Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

DELEGATURA DE PROPIEDAD INDUSTRIAL

División de Nuevas Creaciones

SOLICITUD
PATENTE DE INVENCIÓN

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

No. 15-269900- -00000-0000

Fecha: 2015-11-11 16:33:00 Dep: 2020 DIR NUEVASCR
Tra: 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act: 411 PRESENTACION Folios: ~~172~~ 174

21. EXPEDIENTE No. ___

54. TÍTULO MÉTODO PARA CONTROLAR COMPUESTOS Y CONDICIONES EN UNA UNIDAD DE DESULFURACIÓN DE GAS DE ESCAPE HÚMEDO (WFGD)

51. CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL ___

71. SOLICITANTE BABCOCK & WILCOX POWER GENERATION GROUP, INC

DOMICILIO BARBERTON, OHIO, ESTADOS UNIDOS DE AMÉRICA

74. APODERADO LUZ CLEMENCIA DE PAEZ
C.C. 35.456.344 DE USAQUÉN

22. BOGOTÁ, D.C., ___

(FORMA P-10)

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
No. 15-269900- -00000-0000
Fecha: 2015-11-11 16:33:00 Dep: 2020 DIR NUEVASCR
Tra: 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act: 411 PRESENTACION Folios: 172 -174

ción

DIRECCIÓN DE NUEVAS CREACIONES
SOLICITUD FASE NACIONAL -PCT

1	TIPO DE SOLICITUD	☒ Patente de invención	☐ Patente de Modelo de Utilidad
		☒ Capítulo I	☐ Capitulo II

2 DATOS SOLICITUD INTERNACIONAL PCT (86)

Solicitud Internacional No.	PCT/US2013/045536	Fecha	2013/06/13
Publicación Internacional No.	WO 2014/011349 A1	Fecha	2014/01/16

3 TÍTULO DE LA INVENCIÓN

MÉTODO PARA CONTROLAR COMPUESTOS Y CONDICIONES EN UNA UNIDAD DE DESULFURACIÓN DE GAS DE ESCAPE HÚMEDO (WFGD)

4 CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL (CIP)

B01D 053/034, B01D 053/050, B01D 053/064

5 SOLICITANTE (S) ☐ Esta persona también es inventor. Para datos adicionales utilizar hoja de información complementaria

APELLIDOS O RAZÓN SOCIAL	NOMBRE	IDENTIFICACIÓN	TIPO
BABCOCK & WILCOX POWER GENERATION GROUP, INC			

6 DATOS DEL SOLICITANTE

DIRECCIÓN	20 S. Van Buren Avenue, Barberton, Ohio 44203, Estados Unidos de América	No. TELÉFONO	3 47 36 11
CIUDAD	Barberton	CORREO ELECTRÓNICO	clientes@cavelier.com
DEPARTAMENTO/ESTADO	Ohio	NACIONALIDAD O LUGAR DE CONSTITUCIÓN	
PAÍS DE RESIDENCIA	Estados Unidos de América		

7 INVENTOR (ES) Para datos adicionales utilizar hoja de información complementaria

APELLIDOS	NOMBRES	NACIONALIDAD
1. DEVAULT	Richard, F.	Estadounidense
2. WILLIAMS	Paul, J.	Estadounidense
3. ULBRICHT	Sandy	Estadounidense
4. BROWN	Shannon, R.	Estadounidense

DIRECCIÓN DE CORREO ELECTRÓNICO:

8 DATOS INVENTOR (ES)

PAÍS RESIDENCIA	DEPARTAMENTO/ESTADO	CIUDAD	DIRECCIÓN
1. Estados Unidos de América	Ohio	Barberton	873 Lockwood Road, Barberton, Ohio 44203, Estados Unidos de América
2. Estados Unidos de América	Ohio	Akron	4317 Wilcor Drive, Akron, Ohio 44319, Estados Unidos de América.
3. Estados Unidos de América	Ohio	Diamond	8819 Henderson Road, Diamond, Ohio 44412, Estados Unidos de América.
4. Estados Unidos de América	Ohio	Doylestown	12023 vince Drive, Doylestown, Ohio 44230, Estados Unidos de América

OTRO(S) SOLICITANTE(S) Y/O (OTRO(S) INVENTOR(ES)

☐ Los demás solicitantes y/o (demás) inventores se indican en una hoja a continuación.

9 ☐ **REPRESENTANTE LEGAL** ☒ **APODERADO**

APELLIDOS	NOMBRES	IDENTIFICACIÓN
De Páez	Luz Clemencia	C.C . 35.456.344 T.P . 23.555

DIRECCIÓN	Carrera 4ª No. 72-35	No. TELÉFONO	3 47 36 11
CIUDAD	BOGOTA	CORREO ELECTRÓNICO	cavelier@cavelier.com
PAÍS	COLOMBIA	No. RADICACIÓN DE PROTOCOLO DE PODER GENERAL	

10 **DECLARACIONES DE PRIORIDAD** ☒ SI ☐ NO

(33) PAÍS DE ORIGEN	CÓDIGO PAÍS	(31) NÚMERO	(32) FECHA (AAAA/MM/DD)
1. U.S.A	US	61/671,007	2012/07/12
2. U.S.A	US	13/832,065	2013/03/15

11 **DECLARACIÓN SOBRE USO DE RECURSOS GENÉTICOS O BIOLÓGICOS**

Declaro que el objeto de la presente solicitud de patente fue obtenido a partir de recursos genéticos o biológicos de los que cualquiera de los países miembros de la Comunidad Andina es país de origen.

☐ SI ☐ NO

Nota: En caso afirmativo deberá anexar copia del contrato de acceso de recursos genéticos o productos derivados, o certificado o número de registro, expedido por la Autoridad competente.

12 **DECLARACIÓN SOBRE USO DE CONOCIMIENTOS TRADICIONALES**

Declaro que el objeto de la presente solicitud de patente fue obtenido a partir de conocimientos tradicionales de comunidades indígenas, afroamericanas o locales de países miembros de la Comunidad Andina.

☐ SI ☐ NO

Nota: En caso afirmativo deberá anexar la licencia o autorización de uso de conocimiento tradicional, o certificado, o número de registro expedido por la Autoridad competente.

13 **REDUCCIÓN DE TASAS**

Declaro que carezco de medios económicos para presentar la solicitud de patente.

☐ SI ☐ NO

Nota: En caso de ser persona natural y carecer de medios económicos, y por lo tanto, aplique la reducción de tasas a que se refiere la resolución vigente en tarifas, debe firmar la presente solicitud bajo la gravedad de juramento.

Micro, pequeñas y medianas empresas ☐

Universidades públicas o privadas ☐

Entidades sin ánimo de lucro ☐

Debe aportar los documentos que se indican en el numeral 17 de anexos

14 **AUTORIZACIÓN DE NOTIFICACIÓN EN LÍNEA** ☐ SI ☐ NO

Manifiesto que he leído y entendido perfectamente los términos y condiciones de uso de medios electrónicos para las notificaciones en línea a través de Internet de los actos administrativos proferidos por la Superintendencia de Industria y Comercio que deben ser notificados personalmente y, en consecuencia, autorizo el servicio de notificación a través de internet.

15	**COMPROBANTE DE PAGO O PAGO ELECTRÓNICO**	**N°** 15-117696 **N°** 15-117697	**Fecha** 2015/10/28 **Fecha** 2015/10/28

16 **FIRMA DEL SOLICITANTE, DEL APODERADO O DEL REPRESENTANTE LEGAL**
Junto a cada firma, indicar el nombre del firmante y su calidad (si tal calidad no es obvia al leer el petitorio)

Nombre del Firmante **LUZ CLEMENCIA DE PAEZ**	Firma Luz Clemencia de Páez
C.C 35.456.344 de Usaquén	Tarjeta Profesional 23.555

17	ANEXOS

Documentación Técnica

Solicitud Internacional en castellano

1. ☒ Descripción N° de folios: 103
2. ☒ Reivindicaciones N° Reivindicaciones: 15
3. ☐ Dibujos y/o figuras N° folios:
4. ☒ Resumen.
5. ☐ Certificado de depósito de material biológico si fuera el caso.
6. ☐ Listado de secuencias de nucleótidos y/o aminoácidos en forma digital si fuera el caso.
7. ☒ Arte final 12 x 12.
8. ☐ Anexo formato digital.
   ☒ Declaración juramentada, notarizada y legalizada por apostilla que soporta la petición del restablecimiento del derecho.

Documentación Jurídica

9. ☒ Poder de **BABCOCK & WILCOX POWER GENERATION GROUP, INC**
10. ☐ Documento que legalmente pruebe la cesión del inventor al solicitante o a su causante.
11. ☐ Copia del contrato de acceso de recursos genéticos o productos derivados, certificado o número de registro, si fuera el caso.
12. ☐ Copia de la licencia o autorización de Conocimientos Tradicionales, certificado o número de registro, si fuera el caso.
13. **Reducción de tasas**

Micro, pequeñas o medianas empresas

☐ Copia simple de la declaración de renta del año inmediatamente anterior, o en su defecto prueba documental idónea.

☐ Documento de constancia de cumplimiento con lo establecido en la ley 905 de 2004.

Universidades públicas o privadas

☐ Copia acto de reconocimiento institucional emitido por el Ministerio de Educación

Entidades sin ánimo de lucro

☐ Copia de registro vigente en Cámara de comercio.

☐ Hoja de información complementaria.

☐ Otros, especificar

14. ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud por $530.000.
15. ☒ Comprobante de pago por petición de restablecimiento del derecho por $530.000
16. ☐ Comprobante de pago de la tasa por concepto de excedente de palabras en la publicación.
17. ☐ Comprobante de pago por reivindicación adicional a 10.

FIGURA CARACTERISTICA

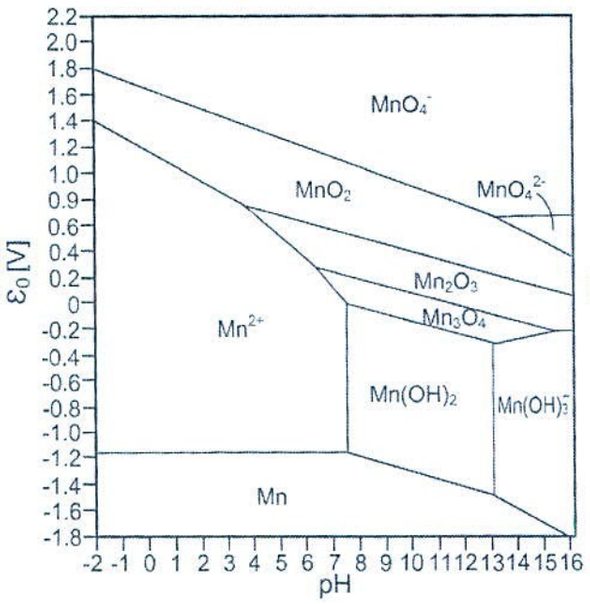


FIG. 2A

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau

(43) International Publication Date
16 January 2014 (16.01.2014)

WIPO | PCT

(10) International Publication Number
WO 2014/011349 A1

(51) International Patent Classification:
B01D 53/34 (2006.01) *B01D 53/64* (2006.01)
B01D 53/50 (2006.01)

(21) International Application Number:
PCT/US2013/045536

(22) International Filing Date:
13 June 2013 (13.06.2013)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
61/671,007 12 July 2012 (12.07.2012) US
13/832,065 15 March 2013 (15.03.2013) US

(71) Applicant: **BABCOCK & WILCOX POWER GENERATION GROUP, INC.** [US/US]; 20 S. Van Buren Avenue, Barberton, OH 44203 (US).

(72) Inventors: **DEVAULT, Richard, F.**; 873 Lockwood Road, Barberton, OH 44203 (US). **WILLIAMS, Paul, J.**; 4317 Wilcor Drive, Akron, OH 44319 (US). **ULBRICHT, Sandy**; 8819 Henderson Road, Diamond, OH 44412 (US). **BROWN, Shannon, R.**; 12023 Vince Drive, Doylestown, OH 44230 (US).

(74) Agent: **MARICH, Eric**; Babcock & Wilcox Power Generation Group, Inc., Law Dept - Intellectual Property (BVCB2K), 20 S. Van Buren Avenue, Barberton, OH 44203 (US).

(81) Designated States *(unless otherwise indicated, for every kind of national protection available)*: AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Designated States *(unless otherwise indicated, for every kind of regional protection available)*: ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), European (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[Continued on next page]

(54) Title: METHOD FOR CONTROLLING COMPOUNDS AND CONDITIONS IN A WET FLUE GAS DESULFURIZATION (WFGD) UNIT

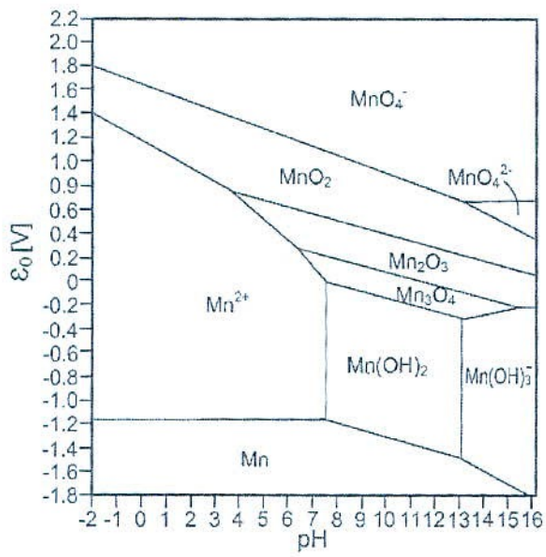


FIG. 2A

(57) Abstract: The present invention relates generally to the field of emissions control and, in particular to a new and useful method and/or system by which to control various types of corrosion and/or precipitation issues in at least a portion of a wet flue gas desulfurization (WFGD) scrubber system. Sn one embodiment, the method and/or system of the present invention relies on the supply of at least one reducing agent to the slurry of a wet flue gas desulfurization scrubber to lower the oxidation reduction potential in the absorber slurry contained within the wet flue gas desulfurization scrubber. In still another embodiment, the method and/or system of the present invention control the oxidation-reduction potential in at least one bleed stream of an absorber slurry, filtrate, and/or solution from a wet flue gas desulfurization scrubber.

WO 2014/011349 A1

WO 2014/011349 A1

Published:

— *with international search report (Art. 21(3))*

MÉTODO PARA CONTROLAR COMPUESTOS Y CONDICIONES EN UNA UNIDAD DE DESULFURACIÓN DE GAS DE ESCAPE HÚMEDO (WFGD)

DATOS DE LA SOLICITUD RELACIONADA

Esta solicitud de patente reivindica prioridad respecto a la Solicitud de Patente Provisional de Estados Unidos Nº 61/671.007, presentada el 12 de julio de 2012, y titulada "Method for Controlling Compounds and Conditions in a Wet Flue Gas Desulfurization (WFGD) Unit." El texto completo de esta solicitud se incorpora por la presente por referencia tal y como se expone en su totalidad en este documento.

CAMPO Y ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN

1. Campo de la Invención

La presente invención se refiere, en general, al campo del control de emisiones y, en particular, a un método y/o sistema nuevo y útil mediante el cual se controlan diversos tipos de aspectos relacionados con corrosión y/o precipitación en al menos una porción de un sistema lavador de desulfuración de gas de escape húmedo (WFGD). En una realización, el método y/o sistema de la presente invención depende del suministro de al menos un agente reductor a la suspensión del lavador de desulfuración de gas de escape húmedo para reducir el potencial de oxidación-reducción en la suspensión del absorbedor contenida dentro del lavador de desulfuración de gas de escape húmedo. En otra realización más, el método y/o sistema de la presente invención controlan el potencial de oxidación-reducción en al menos una corriente de purga de una suspensión, filtrado y/o solución del absorbedor de un lavador de desulfuración de gas de escape húmedo.

2. Descripción de la Técnica Relacionada

Se usa una gran diversidad de procesos y tecnologías de control de SO_2 y otras están en diversas etapas de desarrollo. Los procesos comercializados incluyen procesos húmedos, semi-secos (pulverización de suspensión con secado) y completamente secos. El lavador de desulfuración de gas de escape húmedo (WFGD) es la tecnología mundial dominante para el control de SO_2 de centrales eléctricas, con aproximadamente un 85 por ciento de la capacidad instalada, aunque los sistemas de desulfuración de gas de escape seco (DFGD) también se usan para aplicaciones seleccionadas con menor contenido de azufre.

Los procesos de lavado en húmedo a menudo se clasifican por reactivo y otros parámetros de proceso. El reactivo principal usado en los lavadores húmedos es caliza. Sin embargo, puede usarse cualquier reactivo alcalino, especialmente cuando pueda aprovecharse la economía específica del sitio. Otros reactivos comunes son cal (CaO), cal mejorada con magnesio (MgO y CaO), amoniaco (NH_3) y carbonato sódico (Na_2CO_3).

Un número de procesos en húmedo se clasifican también como sistemas no regenerables o regenerables. En los sistemas no regenerables, el reactivo en el lavador se consume para generar directamente un subproducto que contiene el azufre, tal como yeso. En los sistemas regenerables, el reactivo agotado se regenera en una etapa diferente para renovar el material reactivo para su uso adicional y producir un subproducto diferente, tal como azufre elemental. Los sistemas dominantes que usan caliza y cal como reactivo usados hoy en día no son regenerables. En muchos casos, los sistemas regenerables se han actualizado a sistemas no regenerables con caliza o cal como reactivo para reducir los costes y mejorar la disponibilidad de las unidades.

Como saben los expertos en la materia, el módulo absorbedor WFGD más común es el diseño de una torre de pulverización (véase, por ejemplo, Steam/its generation and use, 41ª Edición, Kitto and Stultz, Eds., Copyright 2005, The Babcock & Wilcox Company, Barberton, Ohio, U.S.A., particularmente el Capítulo 35 - Sulfur Dioxide Control, cuyo texto se incorpora por la presente por referencia en su totalidad en el presente documento). En el despliegue de WFGD más común el gas de escape entra en el lado de la torre de pulverización aproximadamente en su punto medio y sale a través de una zona de transición en la parte superior. La porción superior del módulo (zona de absorción) proporciona el lavado de gas de escape para retirar el SO_2 mientras que la porción inferior del módulo sirve como un tanque de reacción integral para la suspensión (denominado también frecuentemente tanque de recirculación (o tanque de recirculación del absorbedor) y una zona de oxidación) para completar las reacciones químicas para producir yeso. Las torres absorbedoras auto-soportadas típicamente tienen diámetro que varía de 20 pies a 80 pies (de 6 metros a 24 metros) y pueden alcanzar una altura de 150 pies (46 metros). En algunos diseños, el tanque de reacción inferior está acampanado hacia abajo para proporcionar un tanque de mayor diámetro para

admitir una mayor cantidad de suspensión y un mayor tiempo de retención. Otros componentes clave incluyen las bombas de recirculación de suspensión, los cabezales de pulverización interespaciales y las boquillas para inyección de suspensión, separadores de humedad para minimizar la humedad remanente, un sistema de inyección de aire de oxidación, agitadores del tanque de reacción de suspensión para evitar la sedimentación y una bandeja perforada para potenciar el rendimiento de retirada de SO_2. En la Figura 1 se muestra una ilustración ejemplar de un WFGD.

Se ha descubierto que cuando existen o se forman mayores concentraciones (generalmente por encima de aproximadamente 150 ppm) de uno o más oxidantes muy fuertes, tales como persulfato, permanganato, manganato, hipoclorito, clorato, ácido nítrico, yodo, bromo, cloro, flúor o combinaciones de dos o más de los mismos, en una suspensión y/o solución en un tanque de recirculación (o tanque de recirculación del absorbedor - ART), junto con un pH termodinámicamente favorable y un potencial de oxidación-reducción (ORP) mínimos en el lavador húmedo, el manganeso soluble (Mn^{2+}) forma un precipitado de Mn_xO_y e impacta sobre la naturaleza, la cantidad y/o las condiciones de re-emisión de mercurio y emisión de selenio desde un sistema WFGD. La Figura 2A es un diagrama de Pourbaix para manganeso. En cualquier punto del diagrama este dará la forma termodinámicamente más estable (y teóricamente más abundante) de ese elemento a un potencial y condición de pH dados. Es de particular interés la región para MnO_2. El diagrama muestra que la formación de MnO_2 está favorecida a medida que aumenta E(V) (es decir, el ORP) en el intervalo de pH de 5 a 6, el intervalo de pH operativo típico para un lavador húmedo. Obsérvese que deben restarse aproximadamente 200 mV del eje y para comparar E(V) con las lecturas de ORP medidas cuando se usa un electro de referencia de Ag/AgCl saturado. También son de interés los diagramas de Pourbaix para mercurio y selenio (véanse las Figuras 2B y 2C, respectivamente) puesto que también es necesario controlar estos elementos y sus diversos compuestos y/o especies iónicas para abordar los diversos aspectos de re-emisión de mercurio y emisión de selenio.

También, se ha descubierto que una porción del Mn_xO_y precipitado tiende a quedar adherida en las paredes de un lavador húmedo por debajo de la línea de líquido en la mitad inferior del tanque de recirculación. Cuando y

donde se recoge el Mn_xO_y en las paredes del lavador húmedo, fabricado a partir de una Aleación 2205 (UNS S32205, una aleación de acero inoxidable doble), se ha observado que ocurren picaduras por corrosión por debajo del depósito. Aunque sin desear quedar ligado a teoría alguna, una explicación posible para el mecanismo de corrosión es que el Mn_xO_y crea una celda galvánica con la aleación de la pared provocando corrosión. En experimentos de corrosión a escala experimental diferentes se ha demostrado que la presencia de dióxido de manganeso (MnO_2) potencia la corrosión pero la creación de una celda galvánica actualmente no ha sido probada.

Adicionalmente, en algunos casos, es deseable también controlar la formación de diversos iones ácidos que se forman en presencia de iones persulfato, puesto que reaccionan en presencia de cationes calcio para formar sulfato de calcio y un gas de halógeno correspondiente. Este gas de halógeno reaccionará adicionalmente en la suspensión o solución del ART para formar respectivamente iones hipoclorito, iones hipobromito, y/o iones hipoyodito, como se ilustra mediante las ecuaciones ejemplares a continuación:

$$S_2O_8^{2-} + 2Cl^- + 2Ca^{2+} \rightarrow 2CaSO_4^{2-} + Cl_2$$
$$S_2O_8^{2-} + 2Br^- + 2Ca^{2+} \rightarrow 2CaSO_4^{2-} + Br_2$$
$$S_2O_8^{2-} + 2I^- + 2Ca^{2+} \rightarrow 2CaSO_4^{2-} + I_2$$
$$Cl_2 + H_2O \rightarrow 2H^+ + Cl^- + ClO^-$$
$$Br_2 + H_2O \rightarrow 2H^+ + Br^- + BrO^-$$
$$I_2 + H_2O \rightarrow 2H^+ + I^- + IO^-$$

Aunque sin desear quedar ligado a teoría alguna, se cree que la formación de iones hipoclorito, iones hipobromito y/o iones hipoyodito afecta negativamente al pH y el ORP en la suspensión o solución de un ART.

Dado lo anterior, existe una necesidad en la técnica de un método y/o un sistema mediante el cual se controlen los precipitados basados en manganeso, así como otros precipitados relacionados con corrosión y/o no deseados en el tanque de recirculación (o tanque de recirculación del absorbedor - ART) de un sistema de desulfuración de gas de escape húmedo (WFGD). Adicionalmente, existe una necesidad en la técnica de un método y/o sistema que aunque permita o posibilite la consecución de uno o más de los objetivos mencionados anteriormente, tal método y/o sistema no se vea afectado negativamente por la

cantidad o tipo de selenio y/o mercurio en un entorno típico de un WFGD. Adicionalmente, existe una necesidad de un método y/o sistema que permita controlar el potencial de oxidación-reducción en una corriente de purga de una suspensión del absorbedor, filtrado y/o solución de un lavador de desulfuración de gas de escape húmedo.

SUMARIO DE LA INVENCIÓN

La presente invención se refiere, en general, al campo del control de emisiones y, en particular, a un método y/o sistema nuevo y útil mediante el cual controlar diversos tipos de aspectos relacionados con corrosión y/o precipitación en al menos una porción de un sistema lavador de desulfuración de gas de escape húmedo (WFGD). En una realización, el método y/o sistema de la presente invención dependen del suministro de al menos un agente reductor a la suspensión de un lavador de desulfuración de gas de escape húmedo para reducir el potencial de oxidación-reducción en la suspensión del absorbedor contenida dentro del lavador de desulfuración del gas de escape húmedo. En otra realización más, el método y/o sistema de la presente invención controlan el potencial de oxidación-reducción en al menos una corriente de purga de una suspensión del absorbedor, filtrado y/o solución de un lavador de desulfuración de gas de escape húmedo.

Por consiguiente, un aspecto de la presente invención se refiere a un método para controlar el potencial de oxidación-reducción en un tanque de recirculación, o tanque de recirculación del absorbedor, de un sistema de desulfuración de gas de escape húmedo, comprendiendo el método las etapas de: (i) suministrar al menos un agente reductor a una suspensión o solución, porción del tanque de recirculación, o del tanque de recirculación del absorbedor, o al menos una corriente de purga del mismo; y (ii) permitir que el al menos un agente reductor reaccione con uno o más compuestos y/o iones oxidantes presentes en la suspensión o solución, porción del tanque de recirculación, o del tanque de recirculación del absorbedor, o al menos una corriente de purga del mismo, para conseguir una reducción en el potencial de oxidación-reducción del tanque de recirculación, o del tanque de recirculación del absorbedor, en la al menos una corriente de purga del mismo, o en una combinación del tanque de recirculación, o el tanque de recirculación del absorbedor, y al menos una corriente de purga del mismo.

En otro aspecto más de la presente invención, se proporciona un

método para controlar el potencial de oxidación-reducción en un tanque de recirculación, o tanque de recirculación del absorbedor, de un sistema de desulfuración de gas de escape húmedo, comprendiendo el método las etapas de: (a) suministrar al menos un agente reductor a una suspensión o solución, porción del tanque de recirculación, o tanque de recirculación del absorbedor; (b) permitir que al menos un agente reductor reaccione con uno o más compuestos y/o iones oxidantes presentes en la suspensión o solución, porción del tanque de recirculación, o tanque de recirculación del absorbedor, para conseguir una reducción en el potencial de oxidación-reducción del tanque de recirculación, o tanque de recirculación del absorbedor; y (c) permitir que el al menos un agente reductor adicionalmente controle, evite o elimine la precipitación de manganeso a partir del manganeso soluble presente en la suspensión o solución del tanque de recirculación, o tanque de recirculación del absorbedor, de un sistema de desulfuración de gas de escape húmedo mediante el control del potencial de oxidación-reducción en la suspensión o solución del tanque de recirculación, o tanque de recirculación del absorbedor, de un sistema de desulfuración de gas de escape húmedo.

En otro aspecto más de la presente invención, se proporciona un método para controlar el potencial de oxidación-reducción en un tanque de recirculación, o tanque de recirculación del absorbedor, de un sistema de desulfuración de gas de escape húmedo, comprendiendo el método las etapas de: (I) suministrar al menos un agente reductor a una suspensión o solución, porción del tanque de recirculación, o tanque de recirculación del absorbedor; (II) permitir que el al menos un agente reductor reaccione con uno o más compuestos de oxidación y/o iones presentes en la suspensión o solución, porción del tanque de recirculación, o tanque de recirculación del absorbedor, para conseguir una reducción en el potencial de oxidación-reducción del tanque de recirculación, o tanque de recirculación del absorbedor; (III) permitir que el al menos un agente reductor adicionalmente controle, evite o elimine la precipitación de manganeso a partir del manganeso soluble presente en la suspensión o solución del tanque de recirculación, o tanque de recirculación del absorbedor, de un sistema de desulfuración de gas de escape húmedo mediante el control del potencial de oxidación-reducción en la suspensión o solución del tanque de recirculación, o tanque de recirculación del absorbedor, de un sistema de desulfuración de gas de escape húmedo; y (IV) permitir que

el al menos un agente reductor controle la re-emisión de mercurio en un sistema de desulfuración de gas de escape húmedo mediante el control del potencial de oxidación-reducción en la suspensión o solución del tanque de recirculación, o tanque de recirculación del absorbedor, de un sistema de desulfuración de gas de escape húmedo.

Las diversas características de novedad que caracterizan la invención se indican con particularidad en las reivindicaciones adjuntas y que forman parte de esta divulgación. Para una mejor compresión de la invención, sus ventajas operativas y beneficios específicos conseguidos mediante sus usos, se hace referencia a los dibujos adjuntos y a la materia descriptiva en la que se ilustran las realizaciones ejemplares de la invención.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

La Figura 1 es una ilustración de un WFGD ejemplar;

La Figura 2A es un diagrama de Pourbaix para manganeso;

La Figura 2B es un diagrama de Pourbaix para mercurio;

La Figura 2C es un diagrama de Pourbaix para selenio;

La Figura 3 es un análisis SEM a 1500X y un análisis EDS del precipitado formado usando una solución de sulfito sódico;

La Figura 4 es un análisis SEM a 4500X y un análisis EDS del precipitado formado usando una solución de sulfito sódico;

La Figura 5 es un análisis SEM a 1900X y un análisis EDS del precipitado formado usando una solución de sulfito sódico;

La Figura 6 es un análisis SEM a 150X y un análisis EDS del precipitado formado usando una solución de sulfato de hierro (II);

La Figura 7 es un análisis SEM a 750X y un análisis EDS del precipitado formado usando una solución de sulfato de hierro (II);

La Figura 8 es un análisis SEM a 250X y un análisis EDS del precipitado formado usando una solución de sulfato de amonio y hierro (II);

La Figura 9 es un análisis SEM a 1500X y un análisis EDS del precipitado formado usando una solución de sulfato de amonio y hierro (II);

La Figura 10 es un análisis SEM a 1500X y un análisis EDS del precipitado formado usando una solución de hidrosulfuro sódico;

La Figura 11 es un análisis SEM a 750X y un análisis EDS, en el Punto 1 del precipitado formado usando una solución de hidrosulfuro sódico;

La Figura 12 es un análisis SEM a 750X y un análisis EDS, en el Punto 2

del precipitado formado usando una solución de hidrosulfuro sódico;

La Figura 13 es un gráfico que ilustra la relación entre la cantidad de hidrosulfuro añadido frente a ORP y pH, Filtrado 2010 - sin calentamiento;

La Figura 14 es un gráfico que ilustra la relación entre la cantidad de hidrosulfuro añadido frente a la concentración de persulfato restante, Filtrado 2010 - sin calentamiento;

La Figura 15 es un gráfico que ilustra la relación entre la cantidad de hidrosulfuro añadido frente a ORP y pH, Filtrado 2010 - después del calentamiento;

La Figura 16 es un gráfico que ilustra la relación entre la cantidad de hidrosulfuro añadido frente a la concentración de persulfato restante, Filtrado 2010 - después del calentamiento;

La Figura 17 es un gráfico que ilustra la relación entre la cantidad de HAH añadido frente a ORP y pH, sintética, sin calentamiento;

La Figura 18 es un gráfico que ilustra la relación entre la cantidad de HAH añadido frente a persulfato restante, sintética, sin calentamiento;

La Figura 19 es un gráfico que ilustra la relación entre la cantidad de HAH añadido frente a ORP y pH, sintética, después del calentamiento;

La Figura 20 es un gráfico que ilustra la relación entre la cantidad de HAH añadido frente a persulfato restante, sintética, después del calentamiento;

La Figura 21 es un gráfico que ilustra la relación entre la cantidad de HAH añadido frente a ORP y pH, Filtrado 2010, sin calentamiento;

La Figura 22 es un gráfico que ilustra la relación entre la cantidad de HAH añadido frente a ORP y pH, Filtrado 2010, sin calentamiento;

La Figura 23 es un gráfico que ilustra la relación entre la cantidad de HAH añadido frente a ORP y pH, Filtrado 2010, después del calentamiento;

La Figura 24 es un gráfico que ilustra la relación entre la cantidad de HAH añadido frente a persulfato restante, Filtrado 2010, después del calentamiento;

La Figura 25 es un gráfico que ilustra diversas representaciones de ORP frente NaHS añadido;

La Figura 26 es un gráfico que ilustra diversas representaciones de ORP frente $Na_2S_2O_3$ añadido basado en ppm de $S_2O_3^{2-}$;

La Figura 27 es un gráfico que ilustra diversas representaciones de ORP frente Na_2SO_3 añadido basado en ppm de SO_3^{2-};

La Figura 28 es un gráfico que ilustra diversas representaciones de ORP frente $FeSO_4 \bullet 7H_2O$ añadido basado en ppm de Fe;

La Figura 29 es un gráfico que ilustra diversas representaciones de ORP frente a H_3PO_3 añadido;

La Figura 30 es un gráfico que ilustra diversas representaciones de ORP frente NH_2OH añadido;

La Figura 31 es una fotografía que compara la Muestra de Ensayo 1 calentada y no calentada;

La Figura 32 es un análisis SEM de la muestra precipitada no calentada de la Muestra de Ensayo 1;

La Figura 33 es una fotografía que compara la Muestra de Ensayo 2 calentada y no calentada;

La Figura 34 es un análisis SEM de la muestra precipitada no calentada de la Muestra de Ensayo 2;

La Figura 35 es una fotografía que compara la Muestra de Ensayo 3 calentada y no calentada;

La Figura 36 es un análisis SEM de la muestra precipitada no calentada de la Muestra de Ensayo 3;

La Figura 37 es una fotografía que compara la Muestra de Ensayo 4 calentada y no calentada;

La Figura 38 es una fotografía que compara la Muestra de Ensayo 5 calentada y no calentada;

La Figura 39 es una fotografía que compara la Muestra de Ensayo 6 calentada y no calentada;

La Figura 40 es un análisis SEM de la muestra precipitada no calentada de la Muestra de Ensayo 6;

La Figura 41 es una fotografía que compara la Muestra de Ensayo 7 calentada y no calentada;

La Figura 42 es una fotografía que compara la Muestra de Ensayo 8 calentada y no calentada;

La Figura 43 es una fotografía que compara la Muestra de Ensayo 9 calentada y no calentada;

La Figura 44 es una fotografía que compara la Muestra de Ensayo 10 calentada y no calentada;

La Figura 45 es un análisis SEM de la muestra precipitada no calentada

de la Muestra de Ensayo 10;

La Figura 46 es una fotografía que compara la Muestra de Ensayo 11 calentada y no calentada;

La Figura 47 es un análisis SEM de la muestra precipitada no calentada de la Muestra de Ensayo 11;

La Figura 48 es una fotografía que compara la Muestra de Ensayo 12 calentada y no calentada;

La Figura 49 es una fotografía que compara la Muestra de Ensayo 13 calentada y no calentada;

La Figura 50 es un análisis SEM de la muestra precipitada calentada de la Muestra de Ensayo 1;

La Figura 51 es un análisis SEM de la muestra precipitada calentada de la Muestra de Ensayo 2;

La Figura 52 es un análisis SEM de la muestra precipitada calentada de la Muestra de Ensayo 3;

La Figura 53 es un análisis SEM de la muestra precipitada calentada de la Muestra de Ensayo 6;

La Figura 54 es un análisis SEM de la muestra precipitada calentada de la Muestra de Ensayo 10;

La Figura 55 es un análisis SEM de la muestra precipitada calentada de la Muestra de Ensayo 11;

La Figura 56 es un gráfico que compara los agentes reductores sin persulfato con 742 ppb de selenito (esperado) en la solución sintética;

La Figura 57 es un gráfico que compara los agentes reductores con persulfato añadido con 955 ppb de selenito (esperado) en la solución sintética;

La Figura 58 es un gráfico que compara los agentes reductores añadidos con 955 ppb de selenito en el Filtrado 2010 2010 (782 ppb de selenito);

La Figura 59 es una fotografía que compara la Muestra de Ensayo 1 calentada y no calentada;

La Figura 60 es una fotografía que compara la Muestra de Ensayo 2 calentada y no calentada;

La Figura 61 es una fotografía que compara la Muestra de Ensayo 3 calentada y no calentada;

La Figura 62 es una fotografía que compara la Muestra de Ensayo 4

calentada y no calentada;

La Figura 63 es una fotografía que compara la Muestra de Ensayo 5 calentada y no calentada;

La Figura 64 es una fotografía que compara la Muestra de Ensayo 6 calentada y no calentada;

La Figura 65 es una fotografía que compara la Muestra de Ensayo 7 calentada y no calentada;

La Figura 66 es una fotografía que compara la Muestra de Ensayo 8 calentada y no calentada;

La Figura 67 es una fotografía que compara la Muestra de Ensayo 9 calentada y no calentada;

La Figura 68 es una fotografía que compara la Muestra de Ensayo 10 calentada y no calentada;

La Figura 69 es una fotografía que compara la Muestra de Ensayo 11 calentada y no calentada;

La Figura 70 es una fotografía que compara la Muestra de Ensayo 12 calentada y no calentada;

La Figura 71 es una fotografía que compara la Muestra de Ensayo 13 calentada y no calentada;

La Figura 72 es una fotografía que compara la Muestra de Ensayo 14 calentada y no calentada;

La Figura 73 es una fotografía que compara la Muestra de Ensayo 15 calentada y no calentada;

La Figura 74 es un gráfico que compara los agentes reductores sin persulfato añadido con 100 ppb de mercurio en la solución sintética;

La Figura 75 es un gráfico que compara los agentes reductores con persulfato añadido con 100 ppb de mercurio en la solución sintética; y

La Figura 76 es un gráfico que compara los agentes reductores con persulfato añadido con 100 ppb de mercurio en el Filtrado 2010 2010 (28 ppb).

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCIÓN

Aunque la presente invención se describirá en términos de un sistema de lavador de desulfuración de gas de escape húmedo, la presente invención no se limita a esto. No obstante, el método y/o sistema de la presente invención puede utilizarse en cualquier situación donde diversos aspectos relacionados con corrosión y/o precipitación estén presentes por sí mismos en el entorno de

un tanque de recirculación del absorbedor.

Como se ha indicado anteriormente, la presente invención se refiere, en general, al campo del control de emisiones y, en particular, a un método y/o sistema nuevo y útil mediante el cual controlar diversos tipos de aspectos relacionados con corrosión y/o precipitación en al menos una porción de un lavador de desulfuración de gas de escape húmedo (WFGD). En una realización, el método y/o sistema de la presente invención depende del suministro de al menos un agente reductor a la suspensión del lavador de desulfuración de gas de escape húmedo para reducir el potencial de oxidación-reducción en la suspensión del absorbedor contenida dentro del lavador de desulfuración de gas de escape húmedo. En otra realización más, el método y/o sistema de la presente invención controla el potencial de oxidación-reducción en al menos una corriente de purga de una suspensión del absorbedor, filtrado y/o solución de un lavador de desulfuración de gas de escape húmedo.

Como se ha analizado anteriormente, se ha determinado que un alto potencial de oxidación-reducción (ORP) y concentración de uno o más oxidantes muy fuertes tales como persulfato, permanganato, manganato, hipoclorito, clorato, ácido nítrico, yodo, bromo, cloro, flúor o combinaciones de dos o más de los mismos, sean compuestos o iones, en un tanque de recirculación del absorbedor (ART) de un lavador húmedo, provoca la precipitación del manganeso soluble. Aunque sin desear quedar ligado a teoría alguna, se cree que el precipitado de dióxido de manganeso (MnO_2) que sedimenta sobre las paredes del ART puede crear una celda galvánica que conduce a corrosión, o que potencia adicionalmente las circunstancias que provocan la corrosión. Aunque sin desear quedar ligado a una solución cualquiera, un posible método para controlar, reducir y/o mitigar el ORP en un ART es reducir el ORP controlando, eliminado y/o reduciendo la concentración o cantidad de uno o más compuestos y/o iones oxidantes que existen en un ART. Tales compuestos y/o iones oxidantes incluyen, aunque sin limitación, persulfato, permanganato, manganato, hipoclorito, clorato, ácido nítrico, yodo, bromo, cloro, flúor o combinaciones de dos cualquiera o más de los mismos. En otra realización, la presente invención busca controlar, reducir y/o mitigar el ORP en un ART, es decir, reducir el ORP controlando, eliminando y/o reduciendo la concentración o cantidad de persulfato (en forma de iones, etc.)

que existe en, o que se forma en el ART de un WFGD. Aunque la presente invención se describe en términos de la corrosión que ocurre en un ART formado a partir de Aleación 2205 (UNS S32205, una aleación de acero inoxidable doble), la presente invención no está limitada a esto. No obstante, la corrosión puede ocurrir, y de hecho ocurre, en un amplio intervalo de aleaciones basadas en hierro y, como tal, la presente invención se aplica a cualquier situación donde se necesario controlar el ORP para reducir, controlar y/o mitigar la naturaleza corrosiva del entorno en un ART. En este punto, así como en cualquier otro punto de la memoria descriptiva y de las reivindicaciones, el término "persulfato" se define como que incluye uno o ambos iones peroxodisulfato ($S_2O_8^{2-}$) o iones peroxomonosulfato (SO_5^{2-}). Por consiguiente, como se usa a lo largo de la memoria descriptiva y las reivindicaciones, el término "persulfato" incluye tanto iones persulfato como otras formas de los compuestos iónicos indicados anteriormente, independientemente de si tales iones están unidos en una composición química o están en un estado iónico debido a que están en solución.

En una realización, la presente invención se refiere al uso de al menos un agente reductor para controlar el ORP en un ART y/o una o más corrientes de purga del mismo. En una realización, el uno o más agentes reductores que se utilizan junto con un sistema y/o método de la presente invención están diseñados para reducir el ORP en un ART y/o en una o más corrientes de purga del mismo, de manera que se controla, elimina y/o reduce la concentración, o cantidad, de persulfato que existe en, o que se forma en, el ART de un WFGD. Adicionalmente, también es de interés el hecho de que el ORP del ART tiene un efecto conocido sobre la especiación de selenio, la solubilidad de manganeso y la re-emisión de mercurio. De esta manera, en un caso la presente invención se refiere a un método y/o sistema que permite el control de, la eliminación de y/o la reducción de la concentración o cantidad de persulfato que existe en, o que se forma en, el ART de un WFGD. En algunas realizaciones, el método y/o sistema de la presente invención no afecta negativamente a la cantidad de selenio y/o mercurio que se emite y/o re-emite desde un WFGD.

En una realización, el al menos un agente reductor de la presente invención puede suministrarse en cualquier forma adecuada a cualquier punto de adición adecuado del ART y/o una o más corrientes de purga del mismo.

