



UNIVERSITAT DE  
BARCELONA

## Determinación por métodos indirectos del área de impacto de una central térmica de carbón

José F. Llorens Benito



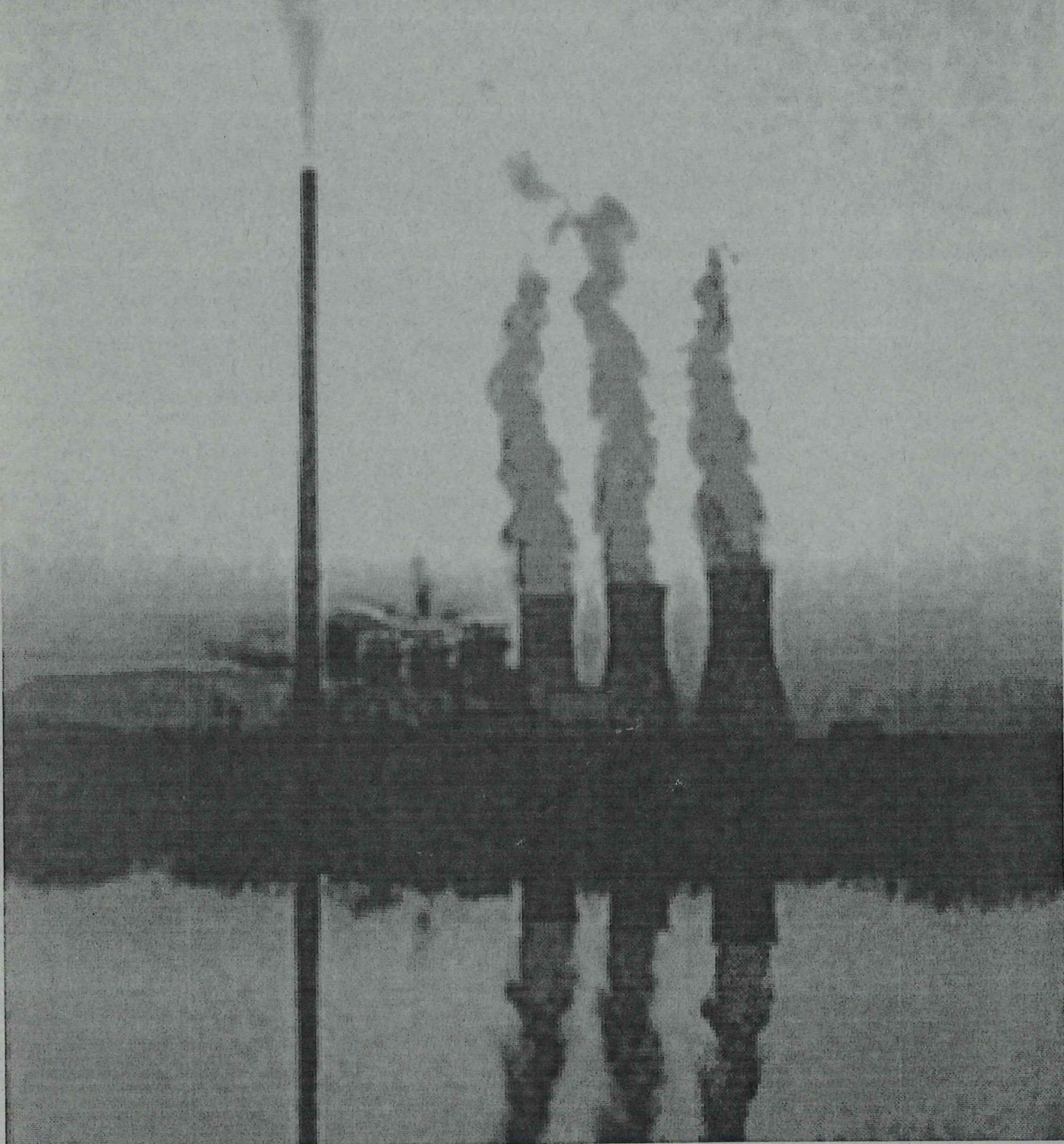
Aquesta tesi doctoral està subjecta a la llicència Reconeixement- NoComercial – SenseObraDerivada 4.0. Espanya de Creative Commons.

Esta tesis doctoral está sujeta a la licencia Reconocimiento - NoComercial – SinObraDerivada 4.0. España de Creative Commons.

This doctoral thesis is licensed under the Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivs 4.0. Spain License.

3

**MODELO DE PREDICCIÓN DE LAS TRANSFERENCIAS  
DE ETPC DE LA CENTRAL TÉRMICA DE CARBÓN  
A SU ENTORNO**



3.	Modelo de predicción de las transferencias de ETPC de la central térmica de carbón a su entorno	29
3.1.	Introducción	31
3.2.	Antecedentes	33
3.3.	Muestreo	39
3.4.	Preparación de las muestras y metodología analítica	41
3.5.	Modelo resultante de predicción de las transferencias de ETPC de la central térmica a su entorno	45

### 3.1. INTRODUCCIÓN

La combustión del carbón y otros combustibles fósiles, seguida de las fundiciones de hierro y otros metales, son las actividades industriales responsables de la mayor parte de los aportes antropogénicos de Elementos Trazas Potencialmente Contaminantes (ETPC) a la atmósfera. Debido al ambiente geoquímico creado durante la descomposición de la materia orgánica en las turberas y a algunas de las sustancias creadas, como los ácidos húmicos, ciertos ETPC están enriquecidos en los carbones respecto a cualquier roca sedimentaria. Como durante la combustión del carbón la mayor parte del volumen se volatiliza, numerosos elementos trazas se enriquecen a su vez en los subproductos sólidos de la combustión del carbón: ceniza volante y escoria. En cuanto a las emisiones atmosféricas, algunos ETPC, como Se, Au, Pb, Sn, Cd, Br y Te, pueden presentarse en la atmósfera en concentraciones mil veces superiores a las normales (Kabata-Pendias y Pendias, 1984). En general, los elementos que constituyen compuestos volátiles o que forman parte de partículas de pequeño radio procedentes de la combustión del carbón, pueden permanecer en la atmósfera fácilmente durante largos períodos de tiempo. Además, existen aportes naturales de elementos trazas a la atmósfera tales como las erupciones volcánicas, el material particulado arrastrado por el viento, los aerosoles marinos, etc. que deben ser tomados en cuenta para poder discriminar el origen antropogénico del natural y en los balances de masas que se evalúen.

Dado el orden de magnitud de la transferencia de ETPC en una central térmica, que para una planta de 1000 MW, que consume alrededor de  $5 \cdot 10^6$  toneladas de carbón al año, supone una producción sólo en residuos sólidos de  $1 \cdot 10^6$  Tm/año, resulta necesario evaluar la importancia de esta vía de aporte de ETPC. Conocer y caracterizar el comportamiento de los ETPC durante la combustión del carbón y posteriormente, durante su transporte en la atmósfera, será decisivo para poder explicar el destino de los ETPC involucrados en el sistema estudiado.

En este apartado se estudia la distribución de 44 elementos trazas en el carbón y los subproductos de la combustión en la central térmica Teruel, a fin de evaluar su movilidad y destino final. El modelo desarrollado permite disponer de los datos de entrada necesarios para el estudio del impacto de las emisiones de ETPC de la central térmica en los suelos de su entorno.



### 3.2. ANTECEDENTES

Debido a la gran repercusión social que posee la problemática ambiental asociada a grandes instalaciones termoeléctricas existe abundante bibliografía referente a alguno de los aspectos relacionados con este capítulo especialmente desde de la década de los setenta. Dentro de este apartado dedicado a los antecedentes, primero se realiza una revisión de los trabajos más significativos que hacen referencia al tema tratado, para a continuación llevar a cabo especial hincapié en una revisión de los trabajos centrados en los materiales y problemática concreta de la Central Térmica Teruel.

Dentro del apartado de trabajos realizados sobre el impacto ambiental de las centrales térmicas de carbón destacan aquellos referentes a las emisiones de óxidos de carbono, nitrógeno y azufre, principales emisiones producidas por una central térmica de carbón, que son causantes de importantes modificaciones en el medio ambiente. En este campo se ha realizado una intensa actividad científica por parte de la mayoría de países industrializados. Entre estos trabajos se pueden citar algunos como, por ejemplo, los de Folson *et al.* (1989), Abele *et al.* (1990), Ryan y Srivastava (1990), Lanier y Robinson (1987), Piccot *et al.* (1990), Ellison (1988), Fisher (1982), Fisher y Callander (1984) y Fowler y Cape (1984).

Entre los primeros trabajos referentes al contenido en ETPC del carbón y los residuos sólidos generados durante la combustión del carbón cabe destacar que debido a la carencia de técnicas analíticas adecuadas, el problema fundamental ha sido el de los límites de detección necesarios para caracterizar el material estudiado y sólo fue posible el estudio de algunos elementos asequibles con las técnicas entonces disponibles. La elaboración de estudios sobre elementos trazas en carbones y los subproductos de la combustión del carbón estará fuertemente ligada al desarrollo y disponibilidad de técnicas analíticas adecuadas. De este modo con la popularización de la activación neutrónica, y muy especialmente la espectrometría de masas con fuente de plasma acoplado inducidamente (ICP-MS) se produce una amplia profusión de trabajos sobre los en ETPC del carbón y los residuos sólidos generados durante la combustión del carbón.

Ondov y Biermann (1980), estudian las características físicas y químicas de los aerosoles emitidos por las centrales térmicas de carbón. Observan que la mayoría de las partículas emitidas por la chimenea de la central consisten en partículas esféricas huecas de cristal amorfo. En la superficie de estas esferas son atrapadas cantidades importantes de elementos volatilizados en la combustión. Las esferas huecas de menor tamaño son las que escapan a los sistemas de retención, las que presentan un mayor tiempo de residencia en la atmósfera, las que más se enriquecen en elementos volátiles, siendo algunos de ellos potencialmente tóxicos, y las que más fácilmente llegan a los alveolos pulmonares.

Lindberg y Harriss (1980) realizan un muestreo mediante filtros e impactadores instalados en un helicóptero que recorre la trayectoria de una pluma producida por una central térmica de carbón y determinan la concentración de Cd, Mn, Pb, Zn y sulfato en función de la distancia a la central y en función del tamaño de partícula, además de llevar a cabo experiencias de laboratorio de lixiviación de los aerosoles recogidos y determinar la movilidad de los elementos estudiados.

Goetz y Sabbioni (1981), Goetz *et al.* (1981a y 1981b) y Sabbioni y Goetz, (1983) elaboran una serie de estudios acerca de la movilización de metales pesados procedentes de centrales térmicas

de carbón y sus implicaciones potenciales ecológicas y bioquímicas, desglosado en una caracterización del problema donde se definen las vías principales de transferencia de ETPC y se tratan de establecer unos valores de emisiones y de asimilación en los seres humanos máximas, además realizan un estudio sobre el contenido en ETPC de los carbones y sus cenizas en los países que componían entonces la Comunidad Europea, así como definen unos factores de enriquecimiento de algunos ETPC en la ceniza volante y perfilan un balance de masas considerando el carbón, la escoria y la ceniza volante, hallando importantes errores a causa de las metodologías analíticas empleadas hasta la fecha. No obstante, señalan la necesidad de realizar balances de masas para las centrales térmicas europeas con el fin de poder cuantificar las emisiones de ETPC.

Smith (1987) publica un trabajo en el que se recopila la información disponible hasta la fecha acerca de las emisiones de elementos trazas procedentes de la combustión del carbón. En este trabajo, revisa la bibliografía acerca de la composición en ETPC de los carbones, el efecto del tipo de combustión en el fraccionamiento de cada ETPC y de las influencias del tipo de sistema de retención utilizado en las características de las emisiones, de los sistemas de desulfuración y del uso de combustión en lecho fluidizado.

