Proyecto de directrices sobre las mejores técnicas disponibles y las mejores prácticas ambientales

Centrales eléctricas de carbón y calderas industriales de carbón

Directrices sobre mejores técnicas disponibles y mejores prácticas ambientales para controlar las emisiones de mercurio provenientes de centrales eléctricas de carbón y calderas industriales de carbón

Resumen

Las centrales eléctricas de carbón y las calderas industriales de carbón constituyen una gran e importante fuente de emisiones de mercurio a la atmósfera. En 2010, la combustión de carbón fue responsable de la emisión de unas 475 toneladas de mercurio en todo el mundo, la mayoría de las cuales provino de su uso en la generación de electricidad y en calderas industriales (UNEP, 2013a). Esto representa cerca del 40% del total de las emisiones antropógenas a nivel mundial. Los tipos de carbón que se emplean en todo el mundo con fines de combustión contienen cantidades traza de mercurio que, cuando no se controlan, se emiten a la atmósfera.

En este capítulo se enuncian directrices sobre las mejores técnicas disponibles y las mejores prácticas ambientales para controlar y, cuando sea viable, reducir las emisiones de mercurio provenientes de centrales eléctricas de carbón y calderas industriales de carbón, incluidas en el anexo D del Convenio.

La mayoría de las centrales eléctricas de carbón son grandes plantas productoras de electricidad y algunas de ellas también suministran calefacción. Las calderas industriales proporcionan calor o vapor para procesos industriales para satisfacer las necesidades de la instalación en la que están instaladas.

las emisiones de mercurio provenientes de plantas de combustión de carbón se ven afectadas por algunas variables, entre las que figuran la concentración de mercurio y la especiación del mercurio en el carbón, el tipo y la composición del carbón; el tipo de tecnología de combustión, y la eficiencia de control de los sistemas de control de la contaminación existentes. No obstante, generalmente las tecnologías de control de las emisiones de mercurio son similares para todas las calderas de carbón, independientemente de su aplicación en las centrales eléctricas o las instalaciones industriales.

Los sistemas de control de la contaminación atmosférica ya se usan ampliamente en varios países para disminuir las emisiones de contaminantes atmosféricos tradicionales diferentes al mercurio, como la materia particulada, óxidos de nitrógeno y dióxido de azufre. Aun cuando no están diseñados principalmente para captar mercurio, estos sistemas proporcionan el beneficio colateral de reducir las emisiones de mercurio, debido a que pueden captar parte del mercurio presente en los gases de combustión. Se han elaborado técnicas destinadas específicamente para controlar el mercurio que actualmente se aplican en varios países para proporcionar un control adicional del mercurio en los casos en que las técnicas de beneficios paralelos no pueden lograr reducir suficientemente el mercurio de manera fiable.

En este capítulo se examina una variedad de mejores técnicas disponibles utilizadas para controlar el mercurio y se proporciona información indicativa sobre su desempeño respecto de las emisiones y la estimación de sus costos. También se describen importantes componentes de las mejores prácticas ambientales para el funcionamiento de las instalaciones alimentadas con carbón. Por último, se presenta una selección de nuevas técnicas de control de las emisiones de mercurio y se examina la monitorización de las emisiones de mercurio en el contexto específico de las plantas alimentadas con carbón.

Índice

1	Introducción	7
2	Procesos empleados en las centrales eléctricas de carbón y las calderas industriales de carbón, incluido el examen de los materiales aportados y el comportamiento del mercurio en el proceso	8
3.1	Lavado del carbón	12
3.2	Contribución de los sistemas de control de la contaminación atmosférica (SCCA) desde el punto de vista de la eliminación del mercurio	13
321	Dispositivos de control de la materia particulada	13
322	Precipitadores electrostáticos (PF)	17
3.2.2	Dispositivos de control de SO2	20
3221	Desulfuración de los gases de combustión en húmedo (DGC en húmedo)	
3222	Desulfuración de los gases de combustión en seco (DGC en seco)	
3.2.2.2	Peducción catalítica salactiva para al control da NOx	
5.2.5	Reducción catantica selectiva para el control de NOX	
3.3	Técnicas de potenciación de los beneficios paralelos	
3.3.1	Mezcla de carbón	
3.3.2	Aditivos oxidantes del mercurio	
3.3.3	Aditivos agregados al depurador húmedo para el control de la reemisión de mercurio	
3.3.4	Catalizador selectivo de la oxidación de mercurio	
3.4	Inyección de carbón activado para el control específico del mercurio	
3.4.1	Inyección de un sorbente sin tratamiento químico	
3.4.2	Inyección de sorbente tratado químicamente	
3.4.3	Restricciones relativas a la aplicabilidad de la inyección de carbón activado	
3.5	Costo de las tecnologías para el control del mercurio	30
3.5.1	Costos de las tecnologías para el control del mercurio como beneficio paralelo	
3.5.2	Costos de las técnicas para potenciar los beneficios paralelos y de la inyección de carbón activado	
5.1	Mejores técnicas disponibles	
5.1.1	Medidas primarias para reducir el contenido de mercurio del carbón	
5.1.2	Medidas para reducir las emisiones de mercurio durante la combustión	
5.1.3	Eliminación del mercurio como beneficio paralelo de los sistemas convencionales para el control de la contaminación atmosférica	35
5.1.4	Técnicas de control diseñadas específicamente para el control del mercurio	35
5.2	Mejores prácticas ambientales	35

5.2.1	Principales parámetros del proceso	35
5.2.2	Examen de la eficiencia energética para toda la planta	35
5.2.3	Mantenimiento y eficiencia de eliminación de los sistemas de control de la contaminación atmosférica	
5.2.4	Gestión ambientalmente racional de la planta	
5.2.5	Gestión ambientalmente racional de los residuos de la combustión del carbón	
6	Monitorización de las emisiones de mercurio	38
6.1	Monitorización continua de las emisiones	
6.2	Monitorización mediante trampas con sorbente	
6.3	Muestreo por borboteadores	
6.4	Balance de materia	
6.5	Sistemas predictivos de monitorización de las emisiones	39
6.6	Factores de emisión	39
6.7	Estimaciones de ingeniería	39
7.	Referencias	40

Lista de Figuras

Figura 1.	Uso de diferentes categorías de carbón (WCA 2014)	8
Figura 2.	Posibles transformaciones del mercurio durante la combustión y la postcombustión (Galbreath y Zygarlicke, 2000)	11
Figura 3.	Diagrama del proceso de una configuración típica de centrales eléctricas en el Japón (Ito <i>et al.</i> , 2006) (revisado)	40
Figura 4.	Concentraciones de mercurio en el gas de combustión de centrales eléctricas de carbón con RCS+PE+DGC y RCS+PE-TMB + DGC	16
Figura 5.	Eliminación de mercurio mediante precipitador electrostático en función de la cantidad de carbón sin quemar (PEI%) en las cenizas volantes (Senior and Johnson, 2008)	18
Figura 6.	Posible efecto de la mezcla de carbón en la captación de mercurio mediante DGC en seco	24
Figura 7.	Eficacia de los aditivos basados en bromo y los aditivos basados en cloro con diferentes carbones (PRB-carbón subbituminoso; TxL-carbón lignito; NDL-carbón lignito)	24
Figura 8.	Ilustración de la absorción/desabsorción de mercurio en el gas de combustión a través de un sistema de DGC en húmedo (Keiser <i>et al.</i> , 2014)	25
Figura 9.	Comprobación de la eficiencia de eliminación de mercurio en función de la tasa de inyección de carbón activado sin tratar	28
Figura 10.	Comparación de la eficacia del carbón activado sin tratar y del carbón activado tratado para la eliminación de mercurio	29

Lista de cuadros

Cuadro 1.	Contenido de mercurio en diferentes tipos de carbón (mg/kg)	9
Cuadro 2.	Sinopsis de la eliminación de mercurio como beneficio paralelo en los sistemas de control de la contaminación atmosférica (SCCA)	13
Cuadro 3.	Eficiencia de eliminación de mercurio mediante combinaciones típicas de dispositivos de control de la contaminación atmosférica (DCCA) en China (en%) (Zhang <i>et al.</i> , 2015)	23
Cuadro 4.	Niveles de emisión logrados con técnicas para obtener beneficios paralelos (datos compilados por ZMWG, 2015)	31
Cuadro 5.	Comparación de las propiedades de los carbones subbituminoso y bituminoso	32
Cuadro 6.	Niveles de emisión de centrales eléctricas de carbón con inyección de carbón activado (ICA)	32
Cuadro 7.	Costos de los dispositivos para el control de la contaminación en centrales eléctricas (CNY/kQ, 2010 Yuan), China (Ancora <i>et al.</i> , 2015)	33
Cuadro 8.	Gastos de capital de tecnologías que rinden beneficios paralelos en los Estados Unidos (dólar EE.UU./kW, dólares de 2012) (US EPA, 2013)	33
Cuadro 9.	Gastos de combinaciones de sistemas de control de la contaminación atmosférica (SCCA) prorrateadas para diferentes contaminantes para una unidad de 600MW, China (millones de CNY, yuan de 2010) (Ancora <i>et al</i> , 2015)	34
Cuadro 10.	Costo relativo de la eliminación de mercurio para varios métodos	58
Cuadro 11.	Gastos de inversión de la inyección de carbón activado en los Estados Unidos (dólar EE.UU./kW, dólares de 2007)	58
Cuadro 12.	Gastos de funcionamiento para los sistemas de inyección de carbón activado (en una planta de 250 MW) seguido de precipitador electrostático o filtro textil para carbones bituminosos (IJC, 2005)	59

Lista de acrónimos y abreviaturas

CAP	Carbón activado pulverizado
COP	Conferencia de las Partes
СР	Carbón pulverizado
CSQ	Carbón sin quemar
DGC	Desulfuración de los gases de combustión
FT	Filtro textil
FyM	Funcionamiento y mantenimiento
ID	Corriente inducida
MP	Materia particulada (a veces denominada polvo)
MPA	Mejor práctica ambiental
MTD	Mejor técnica disponible
PE	Precipitador electrostático
RCS	Reducción catalítica selectiva
SCCA	Sistema de control de la calidad del aire

1 Introducción

En esta sección se proporcionan directrices sobre las mejores técnicas disponibles y las mejores prácticas ambientales para controlar y, cuando sea viable, reducir las emisiones de mercurio provenientes de centrales eléctricas de carbón y calderas industriales de carbón, incluidas en el anexo D del Convenio.

Las centrales eléctricas de carbón y las calderas industriales de carbón constituyen una gran fuente de emisiones de mercurio a la atmósfera a los niveles local, regional y mundial, que emiten más de 470 toneladas métricas de mercurio en todo el mundo (UNEP, 2013a). Los tipos de carbón empleados con fines de combustión en todo el mundo contienen cantidades traza de mercurio que, cuando no se controlan, se emiten (conjuntamente con otros contaminantes) durante el proceso de combustión.

La mayoría de las centrales eléctricas de carbón son grandes plantas generadoras de electricidad; algunas de las cuales también generan calor (plantas combinadas generadoras de calor y electricidad, calefacción distrital, etc. las calderas industriales proporcionan el calor o el vapor necesarios para la producción local en la instalación en que estén instaladas. Las calderas en las centrales eléctricas de carbón generalmente consumen más carbón que la mayoría de las calderas industriales de carbón, y comportan un posible aumento de las emisiones de mercurio. No obstante, el número de calderas industriales suele ser mayor que el de centrales eléctricas. Otra diferencia es que las calderas de las centrales eléctricas de carbón generalmente se alimentan con un solo combustible, en tanto que las calderas industriales de carbón suelen estar diseñadas para usar, y usan, una mezcla más diversa de combustibles (por ejemplo, subproductos de combustibles, desechos, madera) además de carbón (Amar *et al.*, 2008).

Desde el punto de vista de su viabilidad técnica, las mismas tecnologías pueden emplearse para controlar las emisiones de mercurio provenientes de todas las calderas de carbón, independientemente de su función. En varios países, las centrales eléctricas y las grandes calderas industriales están equipadas con sistemas de control de la contaminación atmosférica como resultado de las políticas relativas a la contaminación atmosférica. Aun cuando no están diseñadas para la captación de mercurio, estos sistemas de control de la contaminación atmosférica pueden captar parte la producción final de mercurio resultante de la combustión con el efecto directo de reducir la liberación de mercurio a la atmósfera (el denominado beneficio paralelo del mercurio de los sistemas de control de la contaminación atmosférica). Por otra parte, frecuentemente las calderas industriales de carbón más pequeñas no están equipadas con dispositivos eficientes de control de las emisiones, y ello afectará a la consideración de la manera de hacer frente a las emisiones de mercurio proveniente de esas plantas.

Varios factores afectan la cantidad de mercurio que podría ser emitida por plantas similares que combustionan cantidades comparables de carbón. Entre esos factores figuran:

- La concentraciñon de mercurio del carbón
- El tipo y la composición del carbón
- El tipo de tecnología de combustión
- La presencia y la eficiencia de eliminación de mercurio de un sistemas de control de la contaminación atmosférica

Los factores anteriores se examinarán más a fondo en el resto del presente documento en el contexto de la determinación de las mejores técnicas disponibles y las mejores prácticas ambientales.

2 Procesos empleados en las centrales eléctricas de carbón y las calderas industriales de carbón, incluido el examen de los materiales aportados y el comportamiento del mercurio en el proceso

2.1 Propiedades del carbón

El carbón es un recurso energético complejo cuya composición puede variar en gran medida, incluso en el mismo filón. La calidad del carbón viene determinada por su composición y contenido energético. La clasificación del carbón se basa en el grado de transformación del material original de la planta en carbón. La American Society for Testing and Materials (ASTM) define cuatro tipos básicos de carbón: lignito, subbituminoso, bituminoso y antracita (ASTM D388). En algunos países el lignito y el carbón subbituminoso se denominan "carbón pardo", y el carbón bituminoso y la antracita "carbón duro." En todo el texto del presente documento se empleará la nomenclatura de la ASTM.

Lignito: generalmente contiene entre 25% y 35% de carbón fijado (peso húmedo) y tiene el menor contenido energético (menos de 19,26 MJ/kg de poder calorífico bruto). Generalmente se usa para generar electricidad o calefacción distrital en la vecindad de las minas.

Carbón subbituminoso: generalmente contiene entre 35% y 45% de carbón fijado (peso húmedo) tiene un poder calorífico entre 19,26 y 26,80 MJ/kg de poder calorífico bruto. Se emplea ampliamente para la generación de electricidad, y también en calderas industriales.

Carbón bituminoso: contiene entre 45% y 86% de carbón fijado (peso húmedo) y tiene un poder calorífico entre 26,80 y 32,66 MJ/kg de poder calorífico bruto. Al igual que el carbón subbituminoso, se emplea ampliamente para generar electricidad y en calderas industriales.

Antracita: contiene gran cantidad de carbón fijado, hasta entre 86% y 97% (peso húmedo). Es el carbón más duro y produce la mayor cantidad de calor al combustionar (más de 32,66 kJ/kg de poder calorífico bruto). No obstante, es el combustible de carbón cuya combustión resulta más difícil debido a su bajo contenido volátil.

Figura 1 se presenta el uso habitual de diferentes tipos de carbón (WCA, 2014). Como se muestra en esa figura, según estimaciones las combinaciones de carbones bituminoso y subbituminoso que se usan en las centrales eléctricas de carbón y las calderas industriales de carbón constituyen más del 80% de las reservas conocidas a nivel mundial.



Figura 1. Uso de diferentes clasificaciones de carbón (WCA 2014)

Uses = Usos

% of world reserves = % de las reservas mundiales

Carbon content or energy content of coal = Contenido de carbón o contenido energético del carbón

Water content of coal = Contenido de agua del carbón Brown coal = carbón pardo Linite = Lignito Sub-bituminoso = Subbituminoso Steam coal = Carbón para vapor Hard coal = Carbón duro Bituminous = Bituminoso Anthacite = Antracita Used in boiler = Usado en la caldera Coking coal = Carbón coquificable Electricity generation = Generación de electricidad Cement plants = Plantas productoras de cemento Industril boilers = Calderas industriales Steel manufacturing = Producción de acero "no fumes" domestic and industrial uses = Usos domésticos e industriales "sin emanaciones"

El contenido de mercurio es un parámetro fundamental que afecta la cantidad de emisión de mercurio sin controlar.

En el cuadro 1, reproducido de Tewalt *et al.* (2010), se presentan datos de dominio público sobre el contenido de mercurio del carbón.

Cuadro 1

Contenido de mercurio en diferentes tipos de carbón (mg/kg)

País	Tipo de carbón	Promedio de todas las muestras	Rango	Referencia
Alemania	Bituminoso Lignito	0,05	0,7-1,4 Max: 0,09	Pirrone <i>et al.</i> , 2001 MUNLV 2005
Australia	Bituminoso	0,075	0,01-0,31	Nelson, 2007; Tewalt et al., 2010
Argentina	Bituminoso	0,19	0,02-0,96 (8)	Finkelman, 2004; Tewalt et al., 2010
Botswana	Bituminoso	0,10	0,04-0,15 (28)	Finkelman, 2004; Tewalt et al., 2010
Brasil	Bituminoso Subbituminoso	0,20 0,3	0,04-0,81 (23) 0,06-0,94 (45)	Finkelman, 2004; Tewalt et al., 2010
Canadá		0,058	0,033-0,12 (12)	Tewalt et al., 2010
Chile	Bituminoso Subbituminoso	0,21 0,033	0,03-2,2 (19) 0,022-0,057 (4)	Tewalt <i>et al.</i> , 2010
China	Bituminoso /Subbituminoso	0,17	0,01-2,248 (482)	Zhang et al., 2012; UNEP, 2011
Colombia	Subbituminoso	0,069	>0,02-0,17 (16)	Finkelman, 2004
Egipto	Bituminoso	0,12	0,02-0,37 (24)	Tewalt et al., 2010
	Subbituminoso	0,1	0,01-8,0 (640)	US EPA, 1997
	Lignito	0,15	0,03-1,0 (183)	US EPA, 1997
Estados Unidos	Bituminoso	0,21	<0,01-3,3 (3527)	US EPA, 1997
	Antracita	0,23	0,16-0,30 (52)	US EPA, 1997
India	Bituminoso Lignito	0,106 0,071	0,02-0,86 (99) 0,053-0,093 (8)	Tewalt et al., 2010;UNEP, 2014
.	Lignito	0,11	0,02-0,19 (8)	Finkelman, 2003; Tewalt et al., 2010
Indonesia	Subbituminoso	0,03	0,01-0,05 (78)	US EPA, 2002
Irán	Bituminoso	0,168	0,02-0,73 (57)	Tewalt et al., 2010
Japón	Bituminoso	0,0454	0,01-0,21 (86)	Ito et al., 2004
Kazajastán	Bituminoso	0,08	<0,03-0,14 (15)	Tewalt et al., 2010

País Tipo de carbón		Promedio de todas las muestras	Rango	Referencia
Nueva Zealandia	Bituminoso Subbituminoso	0,073 0,082	0,03-0,1 (5) 0,062-0,13 (9)	Tewalt <i>et al.</i> , 2010
Mongolia	Bituminoso	0,097	0,02-0,22 (36)	Tewalt et al., 2010
Perú	Antracita + Bituminoso	0,27	0,04-0,63 (15)	Finkelman, 2004
Filipinas	Subbituminoso	0,04	<0,04-0,1	Finkelman, 2004
Polonia	Bituminoso	0,085	0,013-0,163	Bojkowska et al., 2001
Reino Unido	Bituminoso	0,216	0,012-0,6 (84)	Tewalt et al., 2010
Dan Chasa	Lignito	0,338	<0,03-0,79 (16)	Finkelman, 2003
Rep. Checa	Bituminoso	0,126	0,03-0,38 (21)	Tewalt et al., 2010
Den Feleviere	Bituminoso	0,08	0,03-0,13 (7)	Finkelman, 2004
Rep. Eslovaca	Lignito	0,057	0,032-0,14 (8)	Tewalt et al., 2010
Rumania	Lignito + Subbituminoso	0,21	0,07-0,46 (11)	Finkelman, 2004
Rusia	Bituminoso / Subbituminoso	0,12	<0,02-0,25 (23)	UNEP, 2013b Romanov <i>et al.</i> , 2012
Sudáfrica		0,157	0,023-0,1 (40)	Leaner <i>et al.</i> , 2009; Tewalt <i>et al.</i> , 2010
Tanzania	Bituminoso	0,12	0,03-0,22 (75)	Finkelman, 2004
Tailandia	Lignito	0,137	0,02-0,6 (23)	Tewalt et al., 2010
Turquía	Lignito	0,12	0,03-0,66 (149)	Tewalt et al., 2010
Viet Nam	Antracita	0,348	<0,02-0-34 (6)	Tewalt et al., 2010
Zambia	Bituminoso	0,6	<0,03-3,6 (14)	Tewalt et al., 2010
Zimbabwe	Bituminoso	0,08	<0,03-0,15 (6)	Tewalt et al., 2010

Nota: Cabe interpretar con cautela la información sobre la concentración de mercurio que figura en este cuadro, debido a que las poblaciones de las muestras de carbón para diferentes países varían apreciablemente. Además, no se dispone universalmente de la información para indicar si las concentraciones de mercurio notificadas se basan en cifras de carbón seco o en cifras de carbón sin modificar conforme fueron recibidas. Es posible que estos datos no sean representativos del carbón desde el punto de vista de tal cual resulta de la combustión. El número entre paréntesis en la columna de 'rango' refleja el número de muestras.