Por ejemplo, en una realización, el al menos un agente reductor de la presente invención puede suministrarse en forma de un polvo, una solución acuosa, una suspensión o cualquier otra forma adecuada que permita que el al menos un gente reductor de la presente invención se suministre a la suspensión, o solución, del ART y/o se suministre a al menos una corriente de purga del ART. Como apreciarán los expertos en la materia, los métodos y equipos adecuados para suministrar el al menos un agente reductor de la presente invención al ART, o a la al menos una corriente de purga del mismo, se conocen en la técnica. Por ejemplo, una solución acuosa que contiene uno o más agentes reductores de la presente invención puede suministrarse al ART, o a una o más corrientes de purga del mismo, y puede suministrarse usando cualquier método adecuado conocido en la técnica.

En una realización, la presente invención pretende reducir la cantidad de o concentración de persulfato en el ART y/o en una corriente de purga del mismo a un nivel por debajo de aproximadamente 150 ppm, por debajo de aproximadamente 125 ppm, por debajo de aproximadamente 100 ppm, por debajo de aproximadamente 75 ppm, por debajo de aproximadamente 50 ppm, por debajo de aproximadamente 25 ppm o por debajo de aproximadamente 10 ppm, o por debajo de aproximadamente 5 ppm o incluso por debajo de aproximadamente 1 ppm. En este punto, así como en cualquier otro punto de la memoria descriptiva y las reivindicaciones, los límites de valores y/o intervalos numéricos individuales pueden combinarse para formar intervalos nuevos y/o no divulgados. En otra realización, la presente invención pretende reducir la cantidad o concentración de uno cualquiera o más compuestos y/o iones oxidantes (por ejemplo, persulfato, permanganato, manganato, hipoclorito, clorato, ácido nítrico, yodo, bromo, cloro, flúor o combinaciones de dos cualquiera o más de los mismos) en un ART y/o en una corriente de purga del mismo a un nivel por debajo de aproximadamente 150 ppm, por debajo de aproximadamente 125 ppm, por debajo de aproximadamente 100 ppm, por debajo de aproximadamente 75 ppm, por debajo de aproximadamente 50 ppm, por debajo de aproximadamente 25 ppm o por debajo de aproximadamente 10 ppm, o por debajo de aproximadamente 5 ppm o incluso por debajo de aproximadamente 1 ppm. En este punto, así como en cualquier otro punto de la memoria descriptiva y las reivindicaciones, los límites de valores y/o intervalos numéricos individuales pueden combinarse para formar intervalos nuevos y/o

no divulgados.

A la luz de lo anterior, una realización de la presente invención se refiere a un método y/o sistema que suministra al menos un agente reductor al ART y/o a al menos una corriente de purga del mismo para conseguir una reducción en el ORP del ART o el ORP en la corriente de purga. Como se mostrará a continuación, la reducción del ORP en el ART y/o en al menos una corriente de purga del mismo, se debe al menos parcialmente al hecho de que la adición de uno o más agentes reductores al ART y/o a al menos una corriente de purga del mismo conduce a una reducción en la cantidad o concentración de uno o más compuestos y/o iones oxidantes (por ejemplo, persulfato, permanganato, manganato, hipoclorito, clorato, ácido nítrico, yodo, bromo, cloro, flúor o combinaciones de dos cualquiera o más de los mismos) en solución, reduciendo de esta manera el ORP en el ART y/o el ORP en al menos una corriente de purga del mismo, para minimizar la precipitación de compuestos de manganeso, favorecer la formación de ión selenito y/o favorecer un entorno de reducción para un menor estado de oxidación para un ión metálico de transición, otro metal o ión metaloide y otros constituyentes de la suspensión tales como, aunque sin limitación, diversas especies aniónicas (por ejemplo, arsenito y/o selenito).

Sin embargo, en algunas realizaciones, la producción de un entorno menos oxidante en el ART, o al menos en una corriente de purga del mismo, mediante la adición de al menos un agente reductor, puede conducir a un aumento en la re-emisión de mercurio. Por consiguiente, algunas realizaciones de la presente invención abordan simultáneamente la necesidad de reducir el ORP en el ART y/o en al menos una corriente de purga del mismo, mientras que al mismo tiempo se controla, limita, mitiga y/o elimina la cantidad de mercurio que se re-emite.

También es de interés, para la presente invención, la selectividad de al menos un agente reductor para controlar el ORP en el ART, y/o en al menos una corriente de purga del mismo, en lugar de hacerlo reaccionar con cualquier agente oxidante en exceso en el ART, o en al menos una corriente de purga del mismo, que se encuentra principalmente en el aire de oxidación forzada, provocando de esta manera la competición con el al menos un agente reductor. Tal competición podría dar como resultado que el ORP del ART, y/o el ORP de la al menos una corriente de purga del mismo, permanezca igual o no se

22

reduzca como se desea, dando como resultado, de esta manera, una reducción, mitigación y/o eliminación demasiada baja de la precipitación de manganeso y/o la ausencia de un entorno en el ART, o en al menos una corriente de purga del mismo, que favorezca, a un nivel deseable, la formación de iones selenito.

Aunque sin desear quedar limitado a un conjunto de ventajas cualquiera, algunos de los factores considerados para la selección de un agente reductor son el coste, seguridad y manipulación, y reacciones conocidas de precipitación o precipitación secundaria. Dado esto, en una realización la presente invención se refiere al uso de al menos un agente reductor seleccionado entre tiosulfato sódico ($Na_2S_2O_3$), sulfito sódico (Na_2SO_3), sulfato de hierro (II) (conocido también como sulfato ferroso - $FeSO_4$), ácido fosforoso (H_3PO_3), sulfato de amonio y hierro (II) (conocido también como sulfato de amonio ferroso - $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$), clorhidrato de hidroxilamina (conocido también como cloruro de hidroxilamonio - $HONH_2 \cdot HCl$), ácido hipofosforoso (HPA - H_3PO_2) o una combinación de dos cualquiera o más de los mismos, tres cualquiera o más de los mismos, cuatro cualquiera o más de los mismos, cinco cualquiera o más de los mismos, seis cualquiera o más de los mismos o una mezcla de al menos una forma o compuesto de siete de ellos. Debe observarse que el al menos un agente reductor de la presente invención puede seleccionarse entre una forma cualquiera de los compuestos indicados anteriormente. Puesto que alguno de los compuestos indicados anteriormente tiene múltiples estados de hidratación (por ejemplo, $FeSO_4$), es posible que al menos uno o más artículos en la lista de agentes de reducción anterior tengan múltiples compuestos químicos que están dentro del alcance de la presente invención. Por consiguiente, la lista anterior incluye tanto las formas hidratadas como las formas anhidras, puesto que la presencia de agua unida no es un factor perjudicial para el método y/o sistema de la presente invención.

Volviendo a cada uno de los agentes reductores indicados anteriormente, se analizará en este documento una reacción electroquímica ejemplar para cada agente reductor en presencia de un compuesto y/o ión oxidante ejemplar, ión persulfato (por ejemplo, iones peroxodisulfato ($S_2O_8^{2-}$)). Debe entenderse que, aunque las reacciones analizadas más adelante utilizan persulfato y, específicamente, iones peroxodisulfato ($S_2O_8^{2-}$), la presente invención no está limitado a esto. No obstante, las reacciones adecuadas que

utilizan el uno o más agentes reductores analizados a continuación pueden ocurrir también con otros compuestos y/o iones de agentes oxidantes (por ejemplo, iones peroxomonosulfato (SO_5^{2-}), persulfato, permanganato, manganato, hipoclorito, clorato, ácido nítrico, yodo, bromo, cloro, flúor o combinaciones de dos cualquiera o más de los mismos). A menos que se indique de otra manera, las reacciones analizadas a continuación tienen lugar en un medio acuoso localizado en un ART donde al menos aproximadamente un 65 por ciento en peso del medio es agua, al menos aproximadamente un 70 por ciento en peso del medio es agua, al menos aproximadamente un 75 por ciento en peso del medio es agua, al menos aproximadamente un 80 por ciento en peso del medio es agua o incluso al menos aproximadamente un 85 por ciento en peso del medio es agua, siendo el resto una diversidad de compuestos sólidos suspendidos y/o disueltos. En el caso de la al menos una corriente de purga del ART, el medio que forma la corriente de purga es al menos aproximadamente un 65 por ciento agua, al menos aproximadamente un 70 por ciento agua, al menos aproximadamente un 75 por ciento agua, al menos aproximadamente un 80 por ciento agua, o incluso al menos aproximadamente un 85 por ciento agua, siendo el resto una diversidad de compuestos sólidos suspendidos y/o disueltos. En otra realización, el al menos un agente reductor de la presente invención se añade a una corriente de purga después de uno o más tratamientos para retirar al menos un tipo de sólido suspendido y/o sólido disuelto. Dado esto, los intervalos anteriores con respecto a la cantidad de agua en el medio de corriente de purga también se aplican a esta realización. En este punto, así como en cualquier otro punto de la memoria descriptiva y las reivindicaciones, los límites de valores y/o intervalos numéricos individuales pueden combinarse para formar intervalos nuevos y/o no divulgados.

El al menos un agente reductor de la presente invención se inyecta en cualquier posición adecuada en una unidad de desulfuración de gas de escape húmedo (WFGD). Un punto de inyección no limitante para el al menos un agente reductor de la presente invención está en la unidad de desulfuración de gas de escape húmedo (WFGD), en el lado de succión de la bomba de recirculación, usando cualquier método de inyección adecuado conocido por los expertos en la materia. Los métodos de inyección adecuados incluyen cualquier método de inyección conocido para inyectar una solución de base

acuosa, donde en el caso de la presente invención la solución de base acuosa contiene al menos un agente reductor. Adicionalmente, la presente invención no se limita a ningún método de inyección y/o punto de inyección. Como será evidente para los expertos en la materia, el punto de inyección y/o método de inyección variará dependiendo de la naturaleza o tipo de la unidad WFGD, la planta en la que está instalada la unidad WFGD, etc.

En una realización, el al menos un agente reductor de la presente invención es una solución de tiosulfato sódico ($Na_2S_2O_3$) que reacciona con iones persulfato de acuerdo con la siguiente reacción química en solución acuosa:

$$S_2O_8^{2-} + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow 2SO_4^{2-} + S_4O_6^{2-} \qquad E = 2,09\ V.$$

El $Na_2S_2O_3$ también reduce el anión hipoclorito (el anión presente en la lejía) y al hacer esto se oxida a sulfato. Aunque sin desear quedar ligado a teoría alguna, se cree que los iones hipoclorito se forman cuando están presentes altas concentraciones de persulfato en el ART, porque el persulfato puede oxidar el cloruro a cloro. En una realización, la proporción del agente reductor de tiosulfato sódico ($Na_2S_2O_3$) utilizado para controlar el ORP en el ART, y/o el ORP en al menos una corriente de purga del mismo, es de aproximadamente 0,5 moles de tiosulfato sódico ($Na_2S_2O_3$) por mol de iones persulfato, o de aproximadamente 0,75 moles de tiosulfato sódico ($Na_2S_2O_3$) por mol de iones persulfato, o de aproximadamente un (1) mol de tiosulfato sódico ($Na_2S_2O_3$) por mol de iones persulfato, de aproximadamente 1,25 moles de tiosulfato sódico ($Na_2S_2O_3$) por mol de iones persulfato o de aproximadamente 1,5 moles de tiosulfato sódico ($Na_2S_2O_3$) por mol de iones persulfato o de aproximadamente 1,75 moles de tiosulfato sódico ($Na_2S_2O_3$) por mol de iones persulfato, o de aproximadamente dos (2) moles de tiosulfato sódico ($Na_2S_2O_3$) por mol de iones persulfato, o de aproximadamente 2,25 moles de tiosulfato sódico ($Na_2S_2O_3$) por mol de iones persulfato, o incluso de aproximadamente 2,5 moles de tiosulfato sódico ($Na_2S_2O_3$) por mol de iones persulfato. En este punto, así como en cualquier otro punto en la memoria descriptiva y las reivindicaciones, los límites de valores y/o intervalos numéricos individuales pueden combinarse para formar intervalos nuevos y/o no divulgados. En otra realización, la cantidad de agente reductor de tiosulfato

sódico ($Na_2S_2O_3$) utilizada para controlar el ORP en el ART, y/o el ORP en al menos una corriente de purga del mismo, está en el intervalo de la mitad de la cantidad estequiométrica a tres veces la cantidad estequiométrica, basado en la cantidad estequiométrica necesaria para realizar la reacción con persulfato anterior.

En otra realización más, el al menos un agente reductor de la presente invención es una solución de sulfito sódico (Na_2SO_3) que reacciona con iones persulfato de acuerdo con la siguiente reacción química:

$$SO_3^{2-} + H_2O + S_2O_8^{2-} + 2e^- \rightarrow SO_4^{2-} + 2H^+ + 2e^- + 2SO_4^{2-} \qquad E = 2,94\ V.$$

Como puede verse a partir de los potenciales eléctricos de las reacciones detalladas en este documento, la reacción química anterior tiene el segundo mayor potencial eléctrico de los agentes reductores de la presente invención. En una realización, la proporción del agente reductor de sulfito sódico (NaS_2O_3) utilizado para controlar el ORP en el ART, y/o el ORP en al menos una corriente de purga del mismo, es de aproximadamente 0,5 moles de sulfito sódico (Na_2SO_3) por mol de iones persulfato, o de aproximadamente 0,75 moles de sulfito sódico ($Na_2S_2O_3$) por mol de iones persulfato, o de aproximadamente un (1) mol de sulfito sódico (Na_2SO_3) por mol de iones persulfato, de aproximadamente 1,25 moles de sulfito sódico (Na_2SO_3) por mol de iones persulfato o de aproximadamente 1,5 moles de sulfito sódico (Na_2SO_3) por mol de iones persulfato o de aproximadamente 1,75 moles de sulfito sódico (Na_2SO_3) por mol de iones persulfato, o de aproximadamente dos (2) moles de sulfito sódico (Na_2SO_3) por mol de iones persulfato, o de aproximadamente 2,25 moles de sulfito sódico (Na_2SO_3) por mol de iones persulfato, o incluso de aproximadamente 2,5 moles de sulfito sódico (Na_2SO_3) por mol de iones persulfato. En este punto, así como en cualquier otro punto en la memoria descriptiva y las reivindicaciones, los límites de valores y/o intervalos numéricos individuales pueden combinarse para formar intervalos nuevos y/o no divulgados. En otra realización, la cantidad del agente reductor sulfito sódico (Na_2SO_3) utilizada para controlar el ORP en el ART, y/o el ORP en al menos una corriente de purga del mismo, está en el intervalo de la mitad de la cantidad estequiométrica a tres veces la cantidad estequiométrica, basado en la cantidad estequiométrica necesaria para realizar la reacción con persulfato

anterior.

En otra realización más, el al menos un agente reductor de la presente invención es una solución de sulfato de hierro (II) (o sulfato ferroso - $FeSO_4$) a una concentración del 5 por ciento en peso donde la solución tiene un pH de al menos aproximadamente 2,0, al menos aproximadamente 3,0 o al menos aproximadamente 4,0 o al menos aproximadamente 5,0 o incluso al menos aproximadamente 6,0 y, si fuera necesario, se tampona para conseguir el nivel de pH deseado. En este punto, así como en cualquier otro punto en la memoria descriptiva y las reivindicaciones, los límites de valores y/o intervalos numéricos individuales pueden combinarse para formar intervalos nuevos y/o no divulgados. Además de cualquier punto de inyección contemplado anteriormente, la solución de sulfato ferroso puede añadirse al agua de refrigeración que fluye a través de los tubos de un condensador de la turbina. En esta realización, la solución de sulfato ferroso forma un revestimiento protector resistente frente a corrosión en el interior del uno o más tubos del condensador de la turbina. Aunque sin desear quedar ligado a teoría alguna, se cree que el ión ferroso experimenta un cambio respecto al ión férrico. La oxidación de las soluciones de hierro (II) es dependiente del pH, ocurriendo mucho más favorablemente a pH altos. Es decir, un pH de al menos aproximadamente 4,0, al menos aproximadamente 5,0 o incluso al menos aproximadamente 6,0. La reacción química con persulfato transcurre de la siguiente manera:

$$S_2O_8^{2-} + 2Fe^{2+} \rightarrow 2SO_4^{2-} + 2Fe^{3+} \qquad E = 2,78\ V.$$

En una realización, la proporción del agente reductor de sulfato de hierro (II) utilizado para controlar el ORP en el ART, y/o el ORP en al menos una corriente de purga del mismo, es de aproximadamente 0,5 moles de sulfato de hierro (II) por mol de iones persulfato, o de aproximadamente 0,75 moles de sulfato de hierro (II) por mol de iones persulfato, o de aproximadamente un (1) mol de sulfato de hierro (II) por mol de iones persulfato o de aproximadamente 1,25 moles de sulfato de hierro (II) por mol de iones persulfato o de aproximadamente 1,5 moles de sulfato de hierro (II) por mol de iones persulfato o de aproximadamente 1,75 moles de sulfato de hierro (II) por mol de iones persulfato, o de aproximadamente dos (2) moles de sulfato de hierro (II) por

mol de iones persulfato, o de aproximadamente 2,25 moles de sulfato de hierro (II) por mol de iones persulfato, o incluso de aproximadamente 2,5 moles de sulfato de hierro (II) por mol de iones persulfato. En este punto, así como en cualquier otro punto en la memoria descriptiva y las reivindicaciones, los límites de valores y/o intervalos numéricos individuales pueden combinarse para formar intervalos nuevos y/o no divulgados. En otra realización, la cantidad del agente reductor sulfato de hierro (II) utilizada para controlar el ORP en el ART, y/o el ORP en al menos una corriente de purga del mismo, está en el intervalo de la mitad de la cantidad estequiométrica a tres veces la cantidad estequiométrica, basado en la cantidad estequiométrica necesaria para realizar la reacción con persulfato anterior.

En otra realización más, el al menos un agente reductor de la presente invención es una solución de ácido fosforoso (H_3PO_3). El uso más importante del ácido fosforoso es la producción de fosfonatos que se usan en el tratamiento del agua. El ácido fosforoso es un agente reductor potente. Cuando se trata con una solución fría de cloruro mercúrico, se forma un precipitado blanco de cloruro de mercurio (I):

$$H_3PO_3 + 2HgCl_{2(aq)} + H_2O \rightarrow Hg_2Cl_{2(s)} + H_3PO_4 + 2HCl.$$

El cloruro mercúrico se reduce adicionalmente mediante ácido fosforoso a mercurio elemental tras calentamiento o tras reposo mediante la siguiente reacción:

$$H_3PO_3 + Hg_2Cl_{2(s)} + H_2O \rightarrow 2Hg + H_3PO_4 + 2HCl.$$

El ácido fosforoso reacciona con y se transforma en ácido fosfórico tras la reacción con un ión persulfato como se muestra a continuación:

$$H_3PO_3 + S_2O_8^{2-} + H_2O \rightarrow H_3PO_4 + 2\ SO_4^{2-} + 2\ H^+ \qquad E = 2,29\ V.$$

En una realización, la proporción de agente reductor ácido fosforoso (H_3PO_3) utilizada para controlar el ORP en el ART, y/o el ORP en al menos una corriente de purga del mismo, es de aproximadamente 0,5 moles de ácido fosforoso (H_3PO_3) por mol de iones persulfato, o de aproximadamente 0,75

moles de ácido fosforoso (H_3PO_3) por mol de iones persulfato, o de aproximadamente un (1) mol de ácido fosforoso (H_3PO_3) por mol de iones persulfato o de aproximadamente 1,25 moles de ácido fosforoso (H_3PO_3) por mol de iones persulfato o de aproximadamente 1,5 moles de ácido fosforoso (H_3PO_3) por mol de iones persulfato o de aproximadamente 1,75 moles de ácido fosforoso (H_3PO_3) por mol de iones persulfato, o de aproximadamente dos (2) moles de ácido fosforoso (H_3PO_3) por mol de iones persulfato, o de aproximadamente 2,25 moles de ácido fosforoso (H_3PO_3) por mol de iones persulfato, o incluso de aproximadamente 2,5 moles de ácido fosforoso (H_3PO_3) por mol de iones persulfato. En este punto, así como en cualquier otro punto en la memoria descriptiva y las reivindicaciones, los límites de valores y/o intervalos numéricos individuales pueden combinarse para formar intervalos nuevos y/o no divulgados. En otra realización, la cantidad del agente reductor de ácido fosforoso (H_3PO_3) utilizada para controlar el ORP en el ART, y/o el ORP en al menos una corriente de purga del mismo, está en el intervalo de la mitad de la cantidad estequiométrica hasta tres veces la cantidad estequiométrica, basado en la cantidad estequiométrica necesaria para realizar la reacción con persulfato anterior.

En otra realización más, el al menos un agente reductor de la presente invención es una solución de sulfato de amonio y hierro (II) (conocido también como sulfato de amonio ferroso - $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$ o $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$). El sulfato de amonio y hierro (II) puede utilizarse como un reactivo en la reacción de valoración redox de BWRC para determinar la cantidad de iones persulfato presentes en la suspensión o solución del ART. El sulfato de amonio y hierro (II) se ve mucho menos afectado por el oxígeno en el aire que el sulfato de hierro (II). Los iones amonio forman soluciones de sulfato de amonio ferroso ligeramente ácidas, lo que evita que ocurra esta oxidación. La ecuación pertinente para esta reacción es:

$$4Fe^{2+} + O_2 + (4 + 2x)H_2O \rightleftharpoons 2Fe_2O_3 \cdot xH_2O + 8H^+.$$

La presencia de protones mantiene este equilibrio hacia la izquierda, es decir, hacia el lado del hierro (II) de la reacción. En una realización, el agente reductor de sulfato de amonio y hierro (II) puede utilizarse junto con la presente invención. En una realización, la proporción de agente reductor de sulfato de

amonio y hierro (II) utilizada para controlar el ORP en el ART, y/o el ORP en al menos una corriente de purga del mismo, es de aproximadamente 0,5 moles de sulfato de amonio y hierro (II) por mol de iones persulfato, o de aproximadamente 0,75 moles de sulfato de amonio y hierro (II) por mol de iones persulfato, o de aproximadamente un (1) mol de sulfato de amonio y hierro (II) por mol de iones persulfato o de aproximadamente 1,25 moles de sulfato de amonio y hierro (II) por mol de iones persulfato o de aproximadamente 1,5 moles de sulfato de amonio y hierro (II) por mol de iones persulfato o de aproximadamente 1,75 moles de sulfato de amonio y hierro (II) por mol de iones persulfato, o de aproximadamente dos (2) moles de sulfato de amonio y hierro (II) por mol de iones persulfato, o de aproximadamente 2,25 moles de sulfato de amonio y hierro (II) por mol de iones persulfato, o incluso de aproximadamente 2,5 moles de sulfato de amonio y hierro (II) por mol de iones persulfato. En este punto, así como en cualquier otro punto en la memoria descriptiva y las reivindicaciones, los límites de valores y/o intervalos numéricos individuales pueden combinarse para formar intervalos nuevos y/o no divulgados. En otra realización, la cantidad del agente reductor sulfato de amonio y hierro (II) utilizada para controlar el ORP en el ART, y/o el ORP en al menos una corriente de purga del mismo, está en el intervalo de la mitad de la cantidad estequiométrica hasta tres veces la cantidad estequiométrica, basado en la cantidad estequiométrica necesaria para realizar la reacción con persulfato anterior.

En otra realización más, el al menos un agente reductor de la presente invención es una solución de clorhidrato de hidroxilamina (conocido también como cloruro de hidroxilamonio - $NH_2OH•HCl$), la sal de ácido clorhídrico de hidroxilamina. Debe observarse que la hidroxilamina se reconoce como una sustancia mutagénica, moderadamente tóxica y dañina para seres humanos, animales y plantas. Aunque sin desear quedado ligado a teoría alguna, la reacción con iones persulfato se cree que transcurre de la siguiente manera:

$$2NH_3OH^+ + S_2O_8^{2-} + 2e^- \rightarrow N_2 + 2H_2O + 4H^+ + 2e^- + 2SO_4^{2-} \qquad E = 3,88\ V.$$

En una realización, la proporción de agente reductor clorhidrato de hidroxilamina utilizada para controlar el ORP en el ART, y/o el ORP en al menos una corriente de purga del mismo, es de aproximadamente 0,5 moles

de clorhidrato de hidroxilamina por mol de iones persulfato, o de aproximadamente 0,75 moles de clorhidrato de hidroxilamina por mol de iones persulfato, o de aproximadamente un (1) mol de clorhidrato de hidroxilamina por mol de iones persulfato o de aproximadamente 1,25 moles de clorhidrato de hidroxilamina por mol de iones persulfato o de aproximadamente 1,5 moles de clorhidrato de hidroxilamina por mol de iones persulfato o de aproximadamente 1,75 moles de clorhidrato de hidroxilamina por mol de iones persulfato, o de aproximadamente dos (2) moles de clorhidrato de hidroxilamina por mol de iones persulfato, o de aproximadamente 2,25 moles de clorhidrato de hidroxilamina por mol de iones persulfato, o incluso de aproximadamente 2,5 moles de clorhidrato de hidroxilamina por mol de iones persulfato. En este punto, así como en cualquier otro punto en la memoria descriptiva y las reivindicaciones, los límites de valores y/o intervalos numéricos individuales pueden combinarse para formar intervalos nuevos y/o no divulgados. En otra realización, la cantidad del agente reductor clorhidrato de hidroxilamina utilizada para controlar el ORP en el ART, y/o el ORP en al menos una corriente de purga del mismo, está en el intervalo de la mitad de la cantidad estequiométrica hasta tres veces la cantidad estequiométrica, basado en la cantidad estequiométrica necesaria para realizar la reacción con persulfato anterior.

En otra realización más, el al menos un agente reductor de la presente invención es una solución de ácido hipofosforoso (HPA - H_3PO_2), que es un agente reductor potente, más que el ácido fosforoso (H_3PO_3). El HPA normalmente se aplica como una solución al 50 por ciento. Aunque sin desear quedar ligado a teoría alguna, la reacción con los iones persulfato se cree que transcurre de la siguiente manera:

$$S_2O_8^{2-} + 2e^- + H_3PO_2 + H_2O \rightarrow 2SO_4^{2-} + H_3PO_3 + 2H^+ + 2e^- \qquad E = 2,51\ V.$$

En una realización, la proporción de agente reductor ácido hipofosforoso utilizada para controlar el ORP en el ART, y/o el ORP en al menos una corriente de purga del mismo, es de aproximadamente 0,5 moles de ácido hipofosforoso por mol de iones persulfato, o de aproximadamente 0,75 moles de ácido hipofosforoso por mol de iones persulfato, o de aproximadamente un (1) mol de ácido hipofosforoso por mol de iones persulfato o de

aproximadamente 1,25 moles de ácido hipofosforoso por mol de iones persulfato o de aproximadamente 1,5 moles de ácido hipofosforoso por mol de iones persulfato o de aproximadamente 1,75 moles de ácido hipofosforoso por mol de iones persulfato, o de aproximadamente dos (2) moles de ácido hipofosforoso por mol de iones persulfato, o de aproximadamente 2,25 moles de ácido hipofosforoso por mol de iones persulfato, o incluso de aproximadamente 2,5 moles de ácido hipofosforoso por mol de iones persulfato. En este punto, así como en cualquier otro punto en la memoria descriptiva y las reivindicaciones, los límites de valores y/o intervalos numéricos individuales pueden combinarse para formar intervalos nuevos y/o no divulgados. En otra realización, la cantidad del agente reductor ácido hipofosforoso utilizada para controlar el ORP en el ART, y/o el ORP en al menos una corriente de purga del mismo, está en el intervalo de la mitad de la cantidad estequiométrica a tres veces la cantidad estequiométrica, basado en la cantidad estequiométrica necesaria para realizar la reacción con persulfato anterior.

En otra realización más, cualquiera del uno más agentes reductores de la presente invención pueden combinarse con uno o más compuestos que permitan el control de la re-emisión de mercurio. En una realización, cada agente de control de la re-emisión de mercurio es una solución de hidrosulfuro sódico (NaHS) que, por ejemplo, puede inyectarse en una unidad de desulfuración de gas de escape húmedo (WFGD), en el lado de succión de la bomba de recirculación, usando cualquier método de inyección conocido por los expertos en la materia. La cantidad de agente de control de re-emisión de mercurio varía de aproximadamente 0,5 moles de hidrosulfuro sódico (NaHS) por mol de mercurio, o aproximadamente 0,75 moles de hidrosulfuro sódico (NaHS) por mol de mercurio, o aproximadamente un (1) mol de hidrosulfuro sódico (NaHS) por mol de mercurio, o aproximadamente 1,25 moles de hidrosulfuro sódico (NaHS) por mol de mercurio o aproximadamente 1,75 moles de hidrosulfuro sódico (NaHS) por mol de mercurio o aproximadamente dos (2) moles de hidrosulfuro sódico (NaHS) por mol de mercurio, o aproximadamente 2,25 moles de hidrosulfuro sódico (NaHS) por mol de mercurio o incluso aproximadamente 2,5 moles de hidrosulfuro sódico (NaHS) por mol de mercurio. En este punto, así como en cualquier otro punto en la memoria descriptiva y las reivindicaciones, los límites de valores y/o intervalos

numéricos individuales pueden combinarse para formar intervalos nuevos y/o no divulgados. En otra realización, la cantidad de hidrosulfuro sódico (NaHS) utilizada para controlar la re-emisión de mercurio en el ART, y/o en la una o más corrientes de purga del mismo, está en el intervalo de la mitad de la cantidad estequiométrica a tres veces la cantidad estequiométrica, basado en la cantidad estequiométrica necesaria para realizar la reacción con persulfato anterior.

Dado lo anterior, cada agente reductor se evalúa individualmente para determinar su eficacia para reaccionar con iones (o aniones) persulfato. Se prepara una solución madre de un agente reductor nueva cada día que contiene una concentración de ión persulfato de 1000 ppm en 10000 ppm de cloruro (de $CaCl_2$) y 5650 ppm de calcio soluble. Aunque sin desear quedar ligado a teoría alguna, se cree que el ácido hipofosforoso (HPA - H_3PO_2), ácido fosforoso (H_3PO_3), hidrosulfuro sódico (NaHS) y sulfito sódico (Na_2SO_3) reaccionan en una proporción molar 1 a 1 con los iones persulfato, mientras que los otros agentes reductores indicados anteriormente reaccionan a una proporción de dos moles de agentes reductor por un mol de iones persulfato. En una realización, el ensayo de los agentes reductores de la presente invención se realiza a una concentración inicial de 1000 o 2000 ppm, y esto está de acuerdo con la estequiometria, o es un exceso estequiométrico de la cantidad necesaria para reaccionar químicamente con 1000 ppm de iones persulfato. La concentración del clorhidrato de hidroxilamina ensayado, 344 ppm de NH_2OH, es la cantidad calculada como necesaria para hacer reaccionar dos moles de hidroxilamina con un mol de iones persulfato. Se ensayan dos concentraciones de HPA, 344 y 688 ppm, y representan uno y dos moles de H_3PO_2, respectivamente, que reaccionan con un mol de iones persulfato.

Se preparan muestras de treinta gramos, por duplicado, pensando la cantidad apropiada de solución madre y agente reductor en viales VOA de vidrio individuales de 40 ml. Se determinan ORP, pH y concentración de ión persulfato (partiendo de aproximadamente 1000 ppm o 5,2 mM) usando una solución de ensayo de control (en este caso, la solución madre) para cada Muestra de Ensayo después de la adición del agente reductor. Las concentraciones de ión persulfato se determinan por valoración redox después de dejar que las muestras se asentaran durante treinta minutos a temperatura

ambiente. Basándose en la eficacia de cada agente reductor para reaccionar químicamente con los iones (o aniones) persulfato, alguno de los agentes reductores de la presente invención se someten a un ensayo adicional. También, en ciertas circunstancias, puede haber algunos efectos indeseables, tales como consideraciones potenciales de precipitación o corrosión, donde la decisión acertada consiste en no utilizar ciertos agentes reductores de la presente invención para controlar los iones persulfato en la suspensión y/o solución del ART. También, se ha descubierto que para evaluar apropiadamente la eficacia, algunos de los agentes reductores tienen que calentarse a 55 ºC para que reaccionen con los iones persulfato. Este aspecto no debería ser un problema en la aplicación de la presente invención, puesto que la suspensión y/o solución presentes en el ART generalmente están a o por encima de esta temperatura. La Tabla 1 muestra los resultados obtenidos a partir de la identificación inicial de los ocho agentes reductores indicados anteriormente. Cada solución madre de control numerada representa un lote diferente que se prepara nuevo cada día, y se usa para preparar y evaluar el grupo de agentes reductores que lo sigue. Una preocupación que surge es que la concentración de ión persulfato podría disminuir con el tiempo, y no reflejar con precisión la contribución del agente reductor a la reducción de la cantidad de iones persulfato mediante una reacción química adecuada. Esta es la razón por la que la concentración de ión persulfato de la solución madre de control se mide antes y después del ensayo para los primeros grupos de agentes reductores. Una vez que se establece que la concentración de ión persulfato no cambia durante el periodo de ensayo, la concentración de ión persulfato se mide para la solución madre de control únicamente después de la preparación.

La proporción molar de agente reductor a persulfato (real) se calcula tomando los milímetros de exceso de una solución de yodo normalizada, medida por valoración, más allá de los cuales es necesario hacerla reaccionar con la concentración dada de iones persulfato y corregir la proporción molar usada para evaluar cada agente reductor.

Tabla 1 - Selección Inicial de Candidatos a Agente Reductor en 1000 ppm de $S_2O_8^{2-}$ y 10000 ppm de Cl (como $CaCl_2$) a 25 °C

Agente reductor	Con. (ppm)	ORP (mV)	pH	Valoración con $S_2O_8^{2-}$ (ppm de $S_2O_8^{2-}$)	Proporción Molar Teórica de Agente Reductor a Persulfato	Proporción Molar Real de Agente Reductor a Persulfato	Comentarios	Resultados SEM/EDS
Solución Madre de Control 1	-	455	5,28	1008	-	-	-	-
Sulfito Sódico, Na_2SO_3	1000	257	5,83	720	1	Interferencia de Ca	Precipitado blanco formado	$CaSO_3$
Tiosulfato Sódico, $Na_2S_2O_3$, A	2000	270	5,79	0	2	1,78	-	-
Tiosulfato Sódico, $Na_2S_2O_3$, B	2000	255	5,79	0	2	1,78	-	-
Sulfato de Hierro (II), $FeSO_4$, A	2000	446	2,52	0	2	1,95	Precipitado beige formado	$CaSO_4$
Sulfato de Hierro (II), $FeSO_4$, B	2000	444	2,52	0	2	1,95	Precipitado beige formado	$CaSO_4$
Solución Madre de Control 1	-	-	-	1008	-	-	-	-
Ácido Fosforoso, H_3PO_3, A	1000	510	2,03	1008	1	No hay reacción con persulfato	-	-
Ácido Fosforoso, H_3PO_3, B	1000	504	2,04	1008	1	No hay reacción con persulfato	-	-
Hidrosulfuro Sódico, NaHS, A	1000	-359	7,02	0	1	3,82	Precipitado blanco formado	S y $CaSO_4$
Hidrosulfuro Sódico, NaHS, B	1000	-359	6,96	0	1	3,82	Precipitado blanco formado	S y $CaSO_4$
Sulfato de Amonio Ferroso, $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$, A	2000	433	2,60	0	2	1,96	Precipitado beige formado	$CaSO_4$
Sulfato de Amonio Ferroso, $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$, B	2000	432	2,60	0	2	1,96	Precipitado beige formado	$CaSO_4$
Solución Madre de Control 1 Post	-	-	-	1008	-	-	-	-

Agente reductor	Con. (ppm)	ORP (mV)	pH	Valoración con $S_2O_8^{2-}$ (ppm de $S_2O_8^{2-}$)	Proporción Molar Teórica de Agente Reductor a Persulfato	Proporción Molar Real de Agente Reductor a Persulfato	Comentarios	Resultados SEM/EDS
Solución Madre de Control 2	-	464	5,17	1032	-	-	-	-
Tiosulfato Sódico, $Na_2S_2O_3$, A	2000	271	5,70	0	2	1,78	-	-
Tiosulfato Sódico, $Na_2S_2O_3$, B	2000	281	5,56	0	2	1,78	-	-
Sulfato de Hierro (II), $FeSO_4$, A	1000	484	2,47	0	2	2,00	-	-
Sulfato de Hierro (II), $FeSO_4$, B	1000	483	2,46	0	2	2,00	-	-
Sulfato de Amonio Ferroso, $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$, A	1000	474	2,49	0	2	2,00	-	-
Sulfato de Amonio Ferroso, $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$, B	1000	474	2,49	0	2	2,00	-	-
Hidrosulfuro Sódico, NaHS, A	1000	-373	6,86	0	-	-	-	-
Hidrosulfuro Sódico, NaHS, B	882	-352	6,83	0	-	-	-	-
Solución de Madre de Control 2 Post	-	-	-	1032	-	-	-	-
Solución Madre de Control 3	-	547	4,87	1056	-	-	-	-
Clorhidrato de hidroxilamina, $NH_2OH \cdot HCl$, A	724	337	3,57	744[1]	2	1,87	-	-
Solución Madre de Control 4[2]	-	-	-	1032	-	-	-	-
Ácido Hipofosforoso, H_3PO_2, A	344	-	-	1008[3]	1	Interferencia de Ca	-	-

Agente reductor	Con. (ppm)	ORP (mV)	pH	Valoración con $S_2O_8^{2-}$ (ppm de $S_2O_8^{2-}$)	Proporción Molar Teórica de Agente Reductor a Persulfato	Proporción Molar Real de Agente Reductor a Persulfato	Comentarios	Resultados SEM/EDS
Ácido Hipofosforoso, H_3PO_2, B	344	-	-	1008	1	Interferencia de Ca	-	-
Ácido Hipofosforoso, H_3PO_2, A	688	-	-	1008	1	Interferencia de Ca	-	-
Ácido Hipofosforoso, H_3PO_2, B	688	-	-	1008	1	Interferencia de Ca	-	-

1 - Se determina que la reacción química entre la hidroxilamina y el persulfato es dependiente de la temperatura. A 55 °C, la temperatura operativa del ART, la hidroxilamina es muy eficaz reaccionando con persulfato.

2 - La solución de madre de control para evaluar el ácido hipofosforoso se prepara usando agua desionizada de alta pureza en lugar de 10000 ppm de cloruro (5650 ppm Ca) con 1000 ppm de persulfato.

3 - Se determina que la reacción química entre el HPA y el persulfato es dependiente de la temperatura. A 55 °C, la temperatura operativa del ART, el HPA es muy eficaz para reaccionar con el persulfato en agua desionizada de alta pureza.

Sulfito sódico:

La concentración de sulfito sódico usada para la evaluación es de 1000 ppm. Inmediatamente, tras la adición de sulfito sódico a la solución madre, se observó un precipitado. Una porción del precipitado se aísla para análisis SEM/EDS (véanse las Figuras 3 a 5). Los cristales formados no se parecen a cristales de yeso (véase la Figura 5 frente a la Figura 7 y 9). Su aspecto es más esponjoso y esto es probablemente por lo que el $CaSO_3$ es más difícil de deshidratar que el yeso. La composición elemental obtenida por EDS soporta la idea de que, lo más probablemente, el precipitado es $CaSO_3$. Aunque la concentración de sulfito sódico añadido está bastante por encima de la cantidad teórica necesaria para reaccionar con 1000 ppm de iones persulfato, aún quedan 720 ppm de persulfato no reaccionado en la muestra. Claramente, el sulfito puede que no sea una elección tan buena para un agente reductor en la esfera de la presente invención puesto que la cantidad de sulfito sódico necesaria para conseguir el objetivo indicado de reducir la concentración de iones persulfato en el ART será alta, debido a que el calcio soluble que existe en la suspensión y/o solución del ART puede reaccionar con el sulfito sódico.

Tiosulfato sódico

La concentración de tiosulfato sódico usada para la evaluación es de 2000 ppm. No se observa precipitado tras la adición de tiosulfato sódico a la solución madre. También, en comparación con la solución madre de control, el ORP disminuye (de 455 a 262 mV, como promedio) y el pH aumenta (de 5,28 a 5,79, como promedio) en soluciones de ensayo por duplicado. El tiosulfato sódico realiza un trabajo eficaz para reaccionar con los iones persulfato a temperatura ambiente. La proporción molar real de tiosulfato sódico a iones persulfato es de aproximadamente 1,78, que es menor que la proporción molar teórica de 2,0. En algunos casos, el uso de tiosulfato sódico como el agente reductor de la presente invención puede sopesarse contra el potencial de tiosulfato sódico para inhibir la oxidación en un lavador húmedo. Sin embargo, en algunos casos, puede ser deseable usar tiosulfato sódico como el al menos un agente reductor de la presente invención.

Ácido fosforoso:

La concentración de ácido fosforoso usada para la evaluación es de 1000 ppm. No se observa precipitado tras la adición de ácido fosforoso a la solución madre. También, en comparación con la solución madre de control, el

ORP aumenta (de 455 a 507 mV, como promedio) y el pH disminuye (de 5,28 a 2,04, como promedio) en las soluciones de ensayo por duplicado. El ácido fosforoso no reacciona con los iones persulfato a temperatura ambiente y requiere el uso de un catalizador, tal como yodo. En algunos casos, puede ser posible que el ácido fosforoso reaccione con el calcio soluble presente en la suspensión y/o solución del ART. Por consiguiente, puede ser necesario utilizar el ácido fosforoso como el agente reductor de la presente invención, en ciertas circunstancias, a una concentración mayor para contrarrestar la presencia de cualquier ión calcio en suspensión y/o solución del ART.