Pacyna (1987) realiza una revisión de las actividades industriales que producen emisiones de Pb, Hg, Cd y As en la atmósfera. Entre estas actividades, analiza las emisiones producidas durante la combustión de carbón y petróleo. Para los elementos estudiados constata que, durante la combustión éstos pasan a ser volátiles y condensan en la superficie de las cenizas producidas y que su concentración aumenta al disminuir el tamaño del material particulado generado. Según los trabajos consultados por el autor, el 90 % del mercurio del carbón es incorporado al medio ambiente en fase vapor. Además señala que la concentración también aumenta al incrementarse la temperatura de combustión y que existen importantes diferencias según la procedencia del carbón. Mediante un balance de masas calcula las emisiones globales de estos elementos para Europa en 1979.

Swaine (1990) elabora un estudio sobre los aspectos relacionados con los elementos trazas en carbones, su afinidad en las diferentes fases que lo componen, su contenido y aspectos sedimentológicos.

Clarke y Sloss (1992) realizan una síntesis sobre los trabajos referentes a las emisiones de los elementos trazas de la combustión y gasificación del carbón. En ella, se incluyen la mayoría de aspectos de interés, desde la caracterización geoquímica del carbón y las afinidades de los elementos trazas, su comportamiento durante y después de la combustión, ejemplos de balances de masas para algunos elementos en determinadas centrales térmicas europeas, transporte y depósito de gases y partículas, para acabar con una revisión de la legislación ambiental.

Sloss (1992) recopila la información referente a las publicaciones sobre las emisiones de halógenos procedentes de la combustión del carbón, haciendo énfasis en las distintas fuentes que dan lugar a la incorporación de halógenos a la atmósfera, en el comportamiento de los halógenos en los diferentes sistemas de combustión de carbón, en la influencia de los sistemas de retención post-combustión, en algunos ejemplos regionales y la legislación correspondiente, además de tratar acerca del transporte, depósito y efectos producidos en la biosfera.

Hassett (1994) compara diferentes ensayos de lixiviación (TCLP, SGLP y LTL) obteniendo importantes diferencias entre ellos, concluyendo que se ha de tratar de reproducir lo más fielmente posible las condiciones físico-químicas que se presenten en un ejemplo real (caso del ensayo SGLP) y se han de tener en cuenta estudios de lixiviación a largo plazo como los del tipo LTL.

Carlson y Adriano (1993), revisan la información disponible sobre el impacto ambiental de los residuos de la combustión del carbón. Se hace hincapié en el posible impacto en la vegetación por el lixiviado de los residuos y su posterior bioacumulación.

Wang *et al.* (1995), estudian las especies de algunos elementos trazas ( $As^{+3}$ ,  $As^{+5}$ ,  $V^{+4}$ ,  $V^{+5}$  y  $Ni^{+2}$ ) en ceniza volante procedente de la combustión del carbón, extraídas mediante la agitación de disoluciones a diferente pH con  $HNO_3$  y la ceniza volante. Se obtiene una fuerte relación de los extractos en función del pH y del tipo de ceniza volante. Además se encuentra una ligera conversión de  $As^{+3}$  a  $As^{+5}$  especialmente en las extracciones de menor pH. La conversión puede estar causada por la coexistencia de ambos estados de oxidación en las soluciones extraídas y puede estar impulsado por el proceso de molturación.

Galbreath y Zygarlike (1996), realizan un estudio sobre las especies de mercurio generadas durante la combustión y gasificación del carbón. Obtienen que más del 50 % de  $Hg^0$  (g) reacciona con oxidantes de los gases generados durante la combustión del carbón, pasando de esta manera a ser soluble en agua y pudiéndose eliminar mediante el empleo de los sistemas de retención adecuados. El resto de  $Hg^0$  (g) se incorpora al ciclo global atmosférico debido a su alta presión de vapor y baja solubilidad en agua.

En cuanto a los trabajos que hacen referencia a la Central Térmica Teruel y el Distrito Minero de Teruel, se han realizado diferentes estudios que se han centrado en los carbones del Distrito Minero de Teruel, en la central térmica y su entorno ambiental. A partir de principios de la década de los 90 aparecen estudios que van profundizando diferentes aspectos de caracterización del carbón y sus subproductos de la combustión y las aplicaciones medioambientales derivadas.

Querol *et al.* (1989) estudian la distribución del azufre en los carbones albienses de la cuenca del Maestrazgo en el ámbito de cuenca sedimentaria, en el ámbito estratigráfico y a nivel de capa. Se obtiene la afinidad del azufre a las diferentes fases del carbón y su distribución en las tres escalas estudiadas.

Fernández Turiel *et al.* (1990a) caracterizan mineralógicamente cenizas volantes procedentes de centrales térmicas españolas entre las que se incluye las de la Central Térmica Teruel (CTT), y Fernández Turiel *et al.* (1990b) realizan un estudio sobre la distribución de ETPC en el carbón, los subproductos de la combustión y suelos de los alrededores de la CTT, obteniendo los factores de enriquecimiento entre la ceniza volante y la escoria.

Querol (1990) realiza un estudio acerca de la distribución del azufre y la materia mineral en los carbones de la Formación Escucha, y su relación con factores geológicos, sedimentológicos y diagenéticos



Chinchón *et al.* (1991) analizan el impacto ambiental de las transformaciones minerales ocurridas durante la combustión del carbón, considerando aquellos aspectos relacionados con el azufre. En él se examinan las transformaciones mineralógicas del carbón del Distrito Minero de Teruel sometiéndolo a temperaturas que tratan de reproducir experimentalmente las alcanzadas en la central térmica estudiada. Se realiza una caracterización de la mineralogía del carbón y de las cenizas producidas a temperaturas crecientes. Como principal conclusión se obtiene que descendiendo la temperatura de combustión del carbón a valores inferiores a 1060 °C (temperatura a la que desaparece la anhidrita de los residuos de la combustión) se logra una importante reducción en las emisiones de azufre que puede suponer un 13% ( $83 \cdot 10^3$  Tm / año) a 900 °C.

Querol *et al.* (1991) realizan un estudio sobre la distribución del azufre en los carbones del Distrito Minero de Teruel. Para cada subcuenca sedimentaria se obtienen los porcentajes de azufre total y el asociado a pirita, sulfatos y materia orgánica. Los resultados permiten obtener una explicar sedimentológicamente el aumento del contenido en azufre en función de la influencia marina de la cuenca sedimentaria o de un posible aporte desde evaporitas liásicas o triásicas lixiviadas durante el Albiense.

Fernández-Turiel *et al.* (1992) estudian el comportamiento del boro y el pH en lixiviados de carbón y ceniza volante de la Central Térmica Teruel en función del tiempo. Para el caso de los lixiviados del carbón se observa un rápido descenso de la concentración del B en los sucesivos lixiviados con un aumento del pH. A partir de un momento determinado, el pH vuelve a descender hasta alcanzar los valores originales. Para el caso de los lixiviados de ceniza volante la situación es más compleja y tanto el pH como el contenido en B de los lixiviados fluctúan en función del tiempo.

Querol *et al.* (1992) realizan una caracterización geoquímica de los elementos trazas estudiados en las cuencas sedimentarias donde aparece el carbón en el Distrito Minero de Teruel a partir del análisis de cenizas obtenidas a 750 °C (cenizas HTA). Se determina la variación geoquímica de algunos elementos trazas en la columna estratigráfica de las subcuencas sedimentarias. Se determina la afinidad orgánica/inorgánica de los diferentes elementos, obteniéndose que Ba, Ce, Co, Cr, La, Mn, Ni, Rb y Zr presentan afinidad inorgánica, donde Ba, Ce, Cr y Rb se correlacionan con el contenido en minerales de las arcillas y Co y Ni con el contenido en pirita. Be, y en menor medida Sr, muestran una afinidad con la materia orgánica. Se observa un amplio margen de variación en la concentración de los elementos trazas de las diferentes subcuencas, e incluso dentro de la misma cuenca para diferentes posiciones estratigráficas.

Querol *et al.* (1994) cuantifican los porcentajes (Tabla 3.1) para cada fase mineral en la ceniza volante y en la escoria.

Fase mineral	Ceniza volante (%)	Escoria (%)
Vidrio	61,57	73,52
Cuarzo	6,88	3,97
Mullita	17,58	10,31
Anortita	< 0,30	2,95
Magnetita	12,79	6,94
Hematites	0,45	2,30
Anhidrita	0,70	< 0,30

Tabla 3.1. Fases minerales mayoritarias presentes en los subproductos de la combustión del carbón de la Central Térmica Teruel: ceniza volante y escoria. Los resultados se expresan en porcentajes en peso sobre la muestra total; el vidrio está calculado por diferencia (Querol et al. , 1994).

Fernández-Turiel *et al.* (1994), caracterizan la movilidad de algunos metales pesados de la ceniza volante producto de la combustión de carbón de la Central Térmica Teruel, comparándola con ceniza volante de otras procedencias. Utilizando la polarografía determinan la movilidad (Tabla 3.2) de Cd, Ni, Co, Cu, Ni, Pb, Sb y Zn mediante extracción secuencial con agua (1), con  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  a pH=7 (2), con  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  a pH=5 (3), con  $\text{HONH}_3\text{Cl}$  (4) y finalmente el residuo (5) es atacado con HF, HCl y  $\text{HNO}_3$  (2:2:1) Las fracciones asociadas a cada extracción son las siguientes: (1) fracción extraíble con agua, (2) fracción de intercambio catiónico, (3) fracción de cationes incorporados a la superficie de óxidos, (4) fracción de cationes incorporados dentro de los óxidos de hierro y (5) fracción residual. Los resultados muestran que Cd, Co, Cu y Zn presentan la mayor fracción extraíble (suma de las fracciones 1, 2, 3 y 4).

Extracto	Cd	Co	Cu	Ni	Pb	Sb	Zn
1	226	49	149	29	304	100	252
2	47	13	1611	291	149	22	374
3	42	426	1958	1505	212	28	2895
4	108	5511	2041	3312	785	21	12244
5	1010	13280	40439	61380	16953	1397	27585
T	1433	19279	46198	66517	18403	1569	43349

Tabla 3.2. Contenido en elementos trazas lixiviados de la ceniza volante por extracción secuencial. Resultados en  $\mu\text{g kg}^{-1}$  de ceniza volante. Extractos: 1, cationes extraídos con agua; 2, cationes intercambiables; 3, cationes en la superficie de los óxidos; 4, cationes en los óxidos de hierro; 5, cationes residuales, T: suma total de las cinco fracciones; (Fernández-Turiel et al, 1994).

El Cd es el elemento que más se moviliza con el agua, mientras que el Co, Cu y Zn aumentan su movilidad en función de la severidad de la extracción. Elementos como Co, Ni, Pb y Zn están principalmente asociados a la superficie de los óxidos y en los óxidos de hierro de las cenizas. El Ni, Pb y Sb son elementos poco movilizados, aunque el Sb es movilizado por el agua en una proporción relativamente importante. Comparando las distintas cenizas volantes, la de la Central Térmica Teruel es la que presenta mayor fracción extraíble, también es la que presenta mayor contenido en óxidos de hierro y anhidrita.

Querol *et al.* (1995) a partir de análisis de elementos trazas en las diferentes fracciones magnéticas y de densidad de la ceniza volante y la escoria, definen las afinidades de los elementos traza estudiados a las distintas fases minerales. De este modo, se presentan varios grupos:

a) Elementos con afinidad a los aluminosilicatos: a.1.) asociados al vidrio aluminosilicatado: Al, Ba, Be, Bi, Cr, Cs, Cu, Ga, K, Li, Mg, Na, Pb, Rb, Sr, Ta, Ti, Th, Tl, U, V, Y, Zr y los elementos del grupo de las Tierras Raras. En el caso de la escoria también presentan esta afinidad los elementos As, B, Ca, Cd, Ge y Zn, porque no se forma sulfato de calcio y sólo los elementos de las Tierras Raras pesadas; a.2.) asociados a la mullita en la ceniza volante: Al, Cs, Sr, Rb; a.3.) asociados al feldespato en la escoria: Al, Ba, Ca, K, Li, Na, Rb, Ti y los elementos de las Tierras Raras ligeras.

b.- Elementos asociados a óxidos de hierro (hematites y magnetita): Fe, Co, Cr, Cu, Mn y Ni. En la escoria Ge, Mo, S, Sn y W están asociados parcialmente a este grupo.

c.- Elementos asociados a óxidos y sulfato de calcio (cal y anhidrita): As, B, Ca, Cd, Ge, Mo, S, Se, Sb, Sn y Zn.

d.- Elementos asociados a partículas de carbón inquemadas: C, N, Se y W. En la escoria, Sb, Se y Pb.

