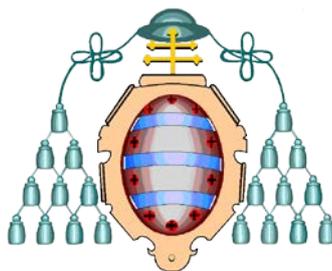


UNIVERSIDAD DE OVIEDO

**Departamento de Ingeniería Química
y Tecnología del Medio Ambiente**



**SORBENTES DE BAJO COSTE PARA EL
CONTROL DE LAS EMISIONES GASEOSAS
DE MERCURIO**

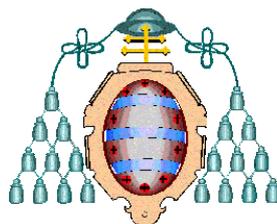
TESIS DOCTORAL

Aida Fuente Cuesta

2012

UNIVERSIDAD DE OVIEDO

**PROGRAMA DE DOCTORADO DE
INGENIERÍA DE PROCESOS Y AMBIENTAL**



**SORBENTES DE BAJO COSTE PARA EL CONTROL
DE LAS EMISIONES GASEOSAS DE MERCURIO**

**LOW-COST SORBENTS FOR CONTROL OF
GASEOUS MERCURY EMISSIONS**

Tesis presentada por la Ingeniera Química **Aida Fuente Cuesta**
para optar al grado de Doctor con Mención Internacional por la
Universidad de Oviedo



2012

Directores

Dr. M^a Mercedes Díaz Somoano Instituto Nacional del Carbón, CSIC

Dr. M^a Antonia López Antón Instituto Nacional del Carbón, CSIC

Tutor

Dr. M^a Elena Marañón Maison Departamento de Ingeniería Química y Tecnología del Medio Ambiente (Universidad de Oviedo)

Miembros del Tribunal

Presidente

Dr. Julio Luis Bueno de las Heras Universidad de Oviedo

Secretario

Dr. Alberto Bahillo Ruiz Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas, CSIC

Vocal

Dr. Filomena Pinto Laboratório Nacional de Energia e Geologia, Portugal

Suplentes

Dr. M^a Ángeles Villa García Universidad de Oviedo

Dr. Miguel Montes Morán Instituto Nacional del Carbón, CSIC

Dr. M^a Mercedes Maroto Valer Universidad Heriot-Watt, Edimburgo

Miembros del Comité Externo para la Mención Internacional

Dr. Dulce Boavida Laboratório Nacional de Energia e Geologia, Portugal

Dr. Fabrizio Scala Istituto di Ricerche sulla Combustione, Italia

Esta tesis doctoral se realizó en el departamento de Procesos Químicos en Energía y Medio Ambiente del Instituto Nacional del Carbón (INCAR), perteneciente a la Agencia Estatal Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), en colaboración, a través de estancias breves de investigación, con las siguientes instituciones: Energy Research Centre of the Netherlands (ECN-Holanda) y la Universidad de Aristóteles de Tesalónica-Departamento de Ingeniería Química (Grecia).

A mis padres

Agradecimientos

Quiero expresar mi agradecimiento a la Dra. M.^a Rosa Martínez Tarazona, por contar conmigo en este proyecto, y a las Dras. M.^a Mercedes Díaz Somoano y M.^a Antonia López Antón, directoras del presente trabajo, por sus aportaciones al desarrollo del mismo. I also would like to extent my gratitude to my supervisors in Holland and Greece, Mariusz Cieplik and Eirini Diamantopoulou for their warm welcoming and guidance.

Al Consejo Superior de Investigaciones Científicas (C.S.I.C.) por la concesión de una beca JAE para la realización de la tesis doctoral en el INCAR, así como al Director de este centro.

A mis compañeros del INCAR (Luismi, Rebe, Laura, Tan, Bea, Rubén,...) por su cariño y desinteresada ayuda.

A Nacho que, con su trabajo, me permitió poder avanzar en momentos difíciles.

A Fredo, Jose, Lety, Nadia y Javi, por su apoyo y por los buenos momentos compartidos.

To all the friends I made in the stays who make me have fond memories of that experiences, particularly to Vincent and Tasos for their continuous concern and affection and to Eirini for her confidence and continued willingness to help me.

To Thomas, for his support, comprehension and care during all this period.

Mención especial, merecen mis compañeras y amigas Elena, Irene, Marta, Patri, Patricia y Raquel que han sido uno de mis principales soportes todos estos años y me han ayudado y animado en todo momento.

A mis amigos de toda la vida, particularmente a Tefi con la que siempre puedo contar.

Y, por último, a toda mi familia, de la que por supuesto forman parte Mary y Mado, y muy especialmente, a mis padres que siempre me han mostrado su confianza e incondicional apoyo. A ellos, les dedico este trabajo.

Y a todos los demás que habéis estado ahí y que no he podido nombrar pero que sabéis muy bien quiénes sois. Gracias.

Índice

Lista de Figuras	VII
Lista de Tablas	XIII
Lista de símbolos y abreviaturas	XV
Resumen	XXI
Abstract	XXIII
I. INTRODUCCIÓN GENERAL	1
I.I. PROBLEMÁTICA DE LA CONTAMINACIÓN POR MERCURIO	1
I.II. EMISIONES DE MERCURIO	2
I.III. LEGISLACIÓN SOBRE MERCURIO	5
I.III.I. Acuerdos internacionales	5
I.III.II. Normativas para el control de las emisiones de mercurio procedentes de las plantas de combustión	6
I.IV. COMPORTAMIENTO DEL MERCURIO DURANTE LA COMBUSTIÓN DEL CARBÓN	8
I.V. TECNOLOGÍAS PARA EL CONTROL DE LAS EMISIONES DE MERCURIO EN PLANTAS DE COMBUSTIÓN DE CARBÓN	9
I.V.I. Tecnologías específicas para el control de emisiones de mercurio: inyección de carbón activo	11
I.V.II. Nuevos materiales para la captura de mercurio	12
I.VI. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	13

II. OBJECTIVES	17
Capítulo 1. <i>CHARS</i> DE GASIFICACIÓN DE BIOMASA	19
1.1. INTRODUCCIÓN: BIOMASA Y GASIFICACIÓN. CONCEPTO DE <i>CHAR</i>	19
1.2. PARTE EXPERIMENTAL	23
1.2.1. Producción de <i>chars</i> de gasificación de biomasa. Selección de materiales	23
1.2.2. Técnicas de caracterización	26
1.2.2.1. Análisis inmediato y elemental	26
1.2.2.2. Determinación de la pérdida por calcinación (LOI)	27
1.2.2.3. Determinación del contenido de carbono orgánico e inorgánico (TOC, IC)	27
1.2.2.4. Fluorescencia de rayos X (XRF)	27
1.2.2.5. Cromatografía iónica (IC)	28
1.2.2.6. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)	28
1.2.2.7. Análisis granulométrico: distribución del tamaño de partícula	28
1.2.2.8. Caracterización textural	29
1.2.2.9. Determinación del pH	30
1.2.2.10. Difracción de rayos X (XRD)	31
1.2.2.11. Desorción térmica programada (TPD)	31
1.2.2.12. Análisis de mercurio	32

1.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN: CARACTERIZACIÓN DE LOS SORBENTES	32
1.3.1. Composición química	32
1.3.2. Identificación de las formas de azufre por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X	36
1.3.3. Tamaño de partícula	37
1.3.4. Caracterización textural	38
1.3.5. Determinación del pH	42
1.3.6. Difracción de rayos X: identificación de la materia mineral cristalina	43
1.3.7. Desorción térmica programada: análisis de los grupos funcionales oxigenados	44
1.4. RESUMEN	47
1.5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	49
CAPÍTULO 2. ESTUDIOS DE RETENCIÓN DE MERCURIO EN FASE GAS EN CHARS DE GASIFICACIÓN	51
2.1. INTRODUCCIÓN: FACTORES QUE INFLUYEN EN LA RETENCIÓN DE MERCURIO	51
2.1.1. Influencia de la composición gaseosa	51
2.1.2. Influencia de parámetros físico-químicos del sólido	52
2.1.3. Influencia de partículas de cenizas volantes	54
2.2. PARTE EXPERIMENTAL	55
2.2.1. Dispositivo experimental	55
2.2.2. Selección de las condiciones experimentales	59

2.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	61
2.3.1. Capacidad de retención de mercurio de los sorbentes	61
2.3.2. Influencia de la composición gaseosa	64
2.3.3. Influencia de las propiedades físico-químicas de los sorbentes en la capacidad de adsorción de mercurio	65
2.3.3.1. Influencia de la materia carbonosa	65
2.3.3.2. Influencia del contenido en azufre y cloro	66
2.3.3.3. Influencia del tamaño de partícula	68
2.3.3.4. Influencia de las propiedades texturales (área superficial y porosidad)	68
2.3.3.5. Influencia de los grupos funcionales oxigenados	71
2.3.4. Influencia de partículas de cenizas volantes en la corriente gaseosa	71
2.4. RESUMEN	73
2.5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	75
CAPÍTULO 3. ESTUDIOS DE OXIDACIÓN HOMOGÉNEA Y HETEROGÉNEA DE MERCURIO	79
3.1. INTRODUCCIÓN A LOS PROCESOS DE OXIDACIÓN DURANTE LA COMBUSTIÓN DE CARBÓN	79
3.1.1. Oxidación homogénea de mercurio	80
3.1.2. Oxidación heterogénea de mercurio	81
3.2. PARTE EXPERIMENTAL	84
3.2.1. Métodos para la determinación de la especiación de mercurio en fase gas	84

3.2.2.	Selección de las condiciones experimentales para el estudio de la especiación de mercurio	86
3.2.3.	Predicciones teóricas a partir de datos termodinámicos. Programa HSC Chemistry	87
3.3.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	87
3.3.1.	Experimentos de oxidación homogénea	87
3.3.2.	Experimentos de oxidación heterogénea	92
3.3.3.	Influencia de cenizas volantes en la especiación de mercurio	100
3.4.	RESUMEN	101
3.5.	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	102
CAPÍTULO 4.	ESTUDIOS CINÉTICOS DE ADSORCIÓN DE MERCURIO EN FASE GAS EN CHARS DE GASIFICACIÓN	105
4.1.	INTRODUCCIÓN A LA CINÉTICA DE ADSORCIÓN	105
4.2.	PARTE EXPERIMENTAL	109
4.2.1.	Modelos derivados de la teoría de adsorción de Langmuir: pseudo-primer y pseudo-segundo orden	109
4.2.2.	Modelo de difusión intraparticular derivado de la ley de Fick	112
4.2.3.	Balance de materia a un reactor de lecho fijo: modelo de Yoon-Nelson	114
4.3.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	116
4.3.1.	Curvas de ruptura	116

4.3.2.	Modelos derivados de la teoría de adsorción de Langmuir: pseudo-primer y pseudo-segundo orden	118
4.3.3.	Modelo de difusión intraparticular	121
4.3.4.	Balance de materia a un reactor de lecho fijo: modelo de Yoon-Nelson	124
4.4.	RESUMEN	127
4.5.	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	128
CAPÍTULO 5. ESTUDIOS COMPLEMENTARIOS-MECANISMO DE INTERACCIÓN Hg-CHAR		131
5.1.	DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA PROGRAMADA Y LIXIVIACIÓN	131
5.2.	PARTE EXPERIMENTAL	132
5.2.1.	Descomposición térmica programada	132
5.2.2.	Lixiviación	133
5.3.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	135
5.3.1.	Descomposición térmica programada	135
5.3.2.	Lixiviación	139
5.4.	MECANISMO DE INTERACCIÓN MERCURIO-CHAR	140
5.5.	RESUMEN: CARACTERIZACIÓN POST-RETENCIÓN Y MECANISMO DE INTERACCIÓN MERCURIO-CHARS	143
5.6.	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	144
III.	CONCLUSIONS	147
IV.	PUBLICACIONES Y CONGRESOS	151

LISTA DE FIGURAS

		<u>página</u>
	Introducción general	
Figura I.I	Contribución a las emisiones globales antropogénicas de mercurio de diferentes sectores en los años 2005 y 2008.	4
Figura I.II	Contribución por regiones a las emisiones globales antropogénicas de mercurio procedentes de las plantas de combustión (2005).	4
Figura I.III	Comportamiento del mercurio durante el proceso de combustión del carbón.	9
Figura I.IV	Esquema de una central térmica de combustión de carbón con tecnologías de control de contaminantes.	10
Capítulo 1	Chars de gasificación de biomasa	
Figura 1.1	Diagrama de proceso de la planta piloto de ECN.	23
Figura 1.2	Espectros XPS del nivel S 2p del carbón activo Filtracarb y los chars de gasificación CG, EG, RM2 y RP1.	36
Figura 1.3	Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de (a) Filtracarb y (b) de los chars de gasificación CG, EG, RM2 y RP1. En la Figura (b) las isotermas de CG y EG fueron desplazadas verticalmente 3 y 4 cm ³ /g, respectivamente.	38
Figura 1.4	Isotermas de adsorción de dióxido de carbono de (a) Filtracarb y CG y (b) EG, RM2 y RP1.	39

Figura 1.5	Distribuciones de tamaño de poro determinadas mediante QSDFT en N ₂ (poro en forma de rendija) y NLDFT en CO ₂ para (a) CG, (b) EG, (c) RM2, (d) RP1 y (e) Filtracarb.	41
Figura 1.6	Espectros de difracción de rayos X de la materia mineral de las muestras tratadas con LTA (a) del carbón activo Filtracarb y CG y (b) los <i>chars</i> RP1, EG y RM2.	43
Figura 1.7	Perfiles de evolución de CO ₂ de (a) Filtracarb y (b) <i>chars</i> de gasificación y de CO de (c) Filtracarb y (d) <i>chars</i> de gasificación durante el análisis de TPD.	46
Capítulo 2	Estudios de retención de mercurio en fase gas en <i>chars</i> de gasificación	
Figura 2.1	Esquema del sistema a escala de laboratorio diseñado para evaluar la retención de mercurio.	56
Figura 2.2	Dispositivo de generación de mercurio.	57
Figura 2.3	Esquema del reactor de lecho fijo.	58
Figura 2.4	Esquema del horno y del controlador de temperatura.	59
Figura 2.5	Curvas de ruptura de (a) RM2 y (b) RP1 en las tres atmósferas de trabajo.	63
Figura 2.6	Capacidad de retención de los <i>chars</i> de gasificación en función del contenido de materia orgánica (expresado como TOC (%)) en (a) atmósfera inerte, (b) oxígeno y (c) mezcla completa.	66
Figura 2.7	Capacidad de retención de los <i>chars</i> de gasificación en función del contenido en cloro (%) en (a) atmósfera inerte, (b) oxígeno y (c) mezcla completa.	67
Figura 2.8	Capacidad de retención de los <i>chars</i> de gasificación en función del contenido en aluminio (%) en (a) atmósfera inerte, (b) oxígeno y (c) mezcla completa.	68

Figura 2.9	Capacidad de retención de los <i>chars</i> de gasificación en función del área superficial en atmósfera inerte, oxígeno y mezcla completa.	69
Figura 2.10	Capacidad de retención de los <i>chars</i> de gasificación en atmósfera inerte, oxígeno y mezcla completa en función del (a) volumen total de poros y (b) volumen de microporos.	70
Figura 2.11	Capacidad de retención de los <i>chars</i> de gasificación de residuos de plástico y papel (RP) en atmósfera inerte, oxígeno y mezcla completa en función del volumen de microporos estrechos.	71
Capítulo 3	Estudios de oxidación homogénea y heterogénea de mercurio	
Figura 3.1	Sistema de frascos lavadores para aplicación del método Ontario-Hydro.	84
Figura 3.2	Dispositivo experimental para los estudios de especiación de mercurio con la resina Dowex.	85
Figura 3.3	Especiación de mercurio en las diferentes atmósferas estudiadas con el método (a) Ontario-Hydro y (b) con la resina.	88
Figura 3.4	Diagramas termodinámicos obtenidos con el programa HSC Chemistry de las especies de mercurio formadas en las atmósferas de (a) NO ₂ , (b) NO ₂ +O ₂ , (c) SO ₂ +O ₂ y (d) mezcla completa.	90
Figura 3.5	Especiación de mercurio en mezcla completa con el método OH en presencia de los diferentes <i>chars</i> . La línea discontinua representa el porcentaje de Hg ²⁺ medio determinado en los experimentos de oxidación homogénea en MC con el método OH.	93
Figura 3.6	Especiación de mercurio en atmósfera inerte con el método de la resina en presencia de los diferentes <i>chars</i> .	94

Figura 3.7	Especiación de mercurio en mezcla completa con el método de la resina en presencia de los diferentes <i>chars</i> . La línea discontinua representa el porcentaje de Hg^{2+} medio determinado en los experimentos de oxidación homogénea en MC con el método de la resina.	95
Figura 3.8	Especiación de mercurio en mezcla completa con el método de la resina en presencia de los <i>chars</i> RP1 y RP2 a diferentes tiempos de experimentación. La línea discontinua representa el porcentaje de Hg^{2+} medio determinado en los experimentos de oxidación homogénea en MC con el método de la resina.	96
Figura 3.9	Correlaciones entre la capacidad de oxidación de los <i>chars</i> y el contenido en (a) aluminio y (b) hierro de los mismos.	99
Figura 3.10	Especiación de mercurio en mezcla completa con el método de la resina en presencia de la ceniza volante CTL y de mezclas de los <i>chars</i> representativos de cada grupo con CTL. La línea discontinua representa el porcentaje de Hg^{2+} medio determinado en los experimentos de oxidación homogénea en MC con el método de la resina.	100
Capítulo 4	Estudios cinéticos de adsorción de mercurio en fase gas en <i>chars</i> de gasificación	
Figura 4.1	Curvas de evolución de la concentración de mercurio en el reactor en función del tiempo (curvas de ruptura) para (a) CG, EG, RM2 y RP4 y (b) RP1 y RP3.	117
Figura 4.2	Curvas de ruptura experimentales y teóricas, calculadas mediante los modelos cinéticos de pseudo-primer y pseudo-segundo orden para los <i>chars</i> (a) CG y (b) RP1.	119
Figura 4.3	Curvas de ruptura experimentales y teóricas, determinadas con el modelo de difusión, para los <i>chars</i> (a) CG y (b) RP1.	123

Figura 4.4	Curvas de ruptura experimentales y teóricas, determinadas con el modelo de Yoon-Nelson, para los <i>chars</i> (a) CG, EG, RM2 y RP4 y (b) RP1 y RP3.	125
Capítulo 5	Estudios complementarios-Mecanismo de interacción Hg-char	
Figura 5.1	Dispositivo experimental para los estudios de descomposición térmica programada de los compuestos de mercurio (Universidad de Nottingham).	133
Figura 5.2	Dispositivo experimental en el que se llevaron a cabo los experimentos de lixiviación a pH fijo para RP1 y RP1-Hg (<i>Energy Research Centre of the Netherlands</i>).	135
Figura 5.3	Perfiles de descomposición térmica programada de los <i>chars</i> EG, CG, RM2 y RP3 tras los experimentos de retención en (a) atmósfera inerte y (b) mezcla completa.	137
Figura 5.4	Perfiles de descomposición térmica programada deconvolucionados de los <i>chars</i> (a) RM2 en N ₂ , (b) RM2 en MC, (c) CG en MC y (d) RP3 en MC.	139
Figura 5.5	Curvas de lixiviación de mercurio en función del pH para RP1 y RP1-Hg.	140

LISTA DE TABLAS

		<u>página</u>
Capítulo 1	<i>Chars</i> de gasificación de biomasa	
Tabla 1.1	Códigos de referencia de las muestras y biomasa de procedencia.	25
Tabla 1.2	Análisis elemental e inmediato, LOI, TC, TOC, IC, composición de la fracción inorgánica y contenido en mercurio de los sorbentes.	35
Tabla 1.3	Tamaño medio de partícula y desviación estándar de la media.	37
Tabla 1.4	Características texturales de los sorbentes.	40
Tabla 1.5	pH de los sorbentes.	42
Tabla 1.6	Tipos de grupos oxigenados presentes en materiales de carbono y su descomposición mediante TPD [19 - 22].	45
Capítulo 2	Estudios de retención de mercurio en fase gas en <i>chars</i> de gasificación	
Tabla 2.1	Composición de las atmósferas gaseosas utilizadas para evaluar la capacidad de retención de los materiales.	60
Tabla 2.2	Condiciones experimentales usadas para el estudio de la retención de mercurio en los <i>chars</i> .	61
Tabla 2.3	Capacidades de retención de mercurio de los sorbentes ($\mu\text{g/g}$) en las diferentes atmósferas.	62
Tabla 2.4	Capacidad de retención de mercurio de los <i>chars</i> representativos de cada grupo en presencia de la ceniza	73

volante en las atmósferas de nitrógeno y mezcla completa.

Capítulo 4	Estudios cinéticos de adsorción de mercurio en fase gas en <i>chars</i> de gasificación	
Tabla 4.1	Capacidades de retención de mercurio experimentales (análisis con AMA) de los diferentes <i>chars</i> con los que se han evaluado los modelos cinéticos.	117
Tabla 4.2	Parámetros cinéticos obtenidos con el modelo de (a) pseudo-primer orden y (b) pseudo-segundo orden para los <i>chars</i> de gasificación de biomasa.	120
Tabla 4.3	Parámetros cinéticos obtenidos con el modelo de difusión para los <i>chars</i> de gasificación de biomasa.	123
Tabla 4.4	Selección del número de iteraciones (n) para determinar la solución del modelo difusional.	124
Tabla 4.5	Parámetros obtenidos con el balance de materia al reactor de lecho fijo (modelo de Yoon-Nelson) para los <i>chars</i> de gasificación de biomasa.	126

LISTA DE SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS

AMA	<i>Advanced Mercury Analyzer</i> (analizador avanzado de mercurio)
B	coeficiente de afinidad del adsorbato
BAT	<i>Best Available Techniques</i> (mejores técnicas disponibles)
BDDT	Brunauer-Deming-Deming-Teller
BET	Brunauer-Emmet-Teller
b.s.	base seca
C	constante BET
CA	carbón activo
CFB	<i>Circulating Fluidised Bed</i> (lecho fluidizado circulante)
CLRTA	<i>Convention on Long-Range Transboundary Air Pollutants</i> (Convenio sobre la contaminación atmosférica transfronteriza a gran distancia)
CV	ceniza volante
C₀	concentración inicial de mercurio/concentración a la entrada del reactor
C_b	concentración global de mercurio en el seno de la fase gas dentro de la columna
C_t	concentración de mercurio a la salida del reactor a un tiempo t
DEI	Directiva de Emisiones Industriales
DEV	desviación entre los resultados experimentales y teóricos
DFT	<i>Density Functional Theory</i>
DR	Dubinin-Radushkevich
DS	desviación estándar

DTP	distribución del tamaño de poros
D_e	coeficiente de difusividad efectivo
D_k	difusividad Knudsen
D_m	difusividad molecular
D_s	difusividad superficial
ECN	<i>Energy Research Centre of the Netherlands</i> (Centro de Investigación de la Energía de Holanda)
ESP	<i>Electrostatic Precipitator</i> (precipitador electrostático)
E₀	energía característica
ε	porosidad del lecho
F	flujo volumétrico de gas
FF	<i>Fabric Filter</i> (filtro de mangas)
FGD	<i>Flue Gas Desulfurization</i> (sistema de desulfuración)
g	gas
GOT	<i>Global Optimization Toolbox</i>
Hg⁰	mercurio elemental
Hg²⁺	mercurio oxidado
Hg_p	mercurio particulado
h₀	variable adimensional del modelo Yoon-Nelson
IC	<i>Inorganic Carbon</i> (carbono inorgánico)
IC	<i>Ionic Chromatography</i> (cromatografía iónica)
IPPC	<i>Integrated Pollution Prevention and Control</i> (Directiva de Prevención y Control Integrado de la Contaminación)
IR	infrarrojos

k_0	valor inicial de la constante cinética del modelo de Yoon-Nelson
k_1	constante cinética de pseudo-primer orden
k_2	constante cinética de pseudo-segundo orden
k'	constante cinética del modelo Yoon-Nelson
K_{dif}	constante cinética de adsorción del modelo de difusión intraparticular
l	líquido
L	longitud de la columna
LOI	<i>Loss On Ignition</i> (pérdida por calcinación)
LTA	<i>Low Temperature Ashing</i> (cenizas a baja temperatura)
m	cantidad de sorbente
M	número de parámetros del modelo cinético
$\max(q_{exp})$	máxima capacidad de retención experimental
MC	mezcla completa
n	número de iteraciones
N	número de Avogadro
NLDFT	<i>Non-Local Density Functional Theory</i>
NO_x	óxidos de nitrógeno
OF	<i>Objective Function</i> (función objetivo)
OH	Ontario-Hydro
ORCHESTRA	<i>Objects Representing CHEmical Speciation and TRAnsport models</i>
PFA	perfluoro-alcoxi
ppm	partes por millón
p/p_0	presión relativa

q	cantidad de mercurio adsorbida a tiempo t
QSDFT	<i>Quenched Solid Density Functional Theory</i>
\bar{q}	cantidad promedio de mercurio adsorbido en la partícula
q₀'	concentración constante de adsorbato en la superficie sólida de la partícula esférica
q₁	concentración inicial de adsorbato en la superficie sólida de la partícula esférica
q_e	cantidad de mercurio adsorbida en el equilibrio
q_{e,pred}	cantidad de mercurio adsorbida en el sólido en el equilibrio predicha por el modelo cinético
q_{pred}	cantidad de mercurio adsorbida en el sólido a un tiempo t predicha por el modelo cinético
θ	fracción de la superficie del sólido recubierta por moléculas adsorbidas
r	distancia radial
R²	coeficiente de regresión lineal
s	sólido
SCR	<i>Selective Catalytic Reduction</i> (sistemas de reducción catalítica selectiva)
S⁰	azufre elemental
S-C	azufre orgánico
S⁶⁺	azufre oxidado
S_{BET}	superficie específica determinada por adsorción de nitrógeno con el método BET
σ	sección transversal de una molécula de adsorbato
t	tiempo
T	temperatura
TC	<i>Total Carbon</i> (carbono total)

TOC	<i>Total Organic Carbon</i> (carbono orgánico total)
TPD	<i>Thermal Programmed Desorption</i> (desorción térmica programada)
t_s	tiempo de saturación
τ'	tiempo necesario para alcanzar el 50% de la concentración inicial
τ'_{exp}	tiempo experimental necesario para alcanzar el 50% de la concentración inicial
u	velocidad superficial del mercurio en la columna
UE	Unión Europea
UNEP	<i>United Nations Environment Programme</i> (Programa de Medio Ambiente de las Naciones Unidas)
USEPA	<i>United States Environmental Protection Agency</i> (Agencia de Protección Medioambiental de los Estados Unidos)
UV	ultravioleta
V	volumen
V_0	volumen total de microporos
V_m	volumen de adsorbato necesario para formar una monocapa
V_{mCO_2}	volumen de microporos estrechos determinado aplicando la ecuación DR a la isoterma de adsorción de CO_2
V_{meso}	volumen de mesoporos calculado a partir del volumen total de poros y de microporos por adsorción de nitrógeno
V_{mN_2}	volumen total de microporos determinado aplicando la ecuación DR a la isoterma de adsorción de nitrógeno
V_{mol}	volumen de un mol de gas en condiciones estándar de presión y temperatura
V_p	volumen total de poros determinado a partir de adsorción de nitrógeno a presión relativa de 0.95
XPS	<i>X-Ray Photoelectron Spectroscopy</i> (espectroscopia fotoelectrónica de rayos x)
XRD	<i>X-Ray Diffraction</i> (difracción de rayos x)

XRF	<i>X-Ray Fluorescence</i> (fluorescencia de rayos X)
YN	Yoon-Nelson
z	dirección axial en la columna
Z	número de datos experimentales empleados para el ajuste

RESUMEN

El mercurio es un elemento altamente tóxico que se emite desde fuentes naturales o es introducido como contaminante en el medio ambiente (emisiones antropogénicas). Las plantas de combustión de carbón son una de las mayores fuentes de emisiones de mercurio relacionados con las actividades humanas. La emisión de mercurio al aire es un tema de especial interés debido a la toxicidad y persistencia en el medio ambiente de este elemento.

En la actualidad las plantas de combustión de carbón tienen disponibles tecnologías para el control de contaminantes, como los dispositivos de control de partículas, dióxido de azufre u óxidos de nitrógeno, que contribuyen a la reducción de las emisiones de mercurio al medio ambiente. Además, se están desarrollando tecnologías de control específicas para reducir las emisiones de mercurio, aunque todavía no han sido explotadas ampliamente a escala comercial. La inyección de sorbentes aparece como una tecnología muy prometedora, siendo el carbón activo el sorbente más utilizado. Sin embargo, debido a diferentes problemas económicos y operativos, la búsqueda de otros sorbentes sólidos es importante para la aplicación de esta tecnología.

El objetivo de este estudio fue evaluar *chars* de gasificación de biomasa -un subproducto del procesamiento térmico de materiales orgánicos- como sorbentes de mercurio para los procesos de combustión de carbón. Los *chars* utilizados fueron obtenidos de la gasificación de cáscaras de girasol, estiércol de gallina, *pellets* de madera limpia, residuos de madera y una mezcla de residuos de plástico y papel. Se llevó a cabo una caracterización exhaustiva de estos materiales. Los experimentos de retención y oxidación de mercurio se realizaron en un dispositivo a escala de laboratorio. Se evaluó la influencia de las características físico-químicas de los *chars*, la composición del gas de combustión y la presencia de partículas de ceniza volante en la captura y oxidación del mercurio. Con el fin de proponer un mecanismo de interacción Hg-*char*, se realizaron

además estudios sobre la cinética de adsorción del mercurio elemental y estudios para determinar la especiación del mercurio adsorbido en el sólido, mediante desorción a temperatura programada y ensayos de lixiviación. Estos resultados contribuirán a mejorar el conocimiento sobre el mecanismo de retención del mercurio y determinar los posibles riesgos medioambientales debidos al sorbente cargado con mercurio.

Los resultados mostraron que los *chars* procedentes de la gasificación de residuos de plástico-papel son unos sorbentes de mercurio prometedores que presentan capacidades de retención similares a las de un carbón activo comercial usado como material de referencia. En general, la capacidad de retención aumentó significativamente en presencia de especies gaseosas reactivas. Se encontró que, no sólo un alto contenido en carbono y una microporosidad bien desarrollada mejoran la capacidad de retención de mercurio de los *chars*, sino que factores como el contenido en cloro y aluminio también influyen.

Para determinar la especiación de mercurio se empleó un método novedoso basado en la utilización de una resina intercambiadora de iones. Los resultados mostraron que la oxidación del mercurio en fase gas fue debida principalmente al NO_2 y, en menor medida, al $\text{SO}_2 + \text{O}_2$. Los *chars* con mayor capacidad de oxidación presentaron las mayores capacidades de retención de mercurio, lo que sugiere que el proceso de adsorción también implica la captura de especies de mercurio oxidado. La presencia de partículas de ceniza volante aumentó la oxidación heterogénea, pero no afectó a la retención de mercurio por los *chars*.

Según los modelos cinéticos estudiados, los procesos de difusión intraparticular y de adsorción propiamente dicha son relevantes en el proceso global de adsorción de mercurio elemental. El mecanismo de reacción mercurio-*char* propuesto fue de tipo químico. La fracción lixiviada del mercurio presente en los sorbentes post-retención fue inferior a los valores establecidos como límite para su disposición como residuos inertes en los vertederos según la Directiva Europea relativa al vertido de residuos (2003/33/CE).

ABSTRACT

Mercury is a highly toxic element which is found both naturally or as a contaminant introduced into the environment (anthropogenic emissions). Coal-burning power plants are one of the largest sources of mercury emissions related to human activities. Reducing mercury emission to the air is becoming a mandatory issue due to its toxicity and persistence in the environment.

Devices for particle, sulfur dioxide or nitrogen oxide control available in coal-fired power plants contribute to reducing mercury emissions. In addition control technologies specifically designed to reduce mercury emissions from coal-fired power plants are being developed and tested but have not yet been deployed on a commercial scale. Among these specific technologies, sorbent injection appears a very promising technology, activated carbon being the most frequently used material for this purpose. However, due to economical and operational problems alternative solid sorbents must be found for the implementation of this technology.

The aim of this work is to evaluate biomass gasification chars – a byproduct of the thermal processing of organic materials- as mercury sorbents in coal combustion processes. The chars were obtained from the gasification of sunflower husks, poultry litter, clean wood, wood wastes and a mixture of plastic-paper wastes. An exhaustive characterization of the materials was carried out. Mercury retention and oxidation experiments were performed in a laboratory-scale device. The influence of the physico-chemical characteristics of the chars, the flue gas composition and the presence of fly ash particles on mercury capture and oxidation processes were determined. In order to propose an interaction mechanism additional kinetic studies and post-retention characterization (programmed temperature desorption and leaching tests) of the resulting solids were carried out. These results will contribute to improving our knowledge about

mercury capture behavior and to determining the possible risks of leaching from gasification chars after disposal.

The results show that the chars obtained from the gasification of plastic-paper wastes are promising sorbents which exhibit similar retention capacities to those of the commercial activated carbon used as reference material. In general, mercury retention was observed to increase significantly in the presence of reactive species in gas phase. It was found that not only a high carbon content and a well developed microporosity, but also high chlorine and aluminum contents, improved the mercury retention capacity of the chars.

A novel method based on the utilization of an ionic exchange resin was employed to determine gaseous mercury speciation. The results show that mercury oxidation in gas phase was mainly promoted by NO_2 and, to a certain extent, by SO_2+O_2 . The highest heterogeneous mercury oxidation capacities were observed in the presence of the chars with the highest mercury retention capacities, suggesting that the sorption process also involves the capture of oxidized mercury species. The presence of fly ash particles clearly influenced heterogeneous oxidation but did not affect the mercury retention capacities of the chars.

From the kinetic models studied, it can be inferred that the intraparticle diffusion and adsorption steps are important for the global process of mercury adsorption on the chars. The results point to a chemical mercury-char interaction. The leachable concentration of mercury present in the post-retention chars was found to be below the values established as a limit for their disposal as inert wastes on landfill sites by the European Landfill Directive (2003/33/EC).

I. INTRODUCCIÓN GENERAL

I.I. PROBLEMÁTICA DE LA CONTAMINACIÓN POR MERCURIO

La contaminación atmosférica transfronteriza a larga distancia afecta tanto a los ecosistemas como a la población humana, y toma especial relevancia cuando se debe a un elemento tan perjudicial como el mercurio. Incluso regiones donde se registran emisiones mínimas de mercurio, como el Ártico, se han visto afectadas negativamente por este tipo de contaminación [1]. Las características que hacen que el mercurio sea un contaminante de especial interés son su toxicidad, elevada volatilidad, capacidad de bioacumulación como metilmercurio y persistencia en el medio ambiente.

El ciclo biogeoquímico natural del mercurio comprende la emisión, el transporte atmosférico, la deposición en tierra y océanos, y la posterior re-emisión o volatilización. Las actividades humanas han producido un incremento de la cantidad de mercurio en circulación que continuará el ciclo, de siglos a milenios, entre la atmósfera, los océanos y la tierra. El mercurio es emitido a la atmósfera en estado elemental desde fuentes geológicas, la superficie terrestre, los océanos y fuentes antropogénicas. Estas últimas pueden además emitir mercurio oxidado (Hg^{2+}) o unido a partículas (Hg_p). Las formas oxidadas, solubles en agua, y el mercurio unido a partículas tienen un período de vida en la atmósfera mucho menor que el del mercurio elemental (de días a semanas frente a 0.5-1 año), acumulándose en un ámbito regional mientras que el mercurio elemental repercute en zonas muy alejadas del foco emisor. El mercurio se deposita sobre la superficie terrestre y los océanos por precipitación húmeda y seca, principalmente como Hg^{2+} . Parte de este mercurio es reducido a mercurio elemental y devuelto rápidamente a la atmósfera por volatilización. El resto se incorpora a los suelos, asociándose a la materia orgánica, o a los lagos y océanos, donde puede unirse a partículas o ser reducido a metilmercurio por acción de microorganismos. Con el paso del tiempo parte del mercurio vuelve a la

atmósfera procedente de la superficie terrestre y de los océanos por conversión a mercurio elemental y por la quema de la materia orgánica a la que está unido en los suelos [2].

Por tanto, el mercurio puede encontrarse en forma elemental (mercurio metálico), orgánica e inorgánica. Desde un punto de vista toxicológico, preocupa especialmente la exposición a metilmercurio, que es capaz de acumularse en los organismos y ascender en la cadena alimentaria (biomagnificación), y a concentraciones elevadas de mercurio elemental. Las principales formas de exposición de la población al mercurio son: a través de la ingesta de alimentos (fundamentalmente pescado) en forma de metilmercurio y debido a las amalgamas dentales. Otras formas de exposición son a través de actividades laborales en forma de vapores de mercurio elemental. Gran parte de estas exposiciones se están reduciendo gracias a la limitación de los usos industriales, médicos y domésticos del mercurio, así como debido a los avisos para limitar el consumo de ciertos pescados y las cantidades de los mismos. El metilmercurio es un neurotóxico que puede afectar al desarrollo del cerebro fetal así como al sistema cardiovascular. El vapor de mercurio elemental es también un neurotóxico que afecta principalmente al sistema nervioso central, además de causar daños en los riñones y en la tiroides. Los compuestos inorgánicos de mercurio se acumulan principalmente en los riñones, aunque también provocan alteraciones gastrointestinales y en el hígado [1, 3-5].

I.II. EMISIONES DE MERCURIO

La identificación y el estudio de las fuentes de emisión de mercurio al medio ambiente es fundamental para el desarrollo de estrategias económicamente efectivas para reducir los impactos negativos de este contaminante global [4]. Los registros más actuales datan del año 2008 y cifran las emisiones globales de mercurio en dicho año en aproximadamente 7530 toneladas [6].

Las fuentes de emisión de mercurio a la atmósfera pueden ser naturales o antropogénicas. Las emisiones de fuentes naturales incluyen la contribución de fuentes primarias (volcanes, fuentes geotérmicas, etc) y la reemisión del mercurio históricamente depositado en la superficie terrestre y acuática (quema de biomasa, cambio en los usos del

suelo, condiciones meteorológicas, etc). De acuerdo a las estimaciones de las emisiones globales naturales de mercurio en el año 2008, las principales fuentes naturales son los océanos y la quema de biomasa, con una contribución del 50 y 13%, respectivamente [6, 7]. A nivel mundial, la contribución de las fuentes naturales, entendiendo como tal las fuentes de emisión naturales primarias junto con la re-emisión de mercurio antropogénico depositado, es de aproximadamente un 70% de las emisiones totales de mercurio [6].

En cuanto a las fuentes antropogénicas, pueden clasificarse también en fuentes primarias y secundarias. Las fuentes antropogénicas primarias son aquellas que movilizan y liberan el mercurio de origen geológico al medio ambiente, las principales son la minería y la extracción y combustión de combustibles fósiles que contienen mercurio como contaminante traza. Las secundarias son aquellas que producen emisiones debido al uso intencionado del mercurio, incluyen por ejemplo el uso del mercurio en procesos industriales, productos, aplicaciones dentales o en extracciones de oro a pequeña escala [4]. En el año 2008 las emisiones globales antropogénicas de mercurio se estimaron en 2320 toneladas [6, 7]. Este dato adquiere relevancia si se tiene en cuenta que estas mismas estimaciones para el año 2005 eran de 1930 toneladas [8].

La contribución de los diferentes sectores a las emisiones antropogénicas globales de mercurio en dichos años se presenta en la Figura I.I [7, 8]. La combustión de combustibles fósiles, principalmente de carbón, es la mayor fuente antropogénica de emisiones de mercurio a la atmósfera, contribuyendo en un 40% de media a las emisiones globales antropogénicas en los últimos años. Aunque el contenido de mercurio en el carbón es bajo (0.01-1.5 g/t) [8], la gran cantidad de carbón que se quema anualmente para la producción eléctrica, junto con el hecho de que las emisiones de las centrales térmicas sean vertidas directamente a la atmósfera, fundamentalmente como Hg^0 , hacen que ésta sea la fuente antropogénica más relevante [4].

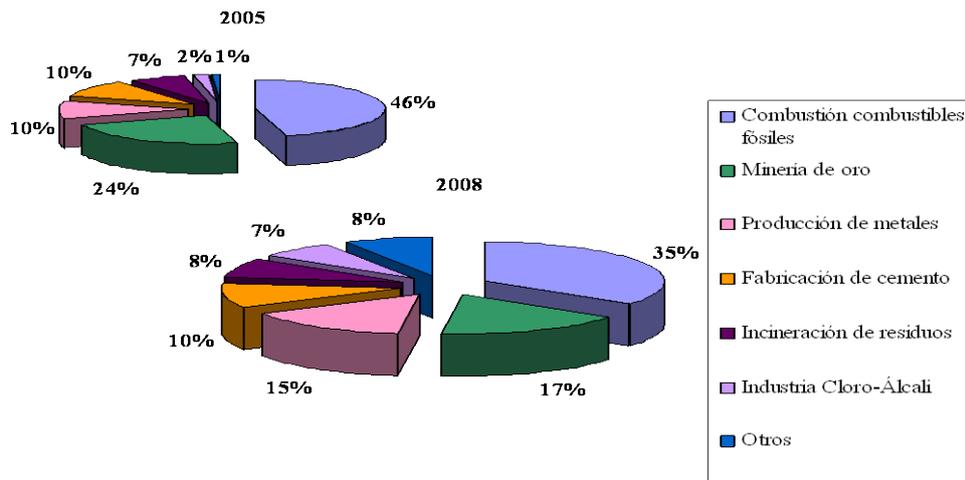


Figura I.I. Contribución a las emisiones globales antropogénicas de mercurio de diferentes sectores en los años 2005 y 2008.

La contribución de la combustión de carbón a las emisiones del mercurio varía en los diferentes países dependiendo de las tecnologías empleadas en los procesos industriales, el grado de dependencia de los combustibles fósiles para la producción de energía y los sistemas instalados en las centrales térmicas para el control de la contaminación. Los países asiáticos, fundamentalmente China e India, donde el número de plantas de combustión de carbón está en continuo aumento para poder cumplir con la creciente demanda energética, son los principales contribuyentes a las emisiones de mercurio, seguidos de Europa, Norte América y Rusia (Figura I.II) [7].

