

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

Nuevas técnicas

Nuevas técnicas

Los expertos técnicos que elaboraron las directrices sobre mejores técnicas disponibles y mejores prácticas ambientales seleccionaron varias técnicas que, si bien se encuentran aún en sus etapas iniciales o de experimentación, ya han demostrado resultados promisorios en cuanto a su eficacia en el control del mercurio. Las nuevas técnicas se destinan ya sea al control de las emisiones de mercurio o al control de las emisiones de múltiples contaminantes. A pesar de que aún puedan hallarse en la etapa de prueba o piloto, algunas de las técnicas ya han mostrado una eficacia prometedora para el control de las emisiones de mercurio, así como un bajo costo. Se reconoce que tal vez no se disponga en general de estas técnicas y que algunas Partes requerirán creación de capacidad y capacitación para que puedan mantener en examen esas técnicas y evaluar su idoneidad

Nuevas técnicas para el control de las emisiones de mercurio en las centrales eléctricas de carbón

Hay muchas técnicas nuevas para el control de las emisiones de mercurio en las centrales eléctricas de carbón. A pesar de que aún puedan hallarse en la etapa de prueba o piloto, algunas de las técnicas ya han mostrado una eficacia prometedora para el control de las emisiones de mercurio, así como un bajo costo. Las nuevas técnicas están diseñadas específicamente para el control de las emisiones de mercurio o para el control de las emisiones de múltiples contaminantes. A continuación se brinda información sobre algunas de esas técnicas.

1.1 Sorbentes sin carbón

Los óxidos metálicos, como el TiO_2 , son sorbentes sin carbón para el mercurio de los gases de combustión. Estudios de laboratorio y a escala piloto realizados en los Estados Unidos (Suriyawong *et al.*, 2009) arrojaron una eficiencia de captación de mercurio de hasta 94% usando TiO_2 con irradiación ultravioleta. Los sorbentes basados en cobre también se usan para controlar las emisiones de mercurio en gases de combustión resultantes del caldeo con carbón. Se halló que el CuO_x impregnado en sorbentes neutrales de Al_2O_3 ($\text{CuO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3$) aumentaba la oxidación catalítica del mercurio elemental en presencia de HCl, y la tasa de adsorción de mercurio era superior al 75% en la primera etapa del proceso de eliminación (Du *et al.*, 2015). El sorbente sin carbón también puede mezclarse con carbón activado para potenciar la eficacia. Una mezcla de $\text{CuO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3$ y carbón activado puede eliminar más del 90% de mercurio elemental con un menor costo para aplicaciones industriales (Du *et al.*, 2015).

1.2 Plasma atómico

El uso de plasma atómico (PA) ofrece una tecnología prometedora para la oxidación de mercurio elemental. Se reconoce que el plasma atómico es un posible proceso para la eliminación simultánea de NO, SO_2 y mercurio elemental. Las especies químicamente activas, como el O, el OH, el HO_2 y el O_3 , formadas a partir de la descarga de corona pulsada, inducen la oxidación de Hg^0 . El HCl puede promover la oxidación del mercurio debido a los átomos de cloro producidos en el proceso del plasma (Ko *et al.*, 2008). La tasa de oxidación del mercurio elemental mediante el sistema de descargas de barrera dieléctrica, promedia a alrededor de 59% (Jia *et al.*, 2013). Otro estudio mostró que las tasas de oxidación de NO, SO_2 y mercurio elemental mediante el sistema de descarga de corona pulsada alcanzaban 40%, 98% y 55%, respectivamente (Xu *et al.*, 2009).

1.3 Coque activado tratado con cerio

El coque activado es un sorbente regenerativo para el control de múltiples contaminantes (NO, SO_2 y mercurio elemental). El coque virgen activado puede eliminar entre 30% y 40% del mercurio elemental, en tanto que, cuando se carga con CeO_2 al 5%, la eficacia del coque activado puede lograr una eficiencia de eliminación de mercurio elemental superior al 60% (Hua *et al.*, 2010).

1.4 Módulo de compuesto de polímero sorbente

Esta técnica emplea un compuesto de polímero sorbente que se monta en módulos y se coloca en la fase final del proceso de los sistemas de control de la contaminación atmosférica. Los medios de compuesto de polímero sorbente pueden absorber tanto el mercurio elemental como el oxidado. Los módulos pueden apilarse y cada módulo tiene un determinado potencial de captación de mercurio. En consecuencia, la cantidad de eliminación de mercurio está sujeta al número de módulos utilizados.

La técnica de compuesto de polímero sorbente puede aplicarse en combinaciones con otros sistemas de control de la contaminación atmosférica. La temperatura óptima de adsorción del mercurio del compuesto de polímero sorbente es 85°C , y cuando la temperatura de los gases de combustión es mayor, en la etapa inicial de los módulos de compuesto de polímero sorbente se puede instalar un refrigerante por evaporación.