Querol *et al.* (1996) estudian la composición y las afinidades en las diferentes fases de los ETPC en el carbón y los residuos de la combustión del carbón, el comportamiento durante la combustión del carbón y la movilidad de los ETPC de los carbones utilizados en la Central Térmica Teruel.

### 3.3. MUESTREO

El carbón ha sido muestreado en la línea de transporte que alimenta las calderas de la Central Térmica Teruel. La muestra se obtiene mediante un muestreo sistemático durante un periodo de siete días. Éste consiste en obtener una fracción de 30 kg por día por cada 2000 Tm de carbón muestreado usando un muestreador automático. El resultado final es una muestra de 210 kg. Durante la fase de muestreo, la Central Térmica consumió 84.000 Tm de carbón homogeneizado constituido por una mezcla de carbón subbituminoso del Distrito Minero de Teruel y una pequeña porción de carbón importado (5 %). Los subproductos sólidos de la combustión del carbón han sido también muestreados. En un grupo, se recogieron 45 kg de escoria de la línea de transporte de salida de la caldera y 75 kg de ceniza volante en las tolvas de los precipitadores electrostáticos.



### 3.4. PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS Y METODOLOGÍA ANALÍTICA

En esta sección se muestran los procedimientos analíticos seguidos para los análisis efectuados para el carbón, la ceniza volante, la escoria y los lixiviados realizados. Se ha determinado el porcentaje de humedad y el contenido en cenizas del carbón. La mineralogía del carbón, de la ceniza volante y la escoria se determinó por difracción de rayos X (DRX), empleando un difractómetro Siemens que usa radiación de  $\text{Cu K}_\alpha$  y un detector sensible a la posición.

La concentración de elementos trazas del carbón, de la ceniza volante y la escoria fue establecida mediante espectrometría de masas con fuente de plasma acoplada inductivamente, técnica habitualmente conocida con el acrónimo inglés de ICP-MS, utilizando un equipo PlasmaQuad PQ 2+ (FISONS, Manchester, Reino Unido) que utiliza un nebulizador de surco en V (V-groove) o de Galan. El sistema de introducción de muestra está controlado por una bomba peristáltica Gilson Miniplus2 y un muestreador automático Gilson (Gilson Medical Electronics, WI, Estados Unidos). Las condiciones operativas utilizadas son: 1350 W de potencia RF; flujo de argón del plasma,  $14,0 \text{ L min}^{-1}$ ; flujo auxiliar,  $1,0 \text{ L min}^{-1}$ ; flujo del nebulizador,  $0,95 \text{ L min}^{-1}$ ; flujo de entrada de muestra,  $1,0 \text{ L min}^{-1}$ .

El control de calidad analítica se ha llevado a cabo utilizando muestras repetidas, y mediante calibración externa utilizando los patrones de referencia certificados de carbones (SARM 18, SARM 19 y SARM 20) y ceniza volante (NIST 1633a). Además se ha usado una calibración interna utilizando  $^{115}\text{In}$  para el control de la deriva instrumental. Todos los reactivos empleados fueron de calidad analítica. El agua utilizada ha sido purificada a través de un sistema Milli-Q, que produce agua con  $18 \text{ m}\Omega$  de resistividad (Millipore, Milford, MA, Estados Unidos).

La digestión de las muestras es llevada a cabo para  $0,25 \text{ g}$  de carbón y  $0,10 \text{ g}$  de ceniza y escoria. Para el caso del carbón, la digestión se compone de dos etapas. En la primera se realiza una extracción previa con ácido nítrico y un ataque total del residuo con  $\text{HNO}_3$ , HF y  $\text{HClO}_4$  en la segunda.

Para las determinaciones del carbón se pesan  $0,25 \text{ g}$  de muestra secada previamente a  $40^\circ\text{C}$ . Al carbón seco se le añaden  $2,5 \text{ mL}$  de  $\text{HNO}_3$  en bombas de teflón. Se centrifuga 15 minutos a  $3000 \text{ r.p.m.}$  y el extracto se reserva en un recipiente cerrado. El residuo se ataca con  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HClO}_4$  y HF ( $2.5:2.5:5$ , v/v) durante 24 horas a  $80^\circ\text{C}$  con las bombas cerradas. El contenido de la bomba se evapora hasta sequedad incipiente. Posteriormente se añade  $1 \text{ mL}$  de  $\text{HNO}_3$  y se evapora, repitiendo el proceso dos veces. Se disuelve el residuo final con  $2 \text{ mL}$  de  $\text{HNO}_3$  y la solución resultante se transvasa al recipiente cerrado donde se conserva el resultado de la extracción. Así la solución resultante que finalmente se obtiene contiene un  $5\%$  de  $\text{HNO}_3$  y  $10 \text{ ng mL}^{-1}$  de  $^{115}\text{In}$  como patrón interno.

En cuanto a la determinación de los elementos trazas mediante ICP-MS de la ceniza volante y escoria, la metodología analítica es idéntica a la del carbón sin la extracción previa. Se pesan  $0,10 \text{ g}$  de ceniza volante y escoria, desecadas previamente a  $40^\circ\text{C}$  y se digieren mediante el uso de  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HClO}_4$  y HF ( $2.5:2.5:5$ , v/v). El procedimiento continúa de forma paralela a la preparación de las muestras de carbón descritas anteriormente hasta llegar en este caso a una solución al  $2\%$  de ácido nítrico.

Para el caso de la ceniza volante se ha preparado además un extracto realizado mediante el ataque ácido de 0,1 g de muestra con 2 mL de HNO<sub>3</sub> durante 24 horas, eliminando el residuo mediante el filtrado de la muestra con papel de filtro Whatman n° 5 y elaborando una solución final al 2 % de HNO<sub>3</sub>.

Para el ensayo de lixiviación se han seguido las indicaciones del método de lixiviación establecido por la EERC (Energy and Environmental Research Center, Universidad de Dakota del Norte, Estados Unidos) conocido como SGLP (Synthetic Groundwater Leaching Procedure), especialmente indicado para reproducir las condiciones ambientales que se dan en la naturaleza con ceniza volante (Hassett, 1994) en ausencia de fluidos ácidos y sólo con la presencia de agua de lluvia, de baja mineralización. El procedimiento del SGLP consiste en la preparación de una solución sólido/líquido en una proporción 1/20, que se mantiene en agitación 18 horas. El líquido empleado consiste únicamente en agua purificada a través de un sistema Milli-Q.

Se han determinado por ICP-MS cuarenta y cuatro elementos utilizando el barrido multielemental ('high speed scanning facility'): As, B, Ba, Be, Bi, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Dy, Er, Eu, Ga, Gd, Ge, Ho, La, Li, Mo, Nd, Ni, Pb, Pr, Rb, Sb, Se, Sm, Sn, Sr, Ta, Tb, Te, Th, Tl, Ti, U, V, W, Y, Yb, Zn y Zr.

Del resultado del análisis por Difracción de Rayos X (DRX) de la escoria y la ceniza volante se obtiene que éstas están formadas fundamentalmente por vidrio aluminosilicatado, mullita (Al<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>13</sub>), cuarzo (SiO<sub>2</sub>) y magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) además de presentar menores cantidades de hematites (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), anortita ((Ca, Na)(Al,Si)<sub>4</sub>O<sub>8</sub>) y anhidrita (CaSO<sub>4</sub>).

Los resultados obtenidos de las determinaciones por ICP-MS de los ETPC del carbón, ceniza volante y escoria se muestran en la Tabla 3.3. En la Tabla 3.4. se muestran los resultados de los análisis por ICP-MS de los elementos trazas en extracto con ácido nítrico de la ceniza volante, y los de los lixiviados del ensayo de lixiviación SGLP para la ceniza volante y para la escoria.

elemento	carbón	ceniza volante	escoria
Sr	164	740,3	660
B	157	609	137,9
Ti	130	535,7	485
Ba	91	392,1	385,2
Mn*	86,3	324,6	360,5
Li	74	244,9	234,3
Zn	49,3	234	156,2
V	58,2	206,2	155,2
Zr	46,3	206	211
Cr	38,2	127,9	117,9
Rb	25,1	105,6	85,8
Ce	28,9	93,2	112,2
Ni	23,6	80,6	85
Cu	16,5	68,7	81,4
As	16,7	59,2	19,6
La	14	55,9	55,1
Pb	20,8	51,3	30,8
Nd	ND	51,1	ND
Y	11,5	43,1	43,6
Ga	10	40,1	28,5
Co	7,4	29	29,4
U	6,1	20,9	19
Th	5,6	20,1	20,6
Mo	3,7	14,3	6
Cs	3,8	14,2	12,9
Pr	ND	12,9	ND
Be	3,1	10,5	9,8
Dy	2	9	9
Sn	2,3	8,5	4,7
Sm	ND	8,1	ND
Ge	1,5	6,2	4
W	1,2	4,7	3,1
Yb	1,1	4,5	4,6
Er	1,1	4,4	5,2
Sb	1	3,6	2
Eu	ND	1,7	ND
Se	1,5	1,6	0,1
Ta	0,4	1,6	1,3
Tb	0,4	1,5	1,5
Ho	0,4	1,5	1,7
Tl	0,4	1,4	0,5
Cd	0,3	1,3	0,6
Bi	ND	1	ND
Te	ND	0,5	ND
Hg*	0,1	<0,1	<0,1
Gd	ND	<0,1	ND

Tabla 3.3. Resultados de los análisis por ICP-MS de los elementos trazas en carbón, ceniza volante y escoria. Todos los valores corresponden a  $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ . ND: no determinado. Los valores de los elementos marcados con asterisco según Fernández-Turiel et al., 1996.



elemento	cv HNO <sub>3</sub>	cv H <sub>2</sub> O	e H <sub>2</sub> O
Sr	230,995	23,843	9,635
B	374,163	47,950	7,735
Ti	365,079	1,018	2,200
Ba	90,238	1,822	0,546
Mn*	65,371	0,123	0,224
Li	25,285	10,743	1,300
Zn	206,530	0,082	0,100
V	116,743	2,683	1,415
Zr	13,915	0,302	0,646
Cr	27,928	1,585	0,671
Rb	3,560	0,186	0,035
Ce	18,860	0,004	0,010
Ni	9,801	0,387	0,745
Cu	9,368	0,301	0,600
As	45,650	0,138	0,123
La	9,395	0,002	0,005
Pb	6,826	0,002	0,012
Nd	10,171	0,001	ND
Y	11,427	0,001	0,005
Ga	9,172	0,040	0,043
Co	3,229	0,231	0,484
U	13,605	0,001	0,002
Th	4,294	0,001	< 0,001
Mo	11,173	4,200	0,300
Cs	0,526	0,016	0,001
Pr	2,495	0,001	ND
Be	2,255	0,021	0,044
Dy	2,330	< 0,001	0,001
Sn	2,629	0,003	0,012
Sm	2,114	0,001	ND
Ge	0,488	0,004	0,005
W	1,095	0,144	0,031
Yb	1,267	< 0,001	< 0,001
Er	1,343	< 0,001	ND
Sb	0,014	0,006	0,012
Eu	0,482	< 0,001	ND
Se	0,001	0,046	0,006
Ta	0,173	0,051	< 0,001
Tb	0,424	< 0,001	< 0,001
Ho	0,503	0,001	ND
Tl	0,142	< 0,001	< 0,001
Cd	0,215	0,014	0,003
Bi	0,602	< 0,001	ND
Te	0,272	0,003	ND
Hg*	< 0,001	< 0,001	< 0,001
Gd	0,002	< 0,001	ND

Tabla 3.4. Resultados de los análisis por ICP-MS de los elementos trazas en extracto con ácido nítrico de la ceniza volante (cv HNO<sub>3</sub>), lixiviados del ensayo de lixiviación SGLP para la ceniza volante (cv H<sub>2</sub>O) y lixiviados del ensayo de lixiviación SGLP para la escoria (e H<sub>2</sub>O). Todos los valores corresponden a  $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ . ND: no determinado. Los valores de los elementos marcados con asterisco según Fernández-Turiel et al., 1996.