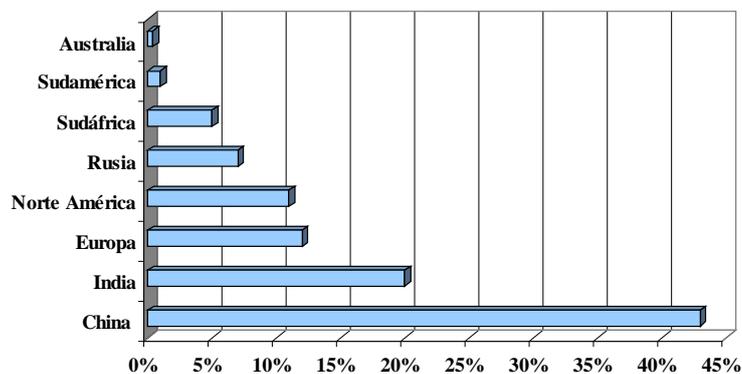


Figura I.II. Contribución por regiones a las emisiones globales antropogénicas de mercurio procedentes de las plantas de combustión (2005).

Las emisiones futuras dependen de un gran número de variables. Estimaciones realizadas recientemente proponen tres posibles escenarios: a) se mantienen las tendencias actuales en cuanto a desarrollo industrial y utilización de los recursos, en este caso las emisiones aumentarán significativamente en determinados sectores (escenario “status-quo”), b) las tecnologías de control de emisiones actualmente existentes o previstas en Europa y Estados Unidos se extienden a otros países, en este caso se prevé una considerable reducción en las emisiones antropogénicas de mercurio para el año 2020 (escenario de “control de emisiones ampliado”), c) se implantan todas las soluciones y medidas posibles para la reducción de emisiones, así como las nuevas tecnologías de control, en este caso se conseguiría una extraordinaria reducción de las mismas (escenario de “tecnología de máxima reducción factible”) [4].

Por lo tanto, si se quiere llegar a conseguir un escenario tipo (c), es decir, una situación en la que el impacto del mercurio sobre el medio ambiente y los seres humanos sea nulo, es crucial el desarrollo de tecnologías de control de las emisiones de mercurio efectivas y rentables económicamente.

I.III. LEGISLACIÓN SOBRE MERCURIO

I.III.I. Acuerdos internacionales

A partir de 1970 los distintos países comienzan a reaccionar y establecer tratados internacionales para abordar los riesgos que supone, para el medio ambiente y la salud humana, la exposición al mercurio, y a coordinar acciones dirigidas a reducir estas emisiones [9].

El primer convenio sobre Contaminación Transfronteriza a gran distancia, conocido como CLRTA por sus siglas en inglés - *Convention on Long-Range Transboundary Air Pollutants* - se firmó en Ginebra en 1979, en el marco de la Comisión Económica de las Naciones Unidas para Europa, y entró en vigor en 1983. En este convenio los países participantes (actualmente 51) se comprometen a limitar, reducir y prevenir paulatinamente las emisiones de contaminantes atmosféricos, luchando así contra la

contaminación transfronteriza consiguiente. El texto de este convenio ha ido ampliándose a lo largo de los años con la adición de 8 protocolos específicos relacionados con diferentes ámbitos de la contaminación atmosférica transfronteriza. En concreto, el Protocolo sobre Metales Pesados, de 2003, recoge 3 metales particularmente dañinos para el medioambiente y la salud humana: Hg, Pb y Cd. Este protocolo es el tratado internacional más destacado sobre mercurio, y tiene como objetivo, entre otros, reducir las emisiones de dicho elemento en las plantas de combustión de carbón. Para conseguir este objetivo sugiere el uso de las mejores técnicas disponibles (BAT –*Best Available Techniques*-), aunque no especifica una clara estrategia a seguir. En 2009 y 2010 se ha realizado una revisión del protocolo para tratar de regular la exportación y eliminación del mercurio e introducir requerimientos específicos relativos al mercurio.

En 2002 la UNEP –*United Nations Environment Programme*- (Programa de protección del medio ambiente de las Naciones Unidas) inició una evaluación global sobre el mercurio y sus compuestos y todos los países participantes reconocieron que el mercurio es un serio problema global. Desde 2009 se está elaborando un instrumento internacional jurídicamente vinculante sobre mercurio que deberá ser completado para el año 2013.

I.III.II. Normativas para el control de las emisiones de mercurio procedentes de las plantas de combustión de carbón

Las plantas de combustión de carbón son las principales fuentes antropogénicas de emisión de mercurio a la atmósfera (apartado I.II). Para lograr reducciones en las emisiones antropogénicas globales es necesario llevar a cabo un control a todos los niveles y, aunque muchos países ya han introducido objetivos de reducción y estándares de calidad del aire para el mercurio, pocos han establecido normas obligatorias en materias de emisión para las plantas de combustión de carbón.

En Estados Unidos existe legislación específica para la emisión de mercurio procedente de las plantas de combustión de carbón en determinados estados. En 1990, la agencia de protección medioambiental estadounidense (USEPA –*United States*

Environmental Protection Agency-) presentó una lista con los contaminantes atmosféricos más peligrosos procedentes de las centrales térmicas de combustión del carbón y plantas de gasificación, entre los que se encuentran el mercurio y sus compuestos. Desde entonces ha continuado la lucha en el ámbito nacional e internacional para tratar de reducir las emisiones de mercurio al aire, agua y suelos. En concreto, se ha centrado en el desarrollo de una normativa que exija la instalación de la tecnología de máximo control disponible para la reducción de las emisiones de mercurio de cada fuente registrada. En Noviembre de 2011 se ha propuesto la primera norma nacional para reducir las emisiones de mercurio y otros contaminantes atmosféricos procedentes de las plantas de combustión de carbón y petróleo, la cual es efectiva desde el 12 de abril de 2012. En ella, se exige una reducción del 91% en las emisiones de mercurio, basándose en los niveles alcanzados por las plantas con mejores rendimientos que están operativas en la actualidad.

En Canadá también se han establecido límites específicos de emisión de mercurio procedente de las centrales térmicas en función de la tecnología y equipamientos disponibles. El objetivo es conseguir una reducción de las emisiones de mercurio del 80% en el año 2018 [9, 10].

En lo que se refiere a la Unión Europea (UE), en 2005 se inició la Estrategia sobre el Mercurio, en la cual se explica la posición de la UE en el debate internacional sobre el mercurio y se proponen 20 medidas para reducir las emisiones de mercurio. En Noviembre de 2010, el Consejo Europeo aprobó la versión revisada de la Directiva de Emisiones Industriales (DEI) 2010/75/UE, en la que se refunden la directiva de prevención y control integrado de la contaminación (IPPC 1996/61/EC) y siete directivas sectoriales en una única y nueva directiva sobre emisiones industriales, que refuerza la aplicación de las mejores técnicas disponibles (BAT) en la Unión Europea y establece estrictos valores límite de emisión de determinados contaminantes atmosféricos en sectores como las grandes instalaciones de combustión. Esta nueva directiva deberá estar incorporada en el marco legislativo nacional con fecha límite el 7 de enero de 2013.

En cambio, en China e India, actualmente los principales contribuyentes a las emisiones globales de mercurio procedentes de centrales térmicas (Fig. I.II), y en Rusia y

Sudáfrica, 5ª y 6ª contribuidoras a nivel mundial, no existen normativas para el control de estas emisiones. Por tanto, para que los estos esfuerzos realizados no sean en vano, es necesario adoptar directivas e implantar sistemas de control de contaminación en estos países, además de no mermar esfuerzos en Europa, Canadá y Estados Unidos.

I.IV. COMPORTAMIENTO DEL MERCURIO DURANTE LA COMBUSTIÓN DEL CARBÓN

De forma general, el comportamiento del mercurio en los procesos de combustión tiene lugar en dos etapas: i) la volatilización durante la combustión propiamente dicha y ii) la oxidación química durante el enfriamiento de los gases.

El mercurio contenido en el carbón se emite en dos pasos. A temperaturas inferiores a 350 °C, se libera el mercurio asociado a la materia mineral y, en una segunda etapa, se emite el mercurio asociado a la materia orgánica del carbón. A temperaturas superiores a 700 °C todo el mercurio está como mercurio elemental gaseoso, dada la inestabilidad termoquímica de las otras posibles especies de mercurio. Durante el enfriamiento de los gases, este mercurio elemental gaseoso puede oxidarse a través de reacciones en fase gas (oxidación homogénea) o mediante interacciones con las partículas de las cenizas volantes (oxidación heterogénea), permaneciendo en estado gaseoso o unido a las partículas. Por lo tanto, el mercurio en los gases de combustión puede presentarse en estado elemental (Hg^0), oxidado o unido a partículas (Hg_p). Las proporciones de mercurio elemental y oxidado, varían en función del tipo de carbón, de la composición de la corriente gaseosa y partículas presentes en el gas, así como de los dispositivos de control utilizados para otros contaminantes [11, 12]. Estudios teóricos basados en cálculos termodinámicos predicen que la conversión de mercurio elemental a mercurio oxidado en la corriente gaseosa de combustión es prácticamente completa, pero las limitaciones cinéticas de la química en la corriente gaseosa y las limitaciones por el diseño de la planta hacen que las conversiones varíen entre un 10 y un 90% (Figura II.III) [13].

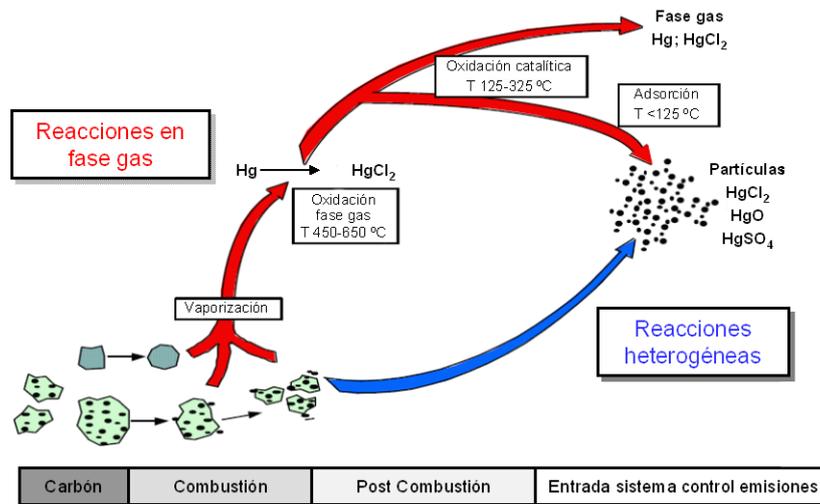


Figura I.III. Comportamiento del mercurio durante el proceso de combustión del carbón.

I.V. TECNOLOGÍAS PARA EL CONTROL DE LAS EMISIONES DE MERCURIO EN PLANTAS DE COMBUSTIÓN DE CARBÓN

El mercurio elemental es un elemento difícil de controlar, debido a su gran volatilidad y a su carácter insoluble en agua, por lo que, generalmente es emitido con los gases de combustión. El mercurio oxidado y el que se encuentra unido a partículas, pueden ser retenidos en los sistemas de control instalados para la captura de SO_x (sistemas de desulfuración o FGD) y de partículas (precipitadores electrostáticos o ESP y filtros de mangas o FF), respectivamente. Concretamente, los FF permiten un mayor tiempo de contacto entre las partículas y el mercurio favoreciendo su captura. Además de estas tecnologías, si la planta dispone de sistemas para el control de NO_x (sistemas de reducción catalítica selectiva o SCR), éstos pueden favorecer la oxidación del mercurio facilitando su posterior captura en FGD o sistemas de captura de partículas (Figura I.IV).

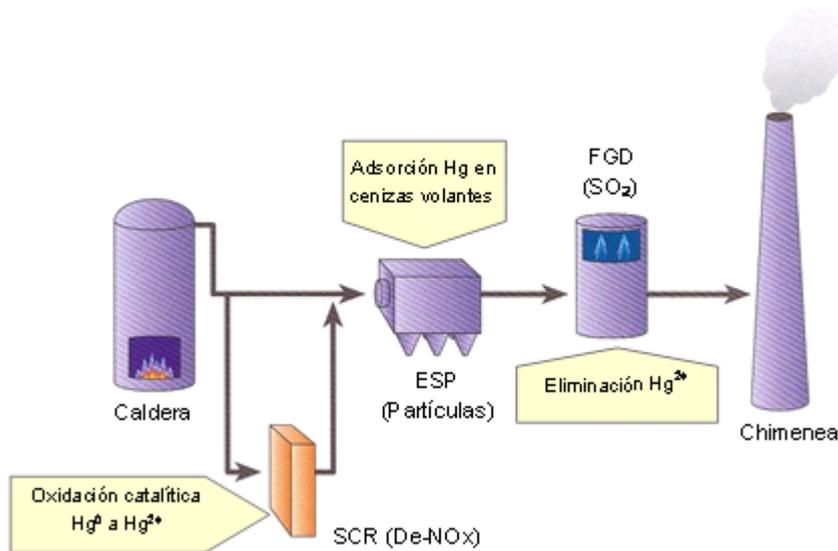


Figura I.IV. Esquema de una central térmica de combustión de carbón con tecnologías de control de contaminantes.

Con el aprovechamiento de estos dispositivos se han conseguido eficiencias en la reducción de las emisiones de mercurio muy variables, 0-90%. Como cabe esperar, los mayores valores de reducción de la emisión del mercurio se han alcanzado cuando las centrales disponen de los tres sistemas de control de contaminantes mencionados anteriormente, NO_x , ESP o FF y FGD [11]. Sin embargo, a veces estas medidas no son suficientes y, por ello, se están realizando enormes esfuerzos en el desarrollo de nuevas tecnologías específicas para la reducción de las emisiones de mercurio, destacando entre ellas la inyección de sorbentes sólidos (apartado I.V.I).

Además de estas tecnologías post-combustión, también se han evaluado diferentes opciones que suponen una actuación previa a la combustión del carbón y que se denominan tecnologías pre-combustión. Cabe mencionar la selección y preparación de mezclas de carbones con bajo contenido en mercurio, la modificación de las condiciones del proceso de combustión, con el objetivo de cambiar las especies de mercurio presentes en fase gas o las características de las cenizas resultantes, o la utilización de aditivos (fundamentalmente compuestos halogenados como CaBr) o catalizadores para favorecer

la oxidación del mercurio [11, 14]. En general, las reducciones en las emisiones de mercurio conseguidas con estas tecnologías son notablemente inferiores a las conseguidas con las tecnologías post-combustión.

I.V.I. Tecnologías específicas para el control de emisiones de mercurio: inyección de carbón activo

La inyección de sorbentes sólidos ha demostrado ser una forma eficaz de retención de mercurio, siendo la inyección de carbón activo la tecnología más madura y con mayor disponibilidad a nivel comercial [11, 13, 15].

El carbón activo es inyectado en el gas, generalmente, a la salida de la caldera y antes de los sistemas de control de partículas, de modo que el mercurio interacciona con las partículas de carbón activo y es eliminado junto a éstas en los dispositivos instalados para su captura. En estudios llevados a cabo a escala piloto e industrial se ha encontrado que para una relación en peso C/Hg que varíe entre 2000 y 15000 se pueden conseguir eficacias de eliminación de mercurio que varían entre el 25 y el 95% [11, 14]. Pero a pesar de las buenas eficacias en la reducción de las emisiones de mercurio que pueden llegar a alcanzarse, esta tecnología presenta una serie de cuestiones aún por resolver [13, 15, 16]:

- i) Los carbones activos son adsorbentes genéricos, es decir, muchos de los compuestos de los gases de combustión pueden ser adsorbidos compitiendo con el mercurio. En general, se ha comprobado que en carbones activos la eficiencia de retención de Hg^{2+} es superior a la eficiencia de retención de Hg^0 . Sin embargo, se puede mejorar notablemente esta última utilizando carbones activos impregnados con azufre, bromo, yodo o cloro, en los que el mercurio elemental se adsorbe químicamente en los centros activos creados.
- ii) Su eficiencia depende de factores intrínsecos (tamaño de partícula, área superficial, impregnación con sustancias reactivas, etc.) y extrínsecos (distribución en la corriente gaseosa, tiempo de contacto, temperatura, etc.).

- iii) Sólo pueden ser regenerados/reutilizados un escaso número de veces antes de que pierdan efectividad e incluso, en muchas ocasiones, sólo es posible que sean usados una sola vez [17].
- iv) Los altos costes anuales, debidos principalmente al elevado coste del sorbente. Estudios recientes cifran el coste del uso del carbón activo para conseguir eficacias de aprox. el 82% en 110000-150000 \$/kg de Hg [17].
- v) La demanda de carbón activo es posible que exceda la oferta disponible debido a las nuevas normativas que entrarán próximamente en vigor. *ADA Environmental Solutions*, una empresa líder en el desarrollo de la tecnología de inyección de carbón activo, estima que en EEUU se triplicará la demanda de carbón activo, excediéndose la oferta, puesto que actualmente las plantas de producción de carbón activo estadounidenses están operando casi al límite de su capacidad.
- vi) La calidad de las cenizas volantes puede verse comprometida para su uso posterior en la fabricación de cemento, en el que se requiere un contenido de carbono inferior al 5-6%.

Todo ello ha dado lugar a una amplia investigación para el desarrollo de nuevos sorbentes más viables económicamente y que presenten una alta efectividad.

I.V.II. Nuevos materiales para la captura de mercurio

Materiales carbonosos preparados a partir de materias primas de bajo coste, tales como residuos agrícolas (como pinos, robles, semillas de aceitunas [18] o bambú [19]) u otro tipo de desechos, por ejemplo, neumáticos [18] han mostrado capacidades de retención aceptables en estudios realizados a escala de laboratorio, alcanzándose en algunos casos capacidades de retención similares a las de un carbón activo comercial impregnado con azufre.

También se está llevando a cabo el aprovechamiento de subproductos o residuos, tales como las cenizas volantes generadas durante el proceso de combustión, que pueden catalizar la oxidación del mercurio elemental y adsorber mercurio elemental [20, 21]. En general, las capacidades de retención conseguidas con estos materiales son inferiores a las

de los carbones activos probados en las mismas condiciones, aunque en algunos estudios realizados a escala de laboratorio se han alcanzado retenciones similares a las de un carbón activo no impregnado con compuestos halogenados [22].

En los últimos años se han evaluado también materiales no carbonosos, como óxidos de metales (MnO_2 , CrO_3), sulfuros (MoS_2), zeolitas y materiales a base de Ti-, Si- o Ca-. Los óxidos de metales y los sulfuros presentan moderadas capacidades de retención de mercurio, que quizás podrían verse incrementadas con tratamientos químicos [16, 21]. A su vez, las zeolitas, pese a que tienen una excelente estabilidad térmica a temperaturas elevadas en ambientes ácidos y pueden ser regeneradas, no presentan capacidades de retención significativas comparadas con los carbones activos. Se está estudiando la posibilidad de que actúen como soportes para otros materiales, por ejemplo, óxidos de metales. De esta manera se obtendrían sorbentes catalíticos regenerables de elevada área superficial. A modo de ejemplo de este tipo de materiales puede citarse la chabazita impregnada con nanopartículas de plata [17]. En cuanto a los materiales a base de Ti-, Si- o Ca-, se ha encontrado que las partículas de óxido de titanio irradiadas con UV son las más efectivas para la eliminación de mercurio elemental, seguidas de las partículas de óxido de calcio, mientras que las de óxido de silicio no han demostrado ser efectivas. Sin embargo, en presencia de SO_2 , componente habitual en una atmósfera de combustión, las partículas de TiO_2 y CaO pierden eficacia [21]. Un catalizador que ha demostrado ser efectivo para la eliminación simultánea de NO_x y Hg ha sido el V_2O_5 soportado en $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ [17].

I.VI. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] UNEP. *Global mercury assessment*. Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (2002) 1-266.
- [2] Selin NE. *Global biogeochemical cycling of mercury: A review*. The Annual Review of Environment and Resources 34 (2009) 43-63.
- [3] Clarkson TW, Magos L, Myers GJ. *The Toxicology of Mercury-Current Exposures and Clinical Manifestations*. New England Journal of Medicine 349 (2003) 1731-1737.

-
- [4] Pacyna EG, Pacyna JM, Sundseth K, Munthe J, Kindbom K, Wilson S, Steenhuisen F, Maxson P. *Global emission of mercury to the atmosphere from anthropogenic sources in 2005 and projections to 2020*. Atmospheric Environment 44 (2010) 2487-2499.
- [5] World Health Organization. *Elemental mercury and inorganic mercury compounds: human health aspects*. Concise International Chemical Assessment Document 50 (2003) 1-68.
- [6] Pirrone N. *Global Mercury Observation System*. CNR-Institute of atmospheric pollution research (2009) 1-54.
- [7] Pirrone N, Cinnirella S, Feng X, Finkelman RB, Friedli HR, Leaner J, Mason R, Mukherjee AB, Stracher GB, Streets DG, Telmer K. *Global mercury emissions to the atmosphere from anthropogenic and natural sources*. Atmospheric Chemistry and Physics 10 (2010) 5951-5964.
- [8] Pacyna JM, Munthe J, Wilson S. *Global Atmospheric Mercury Assessment*. AMAP/UNEP (2008) 1-164.
- [9] Rallo M, López-Antón MA, Contreras ML, Maroto-Valer MM. *Mercury policy and regulations for coal-fired power plants*. Environmental Science and Pollution Research 19 (2012) 1084-1096.
- [10] Pavlish JH. *Preface to the AQVI special issue of fuel processing technologies entitled: Air quality VI: Mercury, trace elements, SO₃, particulate matter, and greenhouse gases*. Fuel Processing Technology 90 (2009) 1327-1332.
- [11] Pavlish JH, Hamre LL, Zhuang Y. *Mercury control technologies for coal combustion and gasification systems*. Fuel 89 (2010) 838-847.
- [12] Galbreath KC, Zygarlicke CJ. *Mercury transformations in coal combustion flue gas*. Fuel Processing Technology 65 (2000) 289-310.
- [13] Sjoström S, Durham M, Bustard CJ, Martin C. *Activated carbon injection for mercury control: Overview*. Fuel 89 (2010) 1320-1322.
- [14] Pavlish JH, Sondreal EA, Mann MD, Olson ES, Galbreath KC, Laudal DL, Benson SA. *Status review of mercury control options for coal-fired power plants*. Fuel Processing Technology 82 (2003) 89-165.
- [15] Asasian N, Kaghazchi T, Soleimani M. *Elimination of mercury by adsorption onto activated carbon prepared from the biomass material*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry 18 (2012) 283-289.

-
- [16] Granite EJ, Pennline HW, Hargis RA. *Novel sorbents for mercury removal from flue gas*. Industrial and Engineering Chemistry Research 39 (2000) 1020-1029.
- [17] Liu Y, Bisson TM, Yang H, Xu Z. *Recent developments in novel sorbents for flue gas clean up*. Fuel Processing Technology 91 (2010) 1175-1197.
- [18] Skodras G, Diamantopoulou I, Zabaniotou A, Stavropoulos G, Sakellaropoulos GP. *Enhanced mercury adsorption in activated carbons from biomass materials and waste tires*. Fuel Processing Technology 88 (2007) 749-758.
- [19] Tan Z, Qiu J, Zeng H, Liu H, Xiang J. *Removal of elemental mercury by bamboo charcoal impregnated with H₂O₂*. Fuel 90 (2011) 1471-1475.
- [20] Hower JC, Senior CL, Suuberg EM, Hurt RH, Wilcox JL, Olson ES. *Mercury capture by native fly ash carbons in coal-fired power plants*. Progress in Energy and Combustion Science 36 (2010) 510-529.
- [21] Yang H, Xu Z, Fan M, Bland AE, Judkins RR. *Adsorbents for capturing mercury in coal-fired boiler flue gas*. Journal of Hazardous Materials 146 (2007) 1-11.
- [22] López-Antón MA, Díaz-Somoano M, Martínez-Tarazona MR. *Retention of elemental mercury in fly ashes in different atmospheres*. Energy and Fuels 21 (2007) 99-103.

II. OBJECTIVES

This thesis addresses the development of low-cost sorbents, such as biomass gasification chars, for mercury capture in coal-combustion plants.

The work focuses on the following specific objectives:

- ✓ Characterization of biomass gasification chars.
- ✓ The design and construction of a versatile lab-scale device for carrying out mercury retention and oxidation experiments.
- ✓ Determination of the mercury retention and oxidation capacities of the chars in relation to their physico-chemical properties.
- ✓ Evaluation of the influence of the flue gas composition and the presence of fly ashes on mercury retention and speciation.
- ✓ The study of the kinetics of adsorption of elemental gas-phase mercury on biomass gasification chars.
- ✓ Identification of mercury species in post-retention sorbents.
- ✓ Assessment of the possible environmental risks from leaching when the chars are disposed of in landfill sites.
- ✓ Proposal of the most probable mercury-char interaction mechanism.

CAPÍTULO 1. CHARS DE GASIFICACIÓN DE BIOMASA

1.1. INTRODUCCIÓN: BIOMASA Y GASIFICACIÓN. CONCEPTO DE CHAR

El término biomasa abarca un amplio abanico de materiales orgánicos de origen vegetal, animal o resultado de la transformación natural o artificial de los mismos, que se pueden utilizar como combustibles o materias primas y tienen en común el derivar todos ellos de organismos vivos recientes. Según este concepto quedan excluidos los tradicionales combustibles fósiles que, pese a ser derivados de organismos vegetales o animales, han sufrido procesos de transformación de millones de años para llegar a su forma actual. Debe tenerse en cuenta que todavía existe cierta superposición entre lo que es clasificado como residuo o como biomasa.

La utilización de biomasa como combustible en procesos industriales se estima en un 15-20% a nivel mundial [1]. Esta fuente de energía renovable va ganando peso en el actual mix energético debido a su carácter autóctono y a que posee un balance de emisiones de CO₂ nulo (el dióxido de carbono que se emite a la atmósfera es el que previamente se ha captado y transformado mediante el proceso de fotosíntesis), lo que supone un punto a favor de estos materiales dado que se están estableciendo regulaciones de emisiones de CO₂ en diferentes áreas [1, 2]. Además, la mayoría de los combustibles procedentes de biomasa contienen pequeñas o nulas cantidades de azufre, reduciéndose así las emisiones globales de SO₂ [2].

Las propiedades físicas y químicas de la biomasa son tan diversas como las fuentes de las que pueden proceder, por lo que es difícil identificar unos valores representativos de éstas que caractericen perfectamente cada tipo de biomasa. Incluso existen variaciones entre muestras que aparentemente provienen del mismo recurso. Por tanto, una de las características de la biomasa como materia prima es su naturaleza heterogénea [1]. No obstante, es aceptado que los componentes mayoritarios de la biomasa son el oxígeno y el

carbono, entre un 20-40% y 30-60% en peso, respectivamente [2]. En comparación con el carbón, la biomasa tiene mayor contenido de oxígeno y menor cantidad de carbono y azufre [3]. Respecto a la composición de la fracción inorgánica de la biomasa, los constituyentes varían de unas clases a otras pero, generalmente, contienen altos niveles de metales alcalinos y alcalinotérreos, como calcio, magnesio y potasio. Además, otros componentes, como el silicio o el cloro, pueden ser de gran relevancia dependiendo del tipo de biomasa [2-4].

Se han propuesto diferentes clasificaciones para los tipos de biomasa. Una de las más aceptadas es la siguiente [2, 3]:

- Biomasa forestal: procede de la madera y materiales leñosos recogidos en las tareas de limpieza de los bosques, subproductos de las industrias de la madera y del papel, residuos de madera urbanos y escombros de construcción y demolición (muebles usados, ramas de árboles dañados por tormentas, recortes de árboles realizados por servicios públicos, etc).
- Biomasa agrícola: deriva de cultivos o de estiércoles animales. Se incluirían aquí los restos vegetales que quedan en el campo tras la cosecha y los residuos procedentes de los cultivos de algodón y de caña de azúcar. La biomasa procedente de residuos animales proviene de las explotaciones ganaderas, como las granjas avícolas y porcinas, las explotaciones de ganado vacuno y los mataderos.
- Biomasa de cultivos energéticos: los cultivos energéticos son aquéllos que tienen como fin producir biomasa para transformarla en combustible y se cultivan en tierras no agrícolas, por ejemplo, en los terrenos abandonados de las minas. Algunos de los cultivos energéticos más comunes son la colza, la palma, la remolacha y el sorgo.
- Biomasa de residuos sólidos municipales: incluye periódicos, ropa, restos de comida, etc., provenientes de las áreas residenciales, comerciales e institucionales.

- Biomasa de residuos industriales y co-productos: se incluyen en este grupo, por ejemplo, las cáscaras de frutos secos procedentes de la elaboración de aperitivos, el bagazo de la producción de azúcar, etc. Se originan en las industrias de procesamiento y elaboración de alimentos.

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

Según se va alimentando la materia prima al gasificador, los siguientes procesos térmicos, físicos y químicos pueden ocurrir, simultánea o secuencialmente, dependiendo del diseño del reactor y del tipo de alimentación [4-6]:

- Secado: al calentar la materia prima su temperatura va aumentando y el agua es el primer constituyente que se libera.
- Eliminación de sustancias volátiles: a medida que la temperatura de la materia prima continua aumentando, la pirólisis comienza a tener lugar ($350-800^\circ C$) y el material carbonoso se va transformando en un *char*, a la vez que se liberan diferentes tipos de volátiles dependiendo de la materia prima gasificada (CH_4 , H_2S , NH_3 , C_2H_6 , etc).
- Gasificación: es el resultado de las reacciones químicas que tienen lugar entre el carbón que está en el *char* y el vapor de agua, el dióxido de carbono e hidrógeno (reacciones heterogéneas), así como las reacciones que tienen lugar entre los componentes gaseosos formados (reacciones homogéneas). Dependiendo de las

condiciones del proceso de gasificación el *char* resultante puede o no tener cantidades significativas de materia orgánica y poder calorífico.

- Combustión: la energía térmica necesaria para que las reacciones de gasificación tengan lugar puede ser proporcionada directamente, mediante la combustión de parte del *char* o de la alimentación seca, y en algunos casos de los volátiles dentro del gasificador, o indirectamente, por combustión de parte de la alimentación, *char* o gas de síntesis fuera del gasificador.

Las principales reacciones que tienen lugar durante el proceso de gasificación pueden formularse del siguiente modo, aunque dependiendo del proceso existen otras que también podrían ser relevantes [4-6]:



El principal subproducto sólido generado durante el proceso de gasificación a baja temperatura es el *char*. El término *char*, de origen anglosajón, hace referencia al material carbonoso que se obtiene como consecuencia de la desvolatilización de las partículas de carbón. No tiene traducción directa al castellano por lo que será empleado como tal a lo largo de esta memoria. De acuerdo con la norma ASTM D 6602 el *char* es definido como el material compuesto de partículas mayores de 1µm que pueden preservar la morfología del material original que es “quemado” [7]. En cuanto a su composición se refiere, el *char* es fundamentalmente materia carbonosa sin reaccionar que, además, puede contener pequeñas concentraciones o trazas de los componentes minerales presentes en la alimentación.

El uso más importante del *char*, independientemente de su origen, es como materia prima para la fabricación de carbones activos que, posteriormente, son usados para el tratamiento de aguas residuales, por ejemplo, en procesos de decoloración y captura de contaminantes (como compuestos orgánicos volátiles y residuos de pesticidas) en aguas

residuales industriales. Otro posible uso de los *chars* es como agente reductor (sustituto del coque) en las industrias metalúrgicas, aunque este uso está limitado por la gran demanda de material que se requiere [6].

1.2. PARTE EXPERIMENTAL

1.2.1. Producción de *chars* de gasificación de biomasa. Selección de materiales

Para llevar a cabo este trabajo se han utilizado nueve *chars* de gasificación de biomasa que han sido sintetizados en ECN (*Energy Research Centre of the Netherlands*) en una planta piloto de 500 kW de potencia térmica en la que se dispone de un gasificador de lecho fluidizado circulante (CFB), denominado “BIVKIN”. Se trata de una instalación que trabaja a presión atmosférica y, generalmente, con aire insuflado como agente gasificante. El gas producido se emplea como combustible para la generación de electricidad mediante el uso de un motor de gas. La configuración de la planta se muestra en la Figura 1.1.

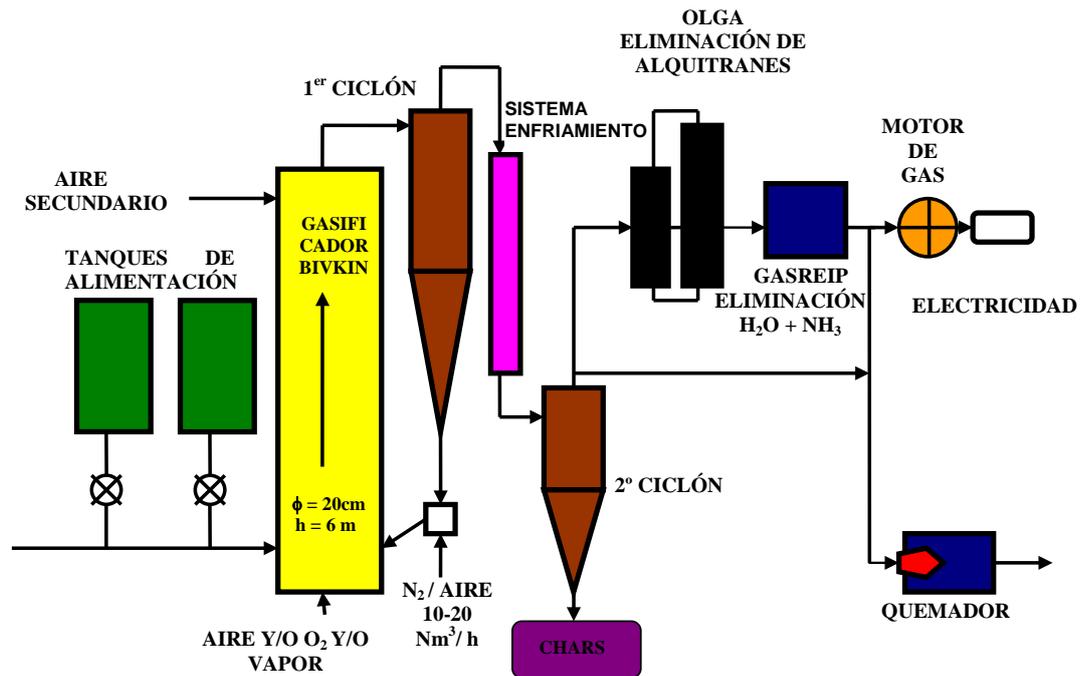


Figura 1.1. Diagrama de proceso de la planta piloto de ECN.

Como se puede observar en el diagrama, la planta piloto dispone de varios sistemas de alimentación que pueden ser usados simultáneamente para suministrar al gasificador mezclas de combustibles (hasta 130 kg/h). El aire (y/o oxígeno y/o vapor) es suministrado al gasificador a través de unas boquillas ubicadas en la parte inferior de éste (aire primario) o de otras situadas en posiciones axiales respecto al gasificador (aire secundario). La pared del gasificador está revestida de un material refractario y como material de relleno se emplea arena. El gas combustible producido atraviesa un primer ciclón y, a continuación, es conducido a través de un sistema de refrigeración a un segundo ciclón, donde los *chars* son recogidos. La corriente gaseosa que abandona el segundo ciclón es sometida a una etapa de limpieza, pues contiene alquitranes y amoníaco. Los alquitranes son eliminados en un dispositivo (OLGA) que consiste en dos torres de lavado, una para eliminar los alquitranes ligeros y otra para los alquitranes pesados. La eliminación de este tipo de compuestos es necesaria para evitar el ensuciamiento de los equipos y las tuberías y evitar la contaminación del agua condensada. El amoníaco y los ácidos se eliminan en dos torres lavadoras (el conjunto de estos dos equipos se denomina GASREIP). En el primer lavador el agua condensa mediante un sistema de refrigeración, disolviendo parte del amoníaco, con ayuda de la incorporación de una serie de aditivos. En el segundo lavador se elimina el amoníaco restante mediante agua. Por último, el gas limpio es quemado en el motor de gas para producir electricidad. Además, la planta dispone de un quemador de gas y/o una caldera de agua donde se quema el exceso de gas que el motor no puede transformar o, en su defecto, la totalidad del combustible gaseoso si el motor de gas no está operativo.

Las muestras obtenidas han sido clasificadas en función del tipo de biomasa que se ha empleado como materia prima en el proceso de gasificación. En la Tabla 1.1 se muestran los códigos con los que los *chars* de gasificación serán referidos a lo largo del trabajo.

Tabla 1.1. Códigos de referencia de las muestras y biomasa de procedencia.

CÓDIGO MUESTRA	BIOMASA GASIFICADA
CG	Cáscaras de girasol
EG	Estiércol de gallina
LM1	Pellets de madera limpia
RM2	Residuos de madera
RM3	Residuos de madera
RP1	Residuos de plástico y papel
RP2	Residuos de plástico y papel
RP3	Residuos de plástico y papel
RP4*	Residuos de plástico y papel

*cenizas obtenidas a 550°C de un *char* procedente de la gasificación de residuos de plástico y papel a 1000°C.

Según la clasificación de los tipos de biomasa presentada en el apartado 1.1, CG y EG son *chars* producidos por la gasificación de biomasa agrícola (de cultivos y de estiércoles animales, respectivamente) mientras que, la familia de *chars* RM (incluye a la muestra LM1), provienen de la gasificación de biomasa forestal. Los pellets de “madera limpia” que se han gasificado para obtener la muestra LM1 están formados por madera natural que no ha sufrido ningún tipo de tratamiento, como puede ser, por ejemplo, el serrín, las virutas, cortezas, los residuos de madera de talas, raleos, limpiezas, la leña, etc. Mientras que la biomasa usada para obtener RM2 y RM3, calificada como “residuos de madera”, se considera que está compuesta por diferentes tipos de maderas tratadas como pueden ser residuos de construcción y demolición de edificios y mobiliario, polvo de madera aglomerado y de mecanizado, postes telefónicos, maderas empleadas en la construcción de barcos, etc. RP1, RP2 y RP3 han sido obtenidos a partir de la gasificación de mezclas de residuos de plástico y papel. Al estar formadas dichas mezclas

en una proporción mayoritaria por residuos de papel se han incluido como *chars* de biomasa, aunque los residuos plásticos no puedan ser considerados como biomasa. Además, debe matizarse que la muestra RP4, pese a que será referida con el término genérico de *char* a lo largo del trabajo, son en realidad las cenizas obtenidas a 550°C de un *char* procedente de la gasificación de residuos de plástico y papel a 1000°C. Este material se ha incluido en el trabajo debido a que sus diferencias, en cuanto a sus propiedades químicas y físicas, con los *chars* de gasificación pueden ser claves para determinar la influencia de determinados parámetros en los estudios de retención y oxidación heterogénea de mercurio que serán detallados en los capítulos siguientes.

Como material de referencia en la evaluación de la capacidad de retención de mercurio se ha utilizado un carbón activo comercial impregnado con azufre, Filtracarb D47/7+S.

1.2.2. Técnicas de caracterización

La caracterización de los sorbentes permitirá determinar las propiedades que influyen en la capacidad de retención y oxidación de los mismos, así como en la cinética del proceso de adsorción de mercurio, fenómenos todos ellos que serán estudiados en sucesivos capítulos. Por ello, se ha determinado la composición química, el tamaño de partícula, los parámetros texturales (i.e. área superficial y distribución de tamaño de poros), los grupos funcionales y las especies cristalinas empleando diferentes técnicas de caracterización de sólidos y métodos normalizados.

1.2.2.1. Análisis inmediato y elemental

El análisis inmediato comprende la determinación del contenido en humedad, materias volátiles y cenizas de las muestras. Para ello, se usó una termobalanza modelo LECO TGA-710. La humedad se determinó como la pérdida de peso que experimenta la muestra en atmósfera inerte a 105°C. Los volátiles se determinaron por calentamiento en atmósfera inerte desde 105°C hasta 900°C y las cenizas por calentamiento en atmósfera de aire hasta 815°C.

Se denomina análisis elemental a la determinación del contenido en carbono, hidrógeno, nitrógeno, azufre y oxígeno del material libre de cenizas. El carbono, hidrógeno y nitrógeno se determinaron en un analizador LECO modelo CHN-2000. El método consiste en quemar en oxígeno 200 mg de muestra a 1100°C y cuantificar las cantidades de CO₂ y H₂O formadas con un detector de infrarrojo (IR). Los óxidos de nitrógeno producidos durante el proceso son reducidos a nitrógeno elemental y se cuantifican utilizando un detector basado en las variaciones de la conductividad térmica del gas. El azufre total se determinó con un analizador LECO modelo S-632. Para ello se queman en oxígeno 200 mg de muestra a 1350°C y se determina el SO₂ liberado, detectado por espectroscopía de IR. El contenido de oxígeno se estimó por diferencia, teniendo en cuenta los análisis inmediato y elemental.

1.2.2.2. Determinación de la pérdida por calcinación (LOI)

El contenido en materia orgánica se determinó como la pérdida por calcinación (*Loss On Ignition*, LOI). Para ello se evaluó la pérdida de peso que sufre la muestra cuando se calcina a 815°C siguiendo la norma ISO 1171.

1.2.2.3. Determinación del contenido de carbono orgánico e inorgánico (TOC, IC)

La determinación del contenido de carbono total (TC), de carbono orgánico total (TOC) e inorgánico (IC) se realizó en un equipo modelo TOC V-CPH E200V. Las medidas se llevaron a cabo por un procedimiento de oxidación total a 680°C y análisis por infrarrojos no dispersivos.

1.2.2.4. Fluorescencia de rayos X (XRF)

Esta técnica se utilizó para realizar el análisis cuantitativo de la fracción inorgánica de los materiales. El equipo empleado fue un Espectrómetro de Fluorescencia SRS3000 de Bruker. 0.5g de muestra se llevaron a peso constante a 1000°C en un horno y, posteriormente, se fundieron en un crisol de platino con tetraborato de litio (Li₂B₄O₇) y LiF (6.5 g de fundente para 0.5 g de muestra) a 1200°C para obtener tras el enfriamiento

del fundido la perla que será analizada en el espectrómetro. El proceso de fusión se realizó en una perladora automática PHILIPS Perl X3.

1.2.2.5. Cromatografía iónica (IC)

Mediante esta técnica se determinó la concentración de cloro presente en las muestras. El equipo utilizado en este trabajo fue un cromatógrafo iónico Professional IC 850 de Methrom, equipado con procesador de muestras y sistema de microfiltración. Para la puesta en disolución de las muestras se empleó un método de digestión oxidativa a alta presión basado en la norma ASTM D 4208-02 [8]. Dicha oxidación se realizó quemando en atmósfera de oxígeno 0.5 g de muestra mezclados con aceite de parafina en una bomba calorimétrica, marca Gallenkamp. En el fondo de la bomba se dispusieron 2.5 ml de NaOH 0.5 M sobre los que se recogió el cloro.