Sulfato de hierro (II):

Se usan dos concentraciones, 1000 y 2000 ppm de sulfato de hierro (II) para la evaluación. No se observa un precipitado tras la adición de sulfato de hierro (II) a la solución madre a 1000 ppm, pero a 2000 ppm se observa un precipitado inmediato. Una porción del precipitado se aísla para análisis SEM/EDS (véanse las Figuras 6 y 7). Los cristales formados parecen cristales de yeso (véase la Figura 7). La composición elemental obtenida por EDS soporta la idea de que el precipitado es $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. El sulfato de hierro (II) realiza un trabajo eficaz al reaccionar con iones persulfato a temperatura ambiente. Las proporciones molares reales de sulfato de hierro (II) a iones persulfato usando 1000 y 2000 ppm de hierro (II) son 2,00 y 1,95 respectivamente. Estos dos valores son muy cercanos a la proporción molar teórica de 2,0. En comparación con la solución madre de control, el ORP permanece casi constante (de 455 a 445 mV, como promedio (2000 ppm) - de 464 a 484 mV, como promedio (1000 ppm)) y el pH disminuye (de 5,28 a 2,52, como promedio (2000 ppm) - de 5,17 a 2,46, como promedio (1000 ppm)) en las soluciones de ensayo por duplicado. Los estudios de corrosión han demostrado que la adición ión férrico (Fe^{3+}) a las soluciones de ensayo puede conducir a un aumento en los potenciales de circuito abierto y la probabilidad de velocidades de corrosión aceleradas. También, el ORP aumenta en las soluciones de ensayo cuando se realizan adiciones de ión férrico (ión hierro (III)). Aunque sin desear quedar ligado a teoría alguna, esto puede explicar por qué el ORP no disminuye en las soluciones de ensayo debido a que se están produciendo iones férricos. Incluso aunque el sulfato ferroso sea eficaz para reaccionar con los iones persulfato, tal agente reductor puede ser indeseable en ciertas circunstancias debido a la probabilidad de velocidades de corrosión

aceleradas debido a la producción de iones férricos.

Sulfato de amonio y hierro (II):

Los resultados obtenidos para sulfato de amonio y hierro (II) (o sulfato de amonio ferroso - $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$ o $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$) son similares a los resultados para sulfato ferroso, y el sulfato de amonio y hierro (II) se usa como un agente reductor de control para el método de valoración redox en este estudio.

Se usan dos concentraciones, 1000 y 2000 ppm de sulfato de amonio y hierro (II) (FAS) para la evaluación. No se observa precipitado tras la adición de sulfato de amonio y de hierro (II) a la solución madre a 1000 ppm, pero a 2000 ppm se observa un precipitado inmediato. Una porción del precipitado se aísla para análisis SEM/EDS (véanse las Figuras 8 y 9). Los cristales formados parecen cristales de yeso (véase la Figura 9). La composición elemental obtenida por EDS soporta la idea de que, lo más probablemente, el precipitado es $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. El sulfato de amonio y hierro (II) realiza un trabajo eficaz al reaccionar con los iones persulfato a temperatura ambiente. La proporción molar real de sulfato de amonio y hierro (II) a iones persulfato usando 1000 y 2000 ppm de sulfato de amonio y hierro (II) es 2,00 y 1,96, respectivamente. Estos dos valores son muy cercanos a la proporción molar teórica de 2,0. En comparación con la solución madre de control, el ORP permanece casi constante (de 455 a 432 mV, como promedio (2000 ppm) - de 464 a 474 mV, como promedio (1000 ppm)) y el pH disminuye (de 5,28 a 2,60, como promedio (2000 ppm) - de 5,17 a 2,49, como promedio (1000 ppm)) en las soluciones de ensayo por duplicado.

Ácido hipofosforoso (HPA):

Se usan dos concentraciones, 344 y 688 ppm de HPA para la evaluación. Las concentraciones representan uno y dos moles de HPA para reaccionar con un mol de iones persulfato. Inicialmente, se prepara una solución madre de control con solo 1000 ppm de iones persulfato en agua muy pura. No se observa precipitado a ninguna concentración tras la adición de HPA a esta solución madre. El ORP y el pH no se miden en estas soluciones de ensayo. El HPA no reacciona con los iones persulfato a temperatura ambiente. Sin embargo, cuando las muestras de ensayo se calientan a 55 °C durante 15 horas, la concentración de ión persulfato disminuye casi hasta los límites de detección para ambas concentraciones de las soluciones de HPA. A

continuación, la solución madre de control se ajusta para incluir 10000 ppm de cloruro y 5650 ppm de calcio soluble, y se prepara una solución de HPA a una concentración de 344 ppm y se calienta a 55 ºC. Los resultados de ensayo tras el calentamiento muestran que la concentración de persulfato se ha reducido de 912 ppm (solución madre de control) a solo 540 ppm. Se cree que la adición de $CaCl_2$ a la solución madre de control, específicamente calcio soluble, influye en la eficacia de HPA para reaccionar con los iones persulfato. Principalmente, una porción del fosfato reacciona con el calcio soluble. No se observa precipitado tras la adición de HPA a esta solución madre. La comparación de los resultados de ORP y pH muestra que el ORP disminuye en la solución madre de control de 1069 mV a 830 mV (344 ppm en la solución de ensayo) y el pH de 2,92 a 1,86. Es importante observar, como se determina en este documento, que calentar las soluciones de persulfato a 55 ºC en lugar de a 80 ºC no destruye apreciablemente los iones persulfato, como se mide por valoración redox. Debido al hecho de que el calcio soluble parece una especie interferente y reacciona con HPA, el HPA no puede ser tan eficaz si la cantidad de calcio soluble en la suspensión y/o solución del ART es alta.

Hidrosulfuro sódico:

La concentración de hidrosulfuro sódico usada para la evaluación es de 1000 ppm. Tras la adición de hidrosulfuro sódico a la solución madre ocurre un cambio de color de incoloro a amarillo. Después, tras un par de minutos se forma un precipitado amarillo. Con el tiempo, el precipitado amarillo cambia a un precipitado blanco. También, puede detectarse el olor del sulfuro de hidrógeno (H_2S) emanando de la soluciones de ensayo. Una porción del precipitado blanco se aísla para análisis SEM/EDS (véanse las Figuras 10 a 12). Los cristales formados parecen ser cristales de azufre elemental (véase la Figura 10). La composición elemental obtenida por EDS soporta la idea de que el precipitado es, lo más probablemente, azufre elemental. También, en la reacción química entre el hidrosulfuro sódico y los iones persulfato se predice que se formará azufre elemental como producto. El hidrosulfuro sódico realiza un trabajo eficaz al reaccionar con los iones persulfato a temperatura ambiente. Sin embargo, la proporción molar real de hidrosulfuro sódico a iones persulfato usando 1000 ppm de hidrosulfuro sódico es 3,82. Este valor es mucho mayor en comparación con la proporción molar teórica de 1,0. Aunque sin desear quedar ligado a teoría alguna, una posible razón por la que la proporción molar

real es mucho mayor que la teórica puede deberse a la interacción del hidrosulfuro sódico con el calcio soluble. En comparación con la solución madre de control, el ORP disminuye de 455 a -359 mV, como promedio, el pH aumenta de 5,28 a 6,98, como promedio, en las soluciones de ensayo por duplicado. El hidrosulfuro sódico produce las menores lecturas de ORP para cualquiera de los agentes reductores ensayados, pero se encuentra que las lecturas de mV negativas se deben al H_2S disuelto restante en las soluciones de ensayo. Un ORP, o lectura de milivoltios, se hace más positivo con el tiempo a medida que el H_2S disuelto se disipa de la muestra, especialmente después del calentamiento a 55 °C, que es el entorno de ensayo más aplicable. Los resultados de calentamiento para hidrosulfuro sódico se analizan más adelante.

Los resultados de identificación inicial para hidrosulfuro sódico muestran que este reacciona con los iones persulfato a temperatura ambiente pero que requiere aproximadamente cuatro (4) veces más agente reductor que el predicho teóricamente. También, se forma un precipitado que se determina que es azufre elemental. Aún más, el hidrosulfuro sódico como agente reductor para su uso junto con la presente invención es ventajoso en tanto que reaccionará con mercurio oxidado y hace precipitar HgS.

Clorhidrato de hidroxilamina (HAH):

La concentración de HAH (o cloruro de hidroxilamonio) usada para la evaluación es de 724 ppm, o 334 ppm como hidroxilamina, que es la forma química que reacciona con los iones persulfato. No se observa precipitado después de la adición de HAH a la solución madre. En comparación con la solución madre de control, el ORP disminuye (de 547 a 337 mV, como promedio) y el pH disminuye (de 4,87 a 3,57, como promedio) en las soluciones de ensayo por duplicado. A temperatura ambiente, el HAH no reacciona muy bien con los iones persulfato. La concentración de persulfato medida disminuye de 1056 a 744 ppm. Se determina que la reacción química entre HAH y persulfato depende de la temperatura. A 55 °C, la temperatura operativa del ART, se encuentra que la hidroxilamina es muy eficaz reaccionando con persulfato. Basándose en los resultados de calentamiento la proporción molar real de HAH a persulfato es 1,87, que es menor que la proporción molar teórica de 2,0. Un análisis más detallado de los resultados del estudio de calentamiento para HAH se analiza más adelante.

El HAH forma sales con ácidos, que se nombran por analogía a las sales

del compuesto precursor de amoniaco, "sales de hidroxilamonio". El HAH se produce mediante la siguiente reacción:

$$NH_2OH + HCl \rightarrow [NH_3OH]^+Cl^-$$

Puesto que el HAH es menos básico que el amoniaco, las sales de hidroxilamonio tienen una reacción más fuertemente ácida en solución acuosa (pK_a = 5,8) que las sales de amonio (pK_a = 9,25). El HAH tiene un pK_a de 5,8 y puede existir en una forma protonada (NH_3OH^+) por debajo de este pH. El HAH (el estado de oxidación de nitrógeno es -1) tiene una fuerte tendencia a pasar al estado de oxidación superior y, por lo tanto, actúa como un agente reductor fuerte:

$$2NH_3OH^+ \rightarrow N_2 + 2H_2O + 4H^+ + 2e^- \qquad E = -1,87\ V.$$

Los resultados de identificación inicial para HAH son favorables cuando las soluciones de ensayo se calientan a 55 ºC.

Identificación de los Agentes Reductores Seleccionados en Condiciones Ambiente y Calentados usando tanto la Solución de Ensayo Sintética como el Filtrado 2010:

En la siguiente etapa del ensayo de identificación se usa un filtrado de ART conservado en 2010 además de la solución madre sintética. La concentración de persulfato se mide justo por encima de 1000 ppm en la muestra de Filtrado 2010 de ART. Los agentes reductores seleccionados para esta tarea son hidrosulfuro sódico y HAH porque se cree que estos dos compuestos son los más eficaces para retirar una cantidad deseada de persulfato a las menores concentraciones posibles, dando como resultado de esta manera un menor ORP en el ART sin producir ningún efecto prejudicial grave dadas las especies conocidas adicionales (por ejemplo, calcio) en las muestras de filtrado de ART. Se realiza un análisis más detallado buscando los efectos de la concentración y calentamiento del agente reductor sobre ORP, pH y concentración de persulfato en la solución de ensayo. Un objetivo adicional es observar cualquier formación de precipitado destacable en el filtrado después de la adición de cada agente reductor.

El procedimiento para preparar cada concentración de agente reductor

en una solución madre sintética de Filtrado 2010 para ensayo es como sigue. Se preparan aproximadamente 100 gramos de cada solución de ensayo. El peso calculado del agente reductor para una concentración dada, y basado en 100 gramos de muestra total, se añade en primer lugar a un vaso de precipitados de Pyrex de 150 ml tarado. Se usa una balanza analítica con una lectura de 0,0001 gramos para pesar cada componente. No es práctico pesar el peso calculado exacto de un agente reductor. Como resultado, cuando el peso real está en ± 5 por ciento respecto al peso calculado, este se registra y la cantidad de solución madre sintética o Filtrado 2010 a añadir se ajusta por proporción en consecuencia. La tolerancia para añadir cualquier solución madre sintética o Filtrado 2010 es ± 0,02 gramos absolutos de la cantidad calculada. Después de preparar cada solución de ensayo el vaso de precipitado se cubre con un vidrio de reloj y se coloca sobre un agitador magnético durante treinta (30) minutos. Después de la agitación de cada vaso de precipitados, se pesan alícuotas de 30 gramos, hasta una aproximación de 0,01 gramos, en tres viales VOA de vidrio de 40 ml diferentes. Dos de los viales VOA se usan en el estudio de calentamiento a 55 ºC y el otro vial VOA se deja reposar en condiciones ambiente.

El Conjunto de Muestra A se ensaya a temperatura ambiente y el Conjunto de Muestra B, por duplicado, después del calentamiento a 55 ºC. Se mide el ORP, pH y concentración de persulfato en cada solución de ensayo y la concentración de agente reductor para ambos Conjuntos de Muestra A y B después del calentamiento del Conjunto de Muestra B.

Hidrosulfuro Sódico - Condiciones Ambiente:

Se ensaya un total de ocho concentraciones de hidrosulfuro sódico sin incluir la muestra de control. El hidrosulfuro sódico se ensaya usando solo una muestra de Filtrado 2010. La concentración mM de persulfato a 1000 ppm es igual a 5,2 mM. El hidrosulfuro (HS^-) es la especie que reacciona con el persulfato. La reacción química entre el hidrosulfuro y el persulfato debería ser a una proporción molar de 1,0. A partir de la Tabla 2, HS^- 5,2 mM es igual a una concentración de aproximadamente 170 ppm. Esta concentración es menor que la necesaria para reaccionar completamente con la concentración inicial de persulfato, 1104 ppm, presente. Es necesaria una concentración de hidrosulfuro entre 600 ppm y 800 ppm para reaccionar completamente con el persulfato a temperatura ambiente como se muestra en la Figura 14. Esta

representa una proporción molar de hidrosulfuro a persulfato cercana a 4,0 y similar a la necesaria usando una solución sintética. La Figura 13 muestra la tendencia general del pH, que aumenta a medida que aumenta la concentración de hidrosulfuro sódico. El ORP cayó bruscamente cerca de las 600 ppm como HS^-. Como ya se ha analizado, se cree que la razón para las lecturas de ORP negativas a 800 y 1000 ppm se debía a que aún quedaba H_2S disuelto en estas soluciones de ensayo. Los resultados globales muestran que el hidrosulfuro reacciona con el persulfato a temperatura ambiente.

Tabla 2 - Durante una Noche - Sin Calentamiento - Filtrado 2010:

Hidrosulfuro Sódico (ppm)	Hidrosulfuro (ppm)	Hidrosulfuro Sódico (mM)	pH	ORP	Persulfato Restante (ppm)
0	0	0,0	6,74	470	1104
42	25	0,8	6,72	310	1104
85	50	1,5	6,92	301	1080
170	100	3,0	7,05	326	840
340	200	6,1	6,93	311	816
680	400	12,1	7,05	303	480
1019	600	18,2	7,46	291	264
1359	800	24,2	7,12	-256	0
1699	1000	30,3	7,57	-340	0

Después del Calentamiento a 55 °C:

El efecto del calentamiento sobre las muestras de ensayo muestra lo siguiente: (1) la tendencia de pH es la misma que a temperatura ambiente, el pH aumenta con el aumento de la concentración de hidrosulfuro pero el pH global es menor en las muestras calentadas hasta que se alcanzan 1000 ppm de HS^- (Tabla 3 y Figura 15); (2) similar a los resultados a temperatura ambiente; el ORP cae bruscamente cerca de 600 ppm de HS^- como se muestra en la Figura 15. Sin embargo, los valores globales de ORP son mayores en las muestras calentadas; (3) similar a los resultados a temperatura ambiente; es necesaria una concentración de hidrosulfuro entre 600 y 800 ppm para reaccionar completamente con el persulfato como se muestra en la Figura 16. La concentración de persulfato de la muestra de control cae de 1104 a 840 ppm después del calentamiento a 55 °C. Esto muestra que el persulfato no ha reaccionado completamente por calentamiento a una temperatura de 55 °C, como ocurre a 80 °C. Esto es también un punto importante, porque el calentamiento justo a 55 °C aún puede ilustrar el efecto o contribución de la concentración de agente reductor hacia la reacción con el persulfato.

Tabla 3 - Después del Calentamiento - Filtrado 2010:

Hidrosulfuro Sódico (ppm)	Hidrosulfuro (ppm)	Hidrosulfuro Sódico (mM)	pH	ORP	Persulfato Restante (ppm)
0	0	0,0	4,91	537	840
42	25	0,8	3,64	540	912
85	50	1,5	3,62	546	900
170	100	3,0	3,64	506	828
340	200	6,1	4,11	500	660
680	400	12,1	6,32	519	432

Hidrosulfuro Sódico (ppm)	Hidrosulfuro (ppm)	Hidrosulfuro Sódico (mM)	pH	ORP	Persulfato Restante (ppm)
1019	600	18,2	6,7	494	228
1359	800	24,2	6,34	263	0
1699	1000	30,3	7,52	241	0

HAH o Cloruro de Hidroxilamonio:

Se ensaya un total de siete concentraciones de HAH (o cloruro de hidroxilamonio) sin incluir la muestra de control. El HAH se ensaya usando tanto una solución sintética como el Filtrado 2010. La concentración mM del persulfato a 1000 ppm es igual a 5,2 mM. Aunque sin desear quedar ligado a teoría alguna, se cree que la forma protonada de la hidroxilamina, NH_3OH^+, es la especie que reacciona con el persulfato. La reacción química entre NH_3OH^+ y persulfato debería ser a una proporción molar de 2,0.

Solución Sintética - Condiciones Ambiente:

Como puede verse a partir de la Tabla 4, NH_3OH^+ 10,4 mM es igual a una concentración de aproximadamente 344 ppm. Esta concentración es aproximadamente la necesaria para reaccionar completamente con la concentración inicial de persulfato, 1032 ppm, presente. Es necesaria una concentración de hidroxilamina entre 344 y 400 ppm para reaccionar completamente con el persulfato a temperatura ambiente, como se muestra en la Figura 18. La Figura 17 muestra una gran disminución en el pH después de la adición de la concentración más baja, 50 ppm de hidroxilamina, seguido de una disminución gradual en el pH a medida que la concentración de hidroxilamina aumenta posteriormente. El ORP tiende a oscilar en las soluciones de ensayo a medida que aumenta la concentración de hidroxilamina, y alcanza un mínimo a 400 ppm. Se miden el ORP, pH y concentración de persulfato en la muestra de control sintética tras la preparación y al final del periodo de ensayo, que es de aproximadamente 24 horas. El pH disminuye ligeramente en la muestra de control con el tiempo, y el

ORP y la concentración de persulfato disminuyen. Los resultados globales muestran que la hidroxilamina sí reacciona con el persulfato a temperatura ambiente.

Tabla 4 - Durante una Noche - Sin calentamiento - Sintético:

HAH (ppm)	Hidroxilamina (ppm)	HAH (mM)	pH	ORP (mV)	Persulfato Restante (ppm)
S0	0	0,0	5,12	565	1032
0	0	0,0	4,99	410	960
105	50	1,5	3,02	424	840
211	100	3,0	2,43	490	600
362	172	5,2	2,94	450	504
421	200	6,1	2,46	396	552
632	300	9,1	2,49	438	192
724	344	10,4	2,71	399	216
842	400	12,1	2,35	337	< 50

Solución Sintética - Después del Calentamiento a 55 °C:

El efecto del calentamiento sobre las Muestras de Ensayo con solución sintética muestra lo siguiente: (1) la tendencia del pH es la misma que a temperatura ambiente, el pH disminuye con el aumento de la concentración de hidroxilamina, pero los valores de pH globales son menores en las muestras calentadas (Tabla 5 y Figura 19); (2) a diferencia de los resultados a temperatura ambiente, en este caso el ORP cae bruscamente entre 100 y 172

ppm a medida que aumenta la concentración de hidroxilamina (o HAH), como se muestra en la Figura 17. Sin embargo, los valores globales de ORP entre 300 y 400 ppm, a medida que aumenta la hidroxilamina (HAH), son similares a los resultados a temperatura ambiente. Hay una disminución más significativa en el ORP al comparar la muestra de control (1070 mV) con las Muestras de Ensayo con concentraciones de hidroxilamina (HAH) por encima de 300 ppm (menor de 470 mV) con calentamiento; y (3) el calentamiento potencia la eficacia de la hidroxilamina para reaccionar con persulfato. Es necesaria una menor concentración de hidroxilamina (HAH) para reaccionar completamente con la misma concentración de partida de persulfato con calentamiento. Es necesaria una concentración de hidroxilamina (HAH) entre 200 y 300 ppm con calentamiento, como se muestra en la Figura 20, en comparación con de 344 a 400 ppm a temperatura ambiente. Sin embargo, solo con calentamiento, la concentración de persulfato en la muestra de control disminuye de 1070 a 888 ppm y puede justificar parte de la diferencia observada.

Tabla 5 - Después del Calentamiento - Sintética:

HAH (ppm)	Hidroxilamina (ppm)	HAH (mM)	pH	ORP (mV)	Persulfato Restante (ppm)
0	0	0,0	2,96	1070	888
105	50	1,5	2,26	1096	696
211	100	3,0	2,03	1104	384
362	172	5,2	1,92	515	288
421	200	6,1	1,82	591	96
632	300	9,1	1,8	470	< 50
724	344	10,4	1,78	444	< 50

HAH (ppm)	Hidroxilamina (ppm)	HAH (mM)	pH	ORP (mV)	Persulfato Restante (ppm)
842	400	12,1	1,82	429	< 50

Filtrado 2010 - Condiciones Ambiente:

A partir de la Tabla 6, NH_3OH^+ 10,4 mM es igual a una concentración de aproximadamente 344 ppm. Esta concentración es parecida a la que sería necesaria para reaccionar completamente con la concentración inicial de persulfato, 1080 ppm, medida en el Filtrado 2010. Sin embargo, a temperatura ambiente, el HAH no es eficaz para reaccionar con el persulfato contenido en el Filtrado 2010. De hecho, más de la mitad de la concentración de persulfato de partida permanece después de la reacción con una concentración de HAH de 400 ppm, como se muestra en la Figura 22. Ciertamente, la química del Filtrado 2010 es mucho más compleja que la de la solución sintética, y tiene un efecto sobre la reacción redox de HAH/persulfato. La Figura 21 muestra una gran disminución en el pH después de la adición de la concentración más baja, 50 ppm de HAH, seguido de la nivelación del pH a medida que la concentración de hidroxilamina aumenta posteriormente. Se encuentra una tendencia similar en el ORP medido de estas Muestras de Ensayo. Se miden el ORP, pH y concentración de persulfato en la muestra de control del Filtrado 2010 al comienzo y al final del periodo de ensayo, que es de aproximadamente 24 horas. El pH y el ORP aumentan ligeramente en la muestra de control con el tiempo y la concentración de persulfato disminuye. Los resultados globales muestran que el HAH no reacciona eficazmente con persulfato a temperatura ambiente usando el Filtrado 2010, en comparación con la solución sintética.

Tabla 6 - Durante una Noche - Sin Calentamiento - Filtrado 2010:

HAH (ppm)	Hidroxilamina (ppm)	HAH (mM)	pH	ORP (mV)	Persulfato Restante (ppm)
S0	0	0,0	6,7	517	1080
0	0	0,0	6,78	548	1032
105	50	1,5	3,62	375	912
211	100	3,0	3,18	382	816
362	172	5,2	3,41	340	792
421	200	6,1	3,33	387	768
632	300	9,1	3,37	360	672
724	344	10,4	3,34	371	648
842	400	12,1	3,17	352	624

Filtrado 2010 - Después del Calentamiento a 55 °C:

El efecto del calentamiento sobre las muestras de ensayo usando el Filtrado 2010 muestra lo siguiente: (1) la tendencia del pH es la misma que a temperatura ambiente, el pH disminuye con el aumento de la concentración de HAH, pero el pH global es menor en las muestras calentadas (Tabla 7 y Figura 23); (2) a diferencia de los resultados a temperatura ambiente, en este caso el ORP cae bruscamente entre 100 y 172 ppm de HAH, y después se nivela a mayores concentraciones, como se muestra en la Figura 23. Los valores de ORP globales son mayores para las muestras calentadas en comparación con los resultados a temperatura ambiente. Hay una disminución más significativamente en el ORP al comparar la muestra de control (790 mV) con

las Muestras de Ensayo con concentraciones de HAH por encima de 200 ppm (menor de 500 mV) con calentamiento; (3) el calentamiento potencia la eficacia de HAH para reaccionar con persulfato. Es necesaria una concentración menor de HAH para reaccionar completamente con la misma concentración de partida de persulfato con calentamiento. Es necesaria una concentración de HAH entre 344 y 400 ppm con calentamiento, como se muestra en la Figura 24; y (4) es necesaria una mayor concentración de HAH para reaccionar con una concentración similar de persulfato de partida (1080 frente a 1032 ppm) usando el Filtrado 2010 frente a una solución sintética.

Tabla 7 - después del calentamiento - Filtrado 2010:

HAH (ppm)	Hidroxilamina (ppm)	HAH (mM)	pH	ORP (mV)	Persulfato Restante (ppm)
0	0	0,0	4,48	790	912
105	50	1,5	2,78	800	636
211	100	3,0	2,41	798	444
362	172	5,2	2,27	534	360
421	200	6,1	2,22	498	288
632	300	9,1	2,12	484	156
724	344	10,4	2,09	482	108
842	400	12,1	2,08	470	< 50

Modelado del Equilibrio Electrolítico (OLI) - Matriz de Ensayo para Identificación Inicial de Agentes Reductores usando una Solución Sintética:

Como una comprobación de los resultados experimentales, y para los ensayos con solución sintética, se establecen modelos OLI para cada caso y se ensayan para predecir teóricamente la concentración final de cada solución reductora. Se estima que después de media hora la solución alcanza su equilibrio. El modelado OLI se realiza a ambas temperaturas de ensayo (25 ºC y 55 ºC). Debe observarse que además de los valores finales/de equilibrio de ORP, pH, $S_2O_8^{2-}$, se obtienen también todos los valores potenciales de precipitados, especies iónicas/moleculares y termodinámicos (entalpía, entropía, conductividad térmica, fuerza iónica, etc.) de la solución final.

Comparando ORP y pH frente a la concentración de HAH en los resultados experimentales (Tabla 4 y Figura 17 - temperatura ambiente, Tabla 5 y Figura 19 - a 55 ºC) en la solución sintética con los resultados de OLI predichos (véase a continuación y Figura 18): (1) la tendencia del pH y la magnitud de los valores de pH son muy similares a ambas temperaturas de ensayo; (2) los resultados de ORP no coinciden a temperatura ambiente o 25 ºC. Los resultados experimentales muestran que el ORP oscila y se ve solo ligeramente afectado por la concentración de HAH, que disminuye a un mínimo de 337 mV a 400 ppm de HAH. Los resultados de OLI muestran que el ORP aumenta después de la adición de HAH a un máximo por encima de 1000 mV a una concentración de HAH de 100 ppm. El aumento en ORP se debe a la activación del persulfato (se forman radicales libres, es decir - $S_2O_8^{2-}$ + calor → $2SO_4^{\cdot-}$), cuando se calienta, y la concentración de persulfato no reaccionado aún es alta. El ORP entonces se nivela entre 100 y 400 ppm de HAH antes de disminuir a un valor de ORP por debajo de 200 mV a 500 ppm de HAH. Los resultados de OLI para ORP son similares tanto a 25 como a 55 ºC; y (3) los resultados de ORP experimentales a 55 ºC muestran que se alcanza un máximo por encima de 1000 mV a una concentración de HAH de 100 ppm, y después disminuye a 515 mV a una concentración de HAH de 172 ppm antes de nivelarse y alcanzar un mínimo de 429 mV a una concentración de HAH de 400 ppm.

53

Evaluación de los Agentes Reductores que se Usarán Potencialmente en un Tanque de Recirculación de un Absorbedor (ART) de un WFGD y Modelado del Equilibrio Electrolítico (OLI) de los Agentes Reductores

Como un método para confirmar los resultados experimentales y para la solución sintética (la solución de control: 10000 ppm de Cl^- y 1.000 ppm de $S_2O_8^{2-}$), se establecen modelos OLI para cada caso y se ensayan para predecir teóricamente la concentración final, el pH y el ORP para cada solución reductora. Se usan $CaCl_2$ y $K_2S_2O_8$ como las fuentes de Cl^- y $S_2O_8^{2-}$, respectivamente (la base de datos termodinámica del OLI no contiene $Na_2S_2O_8$). El modelado OLI se realiza a dos temperaturas (25 °C y 55 °C) y para un intervalo de concentraciones de agente reductor (proporción agente reductor/$S_2O_8^{2-}$ de 0 a 1). Debe observarse que, además de los valores finales/de equilibrio de ORP, pH, $S_2O_8^{2-}$, se obtienen también todos los valores potenciales de precipitados, especies iónicas/moleculares y termodinámicos (entalpía, entropía, conductividad térmica, fuerza iónica, etc.) de la solución final.

Los resultados del modelado OLI se presentan en la Tabla 8 (especies precipitadas) y en las Figuras 25 a 30 (pH y ORP). Debe observarse que no para todos los casos se observa $S_2O_8^{2-}$ en la solución equilibrada final. Basándose en los resultados de ORP, el NaHS parece ser el agente reductor más eficaz para reducir y/o controlar el ORP. Puede usarse una cantidad menor de 1000 ppm de NaHS (proporción NaHS/$S_2O_8^{2-}$ de 1) para disminuir el ORP de la solución de control a valores de milivoltios incluso negativos. Excepto para el NaHS, la temperatura de la solución no tenía un impacto significativo sobre el ORP o el pH de la solución final. La mayor parte de las especies precipitadas se consideran aceptables y se encuentran en forma natural durante la operación inicial del WFGD (excepto el Fe_2O_3 para el agente reductor de hierro). El HAH puede ser también un agente reductor deseable, puesto que su adición daba como resultado la precipitación de yeso únicamente. Basándose en estos resultados, se cree que la adición de NaHS, a un mínimo, al tanque absorbedor o ART, puede ser eficaz para reducir el ORP. Una ventaja del NaHS es que puede ayudar a reducir la re-emisión de Hg si se añade a la bomba de recirculación. El problema de la adición de NaHS al ART radica en la obtención de una distribución uniforme de NaHS en el tanque. El NaHS necesita alcanzar el agente oxidante ($S_2O_8^{2-}$) en el ART tan pronto como

sea posible y tan uniformemente como sea posible. Debe observarse que el agente activo NaHS es H_2S (o ión HS^-). Es concebible que el H_2S pueda añadirse al aire de oxidación del ART para una distribución uniforme.

Tabla 8 - Especies Precipitadas como Resultado de la Adición de Agentes Reductores a la Solución de Control

Agente Reductor	25 °C	55 °C
NaHS	Yeso, S_8(100 - 800 ppm NaHS)	Yeso, S_8(400 - 800 ppm NaHS)
$Na_2S_2O_3$	Yeso, S_8(300 - 1000 ppm $S_2O_3^{2-}$)	Yeso, S_8(600 - 1000 ppm $S_2O_3^{2-}$)
Na_2SO_3	Yeso, S_8(600 - 1000 ppm SO_3^{2-})	Yeso
$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	Yeso, Fe_2O_3	Yeso, Fe_2O_3
H_3PO_3	Yeso, S_8(600 - 1000 ppm H_3PO_3)	Yeso
NH_2OH	Yeso	Yeso

Precipitación de Manganeso:

Como se ha analizado anteriormente, un enfoque para minimizar la formación de Mn_xO_y en un lavador húmedo podría ser eliminar o minimizar la concentración de persulfato (a menos de aproximadamente 150 ppm) en un lavador húmedo. También, la formación de compuestos de SN y ácidos SO son reacciones que compiten por el NO_2, Mn^{3+} y Fe^{3+} disponibles en un lavador húmedo. Esto podría ayudar a explicar por qué los lavadores húmedos con un diseño similar pueden tener concentraciones de persulfato tan diferentes, dependiendo de la concentración de NO_x en el gas de escape que entra en el lavador húmedo. Esto sugiere que cuanto mayor sea la concentración de NO_x que entra en el lavador húmedo se favorece la formación de compuestos SN respecto a ácidos SO (es decir, persulfato).

Se evalúan diversos de los agentes reductores anteriores para determinar su eficacia para reaccionar con persulfato y reducir el potencial de oxidación-reducción (ORP). Otro enfoque, y el usado en este documento, es seleccionar los tres agentes reductores a partir de los datos obtenidos anteriormente y determinar su eficacia para prevenir la precipitación de manganeso. Se utilizan dos soluciones de ensayo que contienen persulfato en el ensayo, una solución sintética y el Filtrado 2010 de ART.

Experimentos de Adición de Manganeso:

Se evalúan tres agentes reductores, hidrosulfuro sódico (NaHS), tiosulfato sódico ($Na_2S_2O_3$) y HAH ($NH_2OH{\cdot}HCl$) en este documento para su eficacia para prevenir la precipitación de manganeso en dos soluciones de ensayo que contienen persulfato: (i) una solución sintética o preparada en el laboratorio; y (ii) el Filtrado 2010 de ART. Estas dos soluciones de ensayo contienen persulfato a una concentración aproximada de 1000 ppm. Se preparan dos soluciones sintéticas con $CaCl_2$ a 10000 ppm de cloruro (5650 ppm de Ca). Una de las soluciones sintéticas tiene 1000 ppm de persulfato ($S_2O_8^{2-}$) y la otra no contiene persulfato y sirve como control. La secuencia de adición es la solución de adición de manganeso, agente reductor y solución de ensayo. La razón para esta secuencia de adición es evitar la reacción de la solución de ensayo, en primer lugar con cualquiera de la solución de adición de manganeso o el agente reductor, y determinar si la solución de ensayo reaccionó, preferentemente, con cualquiera de la solución de adición de manganeso o el agente reductor. La concentración de ensayo de manganeso, añadido como $MnCl_2$, se calcula a 100 ppm, la concentración aproximada típicamente encontrada en las muestras de filtrado de ART donde no ocurre la precipitación de manganeso.

La concentración de cada agente reductor añadido depende de la cantidad necesaria determinada en los ensayos previos para reaccionar químicamente de forma completa con la concentración del persulfato presente, próxima a 1000 ppm, en cada solución de ensayo. Para NaHS, la cantidad añadida está a una concentración de 24,2 mM. La concentración mM de persulfato a 1000 ppm es igual a 5,2 mM. El hidrosulfuro (HS^-) es la especie que reacciona con persulfato. Teóricamente, la reacción química entre el hidrosulfuro y el persulfato debería ser a una proporción molar de 1,0 pero, en lugar de ello, es necesario una proporción molar de $HS^-/S_2O_8^{2-}$ entre 4 y 5. Se

cree que la forma protonada de hidroxilamina, NH_3OH^+, es la especie que reacciona con el persulfato. La reacción química entre NH_3OH^+ y persulfato debería ocurrir a una proporción molar de 2,0, y requiere una concentración 10,4 mM de HAH ($NH_2OH{\cdot}HCl$). Se ha descubierto que es necesaria una concentración de 9,1 mM de HAH para la solución sintética y una concentración mayor de 12,1 mM para el Filtrado 2010 de ART. A diferencia de para NaHS y $NH_2OH{\cdot}HCl$, no se realiza un estudio detallado para $Na_2S_2O_3$ y su reacción con persulfato. La reacción química entre el tiosulfato y el persulfato debería ocurrir a una proporción molar de 2,0 y requiere una concentración 10,4 mM de $Na_2S_2O_3$. Esta es la concentración de $Na_2S_2O_3$ usada en esta parte de esta memoria descriptiva.

Inicialmente, cada Muestra de Ensayo de 225 gramos se prepara añadiendo en primer lugar las cantidades calculadas y pesadas de solución de adición de manganeso y agente reductor en un frasco de Nalgene de boca ancha individual de 250 ml, seguido de la cantidad y tipo apropiados de solución de ensayo. Se determinan el ORP y pH en cada una de las soluciones de ensayo de control y las muestras a temperatura ambiente. Después de las mediciones, se transfieren dos muestras divididas de 100 gramos de cada solución de ensayo a frascos I-Chem de vidrio transparente de 125 ml. El Conjunto de Ensayo B se deja reposar a temperatura ambiente mientras el Conjunto de Ensayo A se calienta a 55 ºC. Después del calentamiento a 55 ºC durante 15 horas, las muestras se dejan enfriar a temperatura ambiente y el ORP y el pH se miden sobre el control y las Muestras de Ensayo para ambos Conjuntos de Ensayo y los resultados se indican en la Tabla 9. Las concentraciones de persulfato se miden por el método de valoración en la solución sintética y el Filtrado 2010 de ART para determinar sus concentraciones de partida y en todas las muestras de ensayo después del calentamiento donde se había añadido persulfato. Cada una de las muestras de control y muestras de ensayo en ambos conjuntos de muestra se filtran a través de filtros individuales Millipore de 0,45 μm, y los filtrados se envían al grupo CTL para un análisis del manganeso disuelto usando ICP-AES. Cada una de las muestras de filtrado se conserva por ajuste a un 2 por ciento en peso de HNO_3. Finalmente, para las Muestras de Ensayo que forman un precipitado, se realiza un análisis SEM/EDS como un intento de determinar la composición elemental del precipitado recogido en cada uno de los filtros

Millipore.

Tabla 9 - Resultados del Ensayo para el Efecto de los Diversos Agentes Reductores sobre la Precipitación de Manganeso

Agente Reductor	Ensayo	No calentado					Calentado				
		ORP (+mV)	pH	Mn Sol. (ppm)	$S_2O_8^{2-}$ (ppm)	Precipitado	ORP (+mV)	pH	Mn Sol. (ppm)	$S_2O_8^{2-}$ (ppm)	Precipitado
Solución sintética											
Control Sin Mn	1	600	5,18	0,18	1008	S, ligera tinción	1029	3,25	< 0,0002	840	S, precipitado pardo
Control con Mn	2	592	5,11	107	-	S, ligera tinción	900	2,90	83,2	888	S, tinción oscura, precipitado pardo oscuro y negro
Control con Mn sin $S_2O_8^{2-}$, NaHS	6	210	9,78	1,01	-	S, tinción, precipitado amarillo/pardo	172	7,68	9,43	-	S, tinción, precipitado tostado ligero y partículas pardas flotantes
Control con Mn sin $S_2O_8^{2-}$, $Na_2S_2O_3$	7	222	6,62	108	-	N	188	7,30	107	-	N
Control con Mn sin $S_2O_8^{2-}$, $NH_2OH \cdot HCl$	8	188	4,04	105	-	N	129	3,94	110	-	N
Control con Mn con $S_2O_8^{2-}$ NaHS	3	373	6,14	81,2	-	S, ligera tinción, precipitado pardo	702	3,91	91,9	<50	S, transparente, precipitado pardo
Control con Mn con $S_2O_8^{2-}$, $Na_2S_2O_3$	4	314	4,68	108	-	N	305	2,98	110	<50*	S, turbio
Control con Mn con $S_2O_8^{2-}$, $NH_2OH \cdot HCl$	5	495	2,35	108	-	N	503	1,82	110	<50	N

Agente Reductor	Ensayo	No calentado					Calentado				
		ORP (+mV)	pH	Mn Sol. (ppm)	$S_2O_8^{2-}$ (ppm)	Precipitado	ORP (+mV)	pH	Mn Sol. (ppm)	$S_2O_8^{2-}$ (ppm)	Precipitado
Filtrado 2010 de ART											
Control Sin Mn	9	335	6,76	< 0,0002	936	N	359	5,39	< 0,0002	840	N
Control con Mn	10	328	6,63	108	-	S, ligera tinción, partículas pardas pequeñas	458	3,58	79,7	816	S, tinción oscura, precipitado pardo oscuro y negro
NaHS	11	242	7,55	104	-	S, transparente, precipitado blanco y partículas blancas flotantes	96	7,31	109	72	S, transparente, precipitado blanquecino
$Na_2S_2O_3$	12	256	6,79	105	-	N	209	5,56	107	<50*	N
$NH_2OH \cdot HCl$	13	420	2,94	-	-	N	451	2,13	111	< 50	N

*Basado en los resultados de valoración con persulfato, la cantidad de $Na_2S_2O_3$ requerida para reaccionar con el persulfato presente en la muestra era mayor del 30 al 40%.

Muestra de Ensayo 1 - Control Sin Mn, Sin Agente Reductor, Solución Sintética con 1000 ppm de Persulfato:

La Muestra de Ensayo 1 es una muestra de control sin la adición de manganeso o un agente reductor. Aunque se usa $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ de calidad certificada por ACS para preparar las soluciones sintéticas, el manganeso se mide a una concentración de 0,88 ppm en la solución madre de 10000 ppm de cloruro que no contiene persulfato.

Hay una ligera tinción de color de ambos líquidos y se forma un ligero precipitado tostado en la muestra no calentada. En la muestra calentada, el precipitado es pardo oscuro y parece que hay más precipitado como se muestra en la Figura 31. En este punto, y en las siguientes fotografías, la muestra "A" es la muestra calentada. Se sospecha que una pequeña cantidad del persulfato ha reaccionado con algo de calcio soluble para formar $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. Se realizó un análisis SEM/EDS en ambos precipitados de muestra no calentada y calentada, y muestra que está presente pequeño porcentaje en peso de azufre (1,63 por ciento en peso para la no calentada frente a 1,54 por ciento en peso para la calentada) con exceso de calcio (véase la Figura 32). También, se encontró un pequeño porcentaje en peso de manganeso en el precipitado de muestra calentada (2,97 por ciento en peso). Consistente con esto, el manganeso soluble es menor en la muestra calentada (menor de 0,0002 (IRL) frente a 0,18 ppm). Después del calentamiento, el ORP de la Muestra de Ensayo aumentó de 600 a 1029 +mV, y el pH disminuyó de 5,18 a 3,25. La concentración de persulfato en la Muestra de Ensayo de control disminuye de 1008 a 840 ppm. Estos valores de persulfato son significativos para este estudio porque muestran que cuando el persulfato se calienta a 55 ºC, la temperatura aproximada de un ART, este se descompone lentamente. En ensayos previos, en las muestras con concentraciones de persulfato similares calentadas a 80 ºC durante quince horas, se descompone todo el persulfato. Calentando las soluciones de ensayo justo a 55 ºC puede estudiarse también la eficacia del agente reductor para descomponer el persulfato porque a 55 ºC la descomposición del persulfato no se ve influida en gran medida por el calentamiento.

Muestra de Ensayo 2, Control, Con Mn, Sin Agente Reductor, Solución Sintética con 1000 ppm de Persulfato:

La Muestra de Ensayo 2 es una muestra de control con la adición de

manganeso, pero sin un agente reductor. Hay una ligera tinción del color en el líquido y se forma un ligero precipitado de color pardo claro en la muestra sin calentar. Hay una tinción oscura del líquido y la muestra calentada tiene una cantidad sustancial de precipitado pardo oscuro y negro, como se muestra en la Figura 33. Se sospecha que una pequeña cantidad del persulfato reacciona con algo del calcio soluble en la muestra no calentada para formar $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. Se realiza un análisis SEM/EDS sobre el precipitado, que muestra que están presentes pequeños porcentajes en peso de calcio y azufre (véase la Figura 34). Después del calentamiento, el ORP de la Muestra de Ensayo aumenta de 592 a 900 +mV y el pH disminuye de 5,11 a 2,90. También, se encuentra un alto porcentaje en peso de manganeso en el precipitado de la muestra calentada (37,41 por ciento en peso). Consistente con esto, el manganeso soluble es menor en la muestra calentada (83,2 frente a 107 ppm). La concentración de persulfato en la Muestra de Ensayo disminuye de 1008 a 888 ppm, que es importante para este estudio, como se ha explicado anteriormente.