### 3.5. MODELO RESULTANTE DE PREDICCIÓN DE LAS TRANSFERENCIAS DE LA CENTRAL TÉRMICA A SU ENTORNO

Existen dos modos de transferencia de Elementos Trazas Potencialmente Tóxicos (ETPC) al medio ambiente a partir de la actividad de una central térmica de carbón, bien directamente, vía las emisiones a la atmósfera de fases volátiles producidas durante la combustión del carbón, bien indirectamente a través del lixiviado de los subproductos del carbón. Por un lado, la actividad de la central produce como residuo de la combustión ceniza volante y escoria que son depositadas junto con los estériles de las labores mineras en las correspondientes escombreras o bien, depositadas en balsas de decantación construidas al efecto, como en el caso de la Central Térmica Teruel. Junto con la fase volátil, se emite una pequeña proporción (aproximadamente un 0,02 %) de ceniza volante que no se ha retenido en los precipitadores electrostáticos (ESP) de la central térmica. Este material particulado se irá depositando en la superficie circundante siguiendo las pautas de distribución de la pluma, que dependerá fundamentalmente de las condiciones meteorológicas para cada instante, dado que los otros factores que afectan principalmente a esta dispersión, relieve y altura de la chimenea, son constantes para cada central térmica. Una vez transferidas las cenizas vía terrestre o vía atmosférica, se verán sometidas a las condiciones físico-químicas exógenas. Ello producirá una alteración de la ceniza que podrá movilizar determinados elementos trazas que, de este modo, se incorporarán a los ciclos químicos de la biosfera.

El transporte y destino de los elementos trazas estudiados puede ser conocido a través del balance de masas, en el que la entrada al sistema está constituida por el carbón consumido por la Central Térmica Teruel, y la salida del sistema, como ya se ha visto, viene dada por los subproductos de la combustión tanto aquellos retenidos (escoria y ceniza volante) como los que son emitidos por la chimenea (gases y ceniza volante no captados por los precipitadores electrostáticos).

Los elementos trazas originalmente contenidos en el carbón se repartirán en las distintas fases resultantes: ceniza volante, escoria y gas compuesto por aquellos componentes que generen especies químicas volátiles. El modo en que los elementos trazas del carbón se distribuyan en estas fases dependerá principalmente de su participación geoquímica en las diferentes fases del carbón, así como de las características técnicas de la central térmica.

Para un periodo de tiempo dado, se puede establecer el balance de masas para los ETPC en función de la siguiente ecuación:

$$[E]_c = ( D_{Ecv} + D_{Ee} + D_{Ecva} + D_{Ev} ) [E]_c \quad (a)$$

donde:

$[E]_c$  es la concentración de un elemento  $E$  en el carbón  $c$  de partida.

$D_{Ecv}$ ,  $D_{Ee}$ ,  $D_{Ecva}$  y  $D_{Ev}$  son los coeficientes de reparto de un elemento  $E$  en los subproductos de la combustión del carbón de partida ( $cv$ : ceniza volante,  $e$ : escoria,  $cva$ : ceniza volante emitida por la chimenea,  $v$ : volátiles)

Se puede definir el coeficiente de reparto  $D_{E_i}$  de un elemento  $E$  en el subproducto de la combustión  $i$  como:

$$D_{E_i} = \frac{[E]_i X_i}{[E]_c} \quad (b)$$

donde:

$[E]_c$  y  $[E]_i$  corresponden respectivamente a la concentración del elemento  $E$  en el carbón  $c$  y en el subproducto de la combustión  $i$ .

$X_i$  viene dado por la fracción en peso para cada subproducto  $i$  generado durante la combustión del carbón consumido.

De este modo, la ecuación (a) se puede transformar de la siguiente manera:

$$[E]_c = [E]_{cv} X_{cv} + [E]_e X_e + [E]_{cva} X_{cva} + [E]_v X_v \quad (c)$$

donde:

$[E]_c$ ,  $[E]_{cv}$ ,  $[E]_e$ ,  $[E]_{cva}$  y  $[E]_v$  son las concentraciones de un elemento  $E$  en el carbón de partida  $c$ , en la ceniza volante  $cv$ , en la escoria  $e$ , en la ceniza volante emitida a la atmósfera  $cva$ , y en los volátiles  $v$ .

$X_{cv}$ ,  $X_e$ ,  $X_{cva}$  y  $X_v$  corresponden a las fracciones en peso de los subproductos de la combustión generados en la central térmica (ceniza volante, escoria, ceniza volante emitida a la atmósfera y la fracción volátil).

Teniendo presente que  $X_{cv}$  y  $X_{cva}$  depende de la eficiencia de los precipitadores electrostáticos podemos expresar:

$$X_{cvt} = X_{cv} + X_{cva}$$

$X_{cvt}$  corresponde a la fracción en peso de la ceniza volante total producida por la central térmica, que incluye a  $X_{cv}$ , la fracción en peso de la ceniza volante retenida por los precipitadores electrostáticos y  $X_{cva}$ , la fracción en peso de la ceniza volante que no es retenida. Ante la imposibilidad de obtener muestras de la ceniza volante emitida se ha asumido que no existe un fraccionamiento importante entre la composición de la ceniza volante retenida y la emitida.

Atendiendo a estas últimas consideraciones podemos simplificar la ecuación (c):

$$[E]_c = [E]_{cv} X_{cvt} + [E]_e X_e + [E]_v X_v \quad (d)$$

Algunos autores (Tumati y Devito, 1991) han determinado un enriquecimiento en ciertos elementos volátiles para la ceniza volante emitida a la atmósfera a causa de una eficiencia diferencial de los precipitadores electrostáticos en función del tamaño de partículas que produce un rendimiento más bajo para las partículas entre 0,1 y 1,5  $\mu\text{m}$ . Puesto que es difícil extrapolar estas afirmaciones a diferentes materiales y diferente tecnología empleada, los resultados calculados para algunos elementos volátiles emitidos en el seno de la ceniza volante serán valores mínimos, pudiendo presentarse casos con mayores contenidos relativos. Querol *et al.* (1995) determinan la concentración de elementos trazas para la fracción no magnética de diferentes granulometrías de ceniza volante de la Central Térmica Teruel. En este estudio, se puede observar que, para la fracción no magnética de la ceniza volante, existe un enriquecimiento en elementos con un comportamiento volátil o parcialmente volátil como B, V, Cr, Sr, Zn, As, Pb, Ga, etc. De este modo, cabe esperar para estos elementos unos contenidos algo mayores que los estimados a partir de la ceniza volante de la tolva de los precipitadores electrostáticos.

La ecuación (d) nos permite estimar los valores correspondientes a las emisiones atmosféricas a partir de establecer un balance entre el carbón consumido y los residuos sólidos generados en una unidad de tiempo. Para ello, calculamos  $X_{cvt}$  y  $X_e$  usando la ecuación (d) en el caso de dos elementos no volátiles. La selección de estos elementos se realiza entre aquellos que muestren un coeficiente de reparto nulo en el caso de la fase volátil durante la combustión del carbón y que a su vez presenten un bajo error analítico en su determinación. En este caso se han seleccionado dos elementos del grupo de las Tierras Raras, el lantano y el cerio, debido a que son los más indicados para el objeto de este estudio porque se puede asumir que permanecen en los residuos sólidos generados en la combustión (Andren y Linderg, 1977; Bauer y Andren, 1988; Querol *et al.*, 1996) y el error analítico es inferior al 2 % utilizando la técnica de ICP-MS.

A partir de la concentración del lantano y del cerio en el carbón y sus subproductos sólidos y de la ecuación (d), se obtienen las fracciones en peso para la ceniza volante total y la escoria,  $X_{cvt}$  y  $X_e$ , respectivamente 15,42 % y 9,60 %. La relación ceniza volante / escoria depende del rango del carbón de partida y del tipo de caldera. Si expresamos estos resultados como porcentaje total ceniza volante - escoria obtenida de la combustión, la relación se nos convierte a 61,6 / 38,4, que es similar a la que se obtendría de usar carbón bituminoso y una caldera de fondo húmedo (Ratafia-Brown, 1994). Conociendo la eficiencia de los precipitadores electrostáticos de la central térmica estudiada, podemos finalmente calcular  $X_{cv}$  y  $X_{cva}$ . Para una eficiencia del 99,892 % de las cenizas que pasan por los precipitadores electrostáticos se tiene un 0,02 % en peso respecto del carbón de partida.

Después de conocer las fracciones en peso correspondientes a los residuos sólidos,  $X_{cv}$ ,  $X_e$  y  $X_{cva}$ , se pueden calcular sus coeficientes de reparto y, utilizándolos en la ecuación (a) se obtiene:

$$D_{E_v} = 1 - (D_{E_{cv}} + D_{E_e} + D_{E_{cva}})$$

De este modo y a partir del estudio de la distribución de los elementos trazas en el carbón de partida de la central térmica y en los subproductos sólidos generados de la combustión del carbón y conociendo la cantidad de carbón consumido por unidad de tiempo se puede estimar la composición de todas las fases resultantes, incluyendo las emisiones gaseosas. Para los elementos trazas estudiados de los que se conoce la concentración en el carbón y en sus residuos sólidos se han calculado los coeficientes de reparto correspondientes (Figs. 3.1, 3.2 y 3.3).

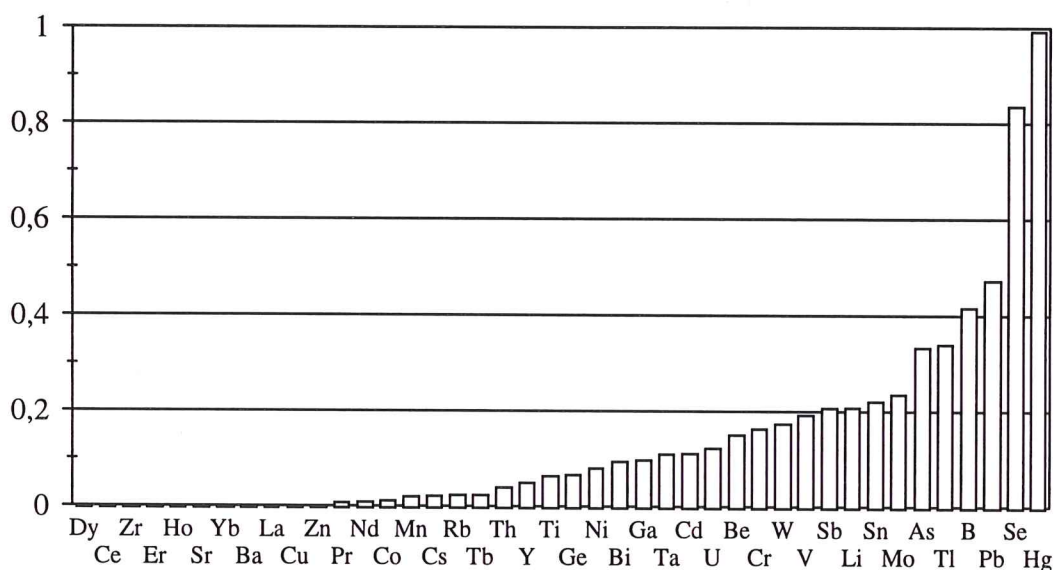


Fig. 3.1. Coeficiente de reparto  $D_{E_v}$ , correspondiente a la fase volátil.