1.2.2.6. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Esta técnica permite obtener la composición superficial de una muestra (hasta 1-2 nm de profundidad) y diferenciar el estado de oxidación de los componentes. En este trabajo se ha empleado para identificar el estado de oxidación del azufre de los sorbentes. Los espectros XPS se obtuvieron en un equipo VG Escalab 200R, equipado con un analizador de electrones hemiesférico (con energía de paso constante de 20 eV) y una fuente de radiación de rayos X $MgK\alpha$ ($h\nu = 1254.6$ eV). Las energías de enlace se calibraron respecto del pico de C 1s a 284.9 eV. El ajuste de los espectros XPS de alta resolución se realizó mediante el programa XPS Peak.

1.2.2.7. Análisis granulométrico: distribución del tamaño de partícula

El análisis granulométrico de los sorbentes se llevó a cabo mediante la técnica Coulter Counter. Dicha técnica permite determinar la distribución del tamaño de las partículas suspendidas en un líquido usando los principios de dispersión de la luz (según la norma ISO LS-13320). A partir de la distribución gráfica de tamaños de partícula se calculan los porcentajes de los mismos. El equipo utilizado para realizar los análisis fue un Beckman Coulter LS 13320 que permite trabajar en un rango comprendido entre 0.04

y 2000 μm . Los *chars* se analizaron con el módulo de microanálisis y con las muestras dispersadas en alcohol, mientras que el carbón activo Filtracarb fue medido en el módulo de agua, dado que no se observó ningún tipo de aglomeración en este medio.

1.2.2.8. Caracterización textural

La caracterización de las propiedades texturales de las muestras se realizó mediante adsorción física de nitrógeno y dióxido de carbono.

Las isothermas de adsorción-desorción física de N_2 a 77K se realizaron en un sistema de adsorción volumétrica ASAP 2420 (Micromeritics).

La determinación del valor de la superficie específica se realizó aplicando el método BET (Brunauer-Emmet-Teller) en el rango de presión relativa de 0.01 a 0.2. Este método se basa en que, conocida la cantidad de gas adsorbido necesario para formar una monocapa y el área que ocupa una de las moléculas adsorbidas, es posible estimar el área del sólido. Se rige por la siguiente ecuación:

$$\frac{p/p_0}{V(1-p/p_0)} = \frac{1}{CV_m} + \frac{C-1}{CV_m} p/p_0 \quad (1)$$

Donde V (cm^3/g) representa el volumen llenado a la temperatura T (K) y presión relativa p/p_0 , V_m es el volumen de adsorbato necesario para formar una monocapa y C es un parámetro empírico (constante BET).

El área superficial equivalente BET se calcula aplicando la siguiente ecuación:

$$S_{BET} = \frac{V_m N}{V_{mol}} \sigma \quad (2)$$

Donde N es el número de Avogadro, V_{mol} el volumen de un mol de gas en condiciones estándar de presión y temperatura y σ la sección transversal de una molécula de adsorbato (que en el caso de nitrógeno tiene un valor de 0.162 nm^2).

La presencia de microporosidad se determinó mediante el análisis de los datos de la isoterma de adsorción de N₂ a presiones relativas bajas con ayuda de la ecuación de Dubinin y Radushkevich [9]:

$$\ln V = \ln V_0 - \left(\frac{1}{\beta E_0} \right)^2 \cdot A^2 \quad (3)$$

Donde V₀ (cm³/g) es el volumen total de microporos, β es el coeficiente de afinidad del adsorbato (0.33 para el N₂), E₀ (kJ/mol) es la energía característica y A = RT ln (p₀/p) (kJ/mol).

El volumen total de poros (V_p), se calculó a partir de la cantidad de N₂ adsorbida a una presión relativa de 0.95. El volumen de mesoporos de los sorbentes se determinó como la diferencia entre el volumen total de poros y el volumen total de microporos.

Para calcular la microporosidad estrecha (poros de tamaño inferior a 0.7 nm) se realizaron isotermas de adsorción de dióxido de carbono a 273K en un equipo volumétrico Quantachrome Nova 4200e. El volumen de microporos estrechos se calculó aplicando nuevamente la ecuación DR hasta un valor de presión relativa de 0.03.

La distribución del tamaño de poros se evaluó con el método DFT o *Density Functional Theory*. En el caso de las isotermas de adsorción de nitrógeno se empleó el método QSDFT o *Quenched Solid Density Functional Theory*, usando el modelo de poro en forma de rendija para la modelización de la forma de los microporos. Este método permite tener en cuenta la heterogeneidad de la superficie del sólido, lo que a su vez contribuye a obtener una distribución de tamaño de poros realista en todo el intervalo de microporosidad [10, 11]. Para la evaluación de las isotermas de adsorción de CO₂ se utilizó el método NLDFT o *Non-Local Density Functional Theory*.

1.2.2.9. Determinación del pH

La naturaleza ácida o básica de las muestras se evaluó mediante la medida del pH, usando como referencia el método descrito por Ania y Bandosz [12]. El procedimiento

empleado fue el siguiente: 40 mg de muestra se dispersaron con 2 ml de agua destilada para conseguir una relación $s/l=0.02$ g/ml, la suspensión se mantuvo con una agitación de 600 rpm durante todo el ensayo y el pH se midió, sin realizar filtración y manteniendo la agitación, a 24 y 48h para garantizar que se había alcanzado el equilibrio.

1.2.2.10. Difracción de rayos X (XRD)

La identificación de la materia mineral cristalina se realizó mediante difracción de rayos X en el intervalo de $2\theta=10^\circ-90^\circ$. Los difractogramas se obtuvieron con un difractómetro Bruker D8 Advance que trabajaba a 40 kV y 40 mA, usando radiación $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda = 0.15406$ nm). El equipo dispone de un espejo Göbel y un detector de radiación paralela. La identificación de las especies se realizó utilizando el programa Difracc Plus EVA.

Previamente a su análisis mediante XRD la muestra se sometió a un tratamiento de oxidación a baja temperatura (LTA - *Low Temperature Ashing*) en un equipo K1050X de Emitech. La materia orgánica presente en la muestra se elimina mediante oxidación en plasma de oxígeno a baja temperatura, de manera que la materia mineral presente en la misma permanece inalterada.

1.2.2.11. Desorción térmica programada (TPD)

El análisis por desorción a temperatura programada consiste en un tratamiento térmico en atmósfera inerte de las muestras y el seguimiento de la evolución de la concentración de las sustancias desorbidas. Esta técnica se empleó para analizar cualitativamente el tipo de grupos superficiales oxigenados presentes en los materiales. El equipo utilizado para llevar a cabo el análisis fue un Autochem II (Micromeritics) que tiene acoplado un detector masas (OmnistarTM). Las muestras se calentaron hasta 1000°C en flujo de 50 ml/min de argón con una rampa de temperatura de 10°C/min.

1.2.2.12. Análisis de mercurio

La determinación del contenido de mercurio en las muestras originales y las obtenidas tras la realización de los ensayos de retención se llevó a cabo en un analizador automático de mercurio LECO (AMA 254) que permite el análisis de mercurio en muestras líquidas y sólidas sin ningún tratamiento previo.

El método de detección de mercurio se basa en la técnica del vapor frío, en la que es necesario que el mercurio presente en la muestra se transforme en mercurio elemental gaseoso. Para ello, la muestra se pesa directamente en una navecilla de níquel que se introduce en un tubo de cuarzo. A continuación, se somete, en primer lugar, a un calentamiento a 125°C para evaporar el agua y, después, a un proceso de descomposición térmica a 750°C. Los gases obtenidos se atrapan en un amalgamador de oro que se calienta posteriormente para liberar el mercurio, el cual es arrastrado con oxígeno hasta la celda de medida (que se encuentra a 120°C para evitar cualquier posible condensación del mercurio). El mercurio se mide finalmente utilizando como fuente una lámpara de mercurio y un detector ultravioleta (UV). El límite de detección del equipo es de 0.01 ng y permite trabajar en un intervalo de 0.05 a 600 ng. La calidad de los resultados se evaluó mediante el análisis de muestras patrón de ceniza volante (NIST 1633b) y de carbón (SARM 19 y 20), además de patrones líquidos de diferentes concentraciones preparados a partir de un patrón certificado de 1000 ppm.

1.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN: CARACTERIZACIÓN DE LOS SORBENTES

1.3.1. Composición química

En la Tabla 1.2 se muestran los resultados del análisis inmediato y elemental expresados en base seca, el contenido en carbono -evaluado mediante los parámetros LOI, TC, TOC e IC-, la composición química de la fracción inorgánica y el contenido en cloro y mercurio de los diferentes sólidos evaluados en este trabajo.

Los *chars* presentan un contenido en volátiles comprendido entre un 7 y un 10%, a excepción de CG y LM1 que tienen aproximadamente un 20%, similar al contenido del

carbón activo Filtracarb (15%) (Tabla 1.2). El contenido en nitrógeno e hidrógeno de estos sorbentes, incluido el carbón activo, es en general menor del 1%, mientras que el contenido en oxígeno varía entre un 7 y un 18% (Tabla 1.2). Tal y como puede observarse en la Tabla 1.2, los *chars* tienen un alto contenido en cenizas, siendo en la mayoría de los casos superior al 45%. El *char* con menor contenido de materia mineral es CG, con un porcentaje del 22%.

El contenido en carbono orgánico (TOC) de los *chars* oscila entre un 25 y un 55%, sólo EG y RP3 tienen contenidos algo menores, próximos al 15% (Tabla 1.2). El parámetro LOI es también un indicador del contenido de materia orgánica de la muestra y en algunas ocasiones el LOI y el contenido en carbono se usan indistintamente. En el caso de los materiales aquí analizados, los valores del LOI son superiores en todos los casos, aunque del mismo orden, a los porcentajes de carbono determinados para cada muestra. Esto es debido a la contribución de compuestos como agua y carbonatos que se liberan a la temperatura de calcinación. Los *chars* presentan valores de LOI entre 25 y 78%, el valor más bajo lo presentan nuevamente los *chars* EG y RP3 y el valor más elevado CG.

Se ha prestado especial atención al contenido en S y Cl de los materiales estudiados, ya que estos elementos juegan un papel importante en la interacción con las especies gaseosas de mercurio que será analizado en capítulos sucesivos. La mayoría de los *chars* tienen un contenido en azufre menor del 1%, con la excepción de EG que presenta un contenido de azufre de aproximadamente un 2%. El contenido de azufre del carbón activo Filtracarb es del 2.5% (Tabla 1.2). Los contenidos más altos en cloro corresponden a los materiales procedentes de la gasificación de residuos de plástico y papel, RP1, RP2, RP3 y RP4 (4-6%). Los *chars* CG y LM1 tienen porcentajes de cloro menores del 1% (Tabla 1.2).

La composición de la materia mineral de los distintos sólidos se analizará a continuación de manera independiente para cada grupo de *chars*. Las cáscaras de girasol, biomasa a partir de la cual se obtuvo el *char* CG, se caracterizan por sus altos contenidos en calcio, magnesio y potasio [13]. Los estiércoles de gallina, por su parte, son ricos en silicio, potasio, magnesio y calcio y, además, se caracterizan por tener un mayor

contenido en cenizas, nitrógeno y azufre que otras biomásas habitualmente empleadas como combustible [14]. Todos estos aspectos se ven reflejados claramente en los resultados de los análisis de los *chars* CG y EG expuestos en la Tabla 1.2. Debe destacarse que el porcentaje de silicio del *char* CG no es tan relevante como para el resto de materiales, en los que es uno de los constituyentes principales, y que el *char* EG tiene contenidos en fósforo (~6%) y en sodio (~2%) muy superiores al resto de muestras analizadas. Los residuos de madera, muestra RM2 y RM3, presentan contenidos relativamente elevados de calcio y silicio [13, 15] (Tabla 1.2). La muestra LM1 es especialmente rica en silicio, mientras que el calcio y aluminio se encuentra en una proporción significativamente menor [13, 15] (Tabla 1.2). En cuanto a los *chars* procedentes de las gasificación de residuos de plástico y papel (RP1, RP2 y RP3), se observa que son ricos en silicio, calcio y aluminio. Junto con RM2 y RM3 son los únicos materiales con cantidades apreciables de titanio. Por último, cabe destacar que RP4 está compuesto básicamente por silicio, aluminio y calcio.

La concentración de mercurio presente inicialmente en todas las muestras es menor del 0.02 µg/g (Tabla 1.2).

Tabla 1.2. Análisis elemental e inmediato, LOI, TC, TOC, IC, composición de la fracción inorgánica y contenido en mercurio de los sorbentes.

Código	CG	EG	LM1	RM2	RM3	RP1	RP2	RP3	RP4	Filtrcarb
Humedad (%)	<0.1	2.00	0.30	2.70	2.10	<0.1	0.40	1.50	---	4.20
Cenizas (%)	21.7	74.9	53.6	45.4	48.9	45.1	55.1	75.4	96.2	14.1
Volátiles (%)	21.7	10.4	22.4	8.72	6.79	8.24	7.41	8.58	---	14.9
C (%) b.s.	56.9	17.7	36.6	39.7	50.0	30.4	24.0	14.4	---	69.8
H (%) b.s.	1.90	0.58	0.59	0.75	0.84	2.35	2.04	1.41	---	0.73
N (%) b.s.	0.90	1.12	0.00	0.75	0.72	0.27	0.20	0.11	---	2.90
S (%) b.s.	0.50	1.74	0.02	0.86	0.70	0.09	0.08	0.11	---	2.50
O (%) b.s.	18.2	8.10	16.7	12.7	9.60	17.8	16.5	7.20	---	11.5
LOI (%)	78.3	25.1	46.4	54.5	51.1	54.9	44.9	24.6	3.76	85.9
TC (%)	56.8	13.6	29.1	39.6	39.4	34.3	26.2	15.8	---	68.3
TOC (%)	55.0	11.7	29.1	38.6	37.8	32.7	24.6	14.2	---	68.3
IC (%)	1.80	1.90	0.00	1.00	1.60	1.60	1.60	1.60	---	0.00
Cl (%)	0.76	1.79	0.11	3.00	2.60	4.65	5.23	5.92	3.97	0.07
Na (%)	0.36	2.22	0.13	0.41	0.45	0.13	0.28	0.40	0.18	0.23
K (%)	3.72	3.13	0.51	0.26	0.82	0.04	0.03	0.26	0.07	0.39
Si (%)	2.69	9.42	21.9	7.81	11.1	7.06	7.71	16.5	20.2	3.07
Ca (%)	3.64	17.1	1.24	7.01	8.74	9.00	9.56	9.69	13.8	0.62
Fe (%)	0.16	0.37	0.18	0.77	1.03	0.62	0.94	1.27	1.75	1.45
Al (%)	0.44	0.44	0.87	2.63	1.33	7.34	10.4	9.58	13.3	2.10
Ti (%)	0.08	0.03	0.02	1.59	2.05	1.02	1.18	1.22	1.67	0.11
Mg (%)	1.92	2.92	0.17	0.80	0.99	0.72	0.94	0.95	1.27	0.20
P (%)	0.93	5.45	0.03	0.20	0.17	0.08	0.10	0.12	0.17	0.04
Hg (µg/g)	0.01	0.02	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.006	0.34

1.3.2. Identificación de las formas de azufre por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X

En la Figura 1.2 se muestran los espectros de XPS obtenidos para el carbón activo Filtracarb y un *char* representativo de cada familia de muestras (CG, EG, RM2 y RP1).

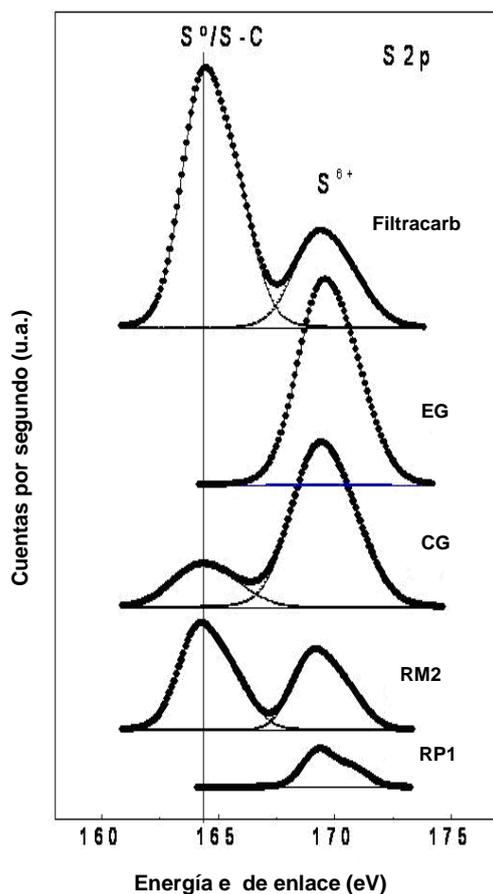


Figura 1.2. Espectros XPS del nivel $S\ 2p$ del carbón activo Filtracarb y los chars de gasificación CG, EG, RM2 y RP1.

El análisis mediante XPS de los diferentes sorbentes ha permitido identificar el estado de oxidación del azufre presente en los mismos y así poder evaluar su influencia en la retención de mercurio. El espectro del carbón activo Filtracarb presenta dos bandas de energía. La primera de las bandas aparece a aproximadamente 164 eV y se atribuye

generalmente a compuestos orgánicos de azufre o a azufre en estado elemental (S^0). La segunda banda, centrada en 169 eV, se asocia a formas del azufre en elevados estados de oxidación (S^{6+}) [16-18]. En las muestras de *chars* de gasificación el S se presenta fundamentalmente en estado oxidado. En RM2 y CG se identifica además azufre orgánico o elemental (Figura 1.2).

1.3.3. Tamaño de partícula

El tamaño medio de partícula de las muestras estudiadas, junto con la incertidumbre del resultado expresado como desviación estándar (DS) de 3 determinaciones, se muestra en la Tabla 1.3. En general son muestras muy pulverulentas con un tamaño medio de partícula comprendido entre 30 y 60 μm , con excepción del *char* LM1 que presenta un tamaño medio que supera las 100 micras ($\sim 140 \mu\text{m}$). La elevada desviación estándar en el análisis de RP4 se debe a la dificultad de conseguir una buena dispersión de dicha muestra para lograr análisis reproducibles.

Tabla 1.3. *Tamaño medio de partícula y desviación estándar de la media.*

Muestra	Tamaño medio partícula (μm)	Desviación Estándar (DS) (μm)
CG	29	5
EG	38	2
LM1	136	3
RM2	55	0
RM3	36	9
RP1	58	0
RP2	45	1
RP3	57	3
RP4	29	20
Filtracarb	34	1

1.3.4. Caracterización textural

A partir de la clasificación BDDT (Brunauer, Deming, Deming y Teller) cada tipo de isoterma se asocia a un determinado tipo de proceso de adsorción y, por tanto, está relacionada con la porosidad del mismo. En la Figura 1.3 se muestran las isotermas de adsorción-desorción en nitrógeno del carbón activo Filtracarb y de un *char* representativo de cada grupo (CG, EG, RM2 y RP1).

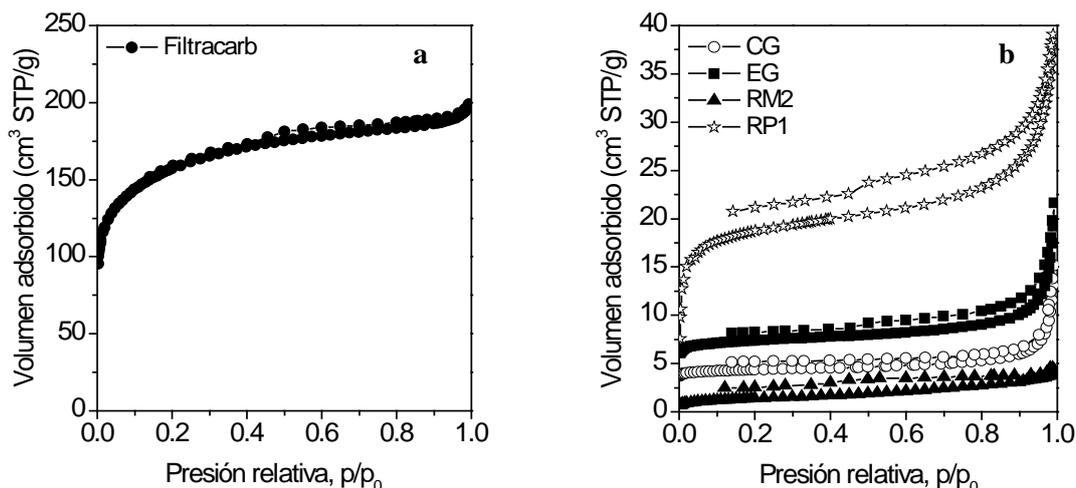


Figura 1.3. Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de (a) Filtracarb y (b) de los chars de gasificación CG, EG, RM2 y RP1. En la Figura (b) las isotermas de CG y EG fueron desplazadas verticalmente 3 y 4 cm^3/g , respectivamente.

Como puede observarse, el carbón activo Filtracarb presenta una isoterma intermedia entre los tipos I y IV, típicas de materiales microporosos y mesoporosos, respectivamente. A presiones relativas bajas se observa una elevada adsorción, correspondiente al llenado de los microporos. Sin embargo, a mayores presiones relativas, $p/p_0 > 0.1$, la rama de adsorción no es completamente horizontal, como se espera de una isoterma de tipo I, sino que presenta una cierta pendiente y un pequeño ciclo de histéresis tipo H4 –característicos de sólidos con poros en forma de rendija– y que indica la presencia de mesoporosidad estructural (confinada en las partículas). Por su parte, las isotermas de los *chars* de

gasificación son fundamentalmente tipo I, aunque se aprecia también una cierta contribución de isothermas tipo IV. En términos generales, se observa que son muestras poco porosas, ya que la adsorción total de nitrógeno es baja, inferior a $20 \text{ cm}^3/\text{g}$ para la mayoría de las muestras. Los *chars* de gasificación aquí estudiados son materiales principalmente microporosos, como indica la presencia de una meseta mucho más plana que la del carbón activo, con escasa mesoporosidad estructural y bastante porosidad entre las partículas o porosidad textural, tal y como se deriva de la elevada adsorción de nitrógeno a presiones relativas mayores de 0.8-0.85. De entre ellos, los *chars* RP son los que presentan mayor desarrollo poroso. La isoterma de RP4 es una isoterma tipo II, lo que indica la ausencia de microporosidad.

En la Figura 1.4 se muestran las isothermas de adsorción de CO_2 del carbón activo Filtracarb y los *chars* CG, EG, RM2 y RP1. En ella se observa que la muestra CG presenta una capacidad de adsorción similar a la del carbón activo tomado como referencia ($\sim 50 \text{ cm}^3/\text{g}$), siendo RM2 y RP1 los siguientes materiales en cuanto a capacidad de adsorción de CO_2 , aunque con valores significativamente menores.

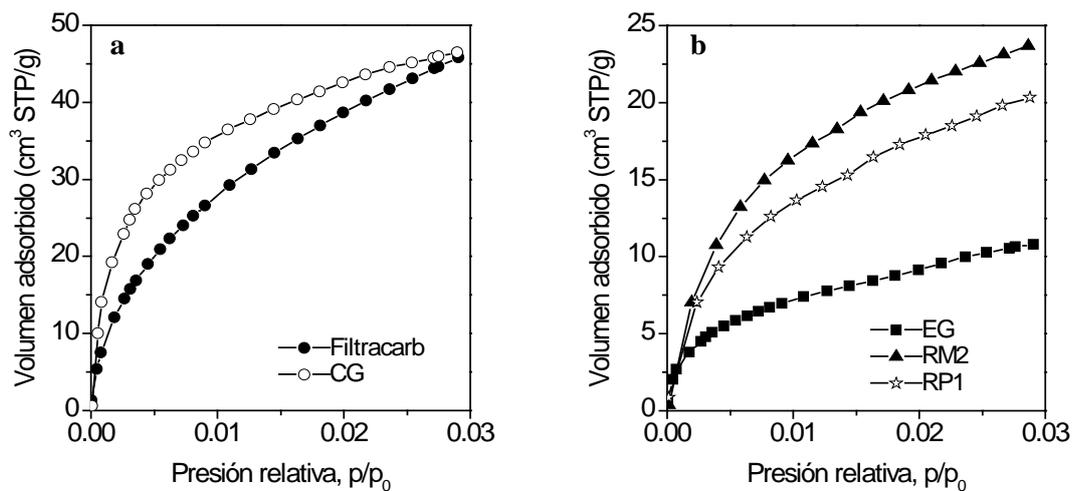


Figura 1.4. Isothermas de adsorción de dióxido de carbono de (a) Filtracarb y CG y (b) EG, RM2 y RP1.

En la Tabla 1.4 se resumen los valores de los parámetros texturales de las muestras. Aunque los valores de área superficial obtenidos para las muestras de *chars* no son comparables con los obtenidos para el carbón activo Filtracarb (560 m²/g), si se pueden apreciar diferencias significativas entre los distintos tipos de *chars*. Las muestras RP1, RP2 y RP3 tienen valores BET de 65, 42 y 20 m²/g, respectivamente, mientras que el resto de *chars* presentan áreas superficiales entre 2 y 5 m²/g. El volumen de microporos estrechos de los *chars* de gasificación, determinado mediante adsorción de CO₂, es superior al volumen de microporos determinado mediante adsorción de N₂, lo que indica que predominan microporos estrechos, en el rango de los ultramicroporos. En la muestra Filtracarb se confirma la existencia tanto de mesoporosidad como microporosidad.

Tabla 1.4. Características texturales de los sorbentes.

Muestras	S _{BET} ^a (m ² /g)	V _p ^b (cm ³ /g)	V _{mN₂} ^c (cm ³ /g)	V _{meso} ^d (cm ³ /g)	V _{mCO₂} ^e (cm ³ /g)
CG	5	0.006	0.002	0.004	0.129
EG	12	0.013	0.005	0.008	0.027
LM1	5	0.006	0.002	0.004	0.075
RM2	2	0.005	0.001	0.004	0.076
RM3	2	0.004	0.001	0.003	0.074
RP1	65	0.045	0.030	0.015	0.065
RP2	42	0.035	0.020	0.015	0.052
RP3	20	0.021	0.009	0.012	0.032
Filtracarb	560	0.293	0.236	0.057	0.153

^a Superficie específica determinada por adsorción de nitrógeno con método BET.

^b Volumen total de poros determinado a partir de adsorción de nitrógeno a presión relativa de 0.95.

^c Volumen total de microporos determinado aplicando la ecuación DR a la isoterma de adsorción de nitrógeno.

^d Volumen de mesoporos calculado a partir del volumen total de poros y de microporos por adsorción de nitrógeno.

^e Volumen de microporos estrechos determinado aplicando la ecuación DR a la isoterma de adsorción de CO₂.

En la Figura 1.5 se muestran las gráficas con la distribución del tamaño de poros (DTP) de Filtracarb y los *chars* representativos de cada grupo.

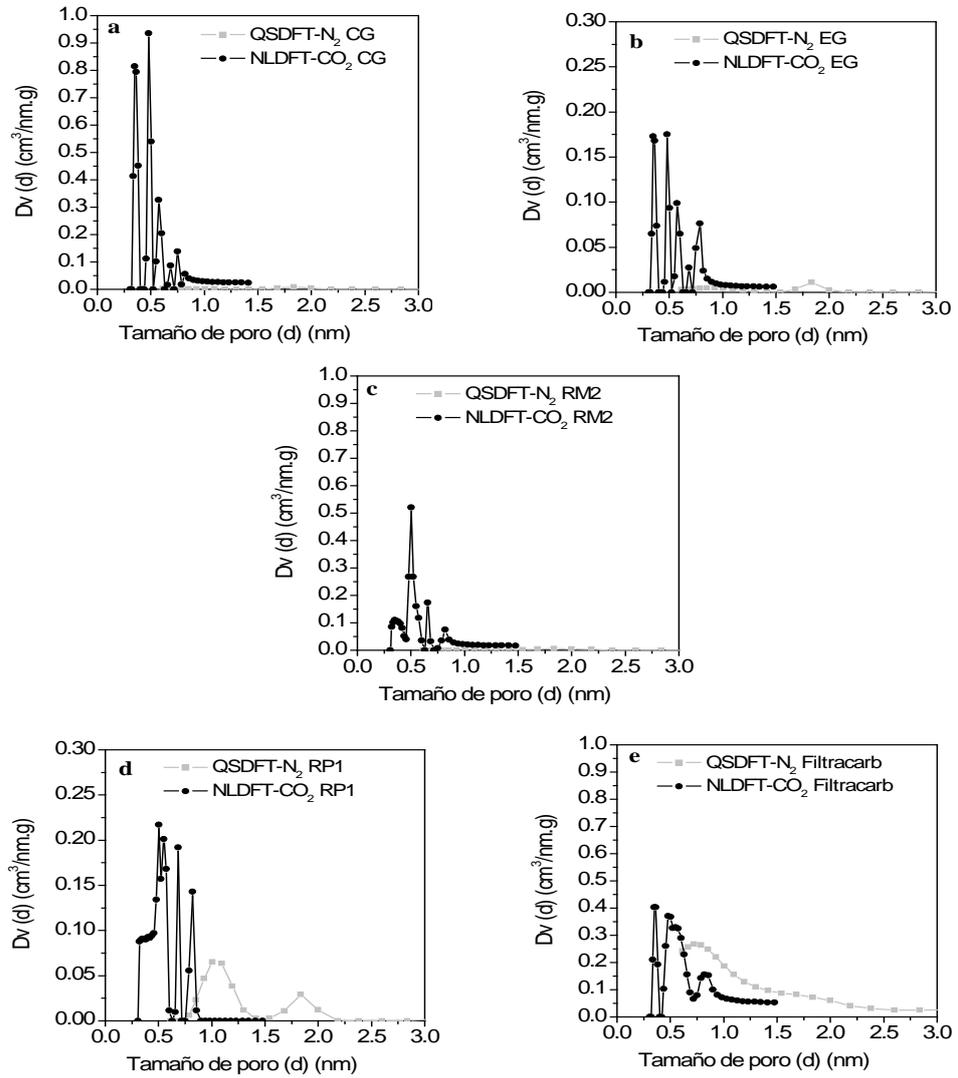


Figura 1.5. Distribuciones de tamaño de poro determinadas mediante QSDFT en N₂ (poro en forma de rendija) y NLDFT en CO₂ para (a) CG, (b) EG, (c) RM2, (d) RP1 y (e) Filtracarb.

Las curvas de DTP obtenidas mediante QSDFT y NLDFT para los diferentes *chars* son del mismo tipo y revelan una distribución de tamaño de poro muy estrecha, predominando tamaños de poro menores de 1nm. Se observan contribuciones algo

significativas de poros entre 1 y 2nm para los sorbentes RP, y en muy pequeña proporción para los RM. Estos análisis corroboran que son muestras con microporosidad en el intervalo de los ultramicroporos (<0.7 nm). El carbón activo, sin embargo, tiene una distribución de poros en nitrógeno más amplia, entre 0.6 y 3 nm, con la principal proporción centrada en torno a 0.8 nm. Su distribución de microporos se encuentra fundamentalmente en torno al intervalo 0.4-0.6 nm.

1.3.5. Determinación del pH

El pH de las suspensiones de los sorbentes, una vez alcanzado el equilibrio a las 48 horas, se muestra en la Tabla 1.5.

Tabla 1.5. *pH de los sorbentes.*

MUESTRAS	pH 48h
CG	9.91
EG	11.39
LM1	9.66
RM2	10.20
RM3	10.04
RP1	7.90
RP2	8.00
RP3	7.61
RP4	8.83
Filtracarb	5.83

Los valores de pH encontrados para los *chars* de gasificación indican que estos sorbentes tienen una naturaleza de carácter neutro o básico. Las muestras RP presentan los valores de pH más bajos, entre 7 y 9, mientras que el pH más básico, de aprox. 11, corresponde a la muestra EG. El carbón activo tiene una naturaleza de carácter

relativamente ácido. Este carácter neutro o básico de los *chars*, puede ser debido a la naturaleza de los grupos oxigenados presentes en los mismos o estar relacionado con los componentes de la materia inorgánica (Tabla 1.2).

1.3.6. Difracción de rayos X: identificación de la materia mineral cristalina

En la Figura 1.6 se muestran los difractogramas de Filtracarb y los materiales representativos de cada grupo.

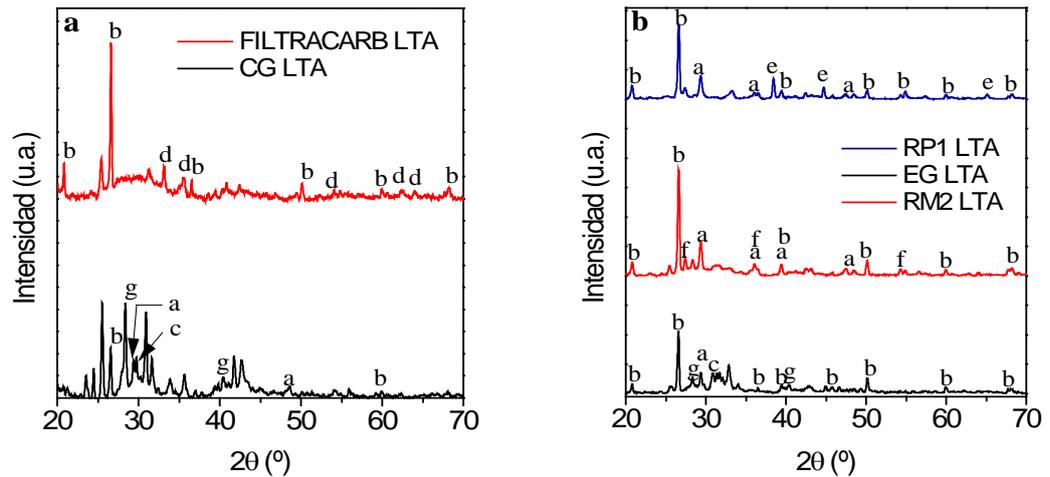


Figura 1.6. Espectros de difracción de rayos X de la materia mineral de las muestras tratadas con LTA (a) del carbón activo Filtracarb y CG y (b) los chars RP1, EG y RM2.

Los minerales identificados por DRX han sido: (a) calcita (CaCO_3), (b) cuarzo (SiO_2), (c) dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), (d) hematita (Fe_2O_3), (e) aluminio metálico y (f) rutilo (TiO_2).

Las principales especies cristalinas identificadas en la materia mineral de los *chars* fueron cuarzo y calcita, con la excepción de LM1 en el cual la única especie identificada fue cuarzo. Además de los dos compuestos mencionados anteriormente, se identificaron también dolomita y silvita en CG y EG, rutilo en los RM, aluminio metálico en RP1, RP2 y RP3 y dolomita en RP4. Los *chars* RP1, RP2 y RP3 proceden de residuos de plástico y

papel, los cuales pueden contener impurezas metálicas que se pueden reducir durante la gasificación y que justificaría la presencia de aluminio metálico en estos *chars*.

Los compuestos identificados en el carbón activo Filtracarb fueron cuarzo y hematita.

1.3.7. Desorción térmica programada: análisis de los grupos funcionales oxigenados

Los grupos oxigenados descomponen principalmente en CO y CO₂. La temperatura a la que salen las señales correspondientes al CO y CO₂ se puede relacionar con el tipo de grupo funcional de origen. En la Tabla 1.6 se recogen a modo de resumen los intervalos de temperatura a los que se descomponen los diferentes tipos de grupos oxigenados superficiales presentes en materiales de carbono, así como el gas liberado al descomponerse [19 - 22]. Se consideran grupos fuertemente ácidos los carboxílicos, de acidez media, los anhídridos y las lactonas y débilmente ácidos las quinonas y grupos fenólicos. Los carbonilos y éteres son neutros o pueden formar estructuras de naturaleza básica como las quinonas [22]. En la Figura 1.7 se muestran los perfiles de CO y CO₂ obtenidos para el carbón activo Filtracarb y los *chars* de gasificación.

Los principales grupos funcionales oxigenados identificados en los espectros del carbón activo Filtracarb han sido anhídridos carboxílicos, que se derivan de la coincidencia de las bandas en las curvas de CO y CO₂ a una temperatura de unos 650°C. La mayor intensidad del pico de CO, comparado con el de CO₂, sugiere la presencia de grupos fenólicos o éteres (Figura 1.7). Los grupos anhídridos pueden salir a alta temperatura (Tabla 1.6) y no producen pH tan ácidos como los carboxílicos (pH~3), lo que concuerda con los ensayos de pH realizados en los que se determinó un pH~6 para esta muestra.

Tabla 1.6. Tipos de grupos oxigenados presentes en materiales de carbono y su descomposición mediante TPD [19 - 22].

Grupos oxigenados	Gas desorbido	Temperatura descomposición (°C)
Ácidos carboxílicos	CO ₂	100-400
Lactonas	CO ₂	350-667
Peróxidos	CO ₂	550-600
Anhídridos	CO ₂ +CO	350-657
Pironas	CO ₂ +CO	900-1200
Fenoles	CO	550-837
Éteres	CO	550-825
Carbonilos	CO	700-980
Quinonas	CO	700-980

En los perfiles de TPD obtenidos para los *chars* de gasificación no se observan bandas anchas de desorción características de la descomposición de los grupos funcionales oxigenados (Figura 1.7). En los perfiles se aprecian picos agudos y estrechos característicos de la descomposición de la materia mineral. Debemos tener en cuenta que estos materiales tienen un porcentaje de cenizas que varía entre un 20 y un 75% (Tabla 1.2) lo cual puede interferir en los perfiles de desorción de CO₂ y CO y, por tanto, en la identificación de los grupos oxigenados mediante esta técnica. Otro hecho que parece corroborar que existe interferencia por parte de la materia mineral es que las curvas de TPD de CO₂ para la familia de *chars* RP presentan señales más intensas a medida que aumenta la cantidad de cenizas y disminuye el contenido de materia carbonosa y oxígeno de dichas muestras.

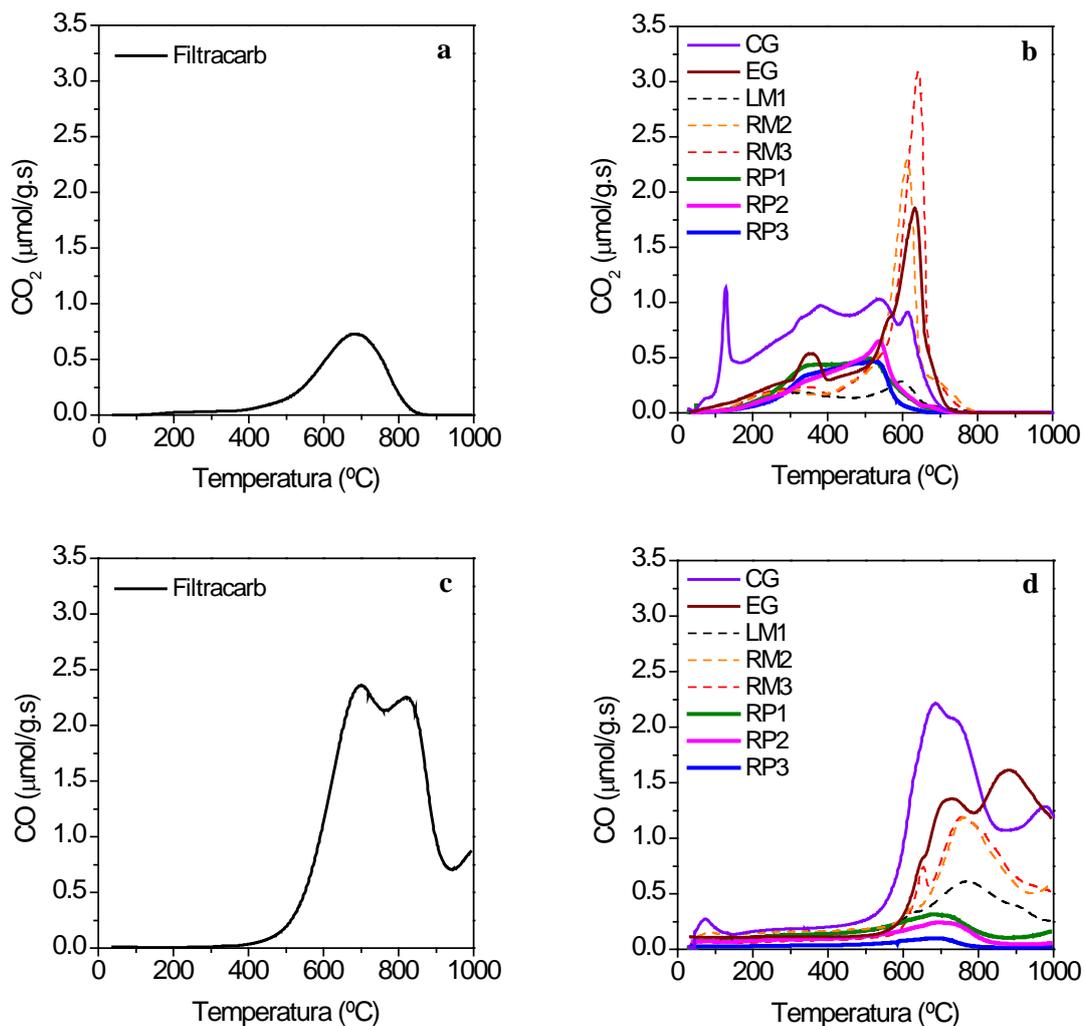


Figura 1.7. Perfiles de evolución de CO₂ de (a) Filtracarb y (b) chars de gasificación y de CO de (c) Filtracarb y (d) chars de gasificación durante el análisis de TPD.

En los perfiles de CO₂ de los chars de gasificación de biomasa aquí estudiados se observan picos intensos a unos 600°C, que pueden ser debidos precisamente a la descomposición de compuestos de calcio [23]. El calcio es uno de los componentes mayoritarios de los chars (Tabla 1.2) y por DRX fue identificada la presencia de calcita en las muestras, aunque también otros compuestos a base de calcio pueden estar contribuyendo a dicha señal. Además, es precisamente LM1, el char que tiene el menor contenido en Ca y en el que solo se detectó cuarzo por DRX, el que presenta una menor

señal en la curva de TPD de CO₂ a dicha temperatura. En cuanto a los perfiles de TPD de CO se observan unas bandas anchas entre 700 y 800°C, sin correspondencia en los perfiles de descomposición de CO₂, que pueden ser debidos a la descomposición de la materia orgánica. Si es así, esta descomposición correspondería a grupos fenólicos, éteres, carbonilos o quinonas. Sin embargo, no se puede descartar la posible influencia debida a la descomposición de material mineral como ocurre en los perfiles de CO₂.

