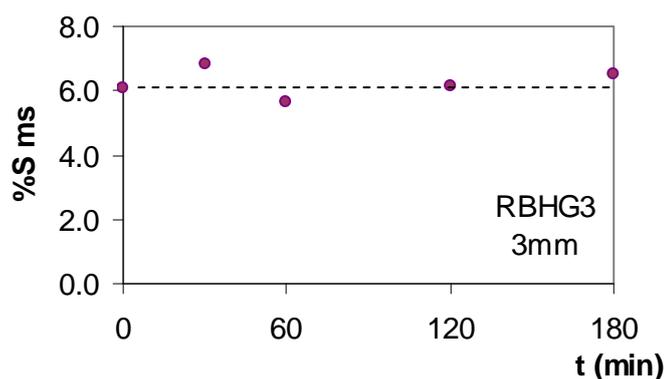


Figura 7.2.-Contenido de azufre en el carbón RBHG3 calentado en la atmósfera de combustión a 120°C durante distintos periodos de tiempo

Dado que, en las condiciones de trabajo, el azufre impregnado permanece en el sorbente únicamente a 120°C, cabe esperar que no se produzcan emisiones de azufre del

propio sorbente y por ello ha sido la temperatura elegida en este estudio. En la Tabla 7.4a-b se muestran todos los resultados obtenidos y que se discutirán en los próximos apartados.

Tabla 7.4.a.-Retención de mercurio (obtenido por evaporación de Hg^0 y $HgCl_2$) en los carbones activos comerciales en diferentes condiciones de trabajo a $120^{\circ}C$

Hg													
	combustión				gasificación				N ₂				
	RBHG3		RB3		RBHG3		RB3		RBHG3		RB3		
Tamaño mm	Efic. %	CRM mg g ⁻¹	Efic. %	CRM mg g ⁻¹	Efic. %	CRM mg g ⁻¹	Efic. %	CRM mg g ⁻¹	Efic. %	CRM mg g ⁻¹	Efic. %	CRM mg g ⁻¹	
3	74±12	----	34±10	----	81±11	----	24±6	----	81±2	----	11±3	----	
0.5-0.85	55±9	----	37±10	----	58±6	----	37±13	----	----	----	----	----	
0.2-0.5	55±6	150*	21±8	7.5	56±6	150*	24±6	7.7	46±3	----	12±4	----	

HgCl₂													
	combustión				gasificación				N ₂				
	Efic. %	CRM mg g ⁻¹	Efic. %	CRM mg g ⁻¹	Efic. %	CRM mg g ⁻¹	Efic. %	CRM mg g ⁻¹	Efic. %	CRM mg g ⁻¹	Efic. %	CRM mg g ⁻¹	
3	12±2	----	16±2	----	14±2	----	15±6	----	12±4	----	15±2	----	
0.5-0.85	25±5	----	28±4	----	----	----	----	----	----	----	----	----	
0.2-0.5	30±4	11.2	24±6	10.4	32±5	11.5	31±8	11.7	32±5	----	35±5	----	

*según fabricante

Tabla 7.4.b.-Retención de mercurio (obtenido por evaporación de Hg^0 y $HgCl_2$) en los carbones activos preparados a partir de carbón en diferentes condiciones de trabajo a $120^{\circ}C$

Hg⁰						
	combustión		gasificación		N ₂	
	CRM mg g ⁻¹	Efic. %	CRM mg g ⁻¹	Efic. %	CRM mg g ⁻¹	Efic. %
CA	1.74	14±4	1.86	14±1	----	----
CASU	1.44	34±5	1.51	29±4	----	----
CAPSU	1.20	29±7	1.27	29±3	----	----

HgCl₂						
	combustión		gasificación		N ₂	
	CRM mg g ⁻¹	Efic. %	CRM mg g ⁻¹	Efic. %	CRM mg g ⁻¹	Efic. %
CA	1.79	31±1	1.77	29±2	----	----
CASU	1.28	21±2	1.32	23±2	----	----
CAPSU	1.25	30±6	1.31	27±2	----	----

7.1.1.2.-Influencia del tamaño de partícula.

La influencia del tamaño de partícula en la retención de mercurio se estudió en los carbones activos comerciales. Para ello se utilizaron los sorbentes en tres tamaños diferentes. Por una parte, se utilizó el carbón original que hemos denominado de 3 mm y por otra, dos fracciones granulométricas de los carbones molidos. En primer lugar se eligió la fracción comprendida entre 0.2-0.5 mm, con el fin de comparar los resultados con los obtenidos en carbones activos preparados a partir de un carbón mineral (SAMCA) denominados CA, CASU y CAPSU que fueron suministrados a este tamaño. Además, y con el objetivo de interpretar más claramente las variaciones que pudieran originarse, el estudio se completó con una fracción intermedia (0.5-0.85 mm).

La influencia del tamaño de partícula se determinó a 120°C, el compuesto fuente de mercurio evaporado fue el Hg^0 y los experimentos se realizaron comparativamente en las atmósferas típicas de combustión y gasificación. El parámetro utilizado para evaluar los resultados fue la eficiencia. Las Figuras 7.3-7.4 nos muestran los resultados de este estudio. Independientemente de las diferencias cuantitativas que puedan producirse en las dos atmósferas consideradas, y que se discutirán en el apartado 7.1.1.4, las variaciones de la eficiencia en la retención de $\text{Hg}(\text{g})$ al disminuir el tamaño de partícula siguen la misma tendencia en las dos atmósferas estudiadas. Sin embargo, esta tendencia varía en los dos carbones.

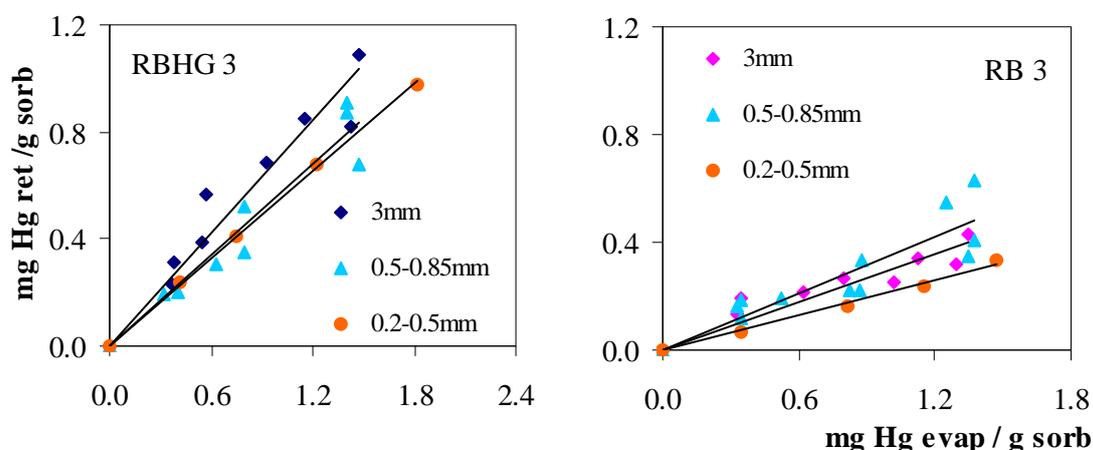


Figura 7.3.-Retención de mercurio (obtenido por evaporación de Hg^0), en los carbones activos comerciales a diferente tamaño de partícula en una atmósfera de combustión a 120°C

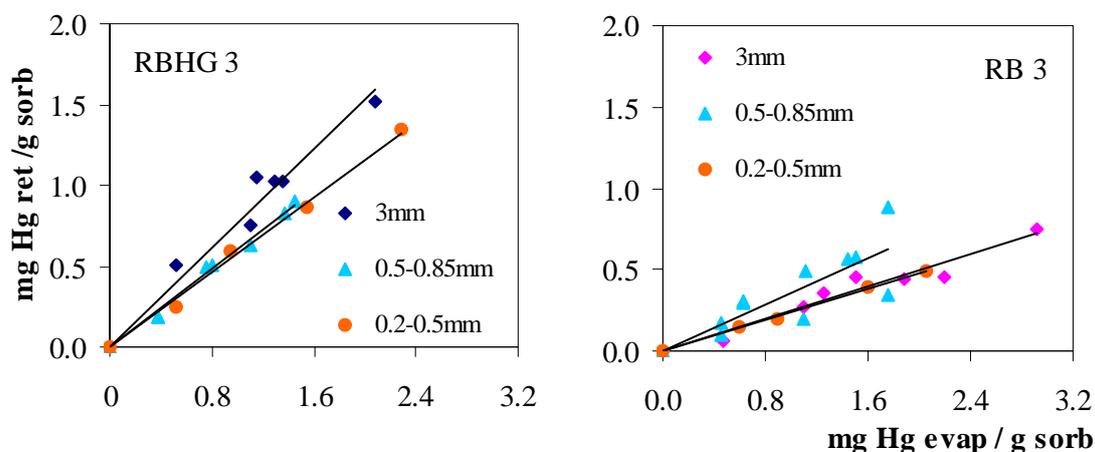


Figura 7.4.-Retención de mercurio (obtenido por evaporación de Hg^0), en los carbones activos comerciales a diferente tamaño de partícula en una atmósfera de gasificación a $120^{\circ}C$

En las condiciones estudiadas, reducir el tamaño de partícula implica una disminución de la eficiencia para la retención de $Hg(g)$ en el carbón RBHG3 (Tabla 7.4). Si comparamos el porcentaje de esta disminución para los dos carbones se observa que, considerando la incertidumbre del resultado, la eficiencia en la retención para el carbón RB3 es similar en los tres tamaños de partícula, mientras que moler el carbón RBHG3 supuso una disminución del 80 al 50%, no observándose diferencias significativas entre los tamaños. 0.5-0.85 mm y 0.2-0.5 mm.

Para poder explicar las diferencias en el comportamiento del carbón activo impregnado con azufre cuando se utiliza a distintos tamaños de partícula, se evaluaron dos tipos de variables; por una parte se contemplaron las posibles diferencias en la composición del material que pudieran haberse producido por segregación de algunas especies durante la molienda del carbón, como también alguna modificación en las formas de azufre presentes y en la porosidad. Por otra parte, se consideraron aquellas variables que dependen de la variación que pueda originarse en las características del lecho fijo de sorbente al modificarse el tamaño de las partículas que lo constituyen.

Con el fin de evaluar la posible segregación de las especies minerales presentes en el carbón activo impregnado con azufre, se analizó el contenido de cenizas y azufre en cada una de las fracciones granulométricas separadas, observándose que la

distribución de estas especies minerales es relativamente homogénea en todos los tamaños. Aunque el contenido en cenizas tiende a disminuir muy ligeramente en los tamaños más pequeños, el contenido en azufre puede considerarse constante en los tres casos (Tabla 7.5).

Tabla 7.5.-Contenido en cenizas y azufre de las fracciones granulométricas separadas del carbón activo RBHG3

Tamaño de partícula (mm)	c (% ms)	S (% ms)
3	5.51	6.07
0.5-0.85	4.82	5.69
0.2-0.5	4.90	5.80
< 0.2	5.45	5.74

Además, como se vio en el apartado 6.8, analizando muestras molidas post-retención por XPS se comprobó que, no solo la concentración de S era la misma, sino que también lo eran sus formas de combinación. El azufre identificado indistintamente como S elemental/S²⁻orgánico, era la especie más abundante en todos los sorbentes post-retención independientemente de las condiciones en las que se realizara el experimento, lo que confirma que no se han producido modificaciones en cuanto al estado químico en el que se encuentra.

El posible incremento en el área superficial de los carbones molidos se evaluó comparando las superficies y volumen de poros del carbón RBHG3 original y molido a 0.5-0.85 mm, por adsorción de CO₂ a 273 K. De los valores obtenidos (Tabla 7.6), y teniendo en cuenta las limitaciones de exactitud y precisión del método experimental y sobre todo la imprecisión en los ajustes a la ecuación DR, puede concluirse que la molienda del carbón activo no afectó significativamente a la textura porosa del material.

En cuanto a las características físicas del lecho, y con el fin de poder determinar el efecto del tamaño de las partículas que lo forman en la eficiencia del proceso, se hicieron experimentos de retención de Hg⁰ en el carbón impregnado con azufre RBHG3, en dos situaciones diferentes. En ambos casos se mezclaron 2 g del tamaño 3 mm con 2 g de 0.2-0.5 mm y se llevó a cabo el experimento en la atmósfera de

combustión. Después de la primera experiencia se determinó el mercurio retenido en la mezcla de tamaños, encontrándose una eficiencia del 76%, similar a la que se obtenía cuando el experimento se llevaba a cabo con el carbón activo sin moler (Tabla 7.4) y no observándose ninguna influencia por el hecho de que el 50% del lecho estuviese constituido por el material molido. En la segunda experiencia, llevada a cabo de forma idéntica, tras la retención de mercurio, se separaron los dos tamaños de partícula por tamizado y se analizó cada fracción independientemente. En este caso, las eficiencias calculadas para la misma cantidad de sorbente fueron del orden del 86% y 70%, para los tamaños de 3 y 0.2-0.5 mm respectivamente. Estos resultados confirman que la disminución de la eficiencia en la retención de mercurio en el carbón RBHG3 esta más asociada a las modificaciones en las características del lecho que a las variaciones de las propiedades del sorbente.

Tabla 7.6.- Volumen de microporos y superficie microporosa equivalente del carbón activo RBHG3 a dos tamaños

Sorbente	Tamaño de partícula (mm)	V _{micr DR} (cm ³ g ⁻¹)	S DR equ (m ² g ⁻¹)
RBHG3	3	0.30	830
	0.5-0.85	0.27	733

La influencia del tamaño de partícula del sorbente en la retención de mercurio cuando se evapora Hg⁰ fue asimismo evaluada a distintas temperaturas, en los carbones activos comerciales, en una atmósfera de combustión. Las temperaturas del lecho fueron 120, 190, 230 y 270°C.

Los resultados obtenidos en el carbón sin impregnar RB3 molido a 0.5-0.85 indican que las eficiencias son del mismo orden a las encontradas en el carbón original a todas las temperaturas (Tabla 7.7 y Figura 7.5), y muestran la tendencia ya observada con el aumento de temperatura, es decir, un aumento de temperatura origina una disminución en el porcentaje de retención. En el caso del carbón impregnado RBHG3 se confirma que al igual, que ocurría a 120°C, a las temperaturas de 190 y 230°C, en las que el porcentaje de mercurio retenido era similar al retenido a 120°C, se produce una reducción de la eficiencia al disminuir el tamaño de partícula. A 270°C, temperatura a la

que la retención de mercurio es menor, la eficiencia es similar en los dos tamaños de partícula.

Tabla 7.7.- Porcentaje de retención de mercurio (obtenido por evaporación de Hg^0), en los carbones activos comerciales en una atmósfera de combustión, a diferente temperatura en el tamaño de 3 mm y 0.5-0.85 mm

T (°C)	Sorbente	Eficiencia (%)	
		0.5-0.85 mm	3 mm
120	RB3	37±10	34±10
	RBHG3	55±9	74±12
190	RB3	19±2	8±2
	RBHG3	67±5	82±6
230	RB3	8±1	5±1
	RBHG 3	66±6	81±6
270	RB3	8±1	4±1
	RBHG3	69±3	68±4

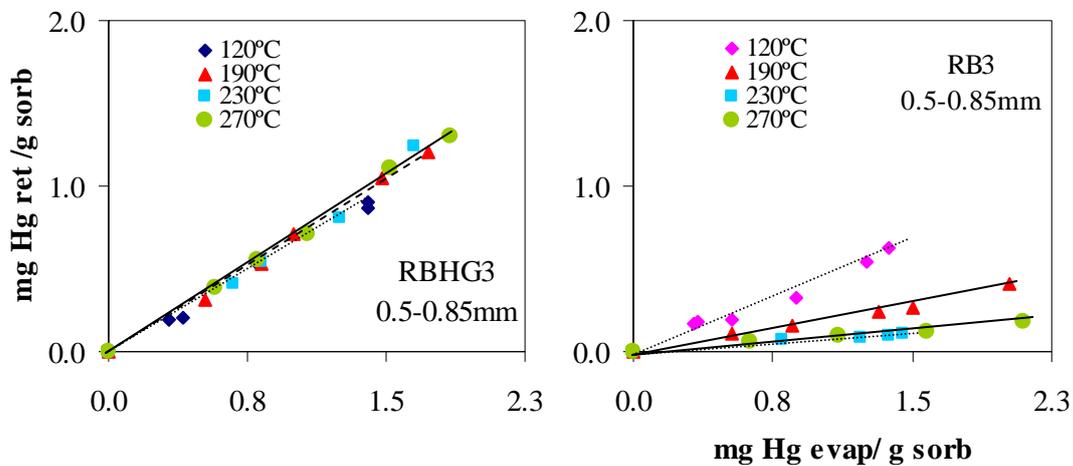


Figura 7.5.- Retención de mercurio (obtenido por evaporación de Hg^0), en los carbones activos comerciales en una atmósfera de combustión, a diferentes temperaturas y al tamaño molido de 0.5-0.85mm

A partir de las observaciones descritas puede concluirse que utilizando los carbones activos en un lecho fijo, tal y como se lleva a cabo en el presente trabajo, una disminución del tamaño de partícula no mejora la eficiencia en la retención de $Hg(g)$ en ningún caso, ni en el carbón sin impregnar, ni en el carbón impregnado, observándose

los mayores porcentajes de retención cuando se utiliza el sorbente en el tamaño original. En el presente trabajo se han utilizado las fracciones granulométricas de tamaño comprendido entre 0.2-0.5 mm, en algunos experimentos, con el fin de poder comparar las retenciones en estos carbones comerciales con las obtenidas en los preparados a partir de carbón. Por ello, e independientemente de que la eficiencia pueda disminuir respecto a la que se obtendría con el tamaño original, utilizaremos resultados obtenidos a los tamaños más finos cuando se trate de compararlos con los sorbentes que fueron así suministrados, sin olvidar que, en algún caso, las eficiencias podrían llegar a mejorarse.

La tendencia observada en el carbón RBHG3 de disminuir su eficiencia en la retención de mercurio cuando se disminuye el tamaño de partícula no se produjo cuando las especies presentes en fase gas eran las originadas por evaporación de HgCl_2 , en cuyo caso tuvo lugar el efecto contrario, y una disminución del tamaño de partícula supuso un incremento en el porcentaje de mercurio retenido (Figuras 7.6-7.7). Este hecho se confirmó asimismo en atmósfera inerte, en donde cabe esperar que la única especie presente sea el $\text{HgCl}_2(\text{g})$ (Tabla 7.4). Puesto que las características del lecho son las mismas en los experimentos de retención de las especies formadas por evaporación de Hg^0 y HgCl_2 , y también lo son cuando se utilizan los carbones RB3 y RBHG3, puede concluirse que, el beneficio que supone disminuir el tamaño de partícula en la retención de $\text{HgCl}_2(\text{g})$ en ambos carbones activos y en la retención de $\text{Hg}(\text{g})$ en RB3, compensa los efectos de compactación de lecho que puede originar la disminución de la eficiencia cuando la retención se produce como consecuencia de la reacción entre Hg y S en el carbón RBHG3.

El aumento de la retención al disminuir el tamaño de partícula es un hecho previamente observado en otros trabajos en los que se evalúan las retenciones en distintos sorbentes en función del tamaño de partícula.^{46, 48, 79} Sin embargo, en estudios previos en los que se utilizaban carbones activos impregnados con azufre¹⁵⁰ se observó que una disminución de tamaño de partícula no mejoraba la retención de Hg^0 tal y como hemos observado en nuestros experimentos. Este hecho se explicaba como debido a limitaciones cinéticas originadas por los bajos tiempos de contacto entre sorbente y mercurio. Debemos señalar que, en aquel estudio, el tiempo de contacto era del orden de 100 veces inferior al tiempo de contacto en los experimentos realizados en el presente trabajo.

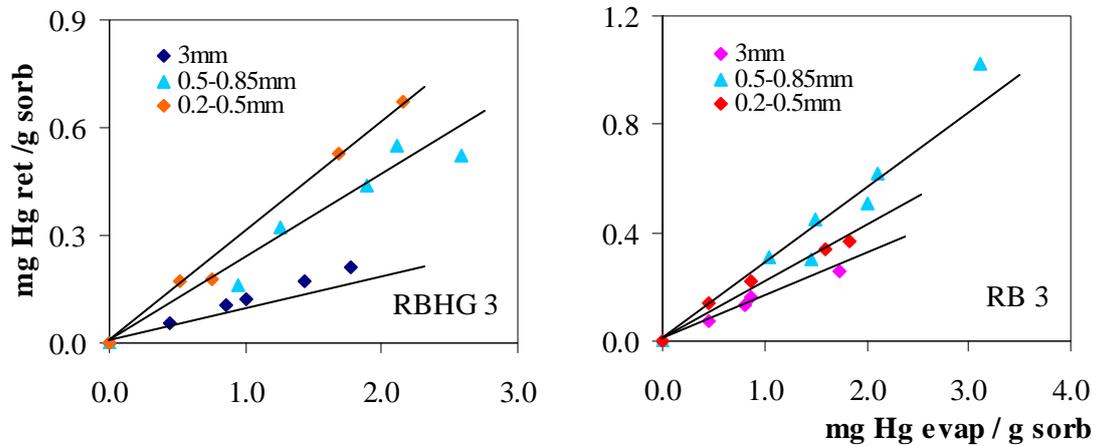


Figura 7.6.-Retención de mercurio (obtenido por evaporación de $HgCl_2$) en los carbones activos comerciales a diferente tamaño en una atmósfera de combustión

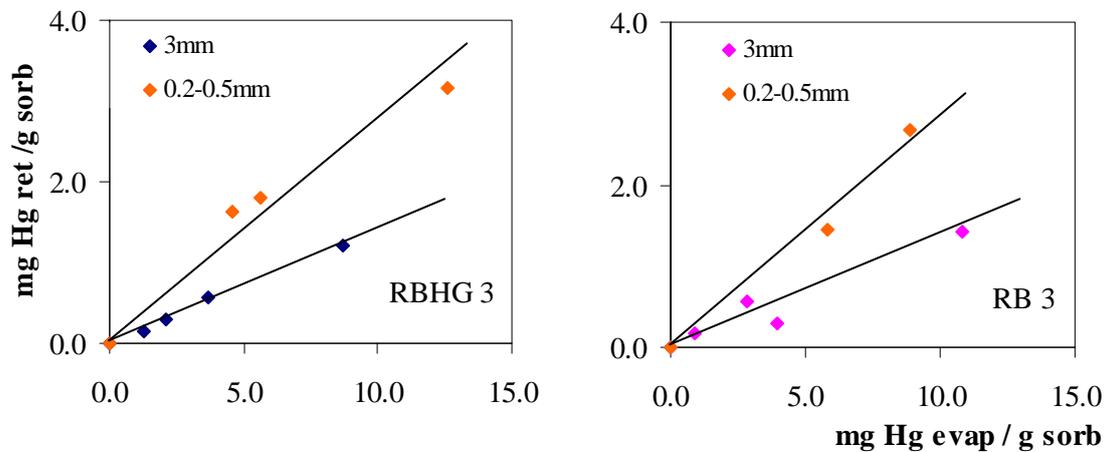


Figura 7.7.-Retención de mercurio (obtenido por evaporación de $HgCl_2$) en los carbones activos comerciales a diferente tamaño en una atmósfera de gasificación

7.1.1.3.-Influencia de las características del carbón activo

La eficiencia y CRM para la retención de las especies de mercurio, en todos los carbones comerciales y preparados, se ha evaluado con las especies formadas por evaporación de Hg^0 y $HgCl_2$, a $120^\circ C$, y para el tamaño 0.2-0.5 mm (Tabla 7.4). Las

Figuras 7.8-7.11 nos muestran estos resultados de manera comparativa para todos los carbones y todas las especies de mercurio.

Para la especie o especies en fase gas originadas por evaporación de Hg^0 , las eficiencias en los carbones activos CA, CASU y CAPSU son más bajas o del mismo orden que las eficiencias en los carbones activos comerciales RB3 y RBHG3 (Tabla 7.4), y tienden a ser superiores en los carbones impregnados comparados con los carbones sin impregnar, destacándose considerablemente los porcentajes de retención en RBHG3 (Figuras 7.8-7.9).

Si se comparan los carbones sin impregnar CA y RB3, se observa que a pesar de las diferencias en el área superficial de los mismos, las eficiencias son ligeramente superiores para el carbón comercial. El porcentaje de mercurio retenido en CA y RB3, es del 15 y 20% respectivamente (Tabla 7.4). Sin embargo, la CRM es muy superior en RB3 alcanzando 7.5 y 7.7 mg g^{-1} en las atmósferas de combustión y gasificación, mientras que en CA las CRM son inferiores a 1.9 mg g^{-1} , en las dos atmósferas de trabajo. El contenido en S del carbón CA es muy superior al contenido en RB3, pero además, la proporción relativa S° o S^{2-} orgánico/ SO_4^{2-} en la superficie de estos sorbentes es asimismo muy superior en el carbón preparado respecto al carbón comercial (apartado 6.8), pero es el carbón RB3, de mayor área superficial, el que tiene las mayores CRM.

Comparando el comportamiento de los carbones activos comerciales, de similar área superficial, se observan claramente eficiencias muy superiores en el carbón RBHG3 impregnado, para el que asimismo se esperan CRM muy superiores a las obtenidas en RB3 (Tabla 7.4). Sin embargo, en los carbones preparados a partir del carbón SAMCA, aunque los impregnados con azufre (CASU y CAPSU) tienen un mayor porcentaje de retención de $\text{Hg}(\text{g})$ que el carbón sin impregnar (CA) (Tabla 7.4), la CRM es ligeramente superior en este último. Además, aunque la eficiencia de los carbones CASU y CAPSU, podría considerarse similar, se alcanza primero la saturación del carbón CAPSU que la del carbón CASU (Tabla 7.4 y Figuras 7.8-7.9). El carbón CASU, impregnado con Na_2S , contiene un 9% de azufre, mientras que el carbón activo CAPSU, impregnado con Na_2S_2 , contiene del orden de un 14%, y sus proporciones relativas entre las distintas especies de azufre estimadas por XPS son similares (apartado 6.8). Los resultados parecen confirmar que la impregnación del carbón CA,

cuyas propiedades originales pueden considerarse relativamente buenas, no mejoran significativamente después de procesos de impregnación en los que los compuestos de azufre han recubierto parcialmente la superficie, depositándose sobre ella y disminuyendo la porosidad del material, tal y como se ha observado por SEM y se ha estimado con las medidas del área superficial (apartados 6.3 y 6.4). La eficiencia es superior en estos carbones como consecuencia probablemente de la reacción entre S y Hg, que tiene lugar de manera relativamente rápida, aunque el sorbente se satura rápidamente, siendo finalmente las CRM similares en los tres productos.

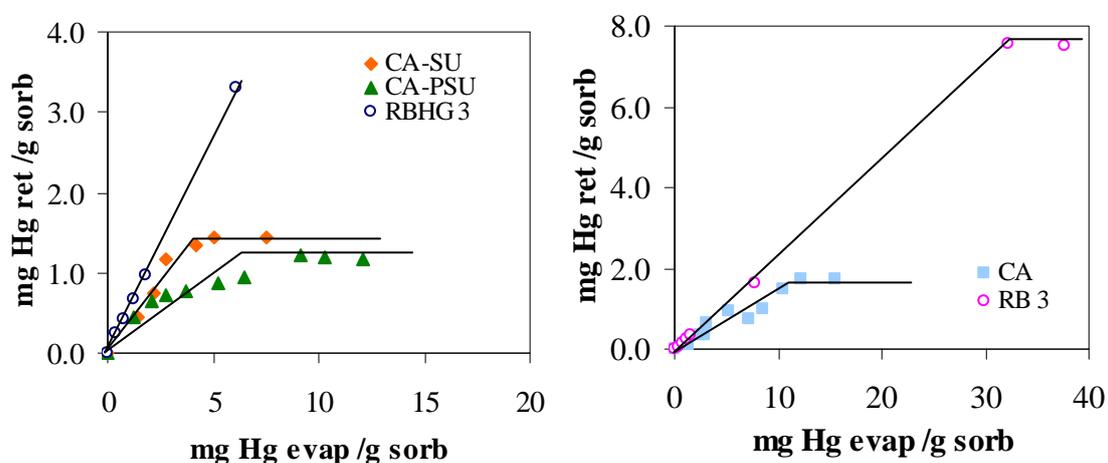


Figura 7.8.-Retención de mercurio (obtenido por evaporación de Hg^0), en los diferentes carbones activos con y sin azufre en una atmósfera de combustión a $120^{\circ}C$

El comportamiento de los carbones activos fue completamente diferente cuando la especie de mercurio en fase gas era el $HgCl_2(g)$ (Figuras 7.10-7.11). En este caso, no se observaron grandes diferencias entre los porcentajes de retención de los carbones activos comerciales y los preparados (Tabla 7.4), siendo en todos los casos la eficiencia del orden del 30%. De nuevo la CRM para los productos formados por evaporación de $HgCl_2$ fue superior para los carbones activos comerciales que para los preparados a partir del carbón SAMCA. En RB3 y RBHG3 se alcanzaron valores entre $10-12 \text{ mg g}^{-1}$, mientras que, en los carbones CA, CASU y CAPSU las CRM se encuentran entre 1.2 y

1.8 mg g⁻¹ (Tabla 7.4). Debe señalarse el hecho de que en el carbón comercial RB3 la CRM es superior para el HgCl₂(g) que para el Hg(g).

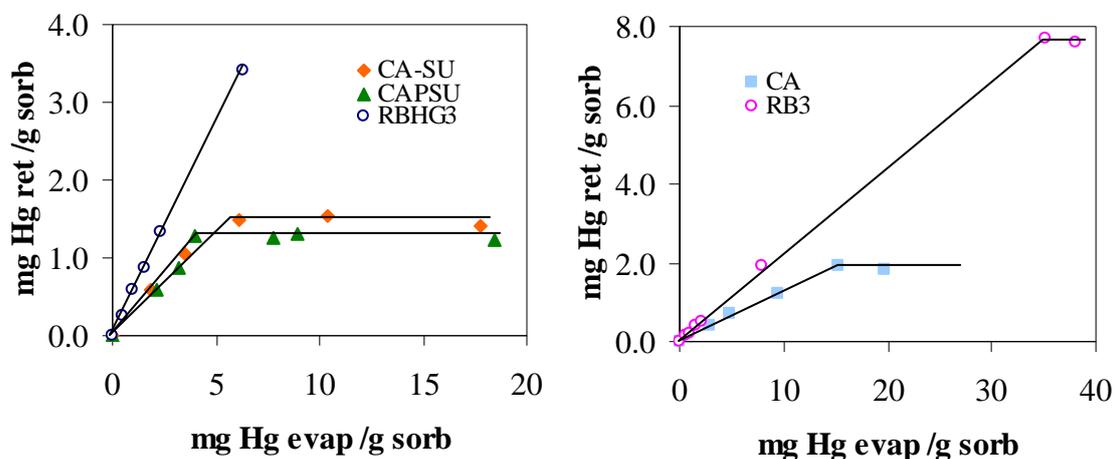


Figura 7.9.-Retención de mercurio (obtenido por evaporación de Hg⁰), en los diferentes carbones activos con y sin azufre en una atmósfera de gasificación a 120°C

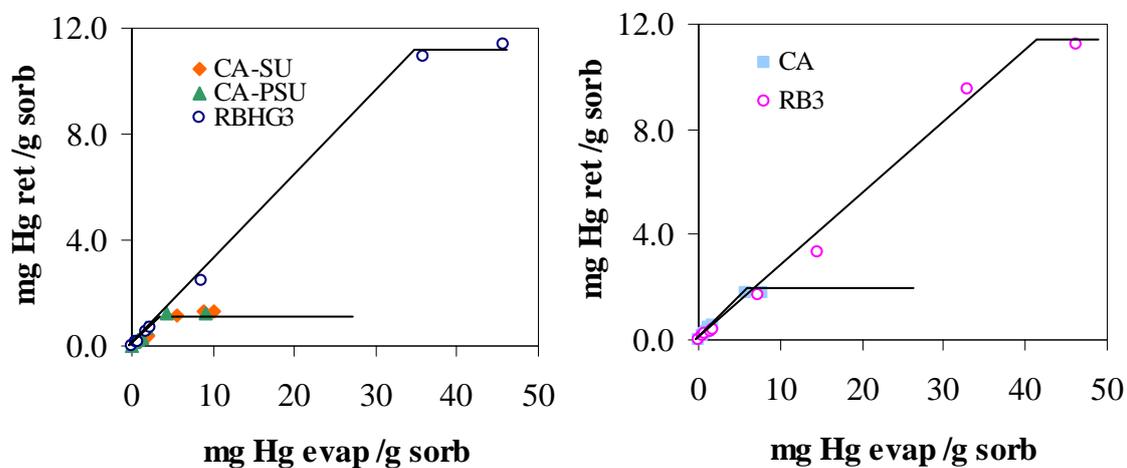


Figura 7.10.-Retención de mercurio (obtenido por evaporación de HgCl₂), en los diferentes carbones activos con y sin azufre en una atmósfera de combustión a 120°C

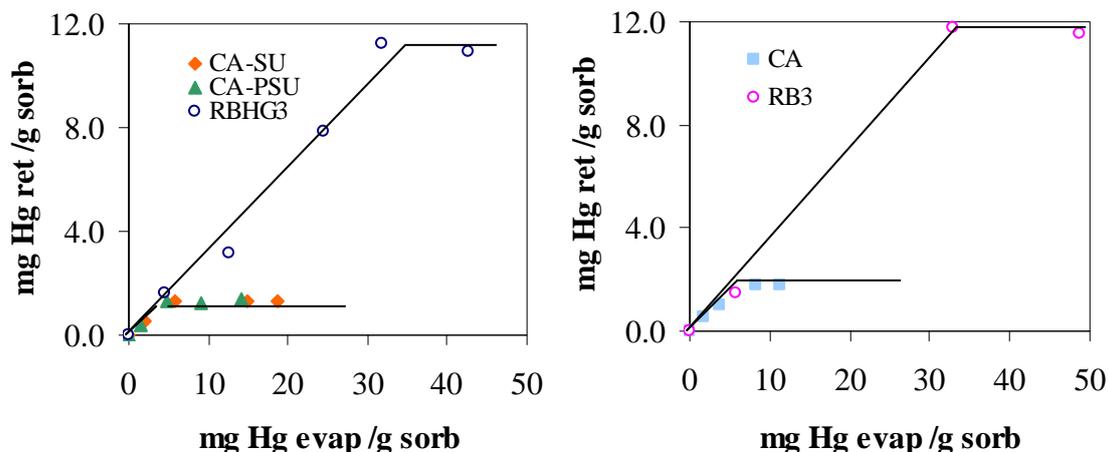


Figura 7.11.-Retención de mercurio (obtenido por evaporación de HgCl_2), en los diferentes carbones activos con y sin azufre en una atmósfera de gasificación a 120°C

7.1.1.4.-Influencia del compuesto de mercurio evaporado

Como hemos venido repitiendo a lo largo de la presente memoria, para evaluar la eficiencia de los sorbentes estudiados en la retención de las distintas especies de mercurio que pueden estar presentes en los gases obtenidos en la combustión y gasificación del carbón, se utilizaron distintos compuestos sólidos como fuente de mercurio. Por evaporación de estos compuestos sólidos, se espera que se produzcan distintas especies en fase gas. De acuerdo con los datos de equilibrio termodinámico, para las condiciones experimentales de nuestro trabajo, el $\text{HgCl}_2(\text{g})$ es la principal especie que se formaría en una atmósfera de combustión y de gasificación cuando el HgCl_2 es evaporado, mientras que el $\text{Hg}(\text{g})$ lo sería cuando se evapora Hg^0 . Sin embargo, en ambos casos, y en determinadas condiciones, es posible la presencia de otras especies (apartado 4.1.3.1).

La comparación entre la capacidad de los sorbentes para retener las distintas especies de mercurio en fase gas se realizó a 120°C en todas las condiciones. Para los carbones activos comerciales se utilizó el tamaño original y muestras molidas y en los carbones preparados a partir del carbón SAMCA se utilizó el tamaño al que fueron suministrados. En todos los casos se evaluaron las retenciones de las distintas especies

en una atmósfera de combustión y de gasificación y en el caso de los carbones comerciales se utilizó además la atmósfera inerte (Tabla 7.4).

En los carbones activos comerciales, la eficiencia y CRM para las especies de mercurio originadas por la evaporación de Hg^0 es muy superior en el caso del carbón impregnado con S, pero si se comparan los carbones activos preparados a partir del carbón SAMCA, aunque la eficiencia es ligeramente superior en los impregnados, la CRM es similar en todos los casos.