2.2 Transformaciones del mercurio durante la combustión del carbón

Los principales constituyentes combustibles del carbón son el carbono y el hidrógeno, y sus compuestos.

En la figura 2 (Galbreath and Zygarlicke, 2000) se muestran esquemáticamente las transformaciones físicas y químicas que el mercurio experimenta durante la combustión del carbón, y después en el gas de combustión resultante. El mercurio se asocia principalmente con los componentes minerales inorgánicos del carbón, aunque se ha sugerido una asociación con los componentes orgánicos del carbón como compuestos organomercúricos (Swaine, 1990; Groen and Craig, 1994; Finkelman, 1994). En consecuencia, la pirita (FeS₂) es el principal mineral hospedante del mercurio presente en el carbón. En los raros casos en que se produce un enriquecimiento anómalo de mercurio, también puede estar presente mineral de cinabrio (HgS) (Kolker *et al.* 2006; Kolker, 2012 y las referencias incluidas). Debido a que los minerales hospedantes (y posiblemente órganomercúricos) del mercurio se descomponen durante la combustión (>1400°C), el mercurio evoluciona como mercurio elemental (Hg⁰). El modo en que el mercurio está presente en el carbón no afecta a este mecanismo de transformación de la combustión inicial.



Figura 2. Posibles transformaciones del mercurio durante la combustión y la postcombustión (Galbreath y Zygarlicke, 2000)

Coal= Carbón Combustion = Combustión Postcombustion = Postcombustión Vaporization = Vaporización Catalytic Oxidation = Oxidación catalítica Chlorination = Cloración Sorption = Sorción Hg(p) Species = Especies de Hg(p) Ash formation = Formación de cenizas

Las emisiones de mercurio provenientes de calderas de carbón se pueden clasificar en tres formas principales: mercurio elemental gaseoso (Hg^0), mercurio oxidado gaseoso (Hg^{2+}), y mercurio unido a partículas (Hg_p) que puede ser mercurio elemental u oxidado. Las cantidades relativas de estas tres formas principales de mercurio presentes en los gases de combustión constituyen la denominada especiación del mercurio. Se presupone que la bromación o cloración del mercurio sea el mecanismo predominante de la transformación química del mercurio que afecta su especiación. Entre otros posibles mecanismos figuran las interacciones del mercurio con superficies de partículas de cenizas en que se dispone de especies químicas reactivas, catalizadores y sitios de sorción activa para convertir el mercurio elemental a oxidado, y también el mercurio elemental y oxidado a mercurio unido a partículas (Galbreath and Zygarlicke, 2000).

La oxidación en fase gaseosa tiene lugar principalmente mediante compuestos clorados originalmente presentes en el carbón, cuando los gases se enfrían a través del precalentador de aire y los dispositivos de control de la contaminación atmosférica. El grado de oxidación del mercurio en fase gaseosa depende en gran medida de la calidad del carbón, la concentración de cloro presente en el carbón, y las condiciones de funcionamiento de la caldera (por ejemplo, la proporción entre aire y combustible y la temperatura). Por ejemplo, en un estudio de las mediciones de especiación del mercurio proveniente de 14 sistemas diferentes de combustión de carbón se notificó entre 30% y 95% de mercurio oxidado en la etapa inicial de los dispositivos de control de la contaminación atmosférica (Prestbo and Bloom, 1995). Una búsqueda de publicaciones pertinentes reveló que la oxidación del mercurio se sitúa principalmente en un rango entre 45% y 80%, y la forma oxidada del mercurio es mayormente cloruro de mercurio (Senior *et al.*, 2004).

En las plantas productoras de electricidad y las calderas de carbón se usan diferentes métodos de combustión o caldeo del carbón se emplean en centrales eléctricas y calderas industriales. Entre esos métodos figuran:

• Caldeo en suspensión de carbón pulverizado (caldeo de carbón pulverizado)

- Caldeo en cargador mecánico (o sea, caldeo en una parrilla de movimiento lento o fija)
- Caldeo en lecho fluidizado (ya sea en un lecho fluidizado efervescente o circulante)
- Caldeo ciclónico de carbón triturado

En la mayoría de los casos, la generación de grandes corrientes en las centrales eléctricas se produce mediante el caldeo del carbón pulverizado. En una caldera de carbón pulverizado, el carbón molido fino se pulveriza hasta obtener un polvo fino que se sopla directamente a quemadores individuales en los que se mezcla un aire de combustión precalentado y se combustiona en una llama. La energía resultante del proceso de combustión se utiliza para producir vapor, que acciona un turbogenerador que produce electricidad. Los ensayos sobre el terreno indican que el perfil de especiación varía apreciablemente entre las calderas de carbón pulverizado comprobadas (Wang *et al.*, 2010).

El caldeo en cargador mecánico aún se emplea en algunas partes del mundo, mayormente en calderas pequeñas. En el caldeo en cargador mecánico, el aire calentado se desplaza en dirección ascendente a través de aperturas en la parrilla. Se disponen disipadores en zonas debajo de la parrilla para lograr una derivación apropiada del flujo de aire. La combustión sobre fuego (aire añadido sobre la parrilla) agrega turbulencia a los gases provenientes de la parrilla y suministra el aire necesario a la porción de combustible que arde en suspensión. En general, los cargadores mecánicos producen menos materia particulada por unidad de combustible caldeado, así como particulados más gruesos en comparación con el caldeo del carbón pulverizado, debido a que la combustión tiene lugar en un lecho de combustible inactivo sin que se produzca un transporte de cenizas importante hacia los gases de escape.

El caldeo en lecho fluidizado resulta particularmente útil para manejar los carbones de baja graduación (no requiere secado). En una cámara de combustión de lecho fluidizado del tipo de lecho efervescente, el tamaño de partícula del carbón y la velocidad vertical del aire se regulan para establecer un plano horizontal discreto que divide el lecho activo respecto del horno abierto de corriente por arrastre situado encima. El mecanismo básico para el control de la temperatura del lecho y la transferencia de calor a las paredes de la cámara de combustión, y a cualquier superficie de calentamiento inmersa en el lecho de una caldera de lecho fluidizado, es la variación en el inventario del total de sólidos. La temperatura en una cámara de combustión de lecho fluidizado se puede controlar en un rango estrecho. Las mediciones *in situ* de las concentraciones de mercurio provenientes de una caldera de lecho fluidizado circulante demuestran que el mercurio particulado es la especie de mercurio que predomina en el gas de combustión de la caldera (Duan *et al.*, 2010).

En el caldeo ciclónico, el carbón triturado (pero no pulverizado) se quema en una cámara de combustión turbulenta a temperaturas altas, transformando en escoria líquida la materia mineral presente en el carbón. Los gases calientes entran entonces en el horno, donde irradian calor hacia las paredes del horno y conducen el calor para generar vapor, que propulsa un grupo electrógeno de turbina. Las calderas de ciclón generan menos cenizas volantes por unidad de carbón quemado que las calderas de carbón pulverizado, debido a que la mayor parte de la materia mineral presente en una caldera de ciclón se convierte en escoria líquida que se colecta del fondo de la cámara de combustión ciclónica.

3 Lista de técnicas de reducción de las emisiones de mercurio

En la presente sección se describen enfoques de reducción de las emisiones de mercurio y tecnologías de control que una Parte o instalación puede examinar para determinar las mejores técnicas disponibles (véase la sección 5 más adelante). Se incluyen el procesamiento del carbón, los beneficios paralelos derivados de la eliminación del mercurio y las tecnologías diseñadas específicamente para la eliminación del mercurio.

3.1 Lavado del carbón

El lavado del carbón reduce el contenido de cenizas y mejora su poder calorífico, lo cual aumenta la eficiencia de la caldera (Satyamurty, 2007). Si bien el objetivo primordial del lavado del carbón es reducir al mínimo del contenido de cenizas y azufre del carbón, también puede disminuir su contenido de mercurio, y esto ya se hace en algunos casos. El carbón crudo contiene impurezas minerales, como roca y arcilla, denominadas cenizas. Cuando procede, ese carbón crudo se debe procesar (o limpiar) a fin de disminuir el contenido de cenizas para aumentar el poder calorífico, disminuir la materia particulada, el azufre y, posiblemente, el contenido de mercurio para finalmente disminuir las emisiones cuando el carbón se quema en la caldera. Además, la eliminación de impurezas minerales también disminuye los costos de operación y mantenimiento y ralentiza el deterioro del sistema de calderas. No obstante, cabe señalar que muchos de los carbones de lignito o bituminosos no son idóneos para el lavado convencional del carbón (Institution of Chemical Engineers, 1997).

Los métodos convencionales de lavado del carbón también pueden eliminar parte del mercurio contenido en la materia prima incombustible. No obstante, generalmente no eliminarán el mercurio relacionado con la estructura del carbono orgánico del carbón (USEPA, 2002). En una reseña se citan datos de ensayos correspondientes a 26 muestras de carbón bituminoso de los Estados Unidos que presentan una amplia variación en la cantidad de mercurio eliminado mediante el lavado del carbón (USEPA, 1997). Esta tendencia fue confirmada por otro estudio (USGS, 2014), en el que se llegó a la conclusión de que el lavado del carbón era eficaz para reducir las concentraciones de elementos relacionados con piritas, como el mercurio. Sin embargo, en otro estudio se describió una reducción media del mercurio sobre una base energética de un 37% (Toole-O'Neil *et al.*, 1999).

La variación en las reducciones de mercurio antes mencionadas podría estar en función del tipo de proceso empleado para lavar un determinado carbón, la calidad del carbón, y la naturaleza del mercurio presente en la matriz de carbón. En resumen, la eliminación de parte del mercurio del carbón es viable cuando se emplean métodos convencionales de lavado del carbón. No obstante, la eficacia de la eliminación del mercurio durante el lavado convencional del carbón varía ampliamente según la fuente del carbón y la naturaleza del mercurio presente en este.

Efectos recíprocos entre los medios resultantes del lavado del carbón

El lavado del carbón genera soluciones acuosas de desechos que contienen mercurio. Existe la posibilidad de contaminación de los suelos o las aguas freáticas si las soluciones acuosas de desechos resultantes del lavado del carbón no se manejan de manera segura.

3.2 Contribución de los sistemas de control de la contaminación atmosférica (SCCA) desde el punto de vista de la eliminación del mercurio

Los sistemas de control de la contaminación del atmosférica instalados principalmente para controlar el SO₂, los óxidos de nitrógeno (NO_X), o la materia particulada eliminan el mercurio de los gases de combustión. A esto se le denomina eliminación del mercurio como beneficio paralelo. En la mayoría de los casos la eliminación de mercurio como beneficio paralelo mediante equipo de control de la contaminación atmosférica no diseñado específicamente para eliminar mercurio se lleva a cabo de dos modos diferentes: la eliminación del mercurio oxidado en un depurador húmedo para la desulfuración de los gases de combustión (depurador húmedo para la DGC), y la eliminación del mercurio unido a materia particulada en un dispositivo de control de materia particulada, como un precipitador electrostático o un filtro textil. La eliminación del mercurio como beneficio paralelo también se puede realizar mediante absorbedores de secador por aspersión. Se puede lograr la eliminación de diferentes cantidades de mercurio según sea la configuración del a eliminación de materia contaminación que se emplee. En el cuadro 2 se brinda una sinopsis de la magnitud de la eliminación de mercurio como beneficio paralelo correspondiente a diferentes configuraciones de sistemas de control de la contaminación atmosférica (Srivastava *et al.*, 2006; EIPPCB, 2013). Cabe señalar que la eliminación como beneficio paralelo que aparece en el cuadro 2 varía acorde con las propiedades del carbón y los parámetros operacionales de los sistemas de control de la contaminación atmosférica (Srivastava *et al.*, 2006; EIPPCB, 2013).

Cuadro 2

Sinopsis de la eliminación de mercurio como beneficio paralelo en los sistemas de control de la contaminación atmosférica (SCCA)

Equipo de control existente	Captación cualitativa de mercurio
SCCA únicamente	Buena captación de mercurio unido a materia particulada; mejor captación para carbones con alto contenido de cloro que carbones de baja calidad.
Precipitadores electrostáticos (PE) únicamente	Baja captación
Filtro textil (FT) únicamente	Buena captación de mercurio oxidado
PEf + DGChúmedo	Generalmente, buena captación para los carbones con alto contenido de cloro gracias a la presencia de mercurio oxidado soluble en los gases de combustión. Captación relativamente escasa para los carbones de baja calidad. La reemisión de mercurio elemental puede disminuir la magnitud del beneficio paralelo.
PEc + DGChúmedo	Generalmente, buena captación para los carbones con alto contenido de cloro gracias a la presencia de mercurio oxidado soluble en los gases de combustión. Captación relativamente escasa para los carbones de baja calidad. La reemisión de mercurio elemental puede disminuir la magnitud del beneficio paralelo.

Equipo de control existente	Captación cualitativa de mercurio
ASA + FT	Generalmente buena captación para los carbones con alto contenido de cloro; se puede prever menos captación como beneficio paralelo para los carbones de baja calidad.
FT + DGChúmedo	Generalmente, buena captación para los carbones con alto contenido de cloro gracias a la presencia de mercurio oxidado soluble en los gases de combustión. Captación relativamente escasa para los carbones de baja calidad. La reemisión de mercurio elemental puede disminuir la magnitud del beneficio paralelo. El mercurio elemental se puede oxidar a través del filtro textil y captarse en el depurador húmedo.
$RCS + PE_{\rm f}$	Buena captación del mercurio unido a partículas; mejor captación para los carbones con alto contenido de cloro que para los carbones de baja calidad.
$RCS + PE_c$	Baja captación.
RCS + PEc + DGChúmedo	Buena captación para los carbones con alto contenido de cloro debido a que la reducción catalítica selectiva promueve en los gases de combustión un aumento de la cantidad de mercurio soluble oxidado. Mejor captación para los carbones de baja calidad gracias a una mayor cantidad de mercurio oxidado soluble en el gas de combustión. La reemisión de mercurio elemental puede disminuir la magnitud del beneficio paralelo. Buena captación del mercurio unido a partículas.
RCS+ IC+PE-TMB+ DGChúmedo	Captación muy alta para los carbones con alto contenido de cloro debido a que la reducción catalítica selectiva promueve en los gases de combustión un aumento de la cantidad de mercurio soluble oxidado. Mejora de la captación para los carbones de baja calidad gracias a una mayor cantidad de mercurio oxidado soluble en el gas de combustión. La reemisión de mercurio elemental puede disminuir la magnitud del beneficio paralelo. La combinación de intercambiador de calor y DGC de temperatura muy baja potencia la captación de mercurio particulado y en fase de vapor.
RCS + ASA + FF	Generalmente buena captación para los carbones con alto contenido de cloro, menor para los carbones de baja calidad. Debido a la disponibilidad de cloro en los gases de combustión, la reducción catalítica selectiva potencia la captación mediante la oxidación del mercurio elemental a forma de mercurio oxidado.
RCS + PEc + DGChúmedo	Buena captación para los carbones con alto contenido de cloro debido a que la reducción catalítica selectiva promueve en los gases de combustión un aumento de la cantidad de mercurio soluble oxidado. Mejora de la captación para los carbones de baja calidad debido a una mayor cantidad de mercurio oxidado soluble en el gas de combustión. La reemisión de mercurio elemental puede disminuir la magnitud del beneficio paralelo.
RCS + FT + DGChúmedo	Buena captación para los carbones con alto contenido de cloro debido a que la reducción catalítica selectiva promueve en los gases de combustión un aumento de la cantidad de mercurio soluble oxidado. Mejora de la captación para los carbones de baja calidad debido a una mayor cantidad de mercurio oxidado soluble en el gas de combustión. La reemisión de mercurio elemental puede disminuir la magnitud del beneficio paralelo.

Leyenda:

 $PE = precipitador electrostático; PE_f = precipitador electrostático en el lado frío; PE_c = precipitador electrostático en el lado caliente; FT = filtro textil; RCS = reducción catalítica selectiva; ASA = absorbedor de secador por aspersión (depurador en seco); DGC en húmedo = depurador para la desulfuración de los gases de combustión en húmedo; IC = intercambiador de calor; PE-TMB = precipitador electrostático de temperatura muy baja$

Por "baja" se entiende menos de 30% de control; por "alta/buena" se entiende más de 70% de control; por "moderado" se entiende entre 30% y 70% de control.

Una de las configuraciones del SCCA que se presentan en el cuadro 2 (RCS + PEf + DGC) se presenta esquemáticamente en la figura 3 que se muestra a continuación (Ito *et al.*, 2006). Por ejemplo, en el Japón esa combinación logró una eficiencia media de eliminación de mercurio de 74% (Ito *et al.*, 2006). En consecuencia, las técnicas que aportan beneficios paralelos pueden controlar múltiples contaminantes del aire, incluido el mercurio.



Figura 3. Diagrama del proceso de una configuración típica de centrales eléctricas en el Japón (Ito *et al.*, 2006) (revisado)

Flue gas = gas de combustión Coal fired boiler = Caldera de carbón Selective Catalytic Reduction (SCR) = Reducción catalítica selectiva (RCS) Air heater (AH) = Calentador de aire (CA) Electrostatic Precipitation (ESP⁺¹) = Precipitación electrostática (PE⁺¹) Flue Gas Desulfurization (FGD^{+ 2}) = Desulfuración de los gases de combustión (DGC⁺²) Stack = Chimenea to the Atmosphere = a la atmósfera ⁺¹:ESP includes ESPc, ESPh, Low Low Temp ESP = PE incluye PEf, Pec, PE temp muy baja ⁺²:FGD includes WetFGD, and moving bed of activated coke = DGC incluye DGC en húmedo y lecho móvil de coque activado

La eliminación de mercurio como beneficio paralelo de alto nivel se puede lograr combinando la reducción catalítica selectiva (RCS), el precipitador electrostático en el lado frío (PEf) y el depurador para la desulfuración de los gases de combustión (DGC). En algunos países la combinación de estas técnicas es muy característica en las centrales eléctricas de carbón avanzadas y se emplea ampliamente, por ejemplo, en el Japón, conforme se ilustra en la figura 4. Según se muestra en estos ejemplos, la combinación de reducción catalítica selectiva, precipitador electrostático y DGC puede lograr eficiencias de eliminación de entre 50% y 90% para NO_X, más de 99% para la materia particulada y entre 76% y 98% para el SO₂, conjuntamente con una eficiencia media de alto nivel de eliminación de mercurio de 74%, lo cual en este ejemplo da por resultado $1,2 \,\mu g/m^3$ de concentración de mercurio en el gas de combustión. Además, la combinación de reducción catalítica selectiva, precipitador electrostático de temperatura muy baja, cuya temperatura de funcionamiento es 90°C, y DGC en húmedo puede lograr una eficiencia de eliminación de mercurio de un nivel bastante alto, a un valor medio de 87%, lo cual para este caso concreto da por resultado $0,88 \ \mu g/m^3$ de concentración de mercurio en el gas de combustión. El precipitador electrostático de temperatura muy baja, que requiere enfriamiento de los gases de combustión, mejora el control de la materia particulada mediante la disminución del volumen de gas y una menor resistividad de las cenizas debido a la condensación del SO₃ y la adsorción de la humedad a las cenizas volantes, y aumenta la adsorción del mercurio en las cenizas volantes debido a la menor temperatura de los gases de combustión. También evita costos vinculados al recalentamiento de los gases de combustión o las reconversiones de las torres de limpieza húmeda. En los casos en que no es necesario recalentar el escape de la

DGC en húmedo, el calor recuperado se puede usar en la caldera o la turbina de vapor para mejorar la eficiencia de la unidad, lo cual aumenta el producto final neto (Nakayama *et al.*, 2006, Iwatsuki *et al.*, 2008).