1.4. RESUMEN

Los *chars* empleados como sorbentes de mercurio en este trabajo se sintetizaron en una planta piloto de 500 kW que dispone de un gasificador de lecho fluidizado circulante. Los *chars* obtenidos presentan diferente composición química y propiedades texturales dependiendo de la materia prima empleada en el proceso. Como alimentación se usó biomasa de diferentes orígenes: estiércol de gallina (EG), cáscaras de girasol (CG), residuos de madera que no han sufrido ningún tratamiento y que son denominados como madera limpia (LM1), residuos de madera tratada (RM2-3) y residuos de plástico y papel (RP1-3). La muestra denominada RP4 son las cenizas obtenidas a 550°C de un *char* procedente de la gasificación de residuos de plástico y papel. Asimismo, se ha utilizado un carbón activo comercial impregnado con azufre como material de referencia para evaluar la capacidad de retención de mercurio de los *chars*.

Los resultados obtenidos en este trabajo ponen de manifiesto que el tipo de biomasa empleada como materia prima en el proceso de gasificación tiene una gran influencia en las características químicas y propiedades texturales de los *chars* obtenidos como sub-productos durante dicho proceso.

Las muestras de *chars* estudiadas se caracterizan por tener un contenido en cenizas que varía entre un 22 y un 75%. Son materiales de bajo contenido en azufre. Mediante análisis por XPS se ha determinado que el azufre se encuentra principalmente en estado oxidado. Los *chars* procedentes de la gasificación de residuos de plástico y papel presentan los mayores contenidos en cloro (5-6%). La fracción mineral de estos sorbentes se caracteriza por ser rica en silicio y calcio, destacando el alto contenido de K y Mg en

CG, de Na, K, Mg y P en EG y de Al en los RP. Estos resultados concuerdan con el análisis de DRX donde se identificó que los principales constituyentes cristalinos de la materia mineral de los *chars* son el cuarzo y la calcita, con excepción de LM1 donde sólo se identificó cuarzo debido a su bajo contenido en calcio.

Los *chars* tienen una naturaleza neutra o básica (pH entre 7.6-11.4), siendo los *chars* RP los que presentan los menores valores de pH. El tamaño medio de partícula está comprendido entre 30 y 60 μm , sólo LM1 tiene aproximadamente un diámetro de partícula medio de 140 μm . Son materiales de bajas áreas superficiales BET, comprendidas entre 2 y 12 m^2/g , alcanzando los 65 m^2/g para los *chars* RP, y esencialmente microporosos, con una distribución de poros estrecha en la que predominan los ultramicroporos (tamaño menor de 0.7 μm).

Los grupos superficiales oxigenados de los *chars* no pudieron ser identificados de forma precisa en los perfiles de evolución de CO y CO₂ obtenidos mediante TPD debido a la interferencia que la materia mineral produce en los mismos. Es posible que contengan cierta cantidad de grupos fenólicos, éteres, carbonilos o quinonas que explicarían los valores de pH encontrados para estos materiales.

La muestra RP4 es de naturaleza inorgánica (95% cenizas), tiene un elevado contenido en silicio, aluminio y cloro, presenta un tamaño de partícula pequeño y es un sólido no poroso.

En cuanto a las características del material de referencia, el carbón activo Filtracarb, debe destacarse su contenido en azufre, 2.5%, el cual se encuentra fundamentalmente en estado elemental u orgánico, a diferencia del azufre presente en los *chars*. Posee un área superficial BET de 560 m^2/g y un mayor desarrollo poroso que los *chars* (tiene una importante contribución de micro y mesoporos). Además, este carbón activo tiene un carácter más ácido (pH de 5.8) que los *chars* debido a la presencia de grupos superficiales anhídridos.

1.5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Higman C, van der Burgt M. *Gasification (Second Edition)*. Burlington: Gulf Professional Publishing, 2008.
- [2] Healy M, Toupin K. *Biofuel conversions: the first step-fuel selection*. 35th International Technical Conference on Clean Coal and Fuel Systems (Clearwater Clean Coal Conference) (2010).
- [3] Baxter L, Roberts W, L. H. *Particle conversion rates during biomass combustion*. 35th International Technical Conference on Clean Coal and Fuel Systems (Clearwater Clean Coal Conference) (2010).
- [4] Wang P, Shuster E, Matuszewski M, Tarka T, VanEssendelft D, Berry D. *Selection of biomass type for co-gasification studies*. 35th International Technical Conference on Clean Coal and Fuel Systems (Clearwater Clean Coal Conference) (2010).
- [5] Bell DA, Towler BF, Fan M. *Coal gasification and its applications*. Boston: William Andrew Publishing, 2011.
- [6] Rezaiyan J, Cheremisinoff NP. *Gasification technologies a primer for engineers and scientists*. Danvers: Taylor and Francis Group, 2005.
- [7] *Standard practice for sampling and testing of possible carbon black fugitive emissions or other environmental particulate, or both (D 6602-03b)* ASTM Standards (2004).
- [8] Belevi H, Mönch H. *Simultaneous determination of fluorine, chlorine and sulfur in incinerator residues by oxidative high pressure digestion and ion chromatography*. *Analisis* 28 (2000) 988-994.
- [9] Dubinin MM. *Fundamentals of the theory of adsorption in micropores of carbon adsorbents: characteristics of their adsorption properties and microporous structures*. *Carbon* 27 (1989) 457-467.
- [10] Jagiello J, Thommes M. *Comparison of DFT characterization methods based on N₂, Ar, CO₂, and H₂ adsorption applied to carbons with various pore size distributions*. *Carbon* 42 (2004) 1227-1232.
- [11] Silvestre-Albero J, Silvestre-Albero A, Rodríguez-Reinoso F, Thommes M. *Physical characterization of activated carbons with narrow microporosity by nitrogen (77.4K), carbon dioxide (273K) and argon (87.3K) adsorption in combination with immersion calorimetry*. *Carbon* 50 (2012) 3128-3133.

- [12] O. Ania C, Bandosz TJ. *Importance of structural and chemical heterogeneity of activated carbon surfaces for adsorption of dibenzothiophene*. Langmuir 21 (2005) 7752-7759.
- [13] Easterly JL, Burnham M. *Overview of biomass and waste fuel resources for power production*. Biomass and Bioenergy 10 (1996) 79-92.
- [14] Florin NH, Maddocks AR, Wood S, Harris AT. *High-temperature thermal destruction of poultry derived wastes for energy recovery in Australia*. Waste Management 29 (2009) 1399-1408.
- [15] Van Der Drift A, Van Doorn J, Vermeulen JW. *Ten residual biomass fuels for circulating fluidized-bed gasification*. Biomass and Bioenergy 20 (2001) 45-56.
- [16] Labib ME, Thomas III JH, Embert DD. *The effect of heat treatment on sulfur in an electrically-conductive carbon black*. Carbon 22 (1984) 445-451.
- [17] Perry DL, Grint A. *Application of XPS to coal characterization*. Fuel 62 (1983) 1024-1033.
- [18] Brion D. *Etude par spectroscopie de photoelectrons de la degradation superficielle de FeS_2 , $CuFeS_2$, ZnS et PbS a l'air et dans l'eau*. Applications of Surface Science 5 (1980) 133-152.
- [19] Boehm HP. *Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons*. Carbon 32 (1994) 759-769.
- [20] Falconer JL, Schwarz JA. *Temperature-programmed desorption and reaction: applications to supported catalysts*. Catalysis reviews 25 (1983) 141-227.
- [21] Figueiredo JL, Pereira MFR, Freitas MMA, Órfao JJM. *Modification of the surface chemistry of activated carbons*. Carbon 37 (1999) 1379-1389.
- [22] Szymanäski GS, Karpinäski Z, Biniak S, Swiatkowski A. *The effect of the gradual thermal decomposition of surface oxygen species on the chemical and catalytic properties of oxidized activated carbon*. Carbon 40 (2002) 2627-2639.
- [23] Kyotani T, Karasawa S, Tomita A. *A TPD study of coal chars in relation to the catalysis of mineral matter*. Fuel 65 (1986) 1466-1469.

CAPÍTULO 2. ESTUDIOS DE RETENCIÓN DE MERCURIO EN FASE GAS EN *CHARS* DE GASIFICACIÓN

2.1. INTRODUCCIÓN: FACTORES QUE INFLUYEN EN LA RETENCIÓN DE MERCURIO

La utilización de sorbentes sólidos para la retención de especies de mercurio en fase gas en los procesos de combustión de carbón se encuentra aún en fase de investigación. Para utilizar eficazmente los sorbentes y diseñar un sistema de retención a escala industrial apropiado es necesario avanzar en la interpretación de los mecanismos que gobiernan el proceso de retención. Hay un gran número de factores que influyen en el mismo y, entre éstos, las características intrínsecas de los sorbentes es uno de los más destacados [1, 2]. Además, otros parámetros como la concentración de mercurio, la temperatura y la composición de la corriente gaseosa son también relevantes. En general, a menor temperatura y mayor concentración del mercurio en fase gas, mayor es la capacidad de retención de los sorbentes [3-5].

2.1.1. Influencia de la composición gaseosa

A continuación se analiza de manera individual el efecto de diferentes componentes gaseosos en la retención de mercurio:

- Efecto del SO₂. La influencia de este compuesto no está claramente establecida, encontrándose resultados contradictorios en la bibliografía. En algunos trabajos se ha concluido que la presencia de SO₂ en la corriente gaseosa dificulta la adsorción de mercurio, incluso a concentraciones bajas (3-400 ppm) [1, 3, 6, 7]. Sin embargo, en otras investigaciones se ha determinado que la presencia de SO₂ favorece la adsorción del mercurio elemental [2, 8]. Incluso, Liu y col. observaron que, hasta concentraciones de 1600 ppm, el SO₂ no afecta a la

adsorción del mercurio [9]. Por tanto, el efecto del SO₂ en la retención de mercurio debe seguir siendo estudiado.

- Efecto del HCl. Al igual que ocurre con el SO₂, existe cierta controversia sobre el efecto de este gas y, aunque en general parece que su presencia beneficia la adsorción de mercurio [1, 2, 8], en algunas ocasiones se ha encontrado que puede competir por los centros activos a los que tiene afinidad el mercurio [10].
- Efecto del O₂. En general, la presencia de oxígeno en la corriente gaseosa favorece la capacidad de adsorción de mercurio de los sorbentes [2, 8, 9].
- Efecto del CO₂ y del vapor de agua. Aunque en concentraciones elevadas estos gases podrían interferir en el mecanismo de adsorción del mercurio, en las concentraciones habituales durante un proceso de combustión del carbón su presencia no afecta a la adsorción de mercurio [2, 9].
- Efecto de los NO_x. La información sobre la influencia de estos compuestos en la capacidad de retención de mercurio es escasa. Diversos estudios sugieren que su presencia favorece la adsorción de mercurio elemental [5, 8]. Aunque la presencia de NO, en concreto, no parece influir en la adsorción de mercurio [9].

El estudio sobre la influencia de los gases en la retención de mercurio es muy complejo ya que se pueden producir un gran número de interacciones entre ellos y también con el sólido [5, 8].

2.1.2. Influencia de parámetros físico-químicos del sólido

- Contenido en materia orgánica. Aunque no se descarta que la materia mineral pueda tener cierta influencia en la retención de mercurio, en general, es aceptado que la adsorción de mercurio aumenta al aumentar el contenido de materia orgánica. En diversos estudios se ha encontrado que no sólo depende de la cantidad de materia carbonosa sino también del tipo de materia orgánica [3, 11, 12].

- Composición química. Se han realizado numerosos trabajos para evaluar la influencia de los grupos funcionales superficiales de los materiales carbonosos en la retención de mercurio. Éstos pueden actuar como centros activos o potenciar la adsorción de mercurio mediante un proceso de oxidación previa, de tal forma que el mercurio oxidado es retenido posteriormente con mayor facilidad. Los componentes más estudiados en este tipo de trabajos son el azufre, los halógenos y los grupos funcionales oxigenados. Carbones activos impregnados con azufre exhiben mayores capacidades de retención que sus precursores, lo cual se atribuye a un proceso de quimisorción entre el azufre y el mercurio elemental [13-15]. Sin embargo, también existen estudios en los que no se ha encontrado una relación entre el contenido en azufre de los sorbentes y su capacidad de retención de mercurio [4, 16]. Diversos trabajos han demostrado que, además del contenido total de azufre, es muy importante la forma en la que se encuentra, su distribución y morfología [13, 17]. En concreto, se han identificado las formas del azufre en estado elemental y orgánico como las que, fundamentalmente, pueden actuar como centros activos para la adsorción del mercurio, siendo especialmente efectivas las cadenas cortas de azufre elemental como S_2 o S_4 [17]. El efecto de los halógenos se ha estudiado principalmente en carbones activos impregnados con bromo, cloro y yodo. Éstas especies halogenadas favorecen la adsorción de mercurio previa oxidación del mismo [1, 6, 18]. Existe cierta controversia sobre la influencia de los grupos funcionales oxigenados en la adsorción del mercurio. Se ha encontrado que la capacidad de adsorción de mercurio de carbones activos tratados térmicamente, es decir, que carecen de grupos funcionales oxigenados, pero que preservan las características texturales, es menor que la de sus precursores. Por tanto, según estos resultados los grupos funcionales oxigenados favorecen el proceso de adsorción de mercurio [19, 20]. Sin embargo, otros investigadores han concluido que los grupos funcionales oxigenados reducen la cantidad de mercurio adsorbido mediante fisisorción [21]. Estos resultados revelan la importancia del tipo de grupo funcional oxigenado. Hasta el momento se ha señalado a los grupos lactonas y carbonilos como los posibles centros activos para la adsorción de mercurio [14, 20, 22].

Recientemente, estudios teóricos basados en energías de adsorción han concluido que la presencia de grupos funcionales halogenados y oxigenados favorece la adsorción de mercurio elemental, la cual se produciría preferentemente en los carbonos adyacentes a dichos grupos [23]. Además, se ha observado cierta influencia de componentes inorgánicos como los compuestos de sodio y calcio y óxidos de hierro en cenizas volantes [24].

- Tamaño de partícula. La retención de mercurio es inversamente proporcional al tamaño de partícula del sorbente, aunque a tamaños menores de 500 μm no se observan diferencias [13].
- Propiedades texturales (área superficial y porosidad). En general, al aumentar el área superficial aumenta la capacidad de adsorción de mercurio [3, 4, 22]. En la mayoría de los casos, la adsorción de mercurio elemental se ve favorecida, no sólo por altos valores de área superficial, sino también por un alto volumen total de poros y microporos [2, 3, 14]. La adsorción tiene lugar fundamentalmente en los microporos (poros con tamaño menor de 2 nm), donde la interacción entre el sólido y las moléculas de mercurio es mucho mayor que en poros más amplios, sirviendo los macroporos (poros mayores de 50 nm) y mesoporos (poros de entre 2 y 50 nm) como portal de entrada y canal de transporte del mercurio, respectivamente. Por tanto, además del volumen de microporos, es importante que haya una proporción adecuada de macro- y/o mesoporos que faciliten el acceso de las moléculas gaseosas de mercurio a los centros activos internos [13].

2.1.3. Influencia de partículas de cenizas volantes

En la corriente gaseosa de las centrales térmicas estarán presentes, además de los diferentes compuestos gaseosos, partículas de cenizas volantes (CV). Las cenizas volantes son el residuo de carácter fundamentalmente inorgánico que queda después de la combustión completa del carbón. Se han realizado numerosos estudios, a escala de laboratorio, planta piloto e industrial, que demuestran que las cenizas volantes son capaces de retener mercurio [3, 5, 18], aunque las proporciones en que lo hacen varían significativamente de unos sistemas a otros y sus capacidades de retención suelen ser

inferiores a las de los carbones activos [1]. A temperaturas de 300-400°C la retención de mercurio en las cenizas volantes no es relevante.

2.2. PARTE EXPERIMENTAL

2.2.1. Dispositivo experimental

Para evaluar la capacidad de retención de mercurio de los materiales propuestos se diseñó y construyó un dispositivo a escala de laboratorio. El diseño del sistema permite la generación de diferentes atmósferas, el control y la modificación de la temperatura del lecho y la variación de la concentración de mercurio en fase gas. Además, éste garantiza la retención de los productos tóxicos generados, evitando la contaminación del área de trabajo. El dispositivo consta de cuatro partes principales: i) un sistema capaz de generar mercurio en estado elemental, ii) un reactor de lecho fijo, iii) un sistema para producir distintas composiciones gaseosas y iv) un equipo para determinar la concentración de mercurio a la salida del reactor. Todo el sistema está conectado por tuberías de perfluoroalcoxi (PFA) de diámetro interno 5.16 mm (espesor 1.19 mm). Las tuberías fueron calentadas a 100-120°C mediante cintas calefactoras reguladas por termostatos para prevenir la posible condensación del mercurio y precalentar la corriente gaseosa que entra al reactor. El diagrama del dispositivo experimental se muestra en la Figura 2.1. A continuación se describen en detalle cada una de las partes del sistema.

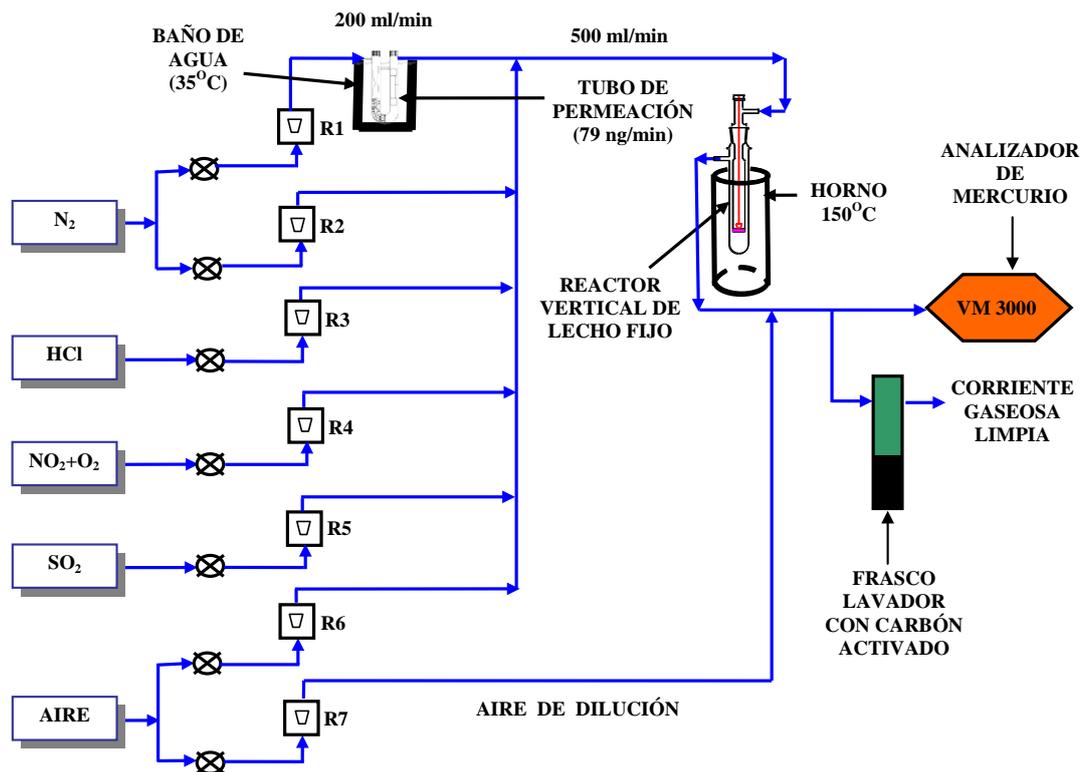


Figura 2.1. Esquema del sistema a escala de laboratorio diseñado para evaluar la retención de mercurio.

Como fuente de mercurio elemental se empleó un tubo de permeación (VICI Metronics). Este dispositivo consiste en una pequeña cápsula que contiene una cantidad de mercurio elemental que se encuentra en equilibrio entre sus fases gas y líquida. El mercurio se emite a través de una pared permeable existente en la cápsula. Este sistema permite producir un flujo de mercurio gaseoso constante a una temperatura y un flujo de gas inerte específicos. El tubo de permeación está introducido en un tubo de vidrio en forma de “U” que, a su vez, está situado dentro de un baño de agua que permite controlar la temperatura de evaporación de mercurio. Variando la temperatura a la que está sometido el tubo de permeación es posible producir diferentes concentraciones de mercurio de forma estable. El primer ramal del tubo en “U” está relleno con perlas de vidrio de diámetro externo 5 mm que facilitan el intercambio de calor (Figura 2.2). El mercurio generado es arrastrado por un flujo de 200 ml/min de nitrógeno desde el tubo en

“U” hasta el punto de mezcla con los restantes componentes gaseosos de la atmósfera. Durante el desarrollo de este trabajo se utilizó un tubo de permeación certificado de 79 ng/min a 40°C. La temperatura del baño de agua se optimizó en 35°C para obtener la concentración de mercurio deseada en la corriente gaseosa que atraviesa el reactor.

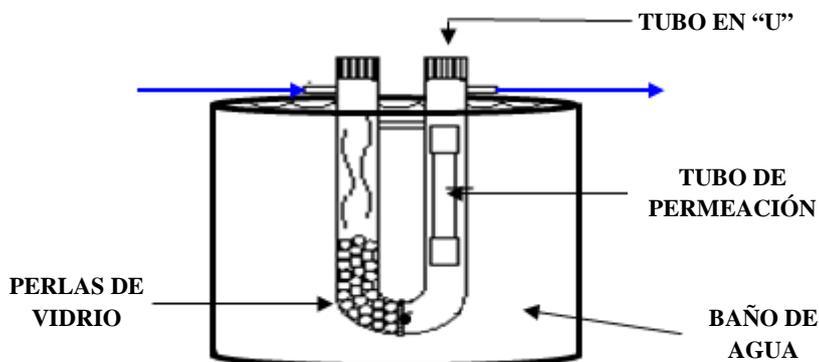


Figura 2.2. Dispositivo de generación de mercurio.

Una vez generado el mercurio, éste se mezcla con el resto de componentes gaseosos hasta completar el flujo total de 500 ml/min que atraviesa el reactor (Figura 2.1). Los flujos de los diferentes gases se regularon mediante rotámetros. Para la preparación de las distintas mezclas gaseosas se emplearon gases comerciales, N_2 , SO_2 , HCl, una mezcla de NO_2+O_2 y aire comprimido.

El reactor utilizado (Figura 2.3) está formado por dos tubos concéntricos de vidrio. El lecho se deposita en el tubo interior (de 8 mm de diámetro interno) sobre una placa porosa de vidrio fritado de 5 mm de espesor. La parte superior del reactor se cierra con un tapón roscado que tiene un septum de silicona por donde se introduce un termopar, de 1 mm de espesor y de una longitud tal que llega hasta la placa porosa, el cual permite controlar continuamente la temperatura del lecho. El reactor se diseñó de tal forma que la placa porosa sobre la que está depositado el lecho queda situada en la zona central del horno, donde existe un mejor control de temperatura.

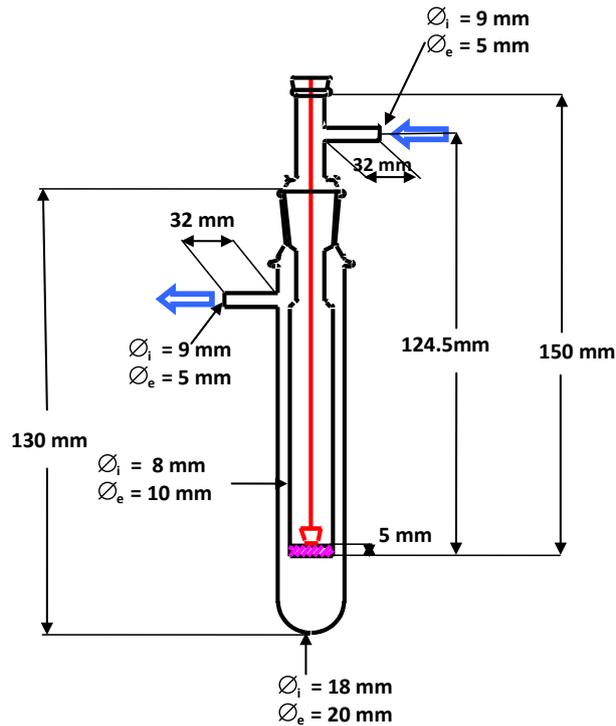


Figura 2.3. Esquema del reactor de lecho fijo.

El reactor está situado en posición vertical dentro de un horno tubular de acero inoxidable. El horno se calienta mediante un sistema de resistencias que están recubiertas de una pieza cilíndrica cerámica (de diámetro interno 22.5 mm y longitud de 100 mm). Esta pieza cerámica permite que el perfil de temperatura en la parte central del horno sea más suave. En su interior hay una serie de termopares distribuidos equidistantemente que permiten controlar la temperatura del horno gracias al controlador de temperatura Eurotherm 3200 (de control PID) al que están conectados (Figura 2.4).

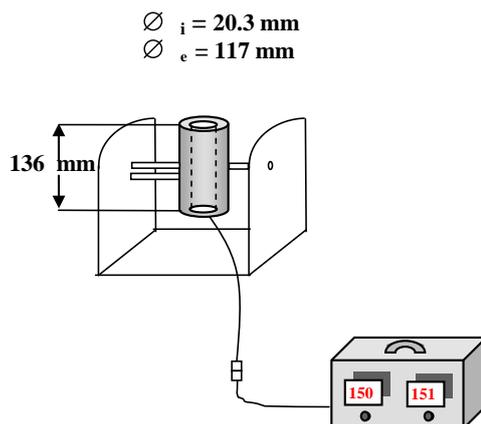


Figura 2.4. Esquema del horno y del controlador de temperatura.

Finalmente, el mercurio que no es retenido en el sorbente llega junto con el resto de los gases a un analizador de mercurio elemental en fase gas, el VM-3000 (Mercury Instruments). Este analizador trabaja en continuo y su mecanismo de detección se basa en la absorción de radiación UV por los átomos de Hg a una longitud de onda de 253.7 nm. El intervalo de trabajo del equipo es de 0.1 a 2000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, con una sensibilidad de 0.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. El equipo requiere un flujo mínimo de 1.5 l/min. Por este motivo, fue necesario diluir la corriente de salida del reactor con aire hasta un flujo total de aproximadamente 2.5 l/min. El flujo gaseoso que no es analizado por el equipo es arrastrado a una tubería de evacuación y, antes de ser emitido al medio, atraviesa un frasco lavador con carbón activo en el que se retienen el mercurio y los gases tóxicos (Figura 2.1).

2.2.2. Selección de las condiciones experimentales

En un proceso de combustión de carbón la concentración de mercurio varía entre 3 y 70 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, siendo normalmente del orden de 10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ [25]. La concentración de mercurio seleccionada en este trabajo, aproximadamente 100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, fue algo superior a la esperada en condiciones reales con el fin de poder observar diferencias en las capacidades de retención de los sorbentes y relacionarlas con los parámetros físico-químicos de los mismos en tiempos de experimentación razonables. Asimismo, la temperatura escogida

para realizar los experimentos de retención fue de 150°C, ya que es la temperatura habitual en los puntos de inyección de sorbentes sólidos en las centrales térmicas [3].

Las capacidades de retención de los distintos materiales fueron evaluadas en tres atmósferas diferentes: nitrógeno, una mezcla de oxígeno y nitrógeno y una mezcla que contiene HCl, NO₂, SO₂ y O₂ (Tabla 2.1). La mezcla con todos los gases será referida a lo largo del trabajo como mezcla completa (MC). Las concentraciones deseadas de cada uno de los compuestos en la corriente gaseosa que atraviesa el reactor se consiguieron cerrando los balances con nitrógeno.

Tabla 2.1. Composición de las atmósferas gaseosas utilizadas para evaluar la capacidad de retención de los materiales.

Atmósfera	N₂	O₂	SO₂	NO₂	HCl
Inerte	100%	-	-	-	-
O₂+N₂	87.4%	12.6%	-	-	-
Mezcla completa	Balance	5%	496 ppm	266 ppm	14 ppm

El lecho fue preparado mezclando los sorbentes con un material inerte de mayor tamaño de partícula que las muestras para facilitar el paso del gas y evitar que se produzca sobrepresión en el lecho. El material inerte seleccionado en este caso fue arena con un tamaño partícula de 200-300 µm. Los *chars* se emplearon con el tamaño de partícula al que fueron suministrados (apartado 1.3.3). La proporción de sorbente:inerte fue constante en todos los experimentos e igual a 1:3. Los lechos se prepararon utilizando en cada caso 20 mg de sorbente y 60 mg de arena.

A modo de resumen, en la Tabla 2.2 se indican las condiciones experimentales en las que se llevaron a cabo los experimentos de retención:

Tabla 2.2. Condiciones experimentales usadas para el estudio de la retención de mercurio en los chars.

Parámetro	Valor
Concentración Hg en reactor ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	100
Flujo corriente gaseosa en reactor (ml/min)	500
T ^a lecho (°C)	150
Masa sorbente (mg)	20
Masa arena (mg)	60

Previamente a cada experimento se realizó un blanco, para garantizar que el sistema estuviese completamente limpio de mercurio, y un fondo, es decir, un registro de la señal de la concentración de mercurio que pasa a través del reactor en ausencia del sorbente. Además, se midió la señal recogida en el analizador VM debida a otras especies gaseosas que absorben radiación a la misma longitud onda que el mercurio, como es el caso del SO₂ en la atmósfera MC. Así se corrigió la señal global, obteniéndose el valor debido exclusivamente al mercurio. El tiempo de duración de los experimentos fue el necesario para que los materiales alcanzasen la máxima capacidad de retención o saturación (de hasta 72h). La cantidad de mercurio retenida fue calculada analizando los sorbentes post-retención con el analizador automático de mercurio AMA254 (apartado 1.2.2.12).

2.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

2.3.1. Capacidad de retención de mercurio de los sorbentes

En la Tabla 2.3 se indican los valores promedios de las capacidades de retención y las desviaciones estándar para los chars y el carbón activo usado como material de referencia en las tres atmósferas estudiadas. Filtracarb es un carbón activo comercial utilizado para la retención de mercurio elemental a baja temperatura. Su elevada capacidad de retención de mercurio se debe a su alto contenido en materia orgánica y azufre y elevada área superficial (Capítulo 1). La incertidumbre de los resultados,

expresada como desviación estándar relativa, ha oscilado entre un 10 y un 18% en la mayoría de los casos, siendo superior (~25%) para los *chars* procedentes de las cáscaras de girasol, CG, y estiércol de gallina, EG. Estos dos *chars* son materiales muy heterogéneos por lo que fue difícil obtener una muestra representativa de los mismos y, por ello, se realizó un mayor número de réplicas para cada experimento (hasta 6). Para el resto de muestras los experimentos de retención fueron realizados por duplicado o triplicado.

Tabla 2.3. Capacidades de retención de mercurio de los sorbentes ($\mu\text{g/g}$) en las diferentes atmósferas.

Muestra	Hg retenido N₂ ($\mu\text{g/g}$)	Hg retenido O₂+N₂ ($\mu\text{g/g}$)	Hg retenido MC ($\mu\text{g/g}$)
CG	<1	<1	120±30
EG	1.1±0.3	4.1±1.1	36±10
LM1	<1	<1	6.0±1
RM2	2.7±0.4	7.2±1.1	33±5
RM3	2.7±0.4	6.0±0.9	31±4
RP1	135±24	570±103	172±31
RP2	110±12	530±58	164±18
RP3	65±9	325±46	78±11
RP4	<1	<1	<1
Filtracarb	145±32	844±186	227±50

Las curvas de ruptura, es decir, las curvas que representan variación de la concentración del mercurio no retenido en función del tiempo fueron similares para los distintos *chars* evaluados. La concentración de mercurio en el gas a la salida del reactor va aumentando hasta llegar un punto en el que la señal es estable y del mismo valor que

se observaría con el tubo de permeación pero sin presencia del sorbente, lo que indica que se ha alcanzado la saturación del sorbente. La forma de las curvas depende del sorbente utilizado y de la atmósfera de trabajo. En la Figura 2.5 se muestran, a modo de ejemplo, las curvas de ruptura de los *chars* RM2 y RP1, procedentes de residuos de madera y de plástico y papel, respectivamente, en las tres atmósferas estudiadas. Se observa como para la muestra RM2 en N_2 y O_2+N_2 las curvas suben rápidamente, mientras que en MC la pendiente es mucho más suave y tarda más en alcanzarse la meseta, indicando mayor capacidad de retención en esta última atmósfera. Si se comparan las curvas de RM2 y RP1 en cada atmósfera se observa que las curvas de RP1 tienen una pendiente más suave que las de RM2 en las tres atmósferas, indicando en todos los casos una mayor capacidad de retención de la muestra RP1 (Tabla 2.3). De hecho, la muestra RM2 alcanza su máxima retención a tiempos entre 10 y 40 veces menores que RP1 dependiendo de la atmósfera. Estos análisis cualitativos de las curvas, e indicativos de las capacidades de retención de los sorbentes, fueron corroborados mediante el análisis de los sólidos, resultados que se muestran en la Tabla 2.3.

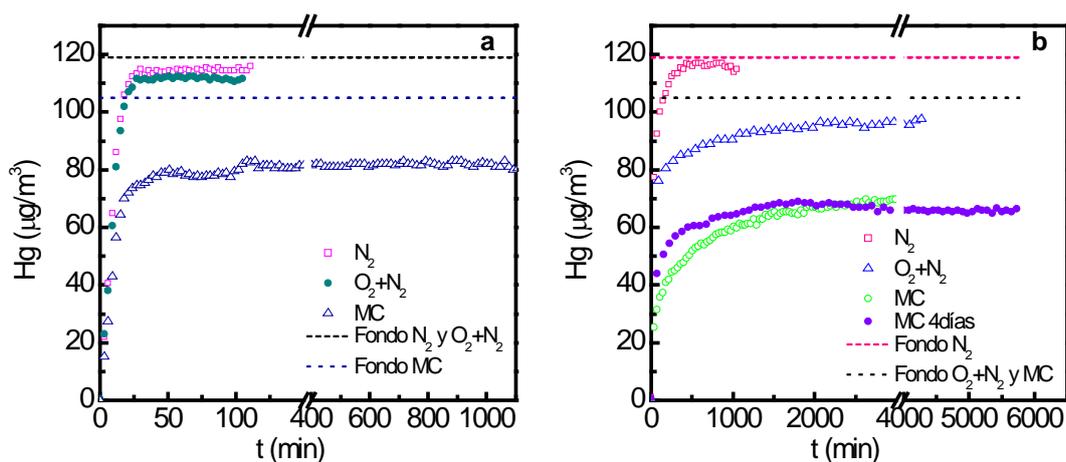


Figura 2.5. Curvas de ruptura de (a) RM2 y (b) RP1 en las tres atmósferas de trabajo.

Ambas muestras alcanzan prácticamente el valor del fondo (señal del mercurio en ausencia de sorbente) en las atmósferas de nitrógeno y oxígeno. Sin embargo en MC, y pese a que se aprecia claramente que se alcanza la saturación de ambos sorbentes (meseta

plana), no se alcanza el valor del fondo. Debe recordarse que el analizador de mercurio VM-3000 solo detecta el mercurio elemental, por tanto, estos resultados en MC sugieren una posible oxidación del mercurio durante el proceso (Capítulo 3).

De acuerdo a los resultados obtenidos de la capacidad de retención de mercurio, los sólidos estudiados pueden clasificarse en tres grupos:

- I) Sorbentes con capacidades de retención similares a las del carbón activo comercial. Este grupo está formado por las muestras procedentes de la gasificación de residuos de plástico y papel (RP1, RP2 y RP3).
- II) Sorbentes con capacidades de retención intermedias. Aquí se incluirían las muestras procedentes de la gasificación de estiércol de gallina (EG) y de residuos de madera (RM2 y RM3).
- III) Sorbentes con bajas capacidades de retención, como los procedentes de la gasificación de residuos de madera limpia (LM1) y las cenizas del *char* de residuos de plástico y papel (RP4).

La muestra procedente de la gasificación de las cáscaras de girasol (CG) no se ha incluido en ninguno de los grupos anteriores ya que su comportamiento, a diferencia del resto de los *chars* utilizados, varía muy significativamente en función de la atmósfera de trabajo (Tabla 2.3). Teniendo en cuenta su capacidad de retención en atmósfera inerte y en oxígeno pertenecería al grupo III, mientras que en MC debería incluirse en el grupo I.

2.3.2. Influencia de la composición gaseosa

Comparando las retenciones de los sorbentes en atmósfera de nitrógeno y en presencia de oxígeno (Tabla 2.3) se observa, en general, un aumento en la capacidad de retención en el segundo caso. Las muestras pertenecientes al grupo I, RP1, RP2 y RP3, presentan una gran mejoría en su capacidad de retención, las muestras del grupo II (EG, RM2 y RM3) experimentan un moderado aumento de la capacidad de retención y las muestras con menor capacidad de retención, grupo III (CG, LM1 y RP4), presentan capacidades de retención similares en ambas atmósferas.

Cuando se evalúan las capacidades de retención de los *chars* en una atmósfera que contiene gases ácidos (MC), la capacidad de retención de mercurio aumenta considerablemente respecto a la que presentan en atmósfera inerte. Este aumento es especialmente significativo para los sorbentes pertenecientes al grupo II (EG, RM2 y RM3) y para el *char* CG, que en nitrógeno y oxígeno presentaba una capacidad muy baja, y en mezcla completa presenta un comportamiento similar a los RP.

Estos resultados ponen de manifiesto que la composición de la atmósfera gaseosa tiene una gran influencia en la adsorción de mercurio. Al introducir componentes reactivos, como son HCl, SO₂ y NO₂, en la corriente gaseosa y dependiendo del tipo de sólido, éstos, o bien compiten por los centros activos para la adsorción de mercurio impidiendo su retención (como parece ocurrir en el caso de los RP al pasar de la atmósfera de oxígeno a MC), o bien dan lugar a nuevas especies de mercurio más reactivas.

El estudio sobre interacciones gas-gas (oxidación homogénea) e interacciones gas-sólido (oxidación heterogénea) que ayuden a entender el mecanismo de adsorción de mercurio en los materiales estudiados ha merecido un capítulo específico en este trabajo que se verá a continuación.

2.3.3. Influencia de las propiedades físico-químicas de los sorbentes en la capacidad de adsorción de mercurio

En este apartado se tratará de correlacionar los datos de las capacidades de retención en las tres atmósferas estudiadas con las propiedades físico-químicas más importantes de los sorbentes (apartado 2.1.1), analizando las diferencias entre la atmósfera inerte y las atmósferas con componentes gaseosos reactivos, ya que éstos podrían afectar a dichas correlaciones.

2.3.3.1. Influencia de la materia carbonosa

La influencia de la materia orgánica se analizará en función del contenido en carbono orgánico (TOC) (apartado 1.3.1). En la Figura 2.6 se representa la capacidad de

retención de mercurio frente al contenido en carbono orgánico de los sorbentes en las atmósferas de nitrógeno, oxígeno y mezcla completa. Analizando todos los *chars* en conjunto no se observa una correlación directa entre las capacidades de retención que presentan los materiales y este parámetro. Cuando se comparan materiales de la misma procedencia, es decir, las familias de *chars* procedentes de la gasificación de maderas y de residuos de plástico y papel, sí se observa una tendencia lineal entre la capacidad de retención y la cantidad de materia carbonosa, siendo mayor la retención de mercurio en las muestras con mayor cantidad de materia orgánica. Por tanto, aunque la cantidad de materia orgánica puede jugar un papel importante en la retención de mercurio, no es el único factor determinante.

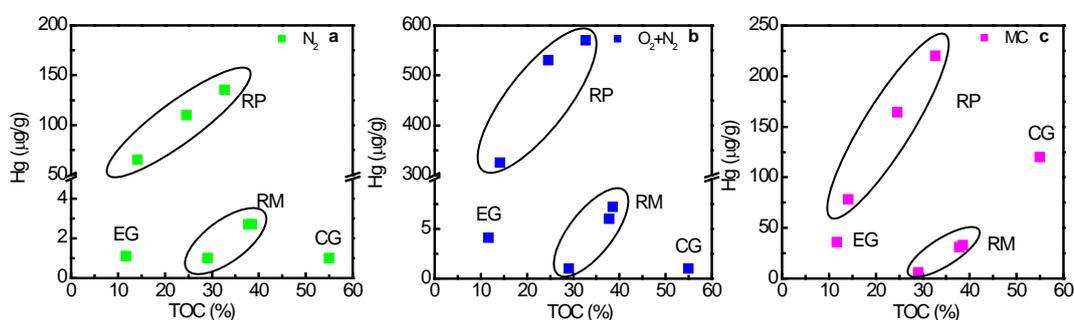


Figura 2.6. Capacidad de retención de los chars de gasificación en función del contenido de materia orgánica (expresado como TOC (%)) en (a) atmósfera inerte, (b) oxígeno y (c) mezcla completa.

2.3.3.2. Influencia del contenido en azufre y cloro

Para evaluar la influencia del azufre en la retención del mercurio se han tenido en cuenta los resultados obtenidos con las muestras que tienen un contenido en el mismo relevante, EG, CG, RM1, RM2 y RP3 (apartado 1.3.1). No se ha observado ninguna correlación entre el contenido en azufre y la capacidad de retención de los *chars* en las atmósferas estudiadas. Según los resultados del análisis por XPS (apartado 1.3.2) el azufre presente en el carbón activo comercial Filtracarb, que presenta alta capacidad de retención de mercurio (Tabla 2.3), está fundamentalmente en forma de azufre elemental u orgánico, mientras que, en la mayoría de los *chars*, el azufre está presente en forma

oxidada. Únicamente en los espectros XPS de las muestras CG y RM se identificaron bandas correspondientes a $S^0/S-C$ (apartado 1.3.2), siendo estos *chars*, especialmente CG, los que experimentan una gran mejora en su capacidad de retención cuando están presentes gases reactivos en la composición gaseosa. Por tanto, se debe tener en cuenta no sólo la cantidad de azufre presente en los sorbentes, sino también la forma en la que se encuentra este azufre.

En la Figura 2.7 se muestra la capacidad de retención de mercurio de los *chars* en función de su contenido en cloro. Al igual que ocurría con el contenido en materia orgánica, no existe una relación lineal entre contenido en cloro y retención de mercurio, pero sí se observa claramente que, en cualquiera de las atmósferas, los *chars* que presentan mayor capacidad de retención de mercurio son los que tienen mayor contenido de cloro (RP1, RP2 y RP3). El hecho de que la muestra RP4, que tiene un contenido en cloro similar al resto de los *chars* RP, presente bajas capacidades de retención en las tres atmósferas, evidencia que el contenido en cloro no es el único parámetro determinante en la capacidad de retención de mercurio.