Las series de módulos de compuesto de polímero sorbente tienen la capacidad de reducir las emisiones de mercurio en un 90% o más. Una característica de la técnica de compuesto de polímero sorbente es que el mercurio captado se separa de los residuos de combustión del carbón, como el agua, el yeso y las cenizas volantes del depurador.

Actualmente la técnica de compuesto de polímero sorbente se ha instalado en centrales eléctricas de carbón de aproximadamente 1,000 MW (ZMWG, 2015).

Procesos de fundición y calcinación* utilizados en la producción de metales no ferrosos (plomo, zinc, cobre y oro industrial según se especifica en el anexo D del Convenio) - Procesos nuevos y otros procesos

En la presente sección, se examinan procesos de eliminación del mercurio que están surgiendo o cuya aplicación no se ha generalizado.

2.1 Depurador de selenio

El depurador de selenio (Sundström 1975; Reimers *et al* 1976; Coleman 1978; Habashi 1978) es un depurador húmedo que utiliza la reacción entre el mercurio y el selenio sólido amorfo en ácido sulfúrico. Se emplea fundamentalmente para eliminar altas concentraciones de vapor de mercurio. La concentración del ácido fluctúa entre el 20% y el 40%. La concentración del ácido debe mantenerse dentro de esos límites porque, a bajas concentraciones, se forman compuestos complejos y muy solubles de selenio y azufre, que al reaccionar con el mercurio en el gas anularán la eficacia del ácido. Si la concentración es mayor, el poder oxidante del ácido da lugar a la formación de dióxido de selenio o selenita.

Si el gas que se está tratando contiene suficiente selenio, posiblemente no sea necesario añadir selenio a la solución depuradora. La eficacia de un depurador de selenio en la reducción del mercurio es prácticamente un 90% a 95% y produce concentraciones de mercurio de cerca de 0,2 mg/m³. Sin embargo, cuando las concentraciones del mercurio de entrada son bajas, la eficacia de eliminación posiblemente no llegue al 90%.

2.2 Eliminación mediante reacción con ácido sulfúrico

2.2.1 Descripción

Se han elaborado algunas técnicas para controlar las emisiones de mercurio dimanantes de la fundición y tostación que se basan en su reacción con el ácido sulfúrico. El proceso Bolkem se aplica en la planta de ácido y la eliminación con ácido sulfúrico se logra en el 99% de los casos. Este ácido proviene de la parte de adsorción de la planta de ácido y oxida el mercurio a temperatura ambiente. El ácido resultante, que contiene mercurio, se diluye al 80% y el mercurio se precipita como sulfuro con tiosulfato. Después de filtrar el sulfuro mercuríco, el ácido se reincorpora a la etapa de absorción. Por esa razón, no se consume ácido en el proceso.

El mercurio también se puede eliminar antes de la etapa de lavado en la planta de ácido¹. El gas, a temperaturas cercanas a los 350°C, se lava a contracorriente con 90% de ácido sulfúrico a unos 190°C en una torre de lecho empacado. El ácido se forma en el lugar a partir del SO₃ contenido en el gas. El proceso se basa en la conversión del mercurio elemental presente en el gas en un sulfato. El ácido se recircula hasta que la solución queda saturada con HgSO₄ y comienza la precipitación. Los cristales de HgSO₄ se separan entonces en un tanque de sedimentación. Además de eliminar el mercurio, en el depurador se eliminarán también otros contaminantes. El mercurio se puede recuperar mezclando los sólidos con óxido de calcio, que se calienta después para destilar el mercurio, que entonces se puede tratar conforme a lo establecido en el Convenio.

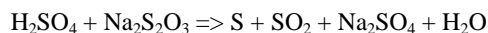
Otra posibilidad es que el mercurio se puede precipitar y los lodos de mercurio en el ácido enfriado se pueden eliminar, filtrar y lavar. Entonces, parte del ácido se recicla en la etapa de depuración. En una revisión de este proceso, el mercurio se eliminó de los gases mediante lavado con una solución de iones de selenio, que produjo metal de selenio junto con seleniuro de mercurio (II).

Schulze (2009) describió también un proceso con tiosulfato. En este proceso, la eficacia de absorción del mercurio depende de la acidez y de la temperatura del ácido. Mientras más baja sea la temperatura y mayor la concentración de ácido, mayor será la eficacia de absorción. Para evitar que el mercurio se acumule en el producto, el ácido es esencial para que absorba el vapor de mercurio en la torre de un secadero de dos etapas que funcione con diferentes concentraciones de ácido, en las que la concentración de ácido en la torre del segundo secadero es más alta que la concentración de ácido de los circuitos de absorción al final del proceso.