La retención en el carbón activo comercial impregnado con azufre, RBHG3, se produce con menor eficiencia cuando la especie de mercurio en fase gas es el $\text{HgCl}_2(\text{g})$, observándose que el porcentaje de retención y la CRM es inferior al que se producía con el Hg^0 (Tabla 7.4). Sin embargo cuando trabajamos con el carbón RB3, a pesar de que las eficiencias con una y otra especie de mercurio en fase gas son similares, la CRM es superior cuando la especie evaporada es HgCl_2 , tal y como se ha observado en trabajos previos con carbones de similares características⁸¹. La eficiencia en la retención es del mismo orden en ambos carbones activos (RB3 y RBGH3) y en ambas atmósferas, a diferencia de lo que ocurría cuando la especie en fase gas era el $\text{Hg}(\text{g})$ en cuyo caso la eficiencia era muy superior en el carbón impregnado con azufre RBHG3. Esto sugiere que la retención de $\text{HgCl}_2(\text{g})$ puede tener lugar a través de un mecanismo de adsorción similar en los dos carbones activos, que no parece estar relacionada con el azufre presente en el carbón RBHG3, sino con otras propiedades superficiales comunes en ambos carbones. Por otro lado, cuando comparamos la eficiencia de las distintas especies de mercurio en fase gas originadas en la evaporación de HgCl_2 , en los carbones activos CA, CASU y CAPSU (Tabla 7.4), observamos que tanto el porcentaje de mercurio retenido como CRM es similar en todos ellos, independientemente de que estén o no impregnados con azufre. A diferencia de lo que ocurre en los carbones activos comerciales, esta retención está próxima a la encontrada cuando el compuesto evaporado era Hg^0 .

7.1.1.5.-Influencia de la atmósfera gaseosa

La influencia de la composición gaseosa deberá evaluarse a partir del conocimiento sobre las posibles diferencias en cuanto a las especies de mercurio presentes en las

atmósferas de combustión y gasificación (parcialmente descrita en el apartado anterior) y en cuanto a la presencia de gases que puedan modificar las características del sorbente. Respecto a esto último, la influencia de SO_2 y H_2S se discutirá en el apartado siguiente, pero además se ha observado que durante los experimentos se produce la retención de considerables cantidades de agua (hasta del 10%).

Nos centraremos aquí en describir las diferencias observadas en las distintas atmósferas y su relación con las especies de mercurio supuestamente presentes en las mismas. El conocimiento de las distintas especies de mercurio se ha planteado a partir de cálculos teóricos y, con el fin de consolidar las predicciones, se ha completado en una atmósfera inerte (100 % N_2), en la que sólo se formarían $\text{Hg}(\text{g})$ y $\text{HgCl}_2(\text{g})$ (Tabla 7.4).

Cuando la especie de mercurio en fase gas es Hg^0 , los porcentajes de retención en los carbones activos comerciales son similares en las dos atmósferas de combustión y gasificación, pero en la atmósfera inerte la retención es menor en el carbón RB3 sin impregnar (Tabla 7.4). Por otra parte, en el carbón RBHG3 al tamaño original se observa un ligero aumento del porcentaje de retención en las atmósfera de gasificación e inerte, cuando se compara con la obtenida en la atmósfera de combustión. La disminución en la retención de Hg^0 en el carbón RBHG3 cuando disminuye el tamaño de partícula se confirma de nuevo en la atmósfera inerte (Figuras 7.3-7.4, 7.12-7.13), mientras que en RB3 no se observan diferencias al disminuir el tamaño. Tal y como se vió en el capítulo 4, a partir de datos teóricos y análisis de gases, las especies más probables de mercurio en las atmósferas de combustión y gasificación serían prácticamente las mismas, salvo una pequeña proporción de $\text{HgO}(\text{g})$ que se forma en la atmósfera de combustión y no en la de gasificación. Sin embargo, en los experimentos, la concentración de $\text{Hg}(\text{g})$ en la atmósfera inerte fue inferior a la concentración en las atmósferas de combustión y gasificación (Tabla 3.15 del apartado 3.6.2.3.) lo que podría ser la causa de las menores eficiencias.

Cuando la especie de mercurio evaporada es HgCl_2 , en la atmósfera inerte los porcentajes de retención son similares a los obtenidos en una atmósfera de combustión y gasificación. En este caso, y según datos teóricos, todo el mercurio estaría como $\text{HgCl}_2(\text{g})$ en las tres atmósferas. Aunque la concentración, estimada a partir de los datos de evaporación del compuesto, es superior en la atmósfera de gasificación (Tabla 3.15

del apartado 3.6.2.3), esto no parece influir significativamente en la retención de mercurio en ninguno de los tamaños estudiados.

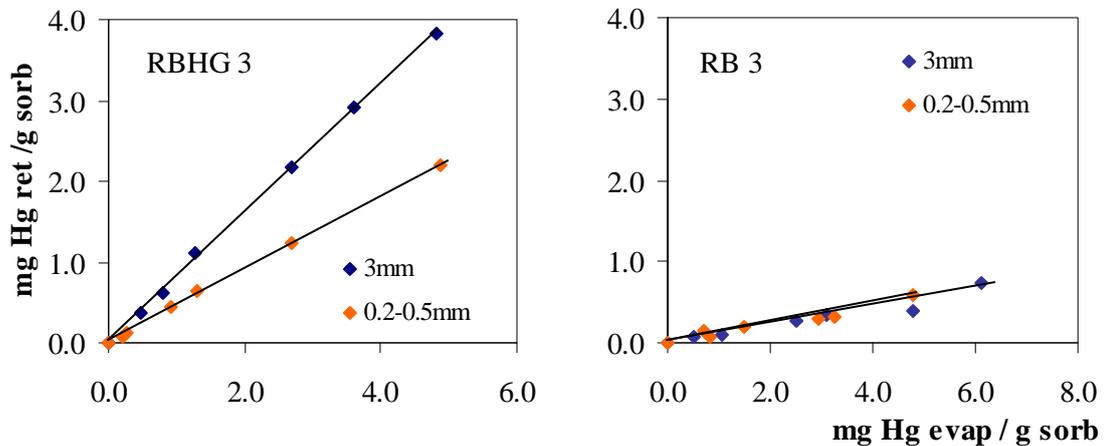


Figura 7.12.-Retención de mercurio (obtenido por evaporación de Hg°), en los carbones activos comerciales a diferente tamaño de partícula en una atmósfera inerte

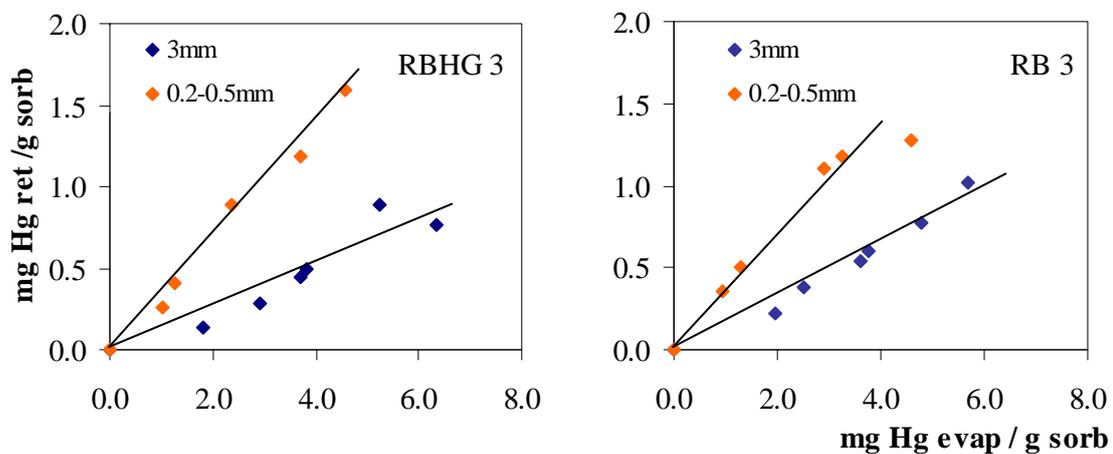


Figura 7.13.-Retención de mercurio (obtenido por evaporación de $HgCl_2$), en los carbones activos comerciales a diferente tamaño de partícula en una atmósfera inerte

7.1.1.6.-Retención simultánea de azufre y mercurio

Se ha observado en distintos trabajos^{31, 61} que el azufre presente en la atmósfera gaseosa puede quedar retenido en los carbones activos, modificando las propiedades de los mismos como sorbentes de mercurio. Esta posible retención ha sido evaluada en nuestro trabajo en las dos atmósferas gaseosas identificándose la presencia de especies de azufre en los sorbentes post-retención (Figura 7.14) y determinándose el contenido de este elemento en sorbentes sometidos a los experimentos de retención durante distintos periodos de tiempo (Figuras 7.15-7.20).

El análisis por espectrometría de IR de los carbones activos RBHG3 y RB3 post-retención nos permitió observar que la banda correspondiente al enlace C-S en la zona de 1100-1200 cm^{-1} , que ya se identificaba en RBHG3, se incrementa ligeramente en el sorbente post-retención (Figura 7.14). Además, esta banda aparece en el carbón RB3 post-retención, en el que no se había identificado previamente a los experimentos. El incremento de esta banda en RBHG3 y su formación en RB3 indica que la retención de S en el carbón activo ocurre simultáneamente a la retención de mercurio.

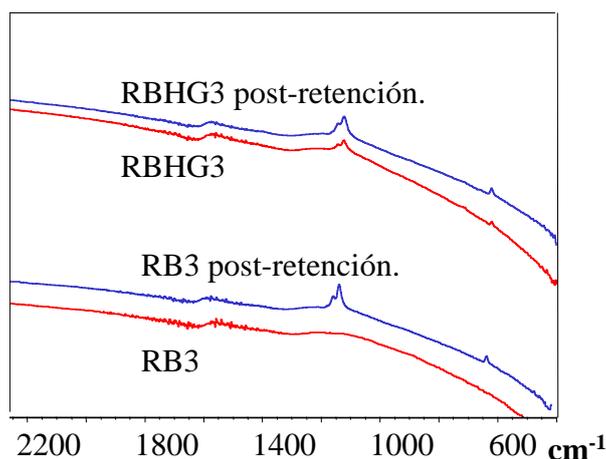


Figura 7.14.-Espectro de FTIR antes y después de los experimentos de retención en los carbones activos comerciales

La retención de azufre fue cuantificada, determinándose su contenido en los sorbentes post-retención de experimentos realizados en distintos periodos de tiempo (Figuras 7.15-7.20). En el carbón RBHG3, cuyo contenido original de azufre era del orden del 6%, se observó que la concentración de azufre o bien se mantenía constante o bien se incrementaba ligeramente, llegando a alcanzar el 8.13% como valor máximo. Este incremento puede justificarse si aceptamos que una pequeña proporción del azufre presente en la atmósfera gaseosa, como SO_2 o como H_2S , queda retenido simultáneamente al mercurio. En el caso del carbón RB3, cuyo contenido en azufre era del 0.43%, se observó que, en todos los casos, el contenido en azufre de las muestras post-retención fue superior a 0.43%, habiéndose incrementado en aproximadamente un 1% (en valor absoluto), que es retenido por el sorbente durante el experimento (Figuras 7.17-7.18), lo que para tener una referencia en las mismas unidades que expresamos las retenciones de mercurio supone 10 mg S g^{-1} . La retención de azufre fue asimismo evaluada para los experimentos realizados a 120°C en una atmósfera de combustión con el sorbente molido (Figuras 7.19-7.20). Como puede observarse, de nuevo, el porcentaje de retención es del orden del 1% (en valor absoluto), independientemente del periodo de tiempo considerado.

En los sorbentes post-retención obtenidos en los experimentos llevados a cabo con los carbones activos preparados a partir del carbón SAMCA (Tabla 7.8) impregnados con sulfuros no se observaron retenciones de azufre, a diferencia de lo ocurría con los carbones activos comerciales. Sin embargo, en el carbón original CA si se retuvo azufre. Al contrario de lo que pasaba en los carbones activos comerciales, en los que la retención era mayor, pero en los que se alcanzaba la saturación de azufre en tiempos cortos, en el caso del carbón CA, el incremento en la concentración de azufre es inferior para la misma concentración de azufre a través del sorbente, pero se incrementa a medida que sigue pasando la atmósfera gaseosa conteniendo las especies de azufre, no habiéndose alcanzado la saturación cuando la concentración de azufre que pasó a través del lecho fue del orden de 0.09 y 0.36 g de S, en una atmósfera de combustión y gasificación, respectivamente. Los carbones CA, CASU y CAPSU tenían un contenido de azufre de 5.02, 8.72 y 13.7 %.

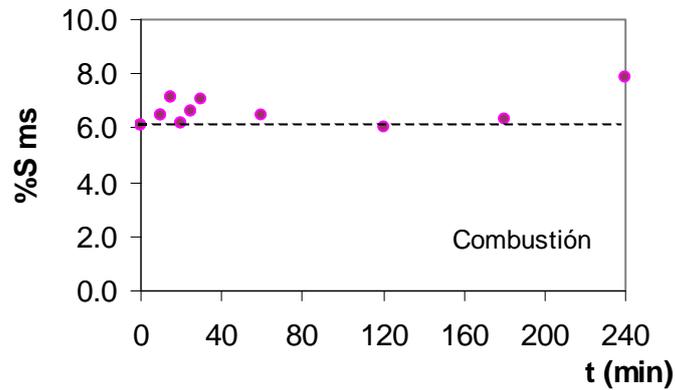


Figura 7.15.-Análisis de azufre en los experimentos post-retención de mercurio en el carbón activo RBHG3 en una atmósfera de combustión al tamaño original a 120°C

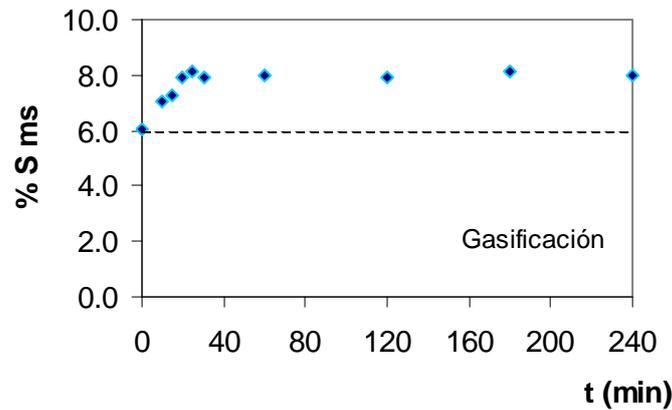


Figura 7.16.-Análisis de azufre en los experimentos post-retención de mercurio en el carbón activo RBHG3 en una atmósfera de gasificación al tamaño original a 120°C

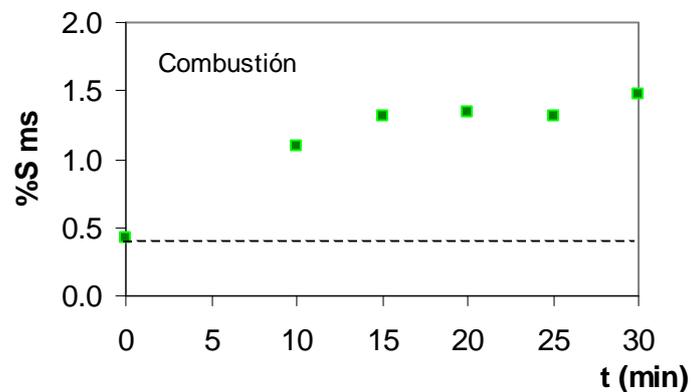


Figura 7.17.-Análisis de azufre en los experimentos post-retención de mercurio en el carbón activo RB3 en una atmósfera de gasificación al tamaño original a 120°C

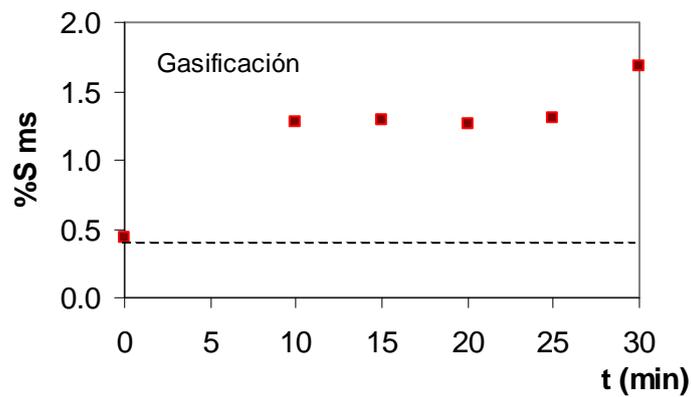


Figura 7.18.-Análisis de azufre en los experimentos post-retención de mercurio en el carbón activo RB3 en una atmósfera de gasificación al tamaño original a 120°C

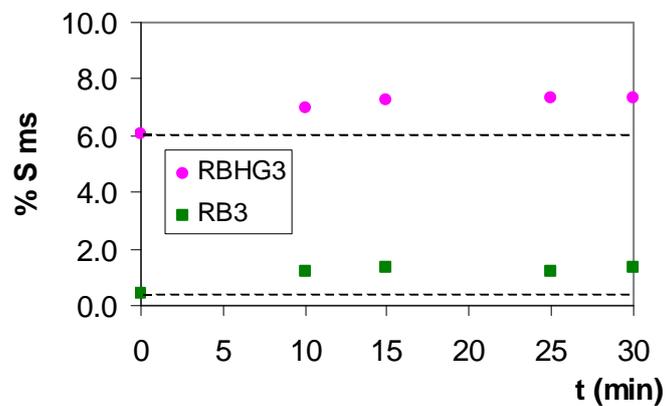


Figura 7.19.-Análisis de azufre en los experimentos post-retención de mercurio en los carbones activos comerciales en una atmósfera de combustión a tamaño 0.5-0.85 mm a 120°C

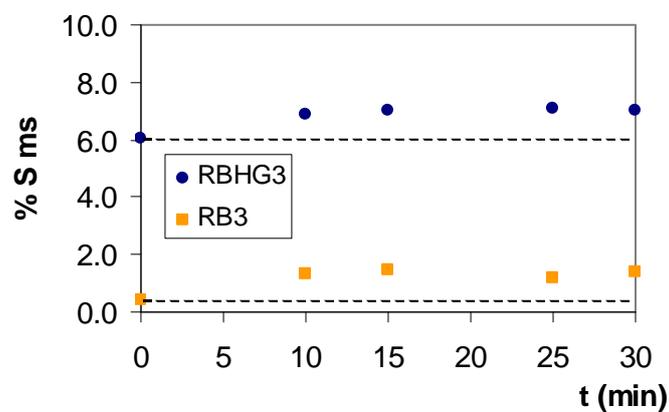


Figura 7.20.-Análisis de azufre en los experimentos post-retención de mercurio en los carbones activos comerciales en una atmósfera de combustión a tamaño 0.2-0.5 mm a 120°C

Tabla 7.8.-Contenido de azufre en los carbones CA, CASU y CAPSU después de la adsorción de mercurio a 120°C en una atmósfera de combustión y de gasificación

Sorbente	t (min)	S (% ms)	
		combustión	gasificación
CA	10	5.25	5.23
	25	5.53	5.78
	50	5.75	6.31
CASU	50	8.75	8.75
CAPSU	50	13.7	13.7

7.1.1.7.- Estabilidad térmica de la especie adsorbida

Para conocer la estabilidad térmica de la especie de mercurio retenida en los carbones activos una vez finalizado el experimento, el lecho de sorbente se continuó calentando durante diferentes periodos de tiempo a la misma temperatura a la que se llevó a cabo la retención. Hemos considerado que el mercurio que permanece retenido en el sorbente tras este tratamiento térmico se encuentra en una forma estable. En las Tablas 7.9-7.10 se comparan los resultados obtenidos.

Como puede observarse, cuando el compuesto fuente de elemento era Hg^0 , en la mayoría de los casos el mercurio retenido permaneció en el sorbente tras el tratamiento térmico a 120°C. Sin embargo, aproximadamente el 20% del mercurio retenido en el carbón activo RB3 se eliminó por calentamiento, tanto en una atmósfera de combustión como de gasificación.

En el caso del HgCl_2 se observa que todo el mercurio retenido permanece en el sorbente cuando se calienta a 120°C en condiciones oxidantes o reductoras, lo que sugiere que las uniones mediante las cuales el mercurio ha sido capturado en el sorbente son relativamente fuertes.

Tabla 7.9.-Comparación de las concentraciones de mercurio (obtenido por evaporación de Hg^0) retenido antes y después del tratamiento térmico en los diferentes sorbentes a $120^{\circ}C$

	Sorbente	Tamaño de partícula (mm)	mg Hg g ⁻¹ evaporado	mg Hg g ⁻¹ retenido antes	mg Hg g ⁻¹ retenido después ½ h	mg Hg g ⁻¹ retenido después 1 h
Combustión	RB3	3	1.35	0.43±0.04	0.34±0.05	0.32±0.04
	RBHG3	3	1.47	1.09±0.05	1.15±0.06	1.11±0.04
	CA	0.2-0.5	15.6	1.80±0.08	1.75±0.06	1.82±0.09
	CASU	0.2-0.5	7.50	1.50±0.08	1.45±0.07	1.54±0.07
	CAPSU	0.2-0.5	12.1	1.20±0.05	1.21±0.05	1.25±0.05
Gasificación	RB3	3	2.93	0.75±0.05	0.58±0.05	0.60±0.06
	RBHG3	3	2.01	1.51±0.07	1.48±0.05	1.51±0.08
	CA	0.2-0.5	19.7	1.80±0.08	1.74±0.09	1.75±0.08
	CASU	0.2-0.5	22.6	1.60±0.05	1.65±0.06	1.58±0.07
	CAPSU	0.2-0.5	18.4	1.22±0.05	1.32±0.06	1.28±0.05

Tabla 7.10.-Comparación de las concentraciones de mercurio (obtenido por evaporación de $HgCl_2$), en los diferentes sorbentes, retenido antes y después del tratamiento térmico a $120^{\circ}C$

	Sorbente	Tamaño de partícula (mm)	mg Hg g ⁻¹ evaporado	mg Hg g ⁻¹ retenido antes	mg Hg g ⁻¹ retenido después ½ h	mg Hg g ⁻¹ retenido después 1 h
Combustión	RB3	3	10.1	1.62±0.06	1.65±0.04	1.58±0.06
	RBHG3	3	8.90	1.01±0.08	1.01±0.08	0.95±0.07
	CA	0.2-0.5	7.80	1.78±0.08	1.80±0.08	1.74±0.09
	CASU	0.2-0.5	10.2	1.27±0.07	1.22±0.06	1.21±0.05
	CAPSU	0.2-0.5	9.10	1.22±0.06	1.15±0.06	1.18±0.04
Gasificación	RB3	3	10.8	1.60±0.05	1.65±0.05	1.52±0.08
	RBHG3	3	8.70	1.20±0.04	1.11±0.05	1.18±0.05
	CA	0.2-0.5	11.4	1.80±0.06	1.75±0.06	1.75±0.08
	CASU	0.2-0.5	18.6	1.30±0.04	1.34±0.04	1.25±0.05
	CAPSU	0.2-0.5	14.2	1.35±0.05	1.31±0.05	1.32±0.05

7.1.1.8.-Discusión de los resultados obtenidos para la retención de mercurio en carbones activos

La retención de mercurio en carbones activos impregnados con azufre, a través de una reacción química entre S y Hg que origina HgS, es conocida. Este hecho ha sido confirmado en el presente trabajo en unas condiciones experimentales particulares en las que la concentración de mercurio en fase gas es relativamente elevada, y en la que se ha evaluado en dos atmósferas de distintas características. Se ha demostrado que la eficiencia en la retención de Hg⁰ en el carbón activo RBHG3 impregnado con S no variaba al aumentar la temperatura, al menos hasta 230°C, y que el mercurio retenido a 120°C permanece en el sorbente cuando este se calienta, a esta misma temperatura, durante un periodo de tiempo suficientemente prolongado. De hecho, los análisis mediante SEM del carbón RBHG3 tras los experimentos de retención permitieron observar la presencia de unas partículas blancas sobre el carbón, que fueron identificadas como HgS mediante EDX (Figura 7.21).

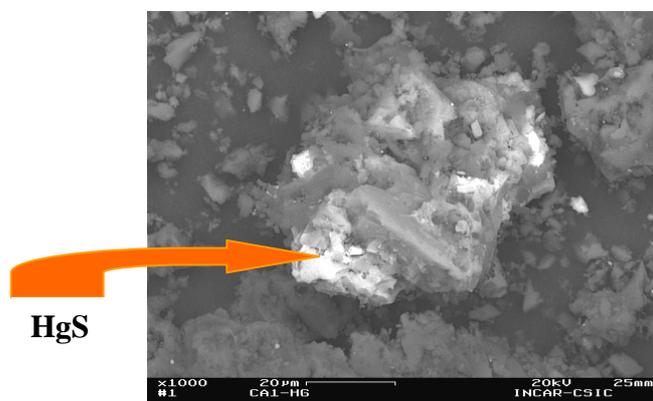


Figura 7.21.-Fotografía obtenida por SEM para el carbón activo RBHG3 después de los experimentos de retención en una atmósfera de combustión y por evaporación de Hg⁰

Si comparamos el comportamiento de todos los carbones impregnados con azufre al mismo tamaño de partícula, observamos cómo el carbón RBHG3 con un área superficial de 868 m²g⁻¹ (apartado 6.3) y un 6% de azufre (apartado 6.1) retiene con mayor eficiencia el Hg⁰ que los carbones CASU y CAPSU, cuyas áreas son 86 y 24 m²g⁻¹ y con 9% y 14% de azufre, respectivamente. Este hecho confirma, por una parte,

que el desarrollo de una buena porosidad es un factor importante y por otra, que la adsorción de mercurio depende, fundamentalmente, de la distribución y accesibilidad de centros reactivos y no de la masa total de azufre. Como se vio en las fotos obtenidas por SEM para los carbones CASU y CAPSU (apartado 6.4) una elevada concentración de azufre puede cubrir la superficie del carbón y formar aglomerados. Este hecho se traduce en una disminución de la accesibilidad de los átomos de azufre terminales que puedan reaccionar con el mercurio. Pero, además, si consideramos las formas de azufre, debemos recordar que, según los resultados obtenidos por XPS (apartado 6.8), el azufre identificado indistintamente como azufre elemental y/o S^{2-} orgánico es la especie mayoritaria en RBHG3, mientras que el sulfato lo es en CASU y CAPSU. La presencia de sulfato es probablemente debida a que los sulfuros con los que fueron impregnados estos carbones no son estables y se oxidan a temperatura ambiente. A pesar de ello la velocidad de retención $Hg(g)$, aunque no su CRM, se mejoró en los carbones CASU y CAPSU comparada con la obtenida en el carbón sin impregnar (CA), a partir del cual se han preparado.

Comparando el comportamiento de los dos carbones activos comerciales, que únicamente se diferencian en su contenido en S, se observa que en el carbón sin impregnar RB3 se produce una retención de Hg^0 de manera relativamente eficiente. Sin embargo, la CRM de este carbón es al menos 10 veces inferior a las retenciones que se esperan en RBHG3. El proceso de retención de Hg^0 en RB3 es menos eficiente que en RBHG3 porque los centros activos capaces de retener esta especie de mercurio en RB3 son muy inferiores a las moléculas de S capaces de reaccionar con el Hg en RBHG3. Se observa además que, así como en RBHG3 un aumento de la temperatura no modificaba la eficiencia en la retención, en RB3 la eficiencia disminuye al aumentar la temperatura, y se pierde mercurio cuando el sorbente post-retención se calienta a $120^{\circ}C$ en la misma atmósfera en la que tuvo lugar la retención. Aunque estos hechos sugieren que el tipo de unión por la que el mercurio fue capturado en este sorbente era más débil, pudiendo ser la adsorción física uno de los mecanismos por los que tienen lugar la retención, algunas investigaciones²⁹ revelan que esta evidencia no es concluyente. La capacidad de adsorción de Hg^0 en carbones activos no impregnados parece estar relacionada con la presencia de ciertos grupos oxigenados en la superficie de dichos carbones⁸⁶⁻⁸⁷ y estos

grupos funcionales descomponen a altas temperaturas. Por tanto, no hay que descartar que a 120°C puedan producirse ambos fenómenos de fisisorción y quimisorción.

El porcentaje de retención de Hg(g) en el carbón activo sin impregnar RB3 fue ligeramente superior al obtenido con el carbón preparado a partir de carbón mineral CA, lo que de nuevo podría justificarse como debido a las diferencias en el área superficial (1183 y 310 m² g⁻¹) y en el volumen de poros (0.53 y 0.20 cm³g⁻¹) de estos sorbentes. De manera simplificada, podemos decir que la velocidad a la que se va reteniendo el mercurio es similar en ambos casos, aunque el carbón CA se satura antes (1.74 mg g⁻¹) que el carbón RB3 (7.5 mg g⁻¹) lo que podría sugerir que el mecanismo de retención es similar y depende únicamente de la porosidad. Por otro lado, la posibilidad de que la retención de Hg(g) no solo tenga lugar a través de un mecanismo de adsorción física, sino que intervenga algún tipo de reacción química debe ser considerada. De hecho, la elección del carbón SAMCA para la preparación del carbón CA estuvo basada en su alto contenido en S, a la espera de que este pudiera reaccionar con el Hg. Centrándonos pues en el contenido en S, debemos considerar que el carbón CA tiene un contenido 10 veces superior que RB3. En lo que se refiere al estado de oxidación, según los resultados obtenidos por XPS (apartado 6.8), en el carbón CA el azufre identificado como S⁰/S²⁻ orgánico es la especie mayoritaria, mientras que en RB3 la proporción entre este azufre y sulfato es similar. Otra diferencia entre ambos carbones, en lo que se refiere a las formas de azufre, es la presencia de sulfuro de hierro en el carbón CA, que no se ha identificado en RB3 (Figura 6.4.d del apartado 6.4). Estudios previos afirman que sulfuros de hierro y estériles enriquecidos en pirita pueden retener mercurio,^{1,152} hasta con un 100% de eficiencia¹. Por tanto, no puede descartarse que el azufre del carbón CA pueda favorecer la retención de mercurio con una eficiencia relativamente alta y con una capacidad de retención que dependerá de la superficie total de carbón en donde las especies reactivas de S se encuentren presentes.

Por otra parte, estudios previos^{97,108-109} afirman que puede producirse una oxidación del Hg⁰ en la superficie de ciertos carbones activos, muy especialmente en aquellos con alto contenido en cenizas y óxidos de hierro. Si aceptamos esta posibilidad, en el caso del carbón CA, que tiene una parte del contenido de S formando sulfuros, podría favorecerse la formación de HgS. Esto justificaría la unión relativamente estable del mercurio en CA, que no se produce en RB3.

El hecho de que una variación en el tamaño de partícula afecte de manera significativa la retención de Hg^0 en el carbón activo RBHG3 y no en RB3, y sobre todo que se hayan observado mayores eficiencias en el mayor tamaño, parece difícil de justificar. Una vez comprobado (apartado 7.1.1.2) que la molienda no supuso ninguna modificación del sorbente, y que solo las propias características físicas del lecho, modificadas por la compactación, influyen en la variación de la eficiencia, se puede aceptar que estas características físicas del lecho de sorbente ejercen gran influencia en la retención de Hg^0 en las condiciones experimentales en las que se llevó a cabo el presente estudio, y son las causantes de la disminución del porcentaje de retención al disminuir el tamaño. Una de las posibles modificaciones en las características del lecho podría haberse producido como consecuencia de los denominados efectos “chanelling”, o formación de canales preferentes a través del sorbente, por los que se concentraría la corriente gaseosa, evitando que el flujo de gases atravesase de manera homogénea el lecho de sorbente. Estos canales pueden producirse fácilmente en lechos fijos y son más fácilmente formados para tamaños finos¹⁵¹. Aunque en todos los experimentos realizados en este trabajo, para todos los sorbentes y elementos, se puedan producir tales efectos de “chanelling”, la influencia en la eficiencia se ha visto mucho más alterada cuando se producen elevadas retenciones de mercurio y cuando el proceso estaba gobernado principalmente por la reacción S-Hg. De hecho, esta disminución de la eficiencia no tuvo lugar en el carbón RB3, ni tampoco cuando se estudió la retención de HgCl_2 , en cuyo caso se observó cómo una disminución de tamaño de partícula implicaba un aumento en el porcentaje de retención (Tabla 7.4), tal y como se ha observado en estudios previos^{46, 48, 79}. La disminución de la eficiencia en la retención de Hg^0 al disminuir el tamaño del carbón RBHG3 se ha confirmado a distintas temperaturas. A 270°C los porcentajes de retención ya son similares en ambos tamaños de partícula, cuando la pérdida de azufre hace que ya no sea significativa la influencia de las características físicas del lecho.

La eficiencia en la retención de mercurio en el carbón RBHG3 no sufre gran variación en las distintas atmósferas estudiadas. Se observa, no obstante, que si se comparan los porcentajes de retención de mercurio en las condiciones más favorables, es decir, cuando el sorbente se utiliza en el tamaño original, los mayores porcentajes de retención se producen para las atmósferas inerte y de gasificación y disminuye para la

atmósfera de combustión. Si consideramos i) que la evaporación de Hg^0 tenía lugar a la misma velocidad en la atmósfera de combustión y gasificación, mientras que en la atmósfera inerte se producía a menor velocidad, ii) que en la atmósfera inerte la concentración de mercurio en fase gas era menor (apartado 3.6.2.3), y iii) que en la atmósfera inerte el $\text{Hg}(\text{g})$ es la única especie esperada, podría concluirse que en las atmósferas inerte y de gasificación la especie retenida es común, es decir, que en ambas atmósferas la especie de mercurio presente es el Hg^0 , mientras que en la de combustión puede haberse formado también una pequeña proporción de $\text{HgO}(\text{g})$ (apartado 4.1.2) que sería menos eficientemente retenido en el carbón RBHG3.

La influencia de la atmósfera gaseosa es mucho más significativa en el carbón RB3 que en el impregnado con S. En la atmósfera inerte, en la que podemos considerar que la especie de mercurio en fase gas es el $\text{Hg}(\text{g})$, la eficiencia es del orden del 12% mientras que en las atmósferas de combustión y gasificación este porcentaje se hace más del doble. Si como hemos comentado, en las atmósferas inerte y de gasificación la especie de mercurio en fase gas es el $\text{Hg}(\text{g})$, pero en esta atmósfera la concentración de mercurio es muy inferior a la de las otras dos, parece que el mecanismo a través del cual tienen lugar la retención de mercurio en RB3 está influido por la concentración de Hg en fase gas, mientras que no así la reacción S-Hg en el carbón impregnado.

Se podría dar otra explicación a las diferencias observadas en las distintas atmósferas si se observaran transformaciones en el sorbente que supusieran la formación o destrucción de grupos activos capaces de retener el $\text{Hg}(\text{g})$. Por un lado, no hay que olvidar que parte del azufre presente en la corriente gaseosa como SO_2 o H_2S queda retenido simultáneamente con el mercurio y podría originar un aumento de la eficiencia en estas atmósferas, al menos en el carbón RB3, a través de la reacción Hg-S. Por otro lado, y según estudios anteriormente citados⁸⁷, la retención de agua puede favorecer la formación de centros activos para la adsorción de Hg^0 . Este caso podría darse en el carbón RB3, donde se comprobó que el contenido de agua aumentó entre un 5 y 10% en los sorbentes post-retención en una atmósfera de combustión y gasificación, y que explicaría el hecho de que en una atmósfera inerte los resultados sean ligeramente inferiores. Esta influencia a la hora de retener Hg^0 no es apreciable en el caso de carbones como el RBHG3, donde la retención ya es muy elevada como consecuencia

de la formación Hg-S, y que provoca que ya no se produzcan diferencias significativas entre las distintas atmósferas.

Es evidente que la retención de Hg(g) en los carbones activos será consecuencia de diferentes características del sorbente. Influirán las características químicas y texturales del carbón activo, así como la concentración y formas de azufre presentes, y la posibilidad de que este S pueda reaccionar con el Hg⁰, hecho al que hemos prestado especial atención, puesto que fue el criterio básico en la selección del carbón SAMCA para preparar el carbón activo CA.

En lo que se refiere al HgCl₂, estudios previos³⁰ han confirmado que la afinidad entre HgCl₂ y los carbones activos puede ser debida a interacciones ácido-base originadas por la naturaleza ácida del HgCl₂. El carácter básico de los carbones activos sin impregnar utilizados en el presente trabajo, CA y RB3, fue evaluada mediante la determinación del pH, encontrándose valores similares en ambos casos, 10.1 y 10.2, respectivamente. Al contrario de lo que sucedía en la retención de Hg⁰, que estaba altamente influida por la naturaleza del carbón y por su contenido en S, cuando se comparan las eficiencias para la retención de HgCl₂, a la misma temperatura y tamaño de partícula, se observa que fueron del mismo orden en todos los carbones activos. Este hecho podría sugerir que el mecanismo de retención sea similar en todos los casos e independiente de la cantidad y tipo de azufre que posean. Pero, además, también la especie retenida es estable a 120°C en todas las atmósferas y en todos los carbones activos. Sí se observan diferencias en la CRM, que parecen estar fundamentalmente relacionadas con el área superficial. En los carbones activos comerciales cuyas áreas superficiales son mayores, las CRM son del orden de 10-12 mg g⁻¹, mientras que en los carbones activos CA, CASU y CAPSU son menores (<1.8 mg g⁻¹) y comparables al valor encontrado para el Hg⁰.

Al contrario de lo que ocurría con la retención de Hg(g), se observa que una disminución de tamaño de partícula mejora la eficiencia en la retención de HgCl₂ (g) en los dos carbones activos comerciales, tal y como se había observado en trabajos previos. Este hecho parece confirmar que, solamente en el caso de una interacción Hg-S con retenciones elevadas, la concentración retenida se ve afectada por problemas físicos relacionados con la compactación del lecho fijo de sorbente.