En la figura 4 las concentraciones de mercurio muestran un rango amplio. Esto se debe a que estas unidades incluyen unidades más antiguas o más pequeñas que proporcionan mayores concentraciones. Por otro lado, las dos unidades con lecho móvil de coque activo (Peters, 2010), que es un DGC en seco, muestran una mayor eficacia que el DGC en húmedo. La eficacia es mayor que en la combinación de precipitador electrostático de temperatura muy baja y DGC en húmedo (CRIEPI and FEPC, 2012).



Nota: El PE en RCS+PE+DGC incluye PEc incluye PEc, PEf y PE-TMB

Temperatura funcional PEc 300–400°C, PEf 130–180°C, PE-TMB 90–100°C

Figura 4. Concentraciones de mercurio en el gas de combustión de centrales eléctricas de carbón con RCS+PE+DGC y RCS+PE-TMB + DGC

Mercury concentration in Stack Gas (µg/m³) = Concentración de mercurio en el gas de chimenea (µg/m3) Minimum = Mínima; Average = Media; Maximum = Máxima

```
Standard deviation: 1,5 = Desviación estándar
```

SCR+ESP+FGD 46 units (Wet FGD: 44, Dry FGD: 2) = RCS+PE+DGC 46 unidades (DGC en húmedo:44, FDG en seco:2

SCR+ESP+FGD 15 units (all Wet FGD) = RCS+PE+DGC 15 unidades (todos DGC en húmedo)

En el cuadro 3 se resumen las eficiencias de eliminación de mercurio de dispositivos de control de la contaminación atmosférica (DCCA) para plantas de combustión alimentadas con carbón en China. El cuadro muestra que, en algunos casos, la combinación de precipitador electrostático y DGC en logra eficiencias de eliminación de mercurio de hasta 88%. La combinación de reducción catalítica selectiva, precipitador electrostático y DGC en húmedo, que se emplea ampliamente en las centrales eléctricas de carbón en China, puede lograr una mayor eficiencia de eliminación de mercurio de, por ejemplo, hasta un 95%. Eficiencias de eliminación de mercurio altas también se observan para la combinación de reducción catalítica selectiva, filtro textil y DGC en húmedo.

Cuadro 3

Eficiencia de eliminación de mercurio mediante combinaciones típicas de dispositivos de control de la contaminación atmosférica (DCCA) en China (en%) (Zhang *et al.*, 2015)

Combinación de DCCA	Media	Min	Max	Desviación estándar	Número de ensayos
Depurador de materia particulada en húmedo	23	7	59	18	8
PEf	29	1	83	19	64
FT	67	9	92	30	10
PEf+DGCh	62	13	88	22	19
FT+ DGCh	86	77	97	10	3

RCS+PE+ DGCh	69	36	95	24	4
RCS+FT+ DGCh	93	86	99	9	2
PEf+ DGC-LFC+FT	68	68	68		1

LFC = lecho fluidizado circulante

En el cuadro 4 que figura a continuación se muestran valores de medición de las emisiones de mercurio para diferentes centrales eléctricas de carbón, logrados mediante controles de contaminación para generar beneficios paralelos. Los ejemplos seleccionados en este cuadro muestran que en algunos casos las técnicas de control para obtener beneficios paralelos logran bajas concentraciones de mercurio en el gas de combustión.

Cuadro 4

Niveles de emisión logrados con técnicas para obtener beneficios paralelos (datos compilados por ZMWG, 2015)

Planta	Tipo de carbón	Nivel de emisión (μg/Nm³) (estandarizado a 6% O2- contenido)	Tamaño de la caldera (MWth)	Técnica de tratamiento de los gases de combustión
Federico II – Brindisi (Italia)	carbón duro	0,69	1.700	PE+RCS+DGCh
Torrevaldaliga Nord (Italia)	carbón duro	0,99	1.420	FT+RCS+ DGCh
Instalación termoeléctrica de Fusina (Italia)	carbón duro	0,8	431	FT+ RCS+ DGCh
Heyden (Alemania)	carbón duro	0,5	2.150	PE+ RCS+ DGCh
FHKW Mellach (Austria)	carbón duro	0,5	543	FT+ RCS+ DGCh
Brindisi BR III & BR II, (Italia)	carbón duro	0,5	857	PE+RCS
Krefeld, Currenta, (Alemania) (caldera industrial)	carbón duro	0,2	105	FT
Salem Harbour (EE.UU.)	carbón duro	0,2-0,4	300	PE
Central eléctrica Tusimice, (Rep. Checa)	lignito	2,6	890	PE+ DGCh
Neurath, A y F (Alemania)	lignito	3,0	855	PE+ DGCh
Teplarna Tabor (Rep. Checa)	lignito	3,3	199	PE

Nota: Todos los valores se basan en muestras periódicas, salvo para Salem Harbour, que se basan en la monitorización continua de las emisiones. Los datos corresponden al año 2010.

3.2.1 Dispositivos de control de la materia particulada

Dos tipos principales de dispositivos de control de la materia particulada incluyen precipitador electrostático y filtro textil. En las calderas alimentadas con carbón también se emplean depuradores húmedos de materia particulada.

3.2.2 Precipitadores electrostáticos (PE)

Los precipitadores electrostáticos suelen diseñarse para lograr eficiencias de captación de materia particulada superiores a 99%, con sujeción a los diversos factores presentados en la sección introductoria. La eficiencia de captación de materia particulada de un precipitador electrostático también está en función del contenido de azufre del carbón, que afecta la resistividad de las cenizas volantes. El carbón que contiene una cantidad entre moderada y alta de azufre produce cenizas volantes que se pueden captar fácilmente. El carbón que presenta un bajo contenido de azufre produce cenizas volantes de mayor resistividad cuya captación resulta más difícil. La resistividad de las cenizas volantes puede modificarse disminuyendo la temperatura en el precipitador electrostático o condicionando las partículas al comienzo del PE con trióxido de azufre (SO₃), ácido sulfúrico (H₂SO₄), agua, sodio, o amoniaco (NH₃).

Para una determinada ceniza volante de carbón, la eficacia de la captación de materia particulada por un precipitador electrostático está en función del tamaño de partícula. Generalmente las partículas mayores de alrededor de entre 1 μ m y 8 μ m se captan con eficiencias que fluctúan entre 95% y 99,9%. No obstante, las partículas cuyo tamaño se aproxima a 0,3 μ m están en una región de poca carga que disminuye la eficiencia de captación entre un 80% y un 95% (Lawless, 1996).

Un precipitador electrostático puede emplearse en una de dos ubicaciones en un sistema de calderas: el denominado precipitador electrostático en el "lado frío" (PEf) y el precipitador electrostático en el "lado caliente" (PEc). Un PEf se instala al inicio del sistema del calentador de aire (temperatura de los gases de combustión entre 130°C y 180°C). Un PEc se instala en la etapa final del sistema del calentador de aire (temperatura de los gases de combustión entre 300°C y 400°C), y posibilita aprovechar la baja resistividad de las cenizas volantes a temperaturas altas. Esto reviste particular importancia para las unidades que queman carbón de bajo contenido de azufre, lo cual da por resultado cenizas volantes de mayor resistividad eléctrica. El precipitador húmedo es un nuevo tipo de precipitador electrostático, que tiene una mayor eficiencia de eliminación de partículas finas (Altman *et al.*, 2001; Staehle *et al.*, 2003). No obstante, aún no se han llevado a cabo mediciones *in situ* para la eliminación de mercurio dentro de un precipitador electrostático húmedo.

Se han observado varios niveles de eliminación de mercurio para los precipitadores electrostáticos. El nivel de eliminación de mercurio depende de si se trata de una instalación de PEf o PEc, el tipo de carbón que se quema, el tipo de caldera y otros factores, como el contenido de azufre en el carbón y el nivel de carbón sin quemar en las cenizas volantes. Generalmente un PEc es mucho menos eficaz que un PEf en cuanto a eliminar mercurio. Por ejemplo, si bien la eliminación media de mercurio notificada que funciona con carbón bituminoso fue de 30%, el rango de eliminaciones ponderadas varió entre 0% y alrededor de 60% (US EPA, 2001). El rango de eliminaciones ponderadas de mercurio, especialmente para el precipitador electrostático, puede ser un indicador del potencial de mejora de la captación de mercurio resultante del aumento de la eficiencia de un dispositivo colector de materia particulada. Es importante entender la eficacia de captación de materia particulada de un dispositivo por cuanto a su vez ello afecta la capacidad del dispositivo para disminuir las emisiones de mercurio.

La modelización fundamental de la eliminación de mercurio en los precipitadores electrostáticos indica que las limitaciones en la transferencia de masa, incluso en condiciones idealizadas, pueden restringir el potencial de captación de mercurio por la materia particulada colectada en los electrodos en un precipitador electrostático (Clack, 2006 and Clack, 2009). Los precipitadores electrostáticos eliminan únicamente Hg_P en el proceso de colectar materia particulada. El Hg_P se une preferentemente al carbón sin quemar. La capacidad de adsorción de las fracciones inorgánicas (cenizas volantes) es generalmente baja en comparación con el carbón sin quemar presente en las cenizas volantes. Para las cenizas volantes de carbón bituminoso se ha observado una relación entre la cantidad de carbón sin quemar y la eliminación de mercurio a través del PEf (Senior and Johnson, 2008). Este comportamiento se observa en la figura 5, que muestra la captación porcentual (porcentaje de mercurio que entra en el PE) en función de la cantidad de carbón sin quemar. En la figura 5, el carbón sin quemar se expresa como la pérdida ponderada en la ignición. Como puede observarse, en un precipitador electrostático que captó ceniza volante con un contenido de carbón sin quemar, se puede observar una captación de mercurio de hasta 80%; probablemente debido a los halógenos presentes (Vosteen *et al.*, 2003).



Figura 5. Eliminación de mercurio mediante precipitador electrostático en función de la cantidad de carbón sin quemar (PEI%) en las cenizas volantes (Senior and Johnson, 2008)

%Hg Removal Across ESP = % de eliminación de Hg a través del PE Hot-side ESP = PE en el lado caliente Cyclone = Ciclón LOI% = PEI% Stoker = Cargador mecánico -Fit to PC/CESP data = Ajustado para datos de PC/Community Energy Saving Programme (CESP)

Además de la cantidad de carbón sin quemar, las propiedades del carbón sin quemar, como el área superficial, el tamaño de partícula, la porosidad y la composición química, también pueden afectar la cantidad de mercurio captado en un precipitador electrostático (Lu *et al.*, 2007). En este estudio se halló que si bien el contenido de carbón sin quemar en las cenizas volantes disminuyó al disminuir el tamaño de partícula, el contenido de mercurio del carbón sin quemar generalmente aumentó al disminuir el tamaño de partícula. Además, se halló que el tamaño de partícula del carbón sin quemar era el principal factor que afectaba la adsorción del mercurio. Por consiguiente, es probable que el aumento de la eficiencia de un precipitador electrostático y el aumento resultante de la captación de ceniza volante fina y carbón sin quemar fino darán lugar a una disminución de las emisiones de mercurio. No obstante, cabe señalar que la mayor parte de la masa del carbón sin quemar se encuentra en partículas muy grandes.

Otros factores importantes que rigen la cantidad de mercurio captado en las cenizas volantes (y después eliminado de los gases de combustión) son el tipo de precipitador electrostático empleado (por ejemplo, PEf o PEc), el uso de SO₃ como agente condicionante de los gases de combustión, y el tipo de carbón. Generalmente, se observa una mayor captación de mercurio en precipitadores electrostáticos instalados en calderas que queman carbones con mayores contenidos de halógenos y que producen mayores niveles de carbón sin quemar en el gas de combustión. Ambos de esos parámetros promueven la formación de mercurio oxidado y mercurio unido a materia particulada, que resultan más fáciles de captar en el precipitador electrostático que el mercurio elemental. De ello se infiere que, si la eficacia del precipitador electrostático se puede mejorar, una cantidad adicional de mercurio podría eliminarse de los gases de combustión. La cantidad de ese mercurio eliminado adicionalmente estaría en función de la cantidad adicional de materia particulada eliminada por el precipitador electrostático. Enfoques de bajo costo como, entre otros, la alineación precisa de las placas, el ajuste de la pauta de sacudida, la eliminación de los escapes internos, se pueden emplear para mejorar la eficiencia de captación de materia particulada de los precipitadores electrostáticos (Zykov et al., 2004; Deye and Layman, 2008). Las temperaturas bajas (menos de 150°C) también mejoran el control del mercurio, y en el Japón se han empleado precipitadores electrostáticos de temperatura muy baja para lograr una mayor eficiencia de eliminación del polvo y el mercurio (CRIEPI and FEPC, 2012).

Cabe señalar que los efectos positivos del SO_3 en la captación de materia particulada podrían verse parcialmente contrarrestados por la competición del SO_3 para la adsorción de mercurio en las cenizas volantes.

3.2.1.2 Filtros textiles (FT)

Los filtros textiles proporcionan una mayor eficiencia de eliminación de partículas finas en comparación con los precipitadores electrostáticos, especialmente de las partículas submicrónicas.

En general, se observan mayores eliminaciones de mercurio en los filtros textiles que en los precipitadores electrostáticos. Los filtros textiles son más eficaces para eliminar materia particulada fina (lo que es más importante, materia particulada submicrónica) que los precipitadores electrostáticos, y tienden a eliminar más mercurio en fase gaseosa que los precipitadores electrostáticos. Además de un mayor tiempo de contacto, en un filtro textil se proporciona un contacto (el gas penetra a través de la torta filtrante) que en un precipitador electrostático (el gas pasa sobre la superficie de la torta). El resultado es que aumenta la probabilidad de que el mercurio elemental gaseoso se oxide y se transforme en una especie que puede ser captada cuando se emplea un filtro textil. Por ejemplo, un estudio realizado en China en que se comparó la captación de mercurio en precipitadores electrostáticos y filtros textiles en centrales eléctricas de carbón arrojó una captación de entre 1% y 83% en precipitadores electrostáticos y entre 9% y 92% en filtros textiles (Zhang *et al.*, 2015). Las eficiencias medias de eliminación de mercurio para los precipitadores electrostáticos y los filtros textiles en centrales eléctricas en China son 29% y 67%, respectivamente (Zhang *et al.*, 2015).

Los filtros textiles también se pueden integrar en precipitadores electrostáticos para transformarse en el sistema combinado precipitador electrostático–filtro textil, que se emplea en China en proporción comparable a la de los filtros textiles. La eficiencia de eliminación de mercurio del sistema combinado precipitador electrostático-filtro textil se sitúa entre la de los precipitadores electrostáticos y los filtros textiles. Con el sistema combinado precipitador electrostáticos-filtro textil se puede lograr una eliminación media de mercurio de 43% (Zhang, 2015).

3.2.1.3 Depuradores en húmedo de materia particulada

En China, la mayoría de las calderas industriales pequeñas y medianas están equipadas con depuradores en húmedo de materia particulada para reducir las emisiones de ese tipo de materia. Un sistema de depurador en húmedo de materia particulada presenta un proceso químico similar al de un depurador húmedo para la DGC. No obstante, los depuradores en húmedo de materia particulada sencillamente utilizan agua como absorbente, de manera que la reemisión de mercurio elemental es importante. Mediciones *in situ* arrojaron una eficiencia media de eliminación de mercurio de 23% (entre 7% y 59%) para los depuradores en húmedo de materia particulada en las calderas industriales de carbón en China.

El depurador integrado de mármol es un tipo especial de depurador húmedo de materia particulada para la eliminación concomitante de materia particulada y SO₂, y se usa cada vez más ampliamente en las centrales eléctricas de carbón en China debido a su economía tecnológica. El depurador integrado de mármol utiliza solución alcalina como absorbente, que es más eficaz para captar mercurio oxidado, similar al depurador para la DGC en húmedo. La eficiencia de los depuradores integrados de mármol en la eliminación de mercurio podría superar a la de los depuradores en húmedo de materia particulada convencionales como consecuencia de su capacidad para controlar el SO₂, pero todavía no se han realizado mediciones *in situ* pertinentes.

Efectos recíprocos entre los medios para los dispositivos de control de materia particulada

Existen posibles efectos recíprocos válidos para los dispositivos de control de materia particulada. El mercurio presente en las cenizas volantes se puede reemitir si las cenizas volantes captadas por los dispositivos de control de materia particulada se calienta durante la reutilización. Por ejemplo, el mercurio presente en las cenizas volantes se puede liberar al aire si se usa como materia prima en un horno de cemento. También existe la posibilidad de que el mercurio presente en las cenizas volantes se lixivie hacia el agua freática. Es preciso contar con una gestión racional de las cenizas volantes captadas por los dispositivos de control de materia particulada.

3.2.2 Dispositivos de control de SO2

Existen dos técnicas principales empleadas para la reducción de las emisiones de SO₂, que se tratan a continuación: primero, la DGC en húmedo, y segundo, la DGC en seco, o depurador seco.

3.2.2.1 Desulfuración de los gases de combustión en húmedo (DGC en húmedo)

En plantas equipadas con sistemas de DGC en húmedo, la cantidad de eliminación con beneficios paralelos se puede incrementar mediante el aumento de la fracción de mercurio oxidado en el contenido de mercurio total presente en el gas de combustión, o mediante la mejora de la eficacia de control de la materia particulada (Sloss, 2009). El aumento de la fracción de mercurio oxidado puede lograrse mediante la adición de compuestos químicos (agentes oxidantes) o mediante la oxidación de mercurio sobre catalizadores (Amar *et al.*, 2010). El catalizador puede incorporarse al gas de combustión con el único fin de obtener la oxidación del mercurio o puede instalarse con otro fin (por ejemplo, para controlar las emisiones de NO_X) y de esa manera proporcionar el beneficio paralelo. El funcionamiento de un sistema de DGC en húmedo requiere que un dispositivo de control de materia particulada se instale en la etapa inicial del depurador para la DGC en húmedo (Srivastava and Jozewicz, 2001).

Como se mencionó antes, generalmente los compuestos gaseosos del mercurio oxidado son hidrosolubles, y por ello se espera que los sistemas de DGC en húmedo los capten eficientemente (Reddinger *et al.*, 1997; DeVito and Rossenhoover 1999). No obstante, el mercurio elemental gaseoso es insoluble en agua y por lo tanto no se absorbe en las suspensiones acuosas del sistema de DGC. Datos obtenidos de instalaciones existentes han mostrado que en los sistemas de DGC en húmedo basados en calcio se puede esperar una captación media de mercurio de 75% (entre 67% y 93%) (Chen *et al.*, 2007; Kim *et al.*, 2009; Wang *et al.*, 2010; Sloss, 2015), aunque existen casos en que se ha medido una captación apreciablemente menor como resultado de un equilibrio químico desfavorable en el depurador (Niksa and Fujiwara, 2004).

También se ha demostrado que, bajo determinadas condiciones, en los depuradores para la DGC en húmedo el mercurio oxidado se puede reducir a mercurio elemental, que entonces se puede reemitir (Nolan *et al.*, 2003). Así pues, en el caso de los sistemas de DGC en húmedo, la optimización de la estrategia para obtener beneficios paralelos a veces significa preservar la cantidad de mercurio oxidado en el sistema a fin de prevenir la reemisión de mercurio. La reemisión de mercurio puede tener lugar cuando el mercurio oxidado es absorbido por la suspensión acuosa del DGC, convertido en mercurio elemental, y después transferido a la fase gaseosa para salir del depurador.

El efecto neto de la reemisión es la limitación de la eliminación de mercurio mediante un sistema de DGC en húmedo. La frecuencia y la magnitud de la reemisión de mercurio a partir de un sistema de DGC en húmedo

depende de la química del sistema de DGC (Renninger *et al.*, 2004). Parece que las concentraciones apreciables de mercurio en la fase líquida también aumentan la posibilidad de reemisión de mercurio en el sistema de DGC en húmedo (Chang *et al.*, 2008). En algunos casos, para controlar la reemisión es necesario agregar a la solución del sistema de DGC agentes químicos o carbón activado.