Muestra de Ensayo 3, Con Mn, Con NaHS, en Solución Sintética con 1000 ppm de Persulfato:

La Muestra de Ensayo 3 consiste en la adición de manganeso y NaHS con persulfato en la solución sintética. Hay una ligera tinción del color del líquido y se forma un ligero precipitado pardo en la muestra no calentada (véase la Figura 35). El líquido es transparente y la muestra calentada tiene un precipitado pardo. Se realiza un análisis SEM/EDS (véase la Figura 36) sobre los precipitados y muestra porcentajes en peso moderados de manganeso en ambos precipitados de muestra no calentada y calentada (16,16 frente a 8,02 por ciento en peso). La concentración de manganeso es mayor en el precipitado de muestra no calentada frente a calentada, y se observa esta misma tendencia en la Muestra de Ensayo 6, donde el NaHS se usa también como el agente reductor. Consistente con esto, el manganeso soluble se mide en las muestras no calentadas y calentadas a 81,2 y 91,9 ppm, respectivamente. En este ejemplo, un intervalo de concentración de manganeso soluble entre 107 y 111 ppm en las Muestras de Ensayo no mostró precipitación de manganeso. También, los resultados de EDS muestran concentraciones muy altas de azufre en ambos precipitados de la muestra no calentada y calentada (54,59 frente a 71,49 por ciento en peso). Esto puede

explicarse por la reacción química donde el azufre elemental se forma como un producto.

$$S_2O_8^{2-} + SH^- + OH^- \rightarrow 2SO_4^{2-} + S + H_2O \qquad E = 2,49\ V.$$

Después del calentamiento, el ORP de la Muestra de Ensayo aumenta de 373 a 702 +mV y el pH disminuye de 6,14 a 3,91. La concentración de persulfato en la Muestra de Ensayo disminuye de 1008 a menos de aproximadamente 50 ppm. Esto muestra que el agente reductor ha reaccionado eficazmente con todo el persulfato pero no evita la precipitación de parte del manganeso.

Muestra de Ensayo 4, Con Mn, Con $Na_sS_2O_3$, en Solución Sintética con 1000 ppm de Persulfato:

La Muestra de Ensayo 4 consiste de la adición de manganeso y $Na_2S_2O_3$ con persulfato en la solución sintética. No se observa precipitado en la muestra no calentada (véase la Figura 37). El líquido es turbio en la muestra calentada, pero pudo recogerse una cantidad insuficiente de precipitado para el análisis EDS. Después del calentamiento, el ORP de la Muestra de Ensayo disminuye de 314 a 305 +mV y el pH disminuye de 4,68 a 2,98. El manganeso soluble se mide en las muestras no calentadas y calentadas a 108 y 110 ppm, respectivamente. La concentración de persulfato en la Muestra de Ensayo disminuye de 1008 a menos de aproximadamente 50 ppm. Esto muestra que el agente reductor ha reaccionado eficazmente con todo el persulfato y se ha evitado la precipitación del manganeso. Basándose en la determinación de la valoración con persulfato se determina que aún hay un exceso de $Na_2S_2O_3$ en la muestra calentada. El exceso es equivalente a 432 ppm de persulfato. Esto sugiere que es necesaria una concentración de $Na_2S_2O_3$ menor de 10,4 mM, probablemente cercana a 7,3 mM.

Muestra de Ensayo 5, Con Mn, Con $NH_2OH•HCl$, en Solución Sintética con 1000 ppm de Persulfato

La Muestra de Ensayo 5 consiste en la adición de manganeso y $NH_2OH•HCl$ con persulfato en la solución sintética. No se observa precipitado en ninguna de las muestras no calentada o calentada (véase la Figura 38). Después del calentamiento, el ORP de la Muestra de Ensayo aumenta de 495 a 503 +mV y el pH disminuye de 2,35 a 1,82. La concentración de persulfato en

la Muestra de Ensayo disminuye de 1008 a menos de aproximadamente 50 ppm. Esto muestra que el agente reductor ha reaccionado eficazmente con todo el persulfato y ha evitado la precipitación del manganeso.

Muestra de Ensayo 6, Control, Con Mn, Con NaHS, Sin Persulfato en la Solución Sintética

La Muestra de Ensayo 6 es una muestra de control con la adición de manganeso y NaHS pero sin persulfato en la solución sintética. Hay una tinción del color del líquido y se forma un ligero precipitado amarillo/pardo en la muestra no calentada (véase la Figura 39). Hay una ligera tinción del líquido y la muestra calentada tiene un ligero precipitado tostado con partículas pardas flotando sobre la superficie. Se realiza un análisis SEM/EDS (véase la Figura 40) sobre los precipitados y muestra altos porcentajes en peso de manganeso en ambos precipitados de muestra no calentada y calentada (40,91 frente a 33,62 por ciento en peso). Consistente con esto, se mide una pequeña cantidad de manganeso soluble en las muestras no calentada y calentada a 1,01 y 9,43 ppm, respectivamente. La mayor parte del manganeso añadido ha precipitado en ambas muestras. En este ejemplo, un intervalo de concentración de manganeso soluble entre 107 y 111 ppm en las Muestras de Ensayo no muestra precipitación de manganeso. Después del calentamiento, el ORP de la Muestra de Ensayo disminuye de 210 a 172 +mV y el pH disminuye de 9,78 a 7,68. La precipitación del manganeso se puede explicar mediante el ORP y el pH de las soluciones de ensayo junto con el diagrama de Pourbaix de la Figura 1 para manganeso. Basándose en el diagrama de Pourbaix a un pH de 7,68 a 9,78 la formación de Mn_3O_4 y Mn_2O_3 se ve favorecida a un ORP de aproximadamente +200 mV. También, los resultados de EDS muestran la posible formación de una menor cantidad de $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (Ca - 10,11 por ciento en peso) en el precipitado de muestra calentada con un exceso de azufre (S - 12,00 por ciento en peso).

Muestra de Ensayo 7, Control, Con Mn, Con $Na_2S_2O_3$, Sin Persulfato en la Solución Sintética:

La Muestra de Ensayo 7 es una muestra de control con la adición de manganeso y $Na_2S_2O_3$ pero sin persulfato en la solución sintética. No se observa precipitado en ninguna de las muestras no calentada o calentada (véase la Figura 41). Después del calentamiento, el ORP de la Muestra de Ensayo disminuye de 222 a 188 +mV y el pH aumenta de 6,62 a 7,30. El

manganeso soluble medido en las muestras no calentada y calentada es 108 y 107 ppm, respectivamente. La medición de manganeso usando ICP-OES, como mucho, tiene un porcentaje de desviación típica relativo (porcentaje RSD) de ±3 por ciento, o aproximadamente 3 ppm a una concentración de manganeso añadido de 100 ppm en la Muestra de Ensayo. Por lo tanto, a esos valores de manganeso una diferencia de 1 ppm no es significativa.

Muestra de Ensayo 8, Control, Con Mn, Con NH_2OH•HCl, Sin Persulfato en la Solución Sintética:

La Muestra de Ensayo 8 es una muestra de control con la adición de manganeso y NH_2OH•HCl pero sin persulfato en la solución sintética. No se observa precipitado en ninguna de las muestras no calentada o calentada (véase la Figura 42). Después del calentamiento, el ORP de la Muestra de Ensayo disminuye de 188 a 129 +mV y el pH disminuye de 4,04 a 3,94. El manganeso soluble medido en las muestras no calentada y calentada es de 105 y 110 ppm, respectivamente.

Muestra de Ensayo 9, Control, Sin Mn, Sin Agente Reductor, Filtrado 2010:

La Muestra de Ensayo 9 es una muestra de control sin la adición de manganeso o un agente reductor. No se observa precipitado en ninguna de las muestras no calentada o calentada (véase la Figura 43). Después del calentamiento, el ORP de la Muestra de Ensayo aumenta de 335 a 359 +mV y el pH disminuye de 6,76 a 5,39. La concentración de persulfato en la Muestra de Ensayo disminuye de 936 a 840 ppm, y es la misma concentración medida para la solución sintética (Muestra de Ensayo 1) después del calentamiento.

Muestra de Ensayo 10, Control, Con Mn, Sin Agente Reductor, Filtrado 2010:

La Muestra de Ensayo 10 es una muestra de control con la adición de manganeso pero sin un agente reductor. Hay una ligera tinción del color en el líquido y se forma un ligero precipitado de color pardo claro en la muestra no calentada (véase la Figura 44). Hay una tinción más oscura en el líquido y la muestra calentada tiene una cantidad sustancial de precipitado pardo oscuro y negro. Se sospecha que una pequeña cantidad de persulfato reacciona con parte del calcio soluble en la muestra no calentada para formar $CaSO_4$•$2H_2O$. Se realiza un análisis SEM/EDS (véase la Figura 45) sobre el precipitado, que muestra que están presentes pequeños porcentajes en peso de calcio (3,79 por ciento en peso) y azufre (4,96 por ciento en peso). También, se mide una alta

cantidad de manganeso (47,98 por ciento en peso) en el precipitado de muestra no calentada. Después del calentamiento, el ORP de la Muestra de Ensayo aumenta de 328 a 458 +mV y el pH disminuye de 6,63 a 3,58. Se encuentra incluso un porcentaje en peso mayor de manganeso en el precipitado de muestra calentada (59,11 por ciento en peso). Consistente con esto, el manganeso soluble es menor en la muestra calentada (79,7 frente a 108 ppm). La concentración de persulfato en la Muestra de Ensayo disminuye de 936 a 816 ppm y esto se ha explicado anteriormente.

Muestra de Ensayo 11, Con Mn, Con NaHS, en Filtrado 2010:

La Muestra de Ensayo 11 consiste en la adición de manganeso y NaHS con el Filtrado 2010. El líquido es transparente pero se forma un precipitado blanco con partículas blancas flotando en la superficie de la muestra no calentada (véase la Figura 46). El líquido es transparente y la muestra calentada tiene un precipitado blanquecino. Se realiza un análisis SEM/EDS (véase la Figura 47) sobre los precipitados y muestra bajos porcentajes en peso de manganeso en ambos precipitados de muestra no calentada y calentada (4,13 frente a 1,05 por ciento en peso). La concentración de manganeso es mayor en el precipitado de muestra no calentada frente a calentada y se muestra esta misma tendencia en las Muestras de Ensayo 3 y 6, donde el NaHS también se usa como el agente reductor. El manganeso soluble se mide en las muestras no calentada y calentada a 104 y 109 ppm, respectivamente. En las Muestras de Ensayo previas, un intervalo de concentración de manganeso soluble entre 107 y 111 ppm en las Muestras de Ensayo no muestra precipitación de manganeso, pero en este punto se encuentra un bajo porcentaje en peso de manganeso en el precipitado de la muestra calentada. También, los resultados de EDS muestran concentraciones muy altas de azufre en ambos precipitados de muestra no calentada y calentada (61,54 frente a 81,54 por ciento en peso) y se observa esta misma tendencia en la Muestra de Ensayo 3, pero en menor extensión en la Muestra de Ensayo 6, donde también se usa el NaHS como el agente reductor.

Después del calentamiento, el ORP de la Muestra de Ensayo disminuye de 242 a 96 +mV y el pH disminuye de 7,55 a 7,31. La concentración de persulfato en la Muestra de Ensayo disminuye de 936 a 72 ppm. Esto muestra que el agente reductor ha reaccionado eficazmente con la mayor parte del persulfato, pero no evita la precipitación de algo de manganeso.

Muestra de Ensayo 12, Con Mn, Con $Na_2S_2O_3$, en Filtrado 2010:

La Muestra de Ensayo 12 consiste en la adición de manganeso y $Na_2S_2O_3$ con el Filtrado 2010. No se observa precipitado en ninguna de las muestras no calentada o calentada (véase la Figura 48). Después del calentamiento, el ORP de la Muestra de Ensayo disminuye de 256 a 209 +mV y el pH disminuye de 6,79 a 5,56. La concentración de persulfato en la Muestra de Ensayo disminuye de 936 a menos de aproximadamente 50 ppm. Esto muestra que el agente reductor ha reaccionado eficazmente con todo el persulfato y ha evitado la precipitación del manganeso. Basándose en la determinación de la valoración con persulfato se determina que aún hay un exceso de $Na_2S_2O_3$ en la muestra calentada. El exceso es equivalente a 600 ppm de persulfato. Esto sugiere que es necesaria una concentración de $Na_2S_2O_3$ menor de 10,4 mM, probablemente cercana a 6,3 mM. Es necesaria incluso una concentración menor de tiosulfato sódico para esta Muestra de Ensayo que para la Muestra de Ensayo preparada con la solución sintética (Muestra de Ensayo 4). Una posible explicación podría relacionarse con las concentraciones de calcio soluble en las soluciones de ensayo de partida (aproximadamente 100 frente a 5650 ppm), donde puede ocurrir alguna interacción con el agente reductor.

Muestra de Ensayo 13, Con Mn, Con $NH_2OH{\bullet}HCl$, en Filtrado 2010:

La Muestra de Ensayo 13 consiste en la adición de manganeso y $NH_2OH{\bullet}HCl$ con el Filtrado 2010. No se observa precipitado en ninguna de las muestras no calentada o calentada (véase la Figura 49). Después del calentamiento, el ORP de la Muestra de Ensayo aumenta de 420 a 451 +mV y el pH disminuye de 2,94 a 2,13. La concentración de persulfato en la Muestra de Ensayo disminuye de 936 a menos de aproximadamente 50 ppm. Esto muestra que el agente reductor ha reaccionado eficazmente con todo el persulfato y ha evitado la precipitación del manganeso. En este punto, es necesaria una concentración ligeramente mayor (12,1 mM) de HAH en comparación con la Muestra de Ensayo 5 (HAH 9,1 mM).

Se observa la formación de precipitados en varias de las Muestras de Ensayo. Todas las muestras que contenían el agente reductor NaHS forman precipitados. Para las muestras que formaban precipitados se observa que la precipitación es más pronunciada en las Muestras de Ensayo calentadas frente a las de temperatura ambiente. El aspecto y composición elemental de los

precipitados no siempre es el mismo para las diversas Muestras de Ensayo. Basándose en los resultados para este estudio discontinuo a escala experimental: (1) se ha encontrado que tanto tiosulfato sódico como HAH son eficaces para evitar la precipitación del manganeso en las Muestras de Ensayo que contienen persulfato, mientras que el hidrosulfuro sódico no evita la precipitación del manganeso; y (2) basándose en la concentración mM necesaria para reaccionar completamente con aproximadamente 1000 ppm de persulfato, se ha encontrado que el tiosulfato sódico es el agente reductor más eficaz seguido de HAH y después hidrosulfuro sódico para evitar la precipitación del manganeso. En relación a las Figuras 50 a 55, estas Figuras son análisis SEM/EDS de las porciones calentadas de las Muestras de Ensayo 1, 2, 3, 6, 10 y 11, respectivamente.

Evaluación de Agentes Reductores y su Efecto Potencial sobre el Estado de Oxidación del Selenio en un Tanque de Recirculación de un Absorbedor (ART) de un WFGD:

El selenio es uno de los elementos traza más volátiles en el carbón, y se vaporiza en una caldera de combustión de carbón. A medida que se reduce la temperatura de combustión del gas de escape, el selenio vaporizado se condensa parcialmente sobre la superficie de las partículas de ceniza volantes, que son capturadas en el precipitador electrostático (ESP). El selenio que pasa a través del ESP sale como $Se(IV)O_2$ en el gas de escape y entra en una unidad de desulfuración de gas de escape húmedo (WFGD) donde se disuelve en la solución del tanque de recirculación del absorbedor (ART).

En general, se acepta que el selenio existe como selenito ($Se(IV)O_3^{2-}$) y selenato ($Se(VI)O_4^{2-}$) en la solución del ART, donde la mayor parte del selenito, lo más probablemente, se oxidará a selenato. El selenito generalmente se retira en un método de tratamiento de agua residual convencional, tal como coagulación-sedimentación. Pero, para retirar el selenato, este tiene que reducirse a selenito o selenio elemental (Se^0) antes del tratamiento del agua residual.

Las nuevas normas nacionales, que se prevé entrarán en vigor en 2012, sustituirán a las regulaciones estatales parciales, que los oficiales de la EPA consideran poco estrictas para proteger al pescado y la fauna de metales tóxicos y otros elementos, particularmente selenio, en las aguas residuales de centrales eléctricas. Algunos estados permiten que las centrales emitan selenio

a niveles cientos de veces mayores que las normas de calidad de agua de la EPA, mientras que otros ni siquiera requieren su control. La EPA ha encontrado que dos fuentes principales de contaminantes descargados del vapor de las centrales eléctricas son las balsas de decantación de cenizas de carbono y los sistemas FGD. Las aguas residuales de un FGD generalmente contienen niveles significativos de metales, incluyendo los contaminantes que se bioacumulan tales como arsénico, mercurio y selenio, y niveles significativos de cloruro, sólidos disueltos totales, sólidos suspendidos totales (TSS) y nutrientes. Para tratar el agua residual de un FDG las plantas de tratamiento usan balsas de decantación (el método de tratamiento más común), sistemas de precipitación química, sistemas de tratamiento biológico anaerobio y aeróbico, pantanos de obra, sistemas de evaporación por compresión de vapor y otras tecnologías.

Los planes de la EPA para revisar las normas de descarga de agua residual para centrales eléctricas que funcionan con carbón podrían significar límites de descarga de selenio más estrictos. De esta manera, en otra realización, la presente invención busca determinar al menos un agente reductor que pueda ser eficaz para controlar el estado de oxidación del selenio. Mediante el uso de un agente reductor el objetivo deseado es mantener o maximizar la formación de selenito o posiblemente selenio elemental en un ART para aplicaciones de tratamiento de agua residual posteriores.

Como se ha indicado anteriormente, en este documento se han evaluado diversos agentes reductores para determinar su eficacia para reaccionar con persulfato y reducir el potencial de oxidación-reducción (ORP). Se usan tres de estos agentes reductores anteriores para determinar su eficacia para evitar la precipitación de manganeso en estudios discontinuos a escala experimental en dos soluciones de ensayo que contienen persulfato, una solución sintética y el Filtrado 2010 de ART. Ahora, estos mismos tres agentes reductores se evalúan para determinar su efecto sobre el estado de oxidación del selenio en estudios discontinuos a escala experimental en dos soluciones de ensayo que contienen persulfato, una solución sintética y el Filtrado 2010 de ART.

Experimentos de Adición de Selenio:

Se evalúan tres (3) agentes reductores, hidrosulfuro sódico (NaHS), tiosulfato sódico ($Na_2S_2O_3$) y HAH ($NH_2OH{\bullet}HCl$), para determinar su efecto

sobre el estado de oxidación del selenio en dos soluciones de ensayo que contienen persulfato, una solución preparada en el laboratorio o sintética, y el Filtrado 2010 de ART. Ambas soluciones de ensayo contienen persulfato a una concentración aproximada de 1000 ppm. Se preparan dos soluciones sintéticas con $CaCl_2$ a 10000 ppm de cloruro (5650 ppm de Ca). Se usa $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ de calidad certificada por ACS para preparar las soluciones sintéticas. Una de las soluciones sintéticas tiene 1000 ppm de persulfato ($S_2O_8^{2-}$) y la otra no contiene persulfato y sirve como control. El persulfato se añade como peroxidisulfato o persulfato sódico, al 98 por ciento de pureza, adquirido en Alpha Aesar. La secuencia de adición es la solución de adición de selenio, agente reductor y la solución de ensayo. La razón para esta secuencia de adición es evitar la reacción de la solución de ensayo, en primer lugar, con cualquiera de la solución de adición de selenio o el agente reductor, y determinar si la solución de ensayo reacciona, preferentemente, con cualquiera de la solución de adición de selenio o el agente reductor. La concentración de ensayo de selenio se calcula a 1 ppm o 1000 ppb y se añade como (100 ppm de selenito, $Se(IV)O_3^{2-}$) o (100 ppm de selenato, $Se(VI)O_4^{2-}$) dependiendo de la Muestra de Ensayo, y es la concentración aproximada encontrada típicamente en las muestras de filtrado de ART. Las soluciones de adición de selenio se preparan a partir de productos químicos adquiridos en Alfa Aesar (selenito sódico, Na_2SeO_3, anhidro, pureza del 99 por ciento, base metálica mínima y selenato sódico, Na_2SeO_4, pureza del 99,8 por ciento plus, base metálica).

La concentración de cada agente reductor añadido depende de la cantidad necesaria determinada a partir del ensayo previo para reaccionar químicamente de forma completa con la concentración del persulfato presente, cerca de 1000 ppm, en cada solución de ensayo. Para NaHS la cantidad añadida está a una concentración de 24,2 mM. La concentración mM de persulfato a 1000 ppm es igual a 5,2 mM. El hidrosulfuro (HS^-) es la especie que reacciona con el persulfato. Teóricamente, la reacción química entre el hidrosulfuro y el persulfato debería ser a una proporción molar de 1,0 pero, en lugar de ello, es necesaria una proporción de $HS^-/S_2O_8^{2-}$ entre 4 y 5. Aunque sin desear quedar ligado a teoría alguna, se cree que la forma protonada de la hidroxilamina, NH_3OH^+, es la especie que reacciona con el persulfato. La reacción química entre NH_3OH^+ y persulfato debería ocurrir a una proporción molar de 2,0 y requiere una concentración de HAH 10,4 mM ($NH_2OH \cdot HCl$). Se

determina que es necesaria una concentración de HAH 9,1 mM para la solución sintética y una concentración mayor de 12,1 mM para el Filtrado de 2010 ART. A diferencia de para NaHS y NH_2OH•HCl, no se realiza un estudio detallado para el $Na_2S_2O_3$ y su reacción con persulfato. La reacción química entre el tiosulfato y el persulfato debe ocurrir en una proporción molar de 2,0, y requiere una concentración de $Na_2S_2O_3$ de 10,4 mM. Esa es la concentración de $Na_2S_2O_3$ usada en este estudio.

Se ha demostrado que la presencia de persulfato, un oxidante muy fuerte, a concentraciones mayores de aproximadamente 150 ppm tiene un efecto pronunciado para oxidar Se(IV) a Se(VI). También, se ha descubierto que la concentración de selenio disuelto aumenta a medida que aumenta el potencial de oxidación-reducción (ORP) en un sistema WFGD. Inicialmente, cada Muestra de Ensayo de 225 gramos se prepara añadiendo en primer lugar las cantidades calculadas y pesadas de solución de adición de selenio y agente reductor en un frasco Nalgene de boca ancha individual de 250 ml seguido de la cantidad y tipo apropiados de solución de ensayo. Se determinan el ORP y pH en cada solución de ensayo de control y en las muestras a temperatura ambiente. Después de las mediciones, dos muestras divididas de 100 gramos de cada solución de ensayo se transfieren a frascos I-Chem de vidrio transparente de 125 ml. El Conjunto de Ensayo B se deja reposar a temperatura ambiente mientras que el Conjunto de Ensayo A se calienta a 55 ºC. Después del calentamiento a 55 ºC durante 15 horas las muestras se dejan enfriar a temperatura ambiente y el ORP y el pH se miden en el control y en las Muestras de Ensayos para ambos Conjuntos de Ensayo y los resultados se presentan en la Tabla 10. Las concentraciones de persulfato se miden por el método de valoración de la solución sintética y el Filtrado 2010 de ART para determinar sus concentraciones de partida y en todas las Muestras de Ensayo después del calentamiento donde se ha añadido persulfato. Cada unas de las muestras de control y de Ensayo se envía al Southern Research Institute (SRI) para un análisis de especiación de selenio en el líquido disuelto, únicamente, usando dilución isotópica ICP-MS. Las muestras se transportan al SRI envasadas en hielo para mantener una temperatura de 4 ºC antes de su análisis.

Tabla 10 - Resultados del Ensayo para el Efecto de los Diversos Agentes Reductores sobre la Especiación de Selenio

Agente Reductor	Ensayo	No calentado						Calentado					
		ORP (+mV)	pH	Se(IV) Soluble	Se(VI) Soluble	$S_2O_8^{2-}$ (ppm)	Precipitado	ORP (+mV)	pH	Se(IV) Soluble	Se(VI) Soluble	$S_2O_8^{2-}$ (ppm)	Precipitado
Soluciones de Partida				Conc. (ppb)	Conc. (ppb)					Conc. (ppb)	Conc. (ppb)		
Solución sintética con $S_2O_8^{2-}$				< 1,00	< 1,00	1008							
Solución sintética sin $S_2O_8^{2-}$				< 1,00	1,53								
Filtrado 2010 Unidad Cayuga 2				2,35	782	888							
Solución de Adición Se (IV) o Selenito				95500	3,11								
Solución de Adición Se(VI) o Selenato				230	74150								
Solución sintética													
Control Sin Se(IV) o Se(VI), sin agente reductor con $S_2O_8^{2-}$	1	636	4,88	4,40	< 1,00		S, ligera tinción, ligero depósito	1029	3,06	< 1,00	< 1,00	840	S, tinción oscura, mayor depósito

Agente Reductor	Ensayo	No calentado						Calentado					
		ORP (+mV)	pH	Se(IV) Soluble	Se(VI) Soluble	$S_2O_8^{2-}$ (ppm)	Precipitado	ORP (+mV)	pH	Se(IV) Soluble	Se(VI) Soluble	$S_2O_8^{2-}$ (ppm)	Precipitado
Soluciones de Partida				Conc. (ppb)	Conc. (ppb)					Conc. (ppb)	Conc. (ppb)		
Control con Se (IV), sin agente reductor con $S_2O_8^{2-}$	2	618	5,14	241	504		S, ligera tinción, ligero depósito	1055	3,07	2,74	785	936	S, tinción oscura, mayor depósito
Control con Se (VI), sin agente reductor con $S_2O_8^{2-}$	3	541	4,73	5,69	761		S, ligera tinción, ligero depósito	1055	3,08	2,57	769	936	S, tinción oscura, mayor depósito
Control con Se (VI) sin $S_2O_8^{2-}$, NaHS	4	-398	8,60	2,62	763		S, partículas en el fondo	260	7,32	2,53	779		S, partículas en el fondo
Control con Se (VI) sin $S_2O_8^{2-}$, $Na_2S_2O_3$	5	78	7,24	725	< 1,00		N	245	7,93	746	< 1,00		N
Control con Se (VI) sin $S_2O_8^{2-}$, $NH_2OH \cdot HCl$	6	86	4,03	6,29	753		N	226	3,86	2,52	772		N
Con Se (IV) con $S_2O_8^{2-}$, NaHS	7	336	3,81	4,10	< 1,00		S, partículas en el fondo	414	3,22	< 1,00	< 1,00	< 50	S, partículas en el fondo
Con Se (IV) con $S_2O_8^{2-}$, $Na_2S_2O_3$	8	258	4,15	2,98	749		N	285	2,82	2,46	934	< 50*	S, película ligera

Agente Reductor	Ensayo	No calentado						Calentado					
		ORP (+mV)	pH	Se(IV) Soluble	Se(VI) Soluble	$S_2O_8^{2-}$ (ppm)	Precipitado	ORP (+mV)	pH	Se(IV) Soluble	Se(VI) Soluble	$S_2O_8^{2-}$ (ppm)	Precipitado
Soluciones de Partida				Conc. (ppb)	Conc. (ppb)					Conc. (ppb)	Conc. (ppb)		
Con Se (IV) con $S_2O_8^{2-}$, $NH_2OH \cdot HCl$	9	505	2,10	638	6,14		N	520	1,83	618	26,5	< 50	N
Filtrado 2010 de ART													
Control Sin Se (IV)	10	378	6,68	3,32	775		N	436	3,94	2,55	782	792	N
Control con Se (IV)	11	379	6,68	2,72	1540		N	457	3,93	2,44	1958	821	N
Con Se (IV) con $S_2O_8^{2-}$, NaHS	12	264	7,35	3,35	774		S, partículas en el fondo	299	6,85	6,45	777	120	S, partículas en el fondo
Con Se (IV) con $S_2O_8^{2-}$, $Na_2S_2O_3$	13	253	6,77	461	771		N	321	3,81	3,10	777	< 50*	N
Con Se (IV) con $S_2O_8^{2-}$, $NH_2OH \cdot HCl$	14	476	2,19	682	790		N	453	2,09	667	800	< 50*	N

*Basado en los resultados sobre valoración del persulfato, la cantidad de $Na_2S_2O_3$ o $NH_2OH \cdot HCl$ requerida para reaccionar con el persulfato presente en la muestra era mayor del 40 al 60%.

Soluciones de Partida

(a) Solución sintética con persulfato - la concentración medida tanto de selenito como de selenato disueltos, está cada una por debajo del límite de detección del instrumento (menor de 1,00 ppb). La concentración de persulfato se mide a 1008 ppm; (b) solución sintética sin persulfato - la concentración medida de selenito disuelto es menor de 1,00 ppb y de selenato es de 1,53 ppb; (c) Filtrado 2010 - la concentración medida de selenito disuelto es de 2,35 ppb y de selenato es de 782 ppb. La concentración de persulfato se mide a 888 ppm; (d) solución de adición de Se(IV), o selenito - la concentración medida de selenito disuelto es 95500 ppb y de selenato es de 3,11 ppb; y (e) solución de adición de Se(VI) o selenito - la concentración medida de selenito disuelto es 230 ppb y de selenato es 74150 ppb. El valor para selenato se espera que sea cercano a 100000 ppb, o 100 ppm, basado en la revisión de los pesos actuales de selenato sódico y agua usados para preparar la solución de adición. Se disolverán aproximadamente 84 gramos de Na_2SeO_4 en 100 ml de agua a temperatura ambiente, por lo que la solubilidad no es un aspecto a tener en cuenta.

Muestra de Ensayo 1, Control, Sin Se(IV) o Se(VI), Sin Agente Reductor, Solución Sintética con 1000 ppm de Persulfato:

La Muestra de Ensayo 1 es una muestra de control sin la adición de selenio o un agente reductor. En la muestra no calentada la concentración medida de selenito disuelto es de 4,40 ppb y de selenato es menor de 1,00 ppb. En la muestra calentada, la concentración medida de selenito disuelto es menor de 1,00 ppb y de selenato es menor de 1,00 ppb. No se espera que haya nada de selenio disuelto en ninguna de las muestras no calentada o calentada, y los resultados deberían ser, y de hecho son, similares a los de la solución sintética de partida con persulfato.

Hay una ligera tinción del color y se forma un ligero precipitado tostado en la muestra no calentada. Hay una tinción del color más oscura y el precipitado es de color pardo oscuro y parece que está en mayor cantidad en la muestra calentada. Después del calentamiento, el ORP de la Muestra de Ensayo aumenta de 636 a 1029 +mV, y el pH disminuye de 4,88 a 3,06. La concentración de persulfato en la Muestra de Ensayo de control disminuye de 1008 a 840 ppm.

Muestra de Ensayo 2, Control, Con Se(IV), Sin Agente Reductor, Solución Sintética con 1000 ppm de Persulfato:

La Muestra de Ensayo 2 es una muestra de control con la adición de selenito, o Se(IV), pero sin un agente reductor. Basándose en el análisis de la solución de adición de partida de Se(IV), o selenito, la concentración de selenito esperada añadida a la Muestra de Ensayo 2 es 955 ppb. En la muestra no calentada, la concentración medida de selenito disuelto es de 241 ppb y de selenato es 504 ppb. Esto sugiere que el persulfato tiene la capacidad de oxidar un alto porcentaje de selenito a selenato a temperatura ambiente. Es difícil calcular el porcentaje exacto oxidado de selenito a selenato porque la concentración de selenio disuelto total medida es 745 frente a 955 ppb esperada, con una diferencia de 210 ppb. Posiblemente, una parte del selenio precipita, pero el precipitado no se analiza respecto a selenio para confirmar esto. En la muestra calentada, la concentración medida de selenito disuelto es 2,74 ppb y de selenato es 785 ppb. Se mide una mayor concentración de selenato en la muestra calentada frente a la no calentada, 785 frente a 504 ppb, con concentraciones de selenio disuelto total similares. Esto sugiere, además de la presencia de persulfato, que la temperatura o la combinación de persulfato y temperatura tiene un efecto aún mayor sobre la oxidación de selenito a selenato. Una vez más, hay una diferencia en la concentración de selenio disuelto total medida en comparación con la concentración esperada, 788 frente a 955 ppb, con una diferencia de 167 ppb.

Al igual que para la Muestra de Ensayo 1, hay una ligera tinción del color y se forma un ligero precipitado tostado en la muestra no calentada. Hay una tinción del color más oscura y el precipitado es de color pardo oscuro y aparece en mayor cantidad en la muestra calentada. Después del calentamiento, el ORP de la Muestra de Ensayo aumenta de 618 a 1055 +mV, y el pH disminuye de 5,14 a 3,07. La concentración de ión persulfato en la Muestra de Ensayo de control disminuye de 1008 a 936 ppm, que es menor que la disminución observada en la Muestra de Ensayo 1.

Muestra de Ensayo 3, Control, Con Se(VI), Sin Agente Reductor, Solución Sintética con 1000 ppm de Persulfato:

La Muestra de Ensayo 3 es una muestra de control con la adición de selenato, o Se(VI), pero sin un agente reductor. Basándose en el análisis de la solución de adición de partida de Se(VI), o selenato, la concentración de

selenato esperada añadida a la Muestra de Ensayo 3 es 742 ppb. En la muestra no calentada, la concentración medida de selenato disuelto es 5,69 ppb y de selenato es 761 ppb. La concentración de selenio disuelto total medida es 755 frente a 742 ppb esperada, con una diferencia de 13 ppb. En la muestra calentada, la concentración medida de selenito disuelto es 2,57 ppb y de selenato es 769 ppb. La concentración de selenio disuelto total medida es 772 frente a 742 ppb esperada, con una diferencia de 30 ppb. Se miden concentraciones similares de selenito y selenato en las muestras calentada frente a no calentada, y se obtienen comparaciones razonables entre las concentraciones de selenio disuelto total medidas y esperadas.

Al igual que para las Muestras de Ensayo 1 y 2, hay una ligera tinción del color y se forma un ligero precipitado tostado de la muestra no calentada. Hay una tinción del color más oscura y el precipitado es de color pardo oscuro y parece estar en mayor cantidad en la muestra calentada. Después del calentamiento, el ORP de la Muestra de Ensayo aumenta de 541 a 1055 +mV, y el pH disminuye de 4,73 a 3,08. La concentración de persulfato en la Muestra de Ensayo de control disminuye de 1008 a 936 ppm. Esta es la misma disminución que para la Muestra de Ensayo 2, pero es menor que una disminución en la Muestra de Ensayo 1.

Aunque hay precipitado, basándose en las comprobaciones razonables para las concentraciones de selenio disuelto total medidas y esperadas en las muestras no calentada y calentada, la adición de selenato, o Se(VI), no es parte del precipitado. Es posible que el SeO_4^{-2} reaccione con el calcio soluble para formar $CaSeO_4$. Sin embargo, la solubilidad del $CaSeO_4$ es dos órdenes de magnitud mayor que la del yeso ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) y la K_{sp} para el yeso es $1 \times 10^{-4,6}$ a 25 ºC. La K_{sp} para $CaSeO_3$ es $1 \times 10^{-7,27}$ a 25 ºC, lo que significa que el $CaSeO_3$ es tres órdenes de magnitud menos soluble que el yeso, y es más probable que precipite que el $CaSeO_4$. También los iones SeO_4^{2-} pueden sustituir al sulfato en la estructura del yeso para formar $Ca(SO_4,SeO_4) \cdot 2H_2O$.

Muestra de Ensayo 4, Control, Con Se(VI), Con NaHS, Sin Persulfato en la Solución Sintética:

La Muestra de Ensayo 4 es una muestra de control con la adición de selenato, o Se(VI) y NaHS pero sin persulfato en la solución sintética. Basándose en el análisis de la solución de adición de partida de Se(VI), o selenato, la concentración de selenato esperada añadida a la Muestra de

Ensayo 4 es 742 ppb. En la muestra no calentada la concentración medida de selenito disuelto es 2,62 ppb y de selenato es 763 ppb. La concentración de selenio disuelto total medida es 766 frente a 742 ppb esperada, con una diferencia de 24 ppb. En la muestra calentada, la concentración medida de selenito disuelto es 2,53 ppb y de selenato es 779 ppb. La concentración de selenio disuelto total medida es 782 frente a 742 ppb esperada, con una diferencia de 40 ppb. Se miden concentraciones similares de selenito y selenato en las muestras calentada frente a no calentada, y se obtienen comparaciones razonables entre las concentraciones de selenio disuelto total medidas y esperadas. Después del calentamiento, el ORP de la Muestra de Ensayo aumenta de -398 a + 260 mV, y el pH disminuye de 8,60 a 7,32. La adición del agente reductor NaHS no tiene un efecto sobre el cambio de selenato por selenito en la adición. Se forma una ligera tinción de color verde y algunas partículas tanto en las muestras no calentadas como calentadas.

Muestra de Ensayo 5, Control, Con Se(VI), Con $Na_2S_2O_3$, Sin Persulfato en la Solución Sintética:

La Muestra de Ensayo 5 es una muestra de control con la adición de selenato, o Se(VI) y $Na_2S_2O_3$, pero sin persulfato en la solución sintética. Basándose en el análisis de la solución de adición de partida de Se(VI), o selenato, la concentración de selenato esperada añadida a la Muestra de Ensayo 5 es 742 ppb. En la muestra no calentada, la concentración medida de selenito disuelto es 725 ppb y de selenato es menor de 1,00 ppb. La concentración de selenio disuelto total medida es 725 frente a 742 ppb esperada, con una diferencia de 17 ppb. En la muestra calentada, la concentración medida de selenito disuelto es 746 ppb y de selenato es menor de 1,00 ppb. La concentración de selenio disuelto total medida es 746 frente a 742 ppb esperada, con una diferencia de 4 ppb. Se miden concentraciones similares de selenito y selenato en las muestras calentada frente a no calentada, y se obtienen comparaciones razonables entre las concentraciones de selenio disuelto total medidas y esperadas. Para esta Muestra de Ensayo la adición de agente reductor $Na_2S_2O_3$ tiene un efecto inmediato sobre el cambio de todo el selenato a selenito, pero debe recalcarse que el persulfato no está presente en esta muestra. Después del calentamiento, el ORP de la Muestra de Ensayo aumenta de 78 a 245 +mV, y el pH aumenta de 7,24 a 7,93. No se observó un precipitado en las muestras no calentada y calentada.

Muestra de Ensayo 6, Control, Con Se(VI), Con NH_2OH • HCl, Sin Persulfato en la Solución Sintética:

La Muestra de Ensayo 6 es una muestra de control con la adición de selenato, o Se(VI), y NH_2OH•HCl pero sin persulfato en la solución sintética. Basándose en el análisis de la solución de adición de partida de Se(VI), o selenato, la concentración de selenato esperada añadida a la Muestra de Ensayo 6 es 742 ppb. En la muestra no calentada, la concentración medida de selenito disuelto es 6,29 ppb y de selenato es 753 ppb. La concentración de selenio disuelto total medida es 759 frente a 742 ppb esperada, con una diferencia de 17 ppb. En la muestra calentada, la concentración medida de selenito disuelto es 2,52 ppb y de selenato es 772 ppb. La concentración de selenio disuelto total medida es 775 frente a 742 ppb esperada, con una diferencia de 33 ppb. Se miden concentraciones similares de selenito y selenato en las muestras calentada frente a no calentada, y se obtienen comparaciones razonables entre las concentraciones de selenio disuelto total medidas y esperadas. Después del calentamiento, el ORP de la Muestra de Ensayo aumenta de 86 a 226 +mV, y el pH disminuye de 4,03 a 3,86. La adición del agente reductor NH_2OH•HCl no tiene un efecto sobre el cambio de selenato o selenito. No se observa precipitado en las muestras no calentada y calentada.

Muestra de Ensayo 7, Con Se(IV), Con NaHS, en Solución Sintética con 1000 ppm de Persulfato:

La Muestra de Ensayo 7 consiste en la adición de selenito, o Se(IV), y NaHS con persulfato en la solución sintética. Basándose en el análisis de la solución de adición de partida de Se(IV), o selenito, la concentración de selenito esperada añadida a la Muestra de Ensayo 7 es 955 ppb. En la muestra no calentada, la concentración medida de selenito disuelto es 4,10 ppb y de selenato es menor de 1,00 ppb. La concentración de selenio disuelto total medida es de 4,10 frente a 955 ppb esperada, con una diferencia de 951 ppb. En la muestra calentada, la concentración medida de selenito disuelto es menor 1,00 ppb y de selenato también es menor de 1,00 ppb. La concentración de selenio disuelto total medida es menor de 1,00 frente a 955 ppb esperada, con una diferencia de 955 ppb. Claramente, la adición de selenito puntual se ha perdido en la Muestra de Ensayo.

Aunque sin desear quedar ligado a teoría alguna, esto puede explicarse

mediante la reacción química donde el azufre elemental se forma como un producto.

$$S_2O_8^{2-} + SH^- + OH^- \rightarrow 2SO_4^{2-} + S + H_2O \qquad E = 2,49\ V.$$

También es posible que el azufre elemental se combine con selenio elemental para formar disulfuro de selenio, SeS_2. Se observan partículas en el fondo del frasco de ensayo de vidrio pero no se recogen para el análisis de selenio. Otra posibilidad es que el selenito pueda haber reaccionado con la alta concentración de calcio soluble (aproximadamente 5650 ppm) en la Muestra de Ensayo para formar el selenito cálcico monohidrato ($CaSeO_3 \cdot H_2O$). El $CaSeO_3 \cdot H_2O$ tiene una constante del producto de solubilidad (K_{sp}) de solo $1 \times 10^{-7,27}$ a 25 ºC, que indica una solubilidad muy baja. Para comparación, el fluoruro de calcio (CaF_2) tiene una $K_{sp} = 3,9 \times 10^{-11}$, que tiene incluso una solubilidad menor que el $CaSeO_3 \cdot H_2O$. Aunque no en la misma extensión, la Muestra de Ensayo 2 también muestra que una parte del selenito adicionado se pierde en la solución, aproximadamente 200 ppb.