Las eficiencias obtenidas cuando la especie evaporada es HgCl_2 en una atmósfera inerte, en la que se espera únicamente la presencia de $\text{HgCl}_2(\text{g})$, fueron similares a las obtenidas en las atmósferas de combustión y gasificación. Este resultado puede confirmar el hecho de que, en todos los casos, la especie retenida sea la misma, tal y como se había predicho a partir de datos termodinámicos en equilibrio. Los espectros obtenidos por XPS permitieron la identificación de $\text{Hg}(\text{II})$ en todos los sorbentes post-retención. La Figura 7.22 muestra un ejemplo para el carbón RBHG3.

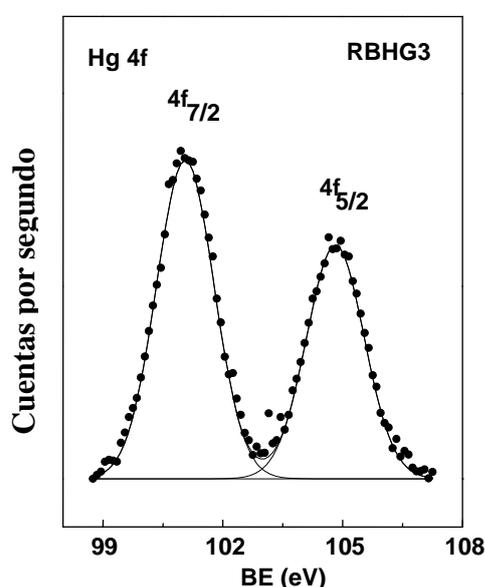


Figura 7.22.-Ejemplo del espectro obtenido por XPS en el carbón activo RBHG3 tras la retención de HgCl_2

7.1.2.-Retención de mercurio en cenizas volantes

La retención de mercurio en cenizas volantes de distintas características se ha planteado desde la hipótesis de que, tanto determinados constituyentes de la materia inorgánica mayoritaria en estas cenizas, como las partículas minoritarias de materia carbonosa (inquemados), pueden ser capaces de retener distintas especies de mercurio. De manera simplificada, podría pensarse que los óxidos de carácter básico presentes en las cenizas

pueden ser capaces de retener compuestos tales como el HgCl_2 , y que el material carbonoso que ha sufrido una etapa de desvolatilización pueda ser capaz de retener Hg^0 , tal y como se ha sugerido en trabajos previos^{55,57,76}. Por ello, y de manera comparativa a como se llevó a cabo el estudio en los carbones activos, se ha evaluado la influencia en la retención de mercurio en cenizas volantes de las siguientes variables:

- Concentración y características de la materia carbonosa (inquemados)
- Características y composición mineral de las cenizas
- Especies de mercurio en fase gas y atmósfera gaseosa

La Tabla 7.11 nos muestra los resultados obtenidos en las muestras de cenizas volantes estudiadas y sus fracciones, en distintas condiciones. En la misma se da la eficiencia y la capacidad de retención máxima a 120°C. Como puede observarse, las características de las propias cenizas, las condiciones de trabajo y las formas de combinación de mercurio en fase gas, influyen en la retención de mercurio, variando de manera muy significativa la retención de este elemento en función de las distintas condiciones.

7.1.2.1.-Influencia de la concentración y características de la materia carbonosa presente en las cenizas (inquemados)

La influencia de la cantidad de materia carbonosa se evaluó para todos los casos, es decir, cuando los compuestos fuente de mercurio fueron Hg^0 y el HgCl_2 , y en las distintas atmósferas. Las Figuras 7.23-24 nos muestran como tiene lugar la retención de mercurio para las cenizas que contenían distintas cantidades de inquemados. Independientemente de las diferencias observadas para las distintas especies y atmósferas, los resultados obtenidos muestran que tanto los porcentajes de retención como la CRM son similares en la ceniza CTA y en sus fracciones, e independientes de la cantidad de materia carbonosa total presente en cada una de ellas, y eso sucede para las dos especies de mercurio en fase gas (Tabla 7.11).

Tabla 7.11.-Retención de mercurio (Hg^0 y $HgCl_2$) en cenizas volantes en diferentes condiciones de trabajo a 120°C

Hg		LOI	combustión		gasificación		N₂	
			CRM	Efic.	CRM	Efic.	CRM	Efic.
Sorbente		%	mg g⁻¹	%	mg g⁻¹	%	mg g⁻¹	%
CTA	orig	5.7	12.1	11±2	0.35	2.6±1	0.30	2.7±1
CTA	>150	22.4	13.0	15±2	0.30	3.5±2	0.32	2.6±1
CTA	>150 agl	73.0	13.3	14±3	0.20	3.0±1	0.21	2.6±1
CTP	orig	3.8	0.74	3.2±1	0.60	2.4±1	0.57	2.2±1
HgCl₂								
CTA	orig	5.7	2.53	14±1	2.24	14±2	2.51	16±4
CTA	>150	22.4	2.19	17±3	2.15	13±5	2.48	14±2
CTA	>150 agl	73.0	2.30	16±2	2.55	16±1	2.61	16±3
CTP	orig	3.8	5.02	19±1	5.10	17±2	5.62	23±2

Si comparamos las CRM y eficiencias, en la atmósfera de combustión, de la fracción con mayor contenido en inquemados (CTA>150 agl), con un 73% en materia carbonosa, con la retención de Hg^0 obtenida en los carbones activos sin impregnar CA y RB3 (Tabla 7.4), podemos observar que la CRM en esta fracción es incluso superior a los valores obtenidos en los carbones activos, que eran del orden de 2 y 8 mg g⁻¹, respectivamente. Las eficiencias, cuando los carbones estaban molidos al menor tamaño, son todas ellas similares, comprendidas entre 14-22 %, y similares al caso de las cenizas. En una atmósfera de gasificación los resultados ya no son comparables puesto que las cenizas volantes presentan unas retenciones muy inferiores. Cuando la especie evaporada es $HgCl_2$ la fracción CTA>150 agl presenta CRM y eficiencias del orden de los carbones activos preparados a partir de carbón, pero ya inferiores a las obtenidas con los carbones comerciales.

La selección de la ceniza volante CTA estuvo basada en el hecho de que se trataba de una ceniza con un relativamente alto contenido en inquemados. Sin embargo, a pesar de que las especies de mercurio quedan retenidas en estas muestras en distintas proporciones, esta retención no parece estar relacionada con la concentración de inquemados o al menos no lo está de manera muy significativa.

El hecho de que en las cenizas estudiadas la capacidad de retención y la eficiencia para el Hg^0 no aumente significativamente con la cantidad de materia carbonosa, como ocurre en otros estudios^{55, 57, 76}, nos llevó a clasificar los distintos tipos de inquemados (apartado 6.5) con el fin de encontrar una relación entre las distintas formas de materia carbonosa presentes en las cenizas volantes y la retención de Hg^0 . Los inquemados estaban formados por distintos tipos de partículas (anisótropas e isotropas), que aunque en algún caso habían desarrollado porosidad (anisótropos tipo crasinetwork y derivados de la inertinita.), en su mayoría se encontraban como material poco alterado (anisótropos tipo inerteide y derivados de la vitrinita). Aún a pesar de los bajos valores del área superficial de estas cenizas y de su baja porosidad (apartado 6.3), cuando los inquemados presentes en la muestra CTA se concentraron, bien mediante separación granulométrica ($\text{CTA} > 150$) o por aglomeración con aceites ($\text{CTA} > 150$ agl), la superficie se vio ligeramente incrementada.

Son pocos los estudios realizados en este tema,¹⁵⁶⁻¹⁵⁸ pero en trabajos previos se ha observado una relación directa entre el tipo de inquemados y la retención de Hg^0 en una atmósfera de combustión. En las cenizas estudiadas en este trabajo, CTA y CTP, la mayoría de los inquemados eran anisótropos (Tabla 6.12), aunque las proporciones en CTA muy superiores a las de CTP.

La ceniza CTP procede de la combustión de carbones bituminosos. En esta muestra no se consiguió llevar a cabo una separación de partículas de inquemados, que se repartían de manera homogénea en una separación granulométrica, por lo que hemos evaluado su comportamiento en la denominada muestra original (CTP). Las partículas de inquemados identificadas en esta ceniza (apartado 6.5) son mucho menores y tienen características muy distintas a las identificadas en CTA. En CTP las retenciones de los compuestos de mercurio originados por evaporación de Hg^0 , son del mismo orden aunque ligeramente superiores en la atmósfera de gasificación que en CTA, pero muy inferiores en la de combustión. Como hemos comentado, en CTP (apartado 6.5), las partículas de inquemados son minoritarias y se han identificado como mayoritariamente formadas por fragmentos de partículas anisótropas, irregulares y no porosas.

La retención de HgCl_2 , como en principio habíamos esperado, no se ve influida por el contenido en inquemados de las muestras y, contrariamente a lo que ocurría con el Hg^0 , es muy superior en la ceniza CTP que en la CTA.

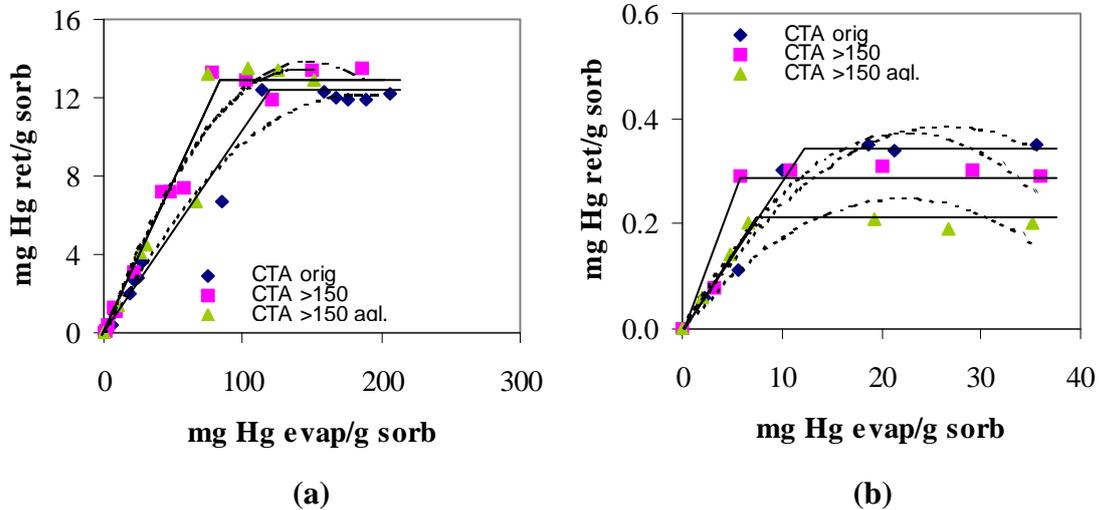


Figura 7.23.-Retención de mercurio (obtenido por evaporación de Hg^0) en las cenizas volantes CTA a diferente contenido en quemados en una atmósfera de combustión (a) y gasificación (b) a 120°C

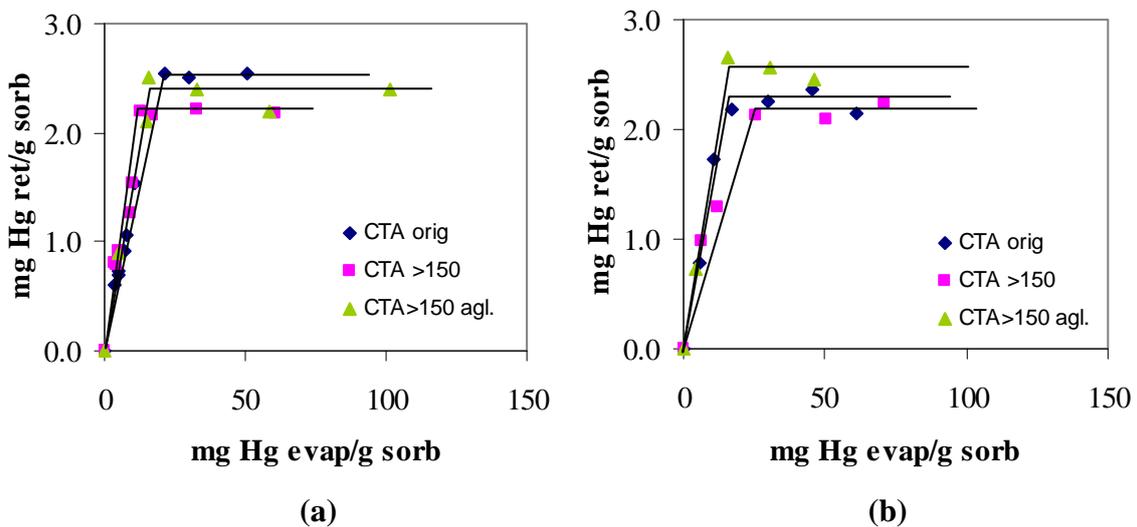


Figura 7.24.-Retención de mercurio (obtenido por evaporación de HgCl_2) en las cenizas volantes CTA a diferente contenido en quemados en una atmósfera de combustión (a) y gasificación (b) a 120°C

7.1.2.2.-Influencia de las características morfológicas y de la composición mineral de la ceniza volante

En la evaluación del comportamiento de las cenizas volantes para la retención de mercurio deberán considerarse un amplio rango de propiedades que diferencian unas cenizas de otras. Estas diferencias son debidas a las propias características del carbón, pero también a las condiciones del proceso de combustión. La combustión en calderas de carbón pulverizado origina cenizas de características muy distintas a las que se producen en calderas de lecho fluidizado. Tal y como se ha visto en los análisis realizados por SEM (apartado 6.4), las primeras son fundamentalmente partículas esféricas mientras que en el segundo caso las cenizas presentan superficies irregulares. Además, el hecho de que se emplee caliza en el lecho fluidizado, modifica considerablemente la composición de la ceniza en la que generalmente se encuentran mayores contenidos de S y Ca. También debemos recordar que, a pesar de la distinta morfología de las partículas de cenizas, su área superficial es del mismo orden, aunque superior en CTP, así como lo es la superficie microporosa (apartados 6.3 y 6.4). Dentro de los errores que pueden derivarse de las medidas de áreas superficiales en los rangos de tales materiales, podríamos decir que CTP tienen una mayor superficie que CTA, lo que en parte podría justificar las ligeras diferencias observadas. Pero estas diferencias son muy pequeñas.

Para evaluar la influencia de estas diferencias en la retención de distintas especies de mercurio, compararemos el comportamiento de las dos cenizas estudiadas; la que procede de la combustión en una caldera de carbón pulverizado (CTA) y la de lecho fluidizado en la que se utiliza caliza (CTP), y de nuevo consideraremos las especies originadas, tanto por evaporación de Hg^0 como de HgCl_2 , y en todas las atmósferas, a 120°C (Tabla 7.11).

En las Figuras 7.25-26 pueden compararse las retenciones obtenidas en todos los casos, como se ve y se ha cuantificado en los resultados de la Tabla 7.11, comparando las cenizas CTA y CTP podemos observar, que la retención de Hg^0 no se encuentra relacionada con el contenido en materia inorgánica de la muestra, ni tampoco con el de ninguna especie de las que constituyen el material inorgánico en particular. Además la retención de Hg^0 no mejora en la ceniza de mayor área superficial (CTP) en ninguna de

las atmósferas. Sin embargo, la CRM y eficiencia para el HgCl_2 , sí aumentan en la ceniza CTP respecto de la CTA en paralelo a como lo hace su área superficial, la concentración de materia inorgánica y, sobre todo, el contenido en Ca, fundamentalmente el de CaO libre (apartado 6.2).

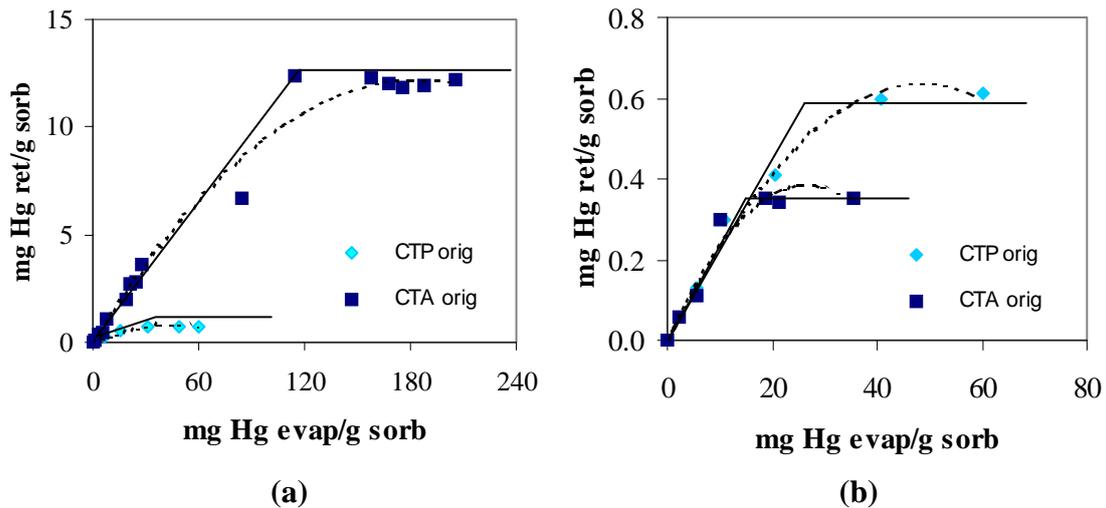


Figura 7.25.-Retención de mercurio (Hg^0) en las cenizas volantes CTA y CTP originales en una atmósfera de combustión (a) y de gasificación (b) a 120°C

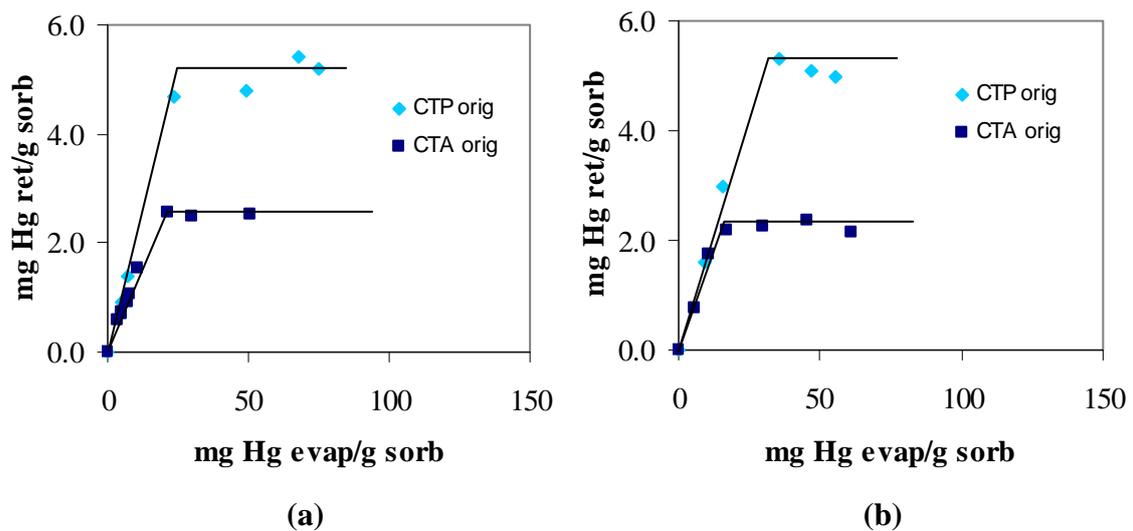


Figura 7.26.-Retención de mercurio (HgCl_2) en las cenizas volantes CTA y CTP originales en una atmósfera de combustión (a) y de gasificación (b) a 120°C

7.1.2.3.- Influencia del compuesto de mercurio evaporado y de la atmósfera gaseosa

Si aceptamos que en la evaporación de Hg^0 se forma mayoritariamente $\text{Hg}^0(\text{g})$ y que cuando el compuesto evaporado es HgCl_2 la especie en fase gas es $\text{HgCl}_2(\text{g})$, tanto en una atmósfera de combustión como de gasificación, los resultados encontrados en las retenciones de HgCl_2 quedarían plenamente justificados, pero no así los encontrados con el Hg^0 (Tabla 7.11) para el que se observan diferencias muy significativas en la atmósfera de combustión y fundamentalmente en el caso de la ceniza CTA. Estas diferencias podrían justificarse si las especies de mercurio en ambas atmósferas fueran diferentes, o si la distinta composición de la atmósfera gaseosa pudiera modificar las propiedades del sorbente capaces de producir la retención de Hg^0 .

Se observa, además, que en la ceniza CTA, en una atmósfera de combustión, se obtienen mayores CRM cuando la especie evaporada es Hg^0 , mientras que en una atmósfera de gasificación se obtienen mejores resultados cuando evaporamos HgCl_2 . Si los experimentos de retención se realizan con la ceniza CTP, tanto en condiciones oxidantes como reductoras, las retenciones son mayores cuando la especie en fase gas es HgCl_2 . Hay que destacar sin embargo que, tal y como se ha comentado anteriormente, en todos los casos, las retenciones de HgCl_2 son similares en todas las atmósferas, contrariamente a lo que sucede con el Hg^0 (Tabla 7.11).

Los resultados en la atmósfera inerte permiten afirmar que es en la atmósfera de combustión en donde se producen las transformaciones o diferencias en lo que se refiere a la retención de mercurio cuando se evapora Hg^0 , puesto que en la atmósfera de nitrógeno cabe esperar que la especie presente sea el $\text{Hg}(\text{g})$ y los resultados en ella son los mismos que los encontrados en la atmósfera de gasificación (Tabla 7.11). En la Figura 7.27 se representa la retención de mercurio en la atmósfera inerte para todas las cenizas volantes. En ella se comprueba que cuando la especie evaporada es Hg^0 tanto la ceniza volante CTA como la CTP presentan similares retenciones a las encontradas en la atmósfera de gasificación, y siempre menores que en una atmósfera de combustión. En la ceniza CTA estas diferencias se hacen más notables, pasando de un porcentaje de retención del orden del 3% con una CRM de 0.3 mg g^{-1} en condiciones reductoras e

inerte a porcentajes del orden del 14% con CRM de 12-13 mg g⁻¹ en condiciones oxidantes de una atmósfera típica de combustión de carbón.

Si la especie en fase gas es HgCl₂ se obtienen retenciones similares en las tres atmósferas, por lo tanto puede deducirse que la especie retenida es la misma en todos los casos. La ceniza volante CTP presenta una CRM del orden de 5 mg g⁻¹ y una eficiencia del 20%, superiores a las encontradas para la ceniza CTA.

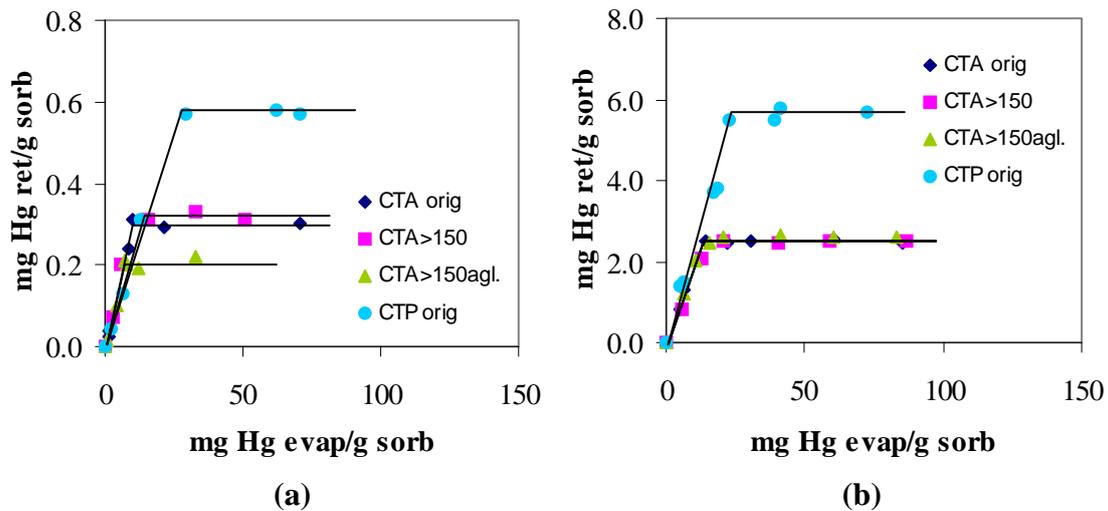


Figura 7.27.-Retención de mercurio, Hg (a) y HgCl₂ (b), en las cenizas volantes CTA y CTP en una atmósfera inerte a 120°C

7.1.2.4.-Retención simultánea de azufre y mercurio

La posible retención simultánea de azufre y mercurio se evaluó por análisis de este elemento en las dos cenizas volantes y en las fracciones enriquecidas en inquemados (Figuras 7.28-29). Como puede observarse, y recordando que el contenido de azufre de las cenizas CTA orig, CTA>150, CTA>150 agl y CTP orig era de 0.13, 0.22, 0.59 y 1.64 %, respectivamente (apartado 6.1), durante los experimentos no se produce retención de S en las cenizas, sino que se pierde parcialmente durante los experimentos realizados tanto en una atmósfera de combustión como de gasificación. Esto es más notorio en las cenizas con mayor contenido en azufre, CTP, y en la fracción CTA más enriquecida en inquemados.

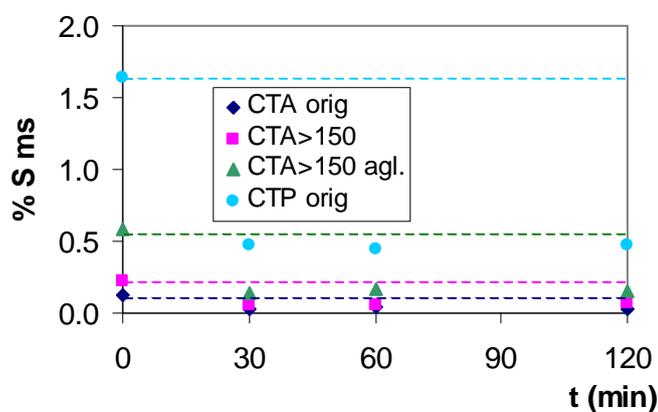


Figura 7.28.-Análisis de azufre en los experimentos post-retención de mercurio en las cenizas volantes en una atmósfera de combustión a 120°C

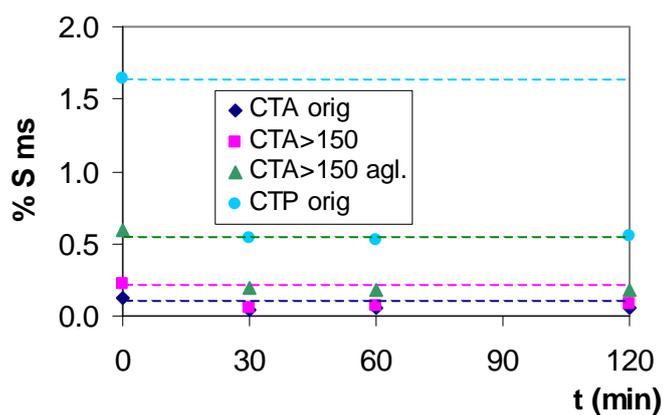


Figura 7.29.-Análisis de azufre en los experimentos post-retención de mercurio en las cenizas volantes en una atmósfera de gasificación a 120°C

De ello puede concluirse que, en las condiciones de trabajo, no se produce la captura simultánea de S y Hg en las cenizas volantes ni en sus fracciones enriquecidas en inquemados y que el S probablemente depositado sobre la superficie de las cenizas volantes se elimina a 120°C.

7.1.2.5.-Estabilidad térmica de la especie adsorbida

En la Tabla 7.12 se muestran los resultados obtenidos tras someter a las cenizas volantes post-retención a un calentamiento progresivo a 120°C. Como puede observarse se puede

considerar que el mercurio originado, tanto por evaporación de Hg° como de HgCl_2 , se encuentra en una forma estable, tanto en atmósfera de combustión como de gasificación.

Tabla 7.12.-Comparación de las concentraciones de mercurio (Hg° y HgCl_2) retenido antes y después del tratamiento térmico en las cenizas volantes a 120°C

Hg°	Sorbente	mg Hg g ⁻¹ evaporado	mg Hg g ⁻¹ retenido antes	mg Hg g ⁻¹ retenido después ½ h	mg Hg g ⁻¹ retenido después 1 h
Comb	CTA orig	206	12.2±0.2	12.4±0.2	12.1±0.2
	CTP orig	60	0.75±0.04	0.74±0.05	0.75±0.05
Gasif	CTA orig	35.6	0.35±0.03	0.32±0.05	0.31±0.02
	CTP orig	60.3	0.61±0.04	0.54±0.03	0.58±0.04
HgCl_2					
Comb	CTA orig	50.9	2.54±0.06	2.51±0.08	2.50±0.06
	CTP orig	75.3	5.20±0.10	5.31±0.10	5.28±0.12
Gasif	CTA orig	120.6	2.09±0.05	2.12±0.05	2.07±0.06
	CTP orig	55.8	5.00±0.08	5.05±0.08	5.15±0.09

Estos resultados son similares a los que se obtuvieron en los carbones activos (Tabla 7.9), donde el HgCl_2 y el Hg° retenidos eran estables en la mayoría de las condiciones. Solamente el carbón comercial RB3, donde la adsorción física era el mecanismo más probable, perdía aproximadamente un 20% de Hg° tras el calentamiento.

7.1.2.6.-Discusión de los resultados obtenidos en la retención de mercurio en cenizas volantes

La composición de las cenizas volantes es muy heterogénea y por tanto durante los experimentos de retención realizados podrían ocurrir distintos procesos de adsorción. Dado que el lecho del sorbente fue mezclado con arena (apartado 3.2), no ha sido posible determinar con precisión el análisis de mercurio mediante XPS debido a que estas cenizas presentan un pico muy intenso de Si 2p que solapa con el de mercurio.

Tampoco se identificaron nuevas fases por DRX (apartado 6.6), bien porque éstas no se forman, o bien porque se trata de compuestos no-cristalinos o en concentraciones o tamaños de cristal inferiores al límite de detección de la técnica.

En las cenizas estudiadas la capacidad de retención y la eficiencia no aumentan significativamente con la cantidad total de materia carbonosa como ocurre en otros estudios.^{55, 57, 76} En una misma ceniza aumentar las partículas anisótropas no supone una mejor retención. Cuando se comparan distintas cenizas con distinto contenido en inquemados y distinta composición de partículas no pueden encontrarse conclusiones. Los resultados obtenidos obligan a llevar a cabo un mayor número de estudios con cenizas de otras características.

Por otra parte, la fracción mineral de las cenizas volantes podría intervenir en la retención de mercurio. Los resultados encontrados sugieren que en la fracción mineral de las cenizas se producen las retenciones de mercurio oxidado de manera más favorable que la de mercurio elemental, y aunque no puede ser claramente demostrado, el hecho de que en la atmósfera de combustión se produzcan elevadas retenciones de mercurio originado por evaporación de Hg° , parece sugerir que es una consecuencia de la oxidación de este mercurio a Hg(II) . Recordemos que cuando los experimentos se realizaron en condiciones de una atmósfera de combustión, las retenciones producidas por evaporación de Hg° se incrementaron respecto a las producidas en la atmósfera inerte para los dos tipos de cenizas y más drásticamente en las cenizas CTA. Por un lado hay que considerar que, según datos termodinámicos (apartado 4.1.2), en condiciones oxidantes podría formarse HgO(g) , especie que no se forma en atmósferas de gasificación e inerte y, por otro lado, que determinados componentes de las cenizas volantes pueden favorecer la oxidación de Hg° ,^{97,105-107} especialmente en presencia de SO_2 en la corriente gaseosa⁹⁷. También pueden favorecer dicha oxidación los óxidos de hierro y las fases ricas en aluminosilicatos¹⁰⁶, estas últimas más abundantes en CTA (apartado 6.1).

Aunque teóricamente habría que considerar la posibilidad de que los gases presentes en la atmósfera gaseosa modifiquen las propiedades del sorbente, y de hecho esta posible modificación debería ser estudiada, no parece probable que tengan lugar transformaciones importantes a 120°C en un producto que se ha obtenido en atmósferas similares a temperaturas comprendidas entre $800\text{-}1300^{\circ}\text{C}$.

Cuando la especie presente en la corriente gaseosa es HgCl_2 y si aceptamos que la retención de esta especie estará relacionada con los componentes minerales de la ceniza, y más concretamente con aquellos de carácter básico, podemos justificar el hecho de que en CTP se produzcan mayores retenciones de HgCl_2 que en CTA. La ceniza volante CTP contiene CaO , cuyas propiedades son en principio buenas para la retención de Hg(II) ^{30,46-47}. No solo el contenido en Ca expresado como CaO es mayor en CTP que en CTA (6,61 y 2,22%), sino que además CTP tiene el mayor porcentaje de CaO libre, representando el 1,06% frente al 0,11 en CTA. Si el Ca, y sobre todo el CaO libre, ejerce alguna influencia en la retención de HgCl_2 , esta influencia ha de ser superior en CTP y de hecho en esta ceniza se producen las mayores retenciones.

7.2.-RETENCIÓN DE ESPECIES DE ARSÉNICO EN DISTINTOS SORBENTES Y CONDICIONES

7.2.1-Retención de arsénico en carbones activos

La retención de arsénico en los carbones activos estudiados en el presente trabajo fue evaluada en las mismas condiciones que se hizo para el mercurio, a 120°C y de manera comparativa en las atmósferas de combustión y gasificación. Los parámetros para evaluar los resultados fueron la CRM y la eficiencia.

La posible condensación de arsénico evaporado a temperatura superior a la temperatura del lecho de sorbente se evaluó, al igual que se hizo en el caso del mercurio, utilizando un lecho de un material considerado como inerte (arena). Los resultados se muestran en la Tabla 7.13 y como puede observarse las concentraciones de arsénico detectadas en este lecho son muy bajas y, desde luego, muy inferiores a las que posteriormente se producen en todos los sorbentes evaluados.

Tabla 7.13.-Retención de arsénico (obtenido por evaporación de As_2O_3) en arena en una atmósfera de combustión y gasificación a 120°C

Fuente de elemento	Atmósfera	mg de elemento/g de arena
As_2O_3	Combustión	0.035
	Gasificación	0.052

La influencia en la retención de arsénico de las mismas variables evaluadas en la retención de mercurio y en los mismos carbones activos puede estimarse a partir de los resultados que se muestran en la Tabla 7.14. No podemos comparar estos resultados con otros trabajos previos dado que, como ya se ha mencionado, no hemos encontrado en la bibliografía estudios sobre la utilización de carbones activos para la retención de arsénico emitido en procesos de combustión y gasificación de carbón. Sin embargo, si comparamos estas retenciones con las obtenidas en las mismas condiciones para mercurio observamos que son significativamente inferiores.

Tabla 7.14.-Retención de arsénico (obtenido por evaporación de As_2O_3) en todos los carbones activos en diferentes condiciones de trabajo $120^\circ C$.

Sorbente	Tamaño de partícula (mm)	Combustión		Gasificación	
		CRM $mg\ g^{-1}$	Eficiencia %	CRM $mg\ g^{-1}$	Eficiencia %
RB3	3	0.29±0.05	7±2	0.19±0.04	8±2
	0.5-0.85	0.28±0.04	16±2	0.23±0.03	17±3
	0.2-0.5	0.30±0.05	17±2	0.23±0.03	20±2
RBHG3	3	0.25±0.02	10±2	0.21±0.04	6±2
	0.5-0.85	0.33±0.06	25±6	0.19±0.05	18±3
	0.2-0.5	0.35±0.06	26±7	0.21±0.05	18±3
CA	0.2-0.5	0.56±0.07	14±3	0.43±0.05	13±3
CASU	0.2-0.5	0.68±0.09	34±6	0.46±0.07	31±5
CAPSU	0.2-0.5	0.58±0.08	7±1	0.40±0.05	6±1

7.2.1.1.-Influencia del tamaño de partícula

La influencia del tamaño de partícula en la retención de arsénico se estudió en los carbones activos comerciales RB3 y RBHG3, y para ello se emplearon los tres tamaños de partícula: 3, 0.5-0.85 y 0.2-0.5 mm. Como puede observarse (Tabla 7.14), tanto en una atmósfera de combustión como de gasificación y para los dos carbones activos, existe un aumento del porcentaje de retención de arsénico al disminuir el tamaño. Este aumento se hace más notable al pasar del tamaño original de 3 mm al de 0.5-0.85 mm, no observándose ya grandes diferencias al pasar al tamaño más pequeño de 0.2-0.5 mm. La cinética de la reacción se ve pues ligeramente favorecida al disminuir el tamaño, pero el aumento de la superficie no es lo suficientemente significativo como para que aumente el número de sitios activos accesibles, por lo que la CRM se mantiene constante en los diferentes tamaños de partícula, estando comprendida entre 0.25-0.35 $mg\ g^{-1}$ en una atmósfera de combustión y 0.20 $mg\ g^{-1}$ en una atmósfera de gasificación. En este caso no se observa influencia de los supuestos efectos “chanelling” y de nuevo se pone de manifiesto que tales efectos solo se dieron con elevadas retenciones de mercurio, y cuando el proceso estaba gobernado principalmente por la reacción S-Hg.