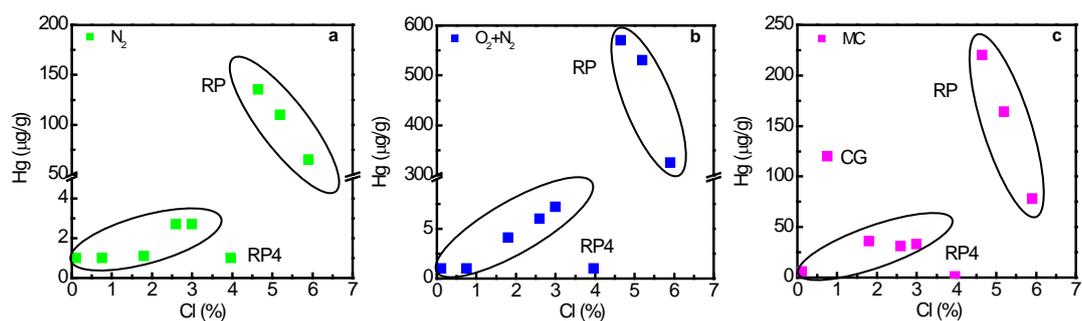


Figura 2.7. Capacidad de retención de los *chars* de gasificación en función del contenido en cloro (%) en (a) atmósfera inerte, (b) oxígeno y (c) mezcla completa.

En lo que se refiere a la influencia de otros constituyentes inorgánicos de los sólidos en la capacidad de retención de mercurio, los resultados obtenidos indican que los *chars* con elevadas capacidades de retención son aquéllos que presentan mayor contenido de aluminio (Figura 2.8).

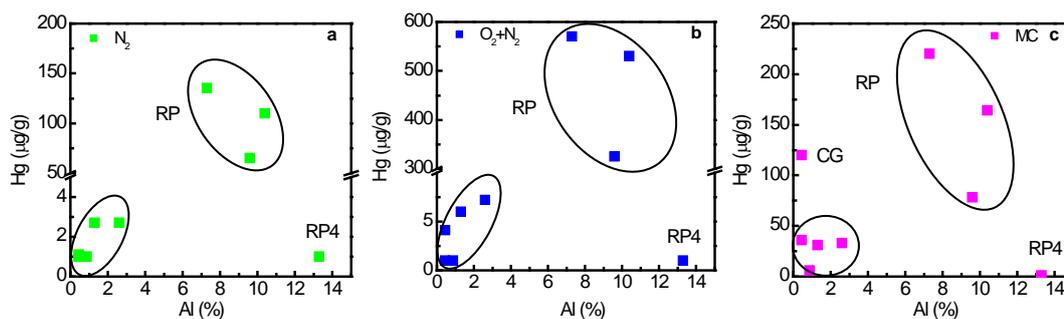


Figura 2.8. Capacidad de retención de los chars de gasificación en función del contenido en aluminio (%) en (a) atmósfera inerte, (b) oxígeno y (c) mezcla completa.

2.3.3.3. Influencia del tamaño de partícula

Según los resultados del tamaño medio de partícula (Tabla 1.3) y de la capacidad de retención de mercurio de los *chars* (Tabla 2.3), no puede establecerse una correlación entre estos dos parámetros, debido muy probablemente a los pequeños tamaños de partícula de las muestras utilizadas. Cabe mencionar que LM1, la muestra con mayor tamaño de partícula de las evaluadas en este trabajo (~140 µm), es la muestra que menor capacidad de retención presenta en todas las atmósferas y que este hecho es especialmente evidente en los resultados encontrados en la atmósfera completa.

2.3.3.4. Influencia de las propiedades texturales (área superficial y porosidad)

Aunque los *chars* estudiados son materiales de baja área superficial, los resultados obtenidos indican que al aumentar el área superficial de los mismos aumenta su capacidad de retención, siendo la excepción EG en atmósfera de O₂+N₂ y CG en MC. En la Figura 2.9 se presenta la capacidad de retención de los *chars* en función del área superficial BET en las tres atmósferas objeto de estudio.

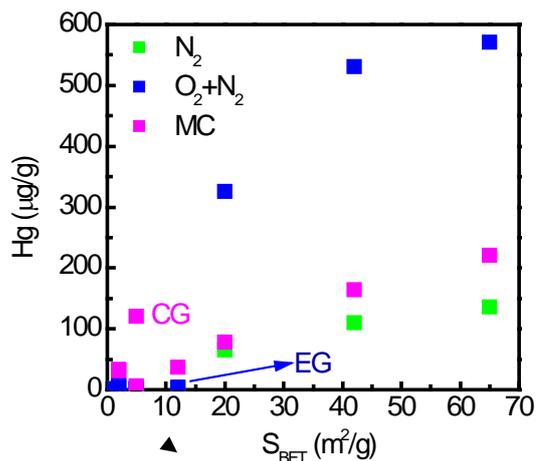


Figura 2.9. Capacidad de retención de los chars de gasificación en función del área superficial en atmósfera inerte, oxígeno y mezcla completa.

Además del área superficial, el tipo de porosidad de los sorbentes es un parámetro que tiene gran influencia en las interacciones gas-sólido. En la Figura 2.10 puede observarse la variación de la capacidad de retención de mercurio en función del volumen total de poros (gráfico (a)) y del volumen de microporos (gráfico (b)). Estos resultados indican que al aumentar estos dos parámetros aumenta la adsorción de mercurio. De nuevo EG y CG son las excepciones en las atmósferas de O_2+N_2 y MC, respectivamente.

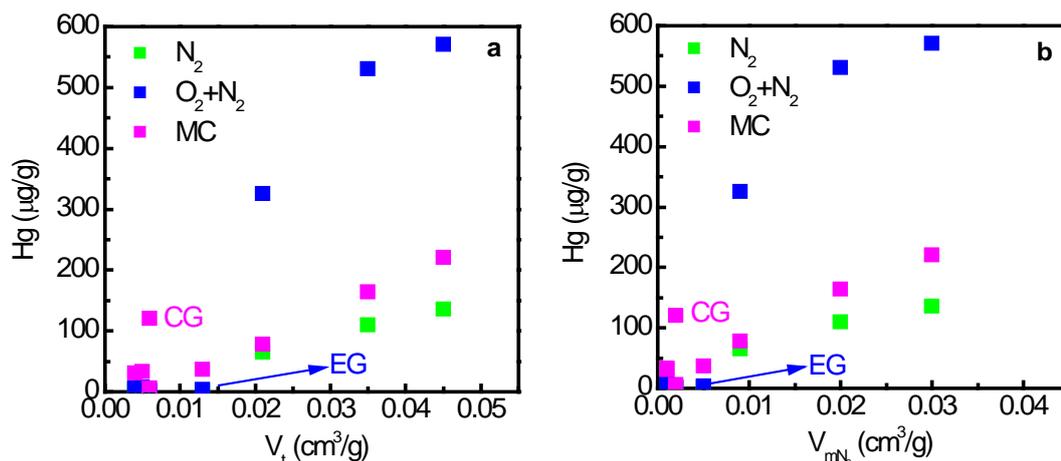


Figura 2.10. Capacidad de retención de los chars de gasificación en atmósfera inerte, oxígeno y mezcla completa en función del (a) volumen total de poros y (b) volumen de microporos.

Teniendo en cuenta la cantidad de microporos estrechos que tienen las muestras CG, LM1 y los RM, y considerando que la adsorción tenga lugar en los microporos, cabría esperar que sus capacidades fuesen superiores a los valores determinados en cada atmósfera (Tabla 1.4, Tabla 2.3). Sin embargo, estos chars (CG, LM1 y RM) son los que presentan una mesoporosidad menos desarrollada (Tabla 1.4), lo que pone de manifiesto la importancia de la presencia de mesoporosidad para actuar como canal de transporte de las moléculas de mercurio hasta los posibles centros activos. Por otro lado, si se analiza la familia de residuos de plástico y papel de manera individual, se observa una tendencia lineal entre las capacidades de adsorción de mercurio y el volumen de microporos estrechos en las tres atmósferas estudiadas (Figura 2.11).

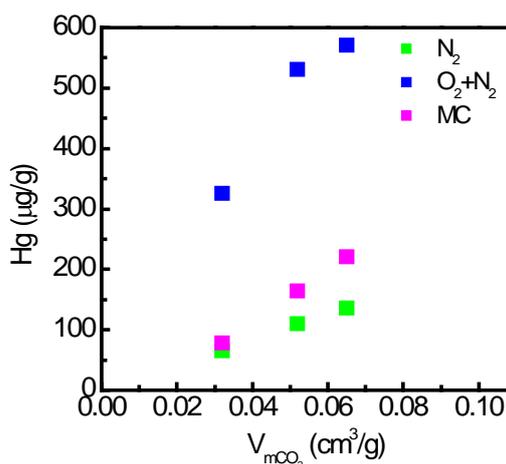


Figura 2.11. Capacidad de retención de los chars de gasificación de residuos de plástico y papel (RP) en atmósfera inerte, oxígeno y mezcla completa en función del volumen de microporos estrechos.

2.3.3.5. Influencia de los grupos funcionales oxigenados

Debido a las interferencias que produce la materia mineral en la interpretación de los espectros TPD (Figura 1.7) y, por tanto, en la identificación de los grupos funcionales oxigenados (apartado 1.3.7) no ha sido posible establecer una correlación entre el mercurio adsorbido y los grupos funcionales oxigenados. No obstante, teniendo en cuenta que los materiales con mayores capacidades de adsorción de mercurio son el carbón activo Filtracarb y los chars RP, que el perfil de TPD de Filtracarb indica la presencia de los grupos ácidos anhídridos carboxílicos (apartado 1.3.6) y que, según los estudios de pH realizados, estos sorbentes (Filtracarb y RP) son los que presentan pH más bajos (pH entre 5.8 y 7.9), puede inferirse que el carácter neutro-ácido de los sorbentes beneficia la adsorción de mercurio.

2.3.4. Influencia de partículas de cenizas volantes en la corriente gaseosa

La ceniza volante empleada para realizar este estudio procede de la combustión de una mezcla de carbones bituminosos en una central térmica de carbón pulverizado y será referida a lo largo del trabajo como CTL. Tiene un contenido en cenizas del 94.4% y sus

componentes mayoritarios son silicio, aluminio y hierro. Es un sólido no poroso de baja área superficial ($4.1 \text{ m}^2/\text{g}$) y, al igual que la mayoría de los *chars*, tiene un tamaño de partícula pequeño ($29 \mu\text{m}$).

Los lechos se prepararon mezclando 20 mg de CTL, 20 mg de *char* y 40 mg del material inerte (arena). El estudio se llevó a cabo con un *char* representativo de cada grupo en las atmósferas inerte y mezcla completa. Además, se evaluó la capacidad de retención de la ceniza CTL en dichas atmósferas. Para ello, el lecho se preparó de manera análoga al que se utilizó para determinar la capacidad de retención de los *chars* de manera individual (20 mg CTL:60 mg arena).

En la Tabla 2.4 se muestran las capacidades de retención medias y las desviaciones estándar de las mismas para los conjuntos *char*+CTL en las dos atmósferas ensayadas. Las desviaciones estándar de los resultados variaron entre un 10% y un 20% para todas las mezclas *char*+CTL, con la excepción de CG+CTL y EG+CTL en las que fueron de aproximadamente un 25%. El número de experimentos varió entre 2 y 6, siendo mayor en el caso de éstas dos últimas muestras en las que, como se ha señalado previamente, fue difícil obtener una muestra representativa debido a su heterogeneidad.

Las capacidades de retención de los conjuntos *char*+CTL son similares o ligeramente superiores (debido a la propia contribución de la ceniza) a las obtenidas cuando sólo está presente el *char* en ambas atmósferas (Tabla 2.3). Por tanto, la capacidad de retención de mercurio de los *chars* en las condiciones experimentales de este estudio no se ve afectada por la presencia de partículas de cenizas volantes.

Tabla 2.4. Capacidad de retención de mercurio de los chars representativos de cada grupo en presencia de la ceniza volante en las atmósferas de nitrógeno y mezcla completa.

Muestra	Hg retenido ($\mu\text{g/g}$)	
	N ₂	MC
CTL	2.2±0.4	10±2
CG+CTL	1.5±0.6	155±35
EG+CTL	1.7±0.5	38±12
LM1+CTL	1.5±0.3	19±4
RM2+CTL	4.3±0.7	33±6
RP1+CTL	146±15	165±17

2.4. RESUMEN

Los *chars* presentan, a priori, ciertas características como bajo coste, relevante contenido en materia orgánica y alto contenido en ciertos elementos inorgánicos, que les situaban como una opción muy atractiva para ser empleados como sorbentes de mercurio.

En este capítulo se evalúa la capacidad de retención de mercurio de los sorbentes seleccionados y caracterizados en el capítulo anterior. Para ello se utilizó un dispositivo a escala de laboratorio en el que se optimizaron las condiciones experimentales para llevar a cabo ensayos de retención de mercurio en tres atmósferas de trabajo.

Los resultados obtenidos muestran que los *chars* procedentes de la gasificación de residuos de plástico y papel presentan las mayores capacidades de retención en las tres atmósferas evaluadas. Sus capacidades de retención son comparables con las del carbón activo comercial impregnado con azufre utilizado como material de referencia. Por el contrario, las menores capacidades de retención en las tres atmósferas se han obtenido con la muestra RP4. Esta muestra está formada principalmente por materia inorgánica. El análisis en detalle de las capacidades de retención obtenidas y de las características físico-

químicas de cada uno de los sólidos estudiados pone de manifiesto que los *chars* con mayores capacidades de retención han sido los que, en general, tienen mayor contenido en materia orgánica, cloro y aluminio, mayor área superficial, adecuado desarrollo poroso y un carácter neutro-ácido. La capacidad de adsorción de mercurio de estos materiales no parece estar relacionada únicamente con el tamaño de partícula o con el contenido de azufre. No se ha podido establecer la influencia de los grupos superficiales oxigenados.

La composición de la atmósfera gaseosa ejerce una gran influencia en la adsorción del mercurio. Las capacidades de retención de los *chars* aumentan en presencia de gases reactivos, si bien estos incrementos son diferentes dependiendo de la naturaleza del material y de los gases involucrados. El oxígeno favorece, en general, la capacidad de retención de todos los sorbentes y muy especialmente la de los *chars* RP. Si, además del oxígeno, se encuentran presentes otros gases reactivos, SO₂, HCl y NO₂, tienen lugar reacciones homogéneas y heterogéneas que favorecen o disminuyen la capacidad de retención de mercurio. El *char* procedente de la gasificación de cáscaras de girasol (CG) mostró bajas capacidades de retención en las atmósferas de nitrógeno y oxígeno y, sin embargo, en mezcla completa su capacidad de retención fue muy elevada. La muestra CG tiene el mayor contenido de materia orgánica, además de S⁰/S-C, por tanto, en la atmósfera reactiva MC, en la que se pueden estar formando nuevas especies de mercurio, se puede estar favoreciendo la retención de éstas debido a la mayor disponibilidad de centros activos de este *char*. Las posibles interacciones entre los gases y los sólidos empleados como sorbentes serán estudiados en profundidad en el capítulo siguiente.

La presencia de cenizas volantes en la atmósfera de trabajo no influye en la retención de mercurio, por lo que no sería necesario realizar una separación previa de las cenizas volantes antes de la inyección de los *chars* en la corriente gaseosa de las centrales térmicas.

2.5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Yang H, Xu Z, Fan M, Bland AE, Judkins RR. *Adsorbents for capturing mercury in coal-fired boiler flue gas*. Journal of Hazardous Materials 146 (2007) 1-11.
- [2] Diamantopoulou Ir, Skodras G, Sakellariopoulos GP. *Sorption of mercury by activated carbon in the presence of flue gas components*. Fuel Processing Technology 91 (2010) 158-163.
- [3] Serre SD, Silcox GD. *Adsorption of elemental mercury on the residual carbon in coal fly ash*. Industrial and Engineering Chemistry Research 39 (2000) 1723-1730.
- [4] Wu B, Peterson TW, Shadman F, Senior CL, Morency JR, Huggins FE, Huffman GP. *Interactions between vapor-phase mercury compounds and coal char in synthetic flue gas*. Fuel Processing Technology 63 (2000) 93-107.
- [5] Seneviratne HR, Charpentreau C, George A, Millan M, Dugwell DR, Kandiyoti R. *Ranking low cost sorbents for mercury capture from simulated flue gases*. Energy and Fuels 21 (2007) 3249-3258.
- [6] Wu J, Cao Y, Pan W, Shen M, Ren J, Du Y, He P, Wang D, Xu J, Wu A, Li S, Lu P, Pan WP. *Evaluation of mercury sorbents in a lab-scale multiphase flow reactor, a pilot-scale slipstream reactor and full-scale power plant*. Chemical Engineering Science 63 (2008) 782-790.
- [7] Alptekin GO, Dubovik M, Cesario M, Gershanovich Y. *Non-carbon sorbents for mercury removal from flue gases*. Powder Technology 180 (2008) 35-38.
- [8] Hsi HC, Chen CT. *Influences of acidic/oxidizing gases on elemental mercury adsorption equilibrium and kinetics of sulfur-impregnated activated carbon*. Fuel 98 (2012) 229-235.
- [9] Liu W, Vidic RD, Brown TD. *Impact of flue gas conditions on mercury uptake by sulfur-impregnated activated carbon*. Environmental Science and Technology 34 (2000) 154-159.
- [10] Olson ES, Crocker CR, Benson SA, Pavlish JH, Holmes MJ. *Surface compositions of carbon sorbents exposed to simulated low-rank coal flue gases*. Journal of the Air and Waste Management Association 55 (2005) 747-754.
- [11] Hassett DJ, Eylands KE. *Mercury capture on coal combustion fly ash*. Fuel 78 (1999) 243-248.

- [12] López-Antón MA, Abad-Valle P, Díaz-Somoano M, Suárez-Ruiz I, Martínez-Tarazona MR. *The influence of carbon particle type in fly ashes on mercury adsorption*. Fuel 88 (2009) 1194-1200.
- [13] Yan R, Liang DT, Tsen L, Wong YP, Lee YK. *Bench-scale experimental evaluation of carbon performance on mercury vapour adsorption*. Fuel 83 (2004) 2401-2409.
- [14] Skodras G, Diamantopoulou Ir, Zabaniotou A, Stavropoulos G, Sakellaropoulos GP. *Enhanced mercury adsorption in activated carbons from biomass materials and waste tires*. Fuel Processing Technology 88 (2007) 749-758.
- [15] Karatza D, Lancia A, Musmarra D, Zucchini C. *Study of mercury absorption and desorption on sulfur impregnated carbon*. Experimental Thermal and Fluid Science 21 (2000) 150-155.
- [16] Klasson KT, Lima IM, Boihem Jr, Wartelle LH. *Feasibility of mercury removal from simulated flue gas by activated chars made from poultry manures*. Journal of Environmental Management 91 (2010) 2466-2470.
- [17] Feng W, Borguet E, Vidic RD. *Sulfurization of a carbon surface for vapor phase mercury removal-II: sulfur forms and mercury uptake*. Carbon 44 (2006) 2998-3004.
- [18] Wilcox J, Rupp E, Ying SC, Lim DH, Negreira AS, Kirchofer A, Feng F, Lee K. *Mercury adsorption and oxidation in coal combustion and gasification processes*. International Journal of Coal Geology 90-91 (2012) 4-20.
- [19] Li YH, Lee CW, Gullett BK. *The effect of activated carbon surface moisture on low temperature mercury adsorption*. Carbon 40 (2002) 65-72.
- [20] Li YH, Lee CW, Gullett BK. *Importance of activated carbon's oxygen surface functional groups on elemental mercury adsorption*. Fuel 82 (2003) 451-457.
- [21] Kwon S, Borguet E, Vidic RD. *Impact of surface heterogeneity on mercury uptake by carbonaceous sorbents under UHV and atmospheric pressure*. Environmental Science and Technology 36, 4162-4169. 2002.
- [22] Skodras G, Diamantopoulou Ir, Sakellaropoulos GP. *Role of activated carbon structural properties and surface chemistry in mercury adsorption*. Desalination 210 (2007) 281-286.
- [23] Liu J, Cheney MA, Wu F, Li M. *Effects of chemical functional groups on elemental mercury adsorption on carbonaceous surfaces*. Journal of Hazardous Materials 186 (2011) 108-113.

- [24] Hutson ND. *Mercury capture on fly ash and sorbents: the effects of coal properties and combustion conditions*. *Water, Air, and Soil Pollution: Focus* 8 (2008) 323-331.
- [25] Gibb WH, Clarke F, Mehta AK. *The fate of coal mercury during combustion*. *Fuel Processing Technology* 65–66 (2000) 365-377.

CAPÍTULO 3. ESTUDIOS DE OXIDACIÓN HOMOGÉNEA Y HETEROGÉNEA DE MERCURIO

3.1. INTRODUCCIÓN A LOS PROCESOS DE OXIDACIÓN DURANTE LA COMBUSTIÓN DEL CARBÓN

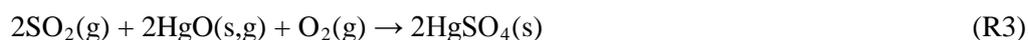
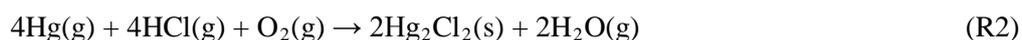
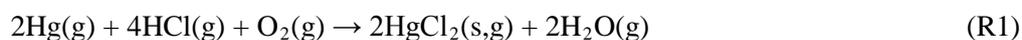
La oxidación del mercurio gaseoso se puede producir por mecanismos de oxidación homogéneos (reacciones en fase gas) o heterogéneos (reacciones gas-sólido) [1-4]. Los procesos heterogéneos pueden promocionar la oxidación directa del mercurio o generar productos que intervengan en la oxidación homogénea [5]. Estudios teóricos basados en datos termodinámicos predicen que el $\text{Hg}^0(\text{g})$ es la única especie estable a temperaturas mayores de 750°C mientras que, a temperaturas menores de 400°C , el $\text{HgCl}_2(\text{g})$ y el $\text{HgO}(\text{g})$ serían las especies presentes [4, 6]. Cuando la temperatura de la corriente gaseosa se encuentra en el intervalo de $110\text{-}320^\circ\text{C}$, el $\text{HgSO}_4(\text{s})$ y el $\text{HgO}(\text{s})$ aparecen también como especies termodinámicamente estables [2, 4]. Sin embargo, estos modelos no tienen en cuenta la cinética del proceso y, de ahí, que los resultados de especiación de mercurio predichos por los mismos difieran en numerosas ocasiones de los encontrados en los estudios realizados en plantas de combustión a escala piloto e industrial [2, 3, 6].

La oxidación del mercurio tiene lugar a través de mecanismos complejos en los que intervienen numerosos factores. Se ha prestado especial interés al papel que juegan tanto las diferentes especies de cloro (Cl , Cl_2 y HCl) [2-4, 6, 7], como las cenizas volantes [3, 8, 9], en el proceso de oxidación del Hg^0 , pero existen otros factores que pueden afectar a los mecanismos de oxidación homogéneos y heterogéneos aún por evaluar.

3.1.1. Oxidación homogénea de mercurio

Además de los distintos componentes gaseosos, variables como la temperatura, el tiempo de contacto y las limitaciones cinéticas influyen en las reacciones que pueden tener lugar durante el proceso de oxidación [2].

En general se ha observado que los componentes gaseosos de una atmósfera típica de combustión no tienen capacidad para oxidar el mercurio de manera individual. Esto es, CO, CO₂, vapor de agua [1, 10-12], O₂ [1, 5, 11, 13, 14] y SO₂ [11, 13, 15] no oxidan el mercurio gaseoso. Sin embargo, el O₂ en combinación con otras especies gaseosas, como el HCl, especialmente a temperaturas bajas (T^a 200-350°C) [5, 11, 13], o el SO₂, si está presente en concentraciones elevadas [12], sí produce la oxidación del mercurio. Las reacciones más probables se formulan a continuación [13]:



En presencia de NO₂ o mezclas de NO_x se ha detectado oxidación del mercurio [13, 15]. Hall y col. encontraron un 11% de Hg oxidado en presencia de NO₂ (1000 ppm) a una temperatura aprox. de 300°C [13]. Sin embargo, Laudal y col. determinaron un porcentaje de Hg oxidado mucho menor (2.1%) en presencia de NO (600 ppm) y NO₂ (30 ppm) a 175°C [15]. Por tanto, la reacción (R4) podría tener lugar y dependiendo de la proporción de NO y NO₂ podría favorecerse en un sentido u otro [13]:

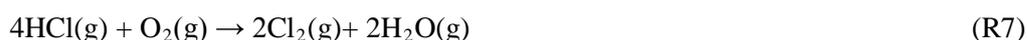


En numerosos estudios se ha concluido que cuanto mayor es la concentración de HCl, mayor es el porcentaje de Hg oxidado presente en la corriente gaseosa [5, 11]. Sin embargo, la reacción entre el Hg y el HCl en fase gas tiene una energía de activación muy elevada y, por tanto, en condiciones reales de combustión de carbón es difícil que tenga

lugar. Diversos autores han sugerido que la oxidación tiene lugar a través de intermedios de reacción generados a partir del HCl, como el Cl o Cl₂, los cuales permitirían que la reacción fuese suficientemente rápida a temperaturas bajas [4]. Los mecanismos a través de los cuales se forman los intermedios de reacción no han sido claramente establecidos [5, 11]. A partir de datos termodinámicos y cinéticos el principal producto de la reacción sería el HgCl₂ y el principal intermedio el HgCl. Sliger y col. han propuesto un mecanismo de reacción viable termodinámica y cinéticamente entre 400-700°C en dos pasos, en el cual los átomos de cloro oxidan el Hg⁰ a HgCl y, posteriormente, el HgCl es oxidado a HgCl₂ [5]:



También el Cl₂ podría intervenir en la oxidación del HgCl a HgCl₂. A temperaturas menores de 500°C se han propuesto reacciones como [11]:



Las limitaciones cinéticas de las reacciones del HCl(g) o el Cl₂(g) con el Hg⁰(g) [10] a temperaturas próximas a 200°C y las normalmente bajas concentraciones de cloro atómico en las corrientes gaseosas de una planta de combustión de carbón, hacen pensar que son reacciones heterogéneas las causantes de la oxidación del mercurio en presencia de HCl [1, 4, 5, 16].

3.1.2. Oxidación heterogénea de mercurio

Se habla de oxidación heterogénea cuando ésta se produce a través de una interacción gas-sólido. En este caso la interacción del Hg⁰ con la especie oxidante puede tener lugar mediante tres mecanismos de reacción diferentes [16]:

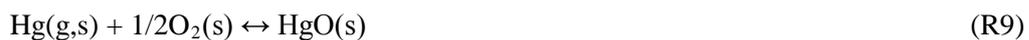
- Langmuir-Hinshelwood: las reacciones se producen entre especies adsorbidas.

- Eley-Rideal: la reacción tiene lugar entre una especie adsorbida y una especie en fase gas. En este caso, tanto el Hg como cualquiera de los componentes gaseosos pueden ser las especies adsorbidas.
- Mars-Maessen: la reacción tiene lugar entre el mercurio adsorbido y un oxidante que posteriormente es recuperado por reacción con las especies presentes en la atmósfera gaseosa.

Como cabe esperar, en los mecanismos de oxidación heterogéneos, además de la composición de la corriente gaseosa, pueden influir las propiedades físico-químicas de los sólidos implicados, aunque algunos autores señalan como factor más importante la composición de la mezcla gaseosa [1].

Una parte importante de los estudios de oxidación heterogénea de mercurio se han realizado con cenizas volantes ya que son los sólidos generados en el propio proceso de combustión. En estos trabajos se ha demostrado que las cenizas volantes, además de adsorber Hg^0 , pueden catalizar la oxidación del mismo [9], especialmente a temperaturas en torno a 150°C [3]. En general, las cenizas con mayor capacidad de oxidación son también las que tienen mayor capacidad de adsorción de mercurio [9]. Gale y col. encontraron que el carbono presente en las cenizas volantes puede catalizar la oxidación del mercurio, dependiendo de la naturaleza del mismo [17]. También la materia mineral de las mismas puede catalizar la oxidación del mercurio. Este efecto se ha atribuido principalmente a óxidos de hierro [9], óxidos de cobre [7, 16] o aluminosilicatos [1].

Respecto a la influencia de la composición gaseosa, se ha observado que no ocurre oxidación del Hg^0 en presencia de cenizas volantes en atmósferas de CO , CO_2 , H_2O o mezclas de éstos [1, 15, 17]. Cuando en la corriente gaseosa sólo hay oxígeno se ha detectado oxidación a temperaturas entre 100 y 300°C en presencia de carbones activos y cenizas volantes [13, 14], siendo estas reacciones más importantes en partículas de gran área superficial. En dichos estudios se encontró que los órdenes de reacción sugerían el siguiente mecanismo de reacción [14]:



Varios estudios señalan al NO_2 como el componente gaseoso más influyente en la oxidación del mercurio en presencia de cenizas volantes [1, 15], seguido del HCl y del SO_2 . Hay que tener en cuenta que si tiene lugar la reacción entre el NO_2 y el Hg^0 para producir HgO y NO, la adición de NO al sistema desplazaría la reacción hacia la izquierda inhibiendo el efecto del NO_2 [1]. Estos resultados indican que existe una interacción entre NO- NO_2 y las cenizas volantes y que esa interacción depende de la proporción NO: NO_2 [15]. También se han encontrado altos niveles de oxidación con NO_2 o HCl en presencia de O_2 [1].

Se han propuesto mecanismos de oxidación heterogénea en los que el HCl podría convertirse en Cl_2 mediante reacción con NO_2 u O_2 siendo catalizado el proceso por especies metálicas (proceso Deacon) [5, 13]. Una vez formado el Cl_2 , éste reaccionaría rápidamente con el Hg para producir fundamentalmente HgCl_2 , que sería retenido posteriormente en el sólido [5]. Otra posibilidad es que el HCl promoviese la oxidación del Hg sobre la superficie del sólido, es decir, el HCl se adsorbería sobre la superficie del sorbente y posteriormente tendría lugar la oxidación del Hg^0 por parte de esta superficie [4].

A pesar del esfuerzo realizado hasta el momento aún quedan aspectos relativos a los mecanismos de oxidación del mercurio por explicar. En este capítulo se describen los resultados obtenidos en un minucioso estudio llevado a cabo sobre las posibles reacciones de oxidación homogénea y heterogénea del mercurio en las condiciones experimentales de este trabajo.

3.2. PARTE EXPERIMENTAL

3.2.1. Métodos para la determinación de la especiación de mercurio en fase gas

Para evaluar la especiación del mercurio se emplearon dos métodos diferentes, el método normalizado Ontario-Hydro (OH) (ASTM D 6784-02) y un método alternativo basado en la utilización de una resina intercambiadora de iones habitualmente utilizada para la separación selectiva de mercurio en otro tipo de aplicaciones [18, 19].

El dispositivo experimental empleado para determinar el mercurio elemental y oxidado mediante el método OH fue el mismo que para la evaluación de la retención (Figura 2.1), pero reemplazando el analizador VM-3000 por un sistema de frascos lavadores que contienen disoluciones de diferente naturaleza (Figura 3.1). Los experimentos se realizaron sin o con sorbente en el reactor para el estudio de la oxidación homogénea y heterogénea, respectivamente. El volumen de gas muestreado fue 0.5 l/min. El Hg^{2+} es recogido en las disoluciones de KCl 1M y el Hg^0 en mezclas de ácido nítrico/peróxido de hidrógeno y disoluciones de permanganato potásico acidificadas.

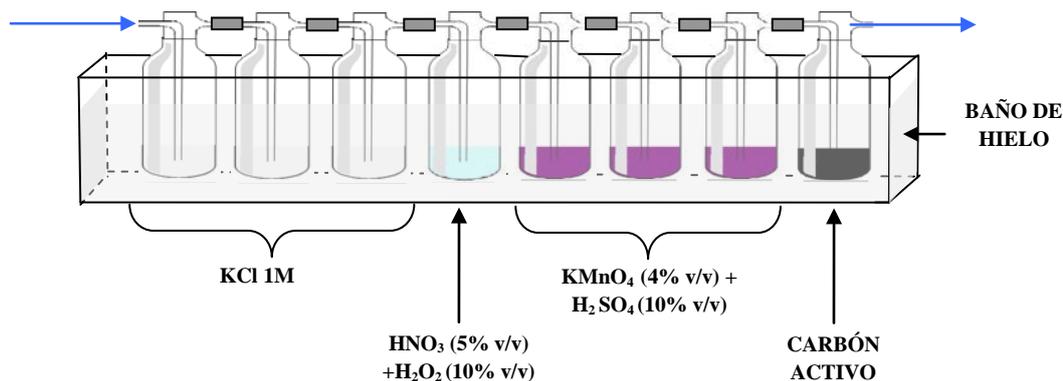


Figura 3.1. Sistema de frascos lavadores para aplicación del método Ontario-Hydro.

Las cantidades de mercurio oxidado y elemental se determinaron analizando las diferentes disoluciones en el equipo AMA254. En el caso de los experimentos de oxidación heterogénea se analizaron además los sorbentes para determinar el mercurio retenido en los sólidos (Hg_p).

Una limitación de este método es que no se puede aplicar durante largos períodos de experimentación debido a la escasa estabilidad de las disoluciones, especialmente las de permanganato, además de resultar muy laborioso.

Como método comparativo se decidió utilizar una resina intercambiadora de iones (Dowex[®] 1x8) capaz de capturar el mercurio oxidado de forma selectiva. Este método permite realizar los experimentos de especiación a tiempos elevados. La resina se dispuso en un reactor análogo al que se usa para el lecho con el sorbente y colocado a la salida del mismo (Figura 3.2). El Hg^{2+} es retenido cuantitativamente en la resina y el Hg^0 es determinado en el analizador VM-3000. En la Figura 3.2 se muestra un esquema simplificado de cómo quedaría modificado el dispositivo experimental para llevar a cabo los experimentos de oxidación con la resina.

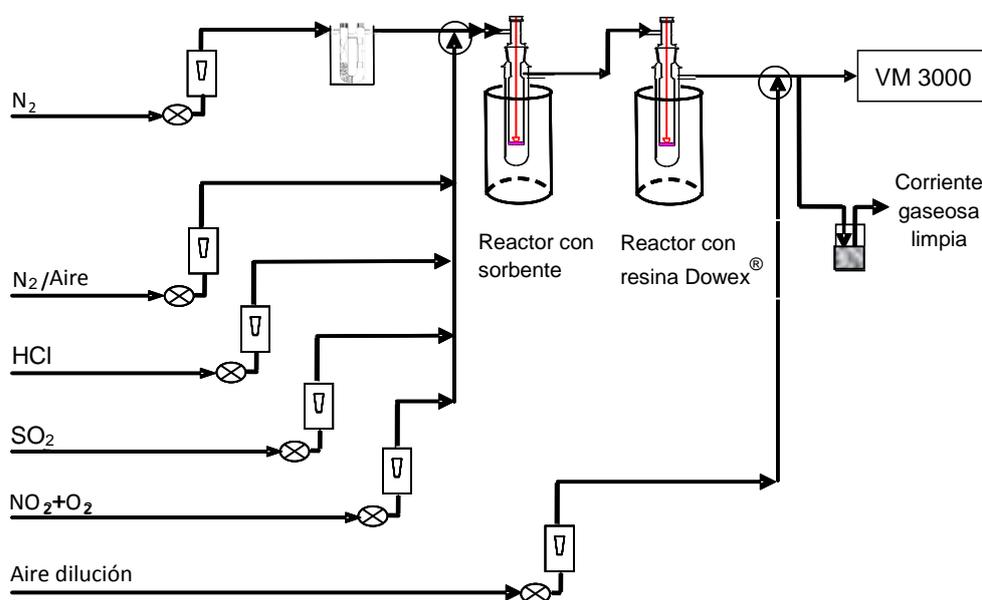


Figura 3.2. Dispositivo experimental para los estudios de especiación de mercurio con la resina Dowex.

Previamente a su utilización, la resina es sometida a un tratamiento de acondicionamiento: 40g de la resina se mezclan con 150 ml de una mezcla de $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}$ en proporciones 1:1. Esta suspensión se somete a una rampa de calentamiento para

alcanzar 90°C en aproximadamente 30 minutos y es mantenida a esa temperatura 30 minutos más. Todo el proceso se realiza con agitación constante. A continuación el líquido se decanta y la resina embebida en la disolución se seca a aproximadamente 105°C durante 15h. Al final de cada ensayo con mercurio, la resina fue molida con un molino de bolas y analizada en el AMA para determinar la cantidad de mercurio oxidado. El mercurio elemental se calculó por integración como el área bajo la curva obtenida con el VM-3000. Al igual que con el método OH, en los estudios de oxidación heterogénea también se analizaron los sólidos para determinar la cantidad de mercurio retenido en los mismos.

3.2.2. Selección de las condiciones experimentales para el estudio de la especiación de mercurio

Los parámetros de operación (temperatura del lecho, concentración de mercurio en la corriente gaseosa, etc) fueron los mismos que los utilizados en los experimentos de retención (Tabla 2.2). Los tiempos de experimentación variaron dependiendo del método empleado para evaluar la especiación del mercurio.

Los experimentos de oxidación homogénea se realizaron con cada uno de los gases que forman parte de la atmósfera de combustión denominada MC y sus posibles combinaciones. Las concentraciones de los gases fueron las mismas que las presentadas en la Tabla 2.1. Además se evaluó una segunda concentración de oxígeno (12.6% v/v). La duración de estos experimentos con el método OH fue de 6 y 15h y con la resina se realizaron a tiempos más variados, entre 2 y 48h. Con ambos métodos se observó que la especiación fue aproximadamente constante e independiente del tiempo de experimentación.

Los experimentos de oxidación heterogénea se llevaron a cabo en atmósfera inerte y en MC. Con el método OH la duración de los experimentos fue de 6h o 15h según la capacidad de retención de los *chars*, mientras que con el método de la resina fue el tiempo requerido por cada sorbente para alcanzar su máxima capacidad de retención.

Adicionalmente, se evaluó la influencia de la presencia de partículas de ceniza volante en la oxidación del mercurio. Para ello se utilizó un lecho formado por una mezcla de los *chars* y la ceniza volante CTL. La atmósfera empleada para estos experimentos fue la mezcla completa y el método empleado el de la resina, por lo que, el tiempo de experimentación fue el necesario para que los lechos estuviesen saturados.

3.2.3. Predicciones teóricas a partir de datos termodinámicos. Programa HSC Chemistry

El HSC Chemistry es un programa informático que permite simular reacciones químicas y procesos desde un punto de vista termodinámico. Este software calcula la composición en el equilibrio basándose en la minimización de la energía libre de Gibbs, siendo posible seleccionar las cantidades de las sustancias implicadas en la reacción y las condiciones de presión y temperatura. Aunque el programa presenta ciertas limitaciones como, por ejemplo, que no tiene en cuenta la cinética de las reacciones, estas estimaciones termodinámicas pueden ser una base de apoyo para la interpretación de los resultados experimentales.

En este trabajo el programa se empleó para estudiar las reacciones que podrían tener lugar entre el mercurio elemental y las diferentes especies gaseosas presentes en las atmósferas de trabajo.

3.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.3.1. Experimentos de oxidación homogénea

En la Figura 3.3 se muestran los resultados de los experimentos de oxidación homogénea en las distintas atmósferas con el método OH (a) y con la resina (b). Los resultados que se presentan son los valores promedios de series de 3-6 réplicas con ambos métodos. En todos los casos la desviación estándar relativa varió entre un 1 y un 3%.

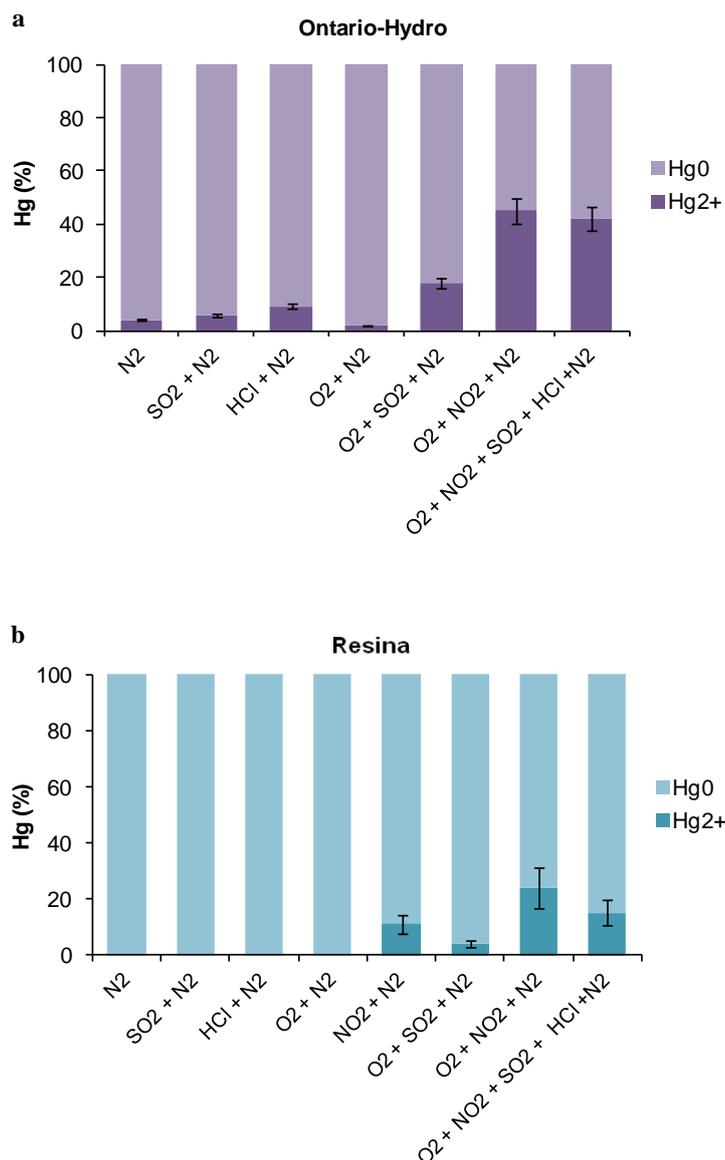


Figura 3.3. Especiación de mercurio en las diferentes atmósferas estudiadas con el método (a) Ontario-Hydro y (b) con la resina.