Después del calentamiento, el ORP de la Muestra de Ensayo aumenta de 336 a 414 +mV, y el pH disminuye de 3,81 a 3,22. La concentración de persulfato en la Muestra de Ensayo disminuye de 1008 a menos de 50 ppm. Esto muestra que el agente reductor ha reaccionado eficazmente con todo el persulfato. Aunque sin desear quedar ligado a teoría alguna, la adición del agente reductor NaHS puede provocar, posiblemente, que un aumento en la cantidad de selenito, o Se(IV), adicionado caiga fuera de la solución o el precipitado.

Muestra de Ensayo 8, Con Se(IV), Con $Na_2S_2O_3$, en Solución Sintética con 1000 ppm de Persulfato:

La Muestra de Ensayo 8 consiste en la adición de selenito, o Se(IV), y $Na_2S_2O_3$ con persulfato en la solución sintética. Basándose en el análisis de la solución de adición de partida de Se(IV), o selenito, la concentración de selenito esperada añadida a la Muestra de Ensayo 8 es de 955 ppb. En la muestra no calentada, la concentración medida de selenito disuelto es 2,98 ppb y de selenato es 749 ppb. La concentración de selenio disuelto total medida es de 752 frente a 955 ppb esperada, con una diferencia de 203 ppb. En la muestra calentada, la concentración medida de selenito disuelto es 2,46 ppb y

de selenato es 934 ppb. La concentración de selenio disuelto total medida es 936 frente a 955 ppb esperada, con una diferencia de 19 ppb. Para la muestra calentada se hizo una comprobación razonable entre la concentración de selenio disuelto total medida y esperada. Los resultados para las Muestras de Ensayo 5 y 8, ambas de las cuales contienen el agente reductor $Na_2S_2O_3$, son bastante diferentes con respecto al estado de oxidación del selenio disuelto. La Muestra de Ensayo 5 se ha adicionado con Se(VI) en lugar de con Se(IV) y no contiene persulfato en la solución sintética. La Muestra de Ensayo 5 tiene todo el selenio disuelto presente como Se(IV) mientras que la Muestra de Ensayo 8 tiene el selenio disuelto principalmente como Se(VI). Esto sugiere que la presencia de persulfato puede negar la capacidad del $Na_2S_2O_3$ para reducir el Se(VI) a Se(IV). Otra posible explicación es que, puesto que no hay persulfato presente en la Muestra de Ensayo 5 y se usa la misma concentración de agente reductor en ambas Muestras de Ensayo, el $Na_2S_2O_3$ está en un exceso incluso mayor en la Muestra de Ensayo 5 que en la Muestra de Ensayo 8, porque no se consume $Na_2S_2O_3$ por la reacción con persulfato.

En una realización, el tiosulfato sódico ($Na_2S_2O_3$) permite también el control, mitigación y/o reducción de la re-emisión de selenio. En una realización, donde se desea la re-emisión de selenio, se añade un exceso de tiosulfato sódico ($Na_2S_2O_3$) al ART o, al menos a una corriente de purga del mismo. En una realización, se utiliza un exceso de aproximadamente tres moles por mol de iones persulfato. En otra realización, puede utilizarse una cantidad de tiosulfato sódico ($Na_2S_2O_3$) como se ha detallado anteriormente. Después del calentamiento, el ORP de la Muestra de Ensayo 8 aumenta de 258 a 285 +mV, y el pH disminuye de 4,15 a 2,82. La concentración de persulfato en la Muestra de Ensayo disminuye de 1008 a menos de 50 ppm. Esto muestra que el agente reductor ha reaccionado eficazmente con todo el persulfato.

Basándose en la determinación de la valoración con persulfato se determina que aún hay un exceso de $Na_2S_2O_3$ en la muestra calentada. El exceso es equivalente a 504 ppm de persulfato. Esto sugiere que es necesaria una concentración de $Na_2S_2O_3$ menor de 10,4 mM, probablemente cercana a 6,9 mM. No se observa un precipitado en la muestra no calentada, pero está presente una ligera película en la muestra calentada. La adición de selenito puntual no se pierde en la Muestra de Ensayo 8 como en la Muestra de Ensayo

7. Prácticamente, todo el selenito adicionado se oxida de Se(IV) a Se(VI). Puesto que la concentración de calcio soluble es muy similar en ambos conjuntos de Muestra de Ensayo y solo es diferente el agente reductor, esto sugiere que el $Na_2S_2O_3$ tiene menos impacto sobre la precipitación del selenito que el NaHS.

Muestra de Ensayo 9, Con Se(IV), Con $NH_2OH \bullet HCl$, en Solución Sintética con 1000 ppm de Persulfato:

La Muestra de Ensayo 9 consiste en la adición de selenito, o Se(IV), y $NH_2OH \bullet HCl$ con persulfato en la solución sintética. Basándose en el análisis de la solución de adición de partida de Se(IV), o selenito, la concentración de selenito esperada añadida a la Muestra de Ensayo 9 es de 955 ppb. En la muestra no calentada, la concentración medida de selenito disuelto es 638 ppb y de selenato es 6,14 ppb. La concentración de selenio disuelto total medida es de 644 frente a 955 ppb esperada, con una diferencia de 311 ppb. En la muestra calentada, la concentración medida de selenito disuelto es 618 ppb y de selenato es 26,5 ppb. La concentración de selenio disuelto total medida es 645 frente a 955 ppb esperada, con una diferencia de 310 ppb. Se miden concentraciones similares de selenito y selenato en las muestras calentada frente a no calentada. No se observa precipitado en ninguna de las muestras no calentada o calentada, aunque aún hay una diferencia de aproximadamente de 300 ppb entre las concentraciones de selenio disuelto total medidas y esperadas.

Los resultados para las Muestras de Ensayo 6 y 9, ambas de las cuales contienen el agente reductor $NH_2OH \bullet HCl$, son bastante diferentes con respecto al estado de oxidación del selenio disuelto. La Muestra de Ensayo 6 se adiciona con Se(VI), en lugar de con Se(IV), y no contiene persulfato en la solución sintética. La Muestra de Ensayo 6 tiene, básicamente, todo el selenio disuelto presente como Se(VI), mientras que la Muestra de Ensayo 9 tiene el selenio disuelto principalmente como Se(IV). Estos resultados son justo lo contrario a los de las Muestras de Ensayo 5 y 8, donde se usa $Na_2S_2O_3$ como el agente reductor. Aunque sin desear quedar ligado a teoría alguna, esto sugiere que el $NH_2OH \bullet HCl$ está menos afectado por la presencia de persulfato que el $Na_2S_2O_3$, y tiene una mayor capacidad para prevenir que el Se(IV) se oxide a Se(VI). Otro posible escenario es que el $NH_2OH \bullet HCl$ pueda tener la capacidad de evitar que el Se(IV) se oxide a Se(VI), pero no tiene la capacidad

B2

de reducir el Se(VI) a Se(IV). La concentración de persulfato en la Muestra de Ensayo 9 disminuye de 1008 a menos de 50 ppm. Esto muestra que el agente reductor ha reaccionado eficazmente con todo el persulfato.

Además, y similar al $Na_2S_2O_3$, puede ser necesaria una concentración umbral de $NH_2OH•HCl$ para cambiar el Se(VI) a Se(IV) o para evitar que el Se(IV) cambie a Se(VI), cuando el persulfato está presente. Después del calentamiento, el ORP de la Muestra de Ensayo 9 aumenta de 505 a 520 +mV y el pH disminuye de 2,10 a 1,83. Básicamente, la adición del agente reductor $NH_2OH•HCl$ evita que la mayor parte del selenito se oxide a selenato. Una parte del selenito adicionado se pierde en la solución, aproximadamente 300 ppb, pero no en la misma extensión que la Muestra de Ensayo 7 donde se usaba NaHS.

Muestra de Ensayo 10, Control, Sin Se(IV) o Se(VI), Sin Agente Reductor, en Filtrado 2010:

La Muestra de Ensayo 10 es una muestra de control sin la adición de Se(IV) o Se(VI) o un agente reductor. Aunque no haya adición de cualquiera de Se(IV) o Se(VI) a la muestra de control, el filtrado ya tiene selenio presente. Basándose en el análisis de la solución de adición de partida del Filtrado 2010, la concentración de selenito esperada en la Muestra de Ensayo 10 es 2,35 ppb y de selenato 782 ppb. En la muestra no calentada, la concentración medida de selenito disuelto es 3,32 ppb y de selenato 775 ppb. La concentración de selenio disuelto total medida es 778 frente a 784 ppb esperada, con una diferencia de 6 ppb. En la muestra calentada, la concentración medida de selenito disuelto es 2,55 ppb y de selenato es 782 ppb. La concentración de selenio disuelto total medida es 785 frente a 784 ppb esperada, con una diferencia de 1 ppb. Se miden concentraciones similares de selenito y selenato en las muestras calentada frente a no calentada, y se obtienen comprobaciones razonables entre las concentraciones de selenio disuelto total medidas y esperadas para, básicamente una muestra duplicada. No se observa precipitado en ninguna de las muestras no calentada o calentada. Después del calentamiento, el ORP de la Muestra de Ensayo aumenta de 378 a 436 +mV, y el pH disminuye de 6,68 a 3,94. La concentración de persulfato en la Muestra de Ensayo disminuye de 888 a 792 ppm. No se observa precipitado en ninguna de las muestras no calentada o calentada.

Muestra de Ensayo 11, Control, Con Se(IV), Sin Agente Reductor en Filtrado 2010:

La Muestra de Ensayo 11 es una muestra de control con la adición de Se(IV) pero sin un agente reductor. Basándose en el análisis de la solución de adición de partida de Se(IV), o selenito y la solución de partida de Filtrado 2010, la concentración de selenito esperada en la Muestra de Ensayo 11 es de 957 ppb y de selenato 782 ppb. En la muestra no calentada, la concentración medida de selenito disuelto es de 2,72 ppb y de selenato es 1540 ppb. La concentración de selenio disuelto total medida es 1543 frente a 1739 ppb esperada, con una diferencia de 196 ppb. En la muestra calentada, la concentración medida de selenito disuelto es 2,44 ppb y de selenato es 1958 ppb. La concentración de selenio disuelto total medida es 1960 frente a 1739 ppb esperada, con una diferencia de 221 ppb. Se miden concentraciones similares de selenito en las muestras calentada frente a no calentada. Las concentraciones de selenato medidas son diferentes en las muestras calentada frente a no calentada, 1998 frente a 1540 ppb. Se obtiene una tendencia de especiación de selenio similar a la Muestra de Ensayo 2, también adicionada con Se(IV). La presencia de persulfato sin un agente reductor favorece la formación de Se(VI) y parece que está potenciada por el calentamiento a 55 ºC. No se observó precipitado en ninguna de las muestras no calentada o calentada, aunque hay aún un diferencia de aproximadamente 200 ppb entre las concentraciones de selenio disuelto total medidas y esperadas. Básicamente, se observa esta misma diferente (aproximadamente 200 ppb) para la Muestra de Ensayo 2, lo que sugiere que una parte del selenito adicionado se pierde por la reacción de precipitación con calcio soluble. El calcio soluble del Filtrado 2010 es mucho menor que en la solución sintética, como se indica en la Tabla 11, 851 ppm medidas frente a aproximadamente 5650 ppm, pero aún está presente en un gran exceso de concentración respecto al selenio disuelto.

Tabla 11 - Análisis Elemental del Filtrado 2010 por ICP-MS, ppm

11B	23 Na	24 Mg	39 K	40 Ca
341	64	1204	19	851

Después del calentamiento, el ORP de la Muestra de Ensayo aumenta de 379 a 457 +mV, y el pH disminuye de 6,68 a 3,93. La concentración de persulfato en la Muestra de Ensayo disminuye de 888 a 821 ppm.

Muestra de Ensayo 12, Con Se(IV), Con NaHS, en Filtrado 2010:

La Muestra de Ensayo 12 consiste en la adición de selenito, o Se(IV), y NaHS con el Filtrado 2010. Basándose en el análisis de la solución de adición de partida de Se(IV), o selenito, la concentración de selenito esperada añadida a la Muestra de Ensayo 12 es 955 ppb. En la muestra no calentada, la concentración medida de selenito disuelto es 3,35 ppb y de selenato es 774 ppb. La concentración de selenio disuelto total medida es 777 frente a 1739 ppb esperada, con una diferencia de 962 ppb. Las 777 ppb es una concentración similar a la medida en el Filtrado 2010 de partida, 784 ppb, y la diferencia de 962 ppb es muy cercana a la concentración de selenito añadido de 955 ppb. En la muestra calentada, la concentración medida de selenito disuelto es 6,65 ppb y de selenato es 777 ppb. La concentración de selenio disuelto total medida es 784 frente a 1739 ppb esperada, con una diferencia de 955 ppb. Las 955 ppb coinciden con la concentración de selenito añadido y es el mismo resultado obtenido para la Muestra de Ensayo 7. Una vez más, parece que la adición puntual de Se(IV) se pierde en la Muestra de Ensayo. Aunque sin desear quedar ligado a teoría alguna, esto puede explicarse posiblemente por la reacción química donde el azufre elemental se forma como producto.

$$S_2O_8^{2-} + SH^- + OH^- \rightarrow 2SO_4^{2-} + S + H_2O \qquad E = 2,49\ V.$$

Aunque sin desear quedar ligado a teoría alguna, es posible que el azufre elemental se combine con el selenio elemental para formar disulfuro de selenio, SeS_2. Se observan partículas en el fondo del frasco de ensayo de vidrio. Otra posibilidad es que el selenito pueda haber reaccionado con la alta concentración de calcio soluble (aproximadamente 100 ppm) en la muestra de ensayo para formar selenito de calcio monohidrato ($CaSeO_3 \cdot H_2O$). El $CaSeO_3 \cdot H_2O$ tiene una constante del producto de solubilidad (K_{sp}) de solo $1 \times 10^{-7,27}$ a 25 °C, lo que indica una solubilidad muy baja. Para comparación, el fluoruro de calcio (CaF_2) tiene una $K_{sp} = 3,9 \times 10^{-11}$, que tiene una solubilidad incluso menor que el $CaSeO_3 \cdot H_2O$. Aunque no en la misma extensión, la

Muestra de Ensayo 2 muestra que una porción del selenito añadido se perdió en la solución, aproximadamente 200 ppb. Después del calentamiento, el ORP de la Muestra de Ensayo aumenta de 253 a 321 +mV, y el pH disminuye de 7,35 a 6,85. La concentración de persulfato en la Muestra de Ensayo disminuye de 1008 a 120 ppm. Esto muestra que el agente reductor ha reaccionado con la mayor parte, pero no con todo el persulfato. La adición del agente reductor NaHS posiblemente provoca un aumento en la cantidad de selenito añadido, o Se(IV), que cae fuera de la solución o precipitado, y no cambia el estado de oxidación del resto de selenio disuelto. Permanece como Se(VI).

Muestra de Ensayo 13, Con Se(IV), Con $Na_2S_2O_3$, en Filtrado 2010:

La Muestra de Ensayo 13 consiste en la adición de selenito, o Se(IV), y $Na_2S_2O_3$, con el Filtrado 2010. Basándose en el análisis de la solución de adición de partida de Se(IV), o selenito, la concentración de selenito esperada añadida a la Muestra de Ensayo 13 es de 955 ppb. En la muestra no calentada, la concentración medida de selenito disuelto es 461 ppb y de selenato es 771 ppb. La concentración de selenio disuelto total medida es 1232 frente a 1739 ppb esperada, con una diferencia de 507 ppb. No se observa precipitado en las muestras no calentada o calentada. Esto sugiere que una parte del Se(IV) puede haberse reducido adicionalmente con $Na_2S_2O_3$ a selenio elemental, una forma muy volátil, y se pierde de la muestra. En la muestra calentada, la concentración medida de selenito disuelto es 3,10 ppb y de selenato es 777 ppb. La concentración de selenio disuelto total medida es 780 frente a 1739 ppb esperada, con una diferencia de 959 ppb. Las 780 ppb es una concentración similar a la medida en el Filtrado 2010 de partida, 784 ppb, y la diferencia de 959 ppb es muy cercana a la concentración de selenito añadido de 955 ppb. Después del calentamiento, el Se(IV) restante puede haberse reducido adicionalmente con $Na_2S_2O_3$ a selenio elemental, una forma muy volátil, y se pierde de la muestra. Si esto lo que sucede, la re-emisión de selenio elemental no se desea para fines de aplicación comercial.

Aunque no se observó un precipitado en las muestras no calentada o calentada, esto no significa que no haya un precipitado. La cantidad de precipitado puede ser muy ligera y difícil de ver. Si este es el caso, entonces por la misma razón que para las Muestras de Ensayo 7 y 12, el selenito puede haber reaccionado con la alta concentración de calcio soluble (aproximadamente 100 ppm) en la Muestra de Ensayo 13 para formar selenito

de calcio monohidrato ($CaSeO_3 \cdot H_2O$). El calentamiento de la muestra provocó que el selenito añadido adicional precipitara. Después del calentamiento, el ORP de la Muestra de Ensayo 13 aumenta de 253 a 321 +mV, y el pH disminuye de 6,77 a 3,81. La concentración de persulfato en la Muestra de Ensayo disminuye de 888 a menos de 50 ppm. Esto muestra que el agente reductor ha reaccionado eficazmente con todo el persulfato.

Basándose en la determinación de la valoración con persulfato se determina que existe un exceso de $Na_2S_2O_3$ en la muestra calentada. El exceso es equivalente a 552 ppm de persulfato. Esto sugiere que es necesaria una concentración de $Na_2S_2O_3$ menor de 10,4 mM, probablemente cercana a 6,4 mM. La adición de agente reductor $Na_2S_2O_3$ posiblemente provoca un aumento en la cantidad de selenito añadido, o Se(IV), que cae fuera de la solución o precipitado, y no cambia el estado de oxidación del resto del selenio disuelto. Este permaneció como Se(VI). El calentamiento de la muestra provoca que el selenito añadido adicional precipite.

Muestra de Ensayo 14, Con Se(IV), Con $NH_2OH \cdot HCl$, en Filtrado 2010:

La Muestra de Ensayo 14 consiste en la adición de selenito, o Se(IV), y $NH_2OH \cdot HCl$ con el Filtrado 2010. Basándose en el análisis de la solución de adición de partida de Se(IV), o selenito, la concentración de selenito esperada añadida a la Muestra de Ensayo 14 es 955 ppb. En la muestra no calentada, la concentración medida de selenito disuelto es 682 ppb y de selenato es 790 ppb. La concentración de selenio disuelto total medida es 1472 frente a 1739 ppb esperada, con una diferencia de 267 ppb. En la muestra calentada, la concentración medida de selenito disuelto es 667 ppb y de selenato es 800 ppb. La concentración de selenio disuelto total medida es 1467 frente a 1739 ppb esperada, con una diferencia de 272 ppb. Se miden concentraciones similares de selenito y selenato en las muestras calentada frente a no calentada. Las concentraciones de selenato medidas en las muestras no calentada y calentada son cercanas a la concentración de selenato medida en el Filtrado 2010. No se observa precipitado en ninguna de las muestras no calentada o calentada, aunque hay una diferencia de aproximadamente 270 ppb entre las concentraciones de selenio disuelto total medidas y esperadas. Estos resultados son similares a los obtenidos para la Muestra de Ensayo 9.

Aunque no se observó un precipitado en las muestras no calentada o calentada, esto no significa que no haya un precipitado. La cantidad de

precipitado puede ser muy ligera y difícil de ver. Si este es el caso, entonces por la misma razón que para las Muestras de Ensayo 7 y 12 y 13, el selenito puede haber reaccionado con la alta concentración de calcio soluble (aproximadamente 100 ppm) en la Muestra de Ensayo 14 para formar el selenito de calcio monohidrato ($CaSeO_3 \cdot H_2O$). El calentamiento de la muestra no provoca que el selenito añadido adicional precipite como con la Muestra de Ensayo 13. Después del calentamiento, el ORP de la Muestra de Ensayo 14 disminuye ligeramente de 476 a 453 +mV, y el pH disminuye de 2,19 a 2,09. La concentración de persulfato en la Muestra de Ensayo 14 disminuye de 1008 a menos de 50 ppm. Esto muestra que el agente reductor ha reaccionado eficazmente con todo el persulfato.

Basándose en la determinación de la valoración con persulfato se determina que hay un exceso de $NH_2OH \bullet HCl$ aún en la muestra calentada. El exceso es equivalente a 480 ppm de persulfato. Esto sugiere que es necesaria una concentración de $NH_2OH \bullet HCl$ de menos de 12,1 mM, probablemente cercana a 7,9 mM. La diferencia entre la concentración de selenio disuelto medida y esperada es de 196 ppb para la Muestra de Ensayo 11, la muestra de control. Para la Muestra de Ensayo 14 la diferencia es ligeramente mayor, de 267 y 272 ppb, respectivamente, para las muestras no calentada y calentada. El calentamiento de la muestra no provoca que el selenito añadido adicional precipite. La adición del agente reductor $NH_2OH \bullet HCl$ posiblemente provoca un aumento en la cantidad de selenito añadido, o Se(IV), que cae fuera de la solución o precipitado, y no cambia el estado de oxidación del resto del selenio disuelto. Este permaneció como Se(VI). Básicamente, la adición del agente reductor $NH_2OH \bullet HCl$ evita que la mayor parte del selenito se oxide a selenato.

Comparación de los Resultados para los Agentes Reductores y su Efecto sobre la Especiación de Selenio:

Las observaciones específicas para las Muestras de Ensayo que tienen un agente reductor solo a una concentración son: (1) se evalúan tres agentes reductores sin presencia de persulfato, con la adición de selenato ($Se(VI)O_4^{2-}$), y en una solución sintética, Muestras de Ensayo 4 a 6. Únicamente, el $Na_2S_2O_3$ tiene la capacidad de cambiar el selenato ($Se(VI)O_4^{2-}$) a selenito ($Se(IV)O_3^{2-}$) y no se ve afectado por el calentamiento. Este resultado puede ser dependiente de la concentración porque no hay persulfato presente para consumir parte del $Na_2S_2O_3$; (2) los tres agentes reductores se evalúan en presencia de persulfato,

con la adición de selenito ($Se(IV)O_3^{2-}$), y en una solución sintética, Muestras de Ensayo 7 a 9. Todo el selenito se pierde usando NaHS. Básicamente, todo el selenito se cambia a selenato usando $Na_2S_2O_3$. Una parte del selenito se pierde pero el selenio disuelto restante queda sin cambios como selenito ($Se(IV)O_3^{2-}$) usando $NH_2OH•HCl$ y no se ve afectado por el calentamiento; y (3) los tres agentes reductores se evalúan en presencia de persulfato, con la adición de selenito ($Se(IV)O_3^{2-}$) y en el Filtrado 2010, Muestras de Ensayo 12 a 14. Básicamente, todo el selenito se pierde usando NaHS. Solo una parte del selenito se pierde en la muestra no calentada, pero, básicamente, todo el selenito se pierde en la muestra calentada usando $Na_2S_2O_3$. Una parte del selenito se pierde pero el selenio disuelto restante permanece sin cambiar como selenito ($Se(IV)O_3^{2-}$) usando $NH_2OH•HCl$ y no se ve afectado por el calentamiento. También la concentración absoluta de selenito disuelto, 667 ppb, es muy parecido al resultado usando la solución sintética con persulfato, 618 ppb, y $NH_2OH•HCl$.

Basándose en los resultados para esta parte de la memoria descriptiva, se llega a diversas conclusiones generales: (1) la presencia de persulfato ($S_2O_8^{2-}$) o peroxidisulfato en solución afecta al estado de oxidación del selenio, favoreciendo la formación de selenato ($Se(VI)O_4^{2-}$). Esto significa que el selenito ($Se(IV)O_3^{2-}$) cambiará a selenato ($Se(VI)O_4^{2-}$) mientras que el selenato ($Se(VI)O_4^{2-}$) permanecerá sin cambios; (2) el calentamiento de una Muestra de Ensayo de temperatura ambiente a 55 ºC durante quince horas en presencia de persulfato aumenta la cantidad de selenito ($Se(IV)O_3^{2-}$) oxidado a selenato ($Se(VI)O_4^{2-}$); y (3) la concentración de selenio disuelto total medida y esperada es razonable para todas las Muestras de Ensayo, Muestras de Ensayo 3 a 6, adicionadas con selenato ($Se(VI)O_4^{2-}$). Este no es el caso para las Muestras de Ensayo adicionadas con selenito ($Se(IV)O_3^{2-}$) y se cree que está relacionado con la baja solubilidad del $CaSeO_3•H_2O$. Más específicamente, basándose en los resultados obtenidos para las muestras de ensayo que contienen los agentes reductores individuales se llega a las siguientes conclusiones: (1) se evalúan tres agentes reductores sin la presencia de persulfato, con adición de selenato ($Se(VI)O_4^{2-}$), y en una solución sintética, Muestras de Ensayo 4 a 6. Únicamente, el $Na_2S_2O_3$ tiene la capacidad de cambiar el selenato ($Se(VI)O_4^{2-}$) a selenito ($Se(IV)O_3^{2-}$) y no se ve afectado por el calentamiento. Este resultado puede ser dependiente de la concentración porque no hay persulfato presente

para consumir nada del $Na_2S_2O_3$; (2) se evalúan tres agentes reductores en presencia de persulfato, con la adición de selenito ($Se(IV)O_3^{2-}$), y en una solución sintética, Muestras de Ensayo 7 a 9. Todo el selenito se pierde usando NaHS, lo que se cree que se debe a precipitación. Básicamente, todo el selenito se cambia a selenato usando $Na_2S_2O_3$. Una parte del selenito se pierde pero el selenio disuelto restante permanece sin cambiar como selenito ($Se(IV)O_3^{2-}$) usando $NH_2OH•HCl$ y no se ve afectado por el calentamiento; y (3) se evalúan tres agentes reductores en presencia de persulfato, con la adición de selenito ($Se(IV)O_3^{2-}$) en el Filtrado 2010, Muestras de Ensayo 12 a 14. Básicamente, todo el selenito se pierde usando NaHS, lo que se cree que se debe a precipitación. Se pierde únicamente una parte del selenito en la muestra sin calentar, pero se pierde básicamente, todo el selenito en la muestra calentada usando $Na_2S_2O_3$. Una parte del selenito se pierde pero el selenio disuelto restante permanece sin cambiar como selenito ($Se(IV)O_3^{2-}$) usando $NH_2OH•HCl$ y no se ve afectado por el calentamiento. También, la concentración absoluta de selenito disuelto, 667 ppb, es muy parecida al resultado usando la solución sintética con persulfato, 618 ppb y $NH_2OH•HCl$. Los resultados de esta parte de la memoria descriptiva ilustran que es posible alterar el estado de oxidación del selenio en un ART mediante el uso de uno o más agentes reductores divulgados en este documento, obteniendo de esta manera la forma más deseada, selenito ($Se(IV)O_3^{2-}$), para el tratamiento del agua residual. También, se observó que el NaHS puede precipitar el selenito ($Se(IV)O_3^{2-}$). Volviendo a las Figuras 56 a 58, estas Figuras son gráficos que ilustran diversos resultados de esta parte de la memoria descriptiva.

Evaluación de los Agentes Reductores y su Efecto Potencial sobre la Re-emisión de Mercurio en un Tanque de Recirculación de un Absorbedor (ART) de un WFGD:

Se ha descubierto que la cantidad de mercurio disuelto aumenta a medida que aumenta el potencial de oxidación-reducción (ORP) de una suspensión o solución del tanque de recirculación del absorbedor (ART). El mercurio ionizado, o Hg^{2+}, es estable en la suspensión o solución del ART, lo que significa que el potencial para volatilización o re-emisión de mercurio es muy bajo. Parece que un entorno más oxidante, con mayor ORP, en la suspensión o solución del ART tiende a favorecer que exista más mercurio en su estado totalmente oxidado y estable de Hg^{2+}. Se evalúan diversos agentes

reductores en este documento para determinar su eficacia para reaccionar con persulfato y reducir el potencial de oxidación-reducción (ORP). Se estudian los tres agentes reductores anteriores para determinar su eficacia para prevenir la precipitación de manganeso y su efecto sobre el estado de oxidación de selenio en estudios discontinuos a escala experimental.

Para el estudio a escala experimental sobre la precipitación de manganeso los resultados muestran que tanto el tiosulfato sódico como el HAH son eficaces para prevenir la precipitación de manganeso en las Muestras de Ensayo que contienen persulfato, mientras que hidrosulfuro sódico no evita la precipitación del manganeso. También, basándose en la concentración mM necesaria para reaccionar completamente con aproximadamente 1000 ppm de persulfato, se encuentra que el tiosulfato sódico es el agente reductor más eficaz seguido de HAH y después hidrosulfuro sódico.

Los resultados del estudio anterior sobre la especiación de selenio muestran que la presencia de persulfato ($S_2O_8^{2-}$) o peroxidisulfato en la solución afecta al estado de oxidación del selenio favoreciendo la formación de selenato ($Se(VI)O_4^{2-}$). También, el calentamiento de una Muestra de Ensayo de temperatura ambiente a 55 °C durante 15 horas en presencia de persulfato aumenta la cantidad de selenito ($Se(IV)O_3^{2-}$) oxidado a selenato ($Se(VI)O_4^{2-}$). Cuando se usan agentes reductores, el $Na_2S_2O_3$ tiene la capacidad de cambiar el selenato ($Se(VI)O_4^{2-}$) a selenito ($Se(IV)O_3^{2-}$) sin presencia de persulfato y no se ve afectado por el calentamiento. Este resultado puede ser dependiente de la concentración porque no hay persulfato presente para consumir todo el $Na_2S_2O_3$. En presencia de persulfato todo el selenito se pierde usando NaHS, lo que se cree que se debe a precipitación. Básicamente, todo el selenito se cambia a selenato usando $Na_2S_2O_3$. Una parte del selenito se pierde pero el selenio disuelto restante permanece sin cambiar como selenito ($Se(IV)O_3^{2-}$) usando $NH_2OH{\bullet}HCl$ y no se ve afectado por el calentamiento. Los resultados de esta parte de la memoria descriptiva muestran la posibilidad de alterar el estado de oxidación del selenio en un ART mediante el uso de agentes reductores para obtener la forma más deseada del selenio, selenito ($Se(IV)O_3^{2-}$), para el tratamiento del agua residual. También, se observa que el NaHS puede hacer precipitar el selenito ($Se(IV)O_3^{2-}$).

Ahora, los tres mismos agentes reductores se evalúan para determinar su efecto sobre la re-emisión de mercurio usando dos soluciones de ensayo

diferentes que contienen persulfato, una solución sintética y el Filtrado 2010 de ART. Se ha descubierto que la adición de un agente reductor tiende a reducir el ORP de una Muestra de Ensayo. Por lo tanto, la adición de un agente reductor a un ART puede tener el efecto de alterar el estado de oxidación del mercurio y aumentará el potencial para la formación de mercurio elemental y la re-emisión posterior de mercurio.

Experimentos de Adición de Mercurio:

Se evalúan tres agentes reductores, hidrosulfuro sódico (NaHS), tiosulfato sódico ($Na_2S_2O_3$) y HAH ($NH_2OH•HCl$) para su efecto sobre la re-emisión de mercurio en dos soluciones de ensayo que contienen persulfato: (i) una solución preparada en el laboratorio o sintética; y (ii) el Filtrado 2010 de ART. Ambas soluciones de ensayo contienen persulfato a una concentración aproximada de 1000 ppm. Se preparan dos soluciones sintéticas con $CaCl_2$ a 10000 ppm de cloruro (5650 ppm Ca). Se usa $CaCl_2•2H_2O$ de calidad certificada por ACS para preparar las soluciones sintéticas. Una de las soluciones sintéticas tiene 1000 ppm de persulfato ($S_2O_8^{2-}$) y la otra no contiene persulfato y sirve como control. Se añade persulfato como peroxidisulfato o persulfato sódico, con una pureza del 98 por ciento (adquirido en Alpha Aesar). La secuencia de adición es que el agente reductor se añade a la solución de ensayo y la solución de adición de mercurio se añade al final. La razón para esta secuencia de adición es evitar la reacción de la solución de adición de mercurio solo con el agente reductor. La concentración de ensayo de mercurio, añadido como $HgCl_2$, se calcula a 100 ppb, la concentración aproximada típicamente encontrada en muestras de filtrado de ART donde no está ocurriendo la re-emisión de mercurio, pero es dependiente de carbón.

La concentración de cada agente reductor añadido depende de la cantidad necesaria determinada en los ensayos previos para reaccionar químicamente de forma completa con la concentración de persulfato presente, cercana a 1000 ppm, en cada solución de ensayo. Para NaHS, la cantidad añadida está en una concentración de 24,2 mM. La concentración mM de persulfato a 1000 ppm es igual a 5,2 mM. El hidrosulfuro (HS^-) es la especie que reacciona con persulfato. Teóricamente, la reacción química entre el hidrosulfuro y el persulfato debería ocurrir a una proporción molar de 1,0, pero no obstante ocurre a una proporción molar $HS^-/S_2O_8^{2-}$ entre 4 y 5. Se cree que la forma protonada de hidroxilamina, NH_3OH^+, es la especie que reacciona con

el persulfato. La reacción química entre el NH_3OH^+ y el persulfato debería ocurrir en una proporción molar de 2,0 y requiere una concentración de 10,4 mM de HAH (NH_2OH•HCl). Se encuentra que es necesaria una concentración de 9,1 mM de HAH para la solución sintética y una concentración mayor de 12,1 mM para el Filtrado 2010 de ART. La reacción química entre el tiosulfato y el persulfato debería ocurrir a una proporción molar de 2,0 y requiere una concentración de 10,4 mM de $Na_2S_2O_3$. Esta es la concentración de $Na_2S_2O_3$ usada en esta parte de la memoria descriptiva.

Inicialmente, cada Muestra de Ensayo de 190 gramos se prepara añadiendo en primer lugar la cantidad calculada y pesada de agente reductor a un frasco Nalgene de boca ancha individual de 250 ml, seguido de la cantidad y tipo apropiados de solución de ensayo y finalmente la solución de adición de mercurio. El ORP y pH se determinan en cada una de las soluciones de ensayo de control y las muestras a temperatura ambiente. Después de las mediciones, se transfieren dos muestras divididas de 90 gramos de cada solución de ensayo a frascos I-Chem de vidrio transparente de 125 ml. El Conjunto de Ensayo A se deja reposar a temperatura ambiente mientras que el Conjunto de Ensayo B se calienta a 55 °C. Después del calentamiento a 55 °C durante 15 horas las muestras se dejan enfriar a temperatura ambiente y el ORP y el pH se miden sobre las Muestras de Ensayo y de control para ambos Conjuntos de Ensayo y los resultados se muestran en la Tabla 12 a continuación. Las concentraciones de persulfato se miden por el método de valoración en la solución sintética y el Filtrado 2010 de ART para determinar sus concentraciones de partida y en todas las Muestras de Ensayo después del calentamiento donde se había añadido persulfato. Cada unas de las Muestras de Control y de Ensayo de ambos Conjuntos de Ensayo se envían al Southern Research Institute (SRI) para el análisis de mercurio disuelto usando el Método EPA 1631e, Mercurio en Agua, Oxidación, Purga y Atrapamiento y Espectrometría de Fluorescencia Atómica con Vapor Frío. No es necesaria la conservación de la muestra. También, para las Muestras de Ensayo donde se observa un precipitado, se realiza el análisis de mercurio total.

Tabla 12 - Resultados del Ensayo para el Efecto de los Diversos Agentes Reductores sobre la Re-Emisión de Mercurio

Agente Reductor	Ensayo	No calentado						Calentada					
		ORP (+mV)	pH	Hg, sol. (ppb)	Hg Total (ppb)	$S_2O_8^{2-}$ (ppm)	Precipitado	ORP (+mV)	pH	Hg, sol. (ppb)	Hg Total (ppb)	$S_2O_8^{2-}$ (ppm)	Precipitado
Solución Sintética						1008							
Control sin Hg sin Persulfato sin agente reductor	1	466	5,89	0,001			N	461	8,00	0,002			N
Control con Hg sin Persulfato sin agente reductor	2	462	4,39	43,6			N	454	4,75	94,7			N
NaHS con Hg sin Persulfato	3	−413	10,21	0,793	53,7		S, ligera tinción verde, precipitado muy ligero	−376	7,71	0,211	49,2		S, ligera tinción verde, precipitado muy ligero
$Na_2S_2O_3$ con Hg sin Persulfato	4	45	5,90	0,791			N	81	6,25	0,467			N
$NH_2OH \cdot HCl$ con Hg sin Persulfato	5	120	3,99	36,2			N	132	3,86	71,6			N
Control sin Hg con Persulfato sin agente reductor	6	326	6,19	0,039			N	1005	3,26	2,92	2,97	888	S, ligera tinción parda, pequeña cantidad de precipitado
Control con Hg con Persulfato sin agente reductor	7	374	4,32	104			N	1033	3,18	112	98,0	888	S, ligera tinción parda, pequeña cantidad de precipitado

Agente Reductor	Ensayo	No calentado						Calentada					
		ORP (+mV)	pH	Hg, sol. (ppb)	Hg Total (ppb)	$S_2O_8^{2-}$ (ppm)	Precipitado	ORP (+mV)	pH	Hg, sol. (ppb)	Hg Total (ppb)	$S_2O_8^{2-}$ (ppm)	Precipitado
NaHS (Hidrosulfuro Sódico) con Persulfato y Hg	8	308	5,66	3,47	34,2		S, gran cantidad de precipitado	621	3,11	5,75	127	< 50	S, gran cantidad de precipitado., pequeñas partículas flotantes
$Na_2S_2O_3$ (Tiosulfato Sódico) con Persulfato y Hg	9	124	5,57	91,8			N	318	3,02	81,4	93,3	< 50*	S, pequeña cantidad de precipitado
$NH_2OH \cdot HCl$ (Clorhidrato de Hidroxilamina) con Persulfato y Hg	10	428	2,73	94,2			N	486	1,94	1,12		48	N
Filtrado 2010 de ART						888							
Control sin Hg sin agente reductor	11	344	6,66	27,7			N	399	4,99	28,4		792	N
Control con Hg sin agente reductor	12	334	6,57	133			N	397	4,40	125		792	N
NaHS (Hidrosulfuro Sódico) con Hg	13	263	7,43	12,4	115		S, gran cantidad de precipitado	263	7,27	31,5	212	< 50	S, gran cantidad de precipitado
$Na_2S_2O_3$ (Tiosulfato Sódico) con Hg	14	121	6,63	120			N	259	4,83	93,3		< 50*	N

Agente Reductor	Ensayo	No calentado						Calentada					
		ORP (+mV)	pH	Hg, sol. (ppb)	Hg Total (ppb)	$S_2O_8^{2-}$ (ppm)	Precipitado	ORP (+mV)	pH	Hg, sol. (ppb)	Hg Total (ppb)	$S_2O_8^{2-}$ (ppm)	Precipitado
$NH_2OH \cdot HCl$ (Clorhidrato de Hidroxilamina) con Hg	15	393	3,00	115			N	461	2,07	119		< 50	N

*Basándose en los resultados de valoración con persulfato la cantidad $Na_2S_2O_3$ requerida para reaccionar con el persulfato presente en la muestra era mayor del 40 al 60%.

Muestra de Ensayo 1, Control, Sin Hg, Sin Agente Reductor, Sin Persulfato en la Solución Sintética:

La Muestra de Ensayo 1 es una muestra de control sin la adición de mercurio o un agente reductor o persulfato. Se usa $CaCl_2 \bullet 2H_2O$ de calidad certificada por ACS para preparar la solución sintética y el mercurio se mide a una concentración muy baja de 0,002 ppb en la solución madre de 10000 ppm de cloruro que no contiene persulfato. No se observa cambio de color o precipitado en ninguna de las Muestras de Ensayo, como se muestra en la Figura 59. En este punto y en la siguientes fotografías la muestra "B" es la muestra calentada. Después del calentamiento, el ORP de la muestra de ensayo permanece básicamente constante, de 466 a 461 +mV, y el pH aumenta ligeramente de 5,89 a 6,00.

Muestra de Ensayo 2, Control, Con Hg, Sin Agente Reductor, Sin Persulfato en la Solución Sintética:

La Muestra de Ensayo 2 es una muestra de control con la adición de mercurio pero sin un agente reductor o persulfato. La concentración de mercurio soluble medida en las Muestras de Ensayo no calentada y calentada es 43,6 y 94,7 ppb, respectivamente. La gran diferencia en la concentración de mercurio soluble para las muestras no puede explicarse. El calentamiento de una muestra debería crear la posibilidad de alguna pérdida de mercurio, aunque la muestra calentada tenga una mayor concentración de mercurio soluble. La concentración calculada de mercurio soluble añadido a las muestras de ensayo es de 100 ppb y la muestra calentada está solo ligeramente por debajo de esta concentración esperada.

No se observa cambio de color o precipitado en ninguna de las Muestras de Ensayo, como se muestra en la Figura 60. Después del calentamiento, el ORP de la muestra de ensayo permanece básicamente constante, de 462 a 454 +mV, y el pH aumenta ligeramente de 4,39 a 4,75.

Muestra de Ensayo 3, Control, Con Hg, Con NaHS, Sin Persulfato en la Solución Sintética:

La Muestra de Ensayo 3 es una muestra de control con la adición de mercurio y NaHS pero sin persulfato en la solución sintética. La concentración de mercurio soluble medida en las muestras de ensayo no calentada y calentada es de 0,79 y 0,21 ppb, respectivamente. Estos valores representan una pérdida significativa de mercurio soluble respecto a la concentración

esperada de aproximadamente 100 ppb. También, puesto que se observan precipitados muy ligeros en ambas Muestras de Ensayo se realiza por tanto el análisis de mercurio total. La concentración de mercurio total medida en las Muestras de Ensayo no calentada y calentada es de 53,7 y 49,2 ppb, respectivamente. Basándose en los valores de mercurio total, la mayor parte del mercurio retenido ha precipitado. Sin embargo, aún hay una pérdida del 50 por ciento de mercurio que se pierde para ambas muestras. Aunque sin desear quedar ligado a teoría alguna, la pérdida puede ser atribuida posiblemente a la reducción de mercurio ionizado al estado elemental, y la posterior pérdida por volatilización. Hubo una ligera tinción de color verde y se formó un precipitado muy ligero en ambas muestras no calentada y calentada, como se muestra en la Figura 61. Después del calentamiento, el ORP de la Muestra de Ensayo aumenta de -413 a -376 mV y el pH disminuye de 10,21 a 7,71. Una lectura de milivoltios negativa para ORP representa un entorno de solución reductor y es la única Muestra de Ensayo con un ORP negativo. Debe observarse que para las Muestras de Ensayo, cuando se añade agente reductor, se añade la misma concentración de cada agente reductor, esté presente el persulfato o no. Esto significa que las Muestras de Ensayo que no contienen persulfato la concentración de agente reductor no reaccionado es mayor.