El ácido que contiene mercurio en las torres de los secaderos tiene que ser depurado antes de su descarga en los circuitos de absorción. Por eso, las corrientes de ácido se acumulan y se tratan con tiosulfato de sodio (Na₂S₂O₃·5H₂O) en tanques de reacción.

¹ http://www.sulphuric-acid.com/techmanual/GasCleaning/gcl_hg.htm; consultado el 16 de abril de 2015.

La cantidad total de ácido de ambas torres del secadero se recupera con aire en una torre de separación para eliminar el dióxido de azufre disuelto. El ácido recuperado se descarga en un tanque de reacción, al que se ha añadido una solución de tiosulfato de sodio al 40% y un filtro de soporte. El azufre se forma de acuerdo con la siguiente reacción:



El azufre reacciona con el mercurio en el ácido para formar sulfuro mercúrico (II), que se precipita. La temperatura en esta etapa es de unos 50°C y la concentración de ácido es de alrededor del 80% del peso. El ácido tratado se derrama hacia un tanque de maduración, en el que se completa la reacción.

En la presente sección se han incluido estos procesos. Sin embargo, no se sabe a ciencia cierta cuántos hornos de fundición o tostación están usando actualmente estos procesos.

Instalaciones de incineración de desechos

Nuevas técnicas

3.1 Adsorbedor de alta eficacia a base de carbón activado

Se ha creado un adsorbedor de alta eficacia a base de carbón activado cuyo nombre comercial es JFE-Gas-Clean-DX, en el que el carbón activado se empaqueta en una briqueta con una estructura del tipo de lecho fijo y flujo lateral, con lo cual se logra un contacto eficaz entre los gases de combustión y el carbón activado.

En la **Error! Reference source not found.**7 se muestra una ilustración esquemática de cómo es ese dispositivo y en la figura 8 se muestra una briqueta de carbón activado. El dispositivo consta de la briqueta de carbón activado de tamaño compacto, que se puede instalar y sacar fácilmente en la carcasa del dispositivo. Se logra un contacto de alta eficacia entre los gases de combustión y el carbón activado, de manera que se crea un tipo de estructura de flujo lateral con lecho fijo.

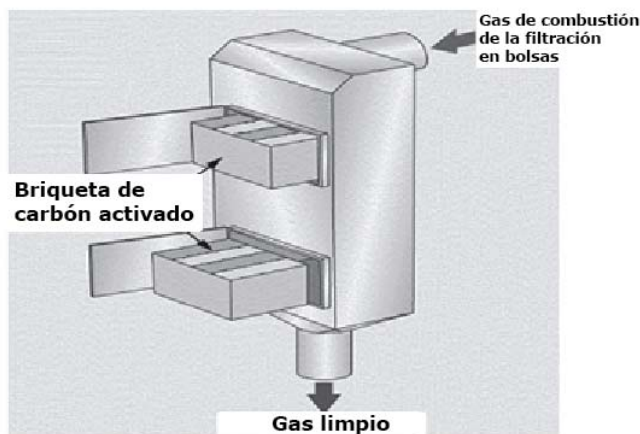


Figura 7 Adsorbedor de carbón activado

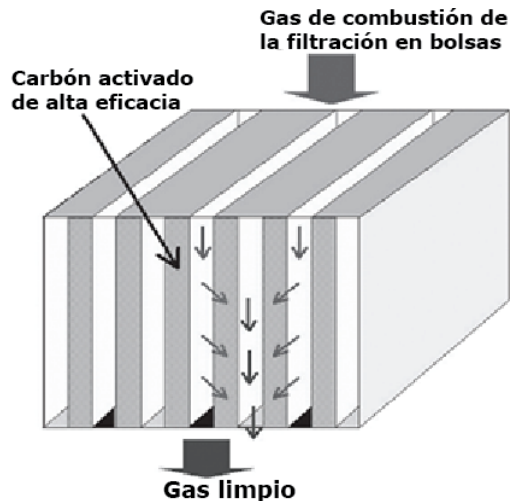


Figura 8 Briqueta de carbón activado

Como se muestra en la **Error! Reference source not found.8**, los gases de combustión se esparcen uniformemente a medida que atraviesan el empaque de múltiples capas delgadas de carbón activado instaladas en la briqueta de carbón activado. Como resultado de ello, se registra una elevada eficacia de contacto entre el carbón activado y las sustancias traza peligrosas presentes en los gases de combustión, de ahí que sea necesaria una gran reducción del carbón activado. Como ventaja adicional, debido a que se utilizan capas delgadas de carbón activado, la presión es baja en comparación con el adsorbedor convencional de lecho móvil que usa carbón activado, cuya pérdida de presión es de aproximadamente 2 a 3 kPa. Debido a que la pérdida de presión no excede de 0,5 kPa por briqueta de carbón activado, el consumo de energía eléctrica puede mantenerse a un bajo nivel. Para impedir que el polvo obstruya el lecho empacado de carbón activado, el método básico utilizado al aplicar este dispositivo es que se le instale después del filtro de bolsas. Por esta razón, se debe utilizar carbón activado con una gran eficacia de prevención de la ignición para que el tratamiento tenga lugar a una temperatura máxima de hasta 200°C, que es la temperatura de los filtros de bolsa en general.