Los resultados obtenidos con el método OH (Figura 3.3 (a)) indican que prácticamente no se produce oxidación del mercurio en presencia de N₂ y O₂, y aproximadamente un 6 y 9% en presencia de SO₂ y HCl, respectivamente. Debe señalarse que las mayores incertidumbres fueron encontradas con estos dos últimos gases. El

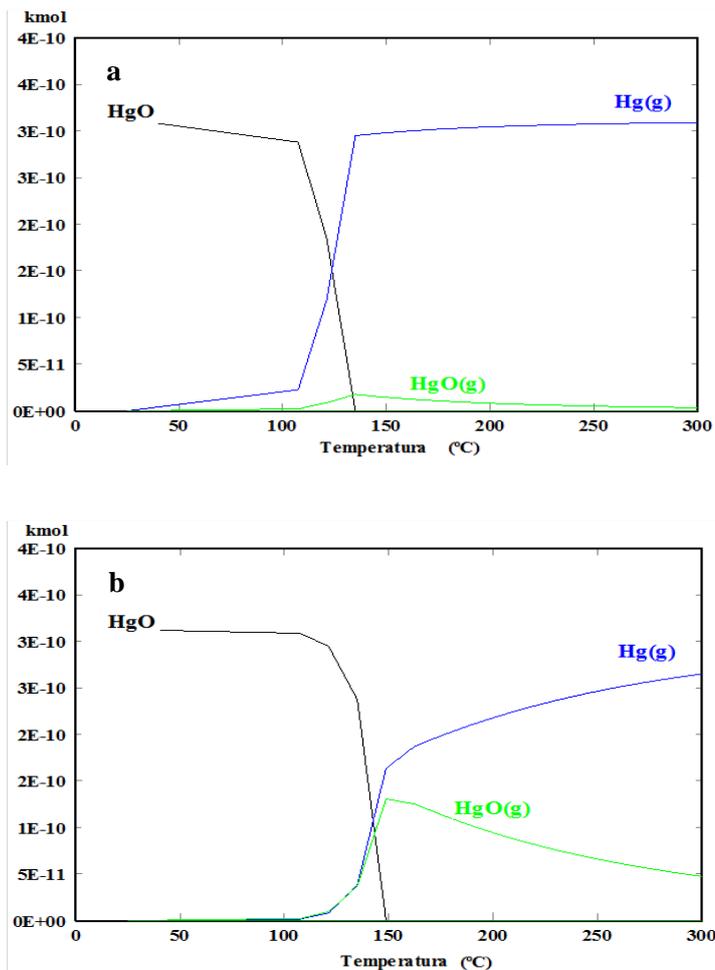
aumento de la cantidad de O_2 presente en la corriente gaseosa no produce un cambio significativo en la concentración de mercurio oxidado. Cuando el O_2 se encuentra presente junto con SO_2 o NO_2 la oxidación del mercurio aumenta hasta un 18% y un 45%, respectivamente. En mezcla completa, cuando todos los gases están presentes, el porcentaje de mercurio oxidado se mantiene alrededor del 42%, lo que parece indicar que la principal contribución se debe a la combinación NO_2+O_2 .

Los resultados obtenidos con la resina confirman que no se produce oxidación cuando N_2 , SO_2 , HCl y O_2 (Figura 3.3 (b)) están presentes de manera individual y que existe un efecto sinérgico entre el O_2 y el SO_2 o NO_2 , siendo este efecto mucho más notorio en el caso del NO_2+O_2 , con una concentración de mercurio oxidado del 24%. Con este método se confirmó que el NO_2 de manera individual también puede oxidar el mercurio ($\sim 11\%$ Hg^{2+}). El porcentaje de mercurio oxidado obtenido apenas varió de la atmósfera de NO_2+O_2 a la de MC. De nuevo, los resultados indican que la mezcla NO_2+O_2 es la principal responsable de la oxidación de mercurio en las condiciones experimentales de este estudio.

Debe señalarse que, aunque ambos métodos predicen cualitativamente la misma especiación, los porcentajes de Hg^{2+} obtenidos con el OH fueron mayores que con la resina. Esto podría deberse a que en presencia de algunas especies reactivas, como cloro o dióxido de nitrógeno, así como mezclas de éstas, el porcentaje de Hg^{2+} puede ser sobreestimado debido a interferencias ocurridas en el análisis de las disoluciones captadoras de permanganato potásico [20, 21].

Las especies termodinámicamente más estables en cada una de las atmósferas se evaluaron a partir de cálculos y predicciones teóricas (HSC Chemistry). Cuando la atmósfera está formada por N_2 , SO_2 o HCl no se producen reacciones con el $Hg^0(g)$, lo cual coincide con los resultados experimentales. En atmósfera de $NO_2(g)$ se predice la formación de $HgO(g)$ (Figura 3.4 (a)). Al adicionar $O_2(g)$ al $NO_2(g)$ se observa asimismo la formación de $HgO(g)$ a $150^\circ C$, pero en una mayor proporción (Figura 3.4 (b)). En la atmósfera de $SO_2(g)+O_2(g)$ se produciría $HgSO_4(s)$ hasta aproximadamente $300^\circ C$ (Figura 3.4 (c)) y no especies en fase gas. Debe señalarse que es en esta atmósfera en la

que se produce menor oxidación homogénea de mercurio. En MC la especie de mercurio oxidada que se formaría según las predicciones termodinámicas sería $\text{HgCl}_2(\text{g})$ (Figura 3.4 (d)). Todos estos resultados concuerdan con lo observado experimentalmente, solamente existen discrepancias en el caso de la atmósfera de $\text{O}_2(\text{g})$. Para esta atmósfera el programa termodinámico predice la formación de $\text{HgO}(\text{g})$ y, sin embargo, experimentalmente no se detectó mercurio oxidado. Estas diferencias podrían ser debidas a las limitaciones cinéticas del proceso, que el programa HSC no tiene en cuenta.



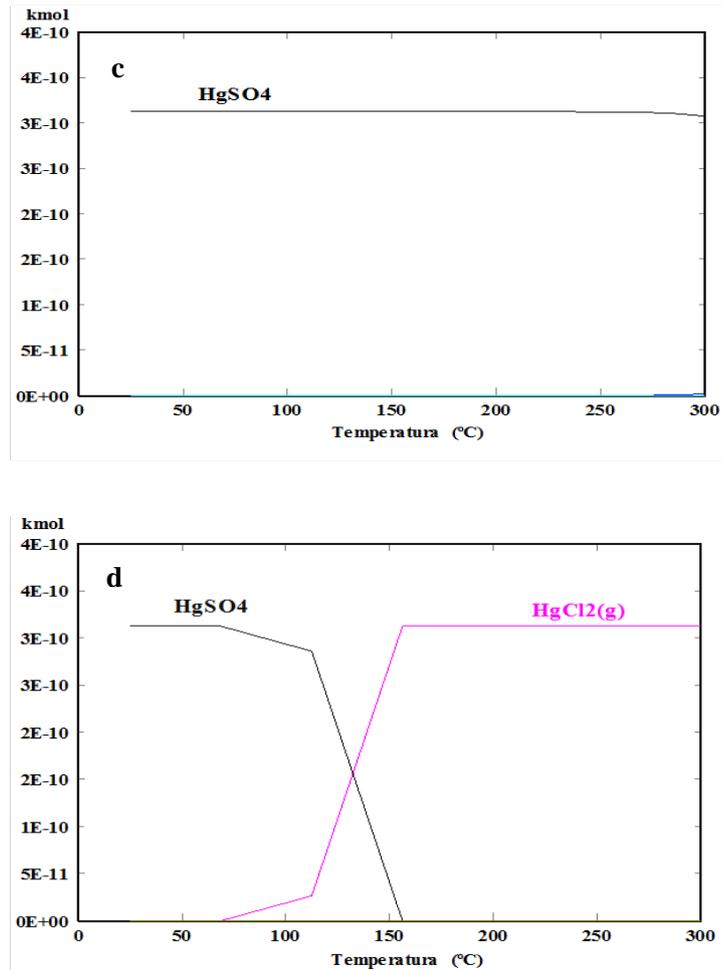
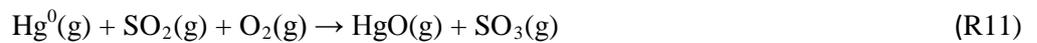


Figura 3.4. Diagramas termodinámicos obtenidos con el programa HSC Chemistry de las especies de mercurio formadas en las atmósferas de (a) NO_2 , (b) $\text{NO}_2 + \text{O}_2$, (c) $\text{SO}_2 + \text{O}_2$ y (d) mezcla completa.

Las reacciones de oxidación que estarían teniendo lugar en fase gas pueden formularse como sigue:



El NO_2 comienza a descomponer a temperaturas de 150°C para formar NO y O_2 (reacción (R13)), siendo la transformación prácticamente completa a 600°C . Por lo tanto, a temperaturas elevadas el NO es la especie dominante [13]. Esta reacción suele ser lenta a temperaturas bajas. Sin embargo, la presencia de O_2 en la corriente gaseosa podría favorecer el desplazamiento de la reacción (R13) hacia la izquierda, promoviendo la oxidación del mercurio gracias a la reacción (R12). Esto explicaría por qué el porcentaje de Hg^{2+} en presencia de NO_2+O_2 es superior al determinado cuando solo está presente el NO_2 .



3.3.2. Experimentos de oxidación heterogénea

En primer lugar fue evaluada la oxidación heterogénea de mercurio con el método OH en la atmósfera completa. Para las muestras CG y RP el tiempo de experimentación al cuál se evaluó la especiación con este método (15h) no fue suficiente para que estuviesen saturadas. Debe recordarse que para tiempos de experimentación más largos las disoluciones del método OH no son estables (apartado 3.2.1). En la Figura 3.5 se muestran los porcentajes de mercurio oxidado y elemental a la salida del reactor y el porcentaje de mercurio retenido en cada *char* en la MC (Hg_p). Los experimentos se realizaron por duplicado. La desviación estándar relativa fue de un 3-11% para el Hg^{2+} y de un 8-14% para el Hg^0 . Mientras que los valores más bajos se obtuvieron para los *chars* RP, con la muestra RP4 se alcanzaron desviaciones de hasta el 18%.

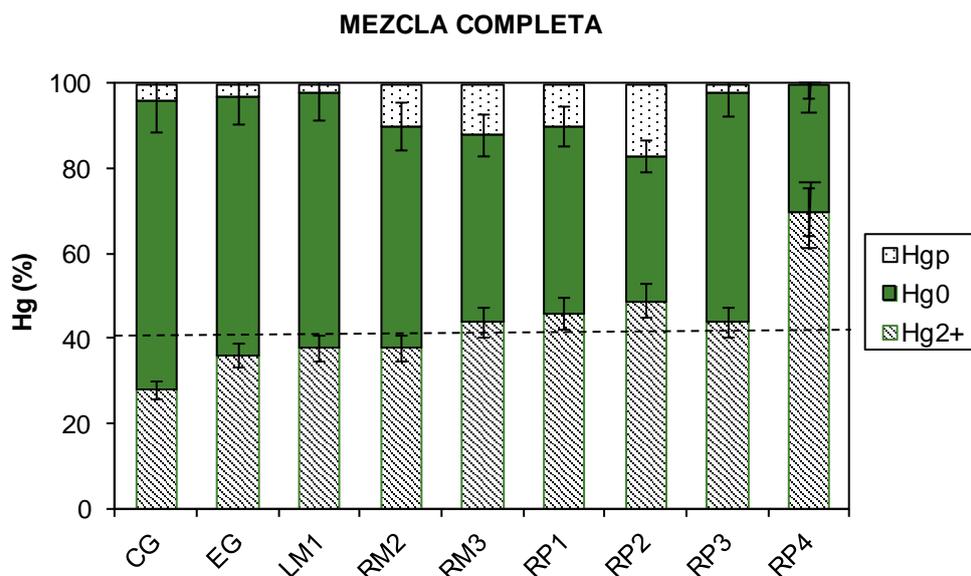


Figura 3.5. Especiación de mercurio en mezcla completa con el método OH en presencia de los diferentes chars. La línea discontinua representa el porcentaje de Hg^{2+} medio determinado en los experimentos de oxidación homogénea en MC con el método OH.

Teniendo en cuenta que la oxidación homogénea en MC determinada en las condiciones experimentales de este trabajo es del 42% Hg^{2+} , sólo la muestra RP4, que es fundamentalmente materia mineral, está contribuyendo al proceso de oxidación del mercurio. Para el resto de los chars evaluados, la fracción de mercurio oxidada detectada es ligeramente superior o inferior a la determinada durante el estudio de oxidación homogénea. Estos valores sugieren que, o bien el proceso de oxidación heterogénea no tiene lugar en esta atmósfera, o bien que el mercurio que se está oxidando está siendo simultáneamente retenido en el sólido, haciendo que el porcentaje de Hg^{2+} en la corriente gaseosa sea incluso menor que el detectado en los experimentos de oxidación homogénea (CG).

Se realizó un estudio comparativo con el método de la resina para poder evitar los posibles errores en la interpretación de los resultados debido a las limitaciones e interferencias en la determinación de la especiación de mercurio encontradas con el OH en las condiciones de trabajo de este estudio. La oxidación heterogénea de mercurio

empleando la resina fue también estudiada en atmósfera inerte (Figuras 3.6 y 3.7). Debe recordarse que con este método los tiempos de experimentación pudieron ajustarse a los tiempos de saturación específicos de cada uno de los sorbentes. Este hecho es importante ya que cuando el *char* está saturado no es capaz de retener más mercurio pero, por el contrario, el proceso de oxidación seguiría teniendo lugar, de manera que todo el mercurio que se estuviera oxidando saldría con el gas.

En atmósfera inerte (N_2) (Figura 3.6), se encontró un porcentaje de Hg^{2+} medio en torno al 4% en presencia de todos los *chars*. Solamente la muestra RP4 exhibió una mayor capacidad de oxidación, aproximadamente del 10%. Los experimentos se realizaron por duplicado. La desviación estándar relativa fue menor o igual al 1% para el Hg^{2+} y el Hg^0 ; aumentando hasta un 4% en el caso de RP4. En los estudios de oxidación homogénea en nitrógeno no se había detectado Hg^{2+} , por tanto, los *chars* estudiados tienen cierta capacidad de oxidación del mercurio por sí mismos, especialmente las muestras ricas en material mineral.

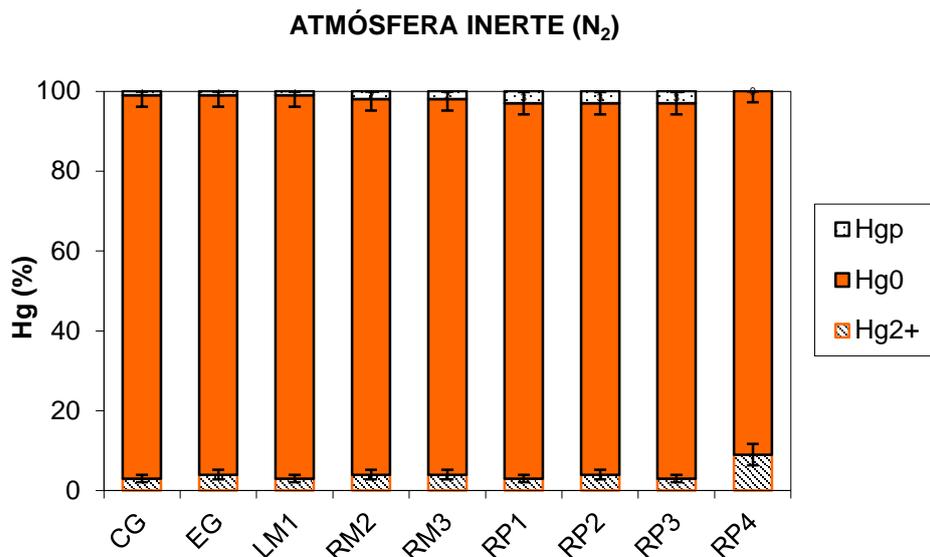


Figura 3.6. Especiación de mercurio en atmósfera inerte con el método de la resina en presencia de los diferentes *chars*.

En la Figura 3.7 se muestran los resultados del estudio de oxidación heterogénea en MC. Los experimentos se llevaron a cabo por duplicado. En general, la desviación estándar relativa varió entre un 2 y un 7% para el Hg^{2+} y Hg^0 , excepto para la muestra RP4 en la que aumentó de nuevo hasta un 20% aproximadamente.

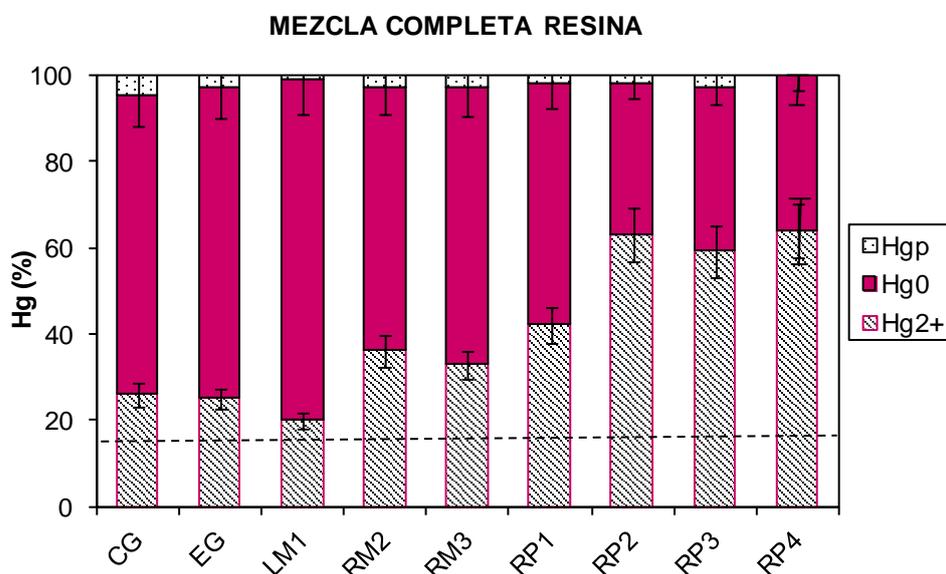


Figura 3.7. Especiación de mercurio en mezcla completa con el método de la resina en presencia de los diferentes chars. La línea discontinua representa el porcentaje de Hg^{2+} medio determinado en los experimentos de oxidación homogénea en MC con el método de la resina.

Comparando los resultados de las Figuras 3.6 y 3.7 se observa que el proceso de oxidación heterogénea se ve muy favorecido por la presencia de gases reactivos. La oxidación de mercurio producida sólo por los gases que forman parte de esta atmósfera (oxidación homogénea) fue de aproximadamente un 15% Hg^{2+} . Como puede observarse el porcentaje de Hg^{2+} en presencia de los chars ha aumentado entre un 5% (LM1) y un 50% (RP2, RP4) respecto a la oxidación producida sólo por los gases. Por tanto, con este método, se observan claramente las diferencias entre la especiación debida a procesos homogéneos y heterogéneos, lo que a su vez permite afirmar que las muestras estudiadas están participando en la oxidación del mercurio.

En la Figura 3.8 se muestran los resultados de oxidación heterogénea cuando las muestras RP1 y RP2 están saturadas (48h) (Figura 3.7) y a un tiempo de experimentación menor (20h) en MC. Los resultados indican que la oxidación del mercurio aumenta al aumentar el tiempo de experimento. Los porcentajes de Hg^{2+} a 20h son próximos a los encontrados en el proceso homogéneo (línea discontinua), lo que no permitiría determinar si existen diferencias significativas entre ambos como para garantizar que exista oxidación heterogénea. Ésta es precisamente la misma conclusión que se obtuvo con el método OH, con el cual el máximo tiempo de experimentación fue de 15 horas. Sin embargo, cuando las muestras alcanzaron su máxima capacidad de retención si se puede observar que éstas participan en el proceso de oxidación del mercurio.

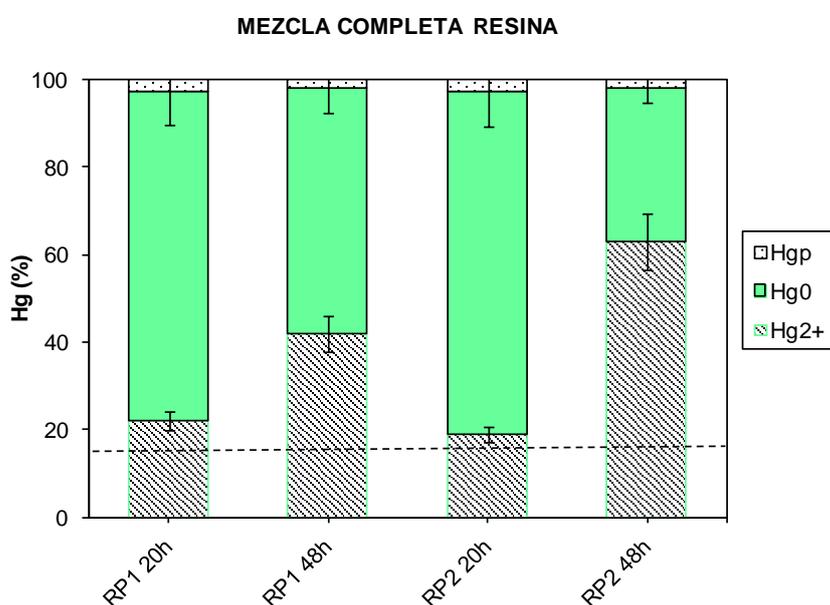
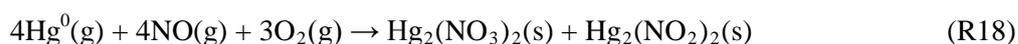
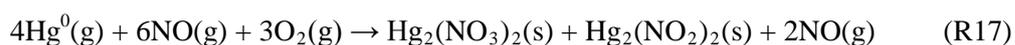
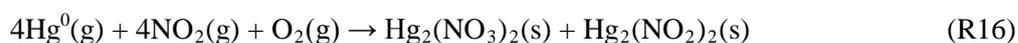
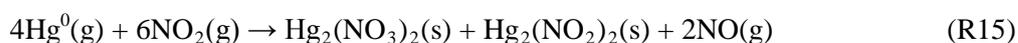


Figura 3.8. Especiación de mercurio en mezcla completa con el método de la resina en presencia de los chars RP1 y RP2 a diferentes tiempos de experimentación. La línea discontinua representa el porcentaje de Hg^{2+} medio determinado en los experimentos de oxidación homogénea en MC con el método de la resina.

Comparando los dos métodos de especiación utilizados, el método de la resina presenta menos interferencias debidas a los componentes gaseosos de la atmósfera de trabajo y además permite evaluar la oxidación a los tiempos de saturación de los

sorbentes. Por ello, los resultados que se tendrán en cuenta para analizar los procesos que están teniendo lugar serán los obtenidos con la resina. Teniendo en cuenta las capacidades de retención de los *chars* en la atmósfera de MC (Tabla 2.3) y los resultados de especiación en dicha atmósfera (Figura 3.7), se observa que, en general, las muestras con mayores capacidades de oxidación (aprox. entre 30 y un 50% Hg^{2+}) son también las que tienen mayores capacidades de retención (RP1, RP2 y RP3). En presencia de CG, pese a presentar una capacidad de retención similar a las muestras RP, el porcentaje de Hg^{2+} es menor que con los RP, por tanto, parece que el Hg^{2+} se está adsorbiendo en mayor proporción en esta muestra. Tal y como ya se indicó en el estudio de las capacidades de retención en las distintas atmósferas (apartado 2.4), la retención de Hg^{2+} puede estar favorecida por la materia orgánica (CG es el *char* con mayor contenido de TOC). De hecho, la capacidad de retención de CG aumenta de manera mucho más significativa que para el resto de los *chars* al pasar de atmósfera inerte a MC.

Además de las reacciones formuladas en el apartado 3.3.1 que explican la oxidación homogénea, las siguientes reacciones también podrían tener lugar en presencia de los *chars*:



Por tanto, además de $\text{HgO}(\text{g})$ que se formaría según las reacciones (R11-R12), podrían estar formándose también especies como el sulfato de mercurio y los nitritos o nitratos de mercurio. La mayoría de los nitritos y nitratos de mercurio descomponen en el intervalo de temperatura de 100 a 200°C, por lo que a la temperatura de trabajo de este estudio (150°C) muchos de ellos serían inestables y, dado que son compuestos muy

reactivos, se podrían establecer diferentes transformaciones de los mismos. De hecho, el nitrato de mercurio (I) (HgNO_3), tanto hidratado como anhidro, descompone de manera similar al nitrato de mercurio (II) ($\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$) a aproximadamente 150°C , formando parte de $\text{HgO}(\text{s})$ [22]. Este óxido de mercurio junto con el sulfato de mercurio estarían depositados sobre los *chars*, mientras que los nitritos y nitratos que quedan sin transformar pasarían a la fase gas, ya que son productos mucho más volátiles que los anteriores. Estas reacciones explicarían los aumentos simultáneos de las capacidades de retención y de los porcentajes de mercurio oxidado en presencia de los *chars* en MC.

Para completar este estudio se ha evaluado la posible influencia de las propiedades físico-químicas de los diferentes *chars* en su capacidad de oxidación en la atmósfera de MC. Aunque no se descarta que la materia orgánica pueda ejercer un papel en la oxidación de mercurio en presencia de ciertos *chars* (CG), en general, no se observa una correlación entre el porcentaje de Hg^{2+} y la cantidad de materia orgánica (expresada como TOC). Tampoco se ha encontrado una correlación entre el área superficial y la capacidad de oxidación de los *chars* en estas condiciones. Sin embargo, se ha encontrado que la materia mineral influye en la capacidad de oxidación de mercurio. Como puede verse en la Figura 3.9 (gráfico (a)) existe una relación lineal entre el porcentaje de aluminio y el mercurio oxidado. También parece tener cierta influencia el contenido de hierro, aunque en este caso se puede observar que las muestras RM3 y RP2 se desvían de la tendencia general por defecto y por exceso, respectivamente.

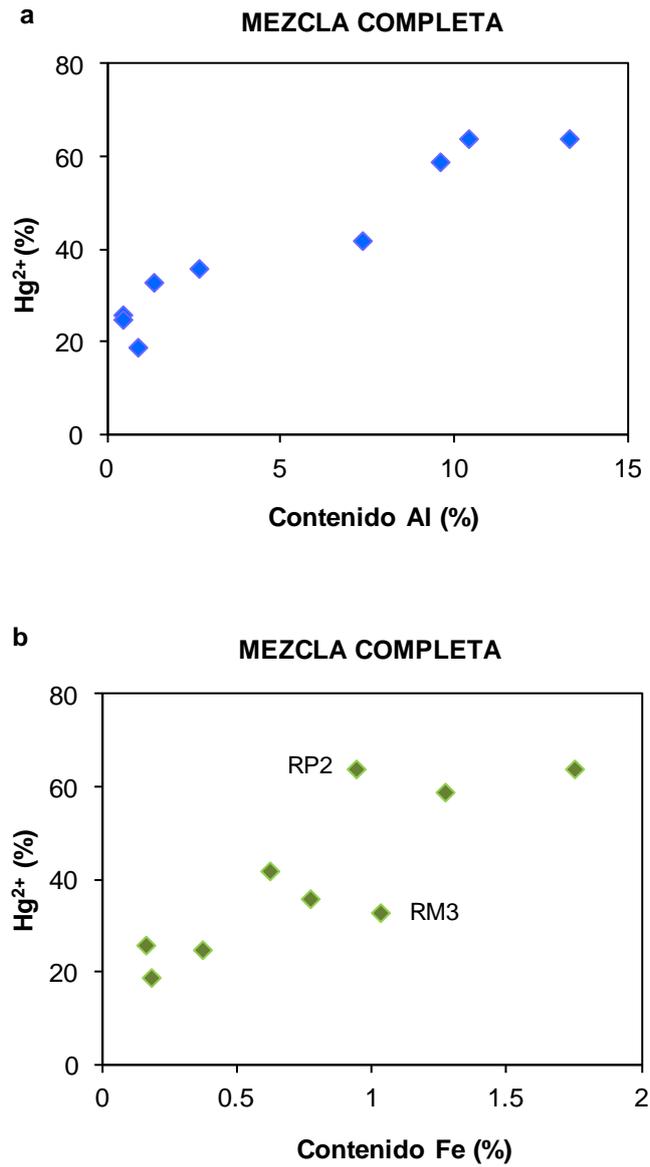


Figura 3.9. Correlaciones entre la capacidad de oxidación de los chars y el contenido en (a) aluminio y (b) hierro de los mismos.

3.3.3. Influencia de cenizas volantes en la especiación de mercurio

Para realizar este estudio se seleccionó un *char* representativo de cada grupo. Los experimentos se realizaron en MC en proporciones de *char*:ceniza:arena de 20:20:40 mg. Además, se evaluó la especiación de mercurio obtenida solo en presencia de la ceniza volante CTL con un lecho formado por 20 mg de CTL y 60 mg de arena. Los experimentos se realizaron por duplicado. La desviación estándar relativa para el Hg^{2+} varió entre el 8 y el 13% y para el Hg^0 entre el 4 y el 18%. En la Figura 3.10 se muestran los resultados medios del estudio de especiación realizado en estas condiciones.

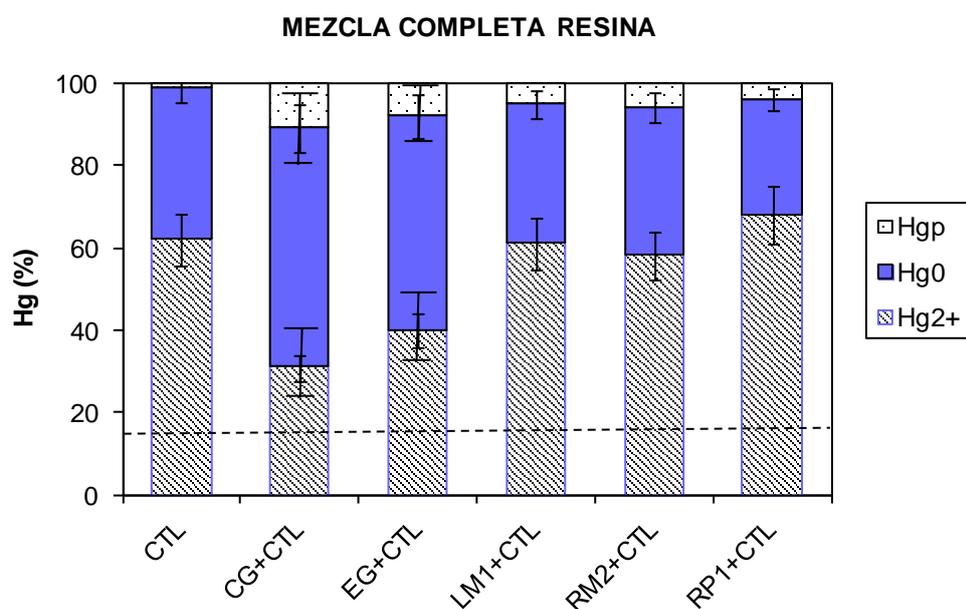


Figura 3.10. Especiación de mercurio en mezcla completa con el método de la resina en presencia de la ceniza volante CTL y de mezclas de los chars representativos de cada grupo con CTL. La línea discontinua representa el porcentaje de Hg^{2+} medio determinado en los experimentos de oxidación homogénea en MC con el método de la resina.

Como se puede observar en la gráfica, la oxidación debida a la ceniza volante CTL fue aproximadamente de un 60% Hg^{2+} . Este porcentaje es muy similar al obtenido en presencia de la muestra RP4 (Figura 3.7), que son también cenizas obtenidas de un *char* de gasificación de residuos de plástico y papel. La presencia de CTL junto con los *chars*

favorece en todos los casos la formación de Hg^{2+} , cuyo porcentaje se incrementa entre un 5 y un 40% al mezclar los *chars* con esta ceniza. De acuerdo a los resultados mostrados en la Figura 3.7, en la que se representa la especiación debida a la presencia exclusiva de los *chars*, y en la Figura 3.10, en la que se representa la especiación debida a la presencia de los *chars*+CTL, se observa que existe una importante contribución aditiva al proceso de oxidación debida a la ceniza CTL. Por tanto, la presencia de partículas de cenizas volantes en la corriente gaseosa favorece la oxidación del mercurio. Se debe señalar el caso de los *chars* CG y EG donde la mezcla con CTL produce menos Hg^{2+} a la salida del reactor que la propia ceniza CTL. Esto indica que el mercurio oxidado podría estar reteniéndose en la mezcla *char*+CTL. Estos resultados concuerdan con el hecho de que, como se vio en el Capítulo 2, apartado 2.3.4 (Tabla 2.4), se producía un ligero aumento de la retención de mercurio, fundamentalmente en el sorbente formado por CG+CTL.

3.4. RESUMEN

La especiación de mercurio se llevó a cabo siguiendo el método normalizado Ontario-Hydro y de forma comparativa empleando una resina intercambiadora de iones capaz de retener selectivamente el mercurio oxidado. Los resultados obtenidos muestran que para tiempos de experimentación elevados y cuando en la corriente gaseosa hay presentes diferentes gases reactivos la resina es un método apropiado y menos laborioso que el OH. Por tanto, los resultados obtenidos con la resina son los utilizados para evaluar las reacciones de oxidación y retención de mercurio en las muestras de *chars*.

Los resultados de oxidación homogénea (gas-gas) muestran que en las condiciones empleadas en este trabajo el NO_2 es la especie más determinante en el proceso de oxidación y el único gas que, presente de forma individual, es capaz de oxidar el mercurio. Se encontró además que el O_2 promueve la oxidación del NO_2 y el SO_2 . La mezcla de gases formada por $\text{O}_2+\text{NO}_2+\text{SO}_2+\text{HCl}+\text{N}_2$ produce porcentajes de oxidación similares a la mezcla de NO_2+O_2 . Por tanto, estos dos gases son los principales responsables de la oxidación de mercurio. Estos resultados experimentales se vieron corroborados por las predicciones termodinámicas obtenidas en un estudio teórico realizado con el programa HSC Chemistry.

En presencia de los *chars* (oxidación heterogénea) fue detectado un porcentaje de Hg^{2+} del 4% en atmósfera de nitrógeno. Esto indica que, aunque en poca medida, los *chars* por si mismos estarían oxidando el mercurio. La materia mineral favorece la oxidación del mercurio y, de hecho, la muestra RP4 -las cenizas del *char* procedente de la gasificación de residuos de plástico y papel- presenta la mayor capacidad de oxidación.

Los resultados de oxidación heterogénea en la atmósfera constituida por $\text{O}_2 + \text{NO}_2 + \text{SO}_2 + \text{HCl} + \text{N}_2$ mostraron porcentajes de mercurio oxidado variables, 20-70%. Teniendo en cuenta que solo un 15% del mercurio oxidado corresponde a la oxidación homogénea en esta atmósfera, se puede confirmar que tienen lugar procesos de oxidación heterogénea. En general, las muestras que exhiben mayor capacidad de oxidación (los *chars* procedentes de residuos de plástico y papel, RP) son las que presentan mayor capacidad de retención, a excepción de la muestra procedente de las cáscaras de girasol, CG, aquella con mayor contenido en materia orgánica. Comparando los resultados obtenidos con los diferentes *chars*, se observó una correlación entre los porcentajes de mercurio oxidado y el contenido de aluminio de los mismos, siendo mayor la oxidación cuanto mayor es el contenido de aluminio.

La presencia de la ceniza volante CTL, junto con los *chars*, aumenta los porcentajes de mercurio oxidado. El grado de oxidación depende del *char* en estudio.

3.5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Norton GA, Yang H, Brown RC, Laudal DL, Dunham GE, Erjavec J. *Heterogeneous oxidation of mercury in simulated post combustion conditions*. Fuel 82 (2003) 107-116.
- [2] Senior CL, Sarofim AF, Zeng T, Helble JJ, Mamani-Paco R. *Gas-phase transformations of mercury in coal-fired power plants*. Fuel Processing Technology 63 (2000) 197-213.
- [3] Zhuang Y, Zygarlicke CJ, Galbreath KC, Thompson JS, Holmes MJ, Pavlish JH. *Kinetic transformation of mercury in coal combustion flue gas in a bench-scale entrained-flow reactor*. Fuel Processing Technology 85 (2004) 463-472.

- [4] Zhuang Y, Thompson JS, Zygarlicke CJ, Pavlish JH. *Impact of calcium chloride addition on mercury transformations and control in coal flue gas*. Fuel 86 (2007) 2351-2359.
- [5] Sliger RN, Kramlich JC, Marinov NM. *Towards the development of a chemical kinetic model for the homogeneous oxidation of mercury by chlorine species*. Fuel Processing Technology 65–66 (2000) 423-438.
- [6] Martinez AI, Deshpande BK. *Kinetic modeling of H₂O₂-enhanced oxidation of flue gas elemental mercury*. Fuel Processing Technology 88 (2007) 982-987.
- [7] Hutson N. *Mercury capture on fly ash and sorbents: the effects of coal properties and combustion conditions*. Water, Air, & Soil Pollution: Focus 8 (2008) 323-331.
- [8] Abad-Valle P, López-Antón MA, Díaz-Somoano M, Martínez-Tarazona MR. *The role of unburned carbon concentrates from fly ashes in the oxidation and retention of mercury*. Chemical Engineering Journal 174 (2011) 86-92.
- [9] Dunham GE, DeWall RA, Senior CL. *Fixed-bed studies of the interactions between mercury and coal combustion fly ash*. Fuel Processing Technology 82 (2003) 197-213.
- [10] Naruse I, Yoshiie R, Kameshima T, Takuwa T. *Gaseous mercury oxidation behavior in homogeneous reaction with chlorine compounds*. Journal of Material Cycles and Waste Management 12 (2010) 154-160.
- [11] Tao Y, Zhuo Y, Zhang L, Chen C, Xu X. *Impact of flue gas species and temperature on mercury oxidation*. Tsinghua Science and Technology 15 (2010) 418-425.
- [12] Wang M, Zhu T, Luo H, Tang P, Li H. *Oxidation of gaseous elemental mercury in a high voltage discharge reactor*. Journal of Environmental Sciences 21 (2009) 1652-1657.
- [13] Hall B, Schager P, Lindqvist O. *Chemical reactions of mercury in combustion flue gases*. Water, Air, & Soil Pollution 56 (1991) 3-14.
- [14] Hall B, Schager P, Weesmaa J. *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 (1995) 611-627.
- [15] Laudal DL, Brown TD, Nott BR. *Effects of flue gas constituents on mercury speciation*. Fuel Processing Technology 65–66 (2000) 157-165.

-
- [16] Presto AA, Granite EJ. *Survey of catalysts for oxidation of mercury in flue gas*. Environmental Science & Technology 40 (2006) 5601-5609.
- [17] Gale TK, Lani BW, Offen GR. *Mechanisms governing the fate of mercury in coal-fired power systems*. Fuel Processing Technology 89 (2008) 139-151.
- [18] De Wuilloud JCA, Wuilloud RG, Olsina RA, Martinez LD. *Separation and preconcentration of inorganic and organomercury species in water samples using a selective reagent and an anion exchange resin and determination by flow injection-cold vapor atomic absorption spectrometry*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry 17 (2002) 389-394.
- [19] Metzger M, Braun H. *In-situ mercury speciation in flue gas by liquid and solid sorption systems*. Chemosphere 16 (1987) 821-832.
- [20] Cauch B, Silcox GD, Lighty JS, Wendt JOL, Fry A, Senior CL. *Confounding effects of aqueous-phase impinger chemistry on apparent oxidation of mercury in flue gases*. Environmental Science & Technology 42 (2008) 2594-2599.
- [21] Linak WP, Ryan JV, Ghorishi BS, Wendt JOL. *Issues related to solution chemistry in mercury sampling impingers*. Journal of the Air and Waste Management Association 51 (2001) 688-698.
- [22] Oza TM, Jha JC, Ezekiel EI. *Thermal decomposition of barium-and mercury(II) nitrate*. Journal of Indian Chemistry Society 45 (1968) 420-424.

CAPÍTULO 4. ESTUDIOS CINÉTICOS DE ADSORCIÓN DE MERCURIO EN FASE GAS EN *CHARS* DE GASIFICACIÓN

4.1. INTRODUCCIÓN A LA CINÉTICA DE ADSORCIÓN

En un proceso de adsorción hay dos componentes principales: el equilibrio y la cinética. Un sólido poroso será buen sorbente si tiene alta capacidad de adsorción y una cinética rápida. Para satisfacer estos dos requisitos es necesario que el sólido tenga elevada área superficial o volumen de microporos y una red porosa lo suficientemente desarrollada que permita el transporte de las moléculas al interior del sólido [1].

En el proceso global de adsorción existen diferentes etapas para llevar a cabo la eliminación del adsorbato de la corriente gaseosa [2, 3]:

- El transporte de las moléculas de adsorbato desde el seno del gas hasta la superficie externa del sorbente.
- El transporte desde la superficie externa del sorbente hasta los centros activos donde se producirá la adsorción. Generalmente, el flujo neto a través de los poros es muy pequeño, o nulo, por lo que es conveniente considerar el transporte de las moléculas en el interior de las partículas como un proceso de difusión [1, 4]. Se pueden diferenciar cuatro mecanismos de transporte o flujo de moléculas dentro de un medio poroso [1, 4, 5]:
 - Difusión molecular: en este caso el flujo es producido por las colisiones entre las moléculas que difunden a través de los poros del sólido. Suele ser el mecanismo predominante en poros grandes y a presiones elevadas. El parámetro característico de este flujo es la difusividad molecular (D_m).

- Difusión tipo Knudsen: este tipo de flujo se debe a las colisiones de las moléculas con las paredes de los poros y la fuerza impulsora del mismo es el gradiente de concentración. Este mecanismo suele ser el mayoritario en poros pequeños y a bajas presiones. El parámetro característico en este tipo de régimen es la difusividad Knudsen (D_k).
 - Flujo de Poiseuille: este flujo se debe a la existencia de un gradiente en la presión total y por ello la mezcla se mueve a través de los poros sin producirse ninguna separación, todas las especies difunden a la misma velocidad y el flujo dentro de los poros se asume que es laminar. A bajas presiones su contribución no suele ser relevante.
 - Difusión superficial: es la contribución al flujo total debida a la capa adsorbida en la superficie de la partícula.
- Y, finalmente, la adsorción de las moléculas sobre la superficie de los poros internos del sorbente, es decir, la etapa de adsorción propiamente dicha.

Las ecuaciones que describen el sistema dependen del mecanismo responsable del proceso. En algunos casos, el modelo que describe la cinética global de adsorción se puede simplificar si alguna de las etapas es la que controla el proceso.