Muestra de Ensayo 4, Control, Con Hg, Con $Na_2S_2O_3$, Sin Persulfato en la Solución Sintética:

La Muestra de Ensayo 4 es una muestra de control con la adición de mercurio y $Na_2S_2O_3$ pero sin persulfato en la solución sintética. La concentración de mercurio soluble medida en las Muestras de Ensayo no calentada y calentada es de 0,79 y 0,47 ppb, respectivamente. Estos valores representan una pérdida significativa de mercurio soluble respecto a la concentración esperada de aproximadamente 100 ppb. Aunque sin desear quedar ligado a teoría alguna, la pérdida puede ser atribuida posiblemente a la reducción de mercurio ionizado al estado elemental, y la posterior pérdida por volatilización. No se observa cambio de color o precipitado en ninguna de las Muestras de Ensayo, como se muestra en la Figura 62. Después del calentamiento, el ORP de la Muestra de Ensayo aumenta de 45 a 81 +mV y el pH aumenta ligeramente de 5,90 a 6,25.

Muestra de Ensayo 5, Control, Con Hg, Con $NH_2OH \bullet HCl$, Sin Persulfato en la Solución Sintética:

La Muestra de Ensayo 5 es una muestra de control con la adición de mercurio y $NH_2OH•HCl$ pero sin persulfato en la solución sintética. La concentración de mercurio soluble medida en las Muestras de Ensayo no tratada y tratada es de 36,2 y 71,6 ppb, respectivamente. La gran diferencia en la concentración de mercurio soluble para las muestras no puede explicarse. El calentamiento de una muestra debería crear la posibilidad de alguna pérdida de mercurio, aunque la muestra calentada tenga una mayor concentración de mercurio soluble. Esta misma tendencia se observa para la Muestra de Ensayo 2. Estos valores representan una pérdida significativa de mercurio soluble a partir de una concentración esperada de aproximadamente 100 ppb. Aunque sin desear quedar ligado a teoría alguna, la pérdida puede atribuirse posiblemente a la reducción de mercurio ionizado al estado elemental, y la posterior pérdida por volatilización.

No se observa precipitado en ninguna de las muestras no calentada o calentada, como se muestra en la Figura 63. Después del calentamiento, el ORP de la Muestra de Ensayo aumenta de 120 a 132 +mV y el pH disminuye ligeramente de 3,99 a 3,86. El ORP es mayor en la Muestra de Ensayo 5, en comparación con las Muestras de Ensayo 3 y 4, y tiene la mayor concentración de mercurio soluble retenido.

Muestra de Ensayo 6, Control, Sin Hg, Sin Agente Reductor, en Solución Sintética con 1000 ppm de Persulfato:

La Muestra de Ensayo 6 es una muestra de control sin la adición de mercurio o un agente reductor pero con persulfato en la solución sintética. La concentración de mercurio soluble medida en las Muestras de Ensayo no calentada y calentada es 0,04 y 2,92 ppb, respectivamente. Se espera que la concentración de mercurio soluble sea muy baja en la solución madre de cloruro con 10000 ppm que contiene persulfato. Sin embargo, se mide una mayor concentración para esta Muestra de Ensayo en comparación con la Muestra de Ensayo 1. Puesto que también se observó un precipitado en la Muestra de Ensayo calentada, se realiza el análisis de mercurio total. La concentración de mercurio total medida en la en la Muestra de Ensayo calentada es 2,97 ppb. Basándose en el valor de mercurio, total la mayor parte del mercurio está presente como mercurio soluble.

No se observa cambio de color o precipitado en la Muestra de Ensayo no calentada, pero hubo una ligera tinción de color pardo y se formó un

precipitado pardo en la muestra calentada, como se muestra en la Figura 64. Después del calentamiento, el ORP de la Muestra de Ensayo aumenta de 326 a 1005 +mV y el pH disminuye de 6,19 a 3,26.

La concentración de persulfato en la Muestra de Ensayo de control disminuye de 1008 a 888 ppm. Estos valores de persulfato son significativos porque muestran que cuando se calienta el persulfato a 55 ºC, la temperatura aproximada de un ART, este se descompone lentamente. En los ejemplos anteriores, el calentamiento de las muestras con concentraciones de persulfato similares a 80 ºC durante 15 horas descompuso todo el persulfato. Calentando las soluciones de ensayo a solo 55 ºC, puede determinarse también la eficacia del agente reductor para descomponer el persulfato, porque a 55 ºC la descomposición de persulfato no se ve influida en tan gran medida por el efecto del calentamiento.

Muestra de Ensayo 7, Control, Con Hg, Sin Agente Reductor, en Solución Sintética con 1000 ppm de Persulfato:

La Muestra de Ensayo 7 era una muestra de control con la adición de mercurio pero sin un agente reductor, y con persulfato en la solución sintética. La concentración de mercurio soluble medida en las Muestras de Ensayo no calentada y calentada era 104 y 112 ppb, respectivamente, y es parecida a la concentración esperada de 100 ppb. La muestra calentada tiene una concentración de mercurio soluble mayor y se observó esta misma tendencia para las Muestras de Ensayo 2 y 5. También, puesto que se observó un precipitado en la Muestra de Ensayo calentada, se realizó el análisis de mercurio total. La concentración de mercurio total medida en la Muestra de Ensayo calentada era de 98 ppb. Basándose en el valor de mercurio total, todo el mercurio está presente como mercurio soluble.

No se observa cambio de color o precipitados en la Muestra de Ensayo no calentada, pero hay una ligera tinción de color pardo y se forma un precipitado pardo en la muestra calentada, como se muestra en la Figura 65. Después del calentamiento, el ORP de la Muestra de Ensayo aumenta de 374 a 1033 +mV y el pH disminuye de 4,32 a 3,18. La concentración de persulfato en la Muestra de Ensayo de control disminuye de 1008 a 888 ppm y este resultado es similar al de la Muestra de Ensayo 6.

Muestra de Ensayo 8, Con Hg, Con NaHS, en Solución Sintética con 1000 ppm de Persulfato:

La Muestra de Ensayo 8 consiste en la adición de mercurio y NaHS con persulfato en la solución sintética. La concentración de mercurio soluble medida en las Muestras de Ensayo no calentada y calentada es 3,47 y 5,75 ppb, respectivamente. Estos valores representan una pérdida significativa de mercurio soluble respecto a la concentración esperada de aproximadamente 100 ppb. También se observan precipitados en ambas Muestras de Ensayo no calentada y calentada, y se realiza un análisis de mercurio total. La concentración de mercurio total medida en las Muestras de Ensayo no calentada y calentada es 34,2 y 127 ppb, respectivamente. Basándose en el valor de mercurio total, la mayor parte del mercurio retenido ha precipitado. Sin embargo, hay aproximadamente un 66 por ciento de pérdida de mercurio que se pierde para la muestra no calentada. La pérdida puede atribuirse posiblemente a la reducción de mercurio ionizado al estado elemental y la posterior pérdida por volatilización. La muestra calentada tiene una concentración de mercurio total mucho más cercana al valor esperado de 100 ppb.

No hay tinción de color del líquido, pero se forman grandes partículas beige en forma de copos en ambas muestras no calentada y calentada, como se muestra en la Figura 66. Después del calentamiento, el ORP de la Muestra de Ensayo aumenta de 308 a 621 +mV y el pH disminuye de 5,66 a 3,11. La concentración de persulfato en la Muestra de Ensayo disminuye de 888 a menos de 50 ppm.

Muestra de Ensayo 9, Con Hg, Con $Na_2S_2O_3$, en Solución Sintética con 1000 ppm de Persulfato:

La Muestra de Ensayo 9 consiste en la adición de mercurio y $Na_2S_2O_3$ con persulfato en la solución sintética. La concentración de mercurio soluble medida en las Muestras de Ensayo no calentada y calentada es de 91,8 y 81,4 ppb, respectivamente. Estos valores representan alguna pérdida de mercurio soluble respecto a la concentración esperada de aproximadamente 100 ppb. También, se observa un precipitado en la Muestra de Ensayo calentada y se realiza un análisis de mercurio total. La concentración de mercurio total medida en la Muestra de Ensayo calentada es de 93,3 ppb. Basándose en el valor de mercurio total, parte del mercurio retenido ha precipitado. La pérdida del 7 a 8 por ciento puede atribuirse, posiblemente, a la reducción del mercurio ionizado al estado elemental y la posterior pérdida por volatilización.

No hay cambio de color en los líquidos pero la muestra calentada tiene una pequeña cantidad de precipitado blanco, como se muestra en la Figura 67. Después del calentamiento, el ORP de la Muestra de Ensayo aumenta de 124 a 318 +mV y el pH disminuye de 5,57 a 3,02. La concentración de persulfato en la Muestra de Ensayo disminuye de 888 a menos de 50 ppm. Basándose en la determinación de la valoración con persulfato, se determina que hay un exceso de $Na_2S_2O_3$ aún en la muestra calentada. El exceso es equivalente a 432 ppm de persulfato. Esto sugiere que es necesaria una concentración de $Na_2S_2O_3$ menor de 10,4 mM, probablemente cercana a 7,0 mM.

Muestra de Ensayo 10, Con Hg, Con NH_2OH•HCl, en Solución Sintética con 1000 ppm de Persulfato:

La Muestra de Ensayo 10 consiste en la adición de mercurio y NH_2OH•HCl con persulfato en la solución sintética. La concentración de mercurio soluble medida en las Muestras de Ensayo no calentada y calentada es 94,2 y 1,12 ppb, respectivamente. La muestra calentada tiene una pérdida significativa de mercurio soluble respecto a la concentración esperada de aproximadamente 100 ppb. No se realiza un análisis de mercurio total sobre la muestra calentada porque no se observa precipitado. Aunque sin desear quedar ligado a teoría alguna, la pérdida puede atribuirse posiblemente a la reducción de mercurio ionizado al estado elemental, especialmente para este agente reductor, y potenciada por el calentamiento, que provoca el agotamiento de todo el persulfato disponible por reacción química redox dando como resultado un menor ORP y la posterior pérdida por volatilización.

No se observa precipitado en ninguna de las muestras no calentada o calentada, como se muestra en la Figura 68. Después del calentamiento, el ORP de la Muestra de Ensayo aumenta de 428 a 486 +mV y el pH disminuye ligeramente de 2,73 a 1,94. La concentración de persulfato en la Muestra de Ensayo disminuye de 888 a menos de 50 ppm.

Muestra de Ensayo 11, Control, Sin Hg, Sin Agente Reductor, en Filtrado 2010:

La Muestra de Ensayo 11 es una muestra de control sin la adición de mercurio o un agente reductor, y en el Filtrado 2010. La concentración de mercurio soluble medida en las Muestras de Ensayo no calentada y calentada es de 27,7 y 28,4 ppb, respectivamente. Puesto que no hay mercurio añadido a las muestras de ensayo, el mercurio soluble medido es la concentración

presente en el Filtrado 2010. No se observa cambio de color o precipitado en ninguna de las Muestras de Ensayo, como se muestra en la Figura 69. Después del calentamiento, el ORP de la muestra de ensayo aumenta de 344 a 399 +mV y el pH disminuye de 6,66 a 4,99. La concentración de persulfato en la muestra de control disminuye de 888 a 792 ppm.

Muestra de Ensayo 12, Control, Con Hg, Sin Agente Reductor, en Filtrado 2010:

La Muestra de Ensayo 12 es una muestra de control con la adición de mercurio pero sin un agente reductor en el Filtrado 2010. La concentración de mercurio soluble medida en las Muestras de Ensayo no calentada y calentada es 133 y 125 ppb, respectivamente. Estos valores son parecidos a la concentración esperada cuando se añade la contribución del mercurio del Filtrado 2010, aproximadamente 28 ppb, a la concentración de mercurio añadido calculada de 100 ppb. No se observa cambio de color o precipitado en cualquiera de las Muestras de Ensayo, como se muestra en la Figura 70. Después del calentamiento, el ORP de la muestra de ensayo aumenta de 334 a 397 +mV y el pH disminuye de 6,57 a 4,40. La concentración de persulfato en la muestra de ensayo disminuye de 888 a 792 ppm y es el mismo resultado que para la Muestra de Ensayo 11.

Muestra de Ensayo 13, Con Hg, Con NaHS, en Filtrado 2010:

La Muestra de Ensayo 13 consiste en la adición de mercurio y NaHS con el Filtrado 2010. La concentración de mercurio soluble medida en las Muestras de Ensayo no calentada y calentada es 12,4 y 31,5 ppb, respectivamente. Estos valores representan una pérdida significativa de mercurio soluble respecto a la concentración esperada de aproximadamente 128 ppb. También, se observan precipitados en ambas Muestras de Ensayo no calentada y calentada, y se realiza un análisis de mercurio total. La concentración de mercurio total medida en las Muestras de Ensayo no calentada y calentada es de 115 y 212 ppb, respectivamente. Basándose en el valor de mercurio total la mayor parte del mercurio retenida ha precipitado en ambas muestras. Sin embargo, aún hay aproximadamente una pérdida del 10 por ciento de mercurio que se pierde para la muestra no calentada. Aunque sin desear quedar ligado a teoría alguna, la pérdida puede atribuirse posiblemente a la reducción de mercurio ionizado al estado elemental y la posterior pérdida por volatilización. La muestra calentada tiene una concentración de mercurio total cercana a dos

veces el valor esperado de 128 ppb. Se investiga para determinar si se ha cometido un error en el factor de dilución o en el tamaño de muestra al calcular el resultado del análisis. La muestra se ensaya por duplicado obteniendo el mismo resultado. La muestra no calentada tiene partículas blancas más grandes que la muestra calentada, y también mayor cantidad de las mismas. Quizás haya alguna desviación en las partículas, lo que puede afectar a los resultados. También, la muestra calentada de la Muestra de Ensayo 8 muestra una tendencia similar en comparación con la muestra no calentada, pero no en la misma extensión que en la Muestra de Ensayo 13. No hay tinción del color en el líquido, pero se forman grandes partículas beige en forma de copos en ambas muestras no calentada y calentada, como se muestra en la Figura 71. Después del calentamiento, el ORP de la muestra de ensayo permanece sin cambiar a 263 +mV y el pH disminuye ligeramente de 7,43 a 7,27. La concentración de persulfato en la Muestra de Ensayo disminuye de 888 a menos de 50 ppm.

Muestra de Ensayo 14, Con Hg, Con $Na_2S_2O_3$, en Filtrado 2010:

La Muestra de Ensayo 14 consistía en la adición de mercurio y $Na_2S_2O_3$ con el Filtrado 2010. La concentración de mercurio soluble medida en las Muestras de Ensayo no calentada y calentada es 120 y 93,3 ppb, respectivamente. Estos valores representan alguna pérdida de mercurio soluble respecto a la concentración esperada de aproximadamente 128 ppb. No se observa precipitado en la Muestra de Ensayo calentada al igual que para la Muestra de Ensayo 9, donde se usa $Na_2S_2O_3$, pero con 1000 ppm de persulfato en la solución sintética. Aunque sin desear quedar ligado a teoría alguna, una posible explicación por la que no se forma un precipitado usando el Filtrado 2010 pero sí con la solución sintética puede ser la concentración de calcio soluble presente en las Muestras de Ensayo, 850 frente a aproximadamente 5650 ppm. La concentración de mercurio total medida en la Muestra de Ensayo calentada para la Muestra de Ensayo 9 es de 93,3 ppb y es el mismo resultado que para la concentración de mercurio soluble medida en la muestra calentada para la Muestra de Ensayo 14. Sin embargo, la concentración de mercurio soluble esperada es de 100 ppb para la Muestra de Ensayo 9 y de 128 ppb para la Muestra de Ensayo 14. Basándose en los valores de mercurio soluble para la Muestra de Ensayo 14, parte del mercurio se ha perdido en la muestra no calentada (aproximadamente un 6 por ciento) y la pérdida es incluso mayor

en la muestra calentada (aproximadamente un 27 por ciento). Aunque sin desear quedar ligado a teoría alguna, las pérdidas pueden atribuirse posiblemente a la reducción del mercurio ionizado al estado elemental y la posterior pérdida por volatilización.

No se observa cambio de color o precipitado en ninguna de las Muestras de Ensayo, como se muestra en la Figura 72. Después del calentamiento, el ORP de la Muestra de Ensayo aumenta de 121 a 259 +mV y el pH disminuye de 6,63 a 4,83. La concentración de persulfato en la muestra de ensayo disminuye de 888 a menos de 50 ppm. Basándose en la determinación de la valoración con persulfato se determina que aún hay un exceso de $Na_2S_2O_3$ en la muestra calentada. El exceso es equivalente a 624 ppm de persulfato. Esto siguiere que es necesaria una concentración de $Na_2S_2O_3$ menor de 10,4 mM, probablemente cercana a 6,1 mM.

Muestra de Ensayo 15, Con Hg, Con $NH_2OH \bullet HCl$, en Filtrado 2010:

La Muestra de Ensayo 15 consiste en la adición de mercurio y $NH_2OH \bullet HCl$ con el Filtrado 2010. La concentración de mercurio soluble medida en las Muestras de Ensayo no calentada y calentada es 115 y 119 ppb, respectivamente. Estos valores representan alguna pérdida de mercurio soluble respecto a la concentración esperada de 128 ppb. La pérdida de mercurio para la muestra no calentada era de aproximadamente el 10 por ciento y para la muestra calentada del 7 por ciento. No se realizó un análisis de mercurio total en ninguna de la muestra no calentada o calentada, porque no se observó precipitado. Aunque sin desear quedar ligado a teoría alguna, las pérdidas pueden atribuirse posiblemente a la reducción de mercurio ionizado al estado elemental, especialmente para este agente reductor, y potenciada por el calentamiento y posterior pérdida por volatilización.

No se observa precipitado en ninguna de las muestras no calentada y calentada, como se muestra en la Figura 73. Después del calentamiento, el ORP de la Muestra de Ensayo aumenta de 393 a 461 +mV y el pH disminuye ligeramente de 3,00 a 2,07. La concentración de persulfato en la Muestra de Ensayo disminuye de 888 a menos de 50 ppm.

Comparación de los Resultados para los Agentes Reductores y su Efecto sobre la Re-Emisión de Mercurio:

Las observaciones específicas para las Muestras de Ensayo que tenían un agente reductor solo una concentración son: (1) se evalúan tres agentes

reductores sin la presencia de persulfato, con la adición de mercurio, en una solución sintética, Muestras de Ensayo 3 a 5. La Muestra de Control se adiciona con mercurio pero no tiene agente reductor. Los resultados comparativos de las diversas muestras se muestran en el gráfico de la Figura 74. Se realiza un análisis de mercurio total solo en una muestra donde se observa que se forma un precipitado. El mercurio disuelto o soluble se pierde en todas las muestras. Para las Muestras de Control y de Ensayo (Muestra de Ensayo 5) que contenían HAH la concentración de mercurio soluble medida es mayor en la muestra calentada frente a la no calentada. La Muestra de Ensayo 3 que contenía NaHS solo tiene niveles traza de mercurio soluble restante en ambas muestras no calentada y calentada, y aproximadamente un 50 por ciento en peso del mercurio adicionado ha precipitado, presumiblemente, como HgS. Análogamente, la Muestra de Ensayo 4 que contiene tiosulfato sódico solo tiene niveles traza de mercurio soluble restante tanto en la muestra no calentada como en la calentada, pero también las concentraciones de mercurio total medidas son a niveles traza. Esto sugiere que el mercurio adicionado se pierde debido a la reducción de mercurio ionizado al estado elemental y posterior pérdida por volatilización; (2) se evalúan tres agentes reductores en presencia de persulfato con adición de mercurio y en una solución sintética, Muestras de Ensayo 8 a 10. Los resultados comparativos se muestran en el gráfico de la Figura 75. Se realiza el análisis de mercurio total solo en una muestra donde se observa que se forma un precipitado. Para la Muestra de Control (Muestra de Ensayo 7) la concentración de mercurio soluble medida es parecida a la concentración esperada y añadida (aproximadamente 100 ppb). La concentración de mercurio soluble medida es mayor en la muestra calentada en comparación con la muestra no calentada, y su tendencia se observa también para la Muestra de Control analizada anteriormente (Muestra de Ensayo 2). La concentración de mercurio soluble medida es mayor en la muestra calentada que contiene persulfato, 112 frente a 94,7 ppb. Posiblemente, la presencia de persulfato, y un mayor ORP, tienden a conservar mejor el mercurio soluble o disuelto. La Muestra de Ensayo 8 que contiene NaHS muestra que la mayor parte del mercurio soluble añadido ha precipitado en ambas muestras no calentada y calentada. Esto se basa en las concentraciones de mercurio total medida frente a mercurio disuelto. También, la concentración de mercurio total medida es mucho mayor que en la muestra

calentada. En comparación con la Muestra de Ensayo (Muestra de Ensayo 3) que no contiene persulfato, la concentración de mercurio total medido es mucho mayor en la Muestra de Ensayo 8. Puesto que la concentración de hidrosulfuro sódico se mantiene constante en ambas Muestras de Ensayo (Muestras de Ensayo 3 y 8), se cree que la razón para una mayor concentración de mercurio total medida en la Muestra de Ensayo 8 se debe a que la mayor parte del agente reductor se consume en la reacción química redox con persulfato, permitiendo que menos hidrosulfuro sódico altere el estado de oxidación del mercurio. La Muestra de Ensayo 9 que contiene tiosulfato sódico muestra una pérdida de mercurio soluble medida en la muestra no calentada, y la pérdida es mayor en la muestra calentada. Sin embargo, la concentración de mercurio soluble medida en la muestra no calentada es similar a la concentración de mercurio total medida en la muestra calentada, donde se observó un precipitado, 91,8 frente a 93,3 ppb. En comparación con la Muestra de Ensayo (Muestra de Ensayo 4) que no contiene persulfato, la concentración de mercurio disuelto y total medida es mucho mayor en la Muestra de Ensayo 9. Puesto que la concentración de tiosulfato sódico se mantiene constante en ambas Muestras de Ensayo (Muestras de Ensayo 4 y 9), se cree que la razón para una mayor concentración de mercurio total se debe a que la mayor parte del agente reductor se ha consumido en la reacción química redox con persulfato, permitiendo que menos tiosulfato sódico altere el estado de oxidación del mercurio. La Muestra de Ensayo 10 que contiene HAH muestra alguna pérdida de mercurio soluble medida en la muestra no calentada, pero solo quedan trazas de mercurio en la muestra calentada, 94,2 frente a 1,12 ppb. En comparación con la Muestra de Ensayo (Muestra de Ensayo 5) que no contiene persulfato, la concentración de mercurio disuelto medida es mucho mayor en la muestra no calentada de la Muestra de Ensayo 10, 94,2 frente a 36,2 ppb, pero mucho menor en la muestra calentada, 1,12 frente a 71,6 ppb. Esto sugiere que la concentración de mercurio añadida se ve afectada por el calentamiento. La tendencia para HAH es opuesta a la observada para el hidrosulfuro sódico y el tiosulfato sódico en que se obtiene una menor concentración de mercurio disuelto total medida para la muestra calentada que contiene persulfato frente a la que no contiene persulfato; y (3) se evalúan tres reductores en presencia de persulfato con la adición de mercurio y en el Filtrado 2010, Muestras de Ensayo 13 a 15. Los

resultados comparativos se muestran en el gráfico de la Figura 76. Se realiza un análisis de mercurio total únicamente sobre una muestra donde se observa que se forma un precipitado. Para la Muestra de Control (Muestra de Ensayo 12) la concentración de mercurio soluble medida es mayor en las muestras no calentada y calentada, 133 y 125 ppb, que la concentración esperada y añadida (aproximadamente 100 ppb). Sin embargo, basándose en la concentración de mercurio soluble medida en la muestra de control de Hg sin adición (Muestra de Ensayo 11), aproximadamente 28 ppb, la concentración esperada ajustada es aproximadamente 128 ppb y este valor no está muy de acuerdo con el medido en la Muestra de Ensayo 12. La Muestra de Ensayo 13 que contiene NaHS muestra que la mayor parte del mercurio soluble añadido ha precipitado en ambas muestras no calentada y calentada. Esto se basa en las concentraciones medidas de mercurio total frente a mercurio disuelto. También, la concentración de mercurio total medida es mucho mayor en la muestra calentada pero se cree que la diferencia está relacionada con la desviación de partículas, lo que puede afectar a los resultados. En comparación con la Muestra de Ensayo 8, que también contenía persulfato pero en una solución sintética, la concentración de mercurio total medida es mucho mayor en la muestra no calentada para la Muestra de Ensayo 13, 115 frente a 34,2 ppb. La diferencia absoluta es mucho mayor que las 28 ppb de mercurio disuelto medidas en el Filtrado 2010 (Muestra de Ensayo 11). Sin embargo, la muestra calentada de la Muestra de Ensayo 13 tiene una concentración de mercurio disuelto total medida de 31,5 ppb, en comparación con 5,8 ppb para la Muestra de Ensayo 8. En este punto, la diferencia absoluta es 25,7, que es cercana a 28 ppb de mercurio adicional encontrado en el Filtrado 2010. La Muestra de Ensayo 14, que contiene tiosulfato sódico, muestra alguna pérdida de mercurio soluble medida en la muestra no calentada, y la pérdida es mayor en la muestra calentada. En comparación con la Muestra de Ensayo 9, que también contenía persulfato pero en una solución sintética, la tendencia es la misma. Sin embargo, el porcentaje en peso de pérdida de concentración de mercurio soluble medida en la muestra no calentada es menor para la Muestra de Ensayo 14, 6,2 frente a 8,2 por ciento en peso, y mayor para la muestra calentada, 27,1 frente a 19,6 por ciento en peso. Aunque sin desear quedar ligado a teoría alguna, se cree que la razón para el mayor porcentaje en peso de pérdida de mercurio soluble medido en la

muestra calentada de la Muestra de Ensayo 14 se debe a una mayor concentración de tiosulfato sódico no reaccionado. Puesto que la concentración de tiosulfato sódico se mantiene constante en ambas Muestras de Ensayo (Muestras de Ensayo 14 y 9), y hay una menor concentración de persulfato en el Filtrado 2010, 792 frente a 888 ppm, la cantidad del agente reductor que se consume en la reacción química redox con persulfato es menor para la Muestra de Ensayo 14, permitiendo que más tiosulfato sódico altere posiblemente el estado de oxidación del mercurio. La Muestra de Ensayo 15 que contiene HAH muestra alguna pérdida de mercurio soluble medida en las muestras no calentada y calentada, 115 y 119 ppb, respectivamente, en comparación con una concentración esperada de 128 ppb. En comparación con la Muestra de Ensayo 10, que también contiene persulfato pero en una solución sintética, la tendencia es la misma para las muestras no tratadas, pero la muestra calentada para la Muestra de Ensayo 10 tiene una pérdida de mercurio mucho mayor que en la muestra calentada para la Muestra de Ensayo 15. La razón para la gran diferencia en la pérdida de mercurio no está clara. La concentración de calcio es mucho mayor en la solución sintética que en el Filtrado 2010, 5650 ppm frente a 851 ppm medidas. El ORP y el pH son similares para las muestras calentadas. También, se añade una mayor concentración de HAH a la Muestra de Ensayo 15 (12,1 mM) en comparación con la Muestra de Ensayo 10 (9,1 mM). La concentración de HAH añadida se basa en la cantidad necesaria para reaccionar completamente con el persulfato en la muestra calentada. Las concentraciones de HAH se han determinado anteriormente cuando se evaluaron los agentes reductores.

Basándose en los resultados para este estudio discontinuo a escala experimental, se llega a diversas conclusiones en el ensayo de cada agente reductor a una sola concentración: (1) las Muestras de Ensayo sin la presencia de persulfato, con la adición de mercurio y en una solución sintética (Muestras de Ensayo 3 a 5) tienen menores valores de ORP y mayor pérdida de mercurio. También, se sugiere que la concentración de agente reductor debe ajustarse más baja cuando el persulfato es menor, o no está presente, para evitar que un exceso de agente reductor pueda alterar potencialmente el estado de oxidación del mercurio. La pérdida de mercurio puede atribuirse posiblemente a la reducción de mercurio ionizado al estado elemental, potenciada por calentamiento, y posterior pérdida por volatilización; (2) para las Muestras de

Ensayo que contienen NaHS (Muestras de Ensayo 3, 8 y 13), la mayor parte del Hg soluble adicionado está en el precipitado que se forma. Esto se basa en los valores de mercurio total medidos para las muestras en comparación con los valores de mercurio soluble medidos; (3) evitar la pérdida o re-emisión de mercurio puede discurrir de forma opuesta a la concentración de agente reductor necesaria para evitar la precipitación del manganeso o favorecer el estado de oxidación de selenio como selenito, $Se(IV)O_3^{2-}$. Esto puede requerir un equilibro delicado para encontrar la concentración de agente reductor deseada para conseguir el efecto o efectos deseados en el ART de un WFGD dado. Se puede requerir una combinación de agentes reductores, por ejemplo NaHS y $Na_2S_2O_3$. Puesto que cada combinación de ART de WFGD puede ser ligeramente diferente, aún puede ser necesaria una optimización para cada unidad lavadora individual.

Dado lo anterior, la presente invención permite controlar uno o más compuestos, agentes y/o iones oxidantes en un ART de un WFGD y, de esta manera, controlar, reducir y/o mitigar el ORP en un ART. En una realización, tales compuestos, agentes y/o iones oxidantes incluyen, aunque sin limitación, persulfato, permanganato, manganato, hipoclorito, clorato, ácido nítrico, yodo, bromo, cloro, flúor o combinaciones de dos cualquiera o más de los mismos, ya sean compuestos o iones.

Aunque se han mostrado y descrito en detalle realizaciones específicas de la presente invención para ilustrar la aplicación y los principios de la invención, se entenderá que no se pretende que la presente invención se limite a esto, y que la invención puede realizarse de otras maneras sin alejarse de tales principios. En algunas realizaciones de la invención, ciertas características de la invención pueden usarse, en ocasiones, para aprovechar un uso correspondiente de las otras características. Por consiguiente, todos los cambios y realizaciones están incluidos apropiadamente dentro del alcance de las siguientes reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

1. Un método para controlar el potencial de oxidación-reducción en un tanque de recirculación, o tanque de recirculación del absorbedor, de un sistema de desulfuración de gas de escape húmedo, comprendiendo el método las etapas de:

(i) suministrar al menos un agente reductor a una suspensión o solución, parte del tanque de recirculación, o tanque de recirculación del absorbedor, o a al menos una corriente de purga del mismo; y

(ii) permitir que el al menos un agente reductor reaccione con uno o más compuestos y/o iones oxidantes presentes en la suspensión, o solución, o parte del tanque de recirculación, o tanque de recirculación del absorbedor, o al menos una corriente de purga del mismo, de manera que se consigue una reducción en el potencial de oxidación-reducción del tanque de recirculación, o el tanque de recirculación del absorbedor, en la al menos una corriente de purga del mismo, o en una combinación del tanque de recirculación, o el tanque de recirculación del absorbedor y la al menos una corriente de purga del mismo.

2. El método de la reivindicación 1, que comprende adicionalmente la etapa de:

(iii) permitir adicionalmente que el al menos un agente reductor controle, evite o elimine adicionalmente la precipitación de manganeso a partir del manganeso soluble presente en la suspensión, o solución, del tanque de recirculación, o tanque de recirculación del absorbedor, de un sistema de desulfuración de gas de escape húmedo mediante el control del potencial de oxidación-reducción en la suspensión, o solución, del tanque de recirculación, o tanque de recirculación del absorbedor, de un sistema de desulfuración de gas de escape húmedo.

3. El método de la reivindicación 1, que comprende adicionalmente las etapas de:

(iii) permitir adicionalmente que el al menos un agente reductor controle, evite o elimine adicionalmente la precipitación de manganeso a partir del manganeso soluble presente en la suspensión, o solución, del tanque de

recirculación, o tanque de recirculación del absorbedor, de un sistema de desulfuración de gas de escape húmedo mediante el control del potencial de oxidación-reducción en la suspensión, o solución, del tanque de recirculación, o tanque de recirculación del absorbedor, de un sistema de desulfuración de gas de escape húmedo; y

(iv) permitir adicionalmente que el al menos un agente reductor controle la re-emisión de mercurio en el sistema de desulfuración de gas de escape húmedo mediante el control del potencial de oxidación-reducción en la suspensión, o solución, del tanque de recirculación, o tanque de recirculación del absorbedor, de un sistema de desulfuración de gas de escape húmedo.

4. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde el al menos un agente reductor se selecciona entre tiosulfato sódico ($Na_2S_2O_3$), sulfito sódico (Na_2SO_3), sulfato de hierro (II) ($FeSO_4$), ácido fosforoso (H_3PO_3), sulfato de amonio y hierro (II) ($(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$), clorhidrato de hidroxilamina ($HONH_2 \bullet HCl$), ácido hipofosforoso (H_3PO_2), o una combinación de dos cualquiera o más de los mismos.

5. El método de la reivindicación 4, donde el al menos un agente reductor se selecciona entre tiosulfato sódico ($Na_2S_2O_3$), clorhidrato de hidroxilamina ($HONH_2 \bullet HCl$) o una combinación de los mismos.

6. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde el al menos un agente reductor permite adicionalmente controlar el tipo de especie de selenio presente en la suspensión, o solución, del tanque de recirculación, o tanque de recirculación del absorbedor, de un sistema de desulfuración de gas de escape húmedo mediante una reacción de oxidación-reducción.

7. El método de la reivindicación 6, donde el al menos un agente reductor se selecciona entre hidrosulfuro sódico (NaHS), tiosulfato sódico ($Na_2S_2O_3$), sulfito sódico (Na_2SO_3), sulfato de hierro (II) ($FeSO_4$), ácido fosforoso (H_3PO_3), sulfato de amonio y hierro (II) ($(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$), clorhidrato de hidroxilamina ($HONH_2 \bullet HCl$), ácido hipofosforoso (H_3PO_2) o una combinación de dos cualquiera o más de los mismos.

8. El método de la reivindicación 8, donde el al menos un agente reductor se selecciona entre hidrosulfuro sódico (NaHS), tiosulfato sódico ($Na_2S_2O_3$), clorhidrato de hidroxilamina ($HONH_2 \bullet HCl$) o una combinación de dos cualquiera o más de los mismos.

9. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde el al menos un agente reductor permite que exista un potencial de oxidación-reducción en la suspensión, o solución, del tanque de recirculación, o tanque de recirculación del absorbedor, de un sistema de desulfuración de gas de escape para favorecer la formación de la especie $Se(IV)O_3^{2-}$.

10. El método de la reivindicación 3, donde el al menos un agente reductor se selecciona entre hidrosulfuro sódico (NaHS), tiosulfato sódico ($Na_2S_2O_3$), sulfito sódico (Na_2SO_3), sulfato de hierro (II) ($FeSO_4$), ácido fosforoso (H_3PO_3), sulfato de amonio y hierro (II) ($(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$), clorhidrato de hidroxilamina ($HONH_2 \bullet HCl$), ácido hipofosforoso (H_3PO_2), o una combinación de dos cualquiera o más de los mismos.

11. El método de la reivindicación 10, donde el al menos un agente reductor se selecciona entre hidrosulfuro sódico (NaHS), tiosulfato sódico ($Na_2S_2O_3$), clorhidrato de hidroxilamina ($HONH_2 \bullet HCl$), o una combinación de dos cualquiera o más de los mismos.

12. El método de la reivindicación 3, donde la re-emisión de mercurio se controla mediante una combinación de al menos un agente reductor en combinación con hidrosulfuro sódico (NaHS).

13. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde el compuesto y/o ión oxidante es un persulfato y el al menos un agente reductor se utiliza en un intervalo de concentración de aproximadamente 0,5 moles de al menos un agente reductor por cada mol de iones persulfato a 3 moles de al menos un agente reductor por cada mol de iones persulfato.

14. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde el compuesto y/o ión oxidante es un persulfato y el al menos un agente reductor

se utiliza en un intervalo de concentración de aproximadamente 0,75 moles de al menos un agente reductor por cada mol de iones persulfato a 2,5 moles de al menos un agente reductor por cada mol de iones persulfato.

15. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde el compuesto y/o ión oxidante es un persulfato y el al menos un agente reductor se utiliza en un intervalo de concentración de aproximadamente 1 mol del al menos un agente reductor por cada mol de iones persulfato a 2,25 del al menos un agente reductor por cada mol de iones persulfato.

RESUMEN

La presente invención se refiere, en general, al campo del control de emisiones y, en particular, a un método y/o sistema nuevo y útil mediante el cual se controlan diversos tipos de aspectos relacionados con corrosión y/o precipitación en al menos una parte de un sistema lavador de desulfuración de gas de escape húmedo (WFGD). En una realización, el método y/o sistema de la presente invención depende del suministro de al menos un agente reductor a la suspensión del lavador de desulfuración del gas de escape húmedo para reducir el potencial de oxidación-reducción en la suspensión del absorbedor contenida dentro lavador de desulfuración del gas de escape. En otra realización más, el método y/o sistema de la presente invención controlan el potencial de oxidación-reducción en al menos una corriente de purga de una suspensión, filtrado y/o solución del absorbedor de un lavador de desulfuración de gas de escape húmedo.