3.2.2.2 Desulfuración de los gases de combustión en seco (DGC en seco)

Generalmente se emplean secadores por aspersión para controlar las emisiones de SO₂ para las fuentes que queman carbón con un contenido entre bajo y mediano de azufre, o para plantas más pequeñas de combustión alimentadas con carbón. Hasta aproximadamente un 95% de mercurio puede eliminarse mediante combinaciones de absorbedor de secador por aspersión y filtro textil (ASA-FT) cuando se usan en calderas alimentadas con carbón bituminoso. No obstante, se observa una captación de mercurio mucho menor (alrededor de 25%) en las unidades con ASA-FT en calderas alimentadas con lignito u otros carbones de baja calidad con bajo contenido de cloro (Senior, 2000). La depuración de especies halógenas en el absorbedor de secador por aspersión y posterior captación de mercurio (mayormente en forma de mercurio elemental para estos carbones) en la etapa final del filtro textil. A veces, la captación de mercurio para el carbón de bajo rango lograda utilizando únicamente filtro textil es mayor que la obtenida mediante la combinación ASA-FT (Srivastava *et al.*, 2006).

Una tecnología de desulfuración en seco, que desde hace poco se viene empleando cada vez más en las plantas de combustión de carbón, es el depurador seco circulante. Al igual que el depurador de absorbedor de secador por aspersión, el depurador seco circulante tiene una cámara de reacción y un filtro textil para la captación de subproductos y ceniza. Una característica diferenciadora del depurador seco circulante es que los materiales de reacción entran secos en la cámara de reacción y se fluidizan en la cámara de reacción antes de pasar al filtro textil. Una aspersión de agua se aplica al fondo de la cámara de reacción para controlar la temperatura del reactor. Los materiales de reacción son cal hidratada y sólidos reciclados provenientes del filtro textil. El depurador seco circulante tiene una mayor concentración de sólidos que el absorbedor con secador por aspersión, lo cual posibilita que logre reducciones de SO₂ de hasta 98%, en comparación con una reducción máxima de 95% mediante depuradores de absorbedor de secador por aspersión. Además, el depurador seco circulante puede tratar el gas de combustión proveniente de carbón con mayor contenido de azufre que el absorbedor de secador por aspersión acuosa (Ake, 2009).

La captación de mercurio en el depurador seco circulante como beneficio paralelo es similar en magnitud a la obtenida en los depuradores de absorbedor de secador por aspersión en la que se ha logrado una captación apreciable de mercurio oxidado. En consecuencia, se puede lograr una captación mucho mayor de mercurio como beneficio paralelo con carbones con un alto contenido de cloro que con carbones con bajo contenido de cloro (Babcock Power, 2012).

Efectos recíprocos entre los medios para los dispositivos de control de SO₂

Para el sistema de DGC en seco, la retención de mercurio mediante el sistema de depurador seco circulante requiere un tratamiento de alta calidad de las aguas residuales y los fangos para asegurar que el mercurio sencillamente no se transfiera del aire al agua.

Cuando en la producción de madera laminar para paredes se usa yeso proveniente del depurador seco circulante, existe la posibilidad de que el mercurio contenido en el yeso se reemita. Con el sistema de ASA-FT, existe la posibilidad de que el mercurio de las cenizas volantes captado por el filtro textil se lixivie hacia el agua freática. En consecuencia, es preciso gestionar racionalmente las cenizas volantes captadas por los filtros textiles.

Efectos recíprocos entre los medios para los dispositivos de control de SO₂ (no relacionados con mercurio)

La operación de un sistema de DGC suele aumentar el consumo de energía, generalmente hasta en un 5%.

3.2.3 Reducción catalítica selectiva para el control de NOx

La tecnología de reducción catalítica selectiva ha sido diseñada para reducir los NO_X mediante una reacción potenciada catalíticamente de NO_X con NH₃, en que los NO_X se reducen a agua y nitrógeno. Esta reacción tiene lugar en la superficie de un catalizador, que se coloca en una vasija del reactor. Se ha demostrado que, en determinadas condiciones, los catalizadores de la reducción catalítica selectiva modifican la especiación del mercurio promoviendo la oxidación del mercurio elemental a mercurio oxidado, especialmente para el carbón con alto contenido de cloro. Cabe señalar que la reducción catalítica selectiva no elimina el mercurio por sí misma. En vez de ello, mediante el aumento de la cantidad del mercurio oxidado la reducción catalítica selectiva mejora la captación de mercurio en los dispositivos de control de la materia particulada y los sistemas de DGC en húmedo, lo cual potencia la eliminación de mercurio (Chu, 2004; Favale *et al.*, 2013).

Debido a que los parámetros funcionales de la reducción catalítica selectiva (por ejemplo, la temperatura, la concentración de NH_3 en el gas de combustión, el tamaño del lecho catalizador y la antigüedad del catalizador) generalmente estarán dictados por la estrategia de control de los NO_x , el parámetro más prometedor para optimizar la eliminación de mercurio es el contenido de mercurio del carbón. Conforme se examina más abajo en la sección que trata sobre la mezcla de carbón, sobre la base de datos de los Estados Unidos, la oxidación de mercurio elemental a mercurio oxidado es mayor para los carbones bituminosos que para los carbones subbituminosos. Por consiguiente, el beneficio paralelo máximo de las reducciones catalíticas selectivas existentes puede lograrse mediante una mezcla apropiada de carbón o mediante la adición de bromuro (Vosteen *et al.*, 2006). Se están diseñando catalizadores de reducción catalítica selectiva para optimizar tanto la eliminación de NO_x como la oxidación de mercurio.

El uso de la reducción catalítica selectiva incrementa el grado de oxidación y captación del mercurio, especialmente con aumentos de la fracción de carbón bituminoso en una mezcla de carbón bituminoso y subbituminoso. Un estudio sobre el terreno realizado en una planta de servicio público alimentada con una mezcla de 60% de carbón subbituminoso y 40% de carbón bituminoso en dos calderas idénticas (una con reducción catalítica selectiva y otra sin reducción catalítica selectiva) demostró un aumento de la fracción de mercurio oxidado entre 63% sin reducción catalítica selectiva y 97% con reducción catalítica selectiva. Generalmente, en los sistemas con reducción catalítica selectiva, la oxidación del mercurio a través del sistema de reducción catalítica selectiva aumenta a medida que aumenta el porcentaje de carbón bituminoso y carbón bituminoso y bituminoso. Por ejemplo, para una mezcla de carbón subbituminoso y carbón bituminoso en una proporción de 65:35, el aumento fue de 49 puntos porcentuales (entre 13% y 62%). No obstante, para la mezcla de proporción 79:21, el aumento fue de solo 14 puntos porcentuales (entre 6% y 20%) (Serre *et al.*, 2008).

El carbón subbituminoso no mezclado en una unidad sin reducción catalítica selectiva habría logrado entre 0% y 40% de mercurio oxidado (ICAC, 2010). En otro estudio sobre el terreno, ensayos realizados en tres plantas alimentadas con carbón bituminoso mostraron una oxidación de mercurio durante la reducción catalítica selectiva de hasta 90% y más. La eliminación de mercurio resultante en depuradores húmedos en la etapa final del proceso, fluctuó entre 84% y 92% con reducción catalítica selectiva en comparación con entre 43% y 51% sin reducción catalítica selectiva. No obstante, las plantas que se alimentan con carbones subbituminosos, mostraron poco cambio en la especiación del mercurio a través de los reactores de reducción catalítica selectiva (Laudal, 2002).

Mediciones *in situ* efectuadas en cuatro centrales eléctricas de carbón en China mostraron que la tasa de oxidación de mercurio elemental dentro de la reducción catalítica selectiva fluctuaba entre 34% y 85%, afectado por el contenido de mercurio total y de cloro en el carbón y la tasa de inyección de NH₃ de la reducción catalítica selectiva (Zhang *et al.*, 2013).

Efectos recíprocos entre los medios para los dispositivos de control de NO_X

Con la oxidación del mercurio mediante reducción catalítica selectiva, existe la posibilidad de aumentar el contenido de mercurio de las cenizas volantes y el yeso resultante de la DGC. El catalizador de la reducción catalítica selectiva podría ser de naturaleza peligrosa. El catalizador de la reducción catalítica selectiva usado se debe regenerar o eliminar de manera ambientalmente racional.

Efectos cruzados entre los medios para los dispositivos de control de NO_X (no relacionados con el mercurio)

El funcionamiento de un sistema de reducción catalítica selectiva suele aumentar el consumo de energía, generalmente hasta en un 3%.

3.3 Técnicas de potenciación de los beneficios paralelos

La potenciación de los beneficios paralelos se puede lograr mediante mezclas de carbón, agregando aditivos al carbón, o mediante otras técnicas que se describen a continuación.

3.3.1 Mezcla de carbón

La mezcla (o conmutación) de carbón en plantas electrogeneradoras se emplea como parte de una estrategia para cumplir los límites de emisión de SO₂ de manera eficaz en función de los costos, siempre que la mezcla de carbón sea compatible con el diseño de la instalación electrogeneradora. Para disminuir las emisiones de SO₂ generalmente se mezclan carbones bituminosos de alto contenido de azufre con carbones subbituminoso de bajo contenido de azufre. Un efecto colateral no deseado de esta estrategia de control de la emisión de SO₂, es que la especiación del mercurio puede verse alterada, reduciéndose la cantidad de mercurio oxidado y aumentándose la cantidad de mercurio elemental, lo cual compromete la captación de mercurio en un sistema de DGC situado en la etapa final del proceso. No obstante, la mezcla de carbones también se puede utilizar para aumentar la

cantidad de mercurio oxidado en el gas de combustión. Además del contenido de mercurio, ciertas características del carbón, como el contenido de cloro y bromo, o el contenido de alcalinidad, son importantes para la eliminación del mercurio y se deben conocer. Generalmente los carbones bituminosos producen una mayor fracción de mercurio oxidado en el gas de combustión que los carbones subbituminosos. Debido a que el mercurio oxidado es hidrosoluble, se capta más fácilmente en sistemas de DGC en húmedo. En consecuencia, la eficiencia de captación de mercurio de los sistemas de DGC depende en gran medida de la fracción de mercurio oxidado en el punto de entrada del sistema de DGC (Miller *et al.*, 2006).

Un ejemplo de mezcla de carbón que se emplea para mejorar la eliminación de mercurio en equipos de control de la contaminación atmosférica situados en la etapa final del proceso se examina más abajo. El cuadro 5 (UNEP, 2010) muestra datos sobre propiedades del carbón bituminoso típico (de Wyoming (Estados Unidos)), y el carbón bituminoso (de Illinois (Estados Unidos)). Cabe señalar que las propiedades que figuran en el cuadro 5 se indican con fines ilustrativos únicamente y varían según el origen del carbón.

Cuadro 5

Comparación de las propiedades de los carbones subbituminoso y bituminoso

Contenido	Carbón subbituminoso, % por peso	Carbón bituminoso, % por peso
Bromo ^a	0,0006	0,02
Cloro ^a	0,003	0,100
Azufre ^a	0,37	4,00
CaO	26,67	3,43
MgO	5,30	3,07
Na ₂ O	1,68	0,60
Hg, ppm	0,1	0,1

^a análisis elemental, conforme se recibió,% por peso

Cabe señalar respecto del cuadro 5 que, aunque en estos datos promediados el contenido de mercurio es el mismo a 0,1 ppm para ambos tipos de carbón, el contenido de cloro varía apreciablemente, entre 0,003% por peso para el carbón subbituminoso y 0,1% para el carbón bituminoso. Además, el contenido de material alcalino (como el CaO) varía entre 3,43% para el carbón subbituminoso y 26,67% para el carbón bituminoso por peso. Esto ilustra que el menor contenido de cloro en los carbones subbituminosos puede dar lugar a una menor oxidación de mercurio y por ello a un mayor porcentaje de mercurio elemental. La mezcla de carbón bituminoso con carbón subbituminoso proporciona el doble beneficio de una mayor concentración de cloro y una menor alcalinidad. En el contexto del control del mercurio, el objetivo de mezclar el carbón sería aumentar la concentración de halógenos mezclando carbón con un contenido de halógenos relativamente alto con carbón de bajo contenido de halógenos que podría utilizarse en la planta.

;Error! No se encuentra el origen de la referencia., que se presenta a continuación, se muestra la tendencia de aumentar la captación de mercurio en un sistema de DGC en seco (DGC en seco + FT) con un aumento de la fracción de carbón bituminoso en una mezcla de carbón bituminoso y subbituminoso (UNEP, 2011). Como puede observarse, la mezcla de carbón ofrece la posibilidad de aumentar la captación de mercurio en casi un 80%. De nuevo, cabe señalar que el aumento de los valores de eliminación de mercurio es de índole ilustrativa y que el aumento de los valores de eliminación de mercurio puede variar con sujeción a las fuentes de los carbones utilizados para la mezcla.



Figura 6. Posible efecto de la mezcla de carbón en la captación de mercurio en DGC en seco

Percentage of US western bituminous coal = Porcentaje de carbón bituminoso occidental de los Estados Unidos

Incremental Hg removal (%) = Aumento de la eliminación de Hg (%)

Así pues, es posible que la mezcla de carbón aumente la oxidación en las plantas alimentadas con carbón de bajo contenido de cloro y alto contenido de calcio. Las características de diferentes tipos de carbón desempeñan una importante función en cuanto a determinar la especiación del mercurio. Esto, a su vez, puede afectar en gran medida la cantidad de mercurio captado en los dispositivos de control de la contaminación existentes, como los sistemas de DGC. El efecto puede ser más pronunciado en plantas equipadas con sistemas de reducción catalítica selectiva, conforme se examinará más adelante.

3.3.2 Aditivos oxidantes del mercurio

La cantidad de mercurio captado generalmente aumenta en la medida que lo hacen los halógenos en el carbón. En consecuencia, para promover el aumento de la captación para carbones con concentraciones de halógenos bajas, con frecuencia se agregan halógenos adicionales, como sales de bromo o de cloro. Alternativamente, se puede añadir HCl o cloruro de amonio (NH₄Cl). Los aditivos halogenados promueven la formación de mercurio oxidado y mercurio unido a partículas, cuya captación en los dispositivos situados en la etapa final del proceso resulta más fácil. Los aditivos halogenados pueden resultar especialmente útiles para mejorar la eliminación de mercurio para unidades alimentadas con carbones de bajo contenido de halógenos. Los aditivos se pueden atomizar sobre el carbón o añadir como sólidos a una corriente de carbón ya sea al inicio del proceso del pulverizador de carbón o se puede inyectar en la caldera.

Se piensa que el bromo tiene una ventaja respecto del cloro debido a que interactúa más activamente con el mercurio que el bromo, Vosteen *et al.*, 2002; Vosteen *et al.*, 2003; Vosteen *et al.*, 2003b; Vosteen *et al.*, 2003c; Buschmann *et al.*, 2005). Se piensa que una trayectoria heterogénea de oxidación es importante bajo condiciones de gases de combustión quemado con carbón pese al hecho de que el contenido de cloro en el carbón es generalmente mucho mayor que el de bromo (Vosteen *et al.*, 2006b, Rini and Vosteen, 2008, Senior *et al.*, 2008, Vosteen *et al.*, 2010). Se realizaron pruebas a escala natural utilizando una solución de agua de 52% por peso de bromuro de calcio como aditivo pre-combustión a una concentración de 25 partes por millón (ppm) en un nivel equivalente de carbón, y la reducción de la emisión de mercurio se aumentó de 55% a 9% en una unidad de 600 MW alimentada con carbón subbituminoso y equipada con un sistema de RCS y DGC en húmedo (Rini and Vosteen, 2009). Pruebas a escala natural realizadas por el Electric Power Research Institute de los Estados Unidos en catorce unidades alimentadas con carbones de bajo contenido de cloro dieron por resultado una oxidación de mercurio de los gases de combustión superior a 90% para las adiciones de bromuro, equivalente a entre 25ppm y 300ppm en el carbón (Chang *et al.*, 2008).



Figura 7. Eficacia de los aditivos basados en bromo y los aditivos basados en cloro con diferentes carbones (PRB-carbón subbituminoso; TxL-carbón lignito; NDL-carbón lignito)

Reduction of Baseline Elemental Hg (% of baseline Hg (0)) = Reducción de Hg elemental de nivel de referencia (% de Hg de nivel de base (0))

Halogen Addition Rate (ppmw in coal, dry) = Tasa de adición de halógenos (ppmh en carbón, seco)

En la figura 7 se muestra una comparación del desempeño de los aditivos basados en bromo y los aditivos basados en cloro en las calderas d alimentadas con distintos tipos de carbón. En esta comparación se presentan las reducciones porcentuales del mercurio elemental de referencia en función de la tasa de adición de halógenos (EPRI, 2006; Vosteen and Lindau, 2006; Chang *et al.*, 2008). Como se puede observar en la figura 7, para cualquier cantidad de adición de halógeno, el bromo resultó mucho más eficaz que el cloro para disminuir la cantidad de mercurio elemental de referencia. Se pudo lograr un 80% de reducción del mercurio elemental de referencia añadiendo menos de 200 ppm de aditivo basado en bromo. Fue necesario agregar mucho más aditivo basado en cloro (aproximadamente de un orden de magnitud) para lograr el mismo nivel de reducción de mercurio elemental de referencia.

Efectos cruzados entre los medios para los aditivos oxidantes del mercurio

El empleo de aditivos oxidantes del mercurio puede tener repercusiones en la caldera, los sistemas de control de la contaminación atmosférica, las emisiones y la medición de las emisiones. Su empleo aumenta el potencial de corrosión en los precalentadores de aire y DGC en húmedo (Srinivasan y Dehne, 2013). El aditivo de bromo o el carbón activado bromado genera un aumento del bromo en las cenizas volantes (Dombrowski *et al.*, 2008). Los halógenos añadidos presentes <u>en</u> el carbón pueden emitirse desde la chimenea (ICR, 2010). Las mediciones del mercurio pueden resultar muy difíciles en presencia de bromo en el gas de combustión. También existe la posibilidad de que las descargas de bromo resultantes de la DGC formen subproductos de desinfección en plantas de agua potable aguas abajo de centrales eléctricas de carbón, así como de que repercutan en otros contaminantes, como el Se (McTigue et al, 2014; Richardson, *et al.*, 2007; BREF, 2013). Todavía no se ha podido esclarecer toda la variedad de incertidumbres científicas vinculadas a las liberaciones de contaminantes resultantes de la adición de bromo.

3.3.3 Aditivos agregados al depurador húmedo para el control de la reemisión de mercurio

La absorción de mercurio oxidado, seguida de su retención en una fase acuosa, constituye la base de la contribución de beneficio paralelo proporcionada por los depuradores húmedos de SO2. No obstante, dicho esto, existen muchos casos documentados en que los depuradores no pueden retener todo el mercurio en fase acuosa que ha sido absorbido. Esta condición se mide como una mayor concentración de mercurio elemental que sale del depurador que la que entra en el depurador y se la ha denominado "reemisión de mercurio" (Keiser *et al.*, 2014).

En la reemisión de mercurio desde un depurador húmedo, el mercurio iónico soluble se reduce a la forma insoluble elemental, lo cual da lugar a su liberación de regreso al gas de combustión. En la figura 8, que se presenta a continuación, se muestra la trayectoria química mediante la cual pueden tener lugar la absorción y la reemisión.



Figura 8. Ilustración de la absorción/desabsorción de mercurio en el gas de combustión a través de un sistema de DGC en húmedo (Keiser *et al.*, 2014)

Flue Gas WFGD inlet = Entrada de los gases de combustión en la DGC en húmedo WFGD Scrubber Liquor water based (aq) = Solución de base acuosa (aq) de la DGC en húmedo Flue Gas Stack = Chimenea de los gases de combustión

(g) = gas phase; (aq) = water phase = (g) fase gaseosa; (aq) = fase acuosa

Se ha dedicado mucho esfuerzo a la elaboración de técnicas y productos para evitar la reemisión de mercurio, y un determinado número de esas técnicas y esos productos se han comercializado. En principio, todas estas técnicas se basan en un método de reducir el contenido de mercurio soluble en la solución del depurador. Esto se logra ya sea mediante la absorción del mercurio iónico en una partícula por la precipitación del mercurio iónico fuera de la solución (Chethan *et al.*, 2014).

En la técnica de absorción, el carbón activado absorbe al mercurio iónico. El carbón activado se añade a la solución del depurador ya sea directamente en los conductos de la solución del depurador o se inyecta en el gas de combustión en la etapa inicial del depurador. El carbón activado se elimina del depurador mediante el paso de desagüe.

Se han determinado varios agentes de precipitación que se pueden agrupar en cinco categorías diferentes: primera, sulfuros inorgánicos; segunda, sulfuros orgánicos; tercera, compuestos orgánicos que contienen nitrógeno y azufre; cuarta, compuestos orgánicos que contienen oxígeno y azufre; y quinta, polímeros de bajo peso molecular que contienen azufre (Keiser *et al.*, 2014).