Algunos de los valores calculados de  $D_{E_v}$ , a partir de los datos experimentales son ligeramente negativos, es el caso del Dy, Sr, Ba, Yb, Zr, Cu y Zn. Ello es debido fundamentalmente al error analítico de las determinaciones de las concentraciones elementales y su efecto no altera sustancialmente los resultados. Para estos elementos se considera un coeficiente de reparto  $D_{E_v}$  nulo y en la figura 3.2 y 3.3 aparecen como elementos que son totalmente retenidos en los residuos sólidos.

Los coeficientes de reparto obtenidos y especialmente  $D_{E_v}$ , nos permite agrupar a los elementos en tres grupos: Grupo I, corresponde a aquellos elementos retenidos en los residuos sólidos; Grupo II, son los elementos con un comportamiento intermedio; Grupo III, viene dado por los elementos que no se retienen en los residuos sólidos y se emiten a la atmósfera principalmente como volátiles. Esta clasificación es similar a las que se han utilizado frecuentemente en la literatura basados en factores de enriquecimiento y factores de enriquecimiento relativo (Meij,

1994; Klein *et al.*, 1975; Clarke y Sloss, 1992). En cualquier caso, los límites entre grupos son arbitrarios, de tal manera que, algunos elementos con un coeficiente de reparto intermedio entre dos grupos pueden pasar de un grupo a otro contiguo, según diferentes estudios. Además las características del carbón de partida y la tecnología de la central térmica pueden incorporar alguna otra diferencia para estos elementos, pero de todos modos el comportamiento general de los elementos de cada grupo queda suficientemente caracterizado.

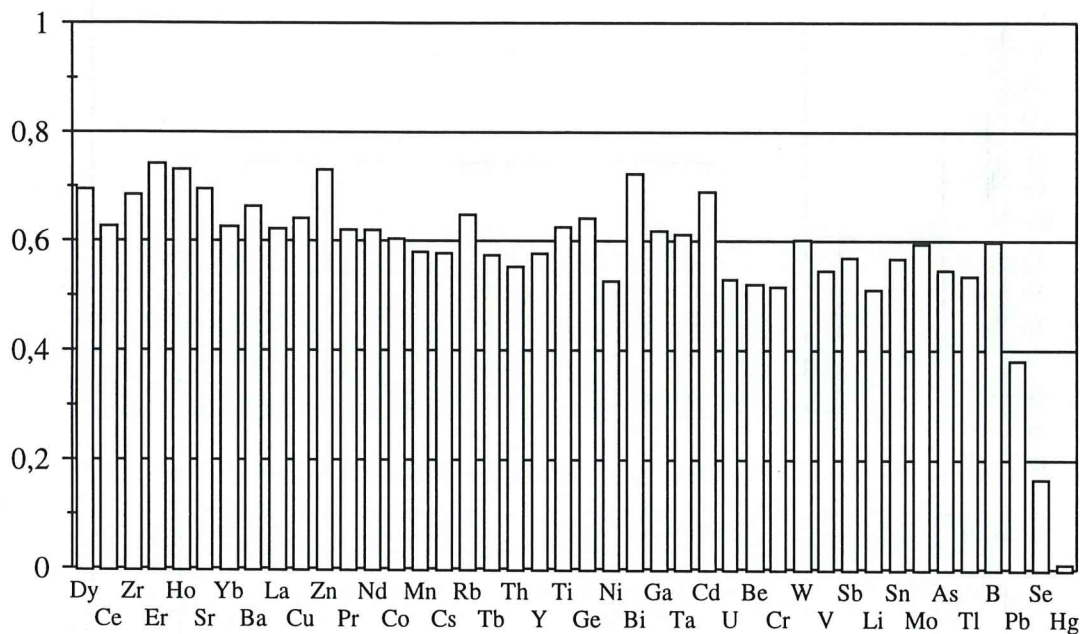


Fig. 3.2. Coeficiente de reparto  $D_{E_{cv}}$ , correspondiente a la ceniza volante.

Para definir los grupos se emplea el análisis clúster, utilizando como variables  $D_{E_v}$ ,  $D_{E_{cv}}$  y  $D_{E_e}$  y como casos los elementos a agrupar. Con este método de agrupación y jerarquización, se obtienen una serie de grupos de elementos en función de sus coeficientes de reparto (Fig. 3.4). Se ha empleado como medida de la distancia entre cada caso, la distancia de Chebychev, consistente en la máxima distancia entre dos casos para todas las variables:

$$distancia(x,y) = \text{Máximo } |x_i - y_i|$$

Siendo  $x$  e  $y$  los casos para los que se calcula la distancia e  $i$  las variables estudiadas. Con el empleo de esta distancia se consigue maximizar las diferencias entre elementos que presentan uno de los tres coeficientes de reparto muy distintos. El método de unión usado en el análisis clúster es el método de Ward en el que se trata de minimizar la suma de los cuadrados de la distancia de cada par de agrupaciones formadas en cada paso (Webster y Oliver, 1990).

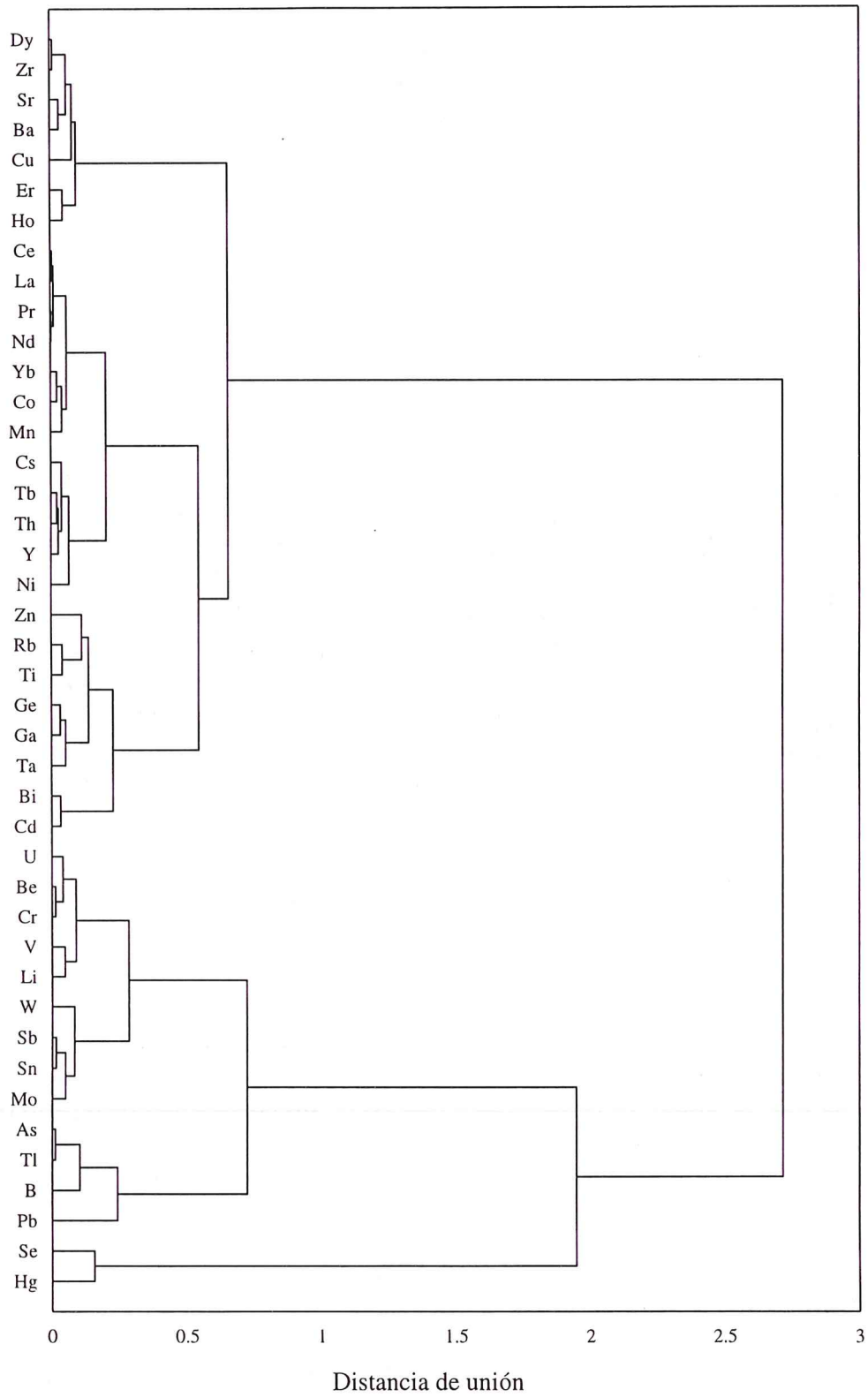


Fig 3.4. Dendrograma resultante del análisis clúster de los coeficientes de reparto  $D_{Ev}$ ,  $D_{Ecv}$  y  $D_{Ee}$

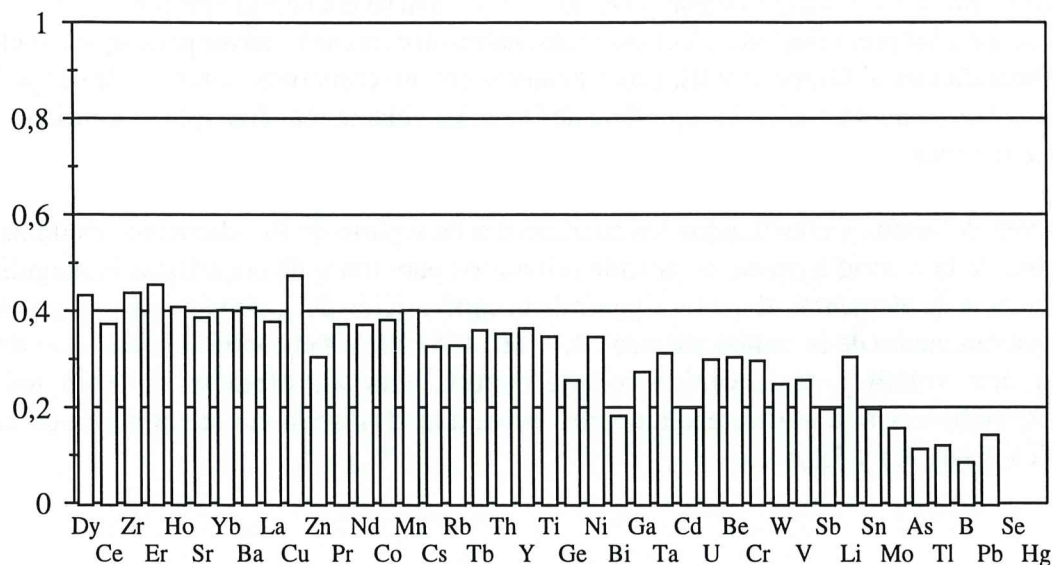


Fig. 3.3. Coeficiente de reparto  $D_{E_v}$ , correspondiente a la escoria.

Los elementos con un coeficiente de reparto  $0 \leq D_{E_v} \leq 0,11$  (figura 3.1) constituyen el Grupo I y lo componen: Dy, Ce, Zr, Ho, Sr, Yb, Ba, La, Cu, Zn, Pr, Nd, Co, Mn, Cs, Rb, Tb, Th, Y, Ti, Ge, Ni, Bi, Ga, Ta y Cd. Este grupo corresponde a aquellos elementos que no son volatilizados durante la combustión y que forman parte del material que, durante la combustión del carbón, da lugar a la matriz de la ceniza volante y la escoria (figuras 3.2 y 3.3), compuesto principalmente por vidrio aluminosilicatado y óxidos de hierro. El reparto entre las dos fases, la ceniza volante y la escoria, dependerá primordialmente del diseño de la caldera empleada (Ratafia-Brown, 1994). En el Grupo I se incluyen además los elementos que, a pesar de ser parcialmente volatilizados durante la combustión, acaban formando parte de los residuos sólidos a causa de su afinidad por algunas de las fases minerales que constituyen las cenizas, como es el caso de los sulfatos.