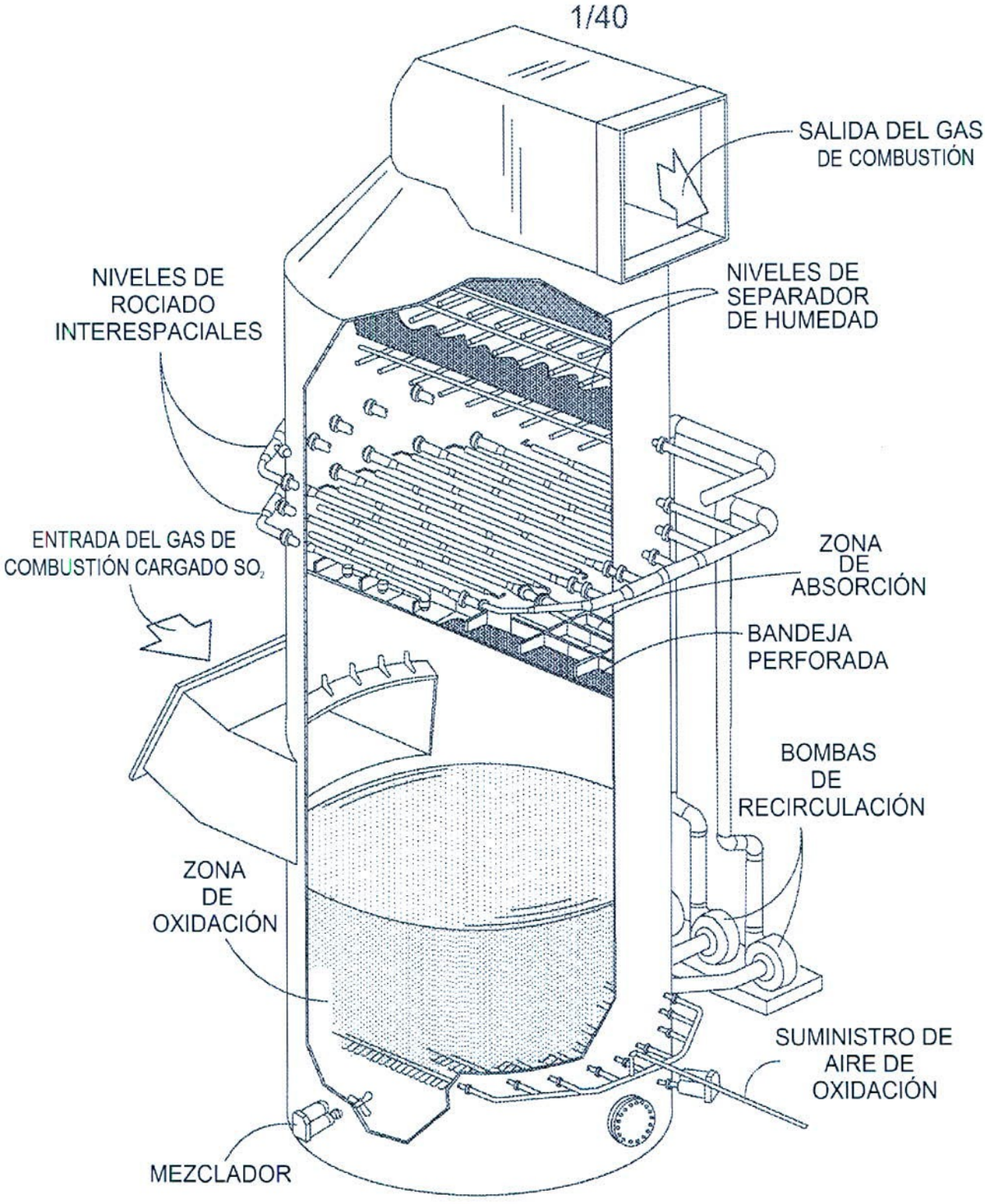

SALIDA DEL GAS DE COMBUSTIÓN
NIVELES DE SEPARADOR DE HUMEDAD
NIVELES DE ROCIADO INTERESPACIALES
ENTRADA DEL GAS DE COMBUSTIÓN CARGADO SO_2
ZONA DE ABSORCIÓN
BANDEJA PERFORADA
BOMBAS DE RECIRCULACIÓN
ZONA DE OXIDACIÓN
SUMINISTRO DE AIRE DE OXIDACIÓN
MEZCLADOR

FIG. 1

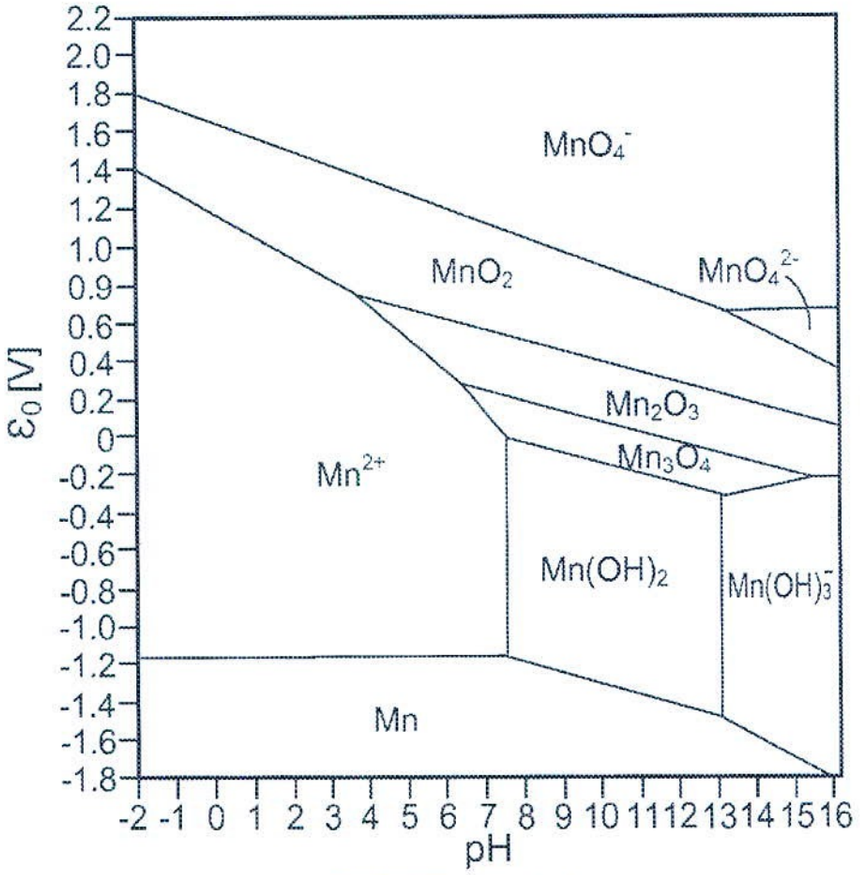

MnO4-
MnO2
MnO4 2-
Mn2O3
Mn3O4
Mn2+
Mn(OH)2
Mn(OH)3-
Mn
ε0 [V]
pH

FIG. 2A

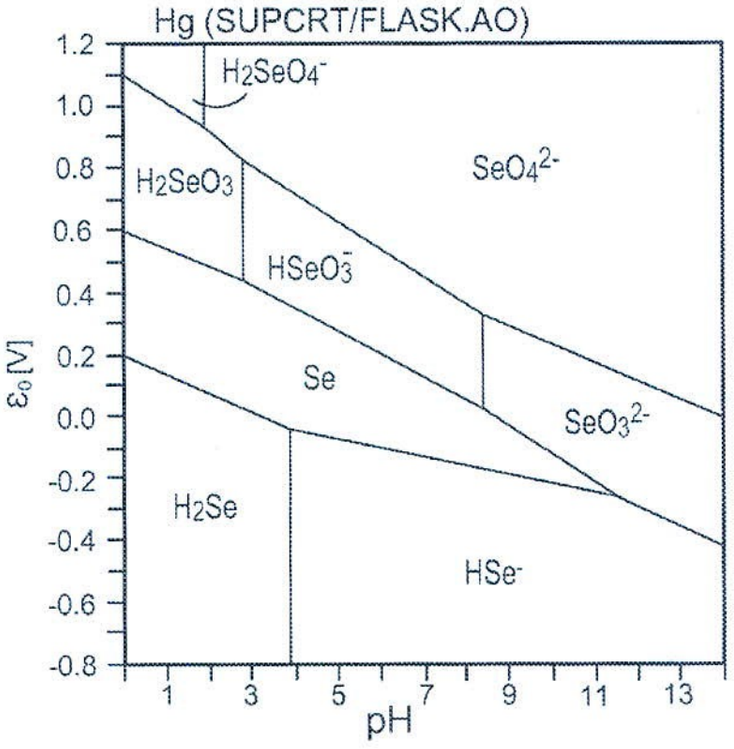

Hg (SUPCRT/FLASK.AO)
H2SeO4-
SeO4 2-
H2SeO3
HSeO3-
Se
SeO3 2-
H2Se
HSe-
ε0 [V]
pH

FIG. 2C

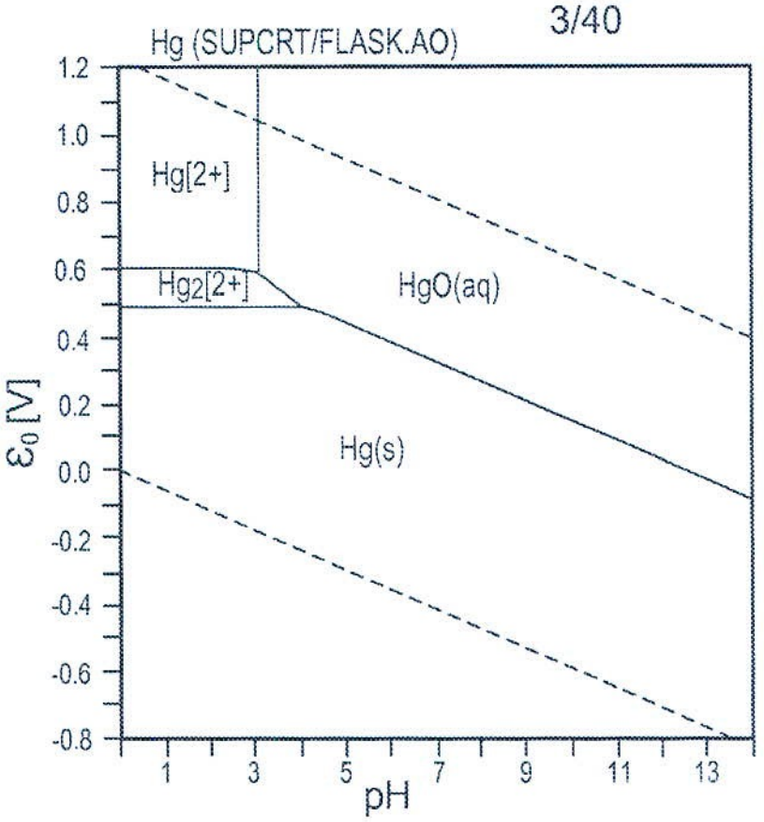

Hg (SUPCRT/FLASK.AO)
Hg[2+]
Hg2[2+]
HgO(aq)
Hg(s)
ε0 [V]
pH
1.2
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
-0.2
-0.4
-0.6
-0.8
1
3
5
7
9
11
13

FIG. 2B

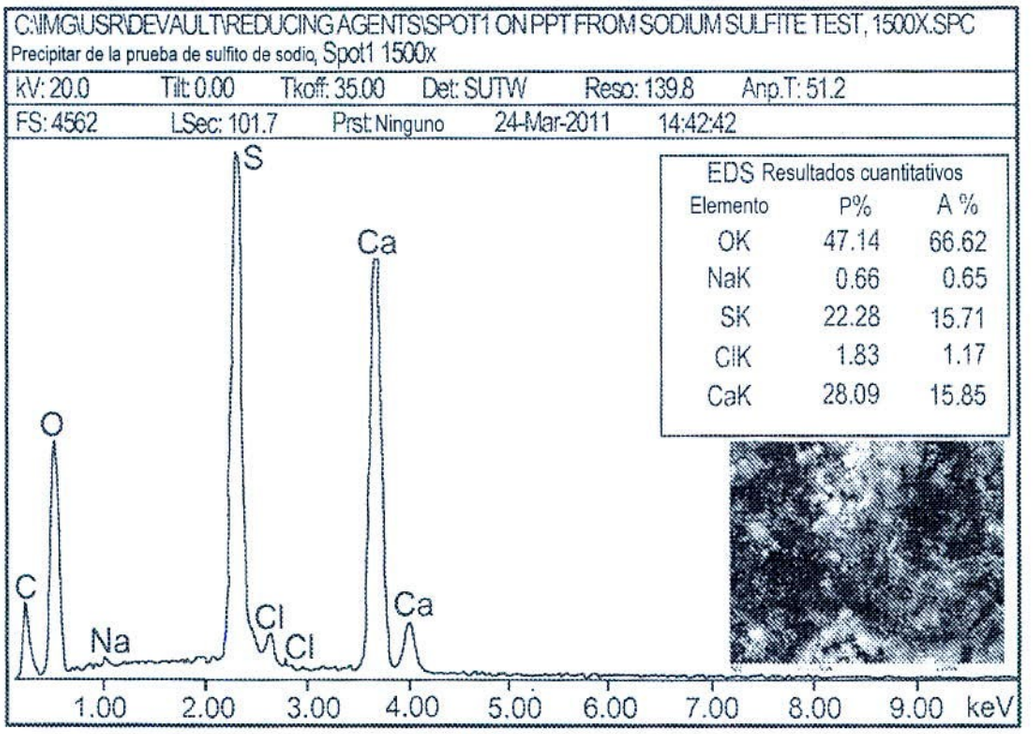

C:\IMG\USR\DEVAULT\REDUCING AGENTS\SPOT1 ON PPT FROM SODIUM SULFITE TEST, 1500X.SPC
Precipitar de la prueba de sulfito de sodio, Spot1 1500x
kV: 20.0 Tilt 0.00 Tkoff: 35.00 Det: SUTW Reso: 139.8 Anp.T: 51.2
FS: 4562 LSec: 101.7 Prst: Ninguno 24-Mar-2011 14:42:42
EDS Resultados cuantitativos
Elemento P% A %
OK 47.14 66.62
NaK 0.66 0.65
SK 22.28 15.71
ClK 1.83 1.17
CaK 28.09 15.85
C
O
Na
S
Cl
Cl
Ca
Ca
1.00
2.00
3.00
4.00
5.00
6.00
7.00
8.00
9.00
keV

FIG. 3

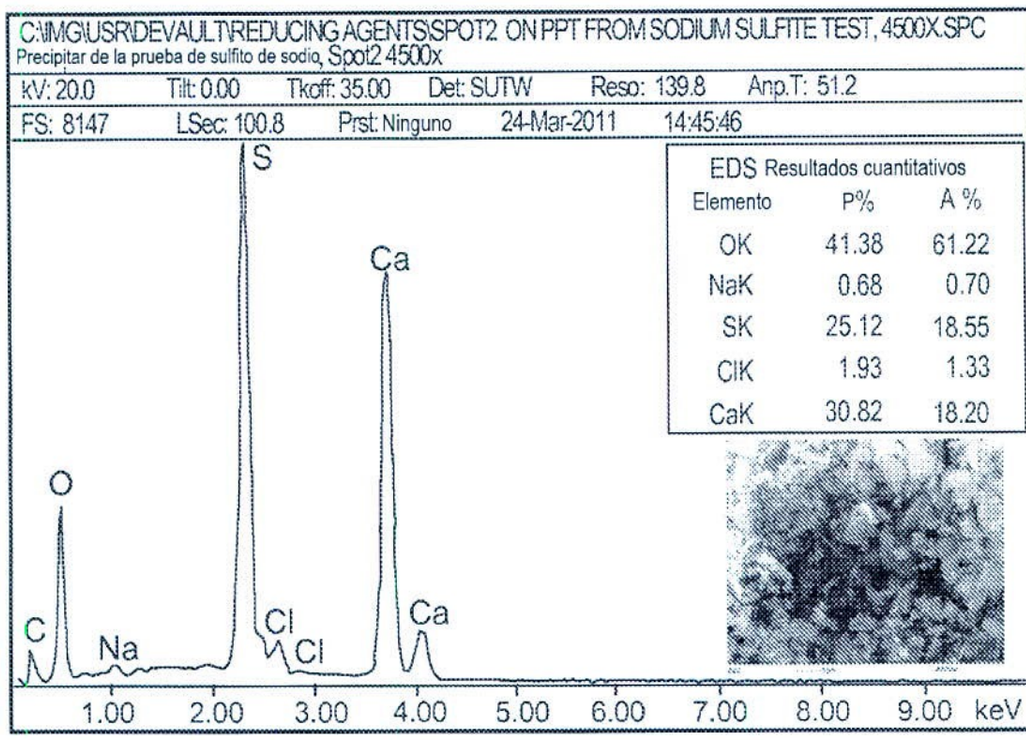

C:\IMG\USR\DEVAULT\REDUCING AGENTS\SPOT2 ON PPT FROM SODIUM SULFITE TEST, 4500X.SPC
Precipitar de la prueba de sulfito de sodio, Spot2 4500x
kV: 20.0 Tilt: 0.00 Tkoff: 35.00 Det: SUTW Reso: 139.8 Anp.T: 51.2
FS: 8147 LSec: 100.8 Prst: Ninguno 24-Mar-2011 14:45:46
EDS Resultados cuantitativos
Elemento P% A %
OK 41.38 61.22
NaK 0.68 0.70
SK 25.12 18.55
ClK 1.93 1.33
CaK 30.82 18.20
S
Ca
O
C
Na
Cl
Cl
Ca
1.00 2.00 3.00 4.00 5.00 6.00 7.00 8.00 9.00 keV

FIG. 4

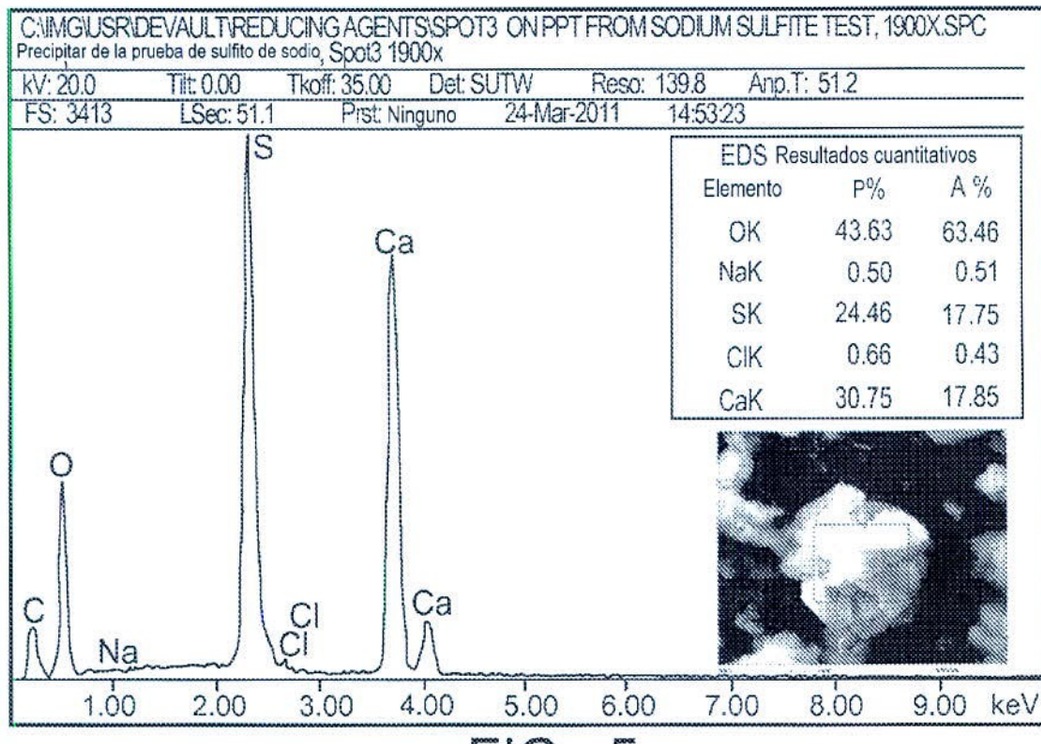

C:\IMG\USR\DEVAULT\REDUCING AGENTS\SPOT3 ON PPT FROM SODIUM SULFITE TEST, 1900X.SPC
Precipitar de la prueba de sulfito de sodio, Spot3 1900x
kV: 20.0 Tilt: 0.00 Tkoff: 35.00 Det: SUTW Reso: 139.8 Anp.T: 51.2
FS: 3413 LSec: 51.1 Prst: Ninguno 24-Mar-2011 14:53:23
EDS Resultados cuantitativos
Elemento P% A %
OK 43.63 63.46
NaK 0.50 0.51
SK 24.46 17.75
ClK 0.66 0.43
CaK 30.75 17.85
S
Ca
O
C
Na
Cl
Cl
Ca
1.00 2.00 3.00 4.00 5.00 6.00 7.00 8.00 9.00 keV

FIG. 5

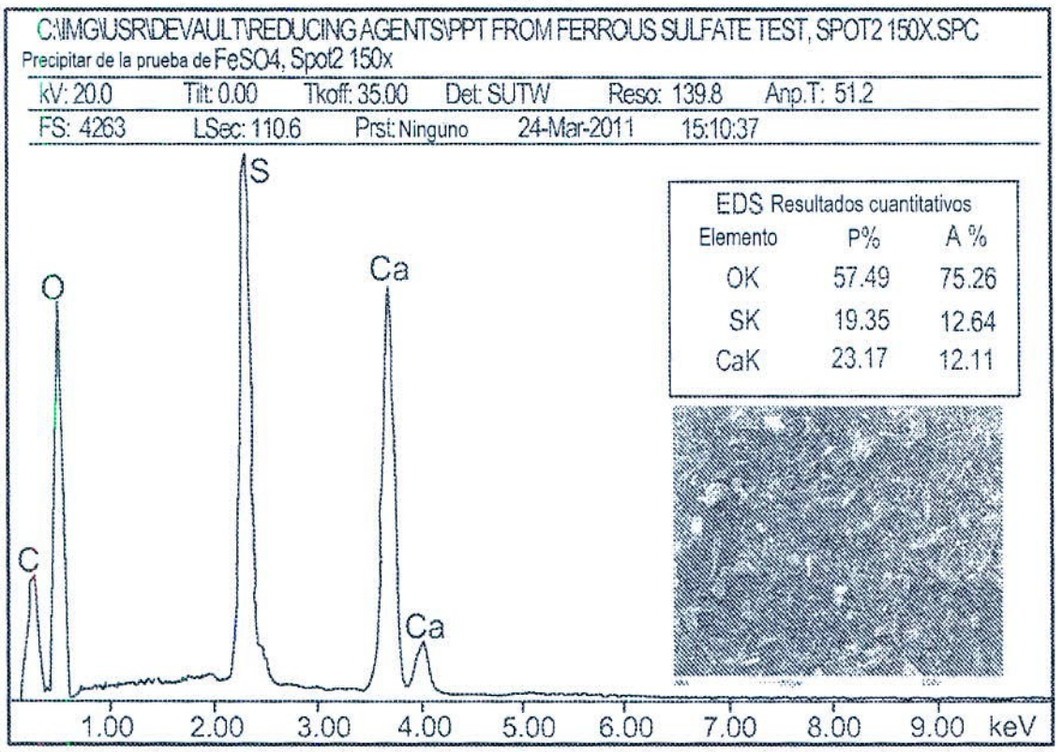

C:\IMG\USR\DEVAULT\REDUCING AGENTS\PPT FROM FERROUS SULFATE TEST, SPOT2 150X.SPC
Precipitar de la prueba de FeSO4, Spot2 150x
kV: 20.0 Tilt: 0.00 Tkoff: 35.00 Det: SUTW Reso: 139.8 Anp.T: 51.2
FS: 4263 LSec: 110.6 Prst: Ninguno 24-Mar-2011 15:10:37
S
O
Ca
C
Ca
EDS Resultados cuantitativos
Elemento P% A %
OK 57.49 75.26
SK 19.35 12.64
CaK 23.17 12.11
1.00 2.00 3.00 4.00 5.00 6.00 7.00 8.00 9.00 keV

FIG. 6

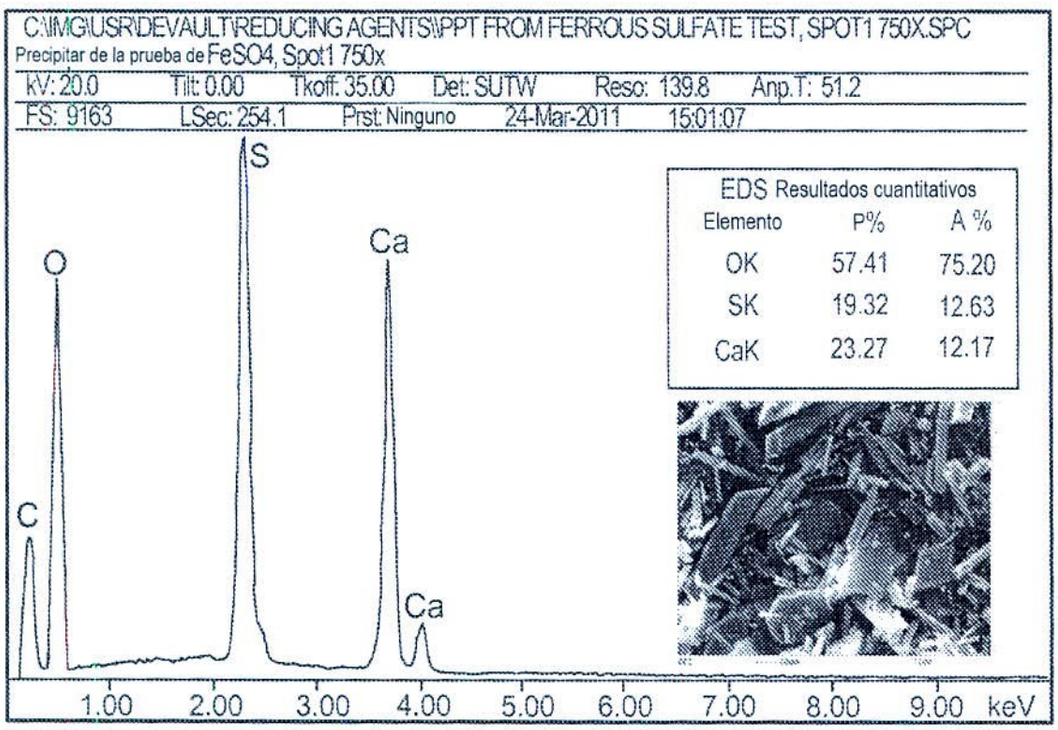

C:\IMG\USR\DEVAULT\REDUCING AGENTS\PPT FROM FERROUS SULFATE TEST, SPOT1 750X.SPC
Precipitar de la prueba de FeSO4, Spot1 750x
kV: 20.0 Tilt: 0.00 Tkoff: 35.00 Det: SUTW Reso: 139.8 Anp.T: 51.2
FS: 9163 LSec: 254.1 Prst: Ninguno 24-Mar-2011 15:01:07
S
O
Ca
C
Ca
EDS Resultados cuantitativos
Elemento P% A %
OK 57.41 75.20
SK 19.32 12.63
CaK 23.27 12.17
1.00 2.00 3.00 4.00 5.00 6.00 7.00 8.00 9.00 keV

FIG. 7

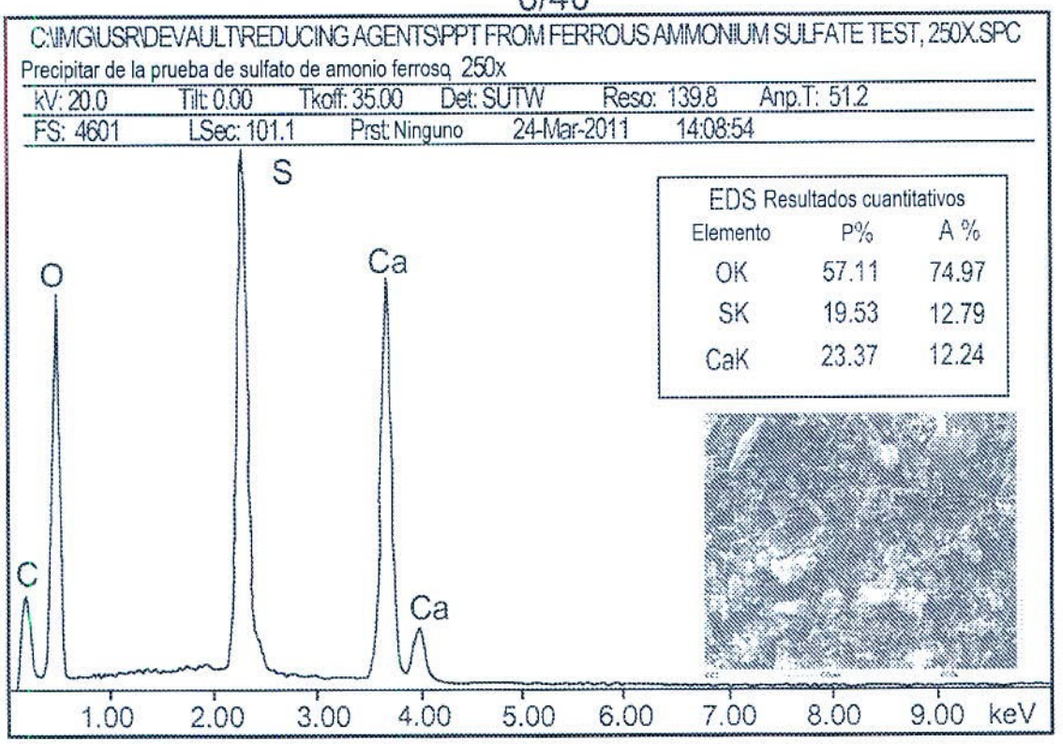

C:\IMG\USR\DEVAULT\REDUCING AGENTS\PPT FROM FERROUS AMMONIUM SULFATE TEST, 250X.SPC
Precipitar de la prueba de sulfato de amonio ferroso, 250x
kV: 20.0 Tilt: 0.00 Tkoff: 35.00 Det: SUTW Reso: 139.8 Anp.T: 51.2
FS: 4601 LSec: 101.1 Prst: Ninguno 24-Mar-2011 14:08:54
EDS Resultados cuantitativos
Elemento P% A %
OK 57.11 74.97
SK 19.53 12.79
CaK 23.37 12.24
O
S
Ca
C
Ca
1.00 2.00 3.00 4.00 5.00 6.00 7.00 8.00 9.00 keV

FIG. 8

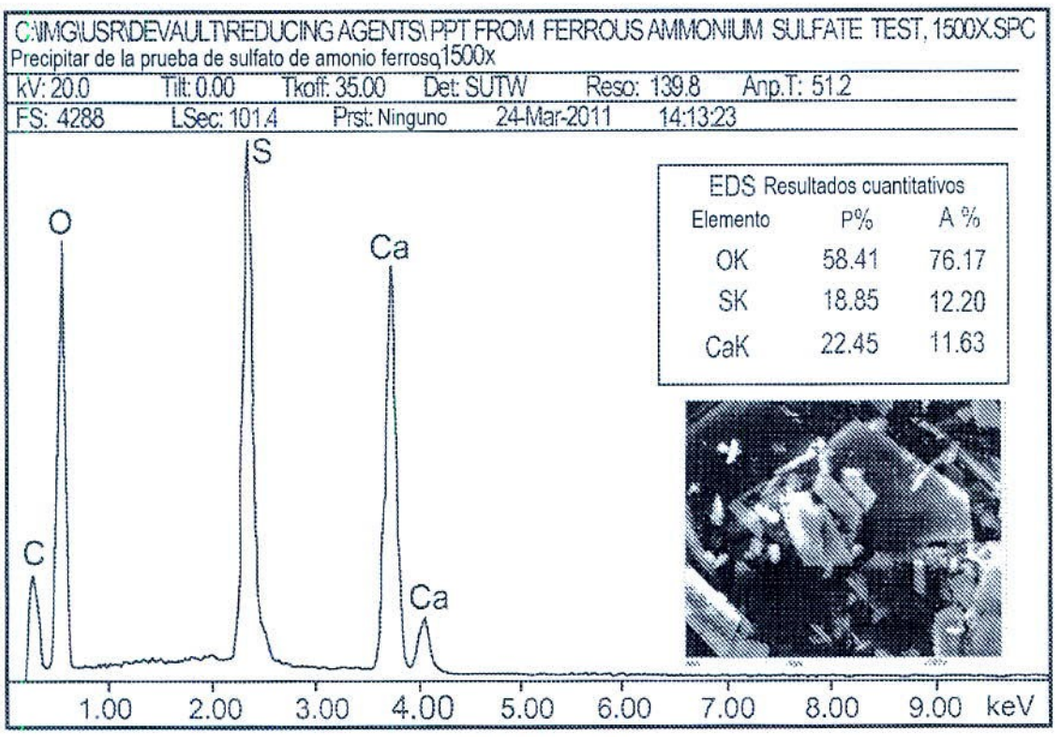

C:\IMG\USR\DEVAULT\REDUCING AGENTS\PPT FROM FERROUS AMMONIUM SULFATE TEST, 1500X.SPC
Precipitar de la prueba de sulfato de amonio ferroso,1500x
kV: 20.0 Tilt: 0.00 Tkoff: 35.00 Det: SUTW Reso: 139.8 Anp.T: 51.2
FS: 4288 LSec: 101.4 Prst: Ninguno 24-Mar-2011 14:13:23
EDS Resultados cuantitativos
Elemento P% A %
OK 58.41 76.17
SK 18.85 12.20
CaK 22.45 11.63
O
S
Ca
C
Ca
1.00 2.00 3.00 4.00 5.00 6.00 7.00 8.00 9.00 keV

FIG. 9

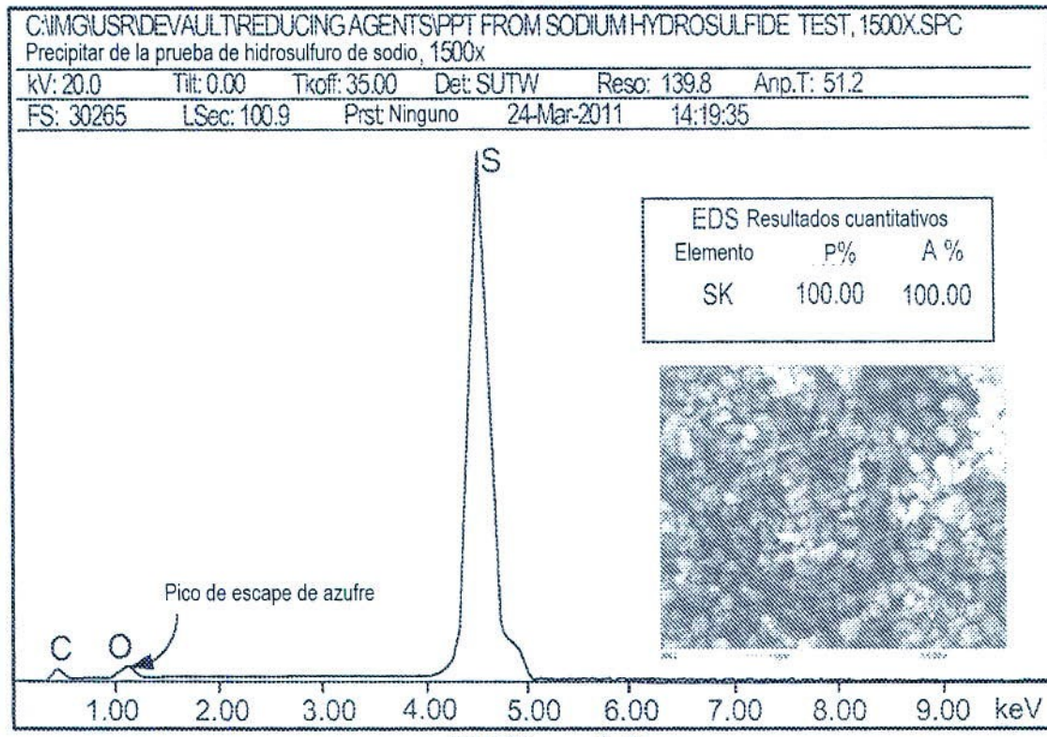

C:\IMG\USR\DEVAULT\REDUCING AGENTS\PPT FROM SODIUM HYDROSULFIDE TEST, 1500X.SPC
Precipitar de la prueba de hidrosulfuro de sodio, 1500x
kV: 20.0 Tilt: 0.00 Tkoff: 35.00 Det: SUTW Reso: 139.8 Anp.T: 51.2
FS: 30265 LSec: 100.9 Prst: Ninguno 24-Mar-2011 14:19:35
S
EDS Resultados cuantitativos
Elemento P% A %
SK 100.00 100.00
Pico de escape de azufre
C O
1.00 2.00 3.00 4.00 5.00 6.00 7.00 8.00 9.00 keV

FIG. 10

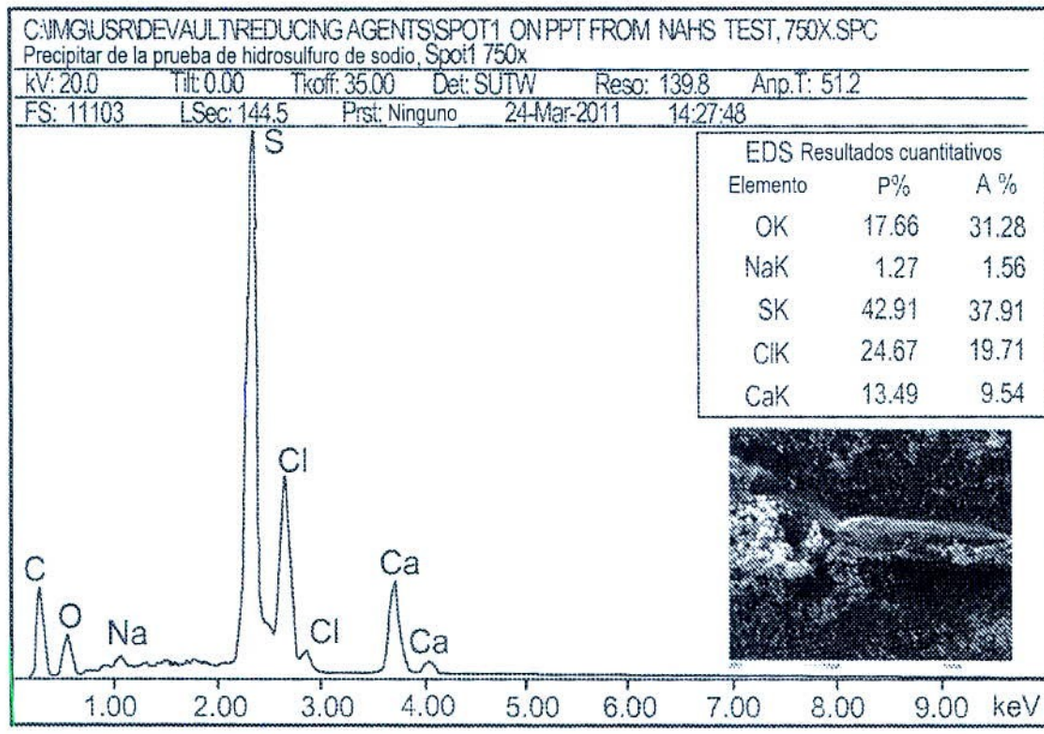

C:\IMG\USR\DEVAULT\REDUCING AGENTS\SPOT1 ON PPT FROM NAHS TEST, 750X.SPC
Precipitar de la prueba de hidrosulfuro de sodio, Spot1 750x
kV: 20.0 Tilt: 0.00 Tkoff: 35.00 Det: SUTW Reso: 139.8 Anp.T: 51.2
FS: 11103 LSec: 144.5 Prst: Ninguno 24-Mar-2011 14:27:48
S
EDS Resultados cuantitativos
Elemento P% A %
OK 17.66 31.28
NaK 1.27 1.56
SK 42.91 37.91
ClK 24.67 19.71
CaK 13.49 9.54
Cl
C
O
Na
Cl
Ca
Ca
1.00 2.00 3.00 4.00 5.00 6.00 7.00 8.00 9.00 keV

FIG. 11

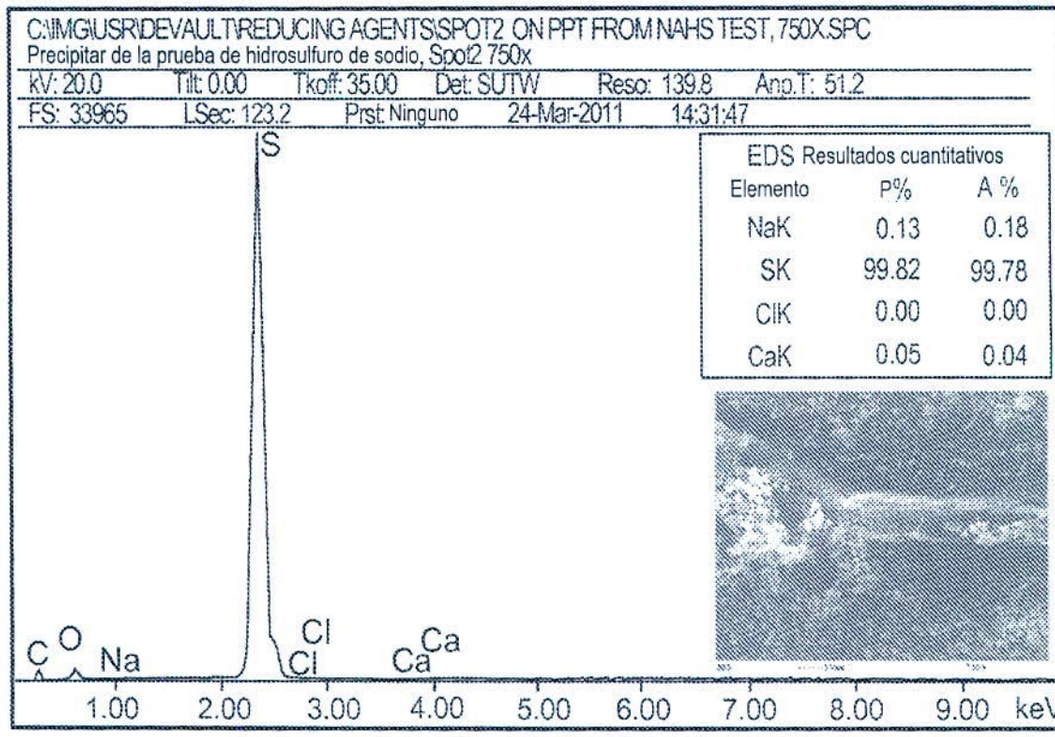

C:\IMG\USR\DEVAULT\REDUCING AGENTS\SPOT2 ON PPT FROM NAHS TEST, 750X.SPC
Precipitar de la prueba de hidrosulfuro de sodio, Spot2 750x
kV: 20.0 Tilt: 0.00 Tkoff: 35.00 Det: SUTW Reso: 139.8 Ano.T: 51.2
FS: 33965 LSec: 123.2 Prst: Ninguno 24-Mar-2011 14:31:47
EDS Resultados cuantitativos
Elemento P% A %
NaK 0.13 0.18
SK 99.82 99.78
ClK 0.00 0.00
CaK 0.05 0.04
S
C
O
Na
Cl
Cl
Ca
Ca
1.00 2.00 3.00 4.00 5.00 6.00 7.00 8.00 9.00 keV

FIG. 12

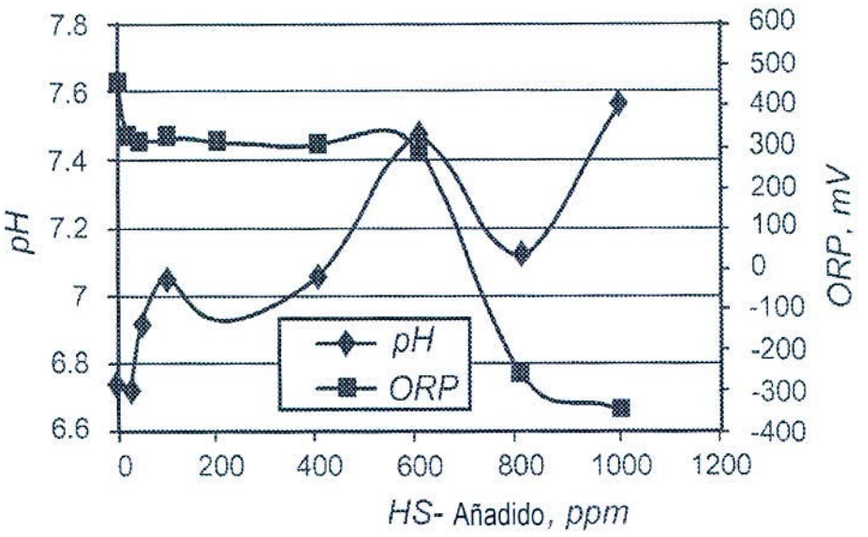

7.8
7.6
7.4
7.2
7
6.8
6.6
pH
600
500
400
300
200
100
0
-100
-200
-300
-400
ORP, mV
pH
ORP
0
200
400
600
800
1000
1200
HS- Añadido, ppm

FIG. 13

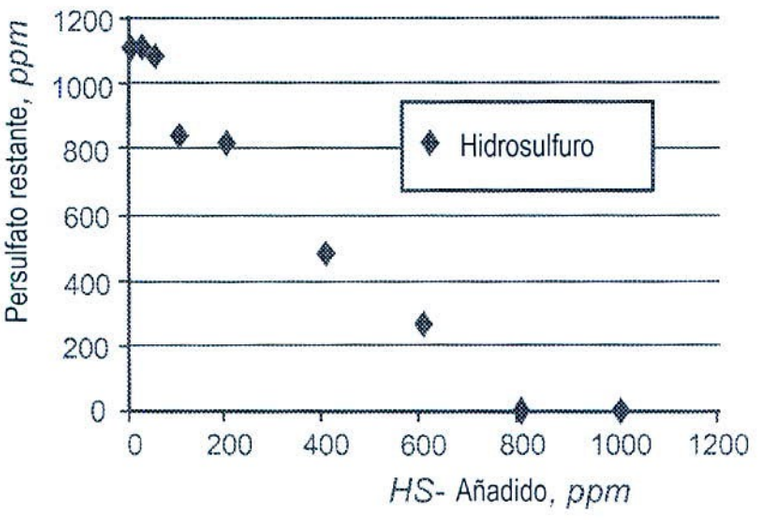

Persulfato restante, ppm
1200
1000
800
600
400
200
0
Hidrosulfuro
0
200
400
600
800
1000
1200
HS- Añadido, ppm