Las Figuras 7.30-31 nos muestran la retención de arsénico en los carbones activos comerciales a diferente tamaño de partícula en ambas atmósferas.

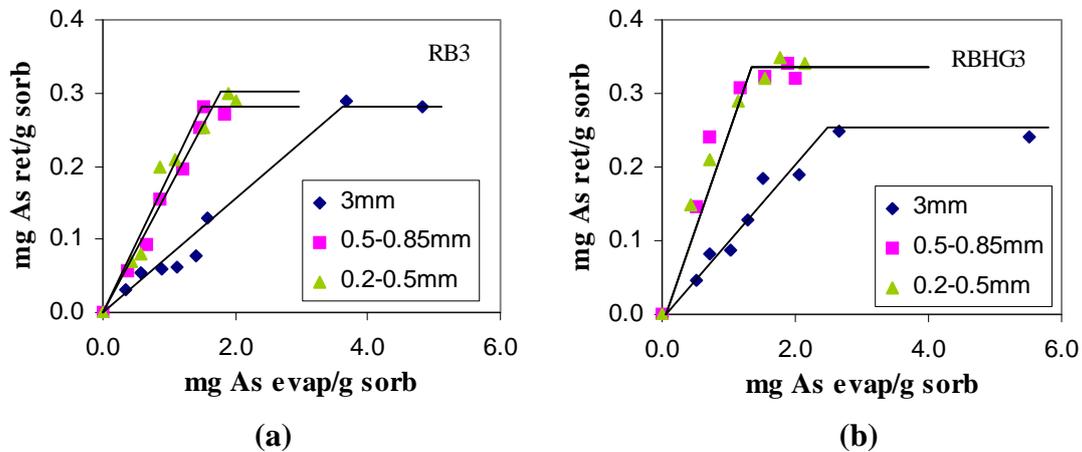


Figura 7.30.-Retención de arsénico (obtenido por evaporación de As_2O_3) en los carbones activos RB3 (a) y RBHG3 (b) a diferente tamaño de partícula en una atmósfera de combustión a 120°C.

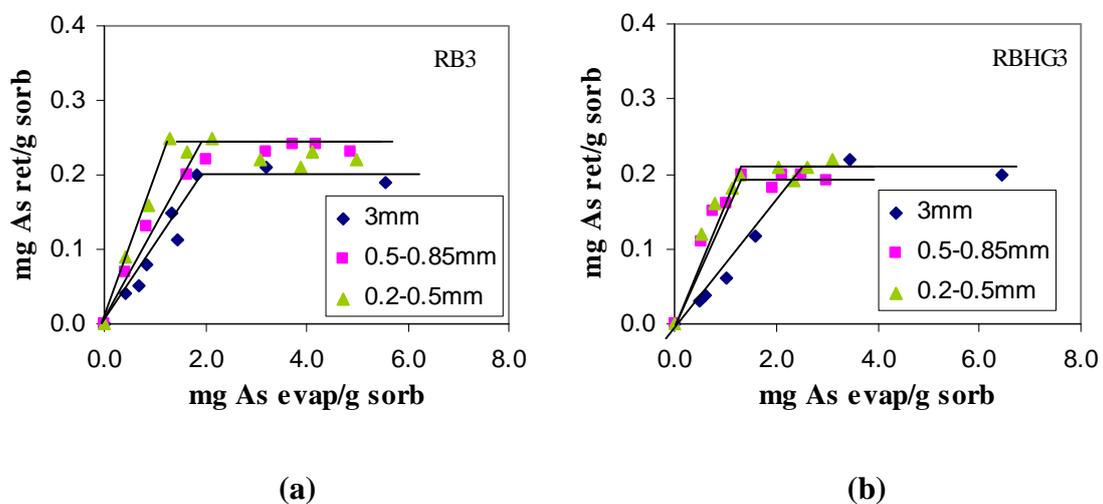


Figura 7.31.-Retención de arsénico (obtenido por evaporación de As_2O_3) en los carbones activos RB3(a) y RBHG3 (b) a diferente tamaño de partícula en una atmósfera de gasificación a 120°C.

7.2.1.2.-Influencia de las características del carbón activo

En las Figuras 7.32-33 puede observarse, de manera comparativa, la retención de arsénico para los carbones impregnados y sin impregnar al mismo tamaño de partícula.

Según datos bibliográficos (apartado 1.2.2) y de equilibrio termodinámico (apartado 4.1.2) no es de esperar que la presencia de azufre en los sorbentes pueda favorecer la retención de arsénico. Si comparamos entre si los carbones preparados sucede lo mismo que en los comerciales, la CRM es similar en todos ellos y por tanto no parece estar relacionada con la cantidad de azufre presente. En todos los casos los carbones activos preparados a partir de carbón tienen CRM superiores ($0.4\text{-}0.7\text{ mg g}^{-1}$) a los carbones activos comerciales ($0.2\text{-}0.3\text{ mg g}^{-1}$). Sin embargo el porcentaje de retención o eficiencia varía dentro de estos grupos de carbones (Tabla 7.14). Las mayores eficiencias se producen en los carbones activos comerciales molidos y en los carbones preparados con mayor área superficial.

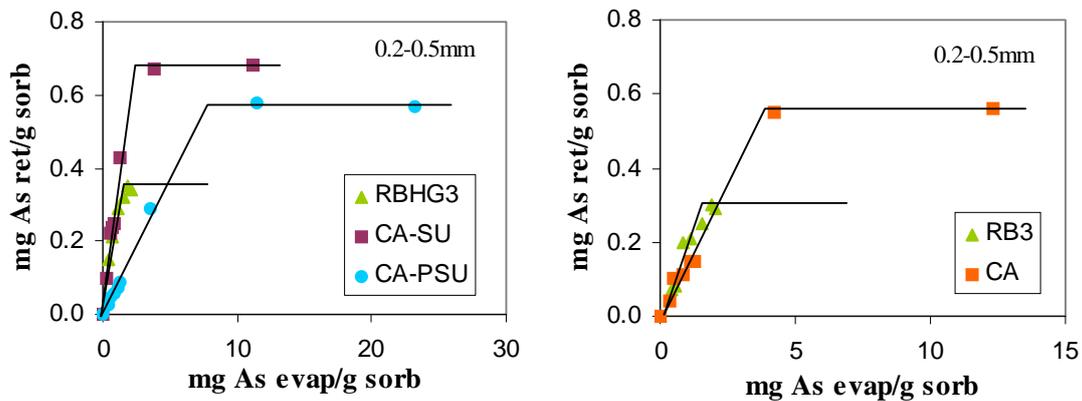


Figura 7.32.-Retención de arsénico (obtenido por evaporación de As_2O_3) en los diferentes carbones activos con y sin azufre en una atmósfera de combustión a 120°C .

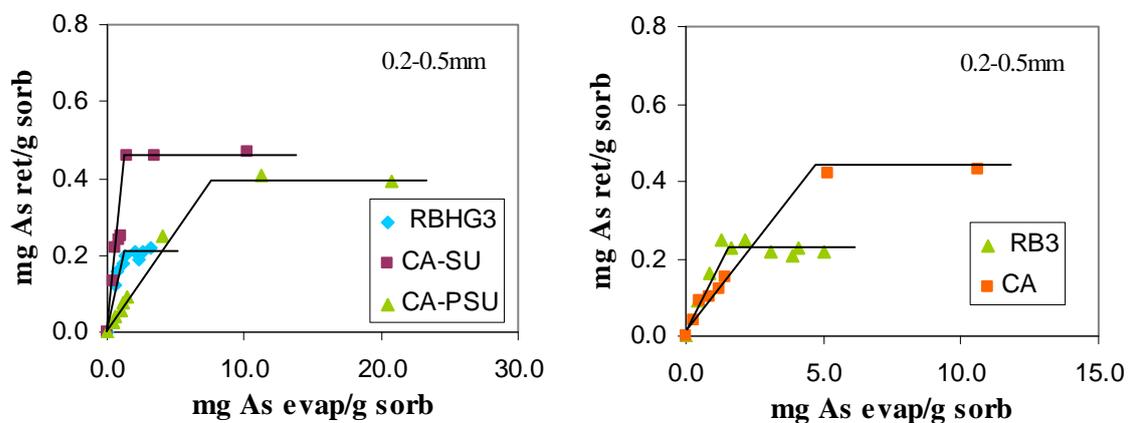


Figura 7.33.-Retención de arsénico (obtenido por evaporación de As_2O_3) en los diferentes carbones activos con y sin azufre en una atmósfera de gasificación a 120°C .

7.2.1.3.-Influencia de la atmósfera gaseosa

De igual forma que se hizo para el mercurio, la influencia de la composición gaseosa deberá evaluarse a partir del conocimiento sobre las posibles diferencias en cuanto a las especies de arsénico presentes en condiciones de una atmósfera oxidante o reductora y también en cuanto a la presencia de otras especies, como los compuestos de azufre y el vapor de agua, que pueden modificar la superficie de estos sorbentes. Sin embargo, a partir de datos teóricos no cabe esperar que el incremento en el contenido de azufre favorezca la retención de arsénico.

En lo que se refiere a las distintas especies de arsénico que pueden estar presentes en fase gas en condiciones de equilibrio (apartado 4.1.2), en una atmósfera de combustión se formaría $\text{As}_4\text{O}_{10}(\text{g})$, mientras que en una atmósfera de gasificación las especies presentes a las temperaturas de trabajo serían $\text{As}_4\text{S}_4(\text{g})$ y $\text{As}_4(\text{g})$ en similares proporciones. Puesto que basamos la predicción de especies en fase gas en el hecho de que se alcance el equilibrio termodinámico, en el caso del As no se llevó a cabo el estudio experimental en una atmósfera inerte, puesto que según estos cálculos en una atmósfera inerte no se formaría ninguna de las especies predichas en las atmósferas de combustión y gasificación.

Si observamos los resultados obtenidos en ambas atmósferas para los diferentes carbones activos (Tablas 7.14), podemos comprobar que, tanto el porcentaje de retención como la CRM son similares en la mayor parte de los casos. En los carbones activos preparados a partir de carbón, las CRM son ligeramente superiores en una atmósfera de combustión aunque, considerando la incertidumbre de los resultados, las diferencias no son muy significativas. Por lo tanto, o bien no se ha alcanzado el equilibrio y la especie de arsénico presente en fase gas es la misma en ambas atmósferas, o las especies de arsénico reaccionan o bien se retienen en ambos casos originando productos similares.

7.2.1.4.-Retención simultánea de azufre y arsénico

Los resultados obtenidos para la retención simultánea de azufre en los experimentos de retención de arsénico, muestran que esta retención tiene lugar en la misma medida que cuando se evaluaba en presencia de mercurio, sugiriendo que los centros activos en los que tienen lugar la retención de los compuestos de S y As son diferentes. De hecho, en los carbones activos comerciales (Figuras 7.34-35) las concentraciones de S en los sorbentes post-retención oscilan entre 6.40 y 6.79 % en el carbón impregnado con azufre y entre 1.10 y 1.89 % en el carbón activo sin impregnar al igual que en los sorbentes post-retención de mercurio. Por lo tanto, y al igual que observábamos en aquel caso, una pequeña proporción del azufre presente en la atmósfera gaseosa como SO_2 o como H_2S queda retenido simultáneamente al arsénico. Las cantidades de azufre retenidas son constantes, independientemente de la cantidad de compuesto de S que haya atravesado el lecho, es decir, la retención de azufre tienen lugar de manera relativamente rápida.

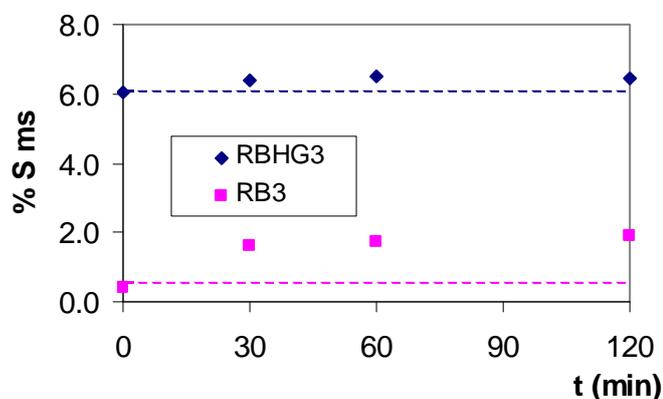


Figura 7.34.-Análisis de azufre en los experimentos de retención de arsénico en los carbones activos comerciales en una atmósfera de combustión al tamaño original a 120°C

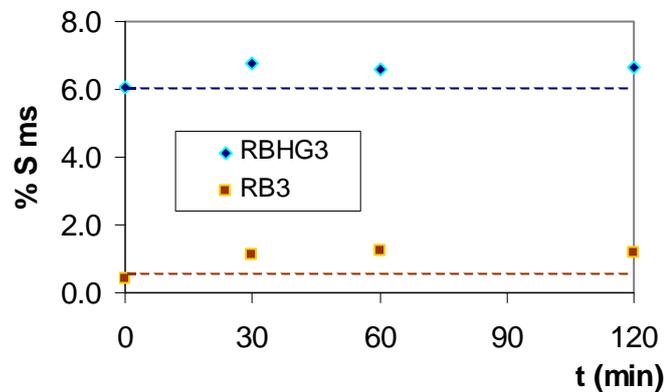


Figura 7.35.-Análisis de azufre en los experimentos de retención de arsénico en los carbones activos comerciales en una atmósfera de gasificación al tamaño original a 120°C

En cuanto a la retención de azufre en los experimentos realizados con los carbones activos preparados a partir de carbón mineral (Figuras 7.36-37), nuevamente nos encontramos con resultados muy similares a los obtenidos cuando se estudiaba la retención de mercurio. El carbón sin impregnar CA es el único de los tres que retiene pequeñas cantidades del azufre presente en la corriente gaseosa, tanto de una atmósfera de combustión como de gasificación, pero la saturación de S en este sorbente no se alcanza tan rápido como en los carbones comerciales y aumenta ligeramente a medida que aumentamos la cantidad de SO_2 o H_2S que pasa a través del lecho.

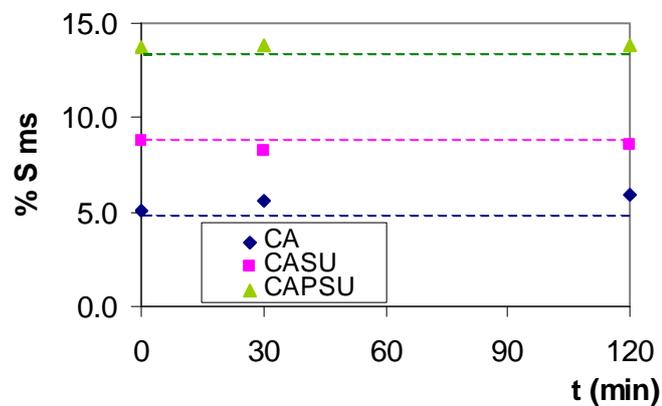


Figura 7.36.-Análisis de azufre en los experimentos de retención de arsénico en los carbones activos preparados a partir de carbón en una atmósfera de combustión a 120°C

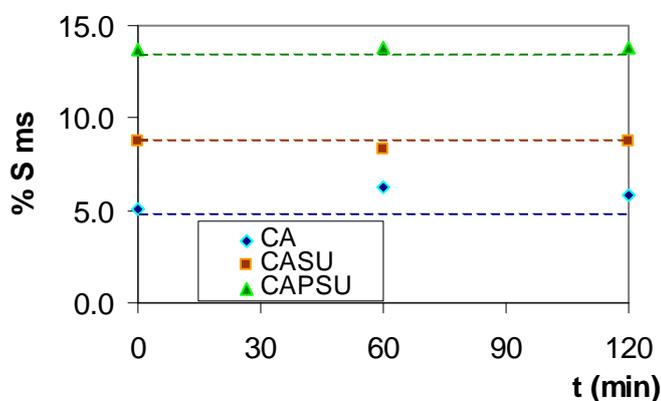


Figura 7.37.-Análisis de azufre en los experimentos de retención de arsénico en los carbones activos preparados a partir de carbón en una atmósfera de gasificación a 120°C

7.2.1.5.-Estabilidad térmica de la especie adsorbida

El tratamiento térmico durante distintos periodos de tiempo (30 y 60 min), a 120°C, en las dos atmósferas de trabajo libres de arsénico, se planteó suponiendo que el arsénico que permanece retenido en el sorbente tras el mismo se encuentra en una forma estable. En la Tabla 7.15 se comparan los resultados obtenidos antes y después de dicho tratamiento térmico para cada carbón activo. En los carbones activos comerciales se pierde aproximadamente un 25% de arsénico retenido en ambas atmósferas de trabajo, mientras que en los carbones CA, CASU y CAPSU la pérdida de arsénico fue muy inferior, prácticamente despreciable, sugiriendo que en ambos tipos de carbones la retención tuvo lugar por distintos mecanismos y que el de retención de As en los carbones preparados a partir de carbón dio lugar a uniones mucho más fuertes.

Tabla 7.15.-Comparación de las concentraciones de arsénico retenido antes y después del tratamiento térmico en los diferentes carbones activos a 120°C

	Sorbente	Tamaño de partícula (mm)	mg As g ⁻¹ evaporado	mg As g ⁻¹ retenido antes	mg As g ⁻¹ retenido después ½ h	mg As g ⁻¹ retenido después 1 h
Combustión	RB3	3	4.81	0.28±0.03	0.20±0.02	0.21±0.02
	RBHG3	3	5.51	0.24±0.02	0.18±0.01	0.17±0.02
	CA	0.2-0.5	12.3	0.56±0.04	0.50±0.04	0.52±0.03
	CASU	0.2-0.5	11.2	0.68±0.04	0.61±0.04	0.59±0.04
	CAPSU	0.2-0.5	23.2	0.57±0.04	0.51±0.03	0.52±0.02
Gasificación	RB3	3	15.6	0.20±0.02	0.15±0.02	0.14±0.03
	RBHG3	3	15.4	0.21±0.02	0.15±0.02	0.16±0.02
	CA	0.2-0.5	10.6	0.42±0.05	0.35±0.02	0.37±0.04
	CASU	0.2-0.5	10.2	0.46±0.03	0.39±0.03	0.40±0.04
	CAPSU	0.2-0.5	20.7	0.41±0.05	0.37±0.03	0.35±0.03

7.2.1.6.-Discusión de los resultados obtenidos en la retención de arsénico en carbones activos

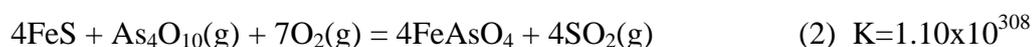
Es importante recordar aquí que el objetivo inicial del trabajo era la retención de mercurio en carbones activos y fundamentalmente en carbones activos conteniendo azufre, y que la evaluación sobre la posible retención de especies de arsénico y selenio se planteó como un beneficio añadido, lo que significa que los carbones evaluados pueden no poseer las mejores características para llevar a cabo la retención de arsénico.

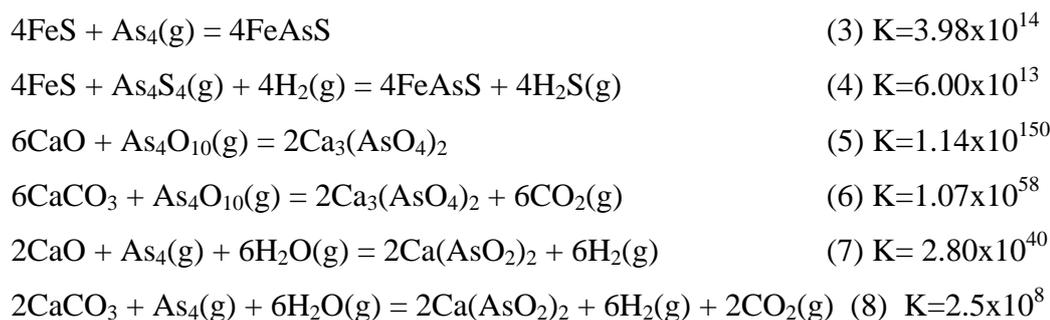
La primera conclusión que se extrae de los resultados obtenidos es que, como cabía esperar, la presencia de azufre en estos carbones no ejerce ninguna influencia en la retención de arsénico en los mismos. Esto se concluye tanto si se comparan entre si los carbones comerciales (RB3 y RBHG3) como los preparados a partir de carbón (CA, CASU y CAPSU).

Comparando todos los carbones activos, se obtuvieron mejores CRM con los carbones activos CA, CASU y CAPSU que con los RB3 y RBHG3, aunque las diferencias no son muy elevadas. Si tratamos de relacionar la retención de arsénico con el área superficial de los carbones, observamos que no se produce aumento de la CRM

ni eficiencia para los carbones de mayor área y, muy por el contrario, son aquellos carbones activos que poseen las menores porosidades y superficies los que retienen una relativamente mayor concentración de arsénico. De hecho, aunque el porcentaje de retención de arsénico en los carbones activos comerciales aumenta al disminuir el tamaño de partícula, la CRM se mantiene constante. Si consideramos asimismo el posible carácter ácido de la superficie, comprobamos nuevamente que para RB3 y CA, que poseían un pH similar, las CRM difieren en mayor medida que lo hacen el RB3 y RBHG3. Por último, si tenemos en cuenta el contenido en especies minerales, que determinado como cenizas son del orden de 5% para los carbones comerciales, y del orden del 30-40% para los preparados a partir de carbones, podríamos concluir que en aquellos en los que el contenido de especies inorgánicas es mayor es en los que se producen las mayores retenciones. Con la única excepción del carbón CAPSU y de manera paralela en las atmósferas de combustión y gasificación, se observa que las mayores retenciones de arsénico se producen para los mayores contenidos en materia mineral.

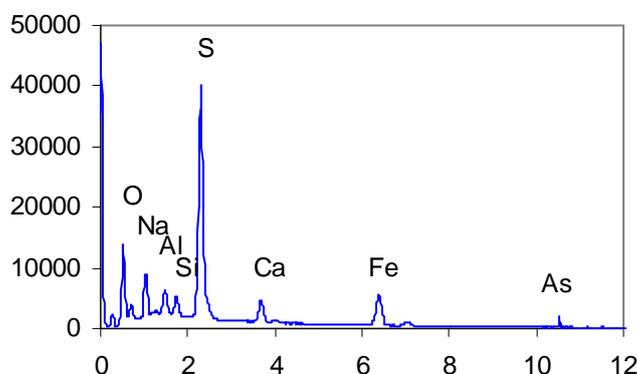
Aunque sin ninguna duda este hecho debería ser confirmado, si partimos de la hipótesis de que las especies inorgánicas presentes en estos carbones pudieran tener alguna influencia en la retención de arsénico, debemos plantearnos cuáles son las especies minerales que podrían reaccionar con las especies de arsénico en fase gas. Según estudios previos^{13, 75, 111} y a partir de datos teóricos, podríamos esperar que compuestos de Fe y/o de Ca, en las concentraciones adecuadas en la superficie del sorbente, podrían reaccionar con el arsénico. Si estas reacciones fueran posibles, los carbones activos preparados a partir de carbón que tienen una alta proporción en cenizas y un contenido de calcio, y fundamentalmente de hierro, superior al de los carbones activos comerciales (apartado 6.1) podrían dar lugar a una mejor retención de arsénico. Si las especies de arsénico presentes en fase gas son $\text{As}_4\text{O}_{10}(\text{g})$ en una atmósfera de combustión y $\text{As}_4\text{S}_4(\text{g})$ y $\text{As}_4(\text{g})$ en una atmósfera de gasificación, éstas podrían reaccionar con compuestos de Ca y Fe mediante las siguientes reacciones (1-8), todas posibles a 120°C:





De todos los compuestos utilizados en las reacciones 1-8, solamente el CaCO_3 ha sido identificado por DRX en los carbones. Sin embargo, tal y como se vio en el apartado 6.4, mediante análisis SEM/EDX se confirmó la presencia de hierro como sulfuro en la superficie de estos carbones. En la Figura 7.38 se muestra un ejemplo para el carbón CAPSU tras la retención de arsénico en una atmósfera de combustión. El carbón CAPSU es el más desfavorable en cuanto a que tiene una gran parte de su superficie recubierta con el polisulfuro de sodio.

Cuentas



keV

Figura 7.38.-Espectro obtenido por EDX en el carbón activo CAPSU tras la retención de arsénico en una atmósfera de combustión

Las reacciones más favorables se dan en condiciones oxidantes, lo que concordaría con el hecho de que las CRM sean ligeramente mayores en una atmósfera de combustión. En cuanto a los valores de eficiencia en los carbones preparados, el carbón CAPSU presenta el valor más bajo, probablemente debido a su recubrimiento con el polisulfuro que provoca una menor accesibilidad a la materia mineral.

Puesto que la retención de arsénico a través de una reacción con compuestos de Fe y/o Ca no puede ser demostrada, y hace difícil la justificación de las retenciones de arsénico en los carbones activos comerciales, otros mecanismos de retención no pueden ser descartados. La posible adsorción física puede ser considerada en estos carbones comerciales con elevada área superficial (apartado 6.3) y justificaría la pérdida de arsénico que se produce tras el tratamiento térmico. Como es de esperar, la velocidad de retención será mayor en los carbones molidos.

7.2.2.-Retención de arsénico en cenizas volantes

La capacidad de las cenizas volantes para la retención de arsénico en atmósferas típicas de combustión y gasificación a 120°C, se evaluó utilizando las mismas variables estudiadas en el caso del mercurio. En la Tabla 7.16 se muestran los resultados obtenidos en las diferentes condiciones de trabajo. Como puede observarse, las CRM son diferentes aunque del mismo orden (3-5 mg g⁻¹) para las distintas muestras estudiadas así como lo son las eficiencias (12-21 %). En trabajos previos^{90,111}, en los que se evaluaba la retención de arsénico a temperaturas superiores, comprendidas entre 350-550°C, en una atmósfera de gasificación de similar composición a la utilizada en este estudio, y con una ceniza volante de características muy similares a la CTP, se encontraron mayores CRM, comprendidas entre 2-17 mg g⁻¹, y mejores eficiencias, entre 16-73 %, respectivamente. Aunque este hecho deberá ser evaluado en mayor extensión, estos datos sugieren que un aumento de la temperatura supone una mayor retención de arsénico en las cenizas volantes.

7.2.2.1.-Influencia de la concentración y características de la materia carbonosa presente en las cenizas (inquemados)

Para evaluar la capacidad de retención de arsénico en cenizas o fracciones con distinto contenido y características de la materia carbonosa, se han considerado las variaciones que se producen en las cenizas volantes CTA y sus diferentes fracciones enriquecidas en inquemados. Tanto en los resultados que se dan en la Tabla 7.16 de CRM y eficiencias, como en la Figura 7.39, en donde se representa de forma comparativa cómo tiene lugar la retención de arsénico en las diferentes fracciones de la ceniza volante CTA, puede observarse que, a medida que aumenta la cantidad de materia carbonosa, la retención es

ligeramente superior en ambas atmósferas de trabajo, aunque estas diferencias no son muy significativas. Considerando los resultados obtenidos en la retención de arsénico en carbones activos, así como los resultados de trabajos previos anteriormente mencionados^{90,111}, no se esperaba que las retenciones de arsénico en las cenizas estuviera relacionada con el contenido en inquemados. Las retenciones de arsénico en los carbones activos fueron de hecho muy inferiores en todos los casos a las obtenidas en las cenizas volantes y sus fracciones.

Tabla 7.16.-Retención de arsénico en las cenizas volantes en diferentes atmósferas a 120°C

Sorbente	LOI %	combustión		gasificación	
		CRM mg g ⁻¹	Eficiencia %	CRM mg g ⁻¹	Eficiencia %
CTA orig	5.7	2.83	12±4	2.10	12±4
CTA >150	22.4	3.50	13±6	2.90	15±6
CTA >150 agl	73.0	4.23	18±9	3.77	18±5
CTP orig	3.8	5.30	17±6	4.51	21±5

Por otra parte, si comparamos las retenciones de arsénico en las cenizas con las obtenidas para el mercurio, podemos observar que son del mismo orden y pueden considerarse comparables a las que se producen con HgCl₂, aunque muy inferiores a las que tienen lugar con el Hg⁰ en la atmósfera de combustión.

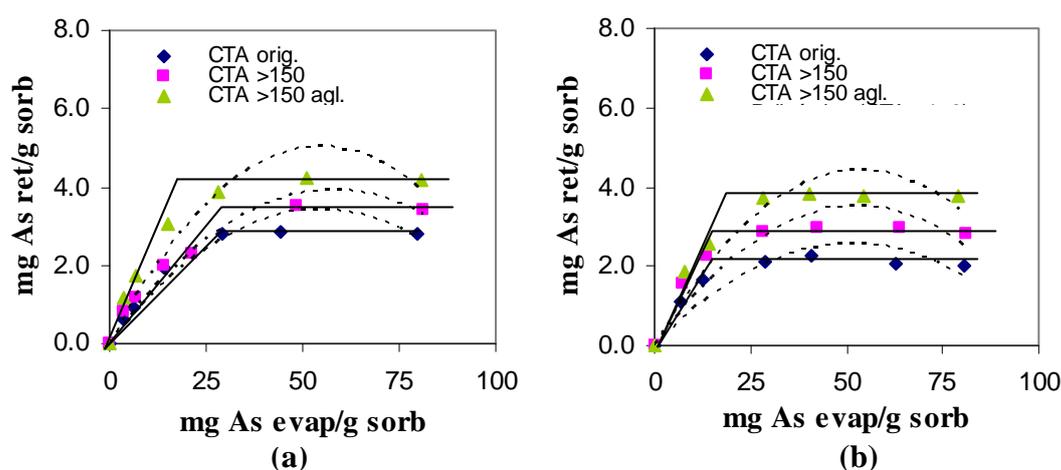


Figura 7.39.-Retención de arsénico en las cenizas volantes CTA a diferente contenido en inquemados en una atmósfera de combustión (a) y de gasificación (b) a 120°C

7.2.2.2.-Influencia de las características morfológicas y de la composición mineral de la ceniza volante

Para evaluar la influencia de las características de las cenizas volantes debidas a su distinto origen, se ha comparado el comportamiento de las dos cenizas (CTA y CTP) que fueron obtenidas en diferentes tipos de calderas, en las que se quemaban carbones y mezclas de distinta naturaleza y, como consecuencia, de composiciones muy diferentes

Los resultados de la retención de arsénico en ambas cenizas volantes, denominadas originales, se muestran de forma comparativa en la Figura 7.40. En las cenizas volantes CTP se obtienen mejores retenciones, tanto en una atmósfera de combustión como de gasificación, llegando a alcanzarse eficiencias del orden del 20% y CRM de 5 mg g^{-1} . Sin embargo estas diferencias, consideradas en valor absoluto, no son especialmente significativas, y no parecen estar relacionadas con el contenido en materia carbonosa que poseen ambas muestras. Considerando estos resultados de manera comparativa a los observados cuando se evaluaban las retenciones en las fracciones de CTA, y tratando de correlacionar estas diferencias en la retención de arsénico en las distintas muestras, puede observarse que existe una relación directa entre la retención de arsénico y el área superficial y tamaño de partícula (apartados 3.2 y 6.3), aunque no en cuanto a la concentración de ninguno de los constituyentes inorgánicos que las forman (apartado 6.1).

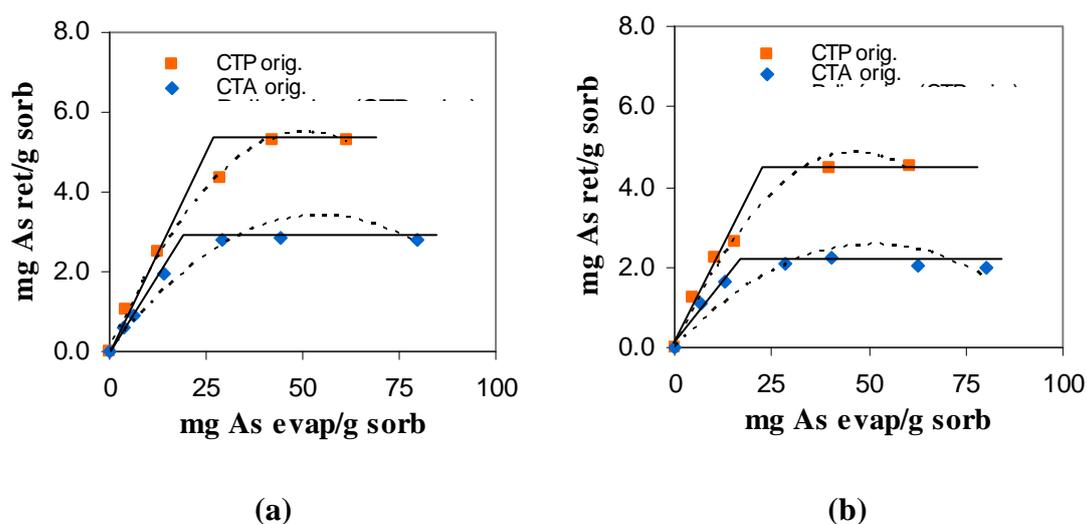


Figura 7.40.-Retención de arsénico en las cenizas volantes CTA y CTP originales en una atmósfera de combustión (a) y de gasificación (b) a 120°C

7.2.2.3.- Influencia del compuesto de arsénico en fase gas y de la atmósfera gaseosa

Las diferencias existentes entre las especies presentes en condiciones oxidantes de una atmósfera de combustión, en donde la especie mayoritaria en equilibrio sería $\text{As}_4\text{O}_{10}(\text{g})$, y reductoras, de una atmósfera de gasificación en donde se formaría fundamentalmente $\text{As}_4\text{S}_4(\text{g})$ y $\text{As}_4(\text{g})$, ya fueron discutidas en la evaluación de la retención de arsénico en carbones activos. Es pues esperable, en principio, que las cantidades de arsénico retenidas en ambos casos sean distintas. Sin embargo, y aún siéndolo, tales diferencias no son especialmente significativas (Tabla 7.16), como tampoco lo eran en los carbones activos, pudiendo interpretarse este hecho, bien como debido a que no llegue a alcanzarse el equilibrio termodinámico en ambas o en alguna de las dos atmósferas y las especies de arsénico en fase gas fueran las mismas, o bien como consecuencia de que el mecanismo de retención para las especies formadas en las distintas atmósferas sea similar. En cualquier caso, puede observarse que las retenciones son muy similares en cada muestra y solo ligeramente inferiores en la atmósfera de gasificación.

7.2.2.4.-Retención simultánea de azufre y arsénico

Los resultados obtenidos para las cenizas volantes (Figuras 7.41-42), y a diferencia de lo que ocurría con los carbones activos, muestran en todos los casos una pérdida de azufre en los experimentos post-retención de arsénico en condiciones oxidantes y reductoras. Estas pérdidas son más apreciables en la ceniza CTP, con mayor contenido en S que en la ceniza CTA, que originalmente contenía un 0.13 % de azufre. Este hecho ya se había observado cuando se evaluó la posible retención simultánea de S y Hg y será observado, como veremos más adelante, en los experimentos de retención de selenio, confirmándose que el azufre presente en las atmósferas gaseosa como SO_2 y H_2S no se retiene en las cenizas volantes a temperaturas del orden de 120°C y que, además, una elevada proporción del azufre, originalmente presente en las cenizas volantes producidas en la central térmica de lecho fluidizado, en la que se utiliza caliza, se elimina durante el calentamiento a 120°C en atmósferas típicas de combustión y gasificación de carbón.

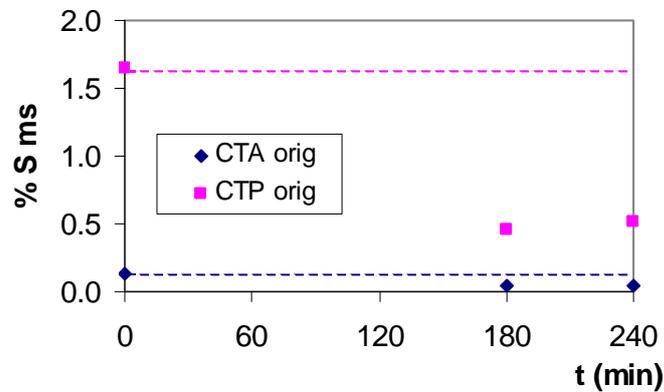


Figura 7.41.-Análisis de azufre en los experimentos de retención de arsénico en las cenizas volantes originales en una atmósfera de combustión a 120°C

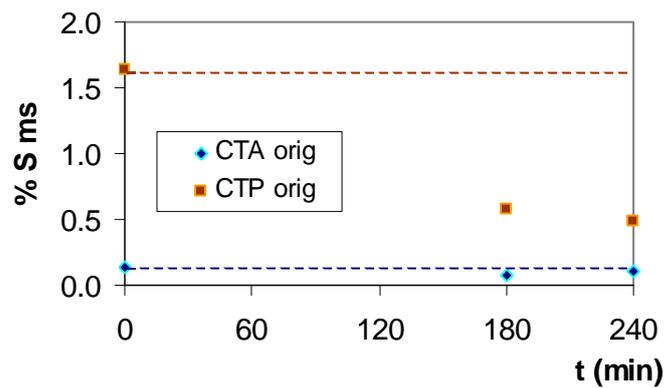


Figura 7.42.-Análisis de azufre en los experimentos de retención de arsénico en las cenizas volantes originales en una atmósfera de gasificación a 120°C

7.2.2.5.-Estabilidad térmica de la especie adsorbida

Al someter los sorbentes a tratamientos térmicos tras los experimentos de retención en las atmósferas de combustión y gasificación, durante distintos periodos de tiempo, se encontró que el arsénico retenido en las cenizas volantes estaba en una forma estable a la temperatura de 120°C (Tabla 7.17).