Los grupos II y III engloban a los elementos trazas que se volatilizan total o parcialmente y que se distribuyen primordialmente en la ceniza volante y en el gas producido durante la combustión en la parte superior de la caldera y en las secciones de recuperación de calor del sistema. Los controles de las emisiones, en este caso precipitadores electrostáticos, determinarán el destino final de los elementos asociados a la ceniza volante, para la fracción predominante que se retiene en los precipitadores electrostáticos y es recogida y depositada, y para la fracción que escapa a los precipitadores electrostáticos y se emite por la chimenea junto con los gases. El Grupo II, formado por elementos con un coeficiente de reparto  $0,11 < D_{E_v} < 0,8$ , lo componen los siguientes elementos: U, Be, Cr, W, V, Sb, Li, Sn, Mo, y con un mayor  $D_{E_v}$ , As, Tl, B y Pb.



En cuanto al Grupo III, integrado por elementos con un coeficiente de reparto  $0,8 \leq D_{E_v} \leq 1$ , se halla formado por Se y Hg. Como ya se ha descrito anteriormente, en la ceniza volante con un tamaño entre 0,1 y 1,5  $\mu\text{m}$  (Tumati y Devito, 1991), que se encuentra enriquecida en la fracción que escapa a los precipitadores electrostáticos, habrá un contenido mayor para aquellos elementos correspondientes al Grupo II y III. Los elementos con un comportamiento volátil experimentan una condensación parcial en la superficie de la ceniza volante más fina que es emitida a lo largo de la chimenea.

Una vez definidos y clasificados los coeficientes de reparto de los elementos estudiados en el sistema de la central térmica, es posible utilizarlos para tratar de cuantificar la magnitud de la transferencia de elementos al medio a partir de la composición del carbón de partida y conociendo el consumo medio de la central térmica ( $4,4 \cdot 10^6 \text{ Tm} / \text{año}$ ). Aplicando el coeficiente de reparto de la fase volátil y de la ceniza volante emitida a la atmósfera se obtienen los valores correspondientes a la transferencia de elementos a la atmósfera vía la chimenea de la central térmica (Figs. 3.5 y 3.6).

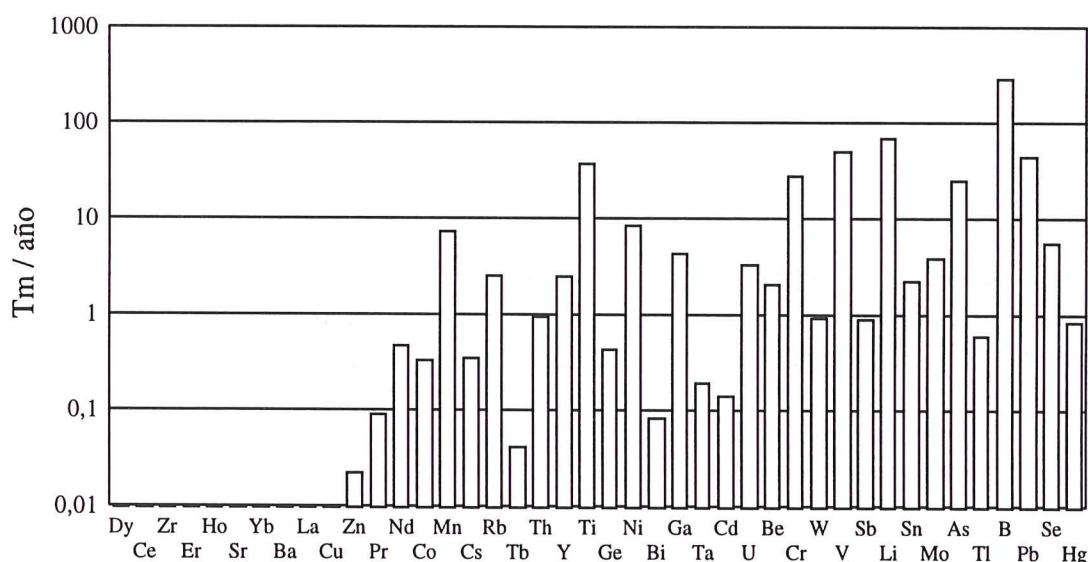


Fig. 3.5. Emisiones atmosféricas de elementos trazas vía fase volátil.

La magnitud de las emisiones atmosféricas vía fase volátil es superior a la correspondiente a las emisiones vía ceniza volante no atrapada en los precipitadores electrostáticos. Las mayores emisiones de la fase volátil corresponden al boro (287 Tm/año) y a continuación en importancia litio (67 Tm/año), vanadio (49 Tm/año), plomo (43 Tm/año), titanio (36 Tm/año), cromo (27 Tm/año) y arsénico (24 Tm/año), finalmente, entre 10 y 1 tonelada por año y en orden decreciente se encuentran: Ni, Mn, Se, Ga, Mo, U, Rb, Y, Sn y Be.

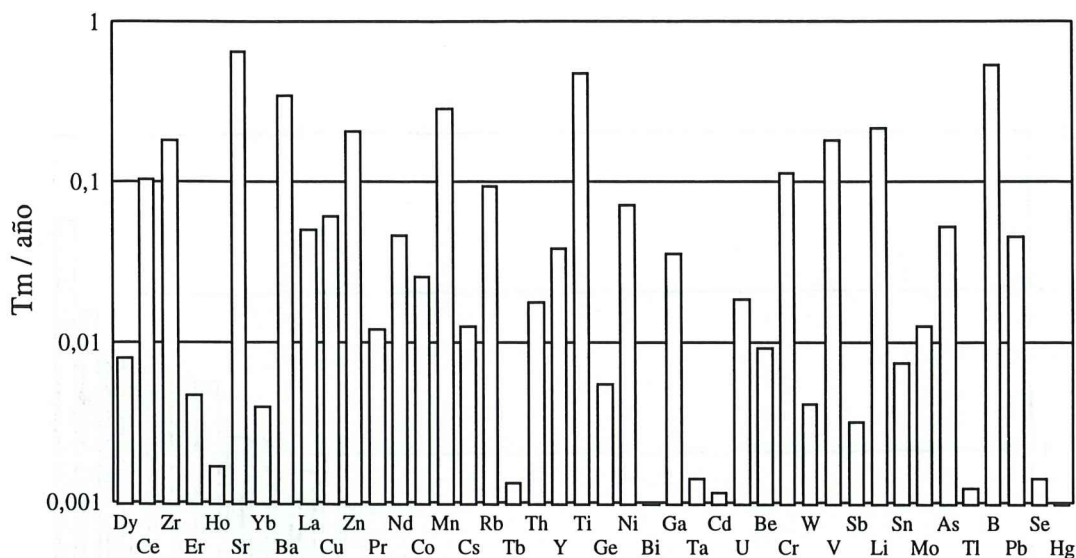


Fig. 3.6. Emisiones atmosféricas de elementos trazas vía ceniza volante no retenida.

Para el caso de las emisiones a través de la ceniza volante los valores mayores corresponden a Sr (0,65 Tm/año), B (0,54 Tm/año), Ti (0,47 Tm/año), Ba (0,34 Tm/año), Mn (0,29 Tm/año), Li (0,22 Tm/año), Zn (0,21 Tm/año), V y Zr (0,18 Tm/año), y Cr (0,12). Conviene tener en cuenta que los valores correspondientes a las emisiones a través de la ceniza volante será algo mayor para algunos elementos a causa del enriquecimiento en volátiles de la fracción que escapa a los precipitadores electrostáticos.

Los resultados de los ensayos de lixiviación SGLP llevados a cabo para la ceniza volante y la escoria se muestran como porcentajes lixiviados respecto al total (Fig. 3.7 y 3.8). Estos porcentajes lixiviados corresponden a los mínimos potencialmente movilizados por lixiviación de los residuos sólidos en condiciones naturales.

Cabe remarcar que el pH resultante de los lixiviados de la experiencia SGLP son muy alcalinos (entre 10,8 y 12,4), lo que determina el grado de movilidad de los elementos. Los valores que se obtienen muestran un mayor grado de lixiviación para el caso de la ceniza volante respecto de la escoria, por la incorporación de elementos volátiles en una mayor superficie específica que se asocian a sulfatos y óxidos. En la ceniza volante la fracción lixiviada es menor del 2 % para el Dy, Yb, Y, La, Th, Pb, Ce, U, Tl, Tb, Sn, Zn, Mn, Ge, Ga, Cs, Zr, Rb, Sb, Be, As, Cu, Ba, Ni, Co, Cd, Cr y V, los lixiviados se hallan comprendidos entre el 2 % y el 10 % para el Se, W, Ta, Sr, Li y B, mientras sólo el molibdeno supera el 25 %.

Para la escoria, sólo Sr y B superan el 2 % de fracción extraíble en agua. Para el Sr, la fracción extraíble en agua es mayor en el caso de la escoria (9,6 %) que para la ceniza volante (3,2 %), así como en menor grado para el Mn, Zr, Cu, Ba, Ni y V.

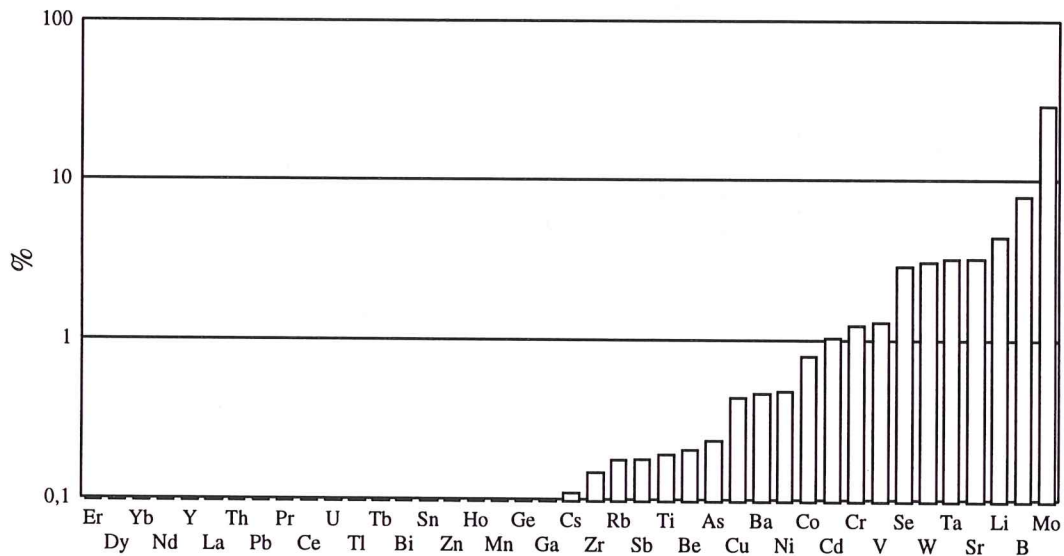


Fig. 3.7. Porcentaje de lixiviación obtenido de la experiencia SGLP para la ceniza volante.

En general, los elementos trazas que muestran un menor grado de movilidad corresponden a los que presentan una menor volatilidad (Grupo I), es decir, aquellos elementos que forman la matriz aluminosilicatada de la ceniza volante y escoria. Sin embargo, existe alguna excepción a este comportamiento general. Es el caso del Sr, que pertenece al Grupo I pero que manifiesta una gran movilidad, ello es debido a la formación de fases minerales fácilmente lixiviables, como los sulfatos (anhidrita) que pueden incluir al estroncio en su estructura. Para el caso de la ceniza volante emitida por la chimenea, de un menor tamaño, se tiene que la proporción de anhidrita es mayor que en la ceniza volante retenida, de mayor tamaño. Por ello, la ceniza volante emitida a la atmósfera puede presentar una mayor fracción lixiviable para aquellos elementos asociados a estos sulfatos. Para el plomo que fue clasificado en el Grupo II, por ser un elemento parcialmente volátil, ocurre que se encuentra asociado a la matriz aluminosilicatada que se genera durante la combustión del carbón por lo que exhibe una baja movilidad.