Efectos recíprocos entre los medios de los aditivos agregados al depurador húmedo

Según sea el aditivo agregado al depurador, el mercurio captado sale del depurador ya sea en fase líquida o sólida.

3.3.4 Catalizador selectivo de la oxidación de mercurio

Es bien conocido que los catalizadores de la reducción catalítica selectiva pueden oxidar el mercurio elemental emitido desde calderas de carbón en estado gaseoso y forma particulada (Laudal *et al.*, 2002). No obstante, la magnitud de oxidación del mercurio en el catalizador de la reducción catalítica selectiva se correlaciona con la magnitud de oxidación y conversión del SO₂ que forma SO₃, el cual puede causar contaminación del calentador de aire, corrosión de la chimenea y penachos visibles en la chimenea.

En consecuencia, se ha desarrollado un tipo especial de catalizador de la reducción catalítica selectiva que logra una alta oxidación del mercurio y una alta eliminación de NO_x acompañadas de una baja conversión simultánea de SO_2 -a- SO_3 (conocida por catalizador selectivo de oxidación de mercurio). El fundamento de este enfoque es oxidar tanto mercurio elemental como sea posible para después posibilitar que en la etapa final del proceso el sistema de control de la contaminación atmosférica elimine el mercurio oxidado (Favale *et al.*, 2013).

Un catalizador de reducción catalítica selectiva de oxidación selectiva de mercurio que aumente la magnitud de oxidación del mercurio y a la vez mantenga su capacidad original de reducción catalítica selectiva potencia la eliminación de mercurio en una técnica para generar beneficios paralelos (Bertole, C., 2013). En algunas plantas existentes en Norteamérica, los catalizadores de reducción catalítica selectiva ya han sido reemplazados por catalizadores de reducción catalítica selectiva de altos estados de oxidación del mercurio. Ha quedado confirmado que el reemplazo parcial también puede disminuir la concentración de mercurio en el gas de chimenea (Favale *et al.*, 2013).

Efectos recíprocos entre los medios para el catalizador selectivo de la oxidación de mercurio

El empleo de un catalizador selectivo de la oxidación de mercurio posiblemente aumente el contenido de mercurio en las cenizas volantes y el yeso del DGC. El catalizador empleado se debe regenerar o eliminar de manera ambientalmente racional.

3.4 Inyección de carbón activado para el control específico del mercurio

Los sorbente con o sin tratamiento químico pueden emplearse para ser inyectados a fin de lograr la eliminación del mercurio. A partir del decenio de 1990, para controlar el mercurio en Alemania se ha aplicado la inyección de sorbente en el gas de combustión de las calderas caldeadas con carbón (Wirling, 2000, y en los Estados Unidos se ha implementado en más de 100 sistemas a escala real (GAO, 2009; Amar *et al.*, 2010). En los Estados Unidos la tecnología de inyección de carbón activado se ha aplicado comercialmente desde alrededor de 2005 (ICAC, 2010a, Amar et.al, 2010). Además, esa tecnología ha sido demostrada en una central eléctrica en Rusia, alimentada con carbón ruso (USEPA, 2014). A partir de 2007, en varios estados de los Estados Unidos, como Massachusetts, Nueva Jersey y Connecticut, en muchas calderas existentes alimentadas con carbón en las que se usan carbones bituminosos o subbituminosos, la inyección de carbón activado se ha utilizado habitualmente a fin de cumplir los valores límite de emisión reglamentarios, comprendidos entre 1,1 y 3,3 gramos por Gigawatt-hr (lo cual representa un control de entre 85% y 95%). El cumplimiento reglamentario de

estos valores límite de emisión reglamentarios se ha demostrado empleando mediciones efectuadas mediante sistemas de monitorización continua de las emisiones o métodos de trampa con sorbente (Massachusetts Department of Environmental Protection, 2015; e informes similares emitidos por los departamentos ambientales estatales de Nueva Jersey y Connecticut). La inyección de carbón activado requiere un dispositivo de control de la materia particulada situado en la etapa final del sistema.

En el cuadro 6 que figura a continuación se muestran los valores de emisión de cuatro centrales eléctricas de carbón con técnicas de reducción específica del mercurio en los Estados Unidos.

Cuadro 6

Niveles de emisión de centrales eléctricas de carbón con inyección de carbón activado (ICA)

Nombre	Tipo de carbón	Nivel de emisión normalizado (μ g/Nm ³) (normalizado a 6% de contenido de O ₂)	Período promediado	Tamaño de caldera (MWth)	Técnica de tratamiento de los gases de combustión
Oak Grove, Caldera 1 (EE.UU.)	lignito	<0,80 en 2012	Mensual / cont.	870	FT+RCS+DGC + ICA
PPI Montana Corette (EE.UU.)	subbituminoso	0,9	Cont.	163	ICA con CAP-C+ PE
Brayton Point, Unidades 1,2,3 (combinadas), Massachusetts, (EE.UU.)	bituminoso	0,2	Anual, media móvil de12 meses	1 350	ICA+ RCS+PE+ASA
Bridgeport Harbor, Unidad # 3, Connecticut, (EE.UU.)	bituminoso	0,2-0,5	periódico	400	ICA + PE

Nota: CAP-C: carbón activado pulverizado compatible con el cemento; los datos corresponden al año 2010, salvo para Oak Grove.

ASA = absorbedor de secador por aspersión

3.4.1 Inyección de un sorbente sin tratamiento químico

Entre algunos de los factores que afectan la eficacia de un determinado sorbente respecto de la captación de mercurio figuran las propiedades físicas y químicas del sorbente, la tasa de inyección del sorbente, los parámetros de los gases de combustión (como la temperatura, las concentraciones de especies halógenos, la concentración de SO₃) y la configuración de los sistemas de control de la contaminación atmosférica existentes (Pavlish *et al.*, 2003; Srivastava *et al.*, 2006; Martin, 2009).

En la figura Figura se brinda un resumen de varios ensayos efectuados hace más de 10 años empleando inyección de carbón activado sin tratar cuatro centrales eléctricas (Pleasant Prairie, Gaston, Salem Harbour y Brayton Point). La eficiencia de eliminación de mercurio mediante inyección de carbón activado sin tratar depende en gran medida de la categoría del carbón y el tipo de control de materia particulada que se empleen en la planta. En la central eléctrica de Pleasant Prairie se utilizó carbón de bajo contenido de azufre proveniente de la cuenca del río Powder y estaba equipada con un precipitador electrostático frío. El carbón de la cuenca del río Powder es de tipo subbituminoso de baja categoría, bajo contenido de cloro y alto contenido de calcio, lo cual dificulta la oxidación del mercurio mediante cloro en los gases de combustión. La invección de carbón activado no resultó eficaz para el control del mercurio en esta planta, cuyas emisiones de mercurio consisten predominantemente en mercurio elemental, debido a que el carbón activado sin tratar no es eficaz para captar el mercurio elemental no reactivo. En marcado contraste, en la central eléctrica Gaston se demostró que la inyección de carbón activado resultó extremadamente eficaz para controlar las emisiones de mercurio de esa planta que se alimenta con carbón bituminoso de bajo contenido de azufre y está equipada con un precipitador electrostático caliente seguido de un filtro textil pequeño, diseñado especialmente, llamado colector de partículas híbrido compacto. La invección de carbón activado sin tratar tuvo lugar en el punto de salida del precipitador electrostático caliente debido a que le temperatura en el punto de entrada era demasiado elevada. El colector de partículas híbrido compacto se utilizó para eliminar el carbón invectado. La aplicación de un colector de partículas híbrido compacto como medio eficaz para controlar el mercurio quedó demostrado en la central eléctrica de Gaston.

En algunos casos la eliminación de bajo contenido de mercurio mediante carbón activado sin tratar es resultado de una combinación de niveles más bajos de cloro en el carbón subbituminoso de los Estados Unidos y la neutralización de especies de halógenos mediante niveles elevados de sodio y calcio en las cenizas volantes de carbón subbituminoso. Como resultado, en la corriente de gas de combustión hay poco cloro libre para la oxidación del mercurio. La oxidación del mercurio (con cloración de la superficie como paso inicial) es necesaria para la captación de mercurio elemental por el carbón activado sin tratar y, en general, la eficiencia de la captación de mercurio con carbón activado sin tratar aumenta con la cantidad de mercurio oxidado presente en el gas de combustión (US DOE, 2005).

En consecuencia, la captación de mercurio con carbón activado sin tratar puede verse limitada en plantas que se alimentan con carbones de baja categoría, como el lignito y el carbón subbituminoso.



Figura 9. Comprobación de la eficiencia de eliminación de mercurio en función de la tasa de inyección de carbón activado sin tratar

Mercury removal rate (%) = Tasa de eliminación de mercurio (%) Sorbent injection rate (kg/million m3) = Tasa de inyección de sorbente (kg/millón m³) Gaston test = Ensayo de Gaston Salem Harbor test = Ensayo de Salem Harbor Pleasant Prairie test = Ensayo de Pleasant Prairie Brayton Point test = Ensayo de Brayton Point

3.4.2 Inyección de sorbente tratado químicamente

Para superar las limitaciones antes descritas y vinculadas al uso de carbón activado sin tratar para el control del mercurio en las centrales eléctricas, se han desarrollado sorbentes de carbón activado tratado (Nelson, 2004 y Nelson *et al.*, 2004). El tratamiento empleado más frecuentemente y que ha demostrado ser el más eficaz para potenciar la eficacia del carbón activado ha sido la bromación.

En relación con el carbón activado sin tratar, el carbón activado bromado:

a) Amplía la utilidad de la inyección de sorbente a situaciones en que el carbón activado sin tratar podría no ser eficaz;

b) En general, puede manipularse a tasas de inyección más bajas, lo cual aminora tanto las repercusiones en la planta como el contenido de carbón en las cenizas volantes captadas;

c) Mejora la eficacia con carbones de bajo contenido de cloro.

Durante ensayos a escala real sobre el terreno de carbón activado tratado químicamente inyectado en la etapa final del dispositivo existente de materia particulada se observó una mejora de la eficacia en el control del mercurio (Feeley *et al.*, 2008), la cual se muestra en la figura10. Como puede verse en la figura 10, la mejora de la eficiencia de la captación de mercurio se logró empleando tasas de inyección relativamente bajas de carbón activado tratado en centrales eléctricas alimentadas con carbones de bajo contenido de cloro. El carbón activado

tratado logró una captación de mercurio superior a 90% a una tasa de inyección de alrededor de 50 mg/m³ (Feeley *et al.*, 2008). Se necesitaron mayores tasas de inyección para lograr una alta eficiencia de eliminación de mercurio cuando se utilizó carbón activado sin tratar, y en algunos casos no fue posible lograr un 75% de captación.



Figura 4. Comparación de la eficacia con carbón activado sin tratar y con carbón activado tratado para la eliminación de mercurio

Mercury removal (%) = Eliminación de merurio (%) ACI rate (lb/MMacf) = Tasa de inyección de carbón activado (lb/MMpc) Lignite/FF-Treated ACI = lignito/FT - ICA tratado Lignite/FF-Untreated ACI = lignito/FT - ICA sin tratar Lignite/ESP – Treated ACI = Lignito/PE – ICA tratado Lignite/ESP – Treated ACI = Lignito/PE – ICA sin tratar PRB/ESP – treated ACI = CRP/PE – ICA tratado PRB/ESP – Untreated ACI = CRP/PE – ICA tratado

3.4.3 Restricciones relativas a la aplicabilidad de la inyección de carbón activado

A pesar de que el método de inyección de carbón activado se está implementando comercialmente en múltiples y diversas aplicaciones, aún restan algunas cuestiones por resolver, entre las que figuran la comerciabilidad de las cenizas volantes para los fabricantes de hormigón, y el efecto del SO₃ en la eficacia de los sistemas de inyección de carbón activado.

Un sistema típico de inyección de carbón activado se encuentra situado en la etapa inicial de un dispositivo de control de materia particulada, que conduce a la mezcla del sorbente y las cenizas volantes. Si bien esto no es motivo de preocupación en los casos en que las cenizas volantes no se venden para la producción de hormigón, esta mezcla puede afectar negativamente el uso de las cenizas volantes en la producción de hormigón. La calidad del hormigón es especialmente sensible respecto del contenido de carbón, y también se ve afectada por la magnitud física del carbón presente en las cenizas volantes.

Un método eficaz para eliminar la contaminación por ceniza volante es agregar un filtro textil adicional en la etapa final del precipitador electrostático existente o inyectar el carbón activado después del dispositivo de control situado en la materia particulada y en un DGC en húmedo, lo cual podría afectar la calidad del yeso producido por la DGC (Miller *et al.*, 2014; Mimna *et al.*, 2014). Además, en algunas plantas alimentadas con carbón de bajo contenido de mercurio y que utilizan filtros textiles para controlar la materia particulada, la cantidad de carbón activado tratado necesaria para obtener una reducción de mercurio superior al 85% es de solo 8 mg/m³. En esos casos, la presencia de carbón activado en las cenizas volantes podría no afectar la venta de ceniza volante para la producción de hormigón.

Se han desarrollado sorbentes de carbón compatibles con el hormigón que posibilitan a algunas centrales eléctricas alimentadas con carbón seguir comercializando las cenizas volantes para la producción de hormigón (Nelson *et al.*, 2006; Landreth at al., 2012). En los Estados Unidos esos sorbentes se emplean comercialmente.

También se han realizado ensayos con otros sorbente sin carbón diseñados para preservar la calidad de las cenizas volantes y a la vez posibilitar obtener tasas de inyección de sorbente capaces de producir hasta un 85% de eliminación de mercurio (Kang *et al.*, 2007). Similarmente, se han elaborado técnicas para El tratamiento posterior de las cenizas volantes para eliminar carbón sin quemar y carbón activado. Entre ellas figuran el tratamiento térmico de las cenizas volantes y la separación electrostática del carbón de las cenizas volantes.

Los ensayos han demostrado que el SO₃ en el gas de combustión, incluso en bajas concentraciones, puede interferir con la eficacia de los sistemas de inyección de carbón activado. Parece ser que el SO₃ compite con el mercurio por los sitios de adsorción en la superficie del sorbente, limitando de esa manera su eficacia. Este fenómeno puede ser especialmente importante para aplicaciones de la inyección de carbón activado en las plantas alimentadas con carbón de alto contenido de azufre. Una posible solución para la interferencia ocasionada por la cuestión del SO₃ es la inyección combinada de sorbentes de mercurio y materiales alcalinos. Se están usando algunos materiales alcalinos según se sugiere en Feeley and Jones (2009). Entre ellos figuran el hidróxido de calcio (Ca(OH)₂), el bicarbonato de sodio (NaHCO₃) y el sesquicarbonato de sodio (trona).

Efectos recíprocos entre los medios para la inyección de carbón activado

El uso de métodos de inyección de carbón activado no compatible con el hormigón puede dar por resultado la pérdida del uso de las cenizas volantes en el hormigón, y en consecuencia puede aumentar las cantidades de cenizas volantes enviadas a los vertederos. Los ensayos realizados con dos carbones activados comerciales indican que el mercurio captado mediante carbón activado es lo suficientemente estable para proporcionar una quelación permanente del mercurio en los sorbentes del mercurio de carbón activado después de su eliminación (Graydon *et al.*, 2009; US EPA, 2006; US EPA, 2009a).

La inyección de carbón activado situada en la etapa inicial del dispositivo de control de la materia particulada afecta la calidad de las cenizas volantes como consecuencia de la mezcla del carbón activado y las cenizas volantes. Existe la posibilidad de que ocurra una liberación secundaria de mercurio a partir de las cenizas volantes cuando esta se expone a temperaturas elevadas para su reutilización, por ejemplo, en la producción de cemento o ladrillos (Pflughoeft-Haassett et al, 2007).

3.5 Costo de las tecnologías para el control del mercurio

El control de la emisión de mercurio puede realizarse como una eliminación de beneficio paralelo mediante el equipo ya emplazado, que podría haber sido instalado con una finalidad diferente. Definir el costo de la eliminación del mercurio como beneficio paralelo resulta complejo debido a que es preciso tener en cuenta el prorrateo del costo entre los costos del control del mercurio y los de controlar otros contaminantes, como la materia particulada, el SO₂ o los NO_X (Sloss, 2008). Generalmente la reducción de mercurio mediante efectos obtenidos como beneficios paralelos (la instalación de tecnologías como la desulfuración de los gases de combustión y la reducción catalítica selectiva, que también reducen las emisiones de mercurio) pueden considerarse como de costo mínimo o incluso nulo. Esto se debe a que las tecnologías de elevado gastos de infraestructura, como la reducción catalítica selectiva y la desulfuración de los gases de control del mercurio. Alternativamente, el control del mercurio puede realizarse mediante una tecnología diseñada específicamente para ese fin, como la inyección de carbón activado a un costo mucho menor siempre que ya exista un dispositivo de control de la materia particulada. Asignar costos a esto último resulta más sencillo.

Existen tres componentes de los gastos resultantes de la aplicación de tecnología diseñada específicamente para el control de las emisiones de mercurio: los gastos de inversión, los gastos fijos de funcionamiento y mantenimiento, y los gastos variables de funcionamiento y mantenimiento. Para la inyección de carbón activado, se estima que los gastos variables de funcionamiento y mantenimiento son pequeños incluso cuando constituyen un componente importante del gasto total (EPA, 2005; Amar *et al.*, 2010) debido a que los gastos de inversión son relativamente bajos. Esto depende de la aplicación. Los requisitos del sorbente pueden variar apreciablemente entre diferentes lugares. Los principales componentes de los gastos variables de funcionamiento y el costo de la eliminación. También se puede producir la pérdida de ingresos provenientes de las ventas de cenizas volantes debido a la contaminación de estas por carbón activado. Para resolver esto, se han desarrollado los denominados carbones activados "compatibles con el hormigón", conjuntamente con tecnologías para separar el carbón activado de las cenizas volantes.

3.5.1 Costos de las tecnologías para el control del mercurio como beneficio paralelo

Los gastos de capital efectivos del control de la contaminación atmosférica en una instalación determinada suelen ser de propiedad y convenidos durante negociaciones directas entre los vendedores de tecnología y sus

clientes. No obstante, una parte sustancial de la información relativa a los costos es de dominio público, y esto se presenta más adelante. A la hora de evaluar esos datos se deben cumplir varias directrices generales:

- Los gastos de inversión para la nueva instalación pueden variar con sujeción a los factores de redundancia empleados para el diseño, así como a las opciones de financiación prevalecientes a nivel local (por ejemplo, tasas de remuneración del capital);
- Los gastos de inversión para una instalación de reconversión pueden variar con sujeción a las condiciones en el lugar, como la disponibilidad de espacio, y el denominado "factor de dificultad de la reconversión;"
- El costo nivelado del equipo de control varía según el coeficiente de capacidad de la planta. Generalmente el costo nivelado disminuye en la medida en que el coeficiente de capacidad aumenta (Celebi, 2014).

Los costos de las tecnologías de control varían apreciablemente cuando se aplican a diferentes países. En los cuadros 7 y 8 se muestran los costos de la tecnología de beneficio paralelo en China y los Estados Unidos. Cabe observar que los gastos de capital de un depurador para la DGC en húmedo instalado en una unidad de 600 MW pueden ser 20 veces menores en China que en los Estados Unidos. Cabe señalar que, al considerar la aplicación a nivel nacional, o incluso regional, de las mejores técnicas disponibles se debe tener en cuenta un rango de costos para cualquier mejor técnica disponible en lugar de una cifra exacta. En este contexto, los valores que figuran en los cuadros 7 y 8 se deben considerar como de carácter indicativo únicamente, y también se debe hacer referencia a otros datos sobre costos (por ejemplo, UK Department of Trade and Industry (2000); Sargent and Lundy (2007)).

No obstante, los sistemas de control de la contaminación atmosférica convencionales no están diseñados específicamente para controlar las emisiones de mercurio, y por consiguiente resulta necesario prorratear los costos totales de las tecnologías para el control del mercurio como beneficio paralelo entre diferentes contaminantes del aire. En un estudio realizado en China (Ancora *et al.*, 2015) se empleó un método de prorrateo de contaminante equivalente basado en la repercusión de cada contaminante en la salud y el medio ambiente y se distribuyó el costo anual total entre el mercurio, la PM_{10} , el SO_2 y los NO_X (véase el cuadro 9).