Tabla 7.17.-Comparación de las concentraciones de arsénico retenido antes y después del tratamiento térmico en las cenizas volantes a 120°C

	Sorbente	mg As g ⁻¹ evaporado	mg As g ⁻¹ retenido antes	mg As g ⁻¹ retenido después ½ h	mg As g ⁻¹ retenido después 1 h
Comb	CTA orig	79.5	2.82±0.08	2.75±0.07	2.78±0.08
	CTP orig	61.3	5.28±0.10	5.20±0.09	5.18±0.04
Gasif	CTA orig	80.5	2.11±0.05	2.08±0.06	2.15±0.10
	CTP orig	60.8	4.49±0.04	4.45±0.05	4.53±0.08

Estos resultados concuerdan con los obtenidos en los carbones activos preparados a partir de carbón, que tenían un alto contenido en cenizas, y donde también el arsénico era estable a 120°C (Tabla 7.15).

7.2.2.6.-Discusión de los resultados obtenidos en la retención de arsénico en cenizas volantes

Señalaremos en primer lugar que las retenciones de arsénico en las cenizas volantes fueron similares en una atmósfera de combustión y gasificación, lo que sugiere que el mecanismo de retención y los productos formados sean similares.

El hecho de que se produzca una retención de arsénico ligeramente superior en aquellas fracciones de la ceniza CTA que poseen un mayor contenido en materia carbonosa, sugiere que una mayor área superficial, dentro de los límites ya comentados en las cenizas volantes, podría favorecer el proceso. Cuando se comparan las retenciones en la ceniza original CTP con las obtenidas en la ceniza original CTA, se observan mejores retenciones en la primera, que posee la mínima concentración de inquemados, pero la mayor área superficial. Por lo tanto y al igual que sugeríamos en la evaluación de la retención de arsénico en los carbones activos, no parece que la materia carbonosa sea la responsable directa de la captura de arsénico

Si nos centramos en la composición y concentración de los óxidos presentes en las cenizas, y tal y como se ha propuesto en trabajos previos¹¹¹, podemos considerar las posibles reacciones que pudieran producirse entre las especies de arsénico en fase gas y alguno de los óxidos, concretamente los de Ca y Fe. Tal y como se vio en el apartado

6.2, la ceniza CTP tiene un mayor porcentaje de Ca, bien como CaO (apartado 6.2) o como CaCO_3 (identificado por DRX, apartado 6.6), que podría reaccionar según las ecuaciones (5-8) formuladas en el apartado 7.2.1.6, lo que justificaría que la retención de arsénico en la ceniza CTP sea mayor (Tabla 7.16).

Puesto que los productos de estas reacciones, en las concentraciones supuestamente formadas y en una matriz tan heterogénea como son las cenizas volantes, no pueden ser directamente identificados por ninguna de las técnicas utilizadas en el presente estudio, con el fin de poder observar asociaciones entre elementos que apoyarían las reacciones postuladas entre As y óxidos de Ca y Fe, se ha recurrido a una técnica indirecta que permite la identificación de elementos en concentraciones del orden de las trazas en una superficie. Se trata del método de ablación con láser acoplada a un equipo ICP-MS (LA-ICP-MS), que permite la identificación y estimación de elementos presentes en una superficie, con límites de detección cuatro órdenes de magnitud por debajo de los límites de EDX acoplado a un microscopio electrónico de barrido (SEM), que también se ha empleado en este estudio. En el Anexo V se detalla en que consiste la técnica y el procedimiento empleado en nuestro trabajo. Utilizando LA-ICP-MS en las muestras de cenizas post-retención de arsénico se ha podido observar que el arsénico se encuentra concentrado en las partículas en las cuales el Ca está presente. Las relaciones entre As y Ca fueron estimadas mediante correlación entre las señales (cuentas) de ambos elementos, obteniéndose coeficientes de correlación entre 0.82-0.85 para el As/Ca en ambas cenizas volantes y en las dos atmósferas de trabajo (Figura 7.43).

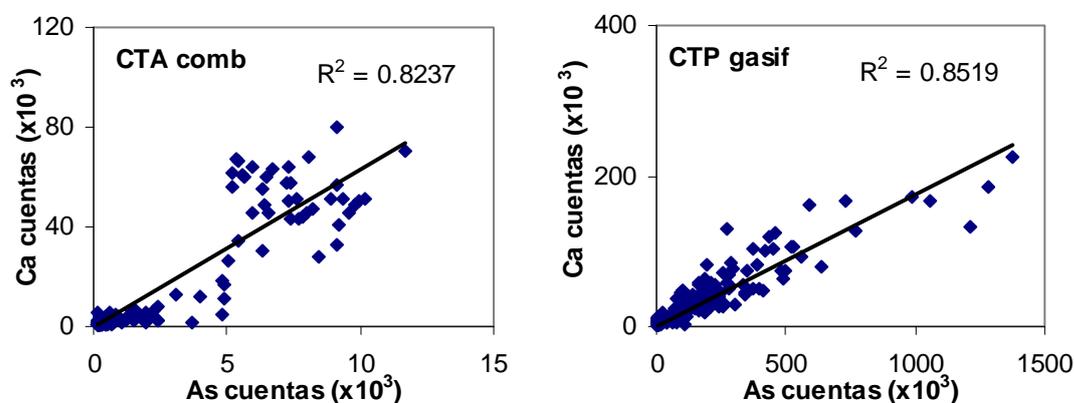


Figura 7.43.-Correlación obtenida entre As/Ca en las cenizas volantes CTA y CTP en una atmósfera de combustión y gasificación

Considerando las posibles reacciones entre las especies de arsénico en fase gas y los compuestos de Fe, (1-4) también propuestas en el apartado 7.2.1.6, y fundamentalmente las reacciones que pudieran tener lugar con los óxidos, los compuestos que podrían formarse teóricamente serían FeAsO_4 y FeAsS en una atmósfera de combustión y gasificación, respectivamente. En este caso, tanto mediante SEM/EDX analizando partículas independientes, como mediante LA-ICP-MS, analizando una serie de partículas, se han podido observar asociaciones Fe/As. Mediante SEM/EDX hemos podido confirmar la presencia de arsénico concentrado en algunas partículas conteniendo Fe y S (Figuras 7.44-45), aunque no en todas las identificadas (Figura 7.46), y mediante LA-ICP-MS las asociaciones Fe-As se confirmaron, observándose que a medida que aumentaba la concentración de As aumentaba también la de Fe en ambas cenizas volantes y en las dos atmósferas (Figura 7.47), siendo los coeficientes de correlación de 0.87-0.90, en las atmósferas de combustión y gasificación respectivamente.

Cuentas

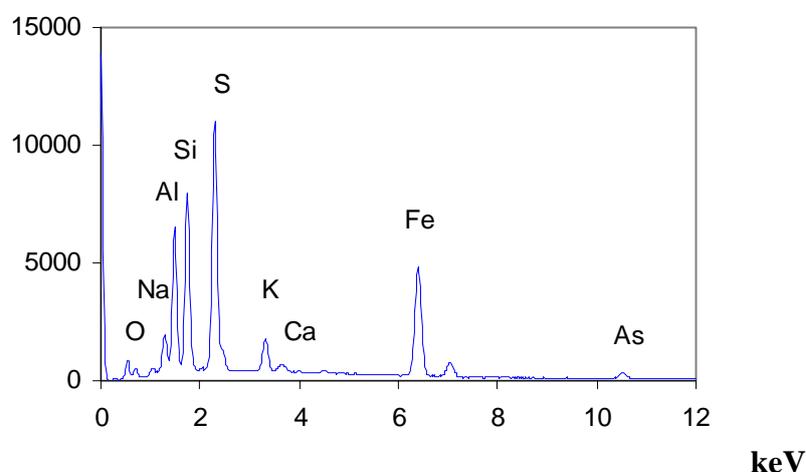


Figura 7.44.-Ejemplo de análisis por EDX de una partícula conteniendo Fe y As en las cenizas volantes CTP en una atmósfera de gasificación

Los datos teóricos basados en datos de equilibrio para las reacciones 1-8 concuerdan con el hecho de que en una atmósfera de gasificación la retención sea ligeramente inferior a la de la atmósfera de combustión, de igual modo que ocurría en los carbones activos. Además, los resultados del estudio de estabilidad térmica de la especie retenida, en los que no se producen pérdidas de arsénico, apoyarían el hecho de que se produzca algún tipo de reacción como las anteriormente mencionadas.

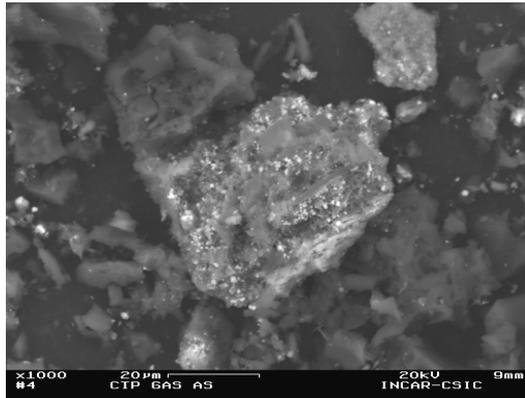


Figura 7.45.- Fotografía obtenida por SEM de una partícula de sulfuro de hierro y arsénico en la ceniza volante CTP en una atmósfera de gasificación.

Cuentas

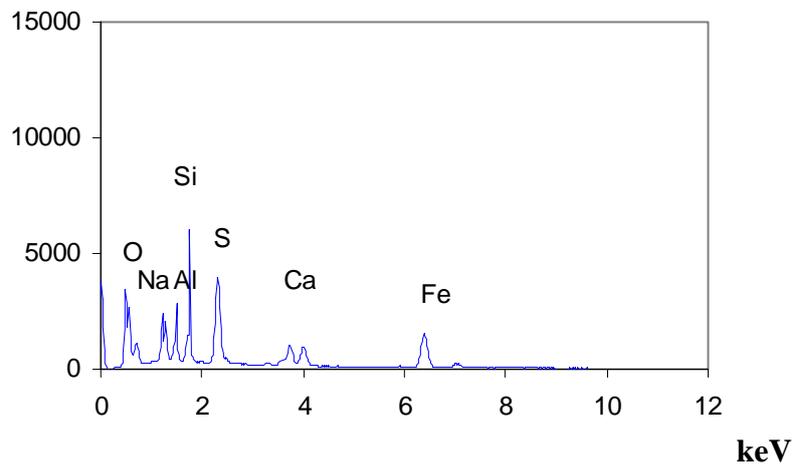


Figura 7.46.- Ejemplo de análisis por EDX de una partícula conteniendo Fe y no As en las cenizas volantes CTP en una atmósfera de gasificación

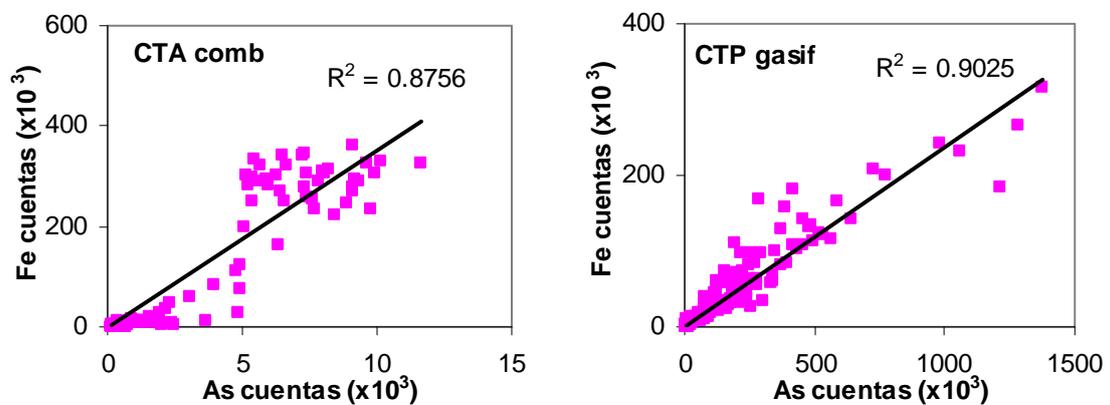


Figura 7.47.- Correlación obtenida entre As/Fe en las cenizas volantes CTA y CTP en una atmósfera de combustión y gasificación

7.3.-RETENCIÓN DE ESPECIES DE SELENIO EN DISTINTOS SORBENTES Y CONDICIONES

7.3.1.-Retención de selenio en carbones activos

Al igual que ocurre con el arsénico, son pocos los estudios en los que se ha evaluado la posible utilización de carbones activos para la retención de especies de selenio en fase gas. En el presente trabajo se han estimado estas retenciones de manera comparativa a como se hizo con el arsénico y en las mismas condiciones en las que se llevó a cabo el estudio para la retención de mercurio. En la Tabla 7.19 se muestran los resultados obtenidos a 120°C en distintas condiciones y en todos los carbones. Debe destacarse que las CRM se encuentran dentro del rango de las obtenidas en trabajos previos que se hicieron en una atmósfera de N₂ y que oscilaban entre 0.5-2.0 mg g⁻¹.

De nuevo, y al igual que en el resto de elementos, se evaluó la posible condensación de selenio evaporado a temperatura superior a la temperatura del lecho de sorbente. Los resultados obtenidos sobre un lecho inerte (arena) se muestran en la Tabla 7.18. Como puede observarse se produce una ligera condensación de Se en la atmósfera de combustión. La cantidad de Se retenida en la sustancia considerada como inerte es muy inferior a la mayor parte los valores de retención encontrados en los carbones activos (Tabla 7.19), pero ha de tenerse en consideración. El hecho de que para la misma concentración de Se en fase gas la condensación sobre la sustancia inerte varíe, puede considerarse como una primera confirmación de que las especies de Se en fase gas presentes en ambas atmósferas pueden ser diferentes.

Tabla 7.18.-Retención de selenio en arena en una atmósfera de combustión y gasificación a 120°C

Fuente de elemento	Atmósfera	mg de elemento/g de arena
Se	Combustión	0.275
	Gasificación	0.060

7.3.1.1.-Influencia del tamaño de partícula

Para poder estudiar la influencia del tamaño de partícula en la retención de selenio se emplearon de nuevo los carbones activos comerciales en los tres tamaños y los experimentos se llevaron a cabo tal y como se ha descrito para el mercurio y el arsénico. Como puede observarse en las Figuras 7.48-49, una disminución de tamaño desde el original de 3 mm hasta la fracción 0.2-0.5 mm no produce diferencias significativas en la retención de selenio en los carbones activos RB3 y RBHG3. Se observan, sin embargo, ligeras diferencias cuando el efecto de la disminución del tamaño de partícula se evalúa en las dos atmósferas de trabajo, puesto que en condiciones oxidantes, típicas de una atmósfera de combustión de carbón, una disminución de tamaño no afecta a la retención de selenio en ninguno de los carbones activos comerciales, mientras que en la atmósfera de gasificación de carbón sí se observa un ligero aumento, tanto de la eficiencia como de la CRM al disminuir el tamaño de partícula, especialmente cuando pasamos del tamaño original de 3 mm al de 0.5-0.85 mm.

Tabla 7.19.-Retención de selenio (obtenido por evaporación de Se) en todos los carbones activos en diferentes condiciones a 120°C.

Sorbente	Tamaño de partícula (mm)	Combustión		Gasificación	
		CRM mg g ⁻¹	Eficiencia %	CRM mg g ⁻¹	Eficiencia %
RB3	3	3.02	3±1	4.85	44±8
	0.5-0.85	3.21	4±1	5.58	73±3
	0.2-0.5	3.11	4±1	5.78	70±3
RBHG3	3	3.27	4±1	4.59	46±10
	0.5-0.85	3.02	3±1	5.66	74±3
	0.2-0.5	3.33	3±1	5.73	76±5
CA	0.2-0.5	2.03	7±1	4.06	29±4
CASU	0.2-0.5	0.36	6±2	3.88	29±3
CAPSU	0.2-0.5	0.32	6±1	3.78	24±3

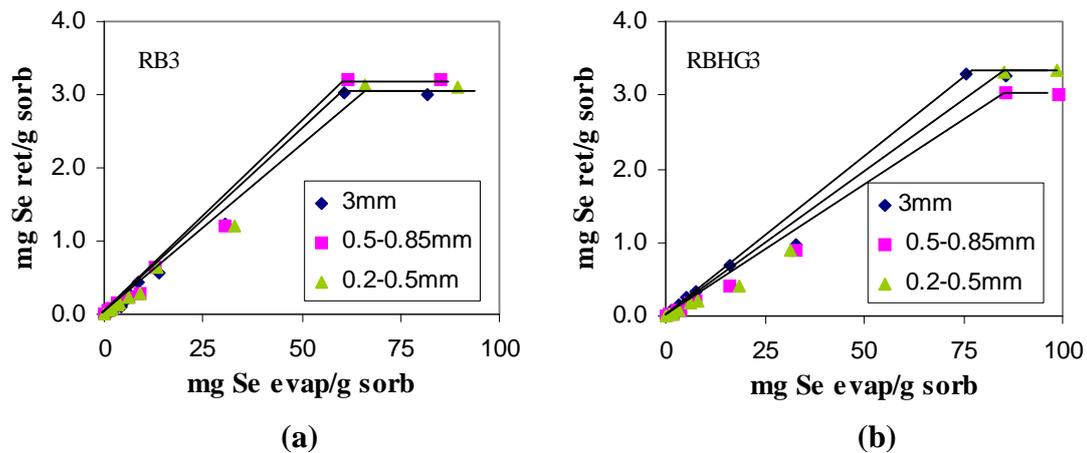


Figura 7.48.-Retención de selenio (obtenido por evaporación de Se) en los carbones activos comerciales a diferente tamaño de partícula en una atmósfera de combustión a 120°C.

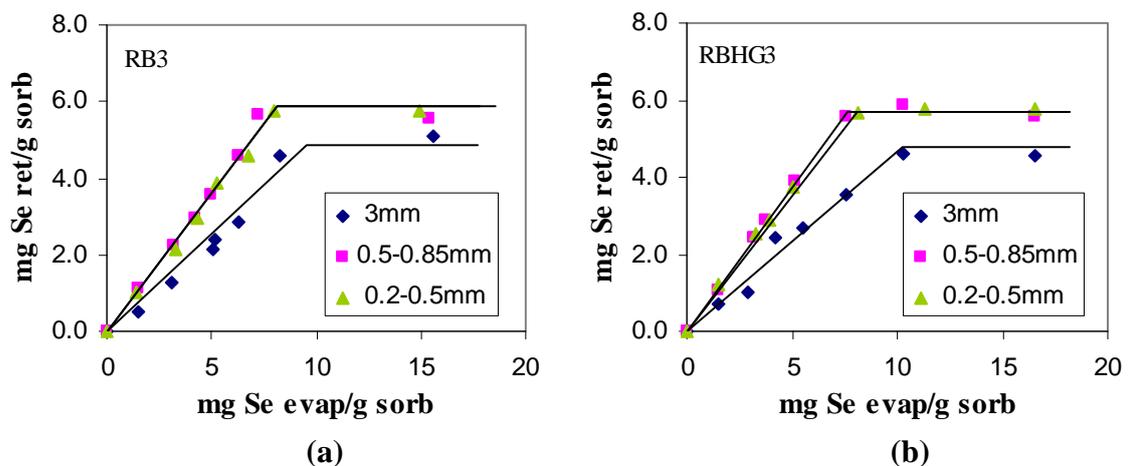


Figura 7.49.-Retención de selenio (obtenido por evaporación de Se) en los carbones activos comerciales a diferente tamaño de partícula en una atmósfera de gasificación a 120°C.

7.3.1.2.-Influencia de las características del carbón activo

Las CRM son superiores en los carbones activos comerciales (RB3 y RBHG3) que en los preparados a partir de carbón (CA, CASU y CAPSU), pero no se encuentran relacionadas con el contenido en azufre, siendo similares en los carbones RB3 y

RBHG3 de similares características texturales, y disminuyendo considerablemente en CASU y CAPSU respecto a CA, sobre todo en la atmósfera de combustión. (Tabla 7.19). Las mayores retenciones tienen lugar en los carbones de mayor área superficial, y esto ocurre en ambas atmósferas, independientemente de las diferencias que pueden observarse entre ellas. Las eficiencias, sin embargo, son similares en los dos carbones activos comerciales y también lo son en los tres carbones preparados. Las Figuras 7.50-51 muestran, de manera comparativa, la retención de selenio para los carbones activos impregnados y sin impregnar al mismo tamaño de partícula en las dos atmósferas de trabajo.

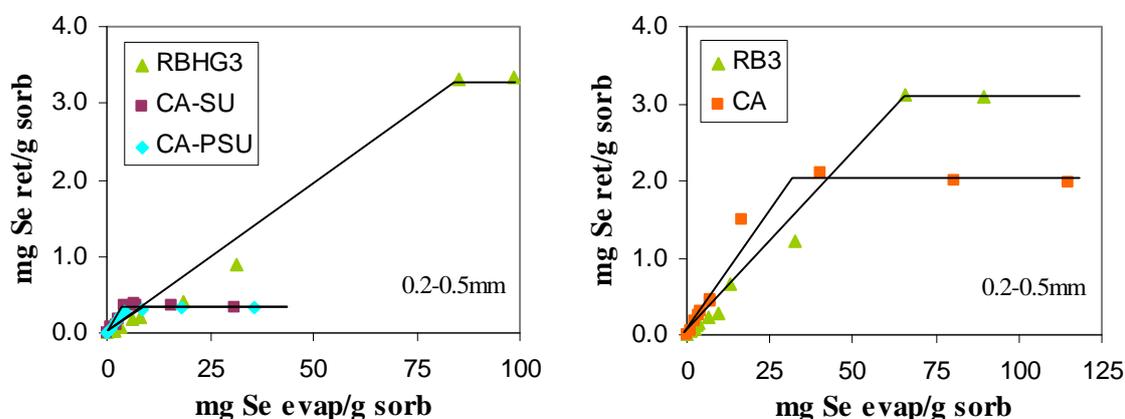


Figura 7.50.-Retención de selenio (obtenido por evaporación de Se) en los diferentes carbones activos con y sin azufre en una atmósfera de combustión a 120°C.

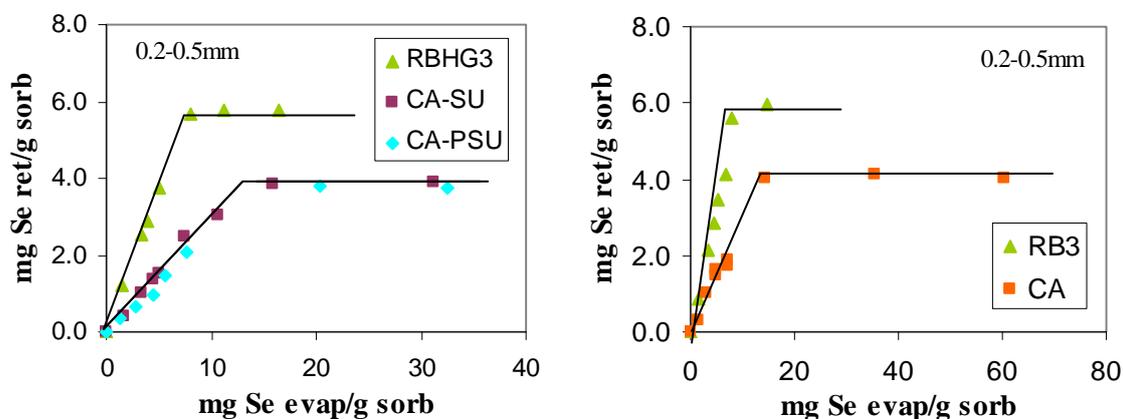


Figura 7.51.-Retención de selenio (obtenido por evaporación de Se) en los diferentes carbones activos con y sin azufre en una atmósfera de gasificación a 120°C.

7.3.1.3.-Influencia de la atmósfera gaseosa

De nuevo, y al igual que en el caso del mercurio y el arsénico, la influencia de la atmósfera gaseosa en la retención de selenio deberá evaluarse a partir del conocimiento sobre las posibles diferencias en cuanto a las especies de selenio presentes en condiciones de una atmósfera de combustión o gasificación, y en cuanto a la presencia, fundamentalmente de azufre y vapor de agua presentes en estas atmósferas, que puedan modificar las características y superficie de los carbones. Al igual que para el arsénico, a partir de datos teóricos no cabe esperar que el selenio reaccione con el azufre.

Según datos teóricos, las especies de selenio presentes en fase gas son diferentes en una atmósfera de combustión que de gasificación. Según cálculos termodinámicos (apartado 4.1.2) la única especie gaseosa de selenio en una atmósfera de combustión sería el SeO_2 , mientras que en una atmósfera de gasificación la especie formada es el H_2Se . En este caso, y al igual que ocurría con el arsénico, no se hizo un estudio comparativo en una atmósfera inerte. La especie formada en atmósfera de N_2 es distinta a la de las dos atmósferas de trabajo y por tanto no nos ayudaría a esclarecer los posibles mecanismos de retención (apartado 4.1.2). Por lo tanto, si se alcanza el equilibrio en las condiciones de trabajo, cabe esperar que la retención de selenio en carbones activos sea muy diferente dependiendo de la atmósfera gaseosa, y de hecho así ocurre. En la Tabla 7.19 puede observarse que, a diferencia de lo que ocurría con las especies de mercurio y de arsénico, las diferencias en la retención de selenio en las dos atmósferas son considerables. En todos los casos las CRM son mayores en una atmósfera de gasificación, y muy especialmente en los carbones CASU y CAPSU. Sin embargo, las diferencias más significativas se observan en las eficiencias, que son muy superiores en la atmósfera reductora, llegando a alcanzar valores del 75% en los carbones activos comerciales, mientras que nunca llegan al 10% en la atmósfera de combustión.

7.3.1.4.-Retención simultánea de azufre y selenio

Los resultados obtenidos en el análisis de azufre tras los experimentos de retención de selenio muestran la misma tendencia que la observada en presencia de mercurio o arsénico. En los carbones activos comerciales (Figuras 7.52-53) se observó que entre un 0.5-1% (en valor absoluto) de azufre en exceso es retenido por los sorbentes durante el experimento realizado en las dos atmósferas de trabajo. En los carbones preparados a partir de carbón (Figuras 7.54-55) de nuevo solamente el CA incrementa ligeramente su contenido en azufre.

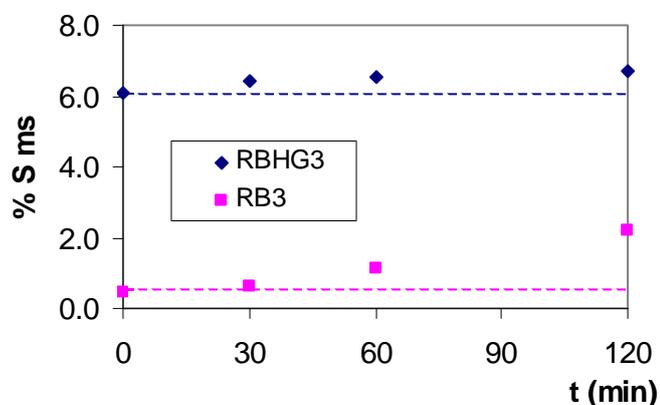


Figura 7.52.-Análisis de azufre en los experimentos de retención de selenio en los carbones activos comerciales en una atmósfera de combustión al tamaño original a 120°C

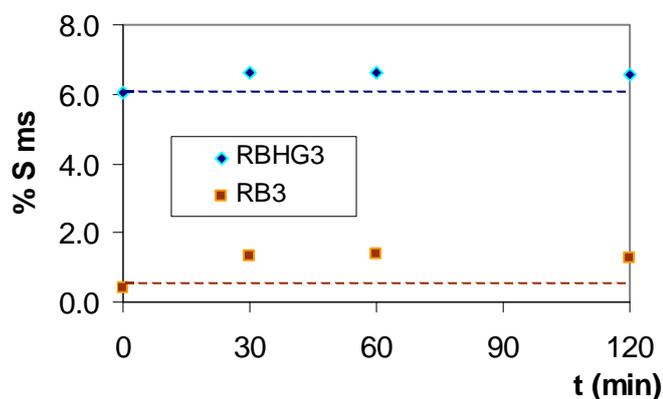


Figura 7.53.-Análisis de azufre en los experimentos de retención de selenio en los carbones activos comerciales en una atmósfera de gasificación al tamaño original a 120°C

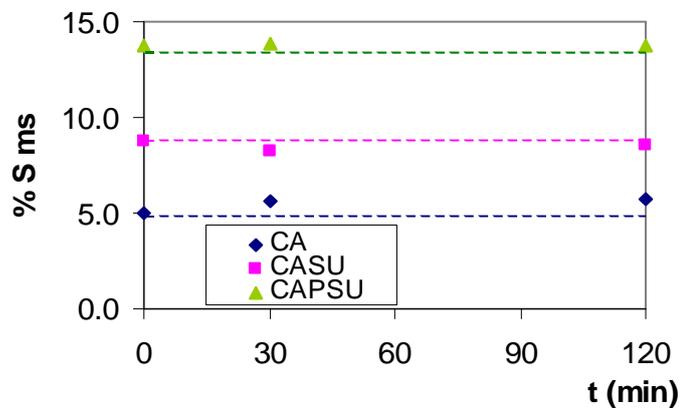


Figura 7.54.-Análisis de azufre en los experimentos de retención de selenio en los carbones activos preparados a partir de carbón en una atmósfera de combustión a 120°C

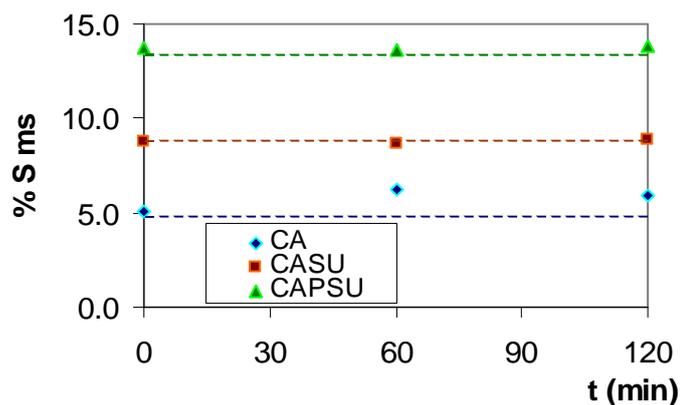


Figura 7.55.-Análisis de azufre en los experimentos de retención de selenio en los carbones activos preparados a partir de carbón en una atmósfera de gasificación a 120°C

7.3.1.5.-Estabilidad térmica de la especie adsorbida

Los resultados obtenidos en el tratamiento térmico en cada carbón activo durante 30 y 60 minutos y en las dos atmósferas de trabajo se muestran en la Tabla 7.20. Tanto en los carbones activos comerciales, como en los preparados a partir de carbón, se producen desorciones del elemento durante el calentamiento. El porcentaje de pérdida es similar, del orden del 20%, en las atmósferas de combustión y gasificación.

Tabla 7.20.-Comparación de las concentraciones de selenio retenido antes y después del tratamiento térmico en los carbones activos a 120°C

	Sorbente	Tamaño de partícula (mm)	mg Se g ⁻¹ evaporado	mg Se g ⁻¹ retenido antes	mg Se g ⁻¹ retenido después ½ h	mg Se g ⁻¹ retenido después 1 h
Combustión	RB3	3	81.9	3.01±0.09	2.56±0.12	2.54±0.08
	RBHG3	3	85.6	3.25±0.10	2.66±0.10	2.68±0.09
	CA	0.2-0.5	115.2	2.01±0.09	1.74±0.09	1.72±0.010
	CASU	0.2-0.5	30.8	0.34±0.05	0.25±0.05	0.25±0.06
	CAPSU	0.2-0.5	35.6	0.32±0.06	0.26±0.04	0.25±0.02
Gasificación	RB3	3	15.6	4.86±0.08	4.01±0.08	4.04±0.06
	RBHG3	3	16.5	4.57±0.10	3.92±0.12	3.85±0.14
	CA	0.2-0.5	60.3	4.05±0.09	3.32±0.09	3.40±0.10
	CASU	0.2-0.5	31.2	3.90±0.05	3.29±0.06	3.27±0.06
	CAPSU	0.2-0.5	32.6	3.79±0.02	3.02±0.04	3.05±0.04

7.3.1.6.-Discusión de los resultados obtenidos en la retención de selenio en carbones activos

La interpretación de los resultados obtenidos en el caso del selenio puede hacerse a partir de las dos observaciones más importantes. Por una parte, las diferencias encontradas en las dos atmósferas y por otra el hecho de que parte del selenio retenido se pierda durante el tratamiento térmico. La primera de estas conclusiones puede justificarse como debida a que las especies de selenio en ambas atmósferas son distintas y la segunda como consecuencia de que la retención en los carbones activos, en ambos casos, pueda tener lugar a través de la formación de uniones que no son térmicamente estables, lo que suele interpretarse como debido a una adsorción física.

La retención de selenio se produce de manera menos eficaz en la atmósfera de combustión, tanto en lo que se refiere a la CRM, como sobre todo, en lo que se refiere a la eficiencia. En general, las mayores retenciones se dan para los carbones de mayor área y son mínimas en los carbones CASU y CAPSU, con áreas de 86 y 24 m²g⁻¹. De

hecho, las CRM en la atmósfera de combustión son tan bajas como las que se producían en el sorbente considerado como inerte (Tabla 7.18)

Cuando trabajamos en condiciones reductoras de una atmósfera de gasificación las CRM son más elevadas, pero sobre todo lo son las eficiencias. En la atmósfera de gasificación, al igual que ocurría en la de combustión, las mayores retenciones se producen en los carbones de mayor área y disminuir el tamaño de partícula tiene un efecto positivo en la retención.

Mediante el análisis de Se en la superficie por XPS, se confirmó la presencia de especies distintas en los sorbentes post-retención obtenidos en las dos atmósferas estudiadas. Se^{4+} fue el único estado de oxidación presente en los carbones activos después de llevar a cabo los experimentos de retención en la atmósfera de combustión, y de Se^{2-} en los experimentos de gasificación. En la Tabla 7.21 se da un ejemplo de las energías de ligadura correspondientes a los sorbentes post-retención obtenidas en ambas atmósferas. Esto claramente demuestra que las especies retenidas son distintas y como consecuencia puede ser distinto el mecanismo de retención. Las conclusiones obtenidas mediante los resultados del análisis por XPS concuerdan con las predicciones a partir de datos termodinámicos (apartado 4.1.2), según las cuales la especie formada en una atmósfera de combustión era $\text{SeO}_2(\text{g})$ y el $\text{H}_2\text{Se}(\text{g})$ en la de gasificación.

Tabla 7.21.-Energías de ligadura (eV) de electrones internos de la muestra de carbón activos RB3 en una atmósfera de combustión y gasificación

Muestra	Atmósfera	Se 3d
RB3	Combustión	59.2 *
	Gasificación	56.0 **

*Componente próxima a 59.3 eV debida a SeO_2

** Componente próxima a 56.0 eV debida a seleniuro

A partir de los datos obtenidos, el mecanismo de retención de selenio no puede ser discutido, y podría haber sido distinto en ambas atmósferas, pudiendo haber tenido lugar tanto una adsorción física favorecida por una disminución de tamaño y por la mayor área superficial, y que también viene evidenciada por la pérdida de aproximadamente un 20% de selenio retenido tras el calentamiento, pero también

podría haber tenido lugar, al menos en parte, como consecuencia de una quimisorción, que no ha podido ser establecida.

7.3.2.-Retención de selenio en cenizas volantes

Los experimentos de retención de selenio en cenizas volantes se llevaron a cabo tal y como se han descrito para el mercurio y el arsénico. La eficiencia, junto con la CRM, fueron de nuevo los parámetros utilizados para evaluar los resultados. Aunque son pocos los trabajos previos en los que se evalúa la retención de selenio en cenizas volantes, las retenciones obtenidas en este trabajo son del mismo orden (Tabla 7.22) que las obtenidas en trabajos previos^{99,111}, en los que cenizas volantes de características similares a la CTP se emplean como sorbentes para retener selenio a altas temperaturas y en una atmósfera de gasificación. Según estos trabajos, las capacidades de retención máximas se encuentran entre 16-25 mg g⁻¹ con eficiencias entre 33-67% y para temperaturas entre 550-750°C, siendo los resultados más altos a las temperaturas superiores.

7.3.2.1.-Influencia de la concentración y características de la materia carbonosa presente en las cenizas (inquemados)

La evaluación de la posible retención de selenio en los inquemados presentes en las cenizas se ha llevado a cabo con el fin de evaluar esta retención de manera paralela al caso del mercurio. En la Figura 7.56 se muestra la retención de selenio para las fracciones de la ceniza CTA que tienen diferente contenido en inquemados. Como puede observarse la CRM y la eficiencia aumentan con la cantidad de materia carbonosa, tal y como ocurría con el Hg y As, aunque estas diferencias no son muy elevadas. Sin embargo, la ceniza CTP, que es la que tiene el menor contenido en materia carbonosa, consigue las mayores retenciones de selenio (Tabla 7.22). De acuerdo con los resultados obtenidos en los carbones activos y el estudio de trabajos anteriores^{93,111}, no se esperan grandes retenciones de selenio en la materia carbonosa.