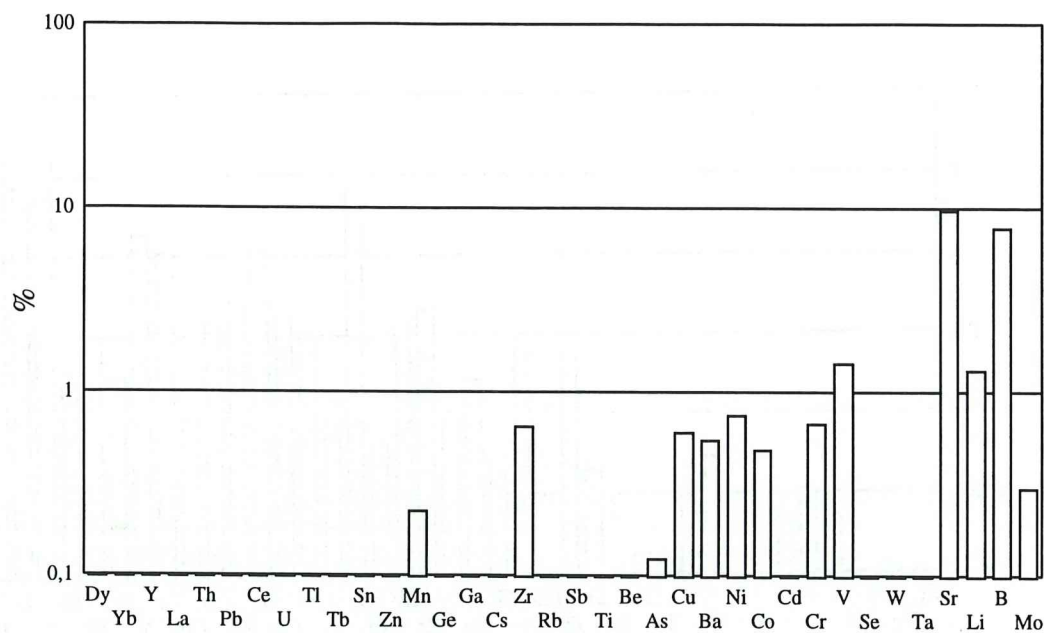


Fig. 3.8. Porcentaje de lixiviación obtenido de la experiencia SGLP para la escoria.

Los elementos trazas lixiviados en el ensayo SGLP se han cuantificado a partir de los datos de fracción lixiviable en agua, la fracción en peso de los residuos sólidos generados en la combustión del carbón y el consumo de carbón por unidad de tiempo. Se asume que las cenizas se hallan depositadas en balsas de decantación. Los lixiviados potencialmente movilizados a partir de la ceniza volante generada por año (Fig. 3.9) pueden llegar a superar las diez toneladas para el boro y el estroncio, mientras que para el titanio, litio, molibdeno, vanadio y bario entre una y diez toneladas son lixiviables. Para la escoria (Fig. 3.10), más de 25 Tm/año de Sr, cerca de 4,5 Tm / año de B, y valores próximos a 1 Tm / año muestran Li, V, y Ba.

La ceniza volante emitida por la chimenea también puede dar lugar a lixiviados. Por ello, y realizando la misma asunción anterior, se ha calculado el orden de transferencia de elementos trazas por esta vía (Fig. 3.11). A pesar de presentar un orden de magnitud inferior a los casos anteriores, es de gran importancia para los objetivos perseguidos por este estudio. En este caso, los elementos que dan lugar a mayores cantidades potencialmente lixiviables son el B y el Sr (más de 10 kg/año), y en menor proporción, Li, Mo, V y Ba (entre 10 y 1 kg/año). Para los elementos total o parcialmente volátiles y para aquellos incluidos en los sulfatos de la ceniza volante, cabe esperar valores algo superiores a los estimados.

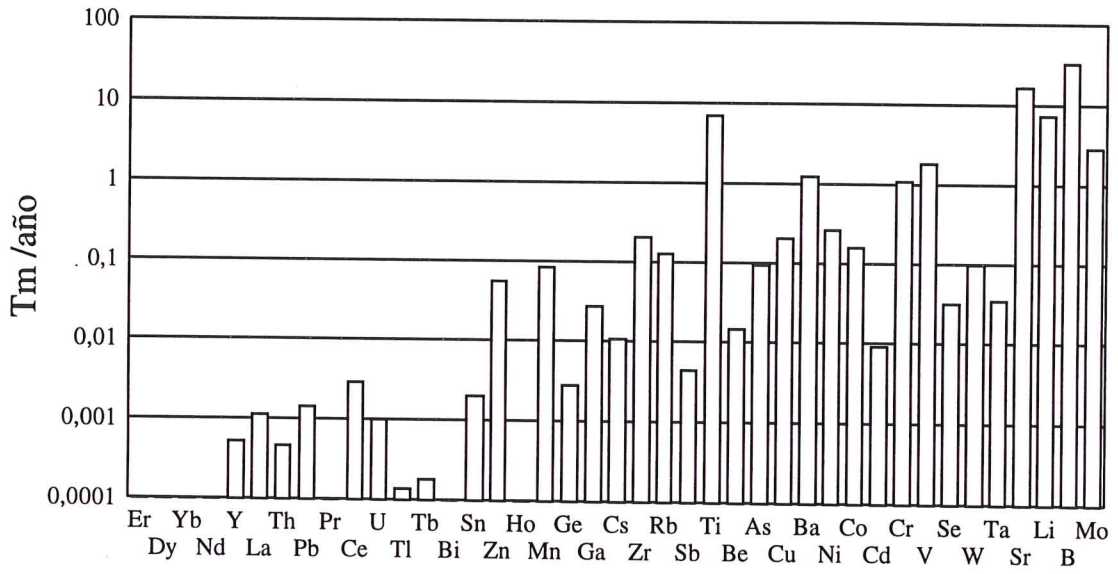


Fig. 3.9. Elementos trazas movilizados por lixiviación en agua para la ceniza volante.

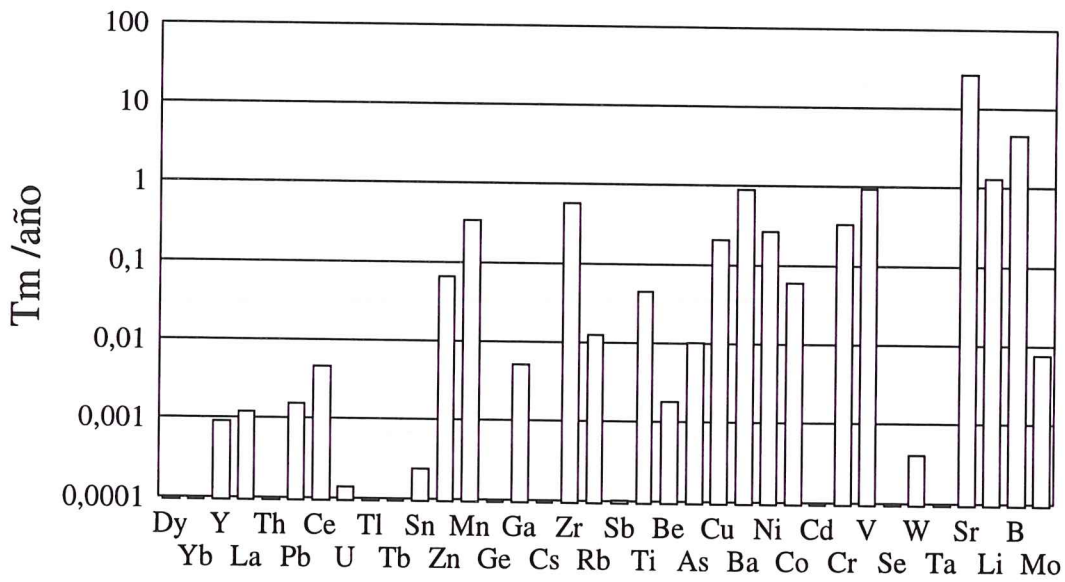


Fig. 3.10. Elementos trazas movilizados por lixiviación en agua para la escoria.

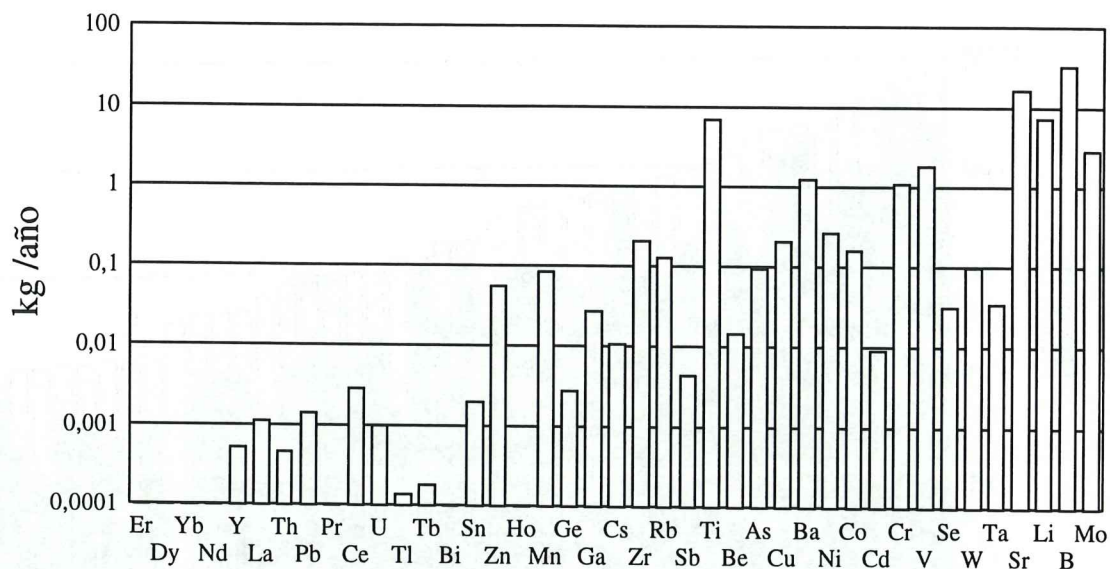


Fig. 3.11. Elementos trazas movilizados por lixiviación en agua para la ceniza volante emitida a la atmósfera.

Puesto que el destino final de la ceniza volante emitida a la atmósfera será su depósito en la superficie del entorno de la central térmica, después de haber viajado una distancia más o menos importante en función de la meteorología imperante durante el momento de la emisión, conviene conocer su comportamiento en condiciones equivalentes a las naturales. Por ello, a la hora de realizar experiencias de laboratorio es preferible seleccionar las pautas más semejantes a las que se dan en la naturaleza. Una de las experiencias de lixiviación que mejor reproduce las condiciones naturales corresponde a la SGLP (Lindberg y Harriss, 1980). En el caso de la ceniza y escoria depositada en las balsas de decantación, donde estos materiales se encuentran en grandes cantidades y en contacto continuo con el agua, las condiciones simuladas en el laboratorio son similares a las que se dan en el campo. Sin embargo, la ceniza volante emitida a través de la chimenea, una vez depositada en el suelo se encuentra como componente minoritario en un ambiente, formado principalmente por los minerales y la materia orgánica que componen el suelo, que presenta unas condiciones físico-químicas diferentes notoriamente a las de la balsa de decantación. El pH en las balsas de decantación es altamente alcalino (entre 10,8 y 12,4), lo que genera unas condiciones específicas muy diferentes de las que pueden presentarse una vez depositadas en el suelo, donde el pH es neutro o ligeramente alcalino, pudiéndose dar condiciones ligeramente ácidas a causa de los ácidos húmicos y fúlvicos generados en la descomposición de la materia orgánica del suelo, debido a determinadas litologías o a causa de la incorporación de especies ácidas desde la atmósfera provenientes de la central térmica, principalmente compuestos del azufre y del nitrógeno tras haberse oxidado (como el  $H_2SO_4$  y el  $HNO_3$ ) con el vapor de agua atmosférico o después de su precipitación seca y posterior oxidación con el agua del suelo. Por ello se suponen las condiciones más extremas que se pudieran dar

como aquellas equivalentes a una extracción de la muestra en ácido nítrico. Evidentemente, las condiciones más probables estarán incluidas entre el intervalo que definen ambas.