Cuadro 7

DCCA	Capacidad (MW)	Gasto de capital (CNY/kW)	Gastos de F y M (CNY/kW/año)
PE	<100	108 ± 8	7±2
PE	<300	100±7	6±2
PE	>300	94±7	5±2
FT	<100	91±8	$10\pm\!4$
FT	<300	80±7	9±3
FT	>300	71±6	9±3
DGChúmedo	<100	736±178	74±29
DGChúmedo	<300	410±99	56±22
DGChúmedo	>300	151±37	36±14
RCS	<100	123±29	43±18
RCS	<300	99±23	31±13
RCS	>300	75 ± 18	20±8

Costos de los dispositivos para el control de la contaminación en centrales eléctricas (CNY/kQ, 2010 Yuan), China (Ancora *et al.*, 2015)

Clave: SCCA – dispositivo de control de la contaminación atmosférica; CNY – yuan renminbi; FyM – funcionamiento y mantenimiento

Cuadro 8

Gasto de capital de la tecnología de beneficio paralelo en los Estados Unidos (dólar EE.UU./kW, dólares de 2012) (US EPA, 2013)

Tecnología	Capacidad de la unidad, MW	Tipo de carbón	Gasto de capital total (dólar EE.UU./kW)	Total de gastos de F y M, fijos y variables (dólar EE.UU./MWh)
DGC húmedo	500	Bituminoso	531	11,52
ASA DGC	500	Subbituminoso	470	10,45
RCS	500	Bituminoso	274	1,85
FT	500	Bituminoso	195	1,02

Cuadro 9

Gastos de combinaciones de sistemas de control de la contaminación atmosférica (SCCA) prorrateadas para diferentes contaminantes para una unidad de 600MW, China (millones de CNY, yuan de 2010) (Ancora *et al*, 2015)

Combinación de SCCA	Total de gastos anuales	Gastos prorrateados para la eliminación de Hg	Gastos prorrateados para la eliminación de PM10	Gastos prorrateados para la eliminación de SO2	Gastos prorrateados para la eliminación de NOx
PE	8,324	0,479	7,845	-	-
FT	9,241	1,167	8,075	-	-
PE+DGChúmedo	39,871	1,613	11,571	26,687	-
RCS+PE+ DGChúmedo	56,992	2,200	14,636	33,759	6,396
FT+ DGChúmedo	40,789	2,181	11,759	26,849	-
RCSR+FT+ DGChúmedo	57,909	2,874	14,811	33,817	6.407

3.5.2 Costos de las técnicas para potenciar los beneficios paralelos y de la inyección de carbón activado

Los costos de la inyección de carbón activado incluyen dos componentes: primero, los gastos de capital para el almacenamiento de los sorbentes y el equipo de inyección; y, segundo, los gastos fijos y variables de funcionamiento y mantenimiento (vinculados con el sorbente fungible). Para evaluar el costo de la eliminación de mercurio mediante la vía de los beneficios paralelos, se debe establecer una diferencia entre los gastos de inversión y los de funcionamiento y mantenimiento de los sistemas de control de la contaminación atmosférica, como la desulfuración de los gases de combustión y la reducción catalítica selectiva, que están bien definidos, y el costo de potenciar u optimizar la eliminación de mercurio en esos sistemas de control de la contaminación atmosférica.

En general, el costo de las técnicas de potenciación de los beneficios paralelos resulta difícil de evaluar por cuanto está sujeto a múltiples variables, como el origen y la calidad del carbón, la magnitud del reacondicionamiento necesario para los controles de materia particulada existentes (en el caso de los precipitadores electrostáticos), o los regímenes de funcionamiento de los sistemas de DGC en húmedo específicos para cada sitio. Como resultado, los costos relativos se calcularon primeramente para los enfoques examinados en el presente documento, los cuales se muestran en el cuadro 10, que se basaron, entre otras cosas, en la información presentada en el documento de orientación para la optimización del proceso_(UNEP, 2010). Los gastos relativos de inversión y de funcionamiento y mantenimiento que figuran en el cuadro 10 se deben tratar únicamente como indicaciones de tendencias, y no deben interpretarse como directrices aplicables universalmente a la selección de enfoques eficaces en función de los costos para el control de las emisiones de mercurio provenientes de centrales eléctricas o calderas alimentadas con carbón que podrían estar ubicadas en diferentes países. Las condiciones económicas predominantes a nivel local (por ejemplo, el costo de los suministros y materiales, la eficiencia y los costos de mano de obra, transporte, y otros) siempre deben tenerse en cuenta durante la selección de una opción de control del mercurio, y a la vez reconocer el hecho de que muchos mercados para los equipos de control de las emisiones y muchas compañías de obras de construcción también tienen un carácter mundial (Pacyna et al., 2010).

Cuadro 10

Enfoque	Gastos de inversión	Gastos de funcionamiento y mantenimiento	Observaciones
Lavado del carbón	Moderados	Bajos	El lavado es menos costoso que el tratamiento químico.
Mezcla del carbón	Muy bajos	Muy bajos	Podría requerir ajuste y/o reacondicionamiento de los pulverizadores
Aditivos oxidantes del Hg	Muy bajos	Bajos	Los aditivos halogenados aumentan apreciablemente la oxidación y captación del Hg
Aditivos para el control de la reemisión	Muy bajos	Bajos	La posibilidad de reemisión del Hg debe mitigarse
Catalizador selectivo de reducción catalítica selectiva de oxidación de Hg*	Bajos	Bajos	Se refiere únicamente al catalizador específico para Hg, podría requerir mezcla de carbón
Inyección de carbón activado (ICA)	Bajos	Bajos a moderados	La preservación de la calidad de la ceniza plantea un problema. Mayores costos incrementales para los sorbentes "compatibles con el hormigón"

Costo relativo de la eliminación de mercurio para varios métodos

* Con DGC húmedo en la etapa final del proceso

Cuadro 11

Gastos de inversión de la inyección de carbón activado en los Estados Unidos (dólar EE.UU./kW, dólares de 2007)

Tecnología ——	Capacidad de la unidad, MW			
	100	300	500	700
ICA	3 a 8	2 a 6	2 a 5	2 a 5

Notas:

Los datos del cuadro 11 proceden de los cuadros 5 a 16 en USEPA, 2010

Los rangos de costos corresponden a inyección de carbón activado pulverizado con FT o precipitador electrostático en el lado

frío

El caso examinado corresponde a carbón bituminoso y otros supuestos en EPA Base Case v.4.10

Una sensibilidad relativamente baja de los gastos de inversión de la inyección de carbón activado respecto de la capacidad de la planta, según se muestra en el cuadro 11, puede interpretarse como que da lugar a una eficacia en función de los gastos comparable a la eliminación del mercurio mediante inyección de carbón activado (costo de eliminar una masa unitaria de mercurio) para plantas pequeñas y grandes (por ejemplo, caldera industrial pequeña c. caldera grande de central electrotérmica). Un análisis a fondo de los costos de la inyección de carbón activado para el control de las emisiones de mercurio (USEPA, 2010), del cual se derivó el cuadro 11, arrojó gastos de inversión en 2007 que fluctuaban entre 2 y 8 dólares EE.UU./kW según la configuración, tipo carbón activado (estándar o modificado), y capacidad de la planta (entre 100 MW y 700 MW). Cabe señalar que en el cuadro 11 los valores de los costos no incluyen los gastos de inversión correspondientes a filtros textiles o precipitadores electrostáticos. El costo de instalación de un nuevo filtro textil o cámara para filtro textil fluctúa entre 55 dólares EE.UU./kW y 70 dólar EE.UU./kW, independientemente de la capacidad de la planta. Para el mismo rango de variables, el estudio calculó un gasto fijo de funcionamiento y mantenimiento de entre 0,03 dólar EE.UU./kW y 0,1 dólar EE.UU./kW/año.

El costo efectivo del control del mercurio también estará sujeto al sistema de control de materia particulada que se emplee. En el cuadro 12 se muestran los gastos de funcionamiento para el precipitador electroacústico y los filtros textiles del colector de partículas híbrido compacto. Las estimaciones corresponden a una planta de 250 MW con una capacidad de 80% para caldear carbón bituminoso y suponen que el costo del sistema colector de partículas híbrido compacto de 50 dólar EU.UU./kW (12,5 millones de dólares EE.UU.).

Cuadro 12

Gastos de funcionamiento para los sistemas de inyección de carbón activado (en una planta de 250 MW) seguido de precipitador electrostático o filtro textil para carbones bituminosos (IJC, 2005)

	Precipitador electrostático	Sistema colector de partículas híbrido compacto
Eliminación de mercurio,%	70	90
Tasa de inyección de carbón activado	160	48
pulverizado, kg/Macm		
Costo de inyección de carbón activado	790 000	790 000
pulverizado, dólar EE.UU.		
Costo del carbón activado, dólar EE.UU.	2 562 000	796 000

Los costos del sorbente están sujetos a las características del carbón, el tipo de sistemas de control de la contaminación atmosférica existentes en la planta, y el nivel de captación de mercurio requerido. En Jones y otros (2007) se enumeran los costos de carbones provenientes de diferentes suministradores, que fluctúan entre 0,87 dólares de los EE.UU./kg y 2,11 dólares de los EE.UU./kg.

El tipo de carbón activado afecta tanto la tasa de inyección como el gasto de funcionamiento El precio unitario de carbón activado bromado puede ser un 30% mayor que el del carbón activado sin tratar. No obstante, la eficacia del carbón activado bromado puede ser apreciablemente mejor que la del carbón activado sin tratar para ciertos tipos de carbón (Chang *et al.*, 2008).

4 Mejores técnicas disponibles y mejores prácticas ambientales para la combustión del carbón

En el capítulo introductorio del presente documento de directrices se describen los principios generales para la opción de las mejores técnicas disponibles y las mejores prácticas ambientales para las categorías de fuentes puntuales enumeradas en el anexo D. Aquí nos centramos en la selección de los controles del mercurio en el sector de la combustión de carbón.

4.1 Mejores técnicas disponibles

Existen cuatro tipos principales de medidas de control para las emisiones de mercurio a la atmósfera provenientes de centrales eléctricas y calderas industriales alimentadas con carbón.

4.1.1 Medidas primarias para reducir el contenido de mercurio del carbón

El primer tipo consta de la eliminación del mercurio antes de la combustión. El lavado, la selección o la mezcla del carbón son tecnologías eficaces para mejorar la eficiencia en el uso del carbón y para reducir la emisión de contaminantes del aire. No obstante, la medida en que el lavado del carbón se ha aplicado en las centrales eléctricas de carbón y en las calderas industriales de carbón ha sido muy baja, y la proporción de lavado de carbón ha crecido lentamente, porque por sí mismo no constituye una mejor técnica disponible. Sin embargo, cuando se combina con las medidas de control descritas a continuación, puede proporcionar reducciones razonables de las emisiones de mercurio.

4.1.2 Medidas para reducir las emisiones de mercurio durante la combustión

El segundo tipo de medidas de control incluye la eliminación del mercurio durante la combustión. El empleo de una caldera de lecho fluidizado desempeña una función importante en la eliminación de mercurio en la etapa final del proceso. Revisten particular importancia los porcentajes mucho mayores de mercurio particulado en el gas de combustión proveniente del lecho fluidizado en comparación con el caldeo del carbón pulverizado. Este alto porcentaje de mercurio presente como materia particulada da lugar a una mayor eficiencia en la eliminación del mercurio de los filtros textiles o precipitadores electrostáticos situados en la etapa final del proceso. No obstante, cabe señalar que el uso de una caldera de lecho fluidizado no constituye por sí mismo una mejor técnica disponible.

4.1.3 Eliminación del mercurio como beneficio paralelo de los sistemas convencionales para el control de la contaminación atmosférica

El tercer tipo de medidas de control para la eliminación del mercurio consiste es el uso de sistemas de control de la contaminación atmosférica que se emplean principalmente para eliminar materia particulada (precipitador electrostático, filtro textil o una combinación de ambos,), SO_2 (DGC en seco o en húmedo), y NO_X (reducción catalítica selectiva), pero puede dar por resultado reducciones apreciables de las emisiones de mercurio como beneficio paralelo. En algunos países, la eliminación de mercurio como beneficio paralelo es la primera medida que se tiene en cuenta para la reducción de las emisiones de mercurio provenientes de centrales eléctricas o calderas industriales alimentadas con carbón.

En la sección 3.2 precedente se muestran los niveles de emisión y las eficiencias de eliminación logradas mediante la aplicación de los sistemas de control de la contaminación atmosférica. Esto demuestra que la combinación de reducción catalítica selectiva, precipitador electrostático y desulfuración de los gases de combustión, que se emplea ampliamente en la centrales eléctricas de carbón en Europa, los Estados Unidos, China y Japón, pueden lograr eficiencias de eliminación de hasta un 95% y una concentración de menos de 1 µg/Nm³ de mercurio en el gas de combustión de plantas alimentadas con carbón duro.

La combinación de reducción catalítica selectiva, filtro textil y desulfuración de los gases de combustión puede lograr eficiencias de eliminación del mercurio de hasta un 99% y una concentración inferior a 0,5 μ g/Nm³ de mercurio en el gas de combustión proveniente de plantas alimentadas con lignito.

4.1.4 Técnicas de control diseñadas específicamente para el control del mercurio

El cuarto tipo de medidas de control consiste en tecnologías diseñadas específicamente para reducir las emisiones de mercurio a la atmósfera, con inclusión de la tecnología de inyección de carbón activado o el uso de aditivos. En la actualidad, la tecnología de inyección de carbón activado se ha comercializado y adoptado ampliamente para las centrales eléctricas de carbón en los Estados Unidos y ha cumplido satisfactoriamente los valores límite reglamentarios de emisiones que representan entre 85% y 95% de control durante más de cinco años (Massachusetts Department of Environmental Protection, 2015). Las operaciones de tecnología de inyección de carbón activado en los Estados Unidos muestran que la concentración de mercurio en el gas de combustión después de la inyección de carbón activado y los filtros textiles puede ser inferior a 1 µg/Nm³.

4.2 Mejores prácticas ambientales

Las estrategias eficaces de gestión del control de la contaminación, instalaciones bien mantenidas, operarios bien capacitados y una atención constante al proceso constituyen factores importantes en el control y, siempre que sea viable, la reducción de las emisiones de mercurio resultantes de la combustión del carbón. Como tales, estas prácticas, aplicables a fuentes existentes y nuevas, se consideran como mejores prácticas ambientales y se deben realizar en consonancia con la aplicación de las mejores técnicas disponibles.

4.2.1 Principales parámetros del proceso

El primer paso en la determinación de las mejores prácticas ambientales para el proceso de combustión del carbón consiste en determinar los principales parámetros del proceso (incluidos el control del aporte de mercurio en la monitorización del carbón y otras materias conexas), ya sea a partir de investigaciones relativas a un sitio específico o de pruebas realizadas en instalaciones similares en otros lugares. Sobre la base de las investigaciones y los ensayos, las medidas que posibilitan el control de los parámetros fundamentales del proceso deben incorporarse en el sistema de gestión.

4.2.2 Examen de la eficiencia energética para toda la planta

La eficiencia energética de una central eléctrica de carbón se define como la proporción entre el producto final (electricidad neta, calor neto, o ambos) de la planta y la cantidad de energía original (en el carbón) suministrado a la planta durante el mismo período. La eficiencia de la turbina de vapor (basado en el valor calorífico inferior del carbón) en una planta nueva alimentada con carbón pulverizado varía entre 39% y 47%, según las condiciones de vapor (Eurelectric, 2003). Las plantas de nueva construcción diseñadas para condiciones de vapor subcríticas funcionan al extremo inferior, en tanto que las plantas diseñadas para condiciones de vapor supercríticas y ultra supercríticas funcionan al extremo superior de ese rango de eficiencia. La combustión en calderas de lecho fluidizado circulante (CLFC) suele funcionar con una eficiencia superior al 40%. Ya desde 2011, únicamente alrededor de la mitad de las nuevas centrales eléctricas de carbón estaban diseñadas para funcionar con alta eficiencia y bajas emisiones (IEA, 2012).

A medida que las plantas envejecen, su eficiencia disminuye, y requieren más carbón para generar la misma cantidad de producto final. Para cualquier central eléctrica o caldera industrial de carbón, la cantidad de

emisiones de mercurio sin controlar resultantes de la central o la caldera está directamente relacionada con la cantidad de carbón quemado. De ello se desprende que, si la cantidad del carbón combustionado pudiera reducirse, entonces la totalidad de las emisiones de mercurio resultantes de una central eléctrica o caldera industrial determinada también disminuiría. Esa disminución de la cantidad del carbón combustionado podría lograrse mediante la adopción de medidas para mejorar la eficiencia energética de una central eléctrica o caldera industrial existente.

El diseño energéticamente eficiente, el mantenimiento del equipo, y la mejora de la eficiencia también contribuyen a la reducción de todos los contaminantes emitidos a partir del mismo volumen de carbón utilizado, incluidos los gases de efecto invernadero como el CO₂, además de a la reducción de las emisiones de mercurio. Si se implementase la reconversión de una planta por razones comerciales o económicas, ello generaría mayor producción de energía y menor producción de emisiones a partir del mismo volumen de carbón alimentado (Sloss, 2009).

Entre los ejemplos de medidas para mejorar la eficiencia energética en la centrales eléctricas y las calderas industriales de carbón pueden incluirse las mediciones detalladas para determinar las pérdidas térmicas, la reparación de escapes en los conductos de los gases de combustión, la modernización de los calentadores de aire, nuevas aspas para las turbinas, la reparación o modernización del condensador, un nuevo empaque para la torre de enfriamiento, o la mejora de la eficiencia eléctrica de la planta.

La combustión de alta eficiencia se facilita con el establecimiento de un régimen de monitorización de los principales parámetros de funcionamiento, como el monóxido de carbono (CO), la tasa de flujo volumétrico, la temperatura y el contenido de oxígeno. Un bajo contenido de CO está vinculado a una mayor eficiencia de combustión desde el punto de vista de la consunción total del carbón alimentado. La eficiencia de la combustión está sujeta a varios factores, entre los cuales figuran las condiciones del vapor, el tipo de carbón, el clima local en el emplazamiento de la planta, así como la antigüedad, la capacidad y el modo de funcionamiento de la planta (IPPC, 2013).

4.2.3 Mantenimiento y eficiencia de eliminación de los sistemas de control de la contaminación atmosférica

Más allá de una mejor eficiencia energética, la mejora de la eficiencia de los sistemas de control de la contaminación atmosférica ofrece la oportunidad de elevar al máximo la eliminación del mercurio. La magnitud incremental de eliminación del mercurio se logra como resultado de emplear equipo de control de la contaminación atmosférica diseñado originalmente para limitar emisiones sin mercurio, como materia particulada, SO₂, o NO_x, ya instalado en la central eléctrica o la caldera industrial. Según sea el equipo de control de la contaminación atmosférica del cual se disponga, estos enfoques podrían incluir la disminución de los requisitos de electricidad parasitarios de los sistemas de control de la contaminación atmosférica, la modernización o mejoras de categoría de los precipitadores electrostáticos o los filtros textiles, la modificación del diseño de funcionamiento de la reducción catalítica selectiva, o una combinación de esas medidas (Sloss, 2006).

4.2.4 Gestión ambientalmente racional de la planta

Para mejorar la prevención y el control de las emisiones de mercurio, es necesario contar con un sistema de gestión ambiental que defina claramente las responsabilidades a todos los niveles correspondientes a una central eléctrica o una caldera industrial de carbón. Algunas de las medidas que se aplican más frecuentemente están dirigidas a mejorar el funcionamiento de la caldera, como la implementación de ciclos apropiados de inspección y mantenimiento. Las prácticas de funcionamiento y mantenimiento ofrecen la posibilidad de mejorar la eficacia de la planta, incluidas su eficiencia y fiabilidad, así como la de disminuir los propios gastos generales de funcionamiento. No obstante, el deterioro del equipo de la planta es inevitable. La celeridad con la que ello tiene lugar depende en gran medida de las prácticas de funcionamiento y mantenimiento. Por ejemplo, entre algunas de las buenas prácticas de funcionamiento y mantenimiento figuran el mantenimiento de los conductos de vapor, el tratamiento del agua, y un protocolo fiable para la monitorización y la presentación de informes. Además, podría ser necesario efectuar mejoras para disminuir los atascamientos y las demoras.

Se deberían asignar recursos suficientes para implementar y proseguir la aplicación de las mejores prácticas ambientales, y el personal debe estar suficientemente capacitado respecto de sus deberes. Asimismo, a fin de asegurar el cumplimiento de las mejores prácticas ambientales, también reviste importancia contar con protocolos de auditoría independientes sobre el terreno y a distancia a cargo de terceros.

4.2.5 Gestión ambientalmente racional de los residuos de la combustión del carbón

La gestión ambientalmente racional de los residuos de la combustión del carbón (RCC), es importante para minimizar la posibilidad de aumentar el riesgo de reemisión del mercurio y otros posibles problemas.