Existe poca información en la literatura sobre el objetivo de este estudio: la cinética de adsorción de mercurio elemental en fase gas en un reactor de lecho fijo. Por este motivo ha sido necesario tener en cuenta la información proporcionada en estudios cinéticos llevados a cabo en fase líquido-sólido, así como en estudios hechos con otros metales. Existen numerosos modelos para describir los procesos difusionales y la cinética de la etapa de adsorción. La solución de la mayoría de los modelos difusionales implica un elevado grado de complejidad matemática. Suelen señalarse los mecanismos de pseudo-primer orden como los que mejor representan la cinética intrínseca de adsorción, aunque este modelo solo represente adecuadamente el proceso en el período inicial del mismo [2, 6, 7].

A la hora de modelizar los procesos difusionales, debe tenerse en cuenta si el proceso de difusión dentro de la partícula o desde el seno del gas a la superficie del sorbente es el que controla el mecanismo de difusión o si, por el contrario, existe contribución por parte de ambos [3, 7-10]. Los modelos generalmente usados para describir los procesos de difusión intraparticular son la ley de difusión de Fick [7, 11] y las relaciones de Stefan-Maxwell [5]. El proceso de difusión en el interior de la partícula descrito mediante la ley de Fick tiene como parámetro característico la difusividad efectiva, que a su vez es función de los mecanismos de flujo dentro de la partícula descritos anteriormente. A nivel teórico es posible establecer claramente las diferencias entre estos cuatro mecanismos. En la práctica, sin embargo, no es sencillo hacer una estimación precisa de la contribución de cada uno de ellos y, por tanto, de la difusividad efectiva, debido a que dependen fuertemente de la estructura porosa de los materiales. La ventaja de esta teoría es que normalmente permite encontrar soluciones analíticas del modelo, aunque en muchas ocasiones se usan correlaciones empíricas debido a la complejidad matemática que supone la solución de estos sistemas de ecuaciones [8-13]. Los resultados encontrados en estudios cinéticos específicos sobre la adsorción de mercurio en fase gas indican que la transferencia de materia externa no es una de las etapas más significativas en el proceso de adsorción global [3, 7].

Cuando la etapa limitante del proceso es la adsorción en la superficie de los poros existen modelos cinéticos que describen el orden de la reacción basándose en la concentración en la fase fluida o bien basándose en la cantidad adsorbida en la superficie del sólido [7, 14]. En sistemas líquido-sólido se ha encontrado que las ecuaciones generalmente aplicadas para comprobar la cinética de adsorción son la ecuación de pseudo-primer orden de Lagergren y la ecuación de pseudo-segundo orden (principalmente la de Ho) [2, 6, 8-10, 12, 13, 15, 16]. En sistemas gas-sólido los principales modelos que se aplican son también modelos de pseudo-primer y pseudo-segundo orden [7, 17].

Generalmente los modelos de pseudo-cinética que se aplican podrían ser considerados como ecuaciones empíricas (como el de Lagergren o el de Ho, dos de los

más ampliamente empleados) porque no parten de ninguna hipótesis ni especificación del proceso. Por este motivo, no proporcionan una descripción precisa de los procesos químicos y físicos que tienen lugar durante el proceso de adsorción y las constantes cinéticas que consideran como las intrínsecas del proceso no son reales [10, 18]. El enfoque que se realizará para analizar la cinética del proceso de adsorción en este trabajo consiste en la derivación de modelos cinéticos con una base teórica. Este procedimiento permitirá determinar las condiciones y requisitos para su uso y, por tanto, identificar el verdadero significado de los coeficientes y constantes cinéticas que se determinen, aunque las ecuaciones que se obtengan puedan ser equivalentes en forma a las aplicadas en otros modelos [7, 18].

Los modelos que describen el sistema con mayor rigor teórico suelen emplear ecuaciones de carácter diferencial y requieren normalmente complejos métodos numéricos para ser resueltos debido al elevado número de ecuaciones y de constantes cinéticas involucradas. Algunos modelos matemáticos más sencillos, ampliamente empleados tanto en fase gas como líquida, permiten describir las curvas de ruptura, es decir, los perfiles de la evolución de la concentración del adsorbato en función del tiempo, y estimar, además, ciertos coeficientes cinéticos. Como ejemplos pueden citarse, los modelos de Adams-Bohart, de Thomas, de Yoon-Nelson y de Dosis-Respuesta [19-21].

En este capítulo se han desarrollado y aplicado diferentes modelos para determinar la cinética del proceso de adsorción del mercurio en *chars* de gasificación de biomasa y describir el comportamiento del reactor de lecho fijo a partir de las curvas de ruptura obtenidas en atmósfera de nitrógeno. Para estudiar la etapa de adsorción propiamente dicha se han derivado ecuaciones a partir de la teoría de adsorción de Langmuir, para analizar el proceso de difusión intraparticular se ha empleado la ley de difusión de Fick y para estudiar el comportamiento del reactor de lecho fijo se ha realizado un balance de materia al conjunto (modelo de Yoon-Nelson).

4.2. PARTE EXPERIMENTAL

Este estudio se ha llevado a cabo con *chars* representativos de cada grupo que presentan características estructurales y químicas diferentes: CG, EG, RM2, RP1, RP3 y RP4. El desarrollo teórico de los modelos se ha realizado considerando un proceso de adsorción monocomponente sobre una partícula esférica en condiciones isotérmicas, presión constante y velocidad de gas uniforme a lo largo del lecho. La descripción del dispositivo experimental y las condiciones en las que se realizaron los experimentos de adsorción de mercurio elemental en fase gas que han proporcionado los datos necesarios para aplicar dichos modelos están detalladas en el Capítulo 2. A modo de resumen recordar que los experimentos se llevaron a cabo a 150°C, en atmósfera de nitrógeno y que la concentración de mercurio elemental fue del orden de 100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. La duración de los experimentos fue la necesaria para alcanzar la saturación de cada *char*. A continuación se desarrollan los diferentes modelos cinéticos con los que se ha evaluado el mecanismo de adsorción de mercurio elemental en fase gas en los *chars* de gasificación de biomasa y el comportamiento del reactor de lecho fijo.

4.2.1. Modelos derivados de la teoría de adsorción de Langmuir: pseudo-primer y pseudo-segundo orden

Una de las teorías de adsorción más ampliamente usadas en sistemas gas-sólido para derivar ecuaciones cinéticas que describan los procesos de adsorción es la teoría de Langmuir que describe procesos de adsorción superficial, tanto reversibles como irreversibles, en una superficie ideal. En este modelo se asume que:

- La adsorción se localiza en sitios específicos, denominados centros activos. Además, la superficie es homogénea, por lo que la energía de adsorción es constante en todos los sitios y cada sitio puede acomodar solamente una molécula o átomo.
- La disponibilidad de una molécula para adsorberse en un centro activo es independiente de la ocupación de los centros activos vecinos.

- La adsorción es monocapa y se produce mediante fisisorción en los microporos y/o quimisorción en los centros activos.

La cantidad adsorbida de adsorbato a cualquier tiempo, q , se puede determinar empleando la Ecuación (1):

$$q = q_t = \frac{F}{m} \cdot (C_0 - C_t) \cdot t \quad (1)$$

donde q es la cantidad de mercurio adsorbida a tiempo t ($\mu\text{g/g}$), C_0 es la concentración inicial de mercurio ($\mu\text{g/m}^3$), C_t es la concentración de mercurio a la salida del reactor ($\mu\text{g/m}^3$), F es el flujo volumétrico de gas (m^3/min), m es la cantidad de sorbente (g) y t es el tiempo (min).

El enfoque cinético para producir una expresión matemática que describa la cinética de adsorción a partir de la teoría de Langmuir, considerando el proceso de desorción despreciable, se basa en asumir que la velocidad de adsorción en la superficie del sólido es proporcional a la concentración del adsorbato en fase gas y a la fracción de sitios vacantes en la superficie del sólido, $(1-\theta)$:

$$\frac{d\theta}{dt} = k_a \cdot C \cdot (1 - \theta) \quad (2)$$

Si en la ecuación anterior se reemplaza el término θ por q/q_e se obtiene que:

$$\frac{dq}{dt} = k_a \cdot C \cdot (q_e - q) \quad (3)$$

En la Ecuación (3), considerando la concentración en fase gas, C , constante, el término $k_a \cdot C$ se puede reemplazar por una constante cinética k_1 , obteniéndose la ecuación de pseudo-primer orden [2, 18]:

$$\frac{dq}{dt} = k_1 \cdot (q_e - q) \Rightarrow q = q_e \cdot [1 - \exp(-k_1 \cdot t)] \quad (4)$$

donde q_e es la cantidad adsorbida en el equilibrio ($\mu\text{g/g}$) y k_1 es la constante cinética de pseudo-primer orden (min^{-1}).

En el modelo cinético de pseudo-primer orden, la velocidad de eliminación del adsorbato en fase gas es proporcional a la concentración de centros activos disponibles en la superficie del sorbente. En este caso, el proceso de adsorción propiamente dicho controla la eliminación del mercurio en fase gas mediante un proceso de fisisorción o un mecanismo de quimisorción que implicaría la formación de Hg^{1+} .

Ciertos procesos de adsorción química pueden involucrar la disociación del adsorbato para formar dos enlaces con la superficie del sorbente. En ese caso, para derivar la ecuación cinética que describa el proceso de adsorción según el modelo de Langmuir se requiere que el proceso sea contemplado como una reacción entre la molécula en fase gas y dos centros activos en la superficie del sorbente. Por ello, debe considerarse como una reacción de segundo orden respecto a la fracción de sitios activos disponibles. Si, además, no se considera el proceso de desorción, la ecuación que describiría dicho proceso sería la siguiente [22]:

$$\frac{d\theta}{dt} = k_a \cdot C \cdot (1 - \theta)^2 \quad (5)$$

Reemplazando en la Ecuación (5) el término θ por q/q_e , como se hizo en la ecuación de pseudo-primer orden, se obtiene que:

$$\frac{dq}{dt} = \frac{k_a \cdot C}{q_e} \cdot (q_e - q)^2 \quad (6)$$

En la Ecuación (6), considerando C constante, el término $(k_a \cdot C)/q_e$ es reemplazado por una constante cinética, k_2 , obteniéndose así la ecuación de pseudo-segundo orden, en la cual la velocidad de adsorción es proporcional al cuadrado de la concentración de sitios

activos disponibles en la superficie del sólido. El proceso se puede contemplar como la reacción entre los dos electrones de la capa externa de valencia del mercurio con uno o dos centros activos:

$$\frac{dq}{dt} = k_2 \cdot (q_e - q)^2 \Rightarrow q = \frac{t}{\left(\frac{1}{k_2 \cdot q_e^2}\right) + \left(\frac{t}{q_e}\right)} \quad (7)$$

donde k_2 es la constante cinética de pseudo-segundo orden ($\text{g}/\mu\text{g}\cdot\text{min}$).

En este trabajo el proceso de adsorción de mercurio tiene lugar a la temperatura de 150°C a la cual el proceso de fisisorción está limitado, por lo que se considera más probable que el proceso tenga lugar principalmente mediante un mecanismo de quimisorción. De esta manera, se espera que se produzca la oxidación del mercurio y su posterior retención y que, por tanto, el análisis cinético a través de las ecuaciones derivadas de la teoría de adsorción de Langmuir sea efectivo.

4.2.2. Modelo de difusión intraparticular derivado de la ley de Fick

Este modelo asume que el proceso de difusión en el interior de las partículas del sorbente controla su capacidad de adsorción de mercurio. Realizando un balance de materia a la partícula se obtiene la ecuación de velocidad de adsorción del reactivo, que puede ser escrita de forma general como:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = D_e \cdot \left(\frac{\partial^2 q}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial q}{\partial r} \right) \quad (8)$$

donde q es la cantidad de mercurio adsorbida ($\mu\text{g}/\text{g}$), r es la distancia radial (cm) y D_e es el coeficiente de difusividad efectivo (cm^2/min).

La ecuación de difusión de Fick (Ecuación (8)) correlaciona la velocidad de adsorción del contaminante, mercurio en este caso, con el proceso de difusión en la partícula, mediante la cantidad de mercurio adsorbido, q , que se calcula con la Ecuación (1). Esta

ecuación se aplica para las condiciones iniciales $q(r,0)=q_0$ y $\left(\frac{\partial q}{\partial r}\right)_{r=0} = 0$. Se asume, además, que el coeficiente de difusividad efectivo es constante.

Para resolver la Ecuación (8) se emplea el método de separación de variables. Según este método, la variable dependiente se expresa como el producto de otras dos variables [23]. La ecuación que se obtiene es la siguiente:

$$\frac{q - q_1}{q_0 - q_1} = 1 + \frac{2R_p}{\pi \cdot r} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n} \sin \frac{n \cdot \pi \cdot r}{R_p} \exp(-D_e \cdot n^2 \cdot \pi^2 \cdot t / R_p^2) \quad (9)$$

donde q_1 es la concentración inicial en superficie sólida de la partícula esférica ($\mu\text{g/g}$) y q_0' es la concentración constante en la superficie sólida de la partícula esférica ($\mu\text{g/g}$).

Así, la cantidad total de adsorbato que difunde en el interior de la partícula esférica viene dada por la siguiente expresión [4, 23]:

$$\frac{q}{q_e} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{n^2 \cdot \pi^2 \cdot D_e \cdot t}{R_p^2}\right) \quad (10)$$

En la Ecuación (10), el término $(\pi^2 \cdot D_e) / R_p^2$, que se puede considerar como una constante cinética global, y la cantidad adsorbida en el equilibrio, q_e , se calculan mediante un procedimiento de ajuste iterativo. El método computacional para determinar estos parámetros desconocidos se basa en la minimización de la desviación entre los datos experimentales y teóricos aplicando la estimación de mínimos cuadrados no ponderada [24]. El procedimiento de optimización comprende un proceso de ajuste a un modelo no lineal usando el programa Maple 10/Global Optimization Toolbox (GOT).

Se considera apropiado analizar el proceso de adsorción de mercurio elemental gaseoso con este modelo debido a que los materiales empleados en este estudio son de naturaleza microporosa (apartado 1.3.4). Y, precisamente, debido a estas características estructurales de los *chars*, existirán fuertes interacciones entre el mercurio y la superficie de los

mismos que harán que las moléculas que difunden no puedan escapar del campo potencial de la superficie del sorbente y salten entre centros activos adyacentes. Según lo expuesto, se considera que, además de la difusión tipo Knudsen, la más significativa en poros de pequeño diámetro[4], la difusión superficial también contribuirá al mecanismo de difusión global. Por lo tanto, el coeficiente de difusividad efectivo, D_e , será función de los coeficientes de difusión Knudsen (D_K) y superficial (D_S).

4.2.3. Balance de materia a un reactor de lecho fijo: modelo de Yoon-Nelson

Los modelos anteriores se basan en ecuaciones complejas que describen la adsorción de mercurio en los centros activos del sorbente y la difusión dentro de la partícula. Las ecuaciones diferenciales del balance materia a un elemento de la columna de adsorción y a una partícula del sorbente dentro de dicho elemento permiten desarrollar un modelo matemático que describa el comportamiento dinámico del sistema. Considerando el flujo de la corriente gaseosa como flujo de pistón con dispersión axial, el balance de materia a un elemento diferencial del fluido viene dado por la Ecuación (11) [4]:

$$\frac{\partial C_b}{\partial t} + u \cdot \frac{\partial C_b}{\partial z} + \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right) \cdot \frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = D_{ax} \cdot \frac{\partial^2 C_b}{\partial z^2} \quad (11)$$

donde C_b es la concentración global de mercurio en el seno de la fase gas dentro de la columna ($\mu\text{g}/\text{m}^3$), u es la velocidad superficial del mercurio en la columna (cm/min), ε es la porosidad del lecho, z es la dirección axial en la columna (cm) y \bar{q} es la cantidad promedio adsorbida en la partícula ($\mu\text{g}/\text{g}$).

En un sistema con flujo de pistón ideal, sin resistencia a la transferencia de materia, despreciando el término de dispersión axial y considerando que la velocidad de adsorción viene dada por una expresión cinética de primer orden, la Ecuación (11) se simplifica a la Ecuación (12) [25]:

$$-u \cdot \frac{\partial C_b}{\partial z} = k \cdot C_b \quad (12)$$

En la Ecuación (12) la constante k es reemplazada por la siguiente expresión [25]:

$$k = k_0 \cdot \left[\frac{1}{1 + h_0 \cdot \frac{q}{q_e}} - \frac{q/q_e}{1 + h_0} \right] \quad (13)$$

donde k es la constante cinética, k_0 es el valor inicial de la constante cinética y h_0 es una variable adimensional.

Según el modelo de Adams-Bohart, el término q/q_e que aparece en la Ecuación (13), está relacionado con el tiempo t y la distancia axial z según la siguiente expresión [19, 25]:

$$\frac{q}{q_e} = \frac{1 - \exp\left(\frac{k \cdot L}{u} \cdot \frac{t}{t_s}\right)}{1 + \exp\left(-\frac{k \cdot L}{u} \cdot \frac{t}{t_s}\right) \left[\exp\left(\frac{k \cdot z}{u}\right) - 1 \right]} \quad (14)$$

donde L es la longitud de la columna (cm) y t_s es el tiempo de saturación (min).

De esta manera, la Ecuación (12) se soluciona empleando las Ecuaciones (13) y (14), obteniéndose el modelo simplificado de Yoon y Nelson [20, 26]:

$$t = \frac{q_e \cdot m}{C_0 \cdot F} - \frac{q_e \cdot m}{C_0 \cdot F \cdot k} \cdot \ln\left(\frac{C_0 - C_t}{C_t}\right) \quad (15)$$

donde C_0 es la concentración de mercurio a la entrada de la columna ($\mu\text{g}/\text{m}^3$), C_t es la concentración de mercurio a la salida de la columna ($\mu\text{g}/\text{m}^3$), m es la cantidad de sorbente (g) y F es el flujo volumétrico gaseoso (m^3/min).

La Ecuación (15) describe la curva de ruptura obtenida mediante el balance de materia diferencial a un elemento del fluido. Reemplazando el término $(q_e \cdot m)/(C_0 \cdot F)$ por el tiempo necesario para alcanzar el 50% de la saturación, τ' , se obtiene una forma modificada del modelo de Yoon-Nelson [20]:

$$t = \tau' + \frac{\tau'}{k} \ln\left(\frac{C_t}{C_0 - C_t}\right) = \tau' + \frac{1}{k'} \ln\left(\frac{C_t}{C_0 - C_t}\right) \quad (16)$$

donde τ' es el tiempo necesario para alcanzar el 50% de la concentración inicial (min) y k' es la constante cinética de adsorción (min^{-1}).

Se observa que con este modelo no es necesario conocer datos detallados sobre las características del adsorbato, como parámetros texturales, tipo de sorbente o propiedades físicas del lecho.

4.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.3.1. Curvas de ruptura

Las curvas que muestran la evolución de la concentración del mercurio elemental en el reactor en función del tiempo para los *chars* objeto de estudio en este capítulo se recogen en la Figura 4.1. La mayor pendiente al inicio de las curvas indica mayor transferencia de materia a tiempos iniciales. Sin embargo, en los tiempos finales la pendiente de las curvas es más pequeña y, por tanto, la velocidad de adsorción es menor, indicando que se está alcanzado el equilibrio. Las curvas de ruptura de los *chars* obtenidos a partir de residuos de plástico y papel (RP1 y RP3) evolucionan más lentamente que para el resto de *chars*, ya que requieren un tiempo aproximadamente diez veces mayor para alcanzar la saturación (Figura 4.1 (b)).

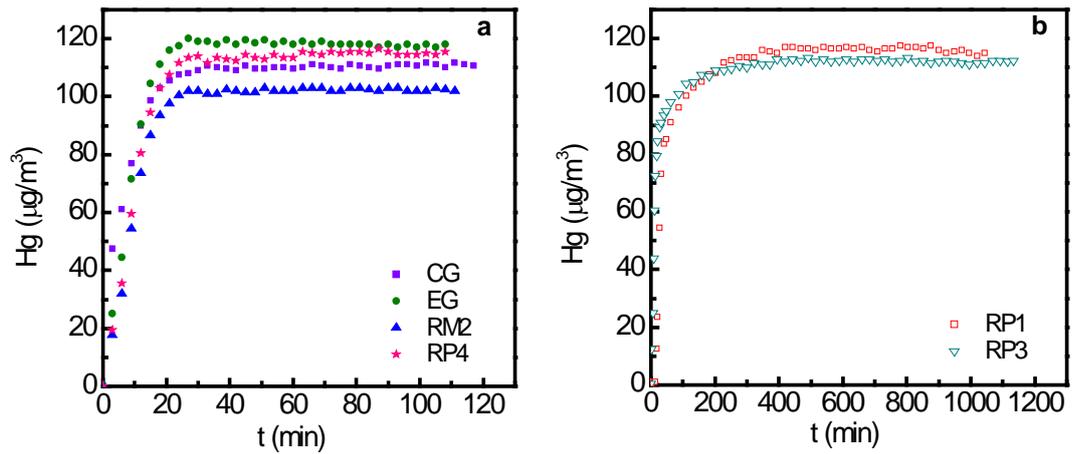


Figura 4.1. Curvas de evolución de la concentración de mercurio en el reactor en función del tiempo (curvas de ruptura) para (a) CG, EG, RM2 y RP4 y (b) RP1 y RP3.

En la Tabla 4.1 se indica el contenido de mercurio retenido en cada muestra al final del experimento con el AMA 254 y que será referida a lo largo de este capítulo como la capacidad de retención experimental.

Tabla 4.1. Capacidades de retención de mercurio experimentales (análisis con AMA) de los diferentes chars con los que se han evaluado los modelos cinéticos.

MUESTRA	Capacidad retención mercurio experimental (µg/g)
CG	<1
EG	1.1
RM2	2.7
RP1	135
RP3	65
RP4	<1

4.3.2. Modelos derivados de la teoría de adsorción de Langmuir: pseudo-primer y pseudo-segundo orden

La cantidad de mercurio adsorbida con el tiempo para cada muestra se calculó con la Ecuación (1) a partir de las curvas de ruptura obtenidas en los experimentos de adsorción de mercurio que se han mostrado en el apartado 4.3.1. Los valores experimentales de q vs t se ajustaron a las Ecuaciones (4) y (7) usando métodos de regresión no lineal, obteniendo en el ajuste los valores de las incógnitas k_1 , q_e para el modelo de pseudo-primer orden y k_2 , q_e para el modelo de pseudo-segundo orden. En el ajuste se emplearon los datos del intervalo en el que las curvas presentan una tendencia exponencial, desde tiempo cero hasta tiempos próximos a los que se alcanza el equilibrio, a los cuales la concentración de mercurio en el reactor es de aproximadamente el 90-95% de la concentración inicial.

La estimación de los mejores parámetros de ajuste se determinó en función del porcentaje de desviación, entre los valores experimentales y teóricos, establecido en relación a la máxima cantidad adsorbida [24, 27]:

$$DEV(\%) = \frac{\sqrt{OF/(Z-M)}}{\max(q_{exp})} \quad (17)$$

donde $DEV(\%)$ es el porcentaje de desviación entre los resultados experimentales y teóricos, OF es la función objetivo, Z es el número de datos experimentales empleados para el ajuste, M es el número de parámetros del modelo y $\max(q_{exp})$ es la máxima capacidad de retención experimental.

La función objetivo (OF) implica la minimización de los cuadrados de las diferencias entre las cantidades adsorbidas experimentales y las estimadas por el modelo según la siguiente fórmula:

$$OF = \sum_1^n (q_{exp} - q_{pred})^2 \quad (18)$$

Asimismo, se determinó el porcentaje de error entre los datos experimentales y teóricos de las curvas C_t vs t , producidas a partir de la Ecuación (1), con el mismo procedimiento descrito previamente para las curvas q vs t .

En la Figura 4.2 se muestran las curvas obtenidas mediante los modelos cinéticos de pseudo-primer y pseudo-segundo orden, junto con las curvas experimentales para CG y RP1 como ejemplos representativos de las muestras con menor y mayor capacidad de retención de mercurio, respectivamente. Los parámetros k_1 , q_e y k_2 , q_e para todas las muestras, así como los porcentajes de desviación entre las curvas experimentales y teóricas q vs t y C_t vs t , se presentan en la Tabla 4.2 (a) para el modelo de pseudo-primer orden y (b) para el modelo de pseudo-segundo orden.

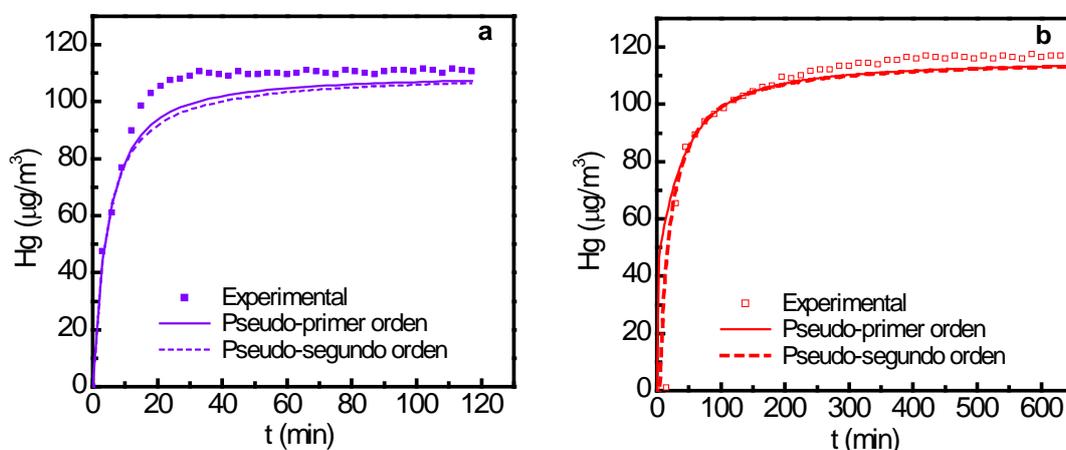


Figura 4.2. Curvas de ruptura experimentales y teóricas, calculadas mediante los modelos cinéticos de pseudo-primer y pseudo-segundo orden para los chars (a) CG y (b) RP1.

En la Figura 4.2 se puede observar que el ajuste entre las curvas experimentales y teóricas obtenidas con estos dos modelos es bueno, siendo las predicciones de ambos modelos muy similares. En la mayoría de los casos el porcentaje de error es menor o próximo al 10% para las curvas q vs t y C_t vs t . Los mejores ajustes se consiguen con los chars procedentes de la gasificación de residuos de plástico y papel (las muestras con mayor capacidad de retención), con errores incluso menores del 5%. Esto podría ser

debido al mayor número de datos experimentales empleados para hacer los ajustes con estas muestras, gracias al proceso de adsorción más lento que presentan.

Las constantes cinéticas estimadas con ambos modelos para RP1 y RP3 son un orden de magnitud menor que para el resto de los *chars*, lo cual indica que el proceso de adsorción es mucho más lento para estas muestras, conclusión que concuerda también con la forma de las curvas de adsorción obtenidas (Tabla 4.2, Figura 4.2).

El buen ajuste del proceso de adsorción con estos modelos cinéticos derivados de la teoría de Langmuir indica que la quimisorción en uno o dos centros activos es una etapa importante en el proceso global de adsorción en los *chars*, sobre todo para los *chars* RP. El posible mecanismo de quimisorción implicaría la oxidación del mercurio elemental a las formas Hg^{+1} o Hg^{+2} en la superficie del sólido gracias a la presencia de grupos funcionales como el cloro (Capítulo 1, Tabla 1.2). El mecanismo de interacción *Hg-char* será discutido en el siguiente capítulo de este trabajo. Esta conclusión se ve reforzada por el hecho de que los experimentos se realizaron a la temperatura de 150°C, temperatura a la cual los procesos de fisisorción estarían limitados.

Tabla 4.2. Parámetros cinéticos obtenidos con el modelo de (a) pseudo-primer orden y (b) pseudo-segundo orden para los *chars* de gasificación de biomasa.

(a)

Muestra	R ²	q _{e, pred} (µg/g)	DEV% (q vs t)	DEV% (C _t vs t)	k ₁ (min ⁻¹)
CG	0.991	8.3	5.41	4.29	0.305
EG	0.982	11.6	7.63	8.90	0.343
RM2	0.988	12.2	6.19	9.98	0.270
RP1	0.957	44	4.09	6.83	0.0422
RP3	0.926	24	4.82	4.41	0.0400
RP4	0.991	14	5.58	9.96	0.254

(b)

Muestra	R ²	q _{e, pred} (μg/g)	DEV% (q vs t)	DEV% (C _t vs t)	k ₂ (g/μg·min)
CG	0.987	10.9	6.59	5.22	0.0257
EG	0.975	14.8	8.89	10.27	0.0229
RM2	0.984	16.7	7.24	12.09	0.0138
RP1	0.964	48	3.77	4.64	0.00173
RP3	0.948	30	6.09	3.83	0.00152
RP4	0.987	20	6.58	12.20	0.0106

4.3.3. Modelo de difusión intraparticular

Los datos de las cantidades de mercurio adsorbidas en el sólido en función del tiempo se ajustaron a la Ecuación (10) con el programa descrito en el apartado experimental 4.2.2. A partir de los resultados q vs t predichos por este modelo, las curvas de ruptura teóricas C_t vs t se construyeron empleando la Ecuación (1). Las curvas de ruptura experimentales y las teóricas según este modelo para las muestras CG y RP1 se muestran en la Figura 4.3. Los parámetros característicos de este modelo, q_e y $(\pi \cdot D_e) / R_p^2$, así como las desviaciones entre las curvas experimentales y teóricas q vs t y C_t vs t se presentan en la Tabla 4.3. En la Tabla 4.4 se muestra cómo varían los parámetros con el número de iteraciones, desde n=8 hasta n=20, para la muestra CG a modo de ejemplo. Se observa que al aumentar el número de iteraciones (n), el error determinado por el modelo implementado en el programa se aproxima a un valor estable. Se considera entonces que el programa converge a la solución global del modelo. En este caso, entre 16 y 20 iteraciones, el error parece ya constante por lo que se conserva la solución con el menor número de iteraciones, n=16. Para el resto de las muestras, el número de iteraciones que se necesitó para que el modelo convergiera a la solución global varió entre 8 y 18.

El modelo de difusión de Fick realiza una predicción eficiente de la velocidad de adsorción de mercurio, especialmente para las muestras RP, ya que los porcentajes de

error varían entre 4-5% para las curvas q vs t , y entre el 2-5% para las curvas C_t vs t (Figura 4.3 y Tabla 4.3). Por tanto, la difusión en los poros coexiste con el fenómeno de adsorción en los centros activos y ambos fenómenos se deben tener en cuenta para describir el proceso global de adsorción de mercurio gaseoso.

No obstante en las muestras CG, EG, RM2 y RP4 es mejor el ajuste conseguido con el modelo de pseudo-primer orden, en el que las desviaciones entre las curvas experimentales y teóricas q vs t varían entre un 5 y un 8% aproximadamente. Estas muestras de baja capacidad de retención tienen curvas de ruptura rápidas y, por tanto, los tiempos necesarios para alcanzar la saturación son pequeños. Estos resultados concuerdan con los obtenidos en estudios similares en los que el modelo de pseudo-primer orden era el que proporcionaba una mejor predicción del período inicial de adsorción [2, 9, 14].

Las capacidades de adsorción, $q_{e \text{ pred}}$, determinadas tanto con este modelo como con los derivados de la teoría de adsorción de Langmuir, difieren de las capacidades de retención determinadas experimentalmente (Tabla 4.1, Tabla 4.2, Tabla 4.3). Estas diferencias para las muestras CG, EG, RM2 y RP4 pueden ser atribuidas a sus bajas capacidades de retención que hacen difícil una buena predicción teórica, mientras que para los *chars* RP1 y RP3 se requeriría de la aplicación de un modelo que tenga en cuenta ambas etapas simultáneamente.

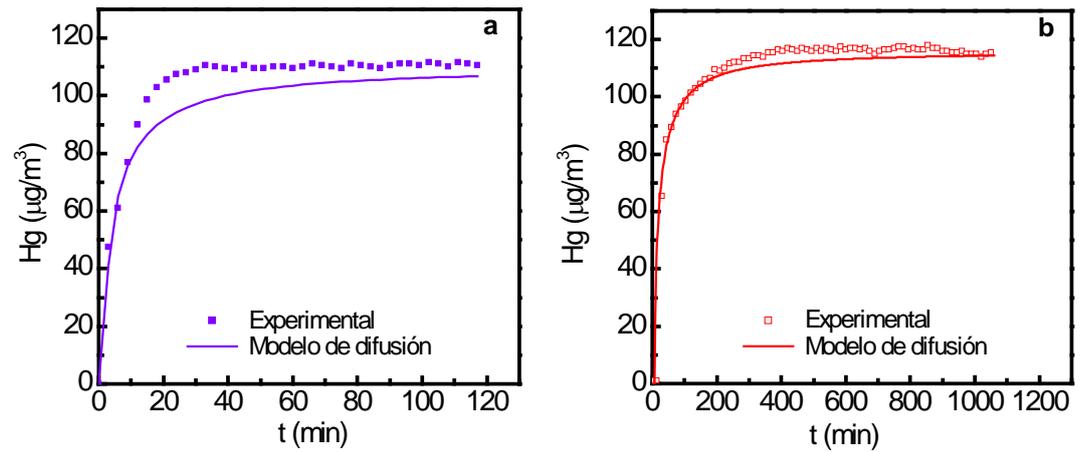


Figura 4.3. Curvas de ruptura experimentales y teóricas, determinadas con el modelo de difusión, para los chars (a) CG y (b) RP1.

Tabla 4.3. Parámetros cinéticos obtenidos con el modelo de difusión para los chars de gasificación de biomasa.

Muestra	$q_{e, \text{pred}} (\mu\text{g/g})$	DEV%	DEV%	$K_{\text{dif.}} (\pi^2 \cdot D_e / R_p^2)$ (min^{-1})
		q vs t	C_t vs t	
CG	10.04	7.88	5.12	0.01103
EG	11.26	10.59	8.73	0.02767
RM2	13.35	9.52	10.94	0.01322
RP1	44.82	3.59	5.39	0.00283
RP3	25.26	5.52	2.11	0.00246
RP4	19	8.61	12.83	0.00666

Tabla 4.4. Selección del número de iteraciones (n) para determinar la solución del modelo difusional.

Muestra CG			
n	Error (%)	$K_{\text{dif.}} (\pi^2 \cdot D_c / R_p^2) (\text{min}^{-1})$	$q_{e, \text{pred}} (\mu\text{g/g})$
8	10.26	0.01422	9.21
12	9.15	0.01165	9.85
16	8.65	0.01103	10.04
20	8.36	0.01008	10.37

4.3.4. Balance de materia a un reactor de lecho fijo: modelo de Yoon-Nelson

Este modelo presenta la ventaja de que las concentraciones de mercurio en fase gas en el reactor son ajustadas directamente a la Ecuación (16), sin necesidad de determinar las cantidades de mercurio adsorbidas en el sólido (q). En la Figura 4.4 se muestran las curvas de ruptura estimadas con el modelo de Yoon-Nelson comparadas con las curvas experimentales para todos los *chars* estudiados en este capítulo. Los parámetros característicos de este modelo, es decir, el tiempo necesario para alcanzar el 50% de la concentración inicial (τ') y la constante cinética de adsorción, junto con el porcentaje de desviación entre las curvas de ruptura experimentales y teóricas y los tiempos experimentales necesarios para alcanzar el 50% de la concentración de entrada (τ'_{exp}) se recogen en la Tabla 4.5.

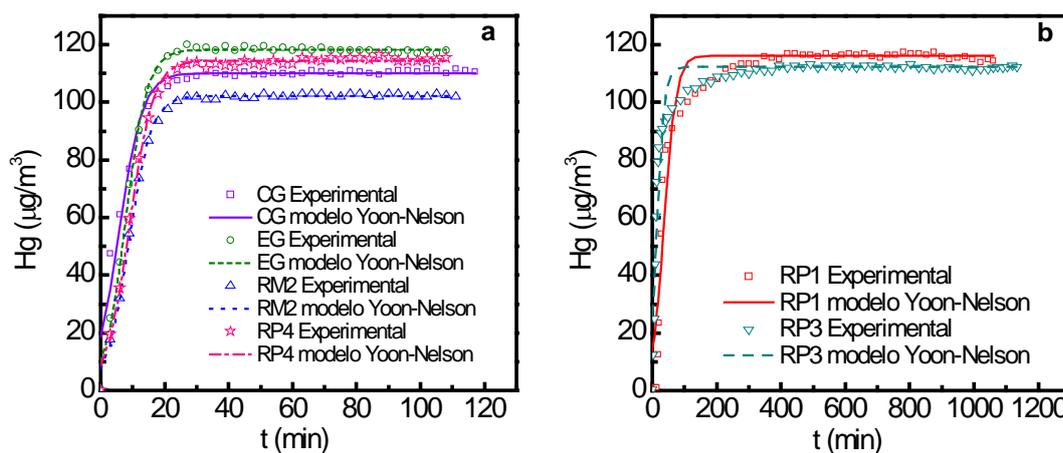


Figura 4.4. Curvas de ruptura experimentales y teóricas, determinadas con el modelo de Yoon-Nelson, para los chars (a) CG, EG, RM2 y RP4 y (b) RP1 y RP3.

Las constantes cinéticas globales definidas con este modelo tienen en cuenta la transferencia de materia en el reactor. Los valores de éstas para los chars RP1 y RP3 son un orden de magnitud menor que para los chars con menor capacidad de retención de mercurio, tal y como se ha observado con el resto de modelos aplicados, lo que indica en todos los casos que la cinética de adsorción de mercurio en fase gas es mucho más lenta para estos materiales. Los tiempos experimentales y teóricos necesarios para alcanzar el 50% de la concentración inicial de mercurio son prácticamente idénticos para los chars CG, EG, RM2 y RP4, encontrándose mayores diferencias, aproximadamente un 30%, para los materiales RP1 y RP3 (Tabla 4.5). Estas mayores diferencias para los chars RP son debidas a que en estos casos hay una contribución mucho más notable de la etapa de adsorción en los centros activos y de la etapa de difusión que no se tienen en cuenta en el balance de materia que se realiza al reactor de lecho fijo.

Tabla 4.5. Parámetros obtenidos con el balance de materia al reactor de lecho fijo (modelo de Yoon-Nelson) para los chars de gasificación de biomasa.

Muestra	R ²	k' (min ⁻¹)	Time 50%C _{in} τ' (min ⁻¹)	Time 50%C _{in} τ' _{exp} (min ⁻¹)	DEV%
CG	0.967	0.275	5.77	4.72	3.53
EG	0.995	0.306	7.84	7.71	1.64
RM2	0.996	0.291	8.80	9.02	1.45
RP1	0.898	0.0540	36.82	27.69	5.00
RP3	0.857	0.0823	14.45	11.32	3.65
RP4	0.995	0.2764	9.02	9.17	1.70

Comparando las desviaciones entre los datos experimentales y teóricos obtenidos con los distintos modelos, se observa que el modelo de Yoon-Nelson es el que mejor describe el comportamiento de los *chars* con baja capacidad de retención de mercurio (CG, EG, RM2 y RP4). Los porcentajes de desviación con este modelo para estas muestras varían entre un 1.5 y un 3.5% (Tabla 4.5). Este hecho se aprecia también en la Figura 4.4 (a), en la que existe una clara superposición entre las curvas experimentales y las teóricas determinadas con este modelo a lo largo de todo el tiempo de experimentación. Como se puede apreciar en la Figura 4.4 (b), las desviaciones entre las curvas de ruptura experimentales y teóricas para las muestras RP1 y RP3 presentan las mayores diferencias en el período inicial de las mismas, a tiempos menores de 200 min (Figura 4.4 (b)), lo cual se refleja también en los menores valores de R² obtenidos (R²~0.9) (Tabla 4.5). En cualquier caso, incluso para estas muestras los errores son menores del 5% (Tabla 4.5). Por tanto, este modelo proporciona una adecuada descripción del reactor de lecho fijo, especialmente para aquellas muestras de menor capacidad de retención, debido a que las cantidades adsorbidas no son muy elevadas y, en general, son muestras con tamaños de partícula pequeños que hacen que los problemas de resistencia difusional sean limitados.

4.4. RESUMEN

Se han utilizado diferentes modelos cinéticos para analizar de manera independiente los mecanismos que pueden controlar el proceso global de adsorción de mercurio elemental en fase gas en los *chars* de gasificación de biomasa y predecir el comportamiento del reactor de lecho fijo. Los modelos utilizados en este estudio derivan de la teoría de adsorción de Langmuir, la teoría de difusión de Fick y de un balance de materia al reactor (modelo de Yoon-Nelson).

El modelo de Yoon-Nelson es el que mejor predice el comportamiento de las muestras con menores capacidades de retención, mientras que para los *chars* con altas capacidades de retención de mercurio, como son los procedentes de la gasificación de residuos de plástico y papel (RP), todos los modelos proporcionan estimaciones precisas (desviaciones 4-6%). La estructura microporosa de estos *chars* (RP) retarda el proceso de difusión interna y su elevado contenido en grupos funcionales, como el cloro, hace que el proceso de quimisorción en la superficie sea relevante. Por lo tanto, se considera que tanto la etapa de difusión en el interior de los poros como la etapa de adsorción propiamente dicha, tienen una contribución importante en el proceso global de adsorción de mercurio en estos *chars*. Los valores de R^2 y los porcentajes de desviación obtenidos en el ajuste de los modelos cinéticos derivados de la teoría de Langmuir para los *chars* estudiados indican que esta teoría es adecuada para describir el proceso de adsorción. El buen ajuste obtenido con los modelos derivados de la teoría de adsorción de Langmuir, junto con el hecho de que el estudio del proceso se ha llevado a cabo a temperatura relativamente alta, sugieren un posible mecanismo de quimisorción que involucre la oxidación de Hg^0 a las formas oxidadas Hg^{+1} o Hg^{+2} en la superficie de los materiales.

Los aspectos relativos al mecanismo de interacción *Hg-char* serán discutidos teniendo en cuenta los resultados descritos hasta el momento en este trabajo y apoyándose en estudios complementarios que serán expuestos en el siguiente capítulo de esta memoria.