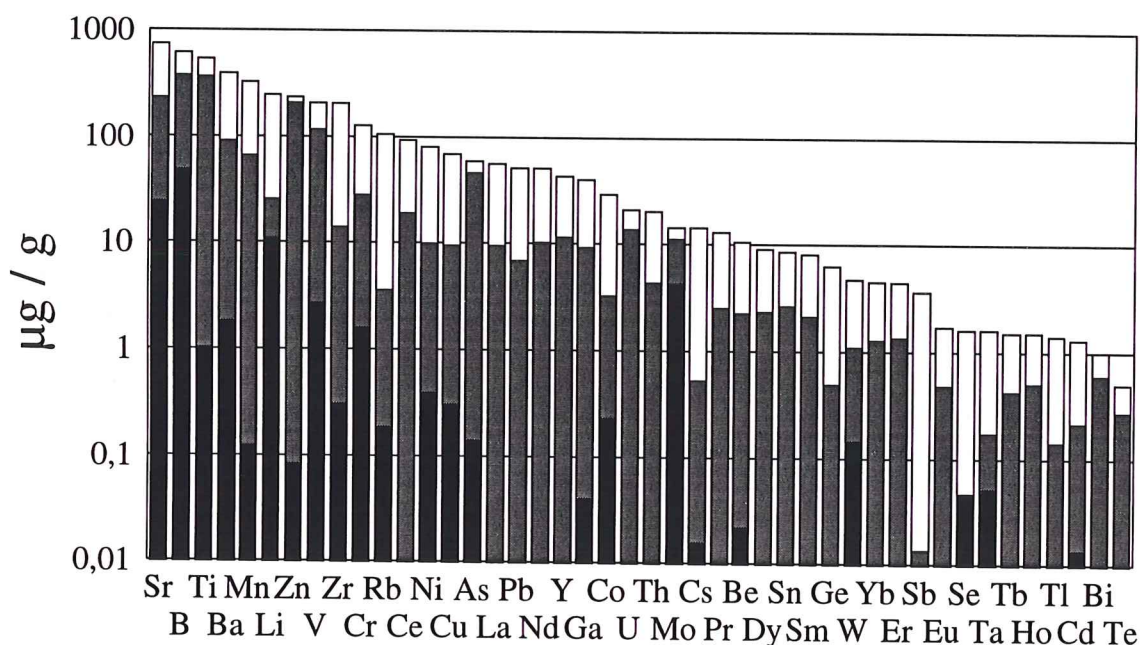


Fig. 3.12. Concentraciones de ETPC para la ceniza volante. En blanco, contenido total, en gris, extracto en HNO<sub>3</sub>, en negro, extracto en H<sub>2</sub>O.

En la Fig. 3.12 podemos observar la concentración total de ETPC de la ceniza volante, del extracto en HNO<sub>3</sub>, y del extracto en H<sub>2</sub>O. Se puede observar el grado de movilización de cada elemento en función de las condiciones a las que se someta la ceniza volante. Si comparamos los porcentajes en peso del extracto en H<sub>2</sub>O y del extracto en HNO<sub>3</sub> para cada elemento (Fig. 3.13), se observa un incremento muy importante de la movilidad de los elementos al encontrarse en condiciones ácidas. Excepto para el Mo (30 %), el porcentaje movilizado con agua es inferior al 10 %. Sin embargo al reducirse el valor del pH se observa un importante aumento que sitúa al porcentaje de movilización por encima del 50 % para el B, Ti, Zn, V, As, Mo y Bi.

Asimismo, se puede comparar la cantidad de ETPC potencialmente lixiviables para las dos situaciones estudiadas (extractos en H<sub>2</sub>O y HNO<sub>3</sub>) por unidad de tiempo (Fig. 3.14). De esta manera se puede cuantificar *a priori* el rango de lixiviación al que puede estar sometida el total de ceniza volante que llega al suelo.

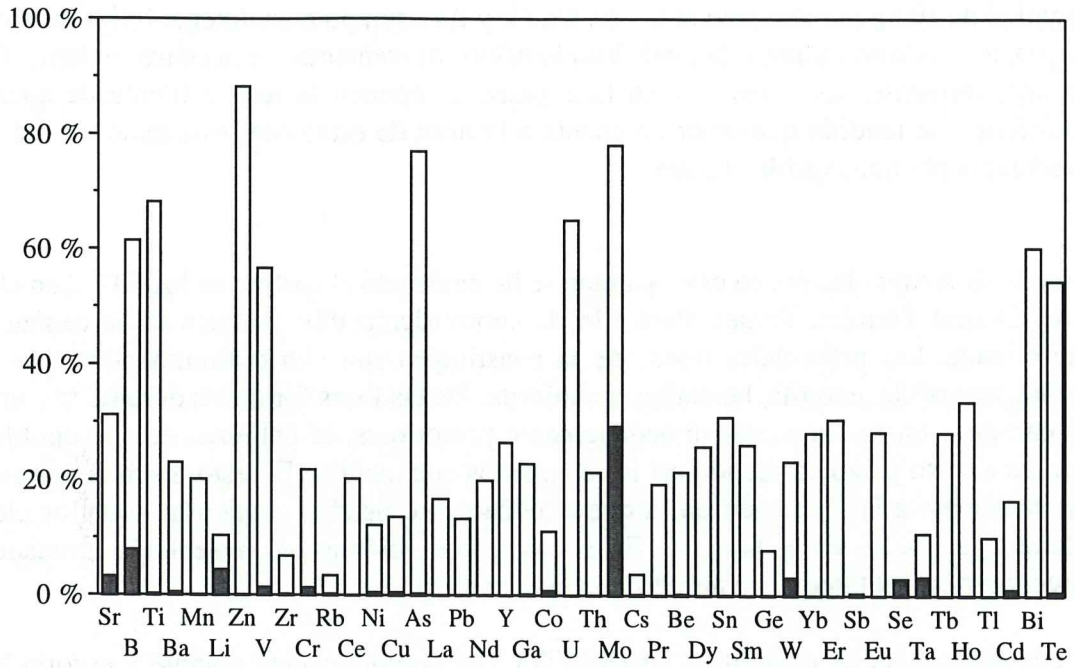


Fig. 3.13. Porcentajes extraíbles en H<sub>2</sub>O (en gris) y en HNO<sub>3</sub> (en blanco)

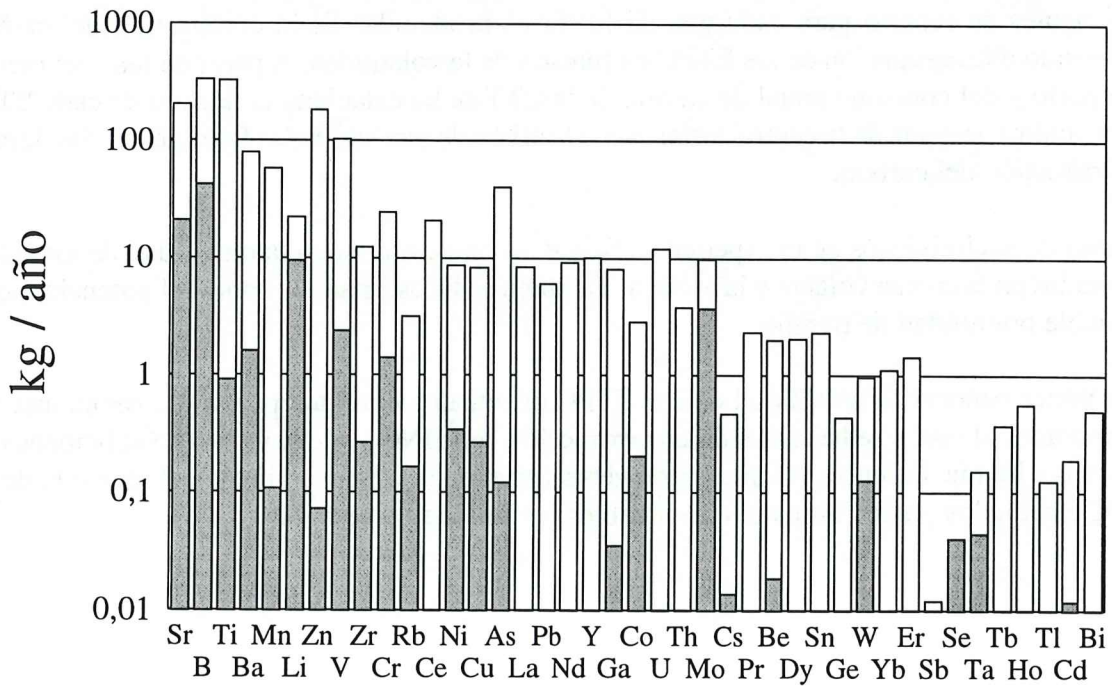


Fig. 3.14. Elementos trazas potencialmente movilizados mediante extracto en HNO<sub>3</sub> (en blanco) y mediante H<sub>2</sub>O (en gris) de las emisiones de ceniza volante de la C.T. Teruel.



De este modo, alrededor de 100 kg por año de Sr, B, Ti, Ba, Zn, Mn y V, y con un orden de magnitud de 10 kg por año para el Li, Zr, Cr, Ce y As, son potencialmente lixiviables del suelo al agua, teniendo en cuenta solamente los elementos provenientes de la ceniza volante. Como se vio anteriormente, las emisiones en fase gaseosa suponen la mayor fuente de aportes a la atmósfera y se tendrán que tener en cuenta a la hora de establecer estimaciones del material potencialmente transferible al agua.

A modo de recapitulación, en este apartado se ha modelado el destino de los ETPC en el sistema de la Central Térmica Teruel. Para ello, la composición mineralógica de la ceniza ha sido determinada. Las principales fases que la constituyen son vidrio aluminosilicatado, cuarzo, mullita, magnetita, anortita, hematites y anhidrita. De las fases formadas durante la combustión del carbón y en los procesos inmediatamente posteriores, la anhidrita es susceptible de ser alterada a corto plazo, liberando así los elementos que incluye. El resto, forman una estructura más resistente a la alteración en la que externamente pueden condensar aquellos elementos volátiles generados en el proceso. Estos elementos volátiles se presentarán atrapados en la estructura mineral tanto de la anhidrita como del resto.

El contenido total de cuarenta y cuatro ETPC del carbón, ceniza volante y escoria han sido determinados. Además se ha determinado su contenido para extractos en  $H_2O$  y  $HNO_3$  de la ceniza volante y extractos en  $H_2O$  de la escoria.

Se ha establecido un balance de masas de los ETPC estudiados considerando como entrada al sistema el carbón utilizado en la Central Térmica Teruel (CTT) y como salida los residuos sólidos y gaseosos generados, siendo estos últimos calculados por diferencia. Se han definido los coeficientes de reparto para cada una de las fases producidas de la combustión del carbón, obteniendo una agrupación de los ETPC en función de la volatilidad. A partir de los coeficientes de reparto y del consumo anual de carbón de la CTT se ha calculado el destino de cada ETPC introducido al sistema de la central térmica en el carbón de partida, en las fases generadas durante la combustión del carbón.

A partir de los lixiviados de la experiencia SGLP, se ha determinado la movilidad de los ETPC estudiados en la ceniza volante y la escoria. También se ha estimado la cantidad potencialmente lixiviable por unidad de tiempo.

Para poder conocer la movilidad de los ETPC estudiados emitidos por la chimenea una vez incorporados al suelo, se ha realizado una extracción con  $HNO_3$ , que simula las condiciones más extremas a las que la ceniza volante puede verse sometida y se ha cuantificado el intervalo de los ETPC estudiados potencialmente movilizables por unidad de tiempo.