A lo largo de todo el proceso de control de las emisiones se de mercurio proveniente de fuentes alimentadas con carbón, el mercurio es eliminado de los gases de combustión y transferido a residuos de la combustión del carbón, entre los que figuran la ceniza del fondo de la caldera, las cenizas volantes y el fango de la DGC en húmedo. El fango de la DGC en húmedo y otros residuos de la combustión del carbón o bien se almacenan en el mismo sitio o se reutilizan mediante, entre otras vías, un tratamiento ulterior para su uso en planchas de yeso para paredes. En este último caso, después que el yeso de la DGC en húmedo ha sido removido mediante filtración del fango, es posible que sea necesario extraer el mercurio del efluente de agua de desecho de la DGC según sean los niveles presentes. Esto se puede lograr mediante tratamiento químico, intercambio iónico, o filtración por membranas. En los procesos de producción de las planchas de yeso para paredes, otro uso de los residuos de la combustión del carbón, incluso durante el almacenamiento de esos residuos en el sitio, el mercurio contenido en su interior podría volverse a liberar.

En el proceso de la producción de planchas de yeso para paredes, una fracción del mercurio podría reemitirse debido a que los procesos de producción suelen incluir unidades de alta temperatura. En un estudio, la pérdida de mercurio total a nivel de la planta de producción de planchas para paredes representó alrededor del 5% del contenido de mercurio en el yeso resultante de la DGC (Marshall, 2005). No obstante, otro estudio realizado por Liu *et al.* indicó que entre 12% y 55% del mercurio total en el yeso de la DGC se emitiría durante la producción de planchas para paredes, y un tercer estudio halló liberaciones que fluctuaron entre 2% y 66% del mercurio en el yeso entrante proveniente de la DGC (Sanderson et al, 2008). Habida cuenta de la posible variabilidad en las tasas de liberación, la producción de planchas para paredes en la que se usa yeso de la DGC no se considera como una mejor práctica ambiental a menos que se demuestre que las reemisiones de mercurio son mínimas y se capten durante la producción de las planchas para paredes.

En el caso del almacenamiento de los residuos de la combustión del carbón en el mismo sitio en que se producen, podría existir la posibilidad de repercusiones recíprocas entre los medios (por ejemplo, la lixiviación del mercurio hacia las aguas freáticas). En un estudio de varios años de duración sobre las características de lixiviación de los residuos de la combustión del carbón se llegó a la conclusión de que cualquier posible liberación al medio ambiente de metales provenientes de los residuos de la combustión de carbón se ve afectada por las condiciones de lixiviación (USEPA, 2006; USEPA, 2008; USEPA, 2009a).¹ Las condiciones de lixiviación se ven afectadas por el pH y por la cantidad de contacto con el agua (proporción entre líquido y sólidos). Cuando se evalúan en relación al rango de pH entre 5,4 y 12.4 (rango plausible para la gestión de los residuos de la combustión del carbón), los resultados de la lixiviación del mercurio no sobrepasaron las normas existentes para la concentración de mercurio en las aguas subterráneas de los Estados Unidos. En esos mismos estudios, se halló que algunos resultados de la lixiviación correspondientes a otros metales pesados, como el arsénico, sobrepasaban los índices de concentración establecidos para el agua subterránea en los Estados Unidos. Cabe señalar que los datos presentados no incluyen ningún intento por realizar una estimación de la cantidad de constituyente que pueda llegar a un acuífero o pozo de agua potable. La modelización del transporte y el destino del agua subterránea, incluida la consideración de muchos factores adicionales -entre los que figura la manera en que se gestionan las cenizas volantes - sería necesaria para evaluar el posible riesgo. Podría estudiarse la posibilidad de considerar que almacenar en el sitio los residuos de la combustión del carbón con superficies impermeables constituya un aspecto de gestión ambientalmente racional.

¹ La USEPA ha desarrollado y estandarizado los métodos de ensayo sobre la lixiviación empleados en estos estudios, y se conocen por métodos "LEAF". Los métodos se enumeran 1313 a 1316, y figuran en: http://epa.gov/wastes/hazard/testmethods/sw846/new_meth.htm.

5 Monitorización de las emisiones de mercurio

En el capítulo introductorio del presente documento se examinan aspectos generales e interdisciplinarios de la realización de ensayos. La presente sección se limita a aspectos específicos de la monitorización de las emisiones de mercurio para las centrales eléctricas y las calderas industriales de carbón.

5.1 Monitorización continua de las emisiones

La monitorización del mercurio mediante instrumentos de monitorización continua de las emisiones resulta eficaz para las corrientes del gas resultante de la combustión de carbón (Sarunac, 2007). A los fines del cumplimiento del control de las emisiones, los instrumentos de monitorización continua de las emisiones se ubican en la chimenea y miden una corriente de gas de baja concentración de particulados.

A los fines de la optimización del tratamiento del mercurio, a veces se emplean instrumentos de monitorización continua de las emisiones para muestrear la corriente de gas cargado de partículas antes de pasar por un dispositivo de control de la materia particulada. Una tecnología de sonda de filtro que se emplea comúnmente con este fin es el filtro inercial. Este filtro emplea una técnica de aceleración del gas de muestra y se basa en las fuerzas inerciales de la materia particulada y un filtro sinterizado para separar el gas de los particulados.

La monitorización continua de las emisiones del gas de muestra saturado de agua utilizando un depurador húmedo se practica comúnmente, aunque requiere procedimientos más elaborados. Se emplea una sonda de filtro fija para evitar el bloqueo debido a la condensación de agua y generalmente se emplea un ciclo de limpieza frecuente con medios filtrantes por aire comprimido. Todas las aplicaciones de la monitorización continua de las emisiones emplean líneas calentadas de muestreo con una regulación cuidadosa de la temperatura del gas de muestra para evitar la condensación del agua y la resultante absorción del mercurio oxidado en esa agua.

Un instrumento de monitorización continua de las emisiones proporciona al operador de la combustión del carbón un análisis del mercurio en tiempo real que puede utilizarse en un circuito de realimentación con la inyección de sorbente o el equipo para agregar aditivos al carbón. Este aspecto posibilita un estricto control de la concentración de las emisiones de mercurio, aunque ocurran cambios en la concentración del mercurio en el combustible.

La monitorización continua de las emisiones también proporciona ventajas de sensibilidad respecto de bajas concentraciones de mercurio, de hasta $0.5 \ \mu g/m^3$, mediciones por especie de mercurio, y alta repetitividad de los resultados cuando se calibra con una metodología dinámica de adición de patrón de mercurio.

5.2 Monitorización mediante trampas con sorbente

Se ha demostrado que las trampas con sorbente para la monitorización del mercurio en las corrientes de gas de combustión proporcionan datos precisos y repetibles, incluso a concentraciones muy bajas de emisiones de mercurio (Sarunac, 2007). En las plantas de combustión de carbón es posible monitorizar empleando un juego de trampas durante un período de muestreo de varios días.

5.3 Muestreo por borboteadores

Históricamente el empleo de métodos por borboteadores para la monitorización del mercurio en las plantas de combustión de carbón ha sido el método predominante. Los métodos por borboteadores no son apropiados para períodos de muestreo prolongados y en la práctica su uso se limita a solo varias horas (Sarunac, 2007).

Muchos métodos por borboteadores captan por separado materia particulada, mercurio oxidado y elemental, y en consecuencia en las plantas de combustión de carbón sirven para determinar la especiación del mercurio.

Los métodos por borboteadores emplean varios borboteadores en serie para posibilitar cierto grado de control de calidad.

5.4 Balance de materia

En las plantas de combustión a carbón las mediciones de balance de materia no constituyen un método directo de monitorización de las emisiones de mercurio a la atmósfera y cabe prever que la precisión de las emisiones a la atmósfera calculadas a partir del balance de materia será baja.

Los datos necesarios para realizar una medición de balance de materia del mercurio en las plantas de combustión a carbón se pueden obtener fácilmente en algunas regiones debido a que el contenido del mercurio de las corrientes de desechos sólidos y líquidos resultantes de la planta está sujeto a reglamentación. Entre las corrientes de desechos figuran las cenizas de fondo, las cenizas volantes, las aguas residuales del depurador,

productos del depurador como el yeso, y desechos sólidos del depurador. En algunas regiones la medición del mercurio del carbón combustionado también se realiza periódicamente y es necesaria para el cálculo de balance de materia.

La precisión del balance de materia depende en gran medida del muestreo representativo del carbón y las corrientes de desechos, así como de una estabilización adecuada de la muestra. Se deben seguir procedimientos especiales para evitar la pérdida el mercurio de las muestras colectadas. Se puede lograr una mayor precisión de los resultados del balance de materia colectando y analizando un mayor número de muestras. Cabe esperar una importante variación en el contenido de mercurio del carbón, y por ello es preciso realizar frecuentemente análisis del carbón para obtener un valor exacto de la cantidad de mercurio. Para validar los cálculos de balance de materia se debe practicar periódicamente la monitorización de las emisiones de mercurio a la atmósfera.

Habida cuenta del número de corrientes de material que requieren monitorización y la frecuencia del muestreado para lograr un balance de materia preciso, para monitorizar las emisiones de mercurio a la atmósfera en las plantas de combustión a carbón podría ser más difícil emplear un método de balance de materia que un método de monitorización directa de los gases de combustión.

5.5 Sistemas predictivos de monitorización de las emisiones

La monitorización predictiva de las emisiones constituyen una buena herramienta selectiva para las plantas de combustión a carbón pero, debido a la amplia variación del contenido de mercurio en el carbón, no es un medio preciso para monitorizar las emisiones en de mercurio a la atmósfera.

Los sistemas predictivos de monitorización sirven para efectuar estimaciones de las emisiones de mercurio a la atmósfera en preparación de trampas con sorbente u otras actividades de monitorización. Una buena estimación del rango de emisión a la atmósfera aumentará la eficiencia de la prueba de trampa con sorbente.

5.6 Factores de emisión

Los factores en de emisión no constituyen un medio preciso para monitorizar las emisiones de mercurio a la atmósfera para las corrientes de gas de combustión a carbón. Esto se debe a la variación del contenido de mercurio en el carbón y a la amplia variación en la captación de mercurio dentro de un equipo de control de las emisiones instalado en una planta de combustión a carbón. Esto último dificulta en gran medida aplicar los factores de emisión en todo el parque de plantas de combustión a carbón.

5.7 Estimaciones de ingeniería

Las estimaciones de ingeniería no constituyen un método preciso para monitorizar las emisiones de mercurio a la atmósfera en las plantas de combustión a carbón.

6. Referencias

ACAP (2004). Assessment of mercury releases from the Russian Federation. Russian Federal Service for Environmental, Technological and Atomic Supervision, Danish Environment Protection Agency for Arctic Council, COWI, December 2004.

Ake, Terrence; Sulfur Dioxide Control for Small Utility Boilers, Air and Waste Management Association, 2009.

Amar, P, C. Senior and R. Afonso (2008). NESCAUM Report: Applicability and Feasibility of NOx, SO2, and PM Emissions Control Technologies for Industrial, Commercial, and Institutional (ICI) Boilers (http://www.nescaum.org/activities/major-reports).

Amar, P, C. Senior, R. Afonso and J. Staudt (2010). NESCAUM Report "Technologies for Control and Measurement of Mercury Emissions from Coal-Fired Power Plants in the United States: A 2010 Status Report".

Ancora, M. P., L. Zhang, S.X. Wang, J. Schreifels and J.M Hao (2015). Economic Analysis of Atmospheric Mercury Emission Control for Coal-Fired Power Plants in China. Journal of Environmental Sciences vol. 27, issue 7, pp125–134.

ASTM D388 (2012). Standard Classification of Coals by Rank.

Babcock Power, Circulating Dry Scrubbers (CDS) Webinar Presentation, 2012 Mid-Atlantic Regional Air Management Association, 19 July 2012.

Bertole, C., 2013; SCR Catalyst Management and Improvement to Achieve and Maintain Mercury Oxidation Levels, May 2013 (2013).

Bojkowska, I., Sokolowska, G., 2001. Mercury in mineral raw materials exploited in Poland as potential sources of environmental pollution (In Polish), Biuletyn PIG, No. 5, p. 53.

Brown, T. D., D.N. Smith, R.A. Hargis, Jr., W.J. O'Dowd. (1999). 1999 Critical Review: Mercury Measurement and Its Control: What We Know, Have Learned, and Need to Further Investigate, Journal of the Air & Waste Management Association, vol., 49, pp. 1–97.

Buschmann, J., Lindau, L., Vosteen, B.W. (2006). The KNXTM Coal Additive Technology –a Simple Solution for Mercury Emissions Control, Power Gen USA, December 2005.

Celebi, M. (2014). "Coal Plant Retirements and Market Impacts", The Brattle Group, presented to Wartsila Flexible Power Symposium, Vail, CO, February 2014.

Chang, R., Dombrowski, K., Senior, C. (2008). Near and Long-Term Options for Controlling Mercury Emissions from Power Plants, The MEGA Symposium, Baltimore, MD, 2008.

Chathen, A., Blythe, G., Richardson, M., Dene, C., (2014). Srubber Additives for Mercury Re-Emission Control, The MEGA Symposium, Baltimore, MD, August 2014.

Chu, P. (2004). Effects of SCRs on Mercury, Mercury Experts Conference, Glasgow, Scotland, May 2004.

Clack, H.L. (2006). Mass Transfer within ESPs: Trace Gas Adsorption by Sorbent-covered Plate Electrodes, Journal of the Air & Waste Management Association, vol. 56, pp. 759–766.

Clack, H.L. (2009). Mercury Capture within Coal-Fired Power Plant Electrostatic Precipitators: Model Evaluation, Environ. Sci. Technol., vol. 43, pp. 1460–1466.

CRIEPI and FEPC (2012). Data evaluated by CRIEPI (Central Research Institute of Electric Power Industry) in 2012, based on the data provided by FEPC (the Federation of Electric Power Companies of Japan).

DeVito, M.S., Rosenhoover, W.A. (1999). Hg Flue Gas Measurements from Coal-fired Utilities Equipped with Wet Scrubbers, 92nd Annual Meeting of the Air & Waste Management Association, St. Louis, MO, June 1999.

Deye, C.S., Layman C.M. (2008). A Review of Electrostatic Precipitator Upgrades and SO2 Reduction at the Tennessee Valley Authority Johnsonville Fossil Plant, The MEGA Symposium, Baltimore, MD, 2008.

Dombrowski, K., S. McDowell, *et al.* (2008). The balance-of-plant impacts of calcium bromide injection as a mercury oxidation technology in power plants. A&WMA Mega Symposium. Baltimore, MD.

Duan, Y. F., Zhuo, Y. Q., Wang, Y. J., Zhang, L., Yang, L. G., Zhao, C. S., 2010. Mercury Emission and Removal of a 135MW CFB Utility Boiler. Proceedings of the 20th International Conference on Fluidized Bed Combustion 2010, 189–194.

Eurelectric, 2003, Efficiency in Electricity Generation, EURELECTRIC "Preservation of Resources" Working Group, in collaboration with VGB, July 2003.

European IPPC Bureau (EIPPCB) (2013). Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Large Combustion Plants–first draft (not adopted), June 2013 http://eippcb.jrc.ec.europa.eu/reference/BREF/LCP D1 June2013 online.pdf.

Favale, A., Nakamoto, T, Kato, Y., and Nagai Y. (2013), Mercury Mitigation Strategy through the Co-Beneift Of Mercury Oxidation With SCR Catalyst, Power Engineering, January 2013.

Feeley, T., III, Brickett, L.A., O'Palko, B.A., Jones, A.P. (2008). DOE/NETL's Mercury Control Technology R&D Program – Taking Technology from Concept to Commercial Reality, presented at the MEGA Symposium, Baltimore, MD, 2008.

Feeley, T. J. and Jones, A. P. (2009). An Update on DOE/NETL's Mercury Control Technology Field Testing Program. U.S. Department of Energy, available at https://www.netl.doe.gov/File%20Library/NewsRoom/Updated-netl-Hg-program-white-paper-FINAL-July2008.pdf.

Feng, W., Kwon, S., Feng, X., Borguet, E., M.ASCE, R. D. V. (2006). Sulfur Impregnation on Activated Carbon Fibers through H2S Oxidation for Vapor Phase Mercury Removal. Journal of Environmental Engineering, 292–300.

Finkelman B. Personal communication: USGS, 2003 // United Nations Environment Programme (UNEP). Toolkit for Identification and Quantification of Mercury Releases. Geneva, Switzerland: UNEP, 2005.

Finkelman B. Personal communication: USGS, 2004 // United Nations Environment Programme (UNEP). Toolkit for Identification and Quantification of Mercury Releases. Geneva, Switzerland: UNEP, 2005.

Galbreath, K.C. and Zygarlicke, C.J. (2000). Mercury Transformations in Coal Combustion Flue Gas, Fuel Process. Technol, 65–66, 289.

GAO (2009). Preliminary Observations on the Effectiveness and Costs of Mercury Control Technologies at Coal-fired Power Plants, United States Government Accountability Office, GAO-09-860T, Washington, DC, 2009.

Ghorishi, S. B., Keeney, R. M., Serre, S. D., Gullett, B. K., Jozewicz, W. S. (2002). Development of a Cl-Impregnated Activated Carbon for Entrained-Flow Capture of Elemental Mercury, Environ. Sci. Technol., vol. 36, pp. 4454.

Graydon J. W., Zhang, X. Z., Kirk, D. W., Jia, C.Q. (2009). Sorption and stability of mercury on activated carbon for emission control. Journal of hazardous materials, 168(2-3): 978–82 ICAC (2010). Enhancing Mercury Control on Coal-fired Boilers with SCR, Oxidation Catalyst, and FGD, Institute of Clean Air Companies. Available at: <u>www.icac.com</u>.

ICAC (2010a). Commercial Bookings List, June 2010. Available at: www.icac.com/files/members/Commercial_Hg_Bookings_060410.pdf.

ICAC (2012). Sorbent Injection Technology for Control of Mercury Emissions from Coal-Fired Boilers. Available at: <u>www.icac.com</u>.

IEA, 2012, High-Efficiency, Low-Emissions Coal-Fired Power Generation-Technology Roadmap, International Energy Agency, Paris, France, 2012.

IJC, International Joint Commission (2005) Consultation on emissions from coal-fired electrical utilities. Background report from the International Joint Commission and the Commission for Environmental Cooperation, International Air Quality Advisory Board, Montreal, QC, Canada, vp (Apr 2005).

Institution of Chemical Engineers, Controlling Industrial Emissions-Practical Experience SS143 (Symposium). 1997.

Ito S., Yokoyama T., Asakura K. (2006). Emission of mercury and other trace elements from coal-fired power plants in Japan, Science of the Total Environment, vol.368, pp. 397–402.

Jia B J, Chen Y, Feng Q Z, Liu L Y (2013) Research progress of plasma technology in treating NO, SO2 and Hg0 from flue gas. Applied Mechanics and Materials, 295-298: 1293–1298.

Jones A P, Hoffman JW, Smith D N, Feeley T J, Murphy J T (2007) DOE/NETL's Phase II mercury control technology field testing program: preliminary economic analysis of activated carbon injection. Environmental Science and Technology; 41 (4); 1365–1371.

Kang, S.; Edberg, C.; Rebula, E.; Noceti, P. (2007). Demonstration of Mer-Cure[™] Technology for Enhanced Mercury Control, DOE/NETL Mercury Control Technology Conference, Pittsburgh, PA, 11–13 December 2007.

Keiser, B., Glesmann, S., Taff, B., Senior, C., Ghorishi, B., Miller, J., Mimna, R., Byrne, H., Improving Capture of Mercury Efficiency in WFGDs by Reducing Mercury Reemissions, ICAC, June 2014

Kilgroe, J. D., C. B. Sedman, R. K. Srivastava, J. V. Ryan, C. Lee and S. A. Thorneloe (2001). Control of mercury emissions from coal-fired electric utility boilers: interim report including errata dated 3-21-02. Carbon, U.S. Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, National Risk Management Research Laboratory, Air Pollution Prevention and Control Division, 5: 33.

Ko K B, Byun Y, Cho M, Hamilton I P, Shin D N, Koh D J, and Kim K T (2008) Pulsed Corona Discharge for Oxidation of Gaseous Elemental Mercury. Chemistry Faculty Publications. Paper 2. http://scholars.wlu.ca/chem_faculty/2.

Landreth, R. and Royer, D., (2012). Extended use of concrete-friendly C-PAC sorbent at PPL Montana Corette Station, MEGA Symposium, Baltimore, MD, 2012.