Gracias a los ensayos realizados en una planta de incineración de desechos, se logró la determinación de concentraciones de mercurio por debajo del límite de detección de $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en el gas limpio con una concentración de entrada de $65 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Seis meses después de los ensayos en la planta de incineración de desechos se mantenían las concentraciones de mercurio por debajo del límite de determinación mínimo.

Beneficios paralelos

Entre sus beneficios paralelos figura la reducción de otras sustancias peligrosas como las dioxinas y otros metales pesados.

3.2 Carbón de coco como alternativa al carbón activado a base de carbón bituminoso

Como alternativa al carbón activado, se está elaborando carbón a partir de las fibras de coco y la pulpa del coco. La cáscara de coco es un residuo del procesamiento del coco que abunda en la región tropical.

Los ensayos realizados demostraron que la capacidad de la pulpa de coco para adsorber mercurio elemental era superior a la de las fibras de coco en las condiciones de ensayo. La capacidad del carbón a base de pulpa de coco para adsorber mercurio elemental ($3,142 \mu\text{g}/\text{g}$) en estos ensayos fue muy superior a la del carbón activado a base de carbón bituminoso ($119 \mu\text{g}/\text{g}$). Esto tal vez sea indicio de que el carbón activado a base de carbón de pulpa de coco podría ser una posible fuente de adsorbentes en el futuro, que sustituiría a los actuales adsorbentes, p.ej., carbón activado (Khairiraihanna *et al.* 2015).

Beneficios paralelos

El uso de desechos como la cáscara de coco podría aportar beneficios económicos, además de aliviar los problemas de eliminación de desechos debidos a la reducción de las cantidades de aditivos. De todas maneras, habrá que seguir eliminando el carbón de coco contaminado con mercurio de la manera apropiada.

References

Coal

- Du W, Yin L B, Zhuo Y Q, Xu Q S, Zhang L, Chen C H (2015) Performance of CuO_x-neutral Al₂O₃ sorbents on mercury removal from simulated coal combustion flue gas. *Fuel Processing Technology*, 131: 403–408
- Hua X Y, Zhou J S, Li Q K, Luo Z Y, Cen K F (2010) Gas-Phase Elemental Mercury Removal by CeO₂ Impregnated Activated Coke. *Energy Fuels*, 24 (10): 5426–5431
- 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
- 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.
- Suriawong A, Smallwood M, Li Y, Zhuang Y, Biswas P (2009) Mercury capture by nano-structured titanium dioxide sorbent during coal combustion: lab-scale to pilot scale studies. *Aerosol and Air Quality Research*, 9:394–403
- 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.
- 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

Smelting and roasting processes used in the production of non-ferrous metals (lead, zinc, copper and industrial gold as specified in Annex D to the Convention)

- Coleman, R.T.J. (1978). Emerging Technology in the Primary Copper Industry. Prepared for the U.S. EPA; data2.collectionscanada.ca/pdf/pdf001/p000001003.pdf; accessed on 7 April 2014, Habashi, F. (1978). Metallurgical plants: how mercury pollution is abated. *Environmental Science & Technology* 12, pp. 1372–1376.
- Habashi, F. (1978). Metallurgical plants: how mercury pollution is abated. *Environmental Science & Technology* 12, pp. 1372–1376.
- Reimers, J. H., et al. (1976). A review of Process Technology in Gases in the Nonferrous Metallurgical Industry for the Air Pollution Control Directorate, nepis.epa.gov/Exe/ZyPURL.cgi?Dockkey=91018I2W.txt; accessed on 7 April 2014, Jan H. Reimers and Associates Limited, Metallurgical Consulting Engineers, Oakville, Ontario, Canada.
- Schulze, A. (2009). Hugo Petersen – Competence in gas cleaning systems downstream nonferrous metallurgical plants. The Southern African Institute of Mining and Metallurgy – Sulphur and Sulphuric Acid Conference 2009, pp. 59–76.
- Sundström, O. (1975). Mercury in Sulfuric Acid: Bolden Process Can Control Hg Levels during or after Manufacture. *Sulfur* No. 116, The British Sulfur Corp., January–February 1975: pp. 37–43.
-