Tabla 7.22.-Retención de selenio en cenizas volantes en diferentes atmósferas a 120°C

Sorbente	LOI %	combustión		gasificación	
		CRM mg g ⁻¹	Eficiencia %	CRM mg g ⁻¹	Eficiencia %
CTA orig	5.7	15.6	11±2	17.4	34±4
CTA >150	22.4	16.5	11±2	18.4	36±2
CTA >150 agl	73.0	17.7	12±2	19.3	37±4
CTP orig	3.8	17.8	15±2	21.5	35±6

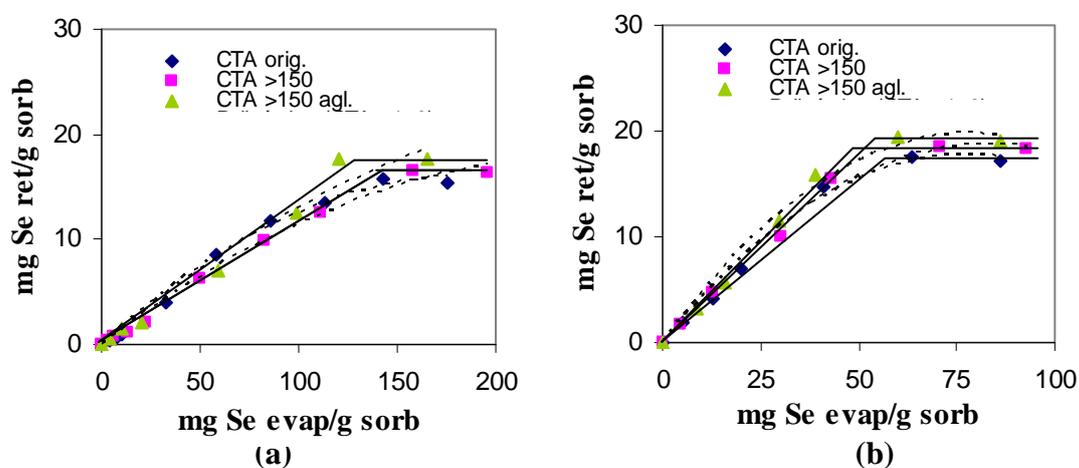


Figura 7.56.-Retención de selenio en las cenizas volantes CTA a diferente contenido en inquemados en una atmósfera de combustión (a) y de gasificación (b) a 120°C

7.3.2.2.-Influencia de las características morfológicas y de la composición mineral de la ceniza volante

Al igual que en los casos de Hg y As, la evaluación de la retención de selenio se llevó a cabo de manera comparativa con las cenizas CTA y CTP, de distinto origen y composiciones muy diferentes. En la Figura 7.57 se representa la retención en ambas cenizas originales en las atmósferas de trabajo. Aunque las retenciones pueden considerarse en todos los casos del mismo orden, se observa un ligero incremento en la ceniza CTP, comparada con la ceniza CTA original. En la ceniza CTP se obtienen mejores retenciones, con CRM del orden de 18-22 mg g⁻¹ y eficiencias de 15-35%,

siendo los mayores valores los obtenidos en una atmósfera de gasificación. Cuando se comparan entre sí las distintas fracciones de la ceniza CTA, no se observan tampoco grandes diferencias, produciéndose un ligero incremento en la retención de selenio al aumentar el contenido en inquemados, aunque este incremento no es especialmente significativo y podría estar relacionado con el ligero incremento en el área superficial.

Si estudiamos de forma comparativa las cenizas CTA y CTP, en cuanto a los constituyentes inorgánicos que la forman, podríamos encontrar una relación directa entre retención de selenio y contenido en Ca, puesto que es en CTP, la ceniza con mayor contenido en Ca total y CaO libre la que retiene más cantidad de selenio.

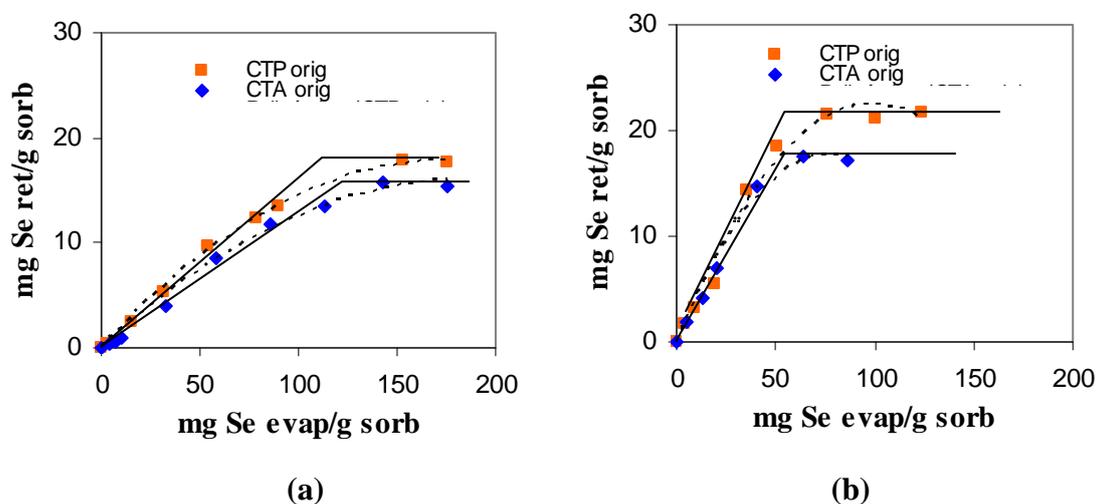


Figura 7.57.-Retención de selenio en las cenizas volantes CTA y CTP originales en una atmósfera de combustión (a) y gasificación (b) a 120°C

7.3.2.3.-Influencia del compuesto de selenio en fase gas y de la atmósfera gaseosa

Cuando se evaluó la retención de especies de selenio en carbones activos en atmósferas de combustión y gasificación se concluyó que, tal y como se predijo a partir de datos termodinámicos de equilibrios es muy probable que las especies de Se presentes en las atmósferas de combustión y gasificación sean diferentes. Como consecuencia de este hecho, podríamos esperar que las retenciones de selenio en las cenizas volantes, en ambas atmósferas, fueran diferentes y así ocurre. Tal y como puede verse en la Tabla 7.22, las eficiencias son superiores en la atmósferas de gasificación (tal y como ocurría

en los carbones activos), y también lo son las CRM, aunque con una diferencia no tan grande. Este hecho, al igual que se hizo con los carbones activos, podría interpretarse como debido a que la cinética se ve favorecida para la especie de selenio presente en la atmósfera de gasificación (H_2Se), pero los centros activos capaces de retener selenio en las cenizas son los mismos.

7.3.2.4.-Retención simultánea de azufre y selenio

Al igual que ocurriría con el mercurio y el arsénico, cuando los sorbentes utilizados son las cenizas volantes se observa una pérdida de azufre en las dos atmósferas, que puede llegar a ser de hasta un 1% en valor absoluto en el caso de las cenizas volantes CTP (Figuras 7.58-59).

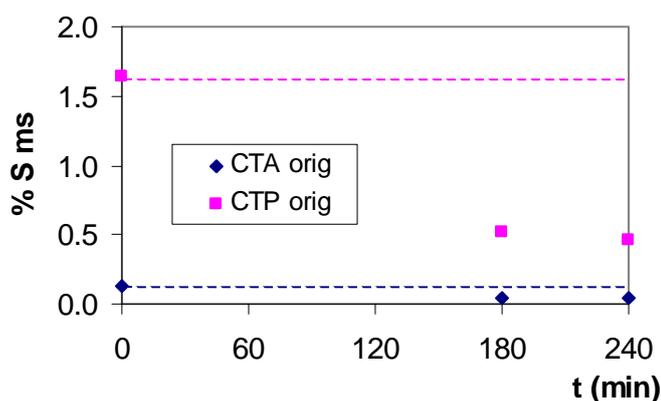


Figura 7.58.-Análisis de azufre en los experimentos de retención de selenio en las cenizas volantes originales en una atmósfera de combustión a 120°C

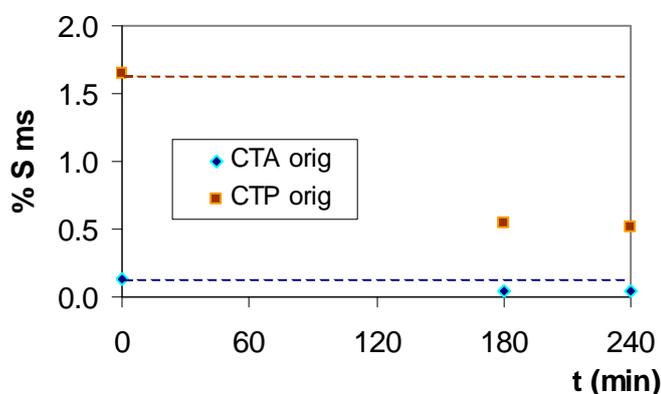


Figura 7.59.-Análisis de azufre en los experimentos de retención de selenio en las cenizas volantes originales en una atmósfera de gasificación a 120°C

7.3.2.5.-Estabilidad térmica de la especie adsorbida

Los resultados obtenidos en las cenizas volantes durante el tratamiento térmico se muestran en la Tabla 7.23. De igual modo que ocurría con los carbones activos, tanto en una atmósfera de combustión como de gasificación, se producen pérdidas de selenio entre el 15 y 20%, indicando que la retención de selenio es parcialmente reversible.

Tabla 7.23.-Comparación de las concentraciones de selenio retenido antes y después del tratamiento térmico en las cenizas volantes a 120°C

	Sorbente	mg Se g ⁻¹ evaporado	mg Se g ⁻¹ retenido antes	mg Se g ⁻¹ retenido después ½ h	mg Se g ⁻¹ retenido después 1 h
Comb	CTA orig	175.8	15.6±0.3	12.8±0.2	12.7±0.4
	CTP orig	175.9	17.7±0.2	15.1±0.2	15.4±0.3
Gasif	CTA orig	85.9	17.2±0.3	14.2±0.4	14.0±0.4
	CTP orig	123.5	21.5±0.4	17.5±0.4	17.4±0.3

7.3.2.6.-Discusión de los resultados obtenidos en la retención de selenio en cenizas volantes

Las retenciones de Se en las cenizas volantes, al igual que en el caso de los carbones activos, se mejoran en una atmósfera de gasificación respecto a la atmósfera de combustión, lo que se interpreta como debido a que las especies de selenio presentes en ambas atmósferas son diferentes.

La relación entre contenido en inquemados y retención de selenio no es muy significativa, y como en el caso del mercurio y arsénico, se observa un incremento muy ligero al aumentar el contenido en inquemados en la misma ceniza. Tampoco se observan diferencias que puedan ser asignadas a la naturaleza de las partículas que constituyen estos inquemados, como veíamos en el caso del mercurio, o al menos no se observan relaciones con el contenido en partículas isótropas, como se observaba para el mercurio. De hecho, en el caso del selenio, las retenciones siempre son superiores en

CTP, que es la muestra con menos contenido en materia carbonosa. Un ligero incremento del área superficial, consecuencia del incremento en el contenido en inquemados, supuso un aumento en el porcentaje y en la capacidad máxima de retención de selenio. De hecho, en la atmósfera de combustión la retención de selenio en CTP fue similar a la obtenida en la fracción $CTA > 150 \mu\text{g/l}$, de similar área superficial y distinta composición, lo que unido al hecho de que el selenio retenido es parcialmente eliminado tras el tratamiento térmico puede sugerir un posible mecanismo de adsorción física.

El hecho de que la ceniza CTP consiga las mayores retenciones también puede sugerir que la materia inorgánica, o alguno de los componentes de la misma, sean parcial o totalmente responsables de la retención de selenio. Según estudios previos^{92, 111} y datos teóricos, podemos pensar que algunas especies de Fe y de Ca pudieran reaccionar con el selenio presente en fase gas. En lo que se refiere al Ca, y cuando trabajamos en una atmósfera de combustión, podría esperarse la reacción Ca-Se para originar CaSeO_3 , sin embargo la posible reacción Ca-Se no puede ser explicada con ninguno de los datos obtenidos en este trabajo. Cuando se analizaron las muestras de ceniza post-retención por LA-ICP-MS se encontró que no había correlación entre el Se y el Ca en una atmósfera de combustión (Figura 7.60). Pero además, cuando se trató de encontrar posibles asociaciones entre Se y Fe se encontró nuevamente que no había ninguna correlación entre estos dos elementos (Figura 7.60). Tampoco por EDX fue posible la identificación de Se junto alguno de estos elementos (Figura 7.61). Estas observaciones nos confirman que la retención de selenio en una atmósfera de combustión en las cenizas no tiene lugar mediante una reacción química, o al menos no tiene lugar en una extensión importante.

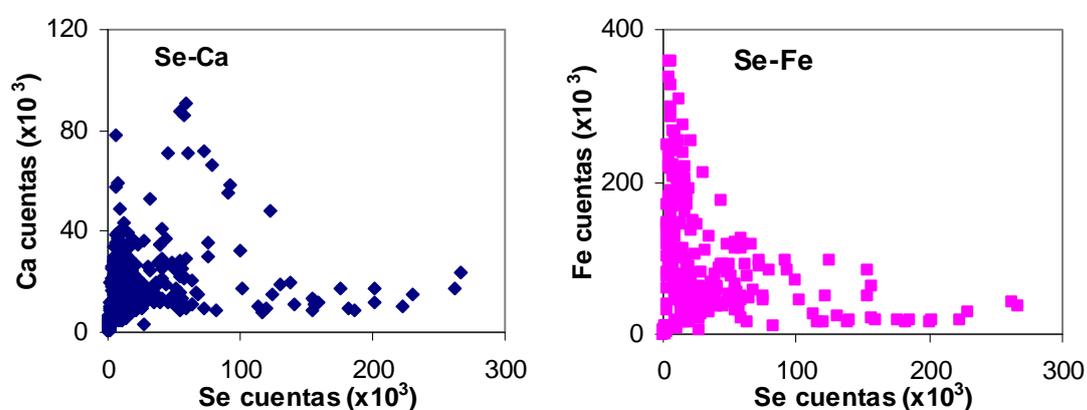


Figura 7.60.-Correlación obtenida entre Se/Ca y Se/Fe en la ceniza volante CTA en una atmósfera de combustión

Cuentas

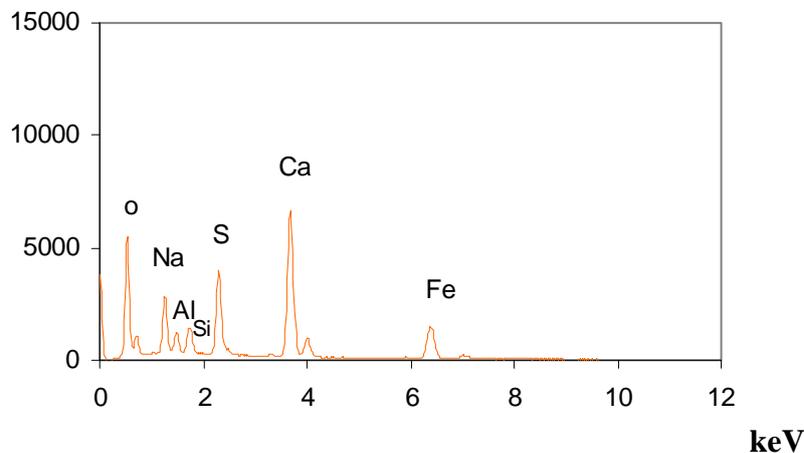


Figura 7.61.-Análisis por EDX de una partícula de la ceniza volante CTP tras la retención de Se en una atmósfera de combustión.

En condiciones reductoras, donde la especie en fase gas esperada es el H_2Se , todas las cenizas volantes retuvieron mayor porcentaje de selenio que en las mismas condiciones en la atmósfera de combustión, de igual forma a como ocurría con los carbones activos. Si comparamos los dos tipos de cenizas volantes, podemos observar que, a pesar de que la ceniza CTP tiene similar área superficial que la fracción $CTA > 150 \mu m$, su CRM sigue siendo superior, y de nuevo podemos plantear la hipótesis de que sea alguno de los componentes de la materia mineral el responsable de la retención. Si de nuevo pensamos en las posibles reacciones con el Ca (9) para formar $CaSe$, según los resultados expuestos esta reacción se vería más favorecida en la ceniza CTP con mayor contenido en calcio, y mayor contenido en CaO libre (apartado 6.2), y de hecho el análisis mediante LA-ICP-MS confirmó la asociación Se-Ca en una atmósfera de gasificación (Figura 7.62).

En lo que se refiere a la posible reacción Fe-Se (10), pudiera darse de igual forma en las dos cenizas, ya que tienen similar contenido en hierro (apartado 6.1). En la Figura 7.62 se muestra la correlación Se-Fe obtenida en las cenizas volantes CTP ($R=0.90$). El análisis por EDX apoyó la hipótesis de la reacción que daría lugar a la formación de $CaSe$ y $FeSe$ en una atmósfera de gasificación, y que no tiene lugar en

condiciones oxidantes de una atmósferas de combustión (Figura 7.63), aunque debe señalarse que no todas las partículas conteniendo Fe y Ca analizadas contenían selenio (Figura 7.64).

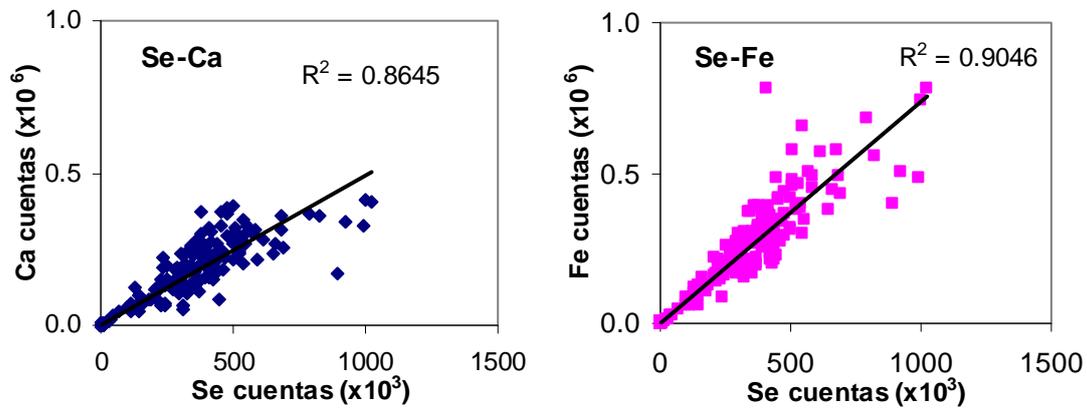
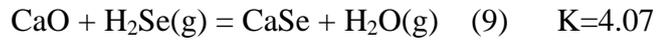


Figura 7.62.-Correlación obtenida entre Se/Ca y Se/Fe en la ceniza volante CTP en una atmósfera de gasificación

Cuentas

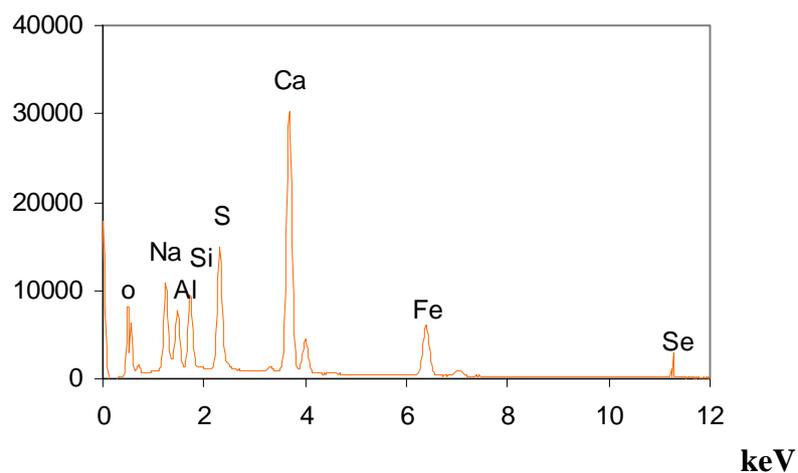


Figura 7.63.-Análisis por EDX de una partícula de la ceniza volante CTP tras los experimentos de retención de Se en una atmósfera de gasificación

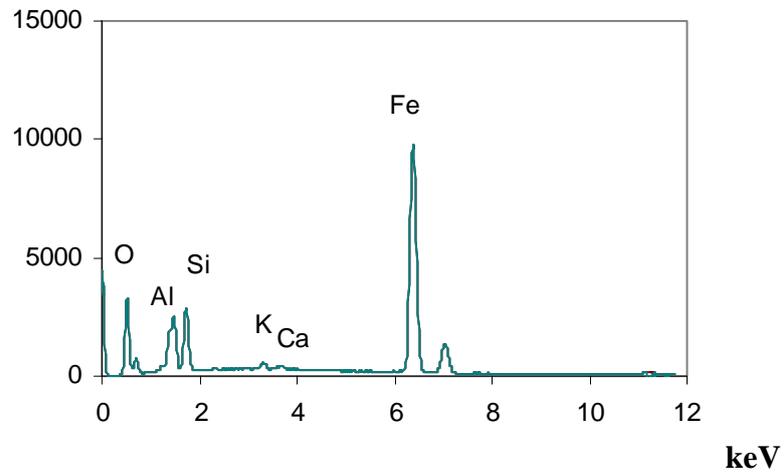
Cuentas

Figura 7.64.-Análisis por EDX de una partícula de la ceniza volante CTP tras los experimentos de retención de Se en una atmósfera de gasificación

8.-CONCLUSIONES

Del análisis y discusión de los resultados obtenidos en el estudio sobre la retención de compuestos gaseosos de Hg, As y Se en sorbentes sólidos: aplicación a la combustión y gasificación de carbón y considerando los objetivos planteados, se concluye que:

1. A partir del estudio teórico basado en datos termodinámicos en equilibrio, en los procesos de combustión y gasificación, las especies de mercurio, arsénico y selenio presentes en el carbón podrían encontrarse totalmente en fase gas a presión atmosférica. El mercurio se encontraría fundamentalmente como Hg(g) en ambas atmósferas, aunque a bajas temperaturas otras especies también podrían estar presentes en menor proporción. A temperaturas inferiores a 700°C , en una atmósfera de combustión podría formarse HgO(g) , y por debajo de 200°C , en una atmósfera de gasificación, $\text{Hg(CH}_3)_2\text{(g)}$. En presencia de cloruro y a temperaturas inferiores a 600°C , se formaría el $\text{HgCl}_2\text{(g)}$, en cantidades que dependerían de la concentración de cloruro, junto con alguna especie condensada. El arsénico estaría totalmente en fase gas como AsO(g) a temperaturas superiores a 500°C en ambas atmósferas. A temperaturas inferiores, y en el caso de una atmósfera de combustión, solo se forman especies condensadas de arsénico, mientras que en gasificación, las especies gaseosas comienzan a coexistir con especies condensadas. A temperaturas inferiores a 1000°C el selenio está totalmente en fase gas como $\text{SeO}_2\text{(g)}$ y $\text{H}_2\text{Se(g)}$ en las atmósferas de combustión y gasificación, respectivamente.

En las condiciones utilizadas en los experimentos de retención, en un intervalo de temperaturas entre 120-400°C, intervalo en el que se puede llevar a cabo la limpieza de gases, el Hg⁰ se evapora totalmente y no se forman especies condensadas. En ambas atmósferas, el mercurio se encuentra fundamentalmente como Hg(g), aunque en la de combustión también podría estar presente una pequeña proporción de HgO(g). Cuando se evapora HgCl₂ la única especie existente en ambas atmósferas es el HgCl₂(g). En el caso de la evaporación de As₂O₃, las especies de arsénico se encuentra totalmente en fase gas, formando óxidos en una atmósfera de combustión y, mayoritariamente como As₄(g), en una atmósfera de gasificación. Cuando se evapora Se, las especies de selenio formadas son las mismas que a altas temperaturas, es decir, SeO₂(g) y H₂Se(g) en las atmósferas de combustión y gasificación, respectivamente.

2. Las características del sorbente tienen enorme influencia en la capacidad de retención y eficiencia para los distintos elementos evaluados:

En el caso del Hg⁰, los mejores sorbentes son los carbones activos de mayor área superficial (RBHG3 y RB3) y especialmente si han sido impregnados con azufre (RBHG3). Carbones activos de menores áreas (CA), que poseen en su estructura tanto azufre orgánico como mineral (sulfuros/sulfatos), pueden retener asimismo Hg⁰, aunque con menor eficiencia y capacidades de retención entre 10 y 100 veces inferiores. En atmósfera típica de combustión el Hg⁰ puede quedar retenido en algunas cenizas volantes (CTA), con eficiencias y capacidades de retención superiores (hasta 12 mg g⁻¹) a las de los carbones activos sin impregnar (entre 2 y 8 mg g⁻¹).

Comparando las retenciones de HgCl₂ en los carbones activos, se observa que las eficiencias pueden llegar a mejorarse en los carbones activos preparados a partir de carbón mineral, de menores áreas superficiales (CA, CASU y CAPSU), aunque su capacidad de retención máxima es del orden de 10 veces inferior a la de los comerciales. La retención de HgCl₂ no está relacionada con la cantidad ni

tipo de azufre y puede estarlo con reacciones ácido-base. Las cenizas volantes tienen capacidades de retención intermedias (2.5 y 5.5 mg g^{-1}), entre las mejores y peores obtenidas en los carbones activos (11.7 y 1.79 mg g^{-1}).

En el caso de las especies de arsénico, los carbones activos, independientemente de sus características, consiguen bajas retenciones, del orden de 0.3 mg g^{-1} en los carbones comerciales y 0.6 mg g^{-1} en los preparados a partir de carbón. La presencia de compuestos de azufre no influye en los mecanismos de retención de arsénico. Las mejores retenciones de arsénico se producen en las cenizas volantes, alcanzando valores del orden de $3-5 \text{ mg g}^{-1}$.

Las retenciones de las especies de selenio están básicamente influidas por la composición de la atmósfera gaseosa. En una atmósfera de gasificación son similares en todos los carbones activos independientemente de sus características y contenido en azufre, con capacidades de retención del orden de $4-6 \text{ mg g}^{-1}$. Sin embargo, estas retenciones se mejoran considerablemente con las cenizas volantes en las que se alcanzan valores entre $16-22 \text{ mg g}^{-1}$.

En resumen, los carbones activos comerciales son los mejores sorbentes para la retención de especies de mercurio. Los preparados a partir de carbón y las cenizas volantes, dependiendo de las condiciones, presentan retenciones similares. La retención de arsénico y selenio siempre es superior en las cenizas volantes que en cualquiera de los carbones activos estudiados en este trabajo.

Las características de las cenizas volantes, así como la cantidad y características de los inquemados que poseen, pueden influir en la retención de alguno de los elementos en estudio. La ceniza volante procedente de la combustión de carbón en una caldera de lecho fluidizado en la que se utiliza caliza, retuvo mejor el HgCl_2 , poniendo de manifiesto que una mayor cantidad de CaO libre, favorece la retención de esta especie. Por el contrario en la ceniza volante procedente de una planta de combustión de carbón pulverizado se mejoró la retención de Hg^0 en una atmósfera de combustión. Aunque este hecho no ha podido ser

confirmado en este trabajo, podría deberse a una oxidación del mercurio en la superficie de las cenizas.

En las cenizas estudiadas no se observa relación entre retención de mercurio y contenido en inquemados, ni con el tipo de partículas (isótropas/anisótropas) presentes en las mismas.

Una mayor concentración en inquemados, y con ello una relativa mayor área superficial, mejoró ligeramente la retención de arsénico. La retención de este elemento se ve asimismo incrementada en la ceniza CTP con mayor contenido en CaO libre, lo que, sin poder descartar otros mecanismos, se justificaría a través de una posible reacción química.

Las mayores capacidades de retención de selenio se dieron en la ceniza volante CTP y en la fracción con mayor concentración en inquemados de la ceniza CTA, ambas de similar área superficial pero distinta composición. En este caso no se puede descartar que la retención sea una combinación de un proceso físico y químico.

3. Las variables del proceso experimental influyen asimismo en las capacidades de retención y eficiencias para los distintos elementos.

Las eficiencias para el Hg⁰ en los carbones activos sin impregnar, se ven incrementadas al disminuir la temperatura desde 270 a 120°C, poniendo de manifiesto que se trata de una retención físico-química. Cuando el carbón activo está impregnado con azufre la eficiencia apenas varía con la temperatura. El mecanismo de retención en este tipo de carbones tiene lugar fundamentalmente a través de una reacción química.

A 120°C una disminución de tamaño de partícula mejora la retención de todos los elementos estudiados, excepto cuando tiene lugar mayoritariamente a través de la reacción S-Hg, donde las propias características físicas del lecho,

modificadas por la compactación, son las causantes de esta disminución del porcentaje de retención.

En la mayor parte de los casos la diferente composición de la mezcla gaseosa, que conlleva trabajar en condiciones oxidantes o reductoras, no modificó significativamente la retención de mercurio y arsénico en los distintos sorbentes. La única excepción importante se produjo cuando la retención de Hg(g) se llevó a cabo en la ceniza CTA, en cuyo caso aumentó considerablemente en una atmósfera de combustión. La retención de selenio es superior, tanto en las cenizas volantes como en los carbones activos, en una atmósfera de gasificación, donde la especie presente en fase gas es el H₂Se.

9. BIBLIOGRAFÍA

- 1 L.L. Sloss *Mercury emissions and effects-The role of coal* IEA Coal Research 1995 IEAPER/19, 39 pp, London, 1995
- 2 L.B. Clarke, L.L. Sloss *Trace elements-emissions from coal combustion and gasification*, IEA Coal Research.1992, IEACR/49 111pp, London, 1992
- 3 A.W. Andren, D.H. Klein, Y. Talmi *Selenium in coal-fired steam plant emissions* Environ. Sci. Technol. 9 , 856-858, 1975
- 4 R.M. Davidson, L.B. Clarke *Trace elements in coal* IEA Coal Research 1996, IEAPER/21 60pp, London 1996
- 5 L.B. Clarke *The fate of trace elements during coal combustion and gasification an overview* Fuel **72** 731-736, 1993
- 6 L.L. Sloss, I.M. Smith *Trace elements emissions* IEA Coal Research CCC/34 2000, 83pp
- 7 Diario Oficial de las comunidades Europeas. *Decisión del Consejo de 4 de abril de 2001 relativa a la aprobación del Protocolo al Convenio de 1979 sobre*

contaminación atmosférica transfronteriza a gran distancia en materia de metales pesados L 134, 17.05.2001

8 World Coal Institute, *Global Mercury Assessment* in ECOAL, Vol. 45, p 5-6, March 2003.

9 O. Lindqvist *Fluxes of mercury in the swedish environment: contributions from waste incineration* Waste Manage. Res. **4**, 35-44, 1986

10 J. Kilgroe, *EPA Mercury Emission Control Study: Preliminary Results* In proceedings of the Conference on Air Quality II: Mercury Trace Elements and Particulate Matter, McLean, VA, Sep 19B21, 2000, Paper A4B1, 2000

11 P. Chu, N. Goodman, G. Behrens, R. Roberson *Total and Speciated mercury Emissions from U.S. Coal-Fired Power plants* In Proceedins of the Conference on Air QualityII: Mercury, Trace Elements and Particulate Matter, McLean, VA, Sep 19B21, 2000; Paer A3B4, 2000

12 Instituto Aragonés de Estadística (IAEST) *Calidad del aire/Emisiones a la atmósfera* Marzo 2001. <http://portal.aragob.es>

13 S. Mahuli, R. Agnihotri, S. Chauk, A. Ghosh-Dastidar, L.S. Fan Mechanism of arsenic sorption by hydrated lime Environ. Sci. Technol. 31, 3226-3231, 1997

14 M. Sarquis, C.D. Mickey *Selenium Part 1: Its chemistry and occurrence* J. Chem. Educ. **57**(12), 886-889, 1980

15 D.J. Swaine *Trace elements in coal*. Butterworth and Co Ltd 276pp, London U.K,1990

16 B.T. Oneil, S.J. Tewalt, R.B. Finkelman, D.J. Akers *Mercury concentration in coal-unraveling the puzzle*. Fuel **78**, 47-54, 1999

- 17 C.L. Senior, T. Zeng, J. Che, M.R. Ames, A.F. Sarofim, I. Olmez, F.E. Huggins, N. Shah, G.P. Huffman, A. Kolker, S. Mroczkowski, C. Palmer, R. Finkelman *Distribution of trace elements in selected pulverized coals as a function of particle size and density* Fuel Process Technol **63** 215-241, 2000
- 18 T. Zeng, A.F. Sarofim, C.L. Senior *Vaporization of arsenic, selenium and antimony during coal combustion* Combustion and flame **126**, 1714-1724, 2001
- 19 A. Kolker, F.E. Huggins, C.A. Palmer, N. Shah, S.S. Crowley, G.P. Huffman, R.B. Finkelman *Mode of occurrence of arsenic in four US coals* Fuel Processing Technology **63**, 167-178, 2000
- 20 L.E. Bool, J.J. Helble *A laboratory study of the partitioning of trace elements during pulverized coal combustion* Energy and Fuels, **9**, 880-887, 1995
- 21 M.A. López-Antón, J.M.D. Tascón, M.R. Martínez-Tarazona *Retention of mercury in activated carbons in coal combustion and gasification flue gases* Fuel Processing Technology **77-78**, 353-358, 2002
- 22 M.A. López-Antón, M.R. Martínez-Tarazona *Retention of arsenic and selenium in activated carbons in coal combustion and gasification flue gases* Carbon 2003, Oviedo, Spain, 6-10 July
- 23 N. Bolt, W.F van den Broeke, G.D. Enoch, J.B. Lefer *Slag utilization, hot gas clean up and waste water treatment research* Coal and Power technology'90, Amsterdam, Netherlands, 21-23 May 1990
- 24 A.J. Brushell, J. Williamson *The fate of trace elements in coal during gasification* Coal Science 8th International Conference on Coal Science, Oviedo, Spain, 10-15 Sep 1995, Amsterdam, the Netherlands, Elsevier Science B.V., vol2, 1967-1970, 1995

- 25 K.C. Galbreath, C.J. Zygarlicke *Mercury speciation in coal combustion and gasification flue gases* Environ Sci Technol **30** 2421-2426, 1996,
- 26 L. B. Clarke *Management of by-products from IGCC power generation* IEA Coal Research 1991, IEACR/38, London, 73pp, 1991
- 27 K. Felsvang, R. Gleiser, G. Juip, K.K. Nielsen *Activated carbon injection in spray dryer/ESP/FF for mercury and toxics control* Fuel Process Technol **39** 417-430, 1994
- 28 B.C.Young, S.J. Miller, D.L. Loudal. *Carbon sorption of trace mercury species* Proceedings of the 11th International Pittsburg Coal Conference. Pittsburg September 1994, 575-580, 1994
- 29 S.V.Krishnan, B.K.Gullet, W Jozewicz *Sorption of elemental mercury by activated carbons* Environ Sci Technol **28** 1506-1512, 1994
- 30 S.V. Krishanan, W. Jozewicz, B.K. Gullett *Mercury control injection of activated carbon and calcium-based sorbents* Proceedings of Solid Waste Management Thermal Treatment & Waste to Energy Technologies Conference, USEPA/AEERL &WMA, Washington D.C., USA, April 18-21, 1995,
- 31 B. Ghorishi, B.K. Gullett *Sorption of mercury species by activated carbons and calcium-based sorbents: effect of temperature, mercury concentration and acid gases* Waste Manage Res **16** 582-593, 1998
- 32 S.V. Krishnan, B.K. Gullet, W. Jozewicz *Mercury control in Municipal waste combustors and coal-fired utilities* Environ Prog **16** 47-53, 1997
- 33 D. Karatza, A. Lancia, D. Musmarra, F. Pepe, G. Volpicelli *Kinetics of adsorption of mercuric chloride vapors on sulfur impregnated activated carbon* Combust. Sci. and Tech., **112**, 163-174, 1996

- 34 J.M. Pacyna, J. Munich *Anthropogenic mercury emission in Europe* Water, Air, and Soil Pollution **56**, 51-61, 1991
- 35 B. Hall, O. Lindqvist, E. Ljungstrom *Mercury chemistry in simulated flue gases related to waste incineration conditions* Environ. Sci. Technol., **24**, 108-111, 1990
- 36 R. Agnihotri, S. Chauk, S. Mahuli, L.S. Fan *Selenium removal using Ca-based sorbents: reaction kinetics* Environ. Sci. Technol **32**, 1841-1846, 1998
- 37 E. B. Dismukes *Trace element control in electrostatic precipitators and fabric filter* Fuel Process Technol, **39**, 403-416, 1994
- 38 R.L. Davinson, D.F.S. Natusch, J.R. Wallace, C.A. Evans *Trace elements in fly ash (Depence of concentration on particle size)* Environ. Sci. Technol, **8**, 1107-1113, 1974
- 39 K.C. Galbreath, C.J. Zygarlicke *Mercury transformations in coal combustion flue gas* Fuel Processing Technology, **65-66**, 289-310, 2000
- 40 R.M. Winter, R.R. Mallepalli, K.P. Hellem, S.W. Szydlo *Determination of As, Cd, Cr and Pb species formed in a combustion environment* Combust. Sci. and Tech., **101**, 45-58, 1994
- 41 R.B. Finkelman *Modes of occurrence of potentially hazardous elements in coal: levels of confidence.* Fuel Process Technol **39** 21-34, 1994
- 42 D.J.Akers, R. Dospoy *Role of coal cleaning in control of air toxics* Fuel Process Technol **39** 73-86, 1994
- 43 G.A. Norton, R. Markuszewski *Trace element removal during physical and chemical coal cleaning* Coal Prep **7** 55-68, 1989