4.5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Do DD. Adsorption analysis: equilibria and kinetics. London: Imperial College Press, 1998.
- [2] Ho YS, McKay G. *A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents*. Process Safety and Environmental Protection 76 (1998) 332-340.
- [3] Ji L, bu-Daabes M, Pinto NG. *Thermally robust chelating adsorbents for the capture of gaseous mercury: fixed-bed behavior*. Chemical Engineering Science 64 (2009) 486-491.
- [4] Ruthven MD. Principles of adsorption and adsorption processes. Fredericton: John Wiley and Sons Publications, 1984.
- [5] Muge J, Bosch H, Reith T. *Measuring and modelling gas adsorption kinetics in single porous particles*. Chemical Engineering Science 56 (2001) 5351-5360.
- [6] Reddad Z, Gerente C, Andres Y, Le Cloirec P. *Adsorption of several metal ions onto a low-cost biosorbent: kinetic and equilibrium studies*. Environmental Science and Technology 36 (2002) 2067-2073.
- [7] Skodras G, Diamantopoulou Ir, Pantoleonos G, Sakellaropoulos GP. *Kinetic studies of elemental mercury adsorption in activated carbon fixed bed reactor*. Journal of Hazardous Materials 158 (2008) 1-13.
- [8] Oubagaranadin JUK, Sathyamurthy N, Murthy ZVP. *Evaluation of Fuller's earth for the adsorption of mercury from aqueous solutions: a comparative study with activated carbon*. Journal of Hazardous Materials 142 (2007) 165-174.
- [9] Wang S, Li H. *Kinetic modelling and mechanism of dye adsorption on unburned carbon*. Dyes and Pigments 72 (2007) 308-314.
- [10] Albadarin AB, Mangwandi C, Al-Muhtaseb AH, Walker GM, Allen SJ, Ahmad MNM. *Kinetic and thermodynamics of chromium ions adsorption onto low-cost dolomite adsorbent*. Chemical Engineering Journal 179 (2012) 193-202.
- [11] Chagger HK, Ndaji FE, Sykes ML, Thomas KM. *Kinetics of adsorption and diffusional characteristics of carbon molecular sieves*. Carbon 33 (1995) 1405-1411.

- [12] Bayramoglu G, Arica MY. *Removal of heavy mercury(II), cadmium(II) and zinc(II) metal ions by live and heat inactivated Lentinus edodes pellets*. Chemical Engineering Journal 143 (2008) 133-140.
- [13] Asasian N, Kaghazchi T, Soleimani M. *Elimination of mercury by adsorption onto activated carbon prepared from the biomass material*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry 18 (2012) 283-289.
- [14] Ho YS. *Review of second-order models for adsorption systems*. Journal of Hazardous Materials 136 (2006) 681-689.
- [15] Febrianto J, Kosasih AN, Sunarso J, Ju YH, Indraswati N, Ismadji S. *Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: a summary of recent studies*. Journal of Hazardous Materials 162 (2009) 616-645.
- [16] Zabihi M, Haghghi Asl A, Ahmadpour A. *Studies on adsorption of mercury from aqueous solution on activated carbons prepared from walnut shell*. Journal of Hazardous Materials 174 (2010) 251-256.
- [17] Hsi HC, Chen CT. *Influences of acidic/oxidizing gases on elemental mercury adsorption equilibrium and kinetics of sulfur-impregnated activated carbon*. Fuel (2012) 229-235.
- [18] Azizian S. *Kinetic models of sorption: a theoretical analysis*. Journal of Colloid and Interface Science 276 (2004) 47-52.
- [19] Quintelas C, Fernandes B, Castro J, Figueiredo H, Tavares T. *Biosorption of Cr(VI) by a bacillus coagulans biofilm supported on granular activated carbon (GAC)*. Chemical Engineering Journal 136 (2008) 195-203.
- [20] Mastral MA, Garcia T, Murillo R, Callen SM, López MJ, Navarro VM. *Effects of CO₂ on the phenanthrene adsorption capacity of carbonaceous materials*. Energy Fuels 16 (2002) 510-516.
- [21] Calero M, Hernáinz F, Blázquez G, Tenorio G, Martín-Lara MA. *Study of Cr (III) biosorption in a fixed-bed column*. Journal of Hazardous Materials 171 (2009) 886-893.
- [22] Hill CJr. *An Introduction to chemical engineering kinetics and reactor design*. New York: John Wiley and Sons, 1977. p. 176-177.
- [23] Crank J. *The mathematics of diffusion* Clarendon Press Oxford, 1975.
- [24] Diamantopoulou Ir. *Mercury removal from flue gases with adsorption on activated carbons*. 2008.

- [25] Wheeler A, Robell AJ. *Performance of fixed-bed catalytic reactors with poison in the feed*. Journal of Catalysis 13 (1969) 299-305.
- [26] Wood GO, Stampfer JF. *Adsorption rate coefficients for gases and vapors on activated carbons*. Carbon 31 (1993) 195-200.
- [27] Skodras G, Grammelis P, Basinas P, Kaldis S, Kakaras E, Sakellariopoulos GP. *A kinetic study on the devolatilisation of animal derived byproducts*. Fuel Processing Technology 88 (2007) 787-794.

CAPÍTULO 5. ESTUDIOS COMPLEMENTARIOS-MECANISMO DE INTERACCIÓN Hg-CHAR

5.1. DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA PROGRAMADA Y LIXIVIACIÓN

Las muestras de *chars* obtenidas tras los experimentos de retención de mercurio se sometieron a estudios de desorción térmica a temperatura programada y de lixiviación con el fin de identificar las especies formadas durante la retención, proponer un mecanismo de interacción mercurio-*char* y conocer el riesgo potencial de estos sólidos cargados con mercurio.

La descomposición térmica programada para la especiación de mercurio es una técnica novedosa y en fase de desarrollo. Su aplicación permite identificar distintos compuestos de mercurio en muestras sólidas dado que cada especie de este elemento presenta una temperatura característica de desorción. Esta técnica ha sido utilizada fundamentalmente para la identificación de especies de mercurio en muestras geológicas. Cabe mencionar que la desorción térmica, dada su elevada sensibilidad, ha demostrado ser efectiva en la identificación de especies de mercurio incluso a bajas concentraciones [1-4].

Los estudios de lixiviación junto con la aplicación de modelos geoquímicos implementados en programas específicos también pueden proporcionar información sobre las especies de mercurio adsorbidas en los materiales. El control de las especies solubles de mercurio en los subproductos generados en los procesos de generación de electricidad es de gran interés ya que éstos son normalmente almacenados en vertederos con el consiguiente riesgo para el medio ambiente y la salud. Trabajos sobre lixiviación con cenizas volantes indican que la solubilidad en agua de las especies de mercurio presentes en las mismas es baja [5].

5.2. PARTE EXPERIMENTAL

5.2.1. Descomposición térmica programada

Para llevar a cabo este estudio se seleccionó un *char* representativo de cada grupo (CG, EG, RM2 y RP3). Los experimentos de desorción se realizaron con las muestras post-retención seleccionadas en las atmósferas de nitrógeno y en la denominada mezcla completa.

El dispositivo experimental utilizado para evaluar la especiación de mercurio en los sólidos consistió en un equipo comercial de desorción térmica (PS Analytical Thermogram model 50.042) acoplado a un analizador de mercurio elemental (PS Analytical Sir Galahad Mercury Analyser model 10.525) (Figura 5.1) disponible en la Universidad de Nottingham. El equipo comercial PS Analytical Themogram es un horno en el que se distinguen dos zonas; una donde tiene lugar la disociación de las especies de mercurio según su temperatura característica de desorción (40-650°C) y otra, denominada de craqueo, donde las especies de mercurio volatilizadas son totalmente disociadas y convertidas en mercurio elemental (800°C). La rampa de calentamiento empleada fue de 10°C/min y el flujo de gas empleado para arrastrar los diferentes compuestos de mercurio a través del horno tubular de 250 ml/min de argón. El analizador de mercurio elemental Sir Galahad emplea un detector de fluorescencia atómica cuya sensibilidad es muy elevada (0.1 pg). Este equipo registra la señal que proporcionan las diferentes especies de mercurio al descomponer en función de la temperatura. El espectro obtenido se deconvoluciona posteriormente con el programa Origin 6.0 para identificar los distintos compuestos de mercurio en función de su temperatura de desorción.

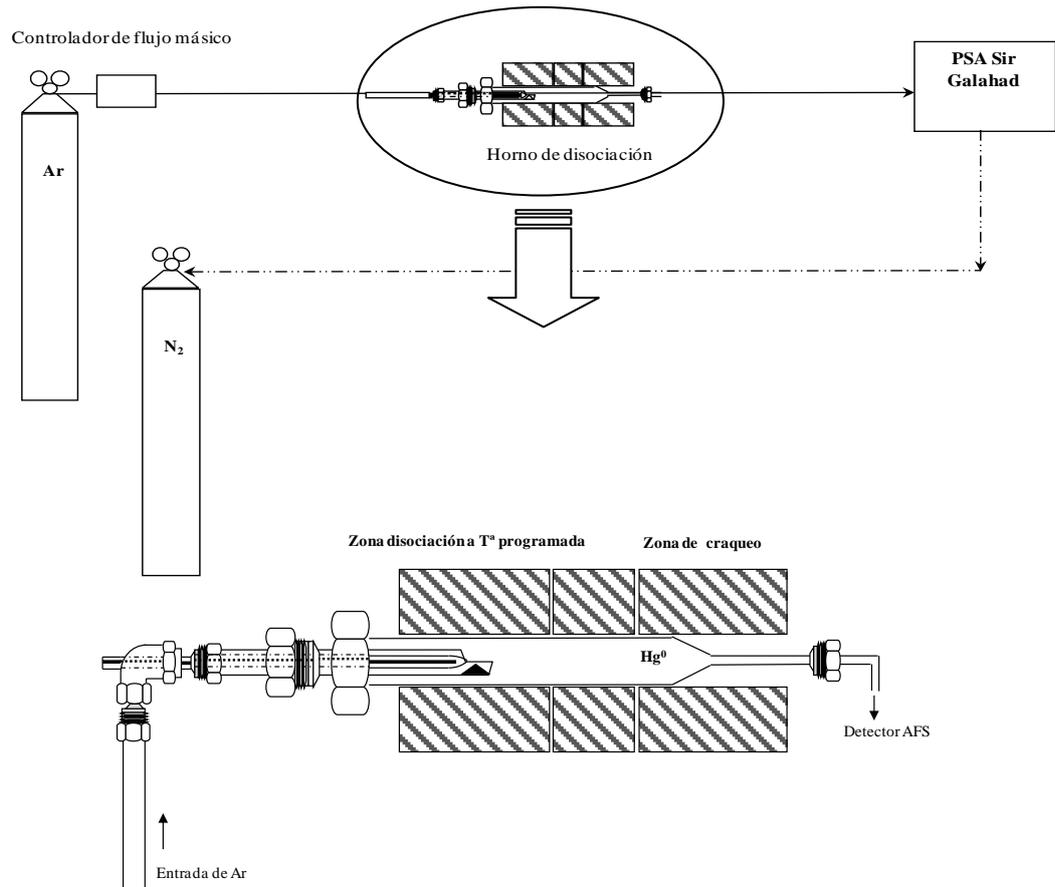


Figura 5.1. Dispositivo experimental para los estudios de descomposición térmica programada de los compuestos de mercurio (Universidad de Nottingham).

5.2.2. Lixiviación

El estudio de lixiviación se llevó a cabo con el *char* RP1 original y el sólido obtenido tras su utilización para la captura de mercurio en la atmósfera de combustión (MC) (RP1-Hg), ya que fue el material con el que se obtuvieron mayores retenciones y, por tanto, contenidos de mercurio más elevados.

Los experimentos de lixiviación a pH fijo se realizaron según la norma europea CEN/TS14997 (*Characterization of waste-leaching behaviour tests-influence of pH on leaching with continuous pH-control*) [6] para el *char* original y según una versión

simplificada de dicha norma para el *char* saturado de mercurio [7]. Estos ensayos a pH fijo requieren que el valor del pH sea controlado en un valor pre-seleccionado en el intervalo de pH de 2 a 12 durante todo el período de experimentación. Por lo tanto, el pH es medido de forma continua y se realiza una adición automática de ácido o base para que al final del experimento se alcance el equilibrio. Este método se emplea para materiales que están disponibles en cantidades superiores a 100g. Por tanto, para RP1-Hg, del que no se disponía de esa cantidad de muestra, se aplicó la versión simplificada de dicho ensayo que se basa en el análisis de la lixiviación a 3 valores de pH en el intervalo indicado previamente (en este caso se seleccionaron 2, 7 y 12). La cantidad total de muestra disponible de RP1 y RP1-Hg se dividió de forma equitativa en función del número de valores de pH que se iban a ensayar. Tal y como indica la norma, cada porción se mezcló con agua Milli-Q en recipientes de teflón (PTFE) para obtener una relación L/S de 10 l/kg. Posteriormente, cada suspensión se ajustó a un valor específico de pH mediante la adición de HNO₃ 5M, NaOH 5M y/o NaOH 1M. Las suspensiones se mantuvieron a pH constante, agitación continua y 20°C durante 48h. Una vez alcanzado el equilibrio, se centrifugaron y se filtraron (filtros de 0.45 µm) para separar las fases líquidas, a las que se adicionó HNO₃ suprapur y K₂Cr₂O₇ para preservar la estabilidad del mercurio. Las disoluciones se analizaron mediante espectroscopia de emisión atómica con plasma de acoplamiento inductivo ICP-AES. En la Figura 5.2 se muestra un imagen del dispositivo experimental empleado para realizar el estudio disponible en el *Energy Research Centre of the Netherlands* (Centro de Investigación de Energía de Holanda, ECN).



Figura 5.2. *Dispositivo experimental en el que se llevaron a cabo los experimentos de lixiviación a pH fijo para RPI y RPI-Hg (Energy Research Centre of the Netherlands).*

5.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.3.1. Descomposición térmica programada

La temperatura de descomposición térmica de los compuestos de mercurio usados habitualmente como referencia para comparar con las muestras objeto de estudio puede ordenarse en sentido creciente como sigue: $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 < \text{HgCl}_2 < \text{HgS}(\text{negro}) < \text{Hg}_2\text{SO}_4 < \text{HgS}(\text{rojo}) < \text{HgO} < \text{HgSO}_4$. El Hg_2Cl_2 presenta dos picos de máxima desorción a aproximadamente 80 y 130°C, mientras que el HgCl_2 presenta un único pico a 130°C. La curva de desorción del mercurio negro o metacianabrio muestra dos picos a unos 205°C y 240°C mientras que el rojo o cinabrio descompone en una sola etapa a una temperatura ligeramente superior (310°C). El óxido de mercurio presenta dos picos de desorción máxima en torno a 280-310°C y 470-540°C y, por último, los sulfatos de mercurio descomponen aproximadamente a 280°C (Hg_2SO_4) o 540°C (HgSO_4) [8]. Hay que tener en cuenta que los picos que representan la temperatura máxima de desorción se pueden desplazar dependiendo de la matriz de la muestra y, por tanto, se puede producir un

solapamiento de los perfiles de diferentes compuestos [1]. Este puede ser el caso del HgO, el cual puede presentar un único pico centrado en torno a 300-400°C [1, 3, 9].

En la Figura 5.3 se muestran los perfiles de descomposición térmica programada obtenidos para cada uno de los *chars* en atmósfera inerte (a) y en MC (b). En atmósfera inerte no fue posible realizar la identificación de las especies de mercurio en CG y EG debido al bajo contenido en mercurio de dichas muestras (Figura 5.3 (a), Tabla 2.3). En el perfil de desorción de la muestra RM2 se observan dos picos a aproximadamente 200 y 400°C, siendo la principal contribución debida al primer pico. Para el *char* RP3, se diferencia un pico agudo e intenso a una temperatura próxima a 200°C. En MC (Figura 5.3 (b)) todos los sorbentes estudiados presentan contenidos en mercurio elevados dando lugar a señales que facilitan la identificación de las especies de mercurio. La muestra CG presenta un pico agudo e intenso en torno a 150°C y una banda más ancha a aproximadamente 300°C. El *char* EG tiene un perfil similar a CG pero con señales menos intensas. El perfil de RM2 en MC es similar al de atmósfera inerte, siendo las señales mucho más intensas debido a la mayor capacidad de retención que presenta en esta atmósfera. Sin embargo, la curva de desorción del *char* RP3 en MC es diferente de la obtenida en atmósfera inerte, observándose una banda ancha entre 100 y 400°C, lo que sugiere que las especies de mercurio formadas son diferentes.

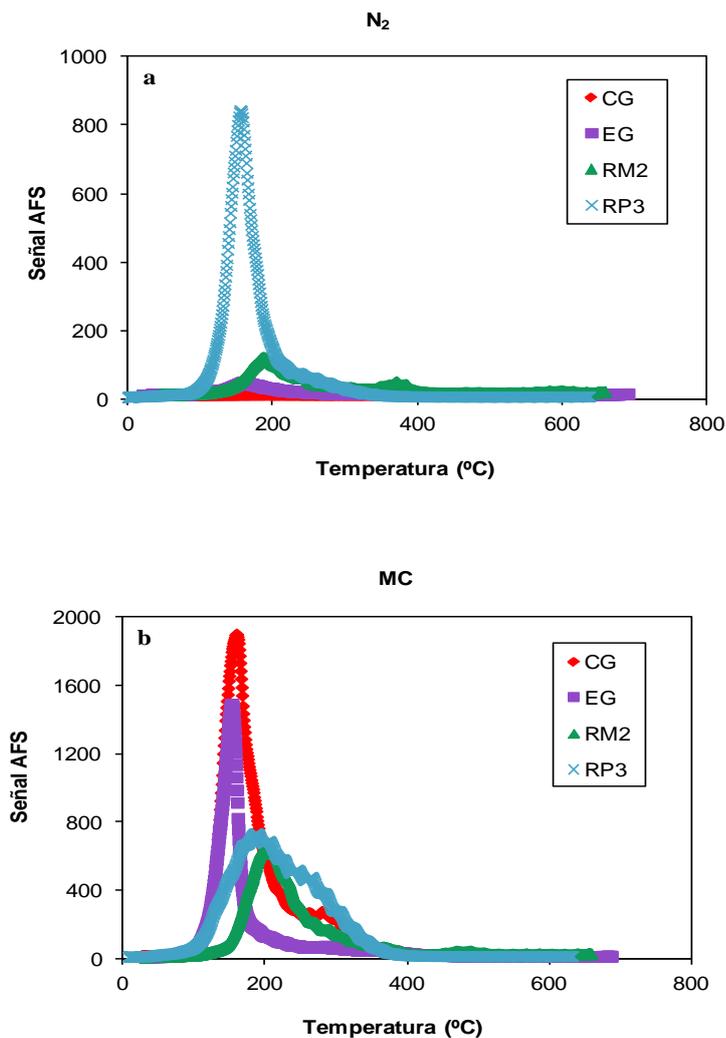


Figura 5.3. Perfiles de descomposición térmica programada de los chars CG, EG, RM2 y RP3 tras los experimentos de retención en (a) atmósfera inerte y (b) mezcla completa.

Con el fin de poder identificar las especies de mercurio con mayor precisión se han deconvolucionado las curvas de desorción térmica de aquellas muestras en las que podría haber solapamiento de picos (Figura 5.4). En función de las temperaturas de descomposición de los compuestos puros de mercurio expuestas anteriormente y los perfiles de desorción mostrados en los espectros presentados en las Figuras 5.3 y 5.4, se han identificado las siguientes especies de mercurio detalladas a continuación.

Las principales especies presentes en la muestra RM2 en nitrógeno serían el sulfuro de mercurio negro (Figura 5.4 (a)) y el sulfato de mercurio. Si bien en el primer pico de la deconvolución podría existir una contribución de cloruro de mercurio que se solape con la señal de los sulfuros. Cuando se analizan los resultados en la atmósfera denominada MC (Figura 5.4 (b)), los resultados obtenidos son muy similares, siendo sulfuro y sulfato de mercurio las especies identificadas. No se debe descartar de nuevo la presencia del cloruro de mercurio en el primer pico en torno a 200°C y al óxido de mercurio según las bandas a 300°C y 500°C.

Para la muestra RP3 en atmósfera de nitrógeno, la especie identificada es fundamentalmente HgCl_2 (Figura 5.3 (a)). Esta especie es también identificada como especie mayoritaria en la muestra tratada en MC pero, en este caso, aparece también un segundo pico a aproximadamente 260°C que correspondería con Hg_2SO_4 (Figura 5.4 (d)). También habría que considerar la posibilidad de la contribución del HgO en el pico próximo a 300°C.

Las principales especies presentes en el *char* CG en MC serían el HgCl_2 (150°C) y el Hg_2SO_4 (280°C) (Figura 5.4 (c)). Al igual que en RP3 también podría estar presente el HgO . Mucho más sencillo es el perfil de desorción obtenido para muestra EG en MC (Figura 5.3 (b)), en la que aparece un único pico correspondiente a HgCl_2 .

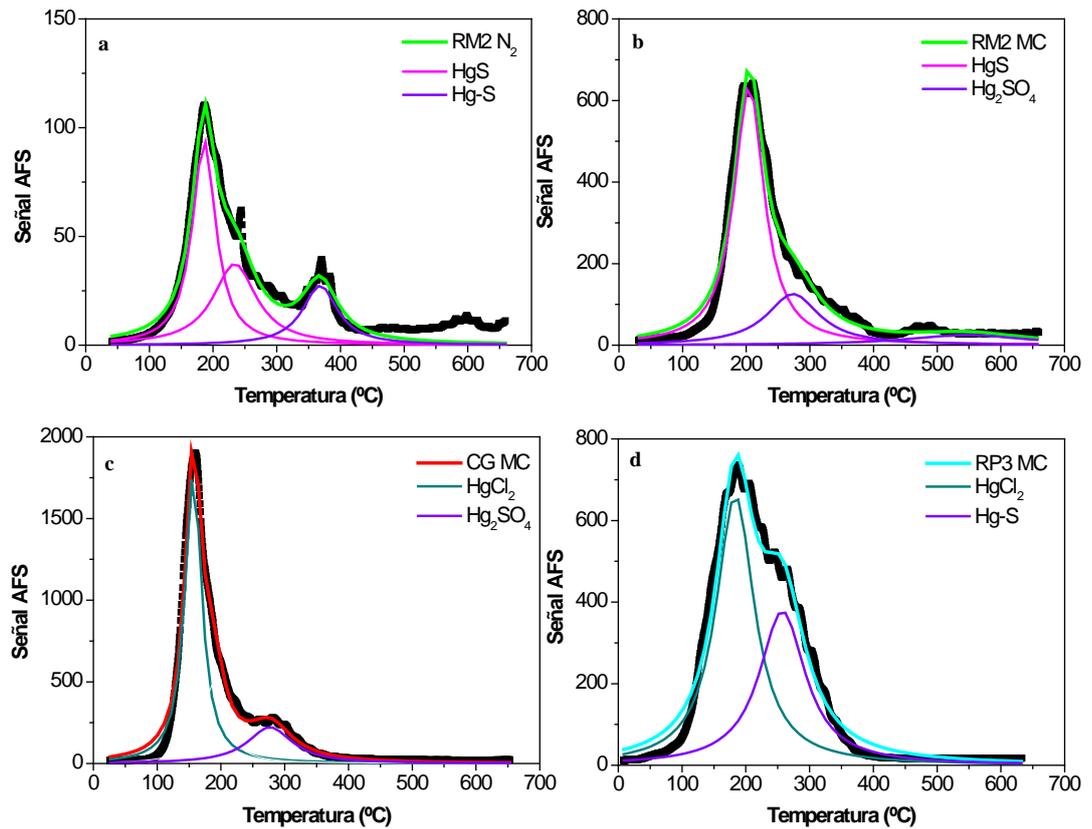


Figura 5.4. Perfiles de descomposición térmica programada deconvolucionados de los chars (a) RM2 en N_2 , (b) RM2 en MC, (c) CG en MC y (d) RP3 en MC.

5.3.2. Lixiviación

RP1 original y RP1-Hg tienen un pH natural de 9 y 5.5, respectivamente. Como era de esperar el pH de la muestra RP1-Hg disminuyó respecto del de la muestra original a consecuencia de haber sido expuesta a una atmósfera con gases ácidos. El mercurio lixiviado fue menor de 1ppb para todos los valores de pH analizados en ambas muestras (Figura 5.5). Por tanto, RP1 original y RP1-Hg cumplen con los requisitos de seguridad para poder ser vertidos como residuos inertes según estipula el Anexo II de la Directiva Europea relativa al vertido de residuos (2003/33/EC) [10].

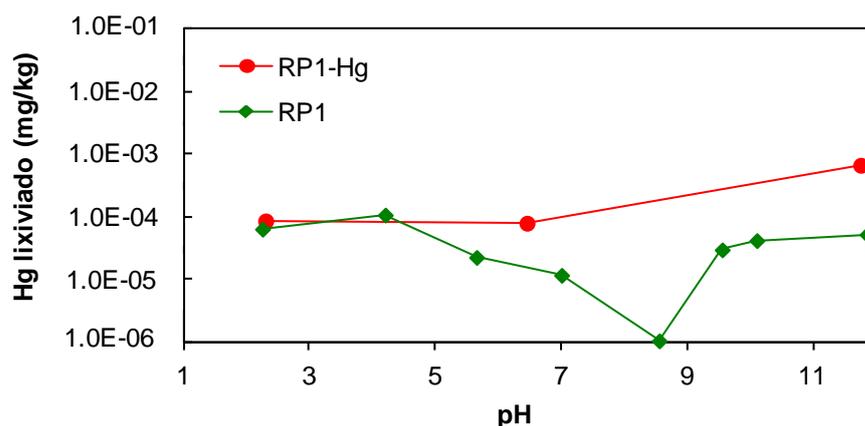


Figura 5.5. Curvas de lixiviación de mercurio en función del pH para RP1 y RP1-Hg.

La aplicación de un modelo geoquímico con el programa ORCHESTRA (*Objects Representing CHEmical Speciation and TRANsport models*) [11-14], disponible en el *Energy Research Centre of the Netherlands*, permitió confirmar la existencia mayoritaria de mercurio oxidado en la superficie del *char*, aunque no fue posible determinar la especiación del mercurio en las fases sólida y líquida.

5.4. MECANISMO DE INTERACCIÓN MERCURIO-CHAR

La interpretación de los mecanismos de interacción mercurio-sólido es muy compleja. Los *chars* de gasificación, a diferencia de materiales como los carbones activos, tienen una matriz carbonosa menos porosa, la cual ha perdido parte de los grupos funcionales oxigenados durante el proceso de gasificación. Sin embargo, tienen una materia mineral con una amplia variedad de componentes inorgánicos que también podrían participar en el mecanismo de reacción. Incluso estos componentes inorgánicos podrían actuar como catalizadores en las reacciones de adsorción en la materia carbonosa.

Para poder proponer un mecanismo de interacción Hg-*char* debe tenerse en cuenta que la interacción puede ser de carácter físico, lo que supondría la adsorción del mercurio en la superficie del sólido sin formación de enlaces químicos, o químico, que implicaría la oxidación del Hg^0 a Hg^{1+} o Hg^{2+} antes de su unión al sólido. También debe

considerarse la posibilidad de que se formen amalgamas entre el Hg^0 y otro metal. En el caso de procesos de quimisorción puede suceder que los centros donde se produce la oxidación, bien en la materia orgánica o en la inorgánica, sean también los centros activos para la adsorción.

Las elevadas capacidades de retención obtenidas en muchos casos, junto con la temperatura a la que han sido realizados los experimentos (150°C), los resultados de oxidación heterogénea y la baja solubilidad del mercurio retenido determinada en los estudios de lixiviación (apartado 5.3.2) sugieren que el mecanismo de interacción *Hg-char* es más complejo que un mecanismo de fisorción, siendo posible que tengan lugar simultáneamente diferentes formas de interacción *Hg-char*.

En atmósfera inerte (N_2) la capacidad de retención de los *chars* fue relativamente baja, con la excepción de los *chars* RP1-3 procedentes de la gasificación de residuos de plástico y papel, los cuales tienen un contenido en materia orgánica medio y un elevado porcentaje de cloro y aluminio. Los resultados de oxidación heterogénea, en los que se identificó cierto porcentaje de mercurio oxidado en la corriente gaseosa a la salida del reactor (apartado 3.3.2), junto con el hecho de que la única especie termodinámicamente posible en estas condiciones de trabajo es el mercurio elemental, tal y como confirmaron los estudios de oxidación homogénea (apartado 3.3.1), sugieren la existencia no sólo de una adsorción física debido a sus características texturales, sino también de una química redox debida a las características de los sólidos (Cl, Al). Además, los resultados del estudio de desorción a temperatura programada permitieron identificar especies de mercurio oxidadas fundamentalmente en la muestra RP3 en esta atmósfera inerte (apartado 5.3.1). Los resultados de los estudios cinéticos corroboran la existencia de un mecanismo de quimisorción. El mecanismo más probable sería la oxidación del Hg^0 a Hg^{2+} , reduciéndose el Al_2O_3 a Al^0 . Una vez en estado oxidado, el mercurio podría unirse a los cloruros presentes en los sorbentes y ser retenido en la materia orgánica. La interacción del mercurio con el cloro se confirma con los resultados del estudio de descomposición a temperatura programada, en el cual se identificó la presencia de cloruro de mercurio. También debe considerarse la posibilidad de que en la química redox estén

directamente implicadas sales de cloro con las que el mercurio fisisorbido pueda reaccionar directamente desplazando a los metales a los que se encuentre unido. Además de la química redox, también es posible que se produzca la formación de una amalgama mercurio-aluminio, en el caso de los *chars* RP, ya que son los únicos en los que fue detectado Al^0 . Este hecho explicaría la elevada capacidad de retención de estos *chars* con respecto al resto de muestras en esta atmósfera.

Cuando en la corriente gaseosa se introduce oxígeno la capacidad de retención de todos los *chars* aumenta y, de manera muy significativa, para los procedentes de la gasificación de residuos de plástico y papel, RP1-3. De acuerdo a los resultados de oxidación homogénea (apartado 3.3.1) las especies de mercurio en gas son las mismas que en atmósfera inerte, i.e. Hg^0 . Si el oxígeno reacciona con el aluminio metálico para regenerar el óxido de aluminio, la oxidación del mercurio se seguiría favoreciendo y, en consecuencia, el mercurio oxidado se continuaría reteniendo mientras hubiese centros activos disponibles para la adsorción.

Por último, en la atmósfera gaseosa en la que están presentes los gases HCl , NO_2 , O_2 , SO_2 y N_2 , coexisten mercurio oxidado y elemental en fase gas (apartado 3.3.1). En general, se observó que los *chars* que más oxidan (RP) tienen también mayor capacidad de retención. En esta atmósfera se encontró además una relación lineal entre el contenido de aluminio de los *chars* y su capacidad de oxidación. La muestra constituida mayoritariamente por materia inorgánica (RP4), con elevado contenido de cloro y aluminio, produce nuevamente elevados porcentajes de oxidación pero sin tener capacidad para retener mercurio. Estos resultados sugieren de nuevo que el mercurio no se adsorbe en la materia mineral, aunque esta pueda participar en el proceso de oxidación, y que, por tanto, los centros activos se encuentran fundamentalmente en la materia orgánica. De hecho, la muestra procedente de cáscaras de girasol (CG), que tiene el mayor contenido en materia orgánica, aumentó de forma significativa su capacidad de retención en esta atmósfera respecto de las atmósferas N_2 y O_2+N_2 . La capacidad de retención de los *chars* RP disminuyó en esta atmósfera respecto a la de O_2+N_2 , lo cual puede ser debido a que el SO_2 se una a los cloruros presentes en estas muestras

impidiendo la formación de HgCl_2 que posteriormente sería adsorbido o bien desplace a los compuestos de mercurio oxidados de los centros activos porque tenga más afinidad a ellos. Según los resultados de descomposición térmica programada en los *chars* RP en MC no sólo fueron identificados compuestos de cloro sino también de azufre. Los resultados obtenidos indican claramente que no son sólo las propiedades de los *chars* las que rigen el tipo de interacción, como ocurre en atmósfera inerte, sino que las especies gaseosas juegan un papel crucial en la interacción Hg-*char*.

5.5. RESUMEN: CARACTERIZACIÓN POST-RETENCIÓN Y MECANISMO DE INTERACCIÓN MERCURIO-CHARS

La desorción térmica a temperatura programada ha permitido identificar distintas especies de mercurio en los *chars* de gasificación de biomasa empleados como sorbentes. Las principales especies identificadas fueron cloruro, sulfuro y sulfato de mercurio, aunque no se puede descartar la presencia de óxido de mercurio. Se debe destacar que en el *char* procedente de residuos de plástico y papel se identificó cloruro de mercurio en la atmósfera de nitrógeno, mientras que en la mezcla que contiene todos los gases, el sulfato y óxido de mercurio también podrían estar presentes.

Los estudios de lixiviación confirmaron, por una parte, la existencia mayoritaria de mercurio oxidado en la superficie del *char*, y por otra, que tanto el *char* original como el usado como sorbente de mercurio pueden ser vertidos como residuos inertes de acuerdo a la Directiva Europea 2003/33/EC.

Los resultados experimentales de retención y oxidación junto con el estudio cinético apuntan fundamentalmente a un mecanismo de quimisorción Hg-*char*. En éste estarían implicados procesos redox que darían lugar a la oxidación del mercurio elemental y en los que intervendrían el Cl y el S pues se identificaron compuestos de cloro y azufre en los análisis post-retención. En el caso de los *chars* RP también es posible que se produzca la formación de una amalgama mercurio-aluminio, ya que son los únicos en los que fue detectado Al^0 . Señalar también que las cenizas volantes catalizan la oxidación del mercurio. El mercurio oxidado es retenido en la materia carbonosa del *char*.

5.6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Windmüller CC, Wilken RD, De Jardim WF. *Mercury speciation in contaminated soils by thermal release analysis*. Water, Air, and Soil Pollution 89 (1996) 399-416.
- [2] Biester H, Scholz C. *Determination of mercury binding forms in contaminated soils: mercury pyrolysis versus sequential extractions*. Environmental Science and Technology 31 (1997) 233-239.
- [3] Raposo C, Windmüller CC, Durao Júnior WA. *Mercury speciation in fluorescent lamps by thermal release analysis*. Waste Management 23 (2003) 879-886.
- [4] Rallo M, López-Antón MA, Perry R, Maroto-Valer MM. *Mercury speciation in gypsums produced from flue gas desulfurization by temperature programmed decomposition*. Fuel 89 (2010) 2157-2159.
- [5] Gustin MS, Ladwig K. *An Assessment of the significance of mercury release from coal fly ash*. Journal of the Air and Waste Management Association 54 (2004) 320-330.
- [6] CEN/TC292. *Characterization of waste-leaching behaviour tests-influence of ph on leaching with continuous pH-control*. TS14997. 2006.
- [7] Kosson DS, Van Der Sloot HA, Sanchez F, Garrabrants AC. *An integrated framework for evaluating leaching in waste management and utilization of secondary materials*. Environmental Engineering Science 19 (2002) 159-204.
- [8] López-Antón MA, Yuan Y, Perry R, Maroto-Valer MM. *Analysis of mercury species present during coal combustion by thermal desorption*. Fuel 89 (2010) 629-634.
- [9] López-Antón MA, Perry R, Abad-Valle P, Díaz-Somoano M, Martínez-Tarazona MR, Maroto-Valer MM. *Speciation of mercury in fly ashes by temperature programmed decomposition*. Fuel Processing Technology 92 (2011) 707-711.
- [10] *Council Decision 2003/33/EC of 19 December 2002 establishing criteria and procedures for the acceptance of waste at landfills pursuant to Article 16 of and Annex II to Directive 1999/31/EC*. 2003.
- [11] Dijkstra JJ, Meeussen JCL, Comans RNJ. *Leaching of heavy metals from contaminated soils: an experimental and modelling study*. Environmental Science and Technology 38 (2004) 4390-4395.

-
- [12] Dijkstra JJ, van Zomeren A, Meeussen JCL, Comans RNJ. *Effect of accelerated aging of MSWI bottom ash on the leaching mechanisms of copper and molybdenum*. Environmental Science and Technology 40 (2006) 4481-4487.
- [13] Dijkstra JJ, Van Der Sloot HA, Comans RNJ. *The leaching of major and trace elements from MSWI bottom ash as a function of pH and time*. Applied Geochemistry 21 (2006) 335-351.
- [14] Van Der Sloot HA, van Zomeren A. *Characterisation leaching tests and associated geochemical speciation modelling to assess long term release behaviour from extractive wastes*. Mine Water and the Environment 31 (2012) 92-103.

III. CONCLUSIONS

The present work studies the feasibility of using biomass gasification chars as low-cost sorbents for mercury capture and their potential application in the control of mercury emissions in coal-fired power plants. Chars are by-products of a partly converted fuel which escapes from the gasification process. The types of biomass selected were sunflower husks, chicken manure, clean wood, wood wastes and plastic-paper wastes. The main conclusions derived from the work presented in this thesis are as follows:

- ❖ The chars used in this work are microporous materials with a low surface area ($<70 \text{ m}^2/\text{g}$), a small average particle size (30-140 μm), carbon contents (expressed as TOC) ranging between 25 and 55% and a mineral matter rich in a wide variety of inorganic compounds. In general, they have a low sulphur content, that occur mainly in oxidized form, as was confirmed by XPS. In the plastic-paper chars (RP1, RP2 and RP3) the aluminum and chlorine contents were found to be particularly high. XRD studies showed that metallic aluminum (Al^0) was present only in these chars. These chars also exhibited the lowest pH-values.
- ❖ The chars produced from the gasification of plastic-paper wastes (RP) showed the highest adsorption capacities in the experimental conditions tested. Their retention capacities were similar to those of the commercial activated carbon impregnated with sulfur. In general, a significant increase in the mercury retention capacity of the chars was observed when reactive gases were present in the flue gas. This was especially the case for the char derived from the gasification of sunflower husks (CG).
- ❖ The organic matter and chlorine/aluminum contents were identified as key parameters for mercury retention. To a lesser extent, the textural characteristics and acidity of the chars also contributed to mercury capture.

- ❖ The use of an ionic exchange resin to selectively capture the oxidized mercury was found to be an effective method for determining the speciation of mercury when reactive gases are present in the gas atmosphere. In addition, uncertainties due to the stability of the solutions during long-term experiments were avoided.
- ❖ The gaseous mercury species depended on gas composition. Elemental mercury was the only mercury species present in the N₂, SO₂, O₂ and HCl atmospheres. NO₂ was the main contributor to homogeneous mercury oxidation. This effect was enhanced by O₂. A small quantity of oxidized mercury was detected in the gaseous atmosphere containing SO₂+O₂.
- ❖ In general, the chars with the highest mercury retention capacity also showed the highest mercury heterogeneous oxidation capacity. The simultaneous increase in retention and oxidation was mainly due to the formation of mercury nitrites and nitrates and mercury sulphate.
- ❖ Mineral matter was actively involved in the oxidation of mercury. A relationship was established between the oxidative ability of the chars and their aluminum content. It was found that the greater their aluminum content, the greater the mercury oxidation in the flue gas mixture.
- ❖ Mercury retention by the char samples was not affected by the presence of fly ash particles. However, fly ashes did affect mercury speciation by increasing the proportion of oxidized mercury.
- ❖ The Yoon-Nelson model provided the best fitting for the samples with a low mercury retention capacity, whereas in the case of the plastic-paper chars the different kinetic approaches applied provided a reasonably accurate fitting to the experimental data. The microporous structure of the RP chars and the chemisorption processes in these chars make that the diffusion and adsorption steps are highly relevant for the global adsorption process.
- ❖ An analysis of the spent sorbents by means of programmed temperature desorption and lixiviation tests confirmed the presence of oxidized mercury on the char surfaces. The species identified in the solid samples after the retention

experiments were mainly mercury sulphide, mercury sulphate and mercury chloride.

- ❖ The leachable fraction of the mercury captured by the chars was below the values established as a limit for their disposal as inert waste on landfill sites by the European Landfill Directive (2003/33/EC).
- ❖ The most important sorption mechanism was chemical adsorption, in which the chlorine and aluminum species appear to be active components. In the case of the RP chars, amalgamation also plays a relevant role due to the presence of metallic aluminum in these samples.

PUBLICACIONES

El trabajo realizado en esta tesis doctoral ha dado lugar a las siguientes publicaciones en revistas científicas de ámbito internacional:

- ✓ A. Fuente-Cuesta, M. Díaz-Somoano, M.A. López-Antón, M. Cieplik, J.L.G. Fierro, M.R. Martínez-Tarazona. *Biomass gasification chars for mercury capture from a simulated flue gas of coal combustion*. Journal of Environmental Management, vol. 98, 23-28, 2012.
- ✓ A. Fuente-Cuesta, M.A. López-Antón, M. Díaz-Somoano, M.R. Martínez-Tarazona. *Retention of mercury by low-cost sorbents: influence of flue gas composition and fly ash occurrence*. Chemical Engineering Journal, 2012. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2012.09.054>.
- ✓ A. Fuente-Cuesta, M.A. López-Antón, M. Díaz-Somoano, A.van Zomeren, M. Cieplik, M.R. Martínez-Tarazona. *Leaching of major and trace elements from plastic-paper gasification chars: experimental and modelling study*. Journal of Hazardous Materials, 2012 (aceptada).
- ✓ M. Rallo, A. Fuente-Cuesta, M.A. López-Antón, M. Díaz-Somoano, M.R. Martínez-Tarazona, M.M. Maroto-Valer. *Speciation of Hg retained in gasification biomass chars by temperature-programmed decomposition*. Fuel, 2012 (enviada).
- ✓ A. Fuente-Cuesta, Ir. Diamantopoulou, M.A. López-Antón, M. Díaz-Somoano, G.P. Sakellariopoulos. *Kinetic approach of mercury adsorption by char sorbents from biomass gasification*. Combustion and Flame, 2012 (enviada).

Así mismo, el trabajo titulado “Utilización de *chars* de gasificación para la captura de compuestos de mercurio” derivado de esta tesis ha sido galardonado con el premio de carácter nacional San Alberto Magno al Mejor Trabajo de Investigación Científica y Tecnológica de 2011 convocado por el Colegio Oficial de Químicos de Asturias y León y la Asociación de Químicos del Principado de Asturias.

COMUNICACIONES A CONGRESOS

Además, han sido aceptadas las siguientes comunicaciones a congresos como resultado del trabajo descrito en la presente memoria:

- ✓ A. Fuente-Cuesta, M. Díaz-Somoano, M.A. López-Antón, M.R. Martínez-Tarazona. *Chars de gasificación como sorbentes de mercurio*. X Reunión del Grupo Español del Carbón, Girona (España), 2010.
- ✓ A. Fuente-Cuesta, M. Díaz-Somoano, M.A. López-Antón, M.R. Martínez-Tarazona. *Sub-products of gasification as sorbents for mercury retention*. International Conference on Coal Science and Technology (ICCS&T), Oviedo (España), 2011.
- ✓ M.R. Martínez-Tarazona, M.A. López-Antón, R. Ochoa-González, A. Fuente-Cuesta, P. Abad-Valle, J. Rodríguez-Pérez, F. Inguanzo-Fernández, M. Díaz-Somoano, R. García. *Avoiding mercury emissions from coal combustion: post combustion research strategies*. International Conference on Coal Science and Technology (ICCS&T), Oviedo (España), 2011.