Laudal, D.L.; Thompson, J.S.; Pavlish, J.H.; Brickett, L.; Chu, P.; Srivastava, R.K.; Lee, C.W.; Kilgroe, J.D. (2002) *Evaluation of Mercury Speciation at Power Plants Using SCR and SCR NOx Control Technologies*, 3rd International Air Quality Conference, Arlington, Virginia, September 9–12, 2002.

Lawless, P. (1996). Particle Charging Bounds, Symmetry Relations, and Analytic Charging Rate Model for the Continuum Regime, J. Aerosol Sci., vol. 27, no. 2, pp. 191–215, 1996.

Leaner, J.J., Dabrowski, J.M., Mason, R.P., Resane, T., Richardson, M., Ginster, M., Gericke, G., Petersen, C.R., Masekoameng, E., Ashton, P.J., Murray, K., (2009). Mercury Emissions from Point Sources in South Africa, In: Pirrone, N., and Mason, R. (eds.) Mercury Fate and Transport in the Global Atmosphere, Springer.

Leitfaden zur energetischen Verwertung von Abfällen in Zement- Kalk und Kraftwerken in Nordrhein-Westfalen, 2. Auflage Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen, Düsseldorf, September 2005.

Liu X.L., Wang S.X., Zhang L., Wu Y., Duan L., Hao J.M. (2013) Speciation of mercury in FGD gypsum and mercury emission during the wallboard production in China. Fuel, vol. 111, pp. 621–627.

Lu, Y., Rostam-Abadi, M., Chang, R., Richardson, C., Paradis J. (2007). Characteristics of Fly Ashes from Full-Scale Coal-Fired Power Plants and Their Relationship to Mercury Adsorption, Energy & Fuels, vol. 21, pp. 2112–2120.

Marshall, J., Blythe, G.M., and Richardson, M. (2005). Fate of Mercury in Synthetic Gypsum Used for Wallboard Production. Topical report, Task 1 Wallboard Plant Test Results, DE-TC26-04NT42080, April 2005.

Martin, C. (2009). Activated Carbon Injection for Mercury Control from Coal-Fired Boilers, An Overview, Presented at the Energy Efficiency and Air Pollutant Control Conference, Wroclaw, Poland, September 2009. Massachusetts Department of Environmental Protection (2015). Annual Compliance Reports for SO₂, NO_x, and Mercury Emissions from Coal-Fired Power Plants (also, similar annual compliance reports from power plants in States of New Jersey and Connecticut).

McTigue, N. E., Cornwell, D. A., Graf, K., & Brown, R. (2014). Occurrence and consequences of increased bromide in drinking water sources. JOURNAL AWWA, 106, 11.

Miller, C., Feeley, III, T., Aljoe W., Lani, B., Schroeder, K., Kairies, C., McNemar, A., Jones A., Murphy, J. (2006). Mercury Capture and Fate Using Wet FGD at Coal-Fired Power Plants, DOE/NETL Mercury and Wet FGD R&D, Pittsburgh, PA, August 2006.

Nakayama, Y., Nakamura, S., Takeuchi, Y., Itoh, M, Okino, S., Honjo, S. (2006). MHI High Efficiency System; Proven technology for multi pollutant removal, The MEGA Symposium, Baltimore, MD, 2006.

Napolitano, S. (1998). "Analyzing Electric Power Generation under the CAAA", US EPA, March 1998. Nelson P. F. (2007) Atmospheric emissions of mercury from Australian point sources. Atmospheric Environment, vol. 41, pp. 1717–1724.

Nelson, S., Landreth, R., Zhou, Q., Miller, J. (2004). Accumulated Power-Plant Mercury-Removal Experience with Brominated PAC Injection, Joint EPRI DOE EPA Combined Utility Air Pollution Control Symposium, The MEGA Symposium, Washington, DC, 2004.

Nelson, S.; Landreth, R.; Liu, X.; Tang, Z.; Miller, J.; Brickett, L. (2006). Brominated Sorbents for Small Cold-Side ESPs, Hot-Side ESPs, and Fly Ash Use in Concrete, DOE/NETL Mercury Control Technology Conference, Pittsburgh, PA, December 11–13, 2006.

Niksa, S., Fujiwara, N. (2004). The Impact of Wet FGD Scrubbing On Hg Emissions From Coal-Fired Power Stations, The MEGA Symposium, Washington, DC, 2004.

Nolan, P., Downs, W., Bailey, R., Vecci, S. (2003). Use of Sulfide Containing Liquors for Removing Mercury from Flue Gases, US Patent 6,503,470, 7 January 2003.

Pacyna, J., Sundseth, K., Pacyna, E.G., Jozewicz, W., Munthe, J., Belhaj, M., Astrom, S. (2010). An Assessment of Costs and Benefits Associated with Mercury Emission Reductions from Major Anthropogenic Sources, Journal of the Air & Waste Management, vol. 60, pp. 302–315, 2010.

Peters, H. James (2010) Regenerative Activated Coke Technology with No Water Consumption, RMEL Spring Conference, Santa Fe NM, 17 March 2010

(http://www.hamonusa.com/sites/default/files/Regenerative%20Activated%20Coke%20Technology%20with%2 0No%20Water%20Consumption.pdf).

Pirrone N, Munthe J, Barregård L, Ehrlich H C, Petersen G, Fernandez R, Hansen J C, Grandjean P, Horvat M, Steinnes E, Ahrens R, Pacyna J M, Borowiak A, Boffetta P., Wichmann-Fiebig M. EU ambient air pollution by mercury (Hg) - position paper. Italy: Office for Official Publications of the European Communities, 2001.

Redinger, K.E., Evans, A., Bailey, R., Nolan, P. (1997). Mercury Emissions Control in FGD Systems, EPRI/DOE/EPA Combined Air Pollutant Control System, Washington, DC, 1997.

Richardson, S. D., Plewa, M. J., Wagner, E. D., Schoeny, R., & DeMarini, D. M. (2007). Occurrence, genotoxicity, and carcinogenicity of regulated and emerging disinfection by-products in drinking water: a review and roadmap for research. Mutation Research/Reviews in Mutation Research, 636(1), 178–242.

Rini, M.J., Vosteen, B.W. (2008). Full-scale Test Results From a 600 MW PRB-fired Unit Using Alstom's KNX[™] Technology for Mercury Emissions Control, The MEGA Symposium 2008, Baltimore, MD, 2008.

Rini, M.J., Vosteen, B.W. (2009). Full-Scale Test Results from a 600 MW PRB-fired Unit Using Alstom's KNX[™] Technology for Mercury Control, MEC-6 Conference, Ljubljana, Slovenia, April 2009. Romanov, A., Sloss, L. and Jozewicz, W. (2012). Mercury emissions from the coal-fired energy generation sector of the Russian Federation. Energy & Fuels, vol. 26, pp. 4647–4654.

Rupesh, K. (2013). Fuels and its Combustion in Boiler, Steag, 2013. Available at: <u>http://www.eecpowerindia.com/codelibrary/ckeditor/ckfinder/userfiles/files/Session%202%20%20module%202</u> -%20Fuels%20and%20its%20Combustion%20Boiler.pdf.

Sargent & Lundy (2007). Flue Gas Desulfurization Technology Evaluation (Dry Lime vs. Wet Limestone FGD), Project Number 11311-001 (2007).

EPRI (2006). Status of Mercury Control Technologies: Activated Carbon Injection and Boiler Chemical Additives, Technical Report of EPRI (2006).

Sarunac, Nenad, Evaluation and Comparison of US and EU Reference Methods for Measurement of Mercury, Heavy Metals, PM2.5 and PM10 Emission From Fossil-Fired Power Plants, Lehigh University, February 2007.

Satyamurty, M. (2007). Coal Beneficiation Technology – 2007 Initiatives, Policies and Practices, presented at Workshop on Coal Beneficiation and Utilization of Rejects: Initiatives, Policies and Practice, Ranchi, India, 22–24 August 2007.

Senior, C.L. (2000). Behavior of Mercury in Air Pollution Control Devices on Coal-fired Utility Boilers, Power Production in the 21st Century Conference, Snowbird, UT, USA, 2000.

Senior, C. (2004). Modelling Mercury Behavior in Combustion Systems: Status and Future Prospects, In Proceedings of the Mercury Experts Conference MEC-1, Glasgow, Scotland, May 2004.

Senior, C., Fry, A., Cauch, B. (2008). Modelling Mercury Behavior in Coal-Fired Boilers with Halogen Addition, The MEGA Symposium, Baltimore, MD, August 2008.

Senior, C., Johnson, S. (2008). Impact of Carbon-in-Ash on Mercury Removal across Particulate Control Devices in Coal-Fired Power Plants, Energy & Fuels, vol. 19, pp. 859–863, 2005.

Serre, S., Lee CW, Chu, P., Hastings T. (2008). Evaluation of the Impact of Chlorine on Mercury Oxidation in a Pilot-Scale Coal Combustor — The Effect of Coal Blending, The MEGA Symposium, Baltimore, MD, August 2008.

Singer, J.G. (1991). Combustion Fossil Power, 1991.

Sloss, L. (2008). Economics of Mercury Control, Clean Coal Centre, ISBN: 978-92-9029-453-5, January 2008.

Sloss, L. (2009). Implications of emission legislation for existing coal-fired plants, Clean Coal Centre, ISBN: 978-92-90290464-1, February 2009.

Sloss, L. (2015). The emerging market for mercury control, IEA, CCC, February 2015.

Srinivasan, N. and Dene. C. (2013). Bromine Related Corrosion Issues, July 2013. Available at: <u>http://aepevents.com/files/presentations/2013-general-session-bromine-additon-for-mercury-capturesrinivasan-and-dene-epri-1378922295.pdf.</u>

Srivastava, R., Martin, B., Princiotta, F, Staudt, J. (2006). Control of Mercury Emissions from Coal-Fired Electric Utility Boilers, Environ. Sci. Technol., vol. 40, pp. 1385–1392, 2006.

Srivastava, R.K., Jozewicz, W. (2001). Flue Gas Desulfurization: The State of the Art, Journal of the Air & Waste Management Association, vol.51, no.12, pp.1676–1688, 2001.

Tewalt, S.J., Belkin, H.E., SanFilipo, J.R., Merrill, M.D., Palmer, C.A., Warwick, P.D., Karlsen, A.W., Finkelman, R.B., and Park, A.J., comp., 2010, Chemical analyses in the World Coal Quality Inventory, version 1: U.S. Geological Survey Open-File Report 2010-1196, <u>http://pubs.usgs.gov/of/2010/1196/.</u>

Timpe, R.C.; Mann, M.D.; Pavlish, J.H. (2001). Organic Sulfur and HAP Removal from Coal Using Hydrothermal Treatment, Fuel Process. Technol., vol. 73, no.2, pp.127–141, 2001.

Toole-O'Neil, B., Tewalt, S.J., Finkleman, R.B., Akers. R. (1999). Mercury Concentration in Coal-Unraveling the Puzzle, Fuel, vol. 78, pp. 47–54, 1999. UK Department of Trade and Industry (2000), Flue Gas Desulphurization (FGD) Technologies, Technology

Status Report No.12.

UNEP (2008). The Global Atmospheric Mercury Assessment: Sources, Emissions and Transport. United Nations Environmental Programme, Chemicals Branch, DTIE, Geneva, Switzerland, December, 2008.

UNEP (2010). Process Optimization Guidance Document, United Nations Environmental Programme, Chemicals Branch, Geneva, Switzerland, January 2011.

UNEP (2011). Reducing mercury emissions from coal combustion in the energy sector. United Nations Environmental Programme, Chemicals Branch, Geneva, Switzerland, February 2011. Available at: <u>http://www.unep.org/chemicalsandwaste/Portals/9/Mercury/Documents/coal/FINAL%20Chinese_Coal%20Rep_ort%20-%2011%20March%202011.pdf.</u>

UNEP (2013a). Global mercury assessment 2013: sources, emissions, releases, and environmental transport. United Nations Environmental Programme, Chemicals Branch, Geneva. Available at: http://www.unep.org/PDF/PressReleases/GlobalMercuryAssessment2013.pdf.

UNEP (2013b). Reducing mercury emissions from coal combustion in the energy sector of the Russian Federation. United Nations Environmental Programme, Chemicals Branch, Geneva. Available at: http://www.unep.org/chemicalsandwaste/Portals/9/Mercury/Documents/coal/Report%20Demo-Toliatti%20FINAL%20Report%2027%20Nov%202013.pdf.

US DOE (2005). Feeley, J. III, Brickett, L.A, O'Palko A., Murphy J.T., Field Testing of Mercury Control Technologies for Coal-Fired Power Plants, Mercury R&D Review Meeting, December 2005.

USEPA (1997). Mercury Study Report to Congress, Volume I, Office of Air Quality Planning and Standards and Office of Research and Development, Research Triangle Park, NC, EPA-452/R-97-004b, December 1997.

USEPA (2001). Database of information collected in the Electric Utility Steam Generating Unit Mercury Emissions Information Collection Effort, OMB Control No. 2060–0396, Office of Air Quality Planning and Standards. Research Triangle Park, NC, April 2001. Available at: http://www.epa.gov/ttn/atw/combust/utiltox/utoxpg.html.

USEPA (2002). Control of Mercury Emissions from Coal-Fired Electric Utility Boilers: Interim Report Including Errata Dated 3-31-02, Air Pollution Prevention and Control Division, National Risk Management Research Laboratory, Office of Research and Development, U.S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC, EPA-600/R-01-109, April 2002.

USEPA (2005). Multipollutant Emission Control Technology Options for Coal-fired Power Plants, Air Pollution Prevention and Control Division, National Risk Management Research Laboratory, Office of Research and Development, U.S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC, EPA-600/R-05-034, March 2005.

USEPA (2006). Characterization of Mercury-Enriched Coal Combustion Residues from Electric Utilities Using Enhanced Sorbents for Mercury Control, Air Pollution Prevention and Control Division, National Risk Management Research Laboratory, Office of Research and Development, U.S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC, EPA-600/R-06-008, February 2006.

USEPA (2008). Characterization of Coal Combustion Residues from Electric Utilities Using Wet Scrubbers for Multi-Pollutant Control, Air Pollution Prevention and Control Division, National Risk Management Research Laboratory, Office of Research and Development, U.S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC, EPA-600/R-08-077, July 2008.

USEPA (2009). CUECost Workbook Development, Documentation, Air Pollution Prevention and Control Division, National Risk Management Research Laboratory, Office of Research and Development, U.S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC, EPA-600/R-09-131, September 2009. http://nepis.epa.gov/Adobe/PDF/P1005ODM.pdf.

USEPA (2009a). Characterization of Coal Combustion Residues from Electric Utilities-Leaching and Characterization Data, Air Pollution Prevention and Control Division, National Risk Management Research Laboratory, Office of Research and Development, U.S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC, EPA-600/R-09-151, December 2009.

USEPA (2010). Documentation for EPA Base Case v.4.10 Using the Integrated Planning Model, EPA 430R10010.

USEPA (2013). Documentation for EPA Base Case v.5.13 Using the Integrated Planning Model EPA# 450R13002. <u>http://www.epa.gov/airmarkets/programs/ipm/psmodel.html.</u> USGS (2014). Collaborative Studies for Mercury Characterization in Coal and Coal Combustion Products, Republic of South Africa, U.S. Geological Survey, Eastern Energy Resources Science Center, Reston, VA 20192, USA, January 2014.

Vassileva, S.V.; Eskenazy, G.M.; Vassileva, C.G. (2000). Contents, modes of occurrence and origin of chlorine and bromine in coal. Fuel, vol. 79, pp 903–921.

Vosteen, B.W., Beyer, J. *et al.* (2002). Process for Removing Mercury from Flue Gases, Patent Application DE 102 33 173, July 2002.

Vosteen, B.W., Beyer, J., Bonkhofer, Th.-G., Pohontsch, A., Wieland, A. (2003). Hg-Rückhaltung im reingasseitigen SCR-Katalysatorbett hinter der Rauchgaswäsche einer Sonderabfallverbrennungsanlage, VGB PowerTech 4/2003, 76-91. April 2003.

Vosteen, B. W., Beyer, J., Bonkhofer, Th.-G., Kanefke, R., Ulrich, R. (2003b). Mercury-Related Chemistry in Waste Incineration and Thermal Process Flue Gases, Poster, Air Quality Conference VI, Arlington VA, September 2003.

Vosteen, B. W., Kanefke, R. (2003c). Bromgestützte Quecksilberabscheidung aus den Abgasen von Verbrennungsanlagen, Studie im Auftrag des Landesumweltamts Nordrhein-Westfalen, Cologne, Germany, December 2003, available at: http://vosteen-consulting.de/sites/Vosteen-Consulting/de_1958.asp.

Vosteen, B.W., Lindau, L. (2006). Bromine Based Mercury Abatement-Promising Results from Further Full Scale Testing, MEC-3 Conference, Katowice, Poland, June 2006.

Vosteen, B.W.; Kanefke, R.; Koeser, H. (2006b). Bromine-enhanced Mercury Abatement from Combustion Flue Gases – Recent Industrial Applications and Laboratory Research, VGB PowerTech 3/2006, 70-75. March 2006.

Vosteen, B.W. (2010). Chinese Coals Need Bromine for Co-Benefit Mercury Capture, paper # C2-8 in Proceedings of 13th Electric Utilities Environmental Conference (EUEC), Phoenix, AZ, February 1-3, 2010.Wang Y., Duan Y., Yang L., Jiang Y., Wu C., Wang Q., Yang X. (2008). Comparison of Mercury Removal Characteristic between Fabric Filter and Electrostatic Precipitators of Coal-fired Power Plants, J Fuel Chem Technol, vol. 36, no. 1, pp. 23–29, 2008.

Wang, S., Zhang, L., Wu, Y., Ancora, M., Zhao, Y., Hao, J. (2010). Synergistic Mercury Removal by Conventional Pollutant Control Strategies for Coal-fired Power Plants in China, Journal of the Air & Waste Management Association, vol. 60, no.6, pp. 722–730.

Wang, S. X., Zhang, L., Li, G. H., Wu, Y., Hao, J. M., Pirrone, N., Sprovieri, F., Ancora, M. P. (2010) Mercury emission and speciation of coal-fired power plants in China. Atmospheric Chemistry and Physics, 10(3): 1183–1192.

WCA (2014). World Coal Association. Available at http://www.worldcoal.org/coal/what-is-coal/

Xu F, Luo Z, Cao W, Wang P, Wei B, Gao X, Fang M, Cen K (2009) Simultaneous oxidation of NO, SO2 and Hg0 from flue gas by pulsed corona discharge, Journal of Environmental Sciences, 21: 328~332.

Zhang, L., Wang, S. X., Meng, Y., Hao, J.M. (2012). Influence of Mercury and Chlorine Content of Coal on Mercury Emissions from Coal-Fired Power Plants in China. Environ. Sci. Technol., 46 (11), pp. 6385–6392.

Zhang, L., Wang, S. X., Wang, F. Y., Yang, H., Wu, Q. R., Hao, J. M. (2013). Mercury transformation and removal in three coal-fired power plants with selective catalytic reduction systems. The 11th International Conference on Mercury as a Global Pollutant, Edinburgh, Scotland, UK, 2013.

Zhang, L., Wang, S.X., Wang, L., Wu, Y., Duan, L., Wu, Q.R., Wang, F. Y., Yang, M., Yang, H., Hao, J.M, Liu, X. (2015). Updated emission inventories for speciated atmospheric mercury from anthropogenic sources in China. Environ Sci Technol., 49(5):3185-94. doi: 10.1021/es504840m.

Zhang, L. (2015). Mechanism of mercury transformation and synergistic removal from coal combustion. Postdoctoral Research Report, Beijing, China, 2015.

Zhuo, Y. (2007). Hg Emission from Six Coal-fired Power Plants in China and Its Implications, Mercury Emission from Coal, The 4th International Experts' Workshop MEC-4, Tokyo, Japan, 13–15 June 2007.

ZMWG (2015) ZMWG Comments on Guidance on BAT/BEP for Coal-fired power plants and Coal-fired industrial boilers 1 August 2015; http://mercuryconvention.org/Portals/11/documents/BAT-BEP%20draft%20guidance/Submissions/ZMWG_3.pdf

Zykov, A.M., Kolchin, K.I., Tumanovsky, A.G., Jozewicz, W. (2004). Joint Russian-American Project to Enhance Performance of Electrostatic Precipitators Used at Power Plants in the Newly Independent States, The MEGA Symposium, Washington, DC, 2004.