- 44 D.J. Akers *Coal cleaning: a trace element control option. In: Managing hazardous air pollutants: state of the art.* Proceedings of the first international conference on managing hazardous pollutants, Washington, DC, USA, 4-6 Nov 1991, chow W Connor K K (eds) EPRI TR-101890, BOCA Raton, FL, USA, Lewis Publishers 483-493 (1983)
- 45 A.B. García, M.R. Martínez_Tarazona. *Removal of trace elements from Spanish coals by flotation* *Fuel* **72** 329-335 1993
- 46 C.D. Livengood, H.S. Huang and J.M. Wu *Experimental evaluation of sorbents for the capture of mercury in flue gases* Proceedings of 87th Annual Meeting and Exhibition of the Air and Waste Management Association. Cincinnati, Ohio June 19-24, 1994.
- 47 A. Lancia, D. Musmarra, F. Pepe, G. Volpicelli, *Adsorption of mercury chloride vapours from incinerator flue gases on calcium hydroxide particles* *Combust Sci Technol* **93** 277-289, 1993
- 48 H.S. Huang, J.M. Wu, C. D. Livengood, *Development of dry control technology for emissions of mercury in flue gas* *Hazard Waste Hazard* **13**, 107-119, 1996
- 49 R. Chang, D. Owens "Developing mercury removal methods for power plants" *EPRI Journal* Jul/Aug 1994, 46-49.
- 50 W. Jozewicz, S.V. Krishnan, B. K. Gullet *Bench-scale investigation of mechanisms of elemental mercury capture by activated carbon* Proceedings of Second International Conference on Managing hazardous air pollutants. Washington, D.C. USA 13-15 Jul. 1993
- 51 G.E. Dunham, S.J. Miller, R. Chang, P. Bergman *Mercury capture by an activated carbon in a fired-bed bench-scale system* *Environ Prog* **17** 203-208, 1998

- 52 M.A. Wojtowicz, E. Kroo, M.A. Serio *Mercury control in coal combustion by adsorption on activated carbons* Proceedings ICCS'97 International Conference on Coal Science, Ed A.Ziegler et al. 1811-1814, 1997
- 53 Y. Otani, H. Emi, Ch. Kanaoka, I. Uchijima, H. Nishino *Removal of mercury vapour from Air with sulphur-impregnated absorbents* Environ Sci Technol **22** 708-711, 1988
- 54 B.K. Gullett, K. Ragnunathan, *Reduction of coal-based metal emissions by furnace sorbent injection* Energ Fuel **8**, 1068-1076, 1994
- 55 D.J. Hassett, K.E. Eylands *Mercury capture on coal combustion fly ash* Fuel **78** 243-248, 1999
- 56 F.M. Zinti, *The precipitation of elementary mercury from inert or reducing gas mixtures*, VGB Kraftwerkstechnik **73**, 715-724, 1993,
- 57 S.D. Serre, G.D. Silcox *Adsorption of elemental mercury on the residual carbon in coal fly ash*, Ind Eng Chem Res **39**, 1723-1730, 2000
- 58 L. Daza Bertrand *Silicatos sulfurados para eliminación de vapores de mercurio* Tesis Universidad Complutense de Madrid, Madrid 1988.
- 59 W.D. Owens, A.F. Sarofim, D.W. Pershing *The use of recycle for enhanced volatile metal capture* Fuel Process Technol **39** 337-356, 1994
- 60 E.S. Olson, S.J. Miller, R.K. Sharma, G.E. Dunham, S.A. Benson *Catalytic effects of carbon sorbents for mercury capture* J Hazard Mater **74** 61-79, 2000

- 61 T.R. Carey, O.W. Hargrove, C.F. Richardson, R. Chang, F.B. Meserole *Factors affecting mercury control in utility flue gas using activated carbon* Journal of the Air and Waste Manage **48**, 1166-1174, 1998
- 62 H.C. Hsi, S.Chen, M. Abadi, M.J. Rood, C.F. Richardson, T.R. Carey, R. Chang *Preparation and evaluation of coal-derived activated carbons for removal of mercury vapour from simulated coal combustion flue gases* Energ Fuel **12** 1061-1070, 1998
- 63 R.D. Vidic, W. Liu *Application of sulphur impregnated activated carbons for the control of elemental mercury emission from coal-fired power plants* 24th Biennial Conference on Carbon 11-16 July, 754-755, 1999,
- 64 S.V. Krishnan, B.K. Gullet, W. Jozewicz *Control of Mercury emissions from coal combustor*. Comunicación personal
- 65 R.D. Vidic, S.J. Kwon, D.P. Siler *Development of impregnated sorbents for the control of vapour phase elemental mercury emissions* 24th Biennial Conference on Carbon 11-16 July, 530-531. 1999
- 66 R.K. Sinha, P.L. Walker, *Removal of Mercury by Sulfurized carbons* Carbon, **10**, 754-756, 1972
- 67 W. Liu, R.D. Vidic, T.D. Brown *Impact of flue gas conditions on mercury uptake by sulphur-impregnated activated carbon* Environ Sci Technol **34** 154-159, 2000
- 68 R.D. Vidic, J.B. McLaughlin *Uptake of elemental mercury vapors by activated carbons* Journal of the Air and Waste Manage **46** 241-250, 1996
- 69 B. K. Gullet, W. Jozewicz, *Bench-scale sorption and desorption of mercury with activated carbon* Proceedings of Second International Conference on Managing hazardous air pollutants. Washington,D.C. USA 13-15 jul. 1993

- 70 D. Karatza, A. Lancia, D. Musmarra, C. Zucchini *Study of mercury absorption and desorption on sulfur impregnated carbon* Exp Therm Fluid Sci **21** 150-155, 2000
- 71 S.B. Ghorishi, C.B. Sedman *Low concentration mercury sorption mechanisms and control by calcium-based sorbents: application in coal-fired processes* J Air Waste Manage **48** 1191-1198, 1998
- 72 F.E. Huggins, G.P. Huffman. *XAFS examination of mercury sorption on three activated carbons* Energ Fuel **13** 114-121, 1999
- 73 R.D. Vidic, M-T Chang, R.C. Thurnau *Kinetics of vapor-phase mercury uptake by virgin and sulfur-impregnated activated carbons* Air and Waste Manage. Assoc. **48**, 247-255, 1998
- 74 E.S. Olson, G.E. Dunham, R.K. Sharma, S.J. Miller *Mechanisms of mercury capture and breakthrough on activated carbon sorbents* Division of fuel chemistry Preprints of symposia Vol. 45, No. 4, 220th ACS National Meeting, August 20-24, Washington, D.C. 2000
- 75 R.A. Jadhav, L-S Fan *Capture of gas-phase arsenic oxide by lime: kinetic and mechanistic studies* Environ. Sci. Technol., **35**, 794-799, 2001
- 76 D. Karatza, A. Lancia, D. Musmarra *Fly ash capture of mercuric chloride vapors from exhaust combustion gas* Environ. Sci. Technol., **32**, 3999-4004, 1998
- 77 B. Hall, P. Schager, J. Weesmaa *The homogeneous gas phase reaction of mercury with oxygen, and the corresponding heterogeneous reactions in the presence of activated carbon and fly ash* Chemosphere, **30**(4), 611-627, 1995
- 78 S.H. Lee, Y.O. Park *Gas-phase mercury removal by carbon-based sorbents* Fuel Processing Technology **84**, 197-206, 2003

- 79 S.D. Serre, B.K. Gullett, S.B. Ghorishi *Entrained-flow adsorption of mercury using activated carbon* Air and Waste Manage. Assoc. **51**, 733-741, 2001
- 80 F. Hasselriis, A. Licata *Analysis of heavy metal emission data from municipal waste combustion* Journal of Hazardous Materials **47**, 77-102, 1996
- 81 J.D. Kilgroe *Control of dioxin, furan, and mercury emissions from municipal waste combustors* Journal of Hazardous Materials **47**, 163-194, 1996
- 82 F. Cotton, G. Wilkinson *Advanced Inorganic Chemistry* Interscience Publishers, New York, NY, p 483, 1962
- 83 B.C. Young, M.A. Musich *Screening of carbon-based sorbents for the removal of elemental mercury from simulated combustion flue gas* Prepr. Pap.-Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem., **40** (4), 833-837, 1995
- 84 S.J. Miller, D.L. Laudal, R. Chang, P.D. Bergman *Laboratory-Scale Investigation of Sorbents for Mercury Control* Presentation at the 87th Annual Meeting & Exhibition, Cincinnati, Ohio, June 19-24, 1994
- 85 R.D. Vidic, D.P. Siler *Vapor-phase elemental mercury adsorption by activated carbon impregnated with chloride and chelating agents* Carbon **39**, 3-14, 2001
- 86 Y.H. Li, C.W. Lee, B.K. Gullett *Importance of activated carbon's oxygen surface functional groups on elemental mercury adsorption* Fuel **82**, 451-457, 2003
- 87 Y.H. Li, C.W. Lee, B.K. Gullett *The effect of activated carbon surface moisture on low temperature mercury adsorption* Carbon **40**, 65-72, 2002
- 88 Y.V. Pokonova *Carbon absorbents for the sorption of arsenic* Carbon, **36**, 457-459, 1998

- 89 M. Díaz-Somoano, M.R. Martínez-Tarazona *Application of ICP-MS to arsenic determination in solid samples containing silica* J. Anal. At. Spectrom. **19**, 1439-1442, 1999.
- 90 M. Díaz-Somoano *Eliminación de elementos metálicos tóxicos de los productos de gasificación del carbón*. Tesis Universidad de Oviedo, 2001
- 91 M. Díaz-Somoano, M.R. Martínez-Tarazona *Retention of arsenic and selenium compounds using limestone in a coal gasification flue gas* (aceptada por Environmental Science and Technology)
- 92 A. Ghosh-Dastidav, S. Mahuli, R. Agnihotri, L.S. Fan *Selenium capture using sorbent powders: Mechanism of sorption by hydrated lime* Environ. Sci. Technol, **30**, 447-452, 1996
- 93 R.A. Jadhav, R. Agnihotri, H. Gupta, L. Fan *Mechanism of selenium sorption by activated carbon* The Canadian Journal of Chemical Engineering, **78**, 168-174, 2000
- 94 F.B. Meserole, R. Chang, T.R. Carey, J. Machac, C.F. Richardson *Modeling mercury removal by sorbent injection* Air and Waste Manage. Assoc. **49**, 694-704, 1999
- 95 T.R. Carey, C.F. Richardson, R. Chang, F.B. Meserole, M. Rostam-Abadi, S. Chen *Assessing sorbent injection mercury control effectiveness in flue gas streams* Environ. Progr., **19** (3), 167-174, 2000
- 96 Simposio sobre el control de emisiones de contaminantes *Soluciones para la eliminación de Dioxinas y Mercurio*. D. Cazorla / J. Wirling (Eds) Publicaciones Universidad de Alicante, 20 de septiembre, 2001
- 97 C.L. Senior *Behavior of Mercury in Air Pollution Control Devices on Coal-Fired Utility Boilers Prepared for Power Production in the 21st Century: Impacts of Fuel*

Quality and Operations, Engineering Foundation Conference, Snowbird, UT, October 28-November 2, 2001

98 M.S. De Vito, W.A. Rosenhoover *Flue gas Hg measurements from coal-fired boilers equipped with Wet Scrubbers* Presentation at the Air & Waste Management Association's 92nd Annual Meeting & Exhibition, St. Louis, Missouri, June 20-24, 1999

99 U.S. EPA. Mercury Report to Congress: SAB Review Draft. EPA-452R-96-001, U.S. Environmental Protection Agency, RTP, NC, 1996

100 P.Chu, D.B. Porcella *Mercury Emissions Control Technologies for Electric Utility Power Plants* Proceeding from 3rd interim conference on Mercury as a Global Pollutant, July 10-14, 1994

101 R.S. Kalyoncu *Coal Combustion Products* U.S. Geological Survey Minerals Yearbook-2000

102 L.B. Clarke *Legislation for the management of coal-use residues* IEA Coal Research, London, IEACR/68, 75 pp, 1994

103 M.M. Maroto-Valer, D.N. Taulbee and J.C. Hower, *Characterization of fly ash carbons derived due to the implementation of NO_x clean air act amendments*, Prepr. Pap. A.C.S. Div. Fuel Chem., **45**(3), 401-405, 2000.

104 D.J. Swaine *The formation, composition and utilisation of fly ash* in "Environmental Aspects of Trace Elements in Coal" Ed. D.J. Swaine y F. Goodarzi, Kluwer Academic Publishers, London, Cap. 11, 204-217, 1995

105 G.A. Norton, H. Yang, R.C. Brown, D.L. Laudal, G.E. Dunham, J. Erjavec, J.M. Okoh *Effects of fly ash on mercury oxidation during post combustion conditions* Final Report DOE Award No. DE-FG26-98FT40111 September 1, 1998 through November 30, 2001

- 106 G.A. Norton, H. Yang, R.C. Brown, D.L. Laudal, G.E. Dunham, J. Erjavec *Heterogeneous oxidation of mercury in simulated post combustion conditions* Fuel **82**, 107-116, 2003
- 107 B.K. Gullett, B. Ghorishi, W. Jozewicz *The advantage of illinois coal for FGD removal of mercury* ICCI Project Number 00-1/2.2C-1 November 1, 2000 through October 31, 2001
- 108 S.B. Ghorishi *Fundamentals of mercury speciation and control in coal-fired boilers* EPA-600/R-98-014, February 1998
- 109 S.B. Ghorishi, C.W. Lee, J.D. Kilgroe *Speciation of mercury in the presence of coal and waste combustion fly ashes*, paper presented at the Air & Waste Management Association 93rd Annual Conference and exhibition, Salt Lake City, UT, June 19-22, 2000
- 110 S.J. Miller, G.E. Dunham, E.S. Olson, T.D. Brown *Mercury sorbent development for coal-fired boilers*, paper presented at the conference on Air Quality, McLean, VA, December 1-4, 1998
- 111 M.D. Somoano, R.M. Tarazona *Retention of trace elements using fly ash in a coal gasification flue gas* J.Chem. Technol. Biotechnol. **77**, 396-402, 2002-05-08
- 112 K. Darcovich, C.E. Capes, F.D.F. Talbot *Surface characteristics of coal-oil agglomerates in the floc regime* Energy Fuels, **3**, 64-70, 1989
- 113 R.J. Good, M. Islam *Liquid bridges and the oil agglomeration method of coal beneficiation: an elementary theory of stability* Langmuir, **7**, 3219-3221, 1991

- 114 M.I. Alonso, A.F. Valdés, R.M. Tarazona, A.B. García *Coal recovery from fines cleaning wastes by agglomeration with colza oil: a contribution to the environment and energy preservation* Fuel Processing Technology, **75**, 85-95, 2002
- 115 A. Montaser, D.W. Golightly, *Inductively coupled plasmas in analytical atomic spectrometry*, 613-673, 1993
- 116 M. Blanco, V. Cerdá, A. Sanz-Medel *Espectroscopía atómica analítica*, 333-337, 1990
- 117 J.W. Olesik *Elemental Analysis Using ICP-OES and ICP/MS, An Evaluation and Assessment of Remaining Problems* Analytical Chemistry, **63**(1), 12-21, 1991
- 118 E.H. Evans, J.J. Giglio *Interferences in Inductively Plasma Mass Spectrometry A Review* J. Anal. At. Spectrom., **8**, 1-18, 1993
- 119 S.H. Tan, G. Horlick *Matrix-effect observations in Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry* J. Anal. At. Spectrom., **2**, 745-763, 1987
- 120 S. Greenfield, H.McD. McGeachin, P.B. Smith *Nebulization effects with acid solutions in I.C.P. spectrometry* Analytica Chimica Acta, **4**, 67-78, 1976
- 121 S. Fadda, A. Rivoldini, A. Cau *ICP-MS determination of 45 trace elements in whole coal using microwave oven acid digestion for sample preparation* Geostandards Newsletter, **19**(1), 41-54, 1995
- 122 M. Bettinelli, S. Spezia, U. Baroni, G. Bizzarri *Determination of trace elements in Power Plant Emissions by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry: Comparison with other spectrometric techniques* Microchemical Journal, **59**, 203-218, 1998
- 123 H. Lachas, R. Richaud, K.E. Jarvis, A.A. Herod, D.R. Dugwell, R. Kandiyoti *Determination of 17 trace elements in coal and ash reference materials by ICP-MS applied to milligram sample sizes* Analyst., **124**, 177-184, 1999

- 124 M.L.D.P. Godoy, J.M. Godoy, L.A. Roldao *Determination of trace elements in coal and coal ash samples by ICP-MS Atomic Spectroscopy* **22**(1), 235-243, 2001
- 125 H. Lachas, R. Richaud, P. Mason, A.A. Herod, D.R. Dugwell, R. Kandiyoti *Trace elements in coal: preparation of small samples for analysis by ICP-MS Proceedings ICCS '97*, 429-432
- 126 J.Allibone, E.Fatemian, P.J.Walker *Determination of mercury in potable water by ICP-MS using gold as a stabilising J. Anal. At. Spectrom.***14**(2) 235-239, 1999
- 127 S.Wilbur, Hevlett-Packard Company *Direct Analysis of Mercury Using ICP-MS HP 4500* **2**(1), January 1999
- 128 C.T. Costley, K.F. Mossop, J.R. Dean, L.M. Garden, J. Marshall, J. Carroll *Determination of mercury in environmental and biological samples using pyrolysis atomic absorption spectrometry with gold amalgamation Analytica Chimica Acta*, **405**, 179-183, 2000
- 129 R. Richaud, H. Lachas, A. Collot, A.G. Mannerings, A.A. Herod, D.R. Dugwell, R. Kandiyoti *Trace mercury concentrations in coals and coal-derived material determined by atomic absorption spectrophotometry Fuel* **77**(5), 359-368, 1998
- 130 W. Mniszek *Cold vapour atomic absorption spectrometry for total mercury determination in coal sample after oxygen combustion Chem. Anal. (Warsaw)*, **41**, 269-274, 1996
- 131 W.E. Doering, R.R. James, R.T. Echols *A sequential injection cold-vapor atomic absorption method for the determination of total mercury Fresenius J. Anal. Chem.*, **368**, 475-179, 2000
- 132 S. Río-Segade, C. Bendicho *Slurry sampling combined with ultrasonic pretreatment for total mercury determination in samples containing inorganic and*

methylmercury by flow injection-cold vapor-atomic absorption spectrometry J. Anal. At. Spectrom., **14**, 1907-1912, 1999

133 M.Bettinelli, S. Spezia, S. Roberti *Determination of mercury in coal using FI-CVAAS and FI-CV-ICP-MS Atomic Spectroscopy* **20**(1), 13-19, 1999

134 W.L. Clevenger, B.W. Smith, J.D. Winefordner *Trace determination of mercury: A review* Critical Reviews in Analytical Chemistry, **27**(1), 1-26, 1997

135 S. Terashima *The determination of arsenic in rocks, sediments and minerals by arsine generation and atomic absorption spectrometry* Analytica Chimica Acta, **86**, 43-51, 1976

136 I. Rubeska, V. Hlavinkova *Determination of arsenic in rocks and soils by atomic absorption spectrophotometry using the MHS-1 automated hydride system* Atomic Absorption Newsletter, **18**(1), 5-7, 1979

137 A. Kuldvere *Atomic absorption determination of arsenic in seaweed by arsine generation using the Perkin-Elmer MHS-1* Atomic Spectroscopy, **1**(5), 138-142, 1980

138 M. Yamamoto, M. Yasuda, Y. Yamamoto *Hydride-generation atomic absorption spectrometry coupled with flow injection analysis* Anal. Chem., **57**, 1382-1385, 1985

139 R.A. Nadkarni *Applications of hydride generation-atomic absorption spectrometry to coal analysis* Analytica Chimica Acta, **135**, 363-368, 1982

140 D.T. Heitkemper, J.A. Caruso *Continuous hydride generation for simultaneous multielement detection with Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry* Applied Spectroscopy, **44**(2), 228-234, 1990

141 G.E.M. Hall, J-C Pelchat *Analysis of geological materials for bismuth, antimony, selenium and tellurium by continuous flow hydride generation inductively*

coupled plasma mass spectrometry Part 1. Mutual Hydride Interferences J. Anal. At. Spectrom., **12**, 97-102, 1997

142 G.E.M. Hall, J-C Pelchat *Analysis of geological materials for bismuth, antimony, selenium and tellurium by continuous flow hydride generation inductively coupled plasma mass spectrometry Part 2. Methodology and Results* J. Anal. At. Spectrom., **12**, 103-106, 1997

143 L.S. Zhang, S.M. Combs *Using the installed spray chamber as a gas-liquid separator for the determination of germanium, arsenic, selenium, tin, antimony, tellurium and bismuth by hydride generation inductively coupled plasma mass spectrometry* J. Anal. At. Spectrom., **11**, 1043-1048, 1996

144 H.P. Boehm *Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons* Carbon **32**(5), 759-769, 1994

145 J.H. Pavlish, E.A. Sondreal, M.D. Mann, E.S. Olson, K.C. Galbreath, D.L. Laudal, S.A. Benson *Status review of mercury control options for coal-fired power plants*. This review has been accepted for publication in a special issue of Fuel Processing Technology

146 S.J. Gregg, K.S.W. Sing *Adsorption, Surface Area and Porosity* Academic Press, London, 1982

147 J. Garrido, A. Linares-Solano, J.M. Martín-Martínez, M. Molina-Sabio, F. Rodríguez-Reinoso, R. Torregrosa *Use of N₂ vs. CO₂ in the Characterization of Activated Carbons* Langmuir, **3**, 76-81, 1987

148 J. Rouquerol, D. Avnir, C.W. Fairbridge, D.H. Everett, J.H. Haynes, N. Pernicone, J.D.F. Ramsay, K.S.W. Sing, K.K. Unger *Recommendations for the characterization of porous solids* Pure & Appl. Chem. **66** (8), 1739-1758, 1994

149 F.A. Cotton, G. Wilkinson, F.R.S. *Química Inorgánica Avanzada*. Editorial Limusa, 1173pp, Mexico, 1974

- 150 W. Liu, R.D. Vidic, T.D. Brown *Optimization of high temperature sulfur impregnation on activated carbon for permanent sequestration of elemental mercury vapors* Environ. Sci, Technol. **34**, 483-488, 2000
- 151 F. Derbyshire, M. Jagtoyen, R. Andrews, A. Rao, I. Martin-Gullón, E.A. Grulke *Carbon Materials in Environmental Applications* Chemistry and Physics of Carbon, **27**, 1-64, 2001
- 152 Francisco J. Borobio Buisán *Preparación de sorbentes para retención de mercurio en efluentes gaseosos, a partir de estériles piríticos de explotaciones de carbón* Proyecto fin de carrera 2003, Universidad de Zaragoza.
- 153 American Geophysical Union, *Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (LA-ICP-MS)*, U.S. National Report to IUGG, 1991-1994, Rev. Geophys, **33**, Suppl., 1995
- 154 T. Howe, J. Shkolnik, R. Thomas *A solid sampling tool finally reaches maturity: What drove the developmet of Laser Ablation sample introduction for atomic spectroscopy?* Spectroscopy **16**(2), 54-66, 2001
- 155 S.F. Durrant *Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry: achievements, problems, prospects.* Review, J Anal At Spectrom **14**, 1385-1403, 1999
- 156 J.C. Hower, R.B. Finkelman, R.F. Rathbone, J. Goodman *Intra- and Inter-unit variation in fly ash petrography and mercury adsorption: Examples from a Western Kentucky Power Station* Energy and Fuels, **14**, 212-216, 2000

157 J.C. Hower, M.M. Maroto-Valer, D.N. Taulbee, T. Sakulpitakphon *Mercury capture by distinct fly ash carbon forms* Energy and Fuels, **14**, 224-226, 2000

158 J.C. Hower, M. Mastalerz *An approach toward a combined scheme for the petrographic classification of fly ash* Energy and Fuels, **15**, 1319-1321, 2001

ANEXO I

Método utilizado para la preparación de los carbones activos CA, CASU y CAPSU a partir del carbón SAMCA.

La preparación de los carbones activos CA, CASU y CAPSU se realizó en el Instituto de Carboquímica de Zaragoza. En primer lugar se llevó a cabo una carbonización del carbón SAMCA (Tablas I.1 y I.2) a 700°C durante 60-70 minutos. En estas condiciones, la pérdida de peso fue del 42%, siendo la eficiencia de la pirólisis de un 58%. El semi-coke producido fue utilizado como la materia prima para preparar los carbones activos. Los carbones activos fueron preparados por activación física con un gas en un reactor de lecho fluidizado. Para ello 250 g de semi-coke se depositaron en un reactor de lecho fluidizado a 750°C durante 2 horas mientras una mezcla gaseosa (80% N₂ y 20% H₂O) se pasó a través del lecho a 1200 l h⁻¹. Previamente a la activación, el semi-coke se calentó en el reactor a 800°C en una atmósfera de N₂ durante media hora para asegurar que esté completamente pirolizado a la temperatura de activación elegida. El carbón activo obtenido de esta forma se denominó como CA.

Los carbones activos CASU y CAPSU se obtuvieron a partir del carbón CA por impregnación con Na₂S y Na₂S₄, respectivamente. Para ello se impregnaron 500 g de CA con una disolución saturada de sulfuro de sodio (160 g l⁻¹) o de tetrasulfuro de sodio (esta disolución fue obtenida por reacción de una cantidad estequiométrica de azufre con la disolución saturada de sulfuro de sodio). Ambas disoluciones se mantuvieron en contacto con el carbón CA durante 10 minutos en un baño de ultrasonidos, se filtraron y finalmente se secaron a temperatura ambiente.

Tabla I.1.-Contenido en cenizas y análisis elemental del carbón SAMCA.

Cenizas %	16.1
C %	50.3
H %	4.0
N %	0.7
S total %	6.2
S sulfatos %	0.4
S pirítico %	3.0
Cl %	0.01

% secado al aire

Tabla I.2.-Análisis de las cenizas y del mercurio del carbón SAMCA.

Al ₂ O ₃ %	2.81
Fe ₂ O ₃ %	4.87
CaO %	1.47
MgO %	0.26
Na ₂ O %	0.04
K ₂ O %	0.20
TiO ₂ %	0.08
P ₂ O ₅ %	0.05
SO ₃ %	15.1
Hg µg g ⁻¹	0.12

ANEXO II

Procedimiento de aglomeración con aceites

Los experimentos de aglomeración se llevaron a cabo con un mezclador-agitador de alta velocidad *Waring*, compuesto de un vaso mezclador de vidrio de sección cuadrada con capacidad para 1 litro y con una hélice de cuatro palas en su fondo que se acopla al motor. El vaso está previsto de dos tapas concéntricas que permiten su cierre hermético. La tapa interior puede ser abierta en el transcurso del experimento lo que permite la incorporación de reactivos. El motor trabaja a siete velocidades comprendidas entre 3.000 y 27.000 rpm. Se utilizó agua desionizada de resistividad $<20 \text{ M}\Omega/\text{cm}$.

En un experimento tipo se introducen en el vaso mezclador, 16 g de ceniza volante y 400 ml de agua desionizada, que se mezclan a 11.000 rpm durante un tiempo de acondicionamiento de 5 minutos con el fin de dispersar la muestra en agua. A continuación, y sin dejar de agitar, se añade la cantidad correspondiente de aceite con una jeringuilla de plástico. Las concentraciones de aceite utilizadas oscilan entre 1 y 50 % en peso aceite/ceniza. Una vez añadido el aceite, la agitación se continúa durante un minuto, tiempo a lo largo del cual tiene lugar la formación de aglomerados, que va acompañada de una disminución de la turbiedad de la mezcla de agitación. Los aglomerados se separan del rechazo mediante posterior flotación en celda o recogida directa de la mezcladora. En la separación por flotación, la máquina de flotación es una Humboldt Wedag 935/4 con una agitación mecánica variable entre 0 y 3.000 rpm y con entrada de aire a través del agitador. El contenido de los vasos correspondientes a dos aglomeraciones simultáneas, realizadas en condiciones idénticas, se vierte en una celda

de flotación de plexiglas de un litro de capacidad, mezclándose a una velocidad de 2.700 rpm durante 30 segundos y sin entrada de aire. A continuación, se introduce aire en la celda y se recuperan los aglomerados que flotan, durante 180 segundos. El rechazo formado por la muestra no aglomerada y por los aglomerados que no han flotado permanece en suspensión.

Los aglomerados separados de una u otra forma, se filtran y lavan sucesivamente con alcohol etílico, percloroetileno y éter etílico. Después, se secan a 45°C durante una noche, se equilibran con la atmósfera del laboratorio y se pesan para posteriormente determinar sus contenidos de humedad y cenizas. Los experimentos de aglomeración se realizaron por duplicado, admitiéndose como válidos aquellos en los cuales la diferencia en los porcentajes de recuperación es 2% en valor absoluto.

ANEXO III

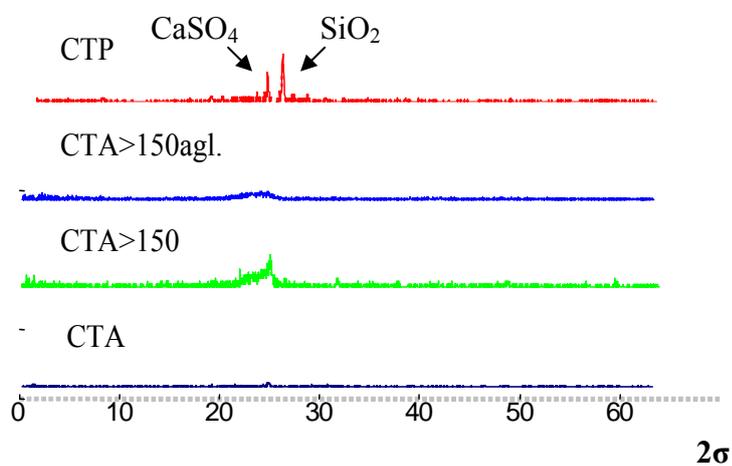
El análisis de dimetilmercurio en una muestra de gas a la salida del reactor, después de un experimento llevado a cabo en una atmósfera de gasificación se llevó a cabo en un cromatógrafo Hewlett-Packard 5890 Serie II, provisto de detector de ionización de llama (FID). Las condiciones operatorias y las características de la columna cromatográfica empleada se muestran en la Tabla III.1

Tabla III.1.- *Condiciones operatorias y características de la columna cromatográfica empleada en el análisis de dimetilmercurio*

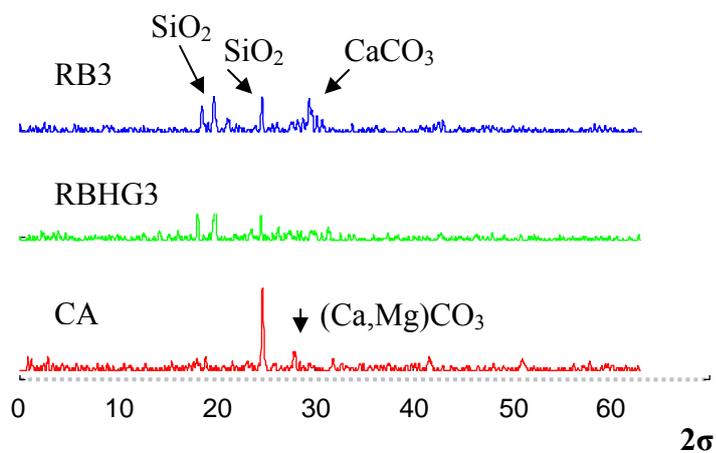
Parámetro	
Fase estacionaria	OV-1701
Longitud de la columna	25 metros
Diámetro interno de la columna	0.25 mm
Caudal de gas portador (H ₂)	1.8 ml min ⁻¹
Relación del divisor de caudal	1:100
Temperatura del inyector	350°C
Temperatura del detector	300°C
Temperatura del horno	50°C
Programa de temperatura	T cte. 15 min

ANEXO IV

Difractograma de las cenizas volantes CTA y CTP



Difractograma de las cenizas obtenidas por LTA de los carbones activos



ANEXO V

LA-ICP-MS¹⁵³⁻¹⁵⁵ (Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry) es una extensión de la ya bien conocida ICP-MS. La diferencia es el uso de una fuente emisora de rayos láser que permite analizar directamente muestras sólidas, evitando la tediosa labor de la disolución de la muestra. En el presente trabajo el equipo utilizado fue un CETAC LSX-200 acoplado a un HP4500 ICP-MS. En la Tabla V.1 se muestran los parámetros utilizados en el análisis. Para ello la muestra se coloca en un portamuestras y se fija con esmalte de uñas o laca para el pelo de modo que la muestra es escaneada y la señal (cuentas vs tiempo) es recogida. Los elementos analizados fueron el elemento retenido (As y Se) y otros elementos presentes en los sorbentes (Ca y Fe). ¹³C fue usado como patrón interno para chequear la estabilidad del equipo.

Tabla V.1.- *Condiciones experimentales utilizadas en la determinación mediante LA-ICP-MS*

CETAC LSX-200		HP 4500			
Parámetro					
Nivel de energía	50 %	Potencia de radiofrecuencias	1600 W	Puntos por masa	1
Pulsos	20 Hz	Flujo del gas plamógeno	16.0 l min ⁻¹	Tiempo de integración	0.05-0.10
Tamaño de partícula	50 μm	Flujo del gas auxiliar	1.0 l min ⁻¹		
Scans	30 μm/s	Flujo del gas portador	1.45 l min ⁻¹		
Tiempo de medida	500 s	Profundidad de la muestra	6.0 mm		

PUBLICACIONES

1. M.Antonia López-Antón, Juan M.D.Tascón, M.Rosa Martínez-Tarazona *Retention of mercury in activated carbons in coal combustion and gasification flue gases* Fuel Processing Technology 77-78, 353-358, 2002
2. Mercedes Díaz-Somoano, M.Antonia López-Antón, M.Rosa Martínez-Tarazona *Determination of selenium by ICP-MS and HG-ICP-MS in coal, fly ashes and sorbents used for flue gas clearing* Fuel 83, 231-235, 2004
3. M. Díaz-Somoano, M.A. López-Antón, M.R Martínez Tarazona *Retention of arsenic and selenium during hot gas desulphurisation using metal oxide sorbents*, (enviada a Energy and Fuels).
4. M. Antonia López-Antón, Mercedes Díaz-Somoano, M. Rosa Martínez-Tarazona *Arsenic and selenium capture using fly ashes* (en preparación)

Congresos

5. M.A López-Antón, J. M.D.Tascón, M.R. Martínez-Tarazona *Determinación de mercurio en carbones activos* V Reunión del Grupo Español del Carbón, 213-216, 1999

6. M.I. Alonso, M.A. López-Antón, A.B. García, M.R. Martínez-Tarazona *Determination of mercury associations in a high rank coal using physical separation procedures*, The present and future of coal, Conference Proceedings, 5th International Conference on Coal Utilization Science and Technology, 2000
7. M.A.López-Antón, J.M.D. Tascón, M.R. Martínez-Tarazona Adsorción de mercurio en los gases emitidos en la combustión y gasificación de carbón, utilizando carbones activos VI Reunión del Grupo Español del Carbón, 87-88, 2001
8. M.A. López-Antón, M.R. Martínez-Tarazona *Retention of arsenic and selenium in activated carbons in coal combustion and gasification flue gases*.
M.A. López-Antón, S. Hernández, R. Juan, C. Ruiz, X.Querol, M.R. Martínez Tarazona *Sorbents for volatile toxic mercury in coal combustion flue gas*. Comunicaciones Carbon 2003

VOL. 77,78

JUNE 20, 2002



Fuel Processing Technology



Available online at www.sciencedirect.com

SCIENCE @ DIRECT®



Retention of mercury in activated carbons in coal combustion and gasification flue gases

M. Antonia Lopez-Antón, Juan M.D. Tascón,
M. Rosa Martínez-Tarazona *

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

Received 29 January 2002; received in revised form 27 March 2002; accepted 28 March 2002

Abstract

To avoid the emission of toxic mercury compounds from coal combustion and gasification, efficient gas cleaning systems need to be developed. In this work, the effectiveness of activated carbons for retaining mercury in gases from coal gasification was evaluated and contrasted with the results obtained in a coal combustion atmosphere. The performance of a sulphur-loaded carbon (RBHG3) was compared with that of the same carbon without sulphur (RB3). Minor differences were observed in the two atmospheres studied. The retention of mercury at 120 °C was close to 30% in RB3 and up to 70% in RBHG3. © 2002 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

Keywords: Mercury; Coal combustion; Coal gasification; Activated carbon

1. Introduction

The mercury content in coal [1,2] commonly ranges between 0.02 and 0.1 µg g⁻¹. During coal combustion and gasification, mercury compounds are mostly or entirely emitted into the environment in the vapour phase [3]. To avoid possible problems from the accumulated emission of toxic mercury compounds, efficient gas cleaning systems capable of reducing the mercury content in gases produced in coal combustion and gasification need to be developed [4]. Several solid materials such as activated carbons, calcium-based sorbents, fly ashes and zeolites have been considered for mercury control in flue gases from coal combustion [5–9]. Some experience has also been gained from solid waste

* Corresponding author. Fax: +34-98-5297662.

E-mail address: rmtarazona@incar.csic.es (M.R. Martínez-Tarazona).

incinerators, in which mercury species in gases are typically removed by using $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and activated carbons as sorbents [10]. In general, in coal combustion and waste incineration atmospheres, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ can be considered as a good sorbent [11] for the retention of $\text{Hg}(\text{II})$, but not for the retention of Hg^0 , for which sulphur- or iodine-impregnated activated carbons [12–14] seem to be the best option. The effectiveness of these sorbents for the retention of mercury species depends on their chemical properties, process conditions, mercury speciation, etc. [15,16], and in order to achieve maximum efficiency, the influence of these variables should be controlled. In spite of the data on the retention of mercury in coal combustion and waste incineration, there is a lack of a similar knowledge concerning the behaviour of mercury species and their retention in solid sorbents at the reducing conditions typical of coal gasification. This knowledge will be of great interest in near future if the Integrated Gasification Combined Cycle (IGCC) becomes a cleaner way to use coal for power generation. For this reason, and with the final objective of contributing to the selection of sorbents for their use in coal gasification systems, the aim of this work was to compare the behaviour of two activated carbons of similar characteristics, one of which was impregnated with sulphur, for retaining mercury compounds from coal combustion and coal gasification processes, and to evaluate the influence of the gas atmosphere on retention.

2. Experimental

Two commercially activated carbons were used as sorbents: Norit RB3 and Norit RBHG3. Norit RBHG3 was prepared by the impregnation of Norit RB3 (a peat-based, steam-activated carbon) with sulphur compounds (the nature of which was not specified by the producer). These activated carbons were employed in their original form of extruded cylinders of 3-mm diameter. The laboratory scale apparatus used for the sorption experiments consisted of a quartz reactor holding an internal and an external tube and heated by two furnaces. The sorbent and the mercury source (Hg^0) were placed inside the internal tube but heated separately in the two furnaces. Synthetic gas mixtures, typical of coal combustion and gasification processes (Table 1), were passed through the reactor. These gas mixtures carried the mercury compound in vapour phase through the sorbent bed, at a flow of 0.5 l min^{-1} . The element that was not retained in the activated carbon was captured in two impingers containing 4% KMnO_4 + 10% H_2SO_4 and 0.5 N HNO_3 . The evaporation of the sources was carried out at 190°C to obtain $0.4 \mu\text{g ml}^{-1}$ of mercury in gas phase. To calculate the velocity of evaporation and concentration of mercury in gas phase, 20 mg of the source of element was weighed and then heated in each of the two gas atmospheres for 1 min. After this period, it was cooled and weighed, this operation being

Table 1
Gas compositions (% by volume)

	%CO	%CO ₂	%H ₂	%O ₂	%SO ₂	%H ₂ O	%H ₂ S	%N ₂
Combustion		15		9.2	0.2	6.6		69
Gasification	64	3.7	20.9			4.0	1.0	6.4

repeated until complete evaporation. Under these conditions, solid Hg^0 was evaporated at 0.2 mg min^{-1} . Mercury retention was evaluated by analysing its content in the sorbents after the experiments, using an Automatic Mercury Analyser (AMA). Thermodynamic equilibrium models were used to predict the composition of the chemical species in gas phase with HSC-Chemistry 4.0 software. In order to improve our understanding of the interactions between the mercury and sorbents, the latter were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and physical adsorption of gases.

3. Results and discussion

The theoretical assessment of the equilibrium composition of Hg-containing species over the 100–1600 °C range was performed in the two gas atmospheres from Table 1. The results obtained indicate that in the coal combustion atmosphere, $\text{Hg}(\text{g})$ is the most abundant species in gas phase together with a small amount of $\text{HgO}(\text{g})$, the proportion depending on temperature. In the gasification atmosphere, $\text{Hg}^0(\text{g})$ and $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2(\text{g})$ would be the stable species expected according to thermodynamic equilibrium data.

The porous texture characteristics of RBHG3 and RB3 carbons were studied comparatively using adsorption–desorption isotherms of nitrogen (at 77 K) and carbon dioxide (at 273 K). The adsorption isotherms of nitrogen belonged to type I of the BDDT classification (typical of microporous solids) with only the minor participation of type IV. They had a narrow type H4 hysteresis loop, indicating the occurrence of slit-shaped mesopores. The sulphur-impregnated sample exhibited some minor low-pressure hysteresis, attributable to the irreversible uptake of adsorptive molecules in pores with about the same width as those of the adsorbate molecules, and/or swelling of the nonrigid pore walls. The nitrogen adsorption isotherms yielded BET surface area values of $1183 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (RB3) and $868 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (RBHG3). Fitting the Dubinin-Radushkevich (DR) equation to the CO_2 adsorption isotherms at 273 K yielded micropore volumes of $0.37 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ (RB3) and $0.30 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ (RBHG3), and equivalent micropore surface areas of $1009 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (RB3) and $830 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (RBHG3). In the case of RB3, the similarity between N_2 and CO_2 surface areas suggests that this carbon had been activated to a medium-to-high burn-off degree. In comparing the data for both carbons, the parallel decrease in N_2 and CO_2 surface areas upon impregnation suggests that sulphur loading occurs in a relatively uniform way, with the partial filling of pores of various sizes, especially the larger ones, accessible to N_2 at 77 K and high relative pressures.

To check the effect of temperature on both the retention of the element and stability of the sorbent, a preliminary study was carried out in which retention experiments for Hg^0 were performed in the combustion atmosphere at four different temperatures: 120, 190, 230 and 270 °C. The combustion atmosphere (Table 1) was used as the reference atmosphere and experiments in the gasification atmosphere were studied comparatively under the optimum conditions observed in combustion. Fig. 1 shows the amount of mercury retained in the experiments against the quantity of mercury passing through the bed (Hg evaporated) with the two activated carbons. The retention of mercury species in RBHG3 carbon did not significantly vary when the temperature was increased from 120 to 270 °C. However, mercury retention in RB3 carbon was considerably lower and was more

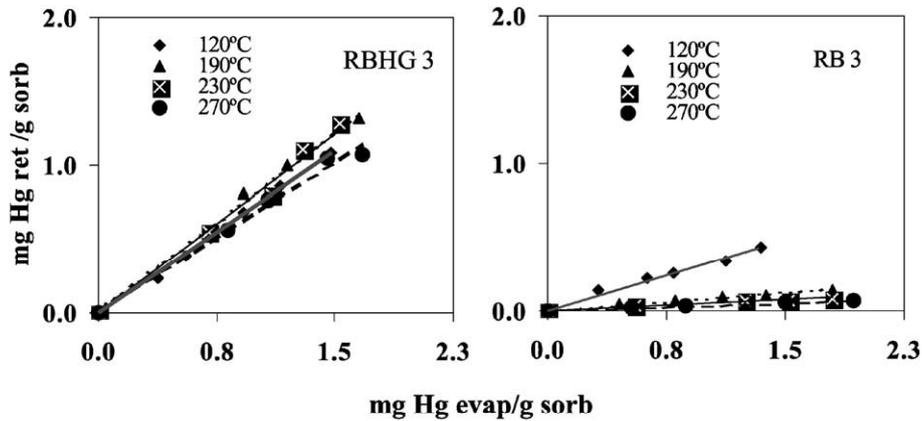


Fig. 1. Mercury retention in RBHG3 and RB3 activated carbons as a function of temperature (combustion atmosphere).

influenced by temperature, maximum retention being obtained at the lowest temperatures. Furthermore, the activated carbon impregnated with 6.07 wt.% sulphur (RBHG3) loses some of this sulphur at temperatures higher than 120 °C. After various sorption experiments for 30 min at 120, 190, 230 and 270 °C, the content of sulphur in the RBHG3

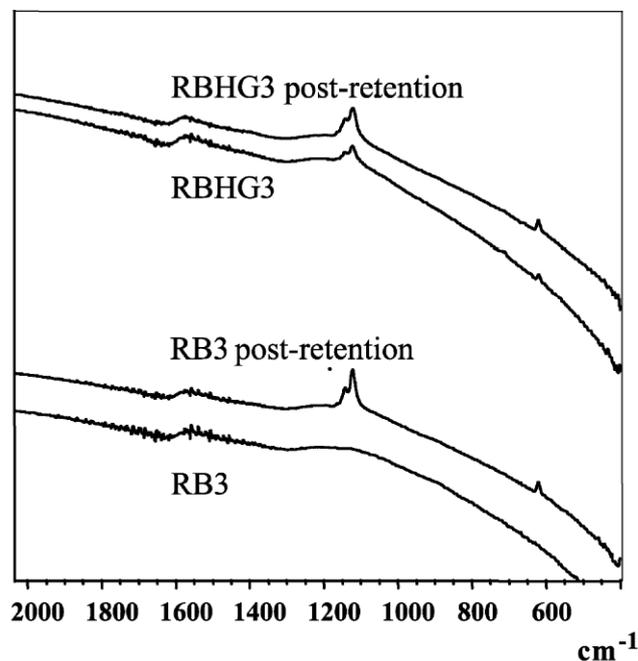


Fig. 2. FTIR spectra of carbons before and after mercury retention experiments (combustion atmosphere).

Table 2
Retention of mercury from Hg⁰ evaporation in combustion and gasification atmospheres at 120 °C

Activated carbon	% Hg retained	
	Combustion	Gasification
RB3	34 ± 10	24 ± 6
RBHG3	74 ± 12	81 ± 11

activated carbon was 7.04, 5.61, 3.62 and 2.47 wt.%, respectively. For this reason, the temperature chosen for the study was 120 °C. Moreover, an enhancement of the sulphur content in RB3 from 0.43 wt.% in the original carbon to 1.47 wt.% after sorption experiments of 30 min at 120 °C was also observed in both atmospheres. FTIR spectra of both activated carbons before and after the sorption experiments in a combustion atmosphere (Fig. 2) show a band at 1100–1200 cm⁻¹ corresponding to a C–S bond that increases in the sorbent post-retention, probably due to the adsorption of (and/or reaction with) the SO₂ present in the gas atmosphere. C–S bond formation in RB3 indicates that sulphur incorporation to the RB3 activated carbon occurs at the same time as the retention of mercury.

Table 2 gives data for the retention of mercury. The percentages of Hg retained have been calculated as the slope of the lines obtained in a consecutive series of experiments, in which the quantity of mercury passing through the sorbent bed was increased. The confidence limit was determined as ± S.D. (standard deviation). From the results in Table 2, it can be observed that when Hg⁰ was evaporated in both atmospheres, retention in the activated carbon RBHG3 was considerably higher than in RB3, as might be expected in an activated carbon impregnated with sulphur, in which chemisorption and/or reaction between sulphur compounds and mercury may occur. In fact, Hg⁰ chemisorption on activated carbons prevails over physical adsorption even in the absence of sulphur additives [17]. Moreover, the retention percentages were similar in both combustion and gasification atmospheres. According to thermodynamic data, when Hg⁰ is the compound evaporated in either of the gas atmospheres, different mercury species in gas phase may be formed, the common compound in gas phase in the equilibrium being Hg(g).

4. Conclusions

Surface chemistry is more important than porous texture in controlling Hg retention in activated carbons. The retention is of the same order in typical coal combustion and gasification atmospheres, there being only minor differences. Although these results need to be confirmed, these small differences could be due not only to the different mercury species present in the gas phase, but also to chemical surface modification, such as simultaneous sulphur retention, during the sorption experiments.

Acknowledgements

This work was carried out with the financial support of ECSC (7220-ED/095).

References

- [1] D.J. Swaine, *Trace Elements in Coal*, Butterworth, London, 1990.
- [2] B.T. Oneil, S.J. Tewalt, R.B. Finkelman, D.J. Akers, *Fuel* 78 (1999) 47.
- [3] L.B. Clarke, L.L. Sloss, *Trace Elements Emissions from Coal Combustion and Gasification*, IEA Coal Research/49, London, 1992.
- [4] L.L. Sloss, *Mercury Emissions and Effects The Role of Coal*, IEA Coal Research/19, London, 1995.
- [5] F.E. Huggins, G.P. Huffman, *Energy Fuels* 13 (1999) 114.
- [6] K. Felsvang, R. Gleiser, G. Juip, K.K. Nielsen, *Fuel Process. Technol.* 39 (1994) 417.
- [7] S.V. Krishnan, W. Jozewicz, B.K. Gullett, USEPA/AEERL and WMA, Washington, DC, USA, 1995, p. 18.
- [8] B. Ghorishi, B.K. Gullett, *Waste Manage. Res.* 16 (1998) 582.
- [9] D.J. Hassett, K.E. Eylands, *Fuel* 78 (1999) 243.
- [10] B.K. Gullett, K. Ragnunathan, *Energy Fuels* 8 (1994) 1068.
- [11] S.V. Krishnan, B.K. Gullett, W. Jozewicz, *Environ. Prog.* 16 (1997) 47.
- [12] R.D. Vidic, W. Liu, 24th Biennial Conference on Carbon, American Carbon Society, Charleston, SC, 1999, p. 754.
- [13] W. Jozewicz, S.V. Krishnan, B.K. Gullett, *Proceedings of the Second International Conference on Managing Hazardous Air Pollutants*, Washington, DC, USA, 1993.
- [14] Y. Otani, H. Emi, Ch. Kanaoka, I. Uchijima, H. Nishino, *Environ. Sci. Technol.* 22 (1988) 708.
- [15] H.S. Huang, J.M. Wu, C.D. Livengood, *Hazard. Waste Hazard. Mater.* 13 (1996) 107.
- [16] R. Chang, D. Owens, *EPRI J.* (Jul–Aug 1994) 46.
- [17] Y.H. Li, C.W. Lee, B.K. Gullett, *Carbon* 40 (2002) 65.

Volume 83 Number 2 January 2004

FUEL

the science and technology of Fuel and Energy

Also available on

SCIENCE @ DIRECT
www.sciencedirect.com





ELSEVIER

Available online at www.sciencedirect.com

SCIENCE @ DIRECT®

Fuel 83 (2004) 231–235

www.fuelfirst.com

Determination of selenium by ICP-MS and HG-ICP-MS in coal, fly ashes and sorbents used for flue gas cleaning

Mercedes Díaz-Somoano, M. Antonia López-Antón, M. Rosa Martínez-Tarazona*

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

Received 25 July 2002; revised 14 January 2003; accepted 22 July 2003; available online 27 August 2003

Abstract

The determination of selenium in solid materials related with the use of coal for energy production was evaluated by two methods; ICP-MS and HG-ICP-MS. Coals, fly ashes and various solids used as sorbents in gas cleaning processes (kaolin, limestone, alumina, metal oxide mixtures and activated carbons), were the materials analysed. In several of these materials, selenium could be determined by either method with similar results. However in coal, fly ashes and some activated carbons, the use of a HG-ICP-MS is necessary in order to avoid interferences. The results obtained by both methods in samples whose selenium content ranges from $\mu\text{g g}^{-1}$ to mg g^{-1} , are discussed. In general, good (+2.4%) to excellent (+1.2%) agreement between the reference and the obtained concentrations was achieved in the analysis of the certified and reference samples, the relative standard deviation being lower than 10% in all cases.

© 2004 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Keywords: Selenium determination; Microwave digestion; ICP-MS; HG-ICP-MS; Coal; Fly ashes; Solid sorbents

1. Introduction

Selenium is one of the most volatile trace elements of environmental concern present in coal, its content commonly ranging between 0.2 and $1.4 \mu\text{g g}^{-1}$ [1]. During coal combustion and gasification, selenium compounds, which have evaporated or condensed on the smallest fly ash particles, are emitted with flue gases into the environment. Various methods are under study to reduce these emissions and retention on solid sorbents is one of the most promising. Clay minerals, limestone, fly ashes and metal oxide mixtures are being tested as sorbents for gas cleaning at high temperatures (between 350 and 750 °C) [2–5], whereas activated carbons are being examined for the capture of selenium at the lowest (<200 °C) [6]. The successful development and setting up of a gas cleaning process implies monitoring not only the quantity of selenium present in the coal but also of that retained in the ashes and sorbents. Consequently, a sensitive and accurate method for selenium analysis is required.

Before choosing an adequate method, three important points should be borne in mind. One is the wide range (from $\mu\text{g g}^{-1}$ to mg g^{-1}) of selenium concentrations in the samples. The second is the different characteristics of the samples. In one site, some of the sorbents are 100% m/m mineral matter containing more than 75% m/m of silica while, in the other, activated carbons contain more than 75% m/m of organic matter. Between these two extremes some samples such as coals, are made up of both organic and mineral matter in different proportions. The third consideration concerns the different modes of occurrence of selenium. Although in most cases selenium will be present in the form of an HNO_3 soluble compound (adsorbed selenium, or selenium sulphides), exceptionally it may also be present in clays or as a glassy solution in fly ashes. In order to analyse these heterogeneous materials, dissolution methods capable of dissolving selenium in a variety of samples, and precise and accurate methods of selenium determination, are necessary.

A number of fast and efficient acid decomposition procedures, which make use of microwave ovens have already been published for coal, ashes and geological samples [6–12]. In this work, two methods were developed. One of them was applied to kaolin, limestone, alumina, fly ashes, and metal oxides, all of which were mixed with sand

* Corresponding author. Tel.: +34-985-11-90-90/89-88; fax: +34-985-29-76-72.

E-mail address: mrtarazona@incar.csic.es (M. Rosa Martínez-Tarazona).

as in the sorption experiments, while the other was applied to coals and activated carbons.

The analysis of selenium in solution has been carried out by different procedures. Atomic absorption spectrometry-hydride generation (AAS-HG) is the most widely used for low concentrations [13–15], although the multi-elemental Inductively coupled plasmas-mass spectrometry (ICP-MS) technique may also give good results [7–12,16]. The advantage of using ICP-MS, is that a simultaneous analysis of other volatile trace elements retained in the sorbents, can also be carried out. However, the use of ICP-MS for the determination of selenium has its limitations. Selenium is weakly ionised in argon plasma and most of the six selenium isotopes (^{74}Se 0.89%; ^{76}Se 9.36%; ^{77}Se 7.63%; ^{78}Se 23.78%; ^{80}Se 49.61% and ^{82}Se 8.73%), undergo significant isobaric or polyatomic interferences, the most important being Ar_2 in ^{76}Se , ^{78}Se and ^{80}Se . ArCl interference with ^{77}Se is possible in chlorine matrices, while ^{32}Se suffers BrH interference in matrices containing Br. The relative proportions of chlorine and bromine in the samples studied in this work are low. However, the presence, in some of the samples, of elements such as Zn, Sm and Dy, that form Sm^{2+} , Dy^{2+} and Zn-O in the plasma also interfered with the determination of ^{77}Se and ^{82}Se isotopes. Another collateral problem in the analysis of some of the samples studied was their relatively high sulphur content, as a result of which H_2SO_4 was formed in the acidic solution, causing deterioration of the Ni and Cu interfaces in the equipment. In order to find a way of avoiding these problems, the hydride generation method coupled with the ICP-MS technique (HG-ICP-MS) [17–19] was used and compared with the direct ICP-MS method.

2. Experimental

The materials used as sorbents at high temperature were: kaolin (K), limestone (L), coal fly ashes (FA), γ -alumina (A), and the metal oxide mixtures containing spinels; Zn_2TiO_4 (ZT), and ZnFe_2O_4 (ZF). The ZT and ZF samples were prepared by calcination of mixtures of commercial ZnO , Fe_2O_3 and TiO_2 at 1100 °C. All these sorbents were used in sorption experiments [5] and were mixed with sand in the proportion of 1 + 3, sorbent + sand. Before digestion they were thoroughly homogenised and ground in a Retsch Spectro Mill. The activated carbons used for gas cleaning at low temperature were Norit RBHG3 and Norit RB3. RBHG3 contains about 6% m/m of a sulphur compound.

Five reference materials of similar characteristics to the sorbents were used in this work. The high-selenium content reference sample (ASe) and the activated carbon reference samples (ACSe1 and ACSe2), were not standard samples and were prepared specifically for this study. These reference samples were necessary because of the lack of standard samples with similar characteristics to the inorganic sorbents with high selenium concentrations, and

because there are no standard activated carbons with certified selenium contents. The reference materials were obtained by adding a known amount of selenium to finely ground alumina (ASe) and to the activated carbons RBHG3 (ACSe1) and RB3 (ACSe2) by dropping a solution of a selenium salt in such a way that the quantity of solution was the exact amount necessary to fill the porous structure of the material. The concentration of selenium in solution was calculated so as to obtain 0.75 mg of selenium per g of sample in ASe and 17.3 and 19.5 μg of selenium per g of sample in ACSe1 and ACSe2 respectively. After impregnation, the sample was dried at a temperature lower than 40 °C. The standard samples were the certified NIST SRM coal fly ash 1633a (10.3 $\mu\text{g g}^{-1}$ of selenium) and the NIST SARM-20 coal (0.8 $\mu\text{g g}^{-1}$ of selenium). To include all the possible variables in the uncertainty of the results the ASe and SRM 1633a reference materials were mixed and homogenised with sand in the same proportion as the sorbents were used in some retention experiments [5], and the mixture was ground before dissolution and analysis. The coal and the activated carbons were only ground.

Sample digestion was carried out in a microwave oven (Milestone MLS 1200) fitted with an EMS exhaust unit and a microprocessor to control the power. Teflon high pressure digestion vessels (HPV80) were used. Sample dissolution was carried out in a different way for the samples enriched in inorganic and organic matter. For inorganic materials and minerals about 0.100 g of sample of the sorbent + sand mixture, ground to a size close to 50 μm , was digested. An acid mixture capable of completely dissolving all sorbents containing silica was selected after testing, its composition being 2 ml of HNO_3 65%, 4 ml of HF 40% and 5 ml of saturated H_3BO_3 . Boric acid was added after dissolution to neutralise the corrosive hydrofluoric. The digestion program is described in Table 1.

The selenium present in the coal and that retained in the activated carbons was extracted by using 7.5 ml of suprapur HNO_3 65%, which was added to 50 mg of sample (ground to 50 μm) in closed Teflon vessels. The microwave program consisted in subjecting the sample to a power of 600 W for 6 min. After the vessels were cooled, the samples were filtered.

Table 1
Microwave digestion program for samples containing silica

Time (min)	Power (W)
Stage 1: HNO_3 + HF	
8	300
4	600
5	450
5	Vent.
Stage 2: H_3BO_3	
6	600
3	Vent.

Table 2
Instrumental parameters for the determination of selenium by ICP-MS

Inductively coupled plasma		Mass spectrometer	
RF power	1200 W	Sampling cone	Ni
Carrier gas	1.27 l min ⁻¹	Skimmer cone	Ni
Plasma gas	15.0 l min ⁻¹	Data acquisition parameters	Three points per mass
Auxiliary gas	1.0 l min ⁻¹	Integration time	0.10 s
Sample depth	5.6 mm	Acquisitions	5
Peri-pump	0.1 rpm	Isotopes measured	⁸² Se and ¹⁰³ Rh
Nebuliser	Babington		

The analysis of selenium in solution was carried out by ICP-MS and HG-ICP-MS. The ICP-MS equipment was an HP 4500 apparatus and the operating parameters used are listed in Tables 2 and 3. Instrumental conditions were optimised, using a tune solution containing 10 ppb of ⁷Li, ⁸⁹Y, ¹⁴⁰Ce and ²⁰⁵Tl. The solution obtained by the microwave dissolution method was diluted to 50 ml. For ICP-MS conventional analysis, an aliquot (between 100 and 500 µl) of this solution and 100 µl of a 1 µg ml⁻¹ solution of the internal standard (¹⁰³Rh) were taken to 10 ml. To determine selenium by HG-ICP-MS, and to obtain the necessary acidity for the formation of the hydride, 1.5 ml of HCl 30% was added to an aliquot of 8.5 ml of the solution from the microwave digestion, resulting in a final volume of 10 ml. In this case 10 ppb of rhodium was added to compensate for the signal drift. The spray chamber was used as gas–liquid separator [17]. The system set-up consisted in connecting the sample and the reducing agent (NaBH₄) with a Y-type connector and rotating the nebuliser (babington) 180° (Fig. 1). The mixed solution was introduced into the nebuliser, and the hydride formed was

Table 3
Instrumental parameters for the determination of selenium by HG-ICP-MS

Hydride generator	
NaBH ₄	1%/NaOH
Acid concentration	HCl 1.6 M
Inductively coupled plasma	
RF power	1200 W
Carrier gas	1.20 l min ⁻¹
Plasma gas	15.0 l min ⁻¹
Auxiliary gas	0.60 l min ⁻¹
Sample depth	5.6 mm
Mass spectrometer	
Sampling cone	Ni
Skimmer cone	Ni
Data acquisition parameters	Three points per mass
Integration time	0.10 s per point
Acquisitions	5
Isotopes measured	⁸² Se and ¹⁰³ Rh

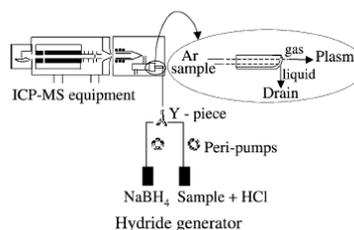


Fig. 1. Diagram of the HG-ICP-MS system.

transferred into the plasma to be ionised. Conditions for hydride generation and selenium determination were optimised and they are indicated in Table 3.

3. Results and discussion

A comparison of the results obtained from an analysis of selenium by ICP-MS, in the different matrices obtained by dissolution of the sorbents, using external calibration and standard addition methods reveals matrix effects, which were compensated by using the standard addition method. The ratios of the slopes obtained for the different matrices for acid calibration (Ac) and standard additions (Ad), ranged between 0.6 and 0.8 (Fig. 2). However, when selenium was analysed by HG-ICP-MS the hydride formed was separated from the sample (95% efficiency for the system used), the matrix effects being minimal.

Reference and standard materials were employed throughout the work to provide data quality assurance. After a preliminary study in which determination of selenium was evaluated comparatively, using ⁷⁷Se and ⁸²Se in the samples, ⁸²Se was chosen for the analysis. It was not possible to analyse the certified standards 1633a and SARM 20 by ICP-MS, because of their complex matrix and high zinc content (220 and 17 µg g⁻¹ respectively), the Zn/Se ratio being close to 21 in both cases. The reference sample ASe, whose selenium content is in the order of mg g⁻¹, and the ACSe2, whose selenium content is in the order of µg g⁻¹, were used to validate the method. All

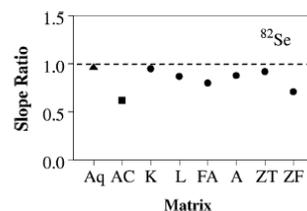


Fig. 2. Ratios between the slopes obtained by external calibration and standard addition (▲) aqueous matrix (■) different sorbent matrices; AC, activated carbon; K, kaolin; L, limestone; FA, fly ashes; A, alumina; ZT and ZF, metal oxide mixtures.

234

M. Díaz-Somoano et al. / Fuel 83 (2004) 231–235

Table 4
Results of selenium determination by ICP-MS in reference samples

ICP-MS		
Parameter	ASe (mg g ⁻¹)	ACSe2 (μg g ⁻¹)
<i>n</i>	15	15
SD _{Total}	0.08	0.76
SD _{Instr}	0.04	0.58
SD _{SP}	0.07	0.49
X _{reference}	0.75	19.5
\bar{X}	0.77	19.1
%RSD	10.4	4.0

n, number of replicates; SD_{tot}, standard deviation of the analysis; SD_{int}, standard deviation of the instrument; SD_{sp}, standard deviation of sample preparation; X_{reference}, certified or added concentration; \bar{X} , average value; %RSD, relative standard deviation.

the reference materials and standard samples were analysed by HG-ICP-MS.

The accuracy and precision of the results obtained were evaluated. As can be seen (Tables 4 and 5) good (± 2 –4%) to excellent (± 1 –2%) agreement was achieved between the certified or reference values and those obtained by the methods studied. The precision of the analysis was considered as being due to two independent sources of error, uncertainty in the sample preparation procedure and instrumental precision. Calculations are based on Eq. (1) [14], in which SD_{SP} is the uncertainty in the sample preparation procedure, SD_{Total} analytical precision and SD_{Instr} instrumental precision.

$$(SD_{Total})^2 = (SD_{SP})^2 + (SD_{Instr})^2 \quad (1)$$

SD_{Total} was evaluated by analysing 15 replicate samples of the mentioned reference materials. Averages \bar{x} , standard deviations SD and relative standard deviations (%RSD) were calculated. Repeatability of the instrumental measurements (SD_{Instr}) was tested by analysing one of the above mentioned solutions for 15 times. Tables 4 and 5 give the values of these parameters for the standard and reference samples. It should be borne in mind that in the reference material (not certified standards), the uncertainty of the results also includes the homogeneity of the incipient wetness procedure used to impregnate the solid with selenium.

Table 5
Results of selenium determination by HG-ICP-MS in reference samples

Parameter	HG-ICP-MS				
	ACSe1 (μg g ⁻¹)	ACSe2 (μg g ⁻¹)	SARM 20 (μg g ⁻¹)	1633a (μg g ⁻¹)	ASe (mg g ⁻¹)
SD _{Total}	1.45	1.33	0.08	0.96	0.07
SD _{Instr}	0.96	0.92	0.06	0.60	0.02
SD _{SP}	1.09	0.96	0.05	0.75	0.06
X _{reference}	17.3	19.5	0.80	10.3	0.75
\bar{X}	17.0	18.7	0.83	10.1	0.71
%RSD	9.06	6.68	9.64	9.50	9.86

Table 4 shows the results of the analysis of selenium by direct ICP-MS for samples ASe and ACSe2, in which the elements that may produce interferences are minimal. In these samples, the results obtained were statistically indistinguishable from the reference values with absolute error ranging between 2 and 3% and an RSD of 10 and 4%, respectively.

The results obtained by HG-ICP-MS for all the reference materials are given in Table 5. In all cases relative standard deviations are lower than 10% for 15 replicates, and the differences between the reference or certified values and the results obtained were below 5%. It can be observed (Tables 4 and 5) that the sample preparation uncertainty obtained in the analysis is similar to instrumental uncertainty, a similar contribution being made in all cases to total uncertainty. In general, the values obtained for the instrumental uncertainty by HG-ICP-MS are higher than those obtained by ICP-MS due to the instability observed in the argon plasma as a result of the hydrogen excess produced during hydride generation.

Uncertainty was also estimated by using samples with unknown concentrations of selenium. The samples analysed were sorbents obtained after performing the sorption experiments in various conditions. As a consequence the concentration in each sample was different. Table 6 shows the results obtained from each sample as the average of five determinations. Generally speaking, standard deviation does not depend on the nature of the sample analysed and relative standard deviations for five determinations are lower than 16% in most cases. The uncertainty of the results is due not only to the uncertainty of the analytical method,

Table 6
Average values obtained for *n* = 5 replicates in samples of sorbents containing different quantities of selenium after sorption experiments

Sample	mg Se g ⁻¹	SD	RSD
K(1)	4.04	0.66	16.0
K(2)	5.62	0.35	6.23
K(3)	6.06	0.97	16.0
L(1)	50.7	4.28	8.44
L(2)	43.0	5.33	12.0
L(3)	65.9	4.88	7.40
FA(1)	25.0	3.10	12.4
FA(2)	25.8	3.72	14.4
FA(3)	25.4	1.77	6.97
A(1)	1.10	0.18	16.4
A(2)	1.28	0.14	10.9
A(3)	1.09	0.12	11.0
ZT(1)	39.7	2.18	5.49
ZT(2)	59.9	2.24	3.74
ZT(3)	58.4	3.13	5.36
ZFT(1)	21.8	3.99	18.3
ZFT(2)	37.7	3.85	10.2
ZFT(3)	54.3	6.24	11.5

K, kaolin; L, limestone; FA, fly ashes; A, alumina and ZT and ZF, metal oxide mixtures (all mixed with sand).

determined by the reference materials (Tables 4 and 5), but also to the variations in the retention experiment and the unhomogeneity of the sorbent bed.

4. Conclusion

The determination of selenium in solid materials related with the use of coal for energy production could be carried out by ICP-MS and HG-ICP-MS, after different microwave dissolution methods. In several of these materials, selenium can be determined by either method with similar results. However in coal, fly ashes and some activated carbons, the use of a HG-ICP-MS is necessary in order to avoid interferences. The results obtained in certified and reference samples whose selenium content ranges from $\mu\text{g g}^{-1}$ to mg g^{-1} , have shown good ($\pm 2\text{--}4\%$) to excellent ($\pm 1\text{--}2\%$) agreement, RSD being lower than 10% in all cases.

Acknowledgements

This work was carried out with financial support from ECSC (7220-ED/069 and 722-ED/095 projects).

References

- [1] Swaine DJ. Trace elements in coal. London: Butterworths; 1990. p. 278.
- [2] Gullet BK, Ragnunathan K. Reduction of coal-based metal emissions by furnace sorbent injection. *Energ Fuel* 1994;8:1068.
- [3] Ho TC, Ghebremeskel AN, Hopper JR. Trace metal capture by various sorbents during fluidised bed coal combustion. *Am Chem Soc Div Fuel Chem* 1996;41:801.
- [4] Biswas P, Wu ChY. Control of toxic metal emissions from combustors using sorbents: a review. *J Air Waste Manage* 1998; 48:113.
- [5] Díaz-Somoano M. PhD Thesis, Eliminación de elementos metálicos tóxicos de los productos de gasificación del carbón, Oviedo University, Spain, 2001.
- [6] Jadhav RA, Agnihotri R, Gupta H, Fan LS. Mechanism of selenium sorption by activated carbon. *Can J Chem Engng* 2000;78:168.
- [7] Richaud R, Lachas H, Healey AE, Redd GP, Haines J, Mason P, Herod A, Dugwell DR, Kandiyoti R. Determination of 17 trace elements in coal and ash reference materials by ICP-MS applied to milligram sample sizes. *Analyst* 1999;124:177.
- [8] Richaud R, Lachas H, Healey AE, Redd GP, Haines J, Jarvis KE, Herod AA, Dugwell DR, Kandiyoti R. Trace element analysis of gasification plant samples by ICP-MS: validation by comparison of results from two laboratories. *Fuel* 2000;79:1077.
- [9] Wu S, Zhao Y, Feng X, Wittmeier A. Application of inductively coupled plasma mass spectrometry for total metal determination in silicon containing solid samples using the microwave-assisted nitric acid–hydrofluoric acid–hydrogen peroxide–boric acid digestion system. *J Anal At Spectrom* 1996;11:287.
- [10] Bettinelli M, Baroni U, Pastorelli N. Analysis of coal fly ash and environmental materials by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry: comparison of different decomposition procedures. *J Anal At Spectrom* 1987;2:485.
- [11] Fadda S, Rivoldiniand A, Cau I. ICP-MS determination of 45 trace elements in whole coal using microwave oven acid digestion for sample preparation. *Geostandard Newslett* 1995;19:41.
- [12] Rodushkin I, Axelsson MD, Burman E. Multielement analysis of coal by ICP techniques using solution nebulization and laser ablation. *Talanta* 2000;51:743.
- [13] Hon PK, Lau OW, Cheung WC, Wong MC. The atomic absorption spectrometric determination of arsenic, bismuth, lead, antimony, selenium and tin with a flame-heated silica T-tube after hydride generation. *Anal Chim Acta* 1980;115:355.
- [14] Hon PK, Lau OW, Tsui SK. Determination of arsenic and antimony by hydride generation atomic absorption spectrometry using a small hydride generator. *J Anal At Spectrom* 1986;1:125.
- [15] ASTM, Standard test method for arsenic and selenium determination in coal by the hydride generation/atomic absorption method, ASTM, D4606-86, re-approved 1991.
- [16] Wolf RE, Grosser ZA. Overview and comparison of ICP-MS methods for environmental analyses. *At Spectrosc* 1987;18:145.
- [17] Zhang LS, Combs SM. Using the installed spray chamber as a gas–liquid separator for the determination of germanium, arsenic, selenium, tin, antimony, tellurium and bismuth by hydride generation inductively coupled plasma mass spectrometry. *J Anal At Spectrom* 1996;11:1043.
- [18] Hall GEM, Pelchat JC. Analysis of geological materials for bismuth, antimony, selenium and tellurium by continuous flow hydride generation inductively coupled plasma mass spectrometry. Part 1. Mutual hydride interferences. *J Anal At Spectrom* 1997;12:97.
- [19] Hall GEM, Pelchat JC. Analysis of geological materials for bismuth, antimony, selenium and tellurium by continuous flow hydride generation inductively coupled plasma mass spectrometry. Part 2: methodology and results. *J Anal At Spectrom* 1997;12:103.

**Nunca vayas por el camino
trazado, porque conduce
hacia donde otros han ido ya**

Alexandre Graham Bell