FIG. 14

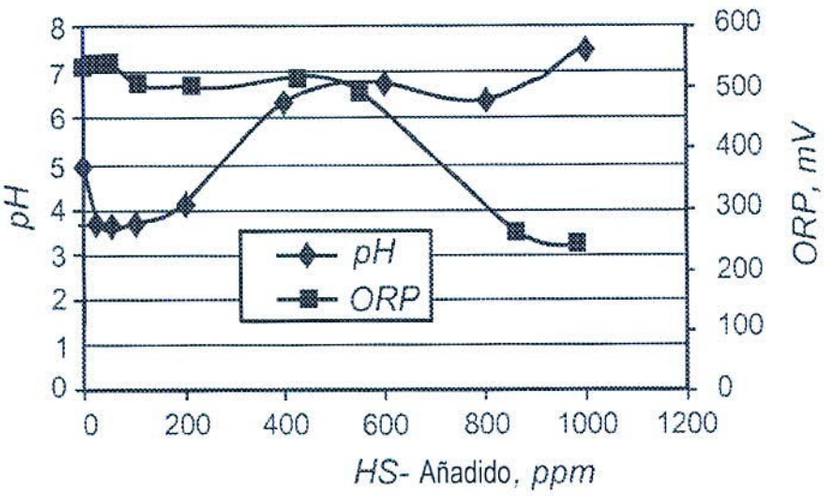

pH
ORP, mV
pH
ORP
HS- Añadido, ppm
0
1
2
3
4
5
6
7
8
0
100
200
300
400
500
600
0
200
400
600
800
1000
1200

FIG. 15

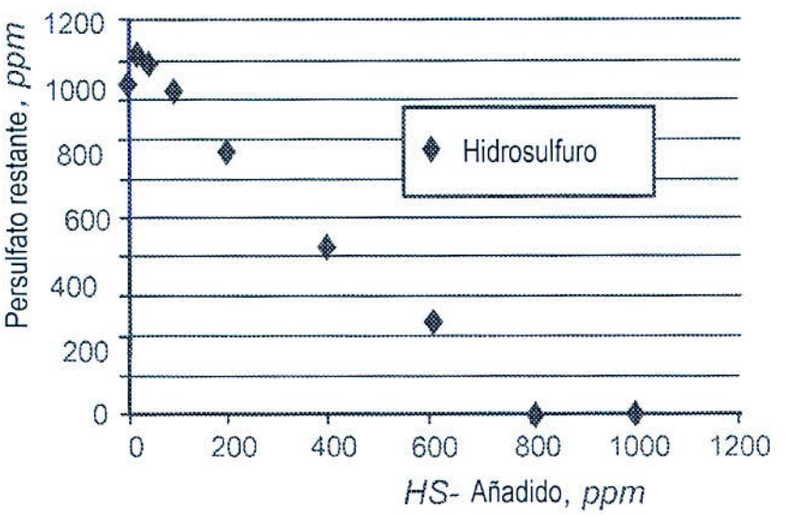

Persulfato restante, ppm
Hidrosulfuro
HS- Añadido, ppm
0
200
400
600
800
1000
1200
0
200
400
600
800
1000
1200

FIG. 16

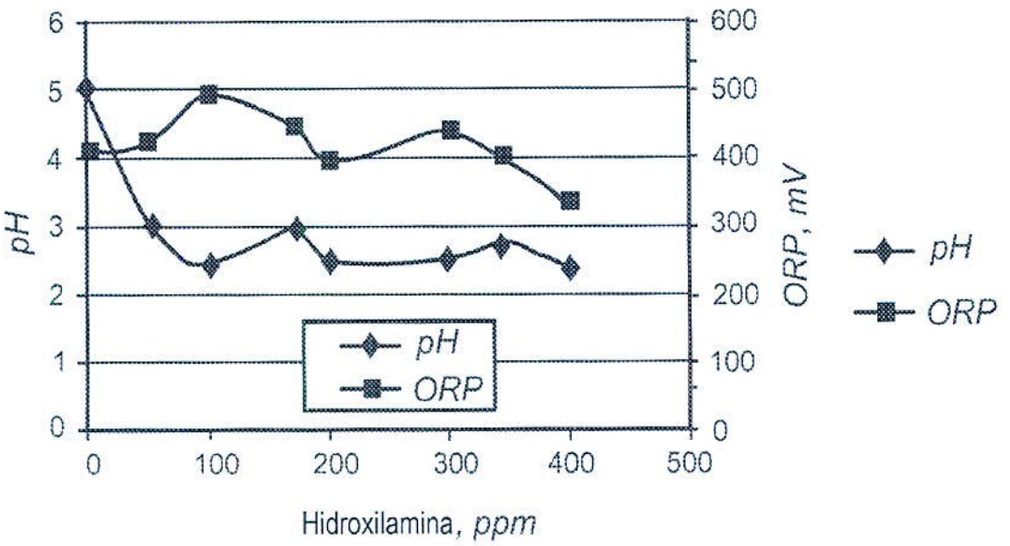

6
5
4
3
2
1
0
pH
600
500
400
300
200
100
0
ORP, mV
0
100
200
300
400
500
Hidroxilamina, ppm
pH
ORP
pH
ORP

FIG. 17

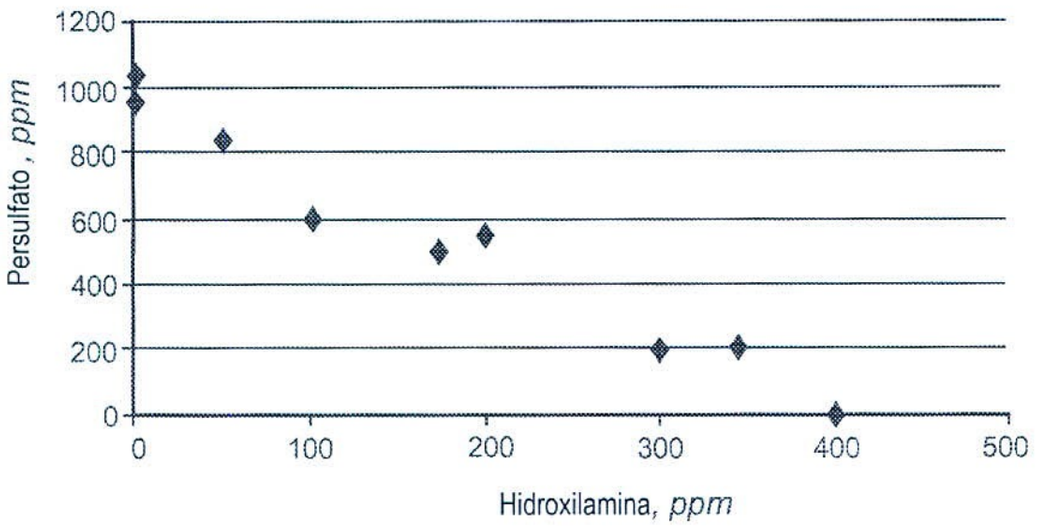

1200
1000
800
600
400
200
0
Persulfato, ppm
0
100
200
300
400
500
Hidroxilamina, ppm

FIG. 18

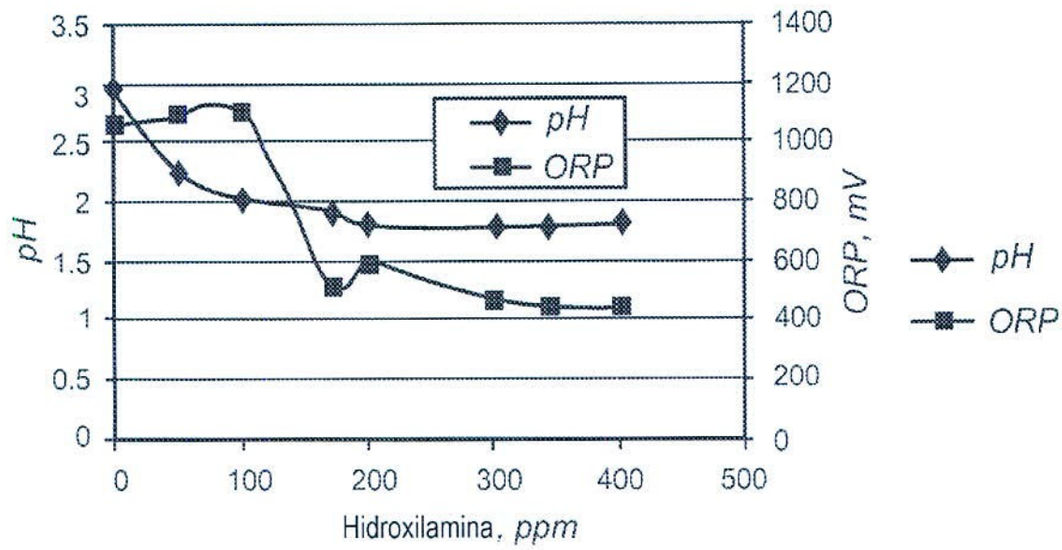

3.5
3
2.5
2
1.5
1
0.5
0
pH
1400
1200
1000
800
600
400
200
0
ORP, mV
pH
ORP
0
100
200
300
400
500
Hidroxilamina, ppm
pH
ORP

FIG. 19

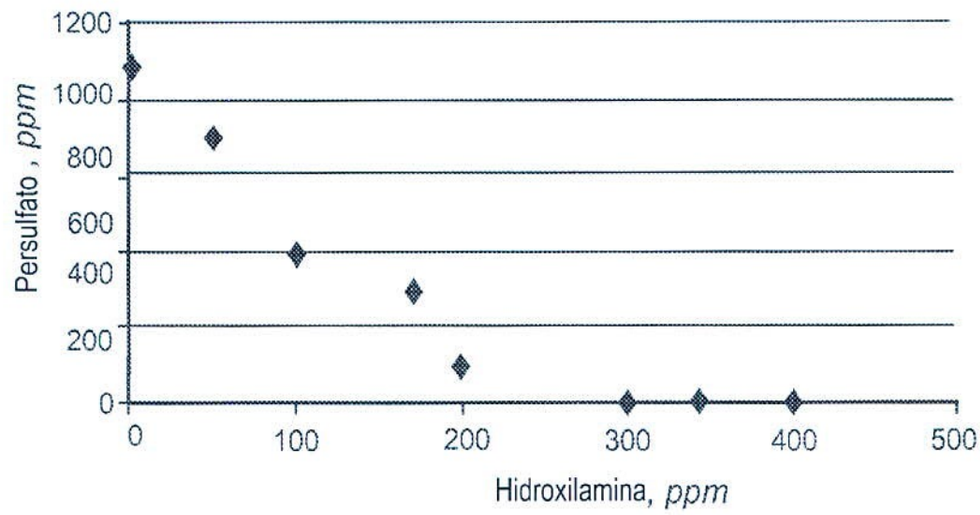

1200
1000
800
600
400
200
0
Persulfato , ppm
0
100
200
300
400
500
Hidroxilamina, ppm

FIG. 20

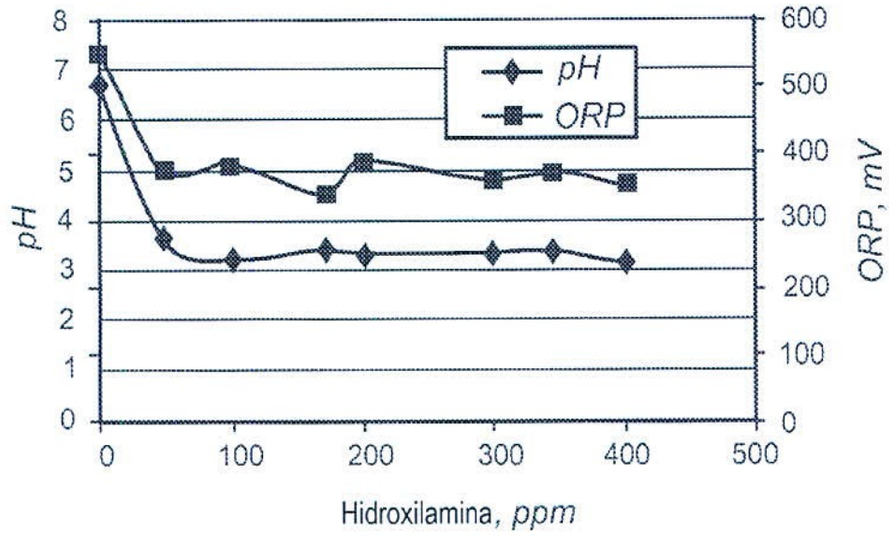

pH
ORP
pH
ORP, mV
Hidroxilamina, ppm
0
1
2
3
4
5
6
7
8
0
100
200
300
400
500
600

FIG. 21

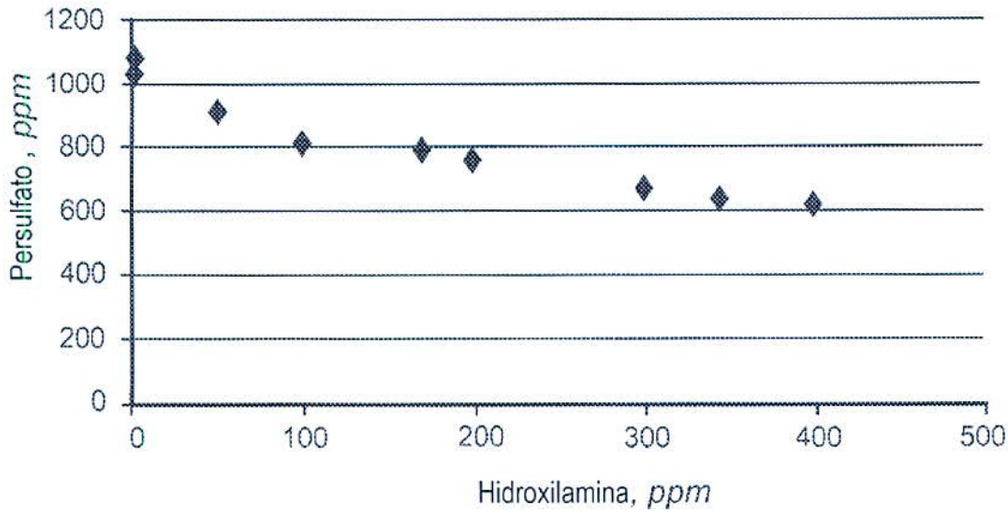

Persulfato , ppm
Hidroxilamina, ppm
0
200
400
600
800
1000
1200
0
100
200
300
400
500

FIG. 22

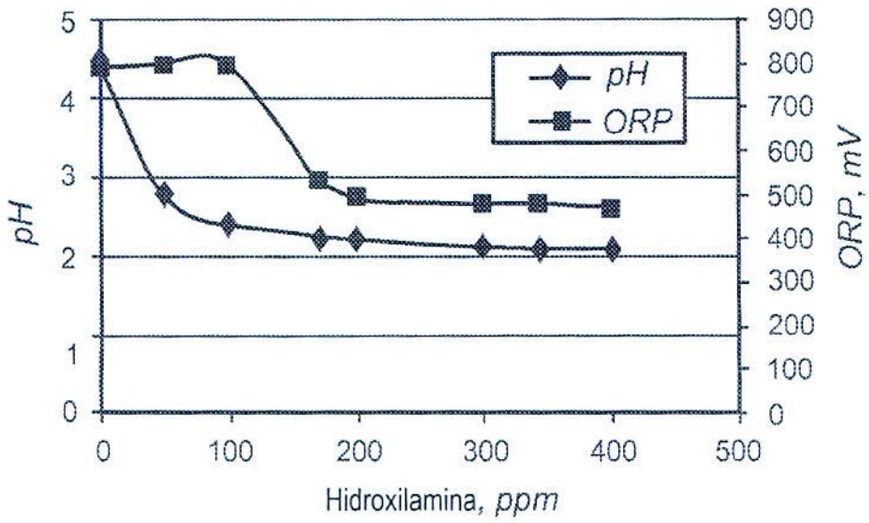

5
4
3
2
1
0
pH
900
800
700
600
500
400
300
200
100
0
ORP, mV
pH
ORP
0
100
200
300
400
500
Hidroxilamina, ppm

FIG. 23

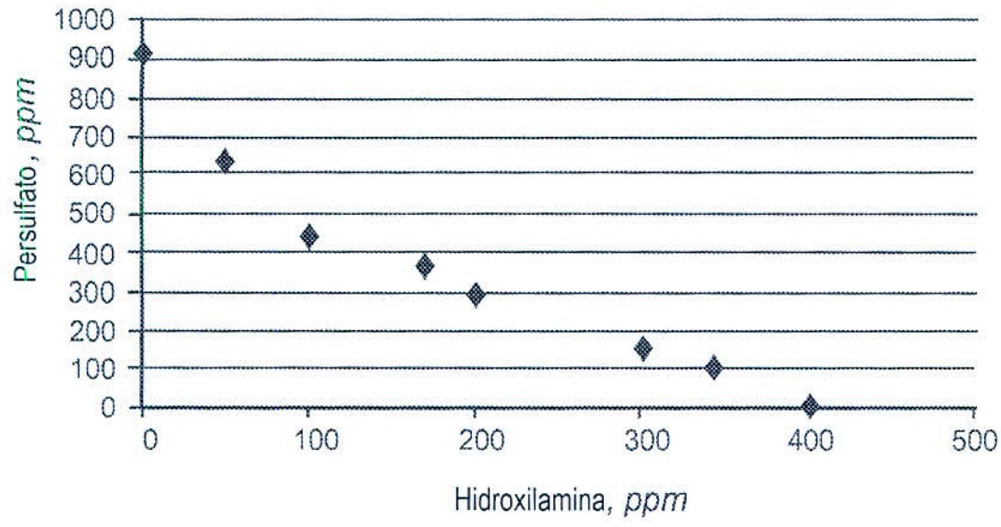

1000
900
800
700
600
500
400
300
200
100
0
Persulfato, ppm
0
100
200
300
400
500
Hidroxilamina, ppm

FIG. 24

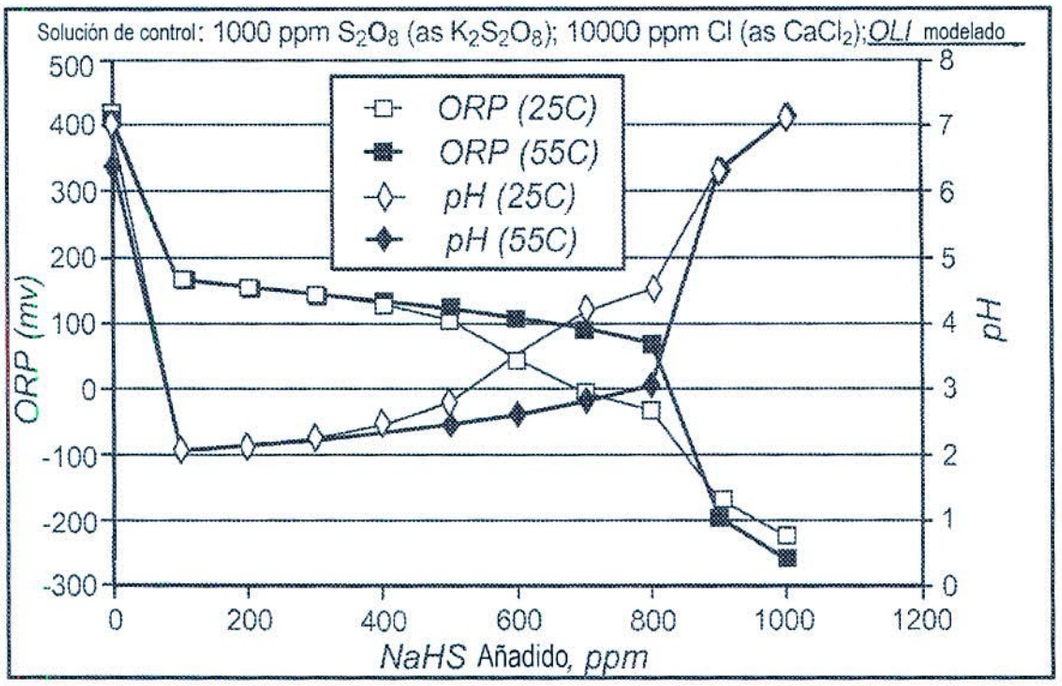

Solución de control: 1000 ppm S_2O_8 (as $K_2S_2O_8$); 10000 ppm Cl (as $CaCl_2$); OLI modelado
ORP (25C)
ORP (55C)
pH (25C)
pH (55C)
ORP (mv)
pH
NaHS Añadido, ppm

FIG. 25

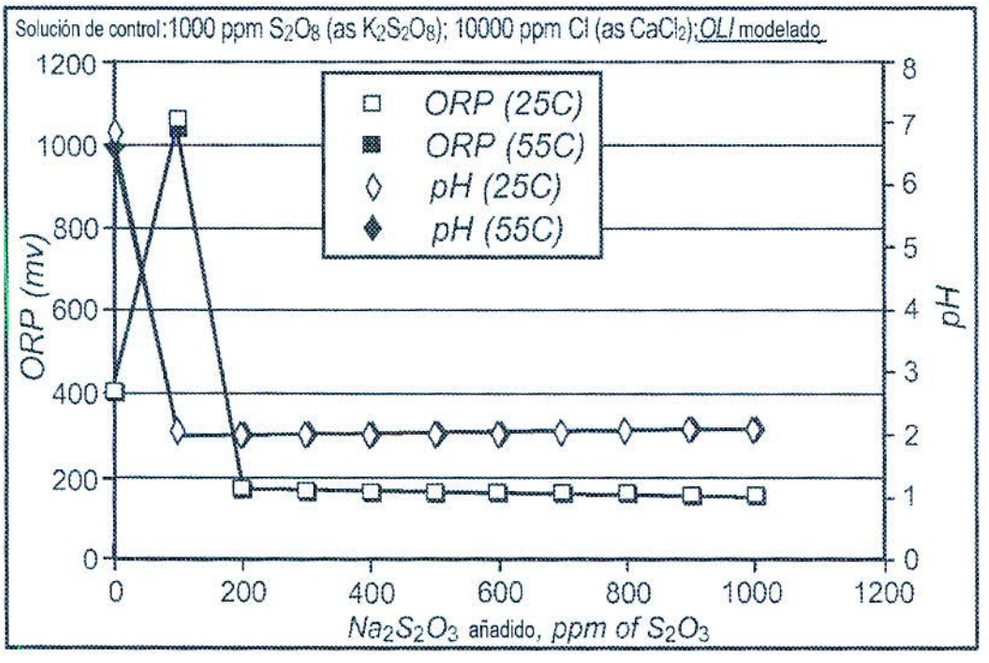

Solución de control: 1000 ppm S_2O_8 (as $K_2S_2O_8$); 10000 ppm Cl (as $CaCl_2$); OLI modelado
ORP (25C)
ORP (55C)
pH (25C)
pH (55C)
ORP (mv)
pH
$Na_2S_2O_3$ añadido, ppm of S_2O_3

FIG. 26

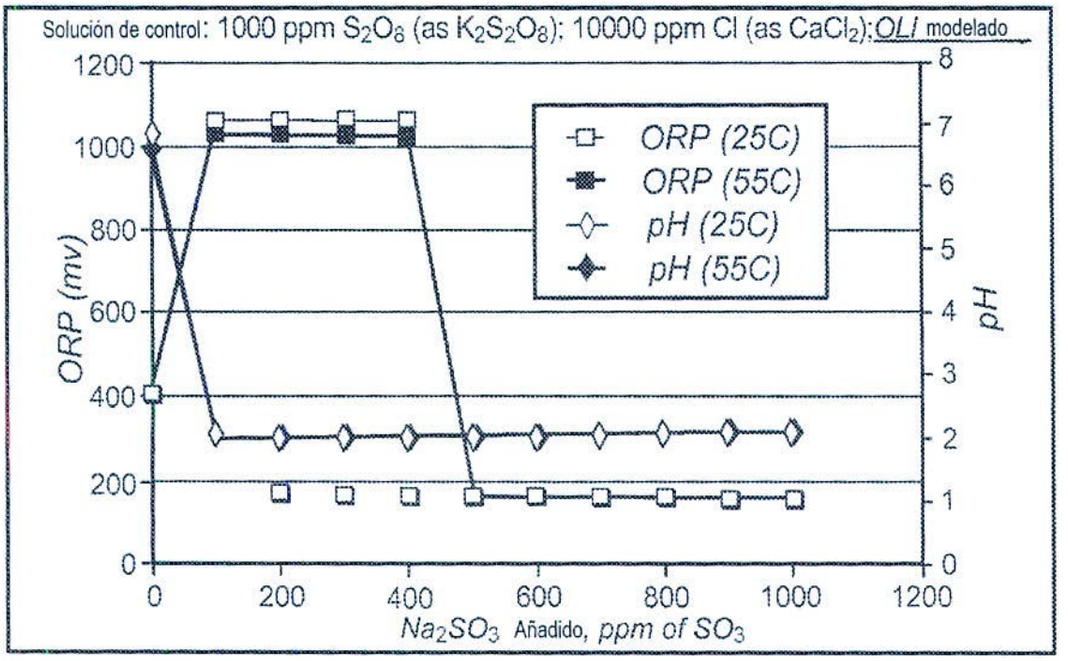

Solución de control: 1000 ppm S_2O_8 (as $K_2S_2O_8$); 10000 ppm Cl (as $CaCl_2$);OLI modelado
ORP (mv)
pH
ORP (25C)
ORP (55C)
pH (25C)
pH (55C)
Na_2SO_3 Añadido, ppm of SO_3

FIG. 27

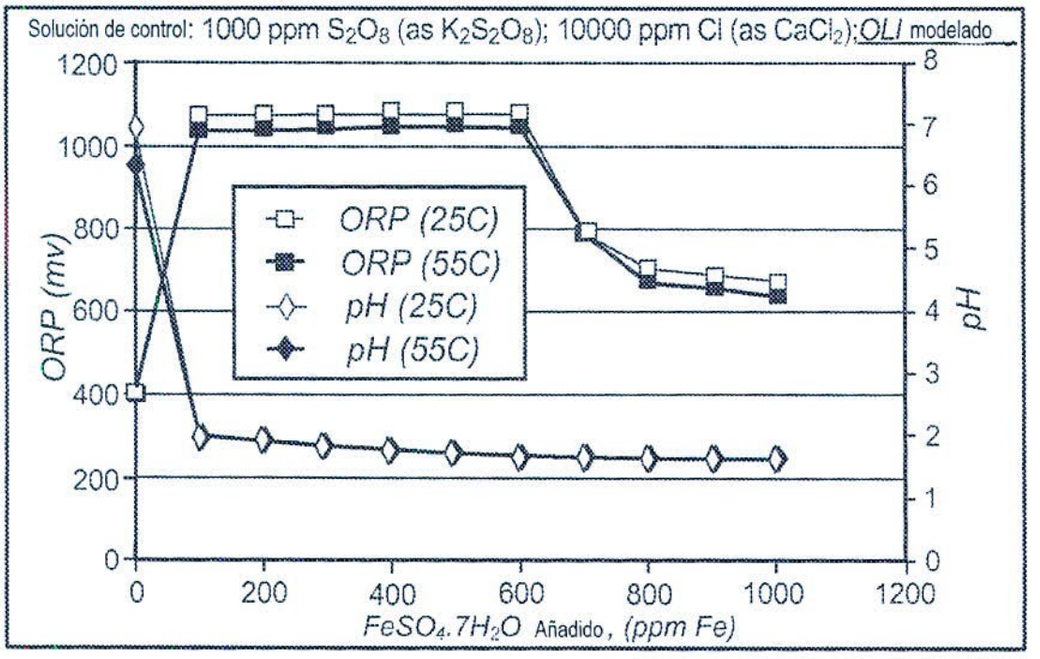

Solución de control: 1000 ppm S_2O_8 (as $K_2S_2O_8$); 10000 ppm Cl (as $CaCl_2$);OLI modelado
ORP (mv)
pH
ORP (25C)
ORP (55C)
pH (25C)
pH (55C)
$FeSO_4.7H_2O$ Añadido, (ppm Fe)

FIG. 28

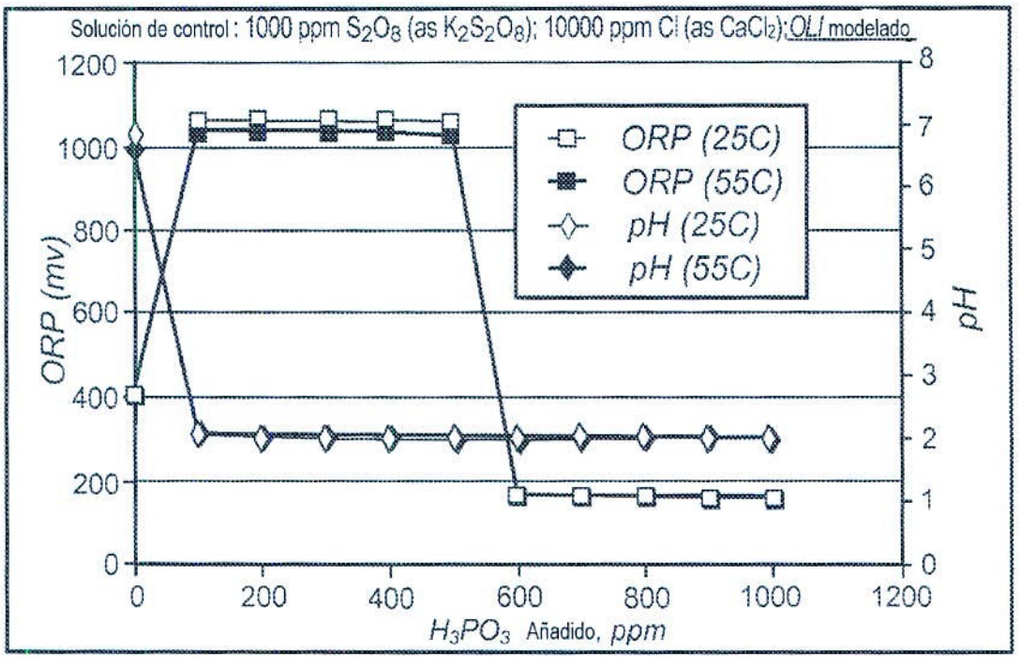

Solución de control: 1000 ppm S_2O_8 (as $K_2S_2O_8$); 10000 ppm Cl (as $CaCl_2$); OLI modelado
ORP (25C)
ORP (55C)
pH (25C)
pH (55C)
ORP (mv)
pH
H_3PO_3 Añadido, ppm
0
200
400
600
800
1000
1200
1
2
3
4
5
6
7
8

FIG. 29

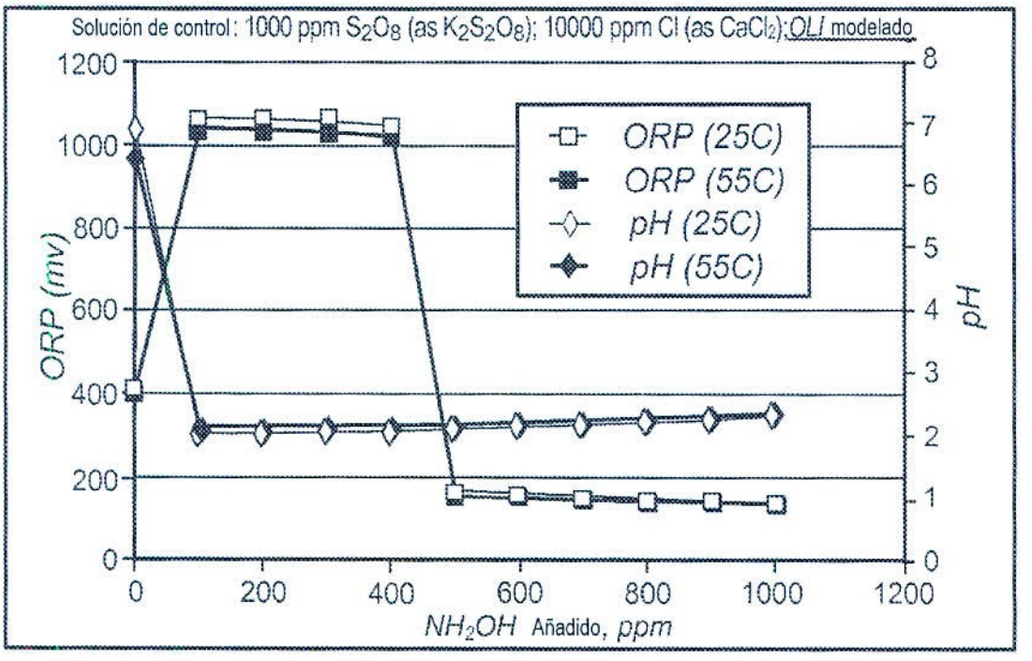

Solución de control: 1000 ppm S_2O_8 (as $K_2S_2O_8$); 10000 ppm Cl (as $CaCl_2$); OLI modelado
ORP (25C)
ORP (55C)
pH (25C)
pH (55C)
ORP (mv)
pH
NH_2OH Añadido, ppm
0
200
400
600
800
1000
1200
1
2
3
4
5
6
7
8

FIG. 30

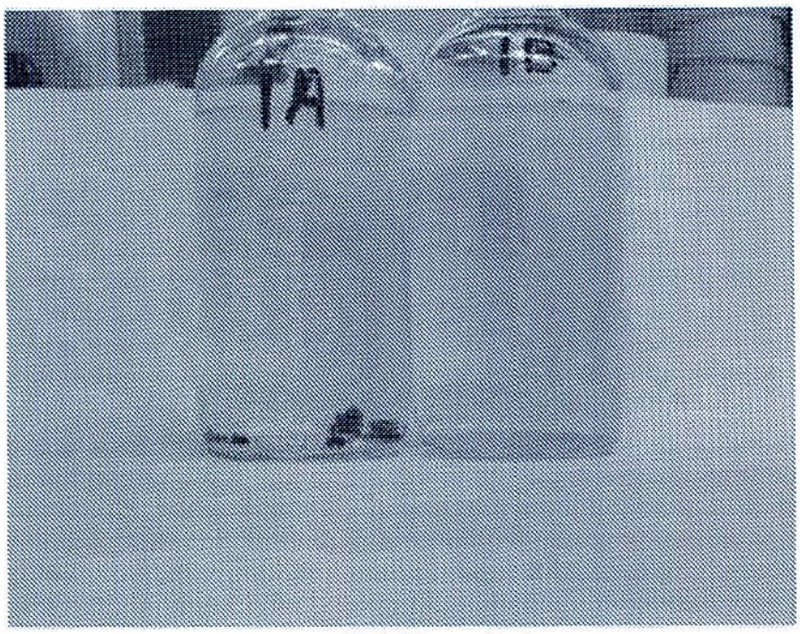

1A
1B

FIG. 31

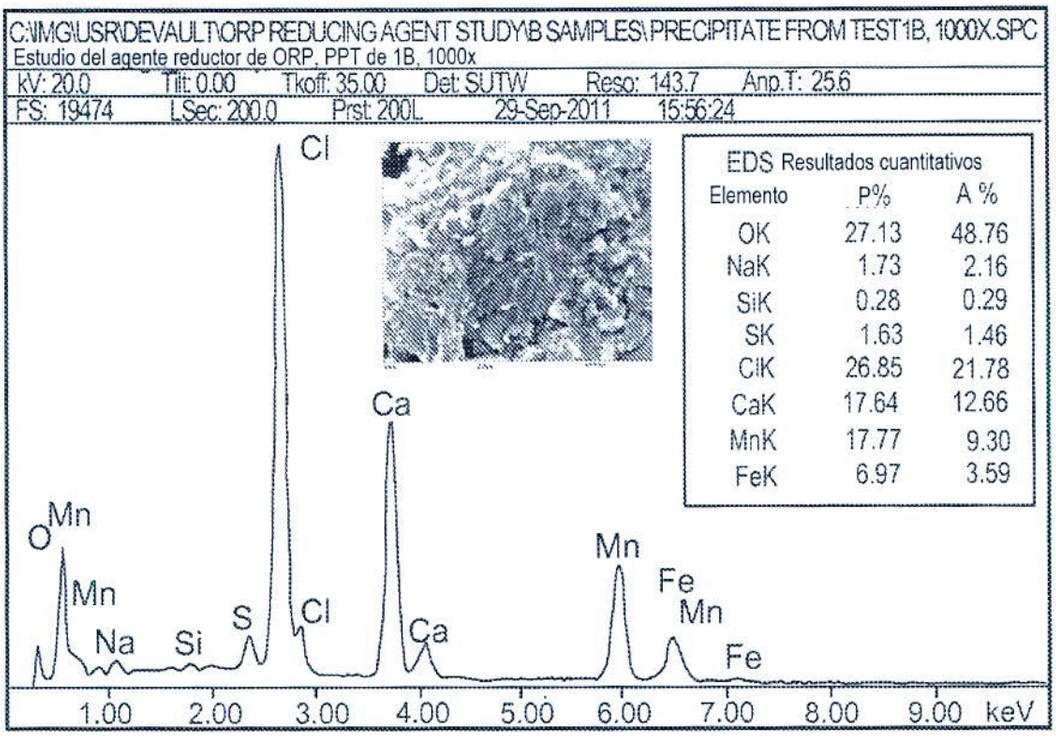

C:\IMG\USR\DEVAULT\ORP REDUCING AGENT STUDY\B SAMPLES\PRECIPITATE FROM TEST 1B, 1000X.SPC
Estudio del agente reductor de ORP, PPT de 1B, 1000x
kV: 20.0 Tilt: 0.00 Tkoff: 35.00 Det: SUTW Reso: 143.7 Ang.T: 25.6
FS: 19474 LSec: 200.0 Prst: 200L 29-Sep-2011 15:56:24
EDS Resultados cuantitativos
Elemento P% A %
OK 27.13 48.76
NaK 1.73 2.16
SiK 0.28 0.29
SK 1.63 1.46
ClK 26.85 21.78
CaK 17.64 12.66
MnK 17.77 9.30
FeK 6.97 3.59
O
Mn
Mn
Na
Si
S
Cl
Cl
Ca
Ca
Mn
Fe
Mn
Fe
1.00 2.00 3.00 4.00 5.00 6.00 7.00 8.00 9.00 keV

FIG. 32

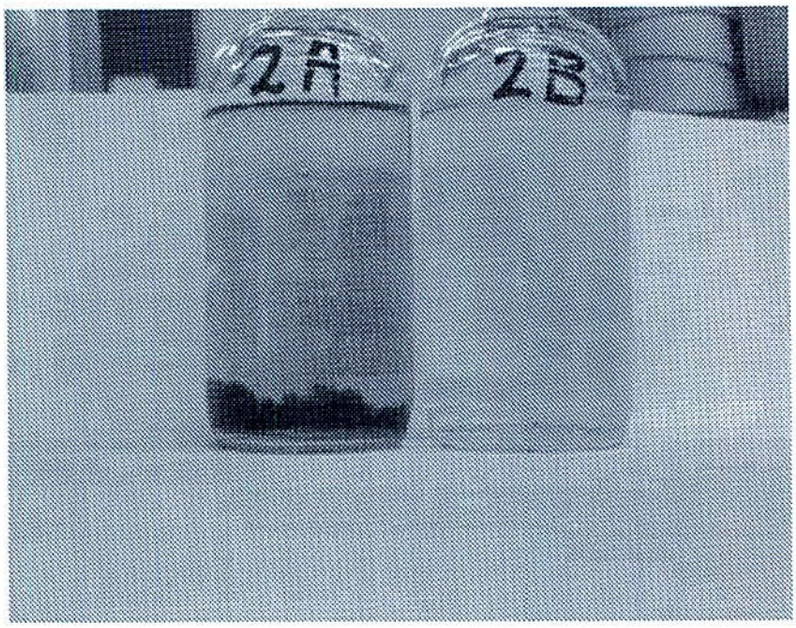

2A
2B

FIG. 33

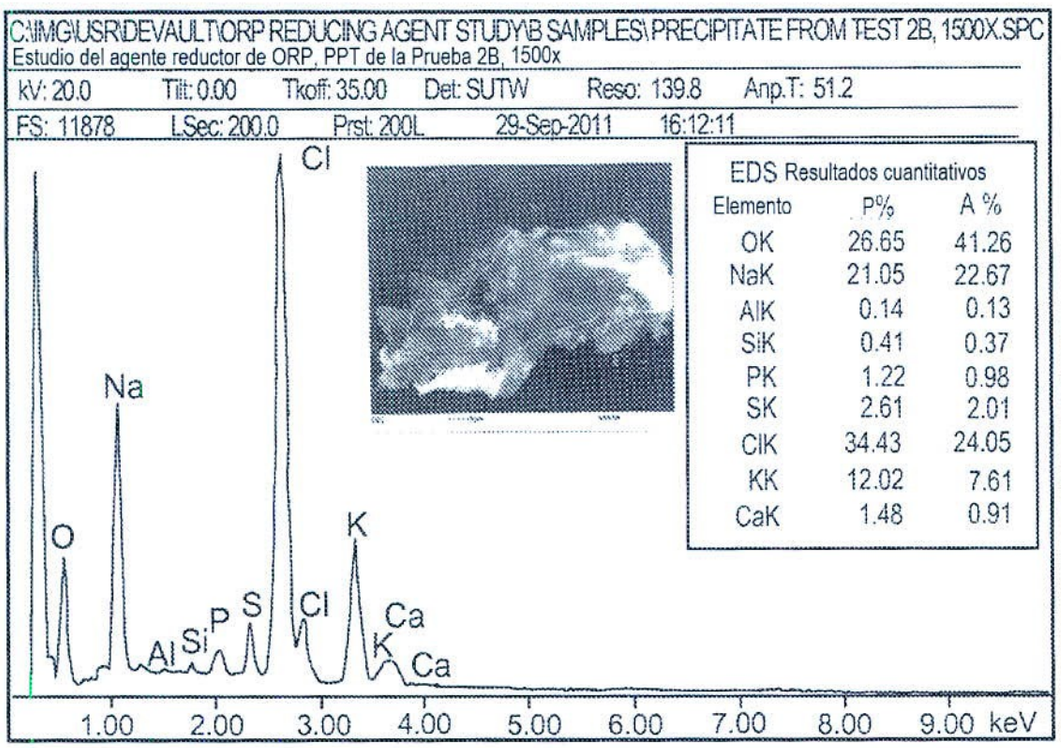

C:\IMG\USR\DEVAULT\ORP REDUCING AGENT STUDY\B SAMPLES\PRECIPITATE FROM TEST 2B, 1500X.SPC
Estudio del agente reductor de ORP, PPT de la Prueba 2B, 1500x
kV: 20.0 Tilt: 0.00 Tkoff: 35.00 Det: SUTW Reso: 139.8 Anp.T: 51.2
FS: 11878 LSec: 200.0 Prst: 200L 29-Sep-2011 16:12:11
EDS Resultados cuantitativos
Elemento P% A %
OK 26.65 41.26
NaK 21.05 22.67
AlK 0.14 0.13
SiK 0.41 0.37
PK 1.22 0.98
SK 2.61 2.01
ClK 34.43 24.05
KK 12.02 7.61
CaK 1.48 0.91
O
Na
Al
Si
P
S
Cl
K
Ca
1.00 2.00 3.00 4.00 5.00 6.00 7.00 8.00 9.00 keV

FIG. 34

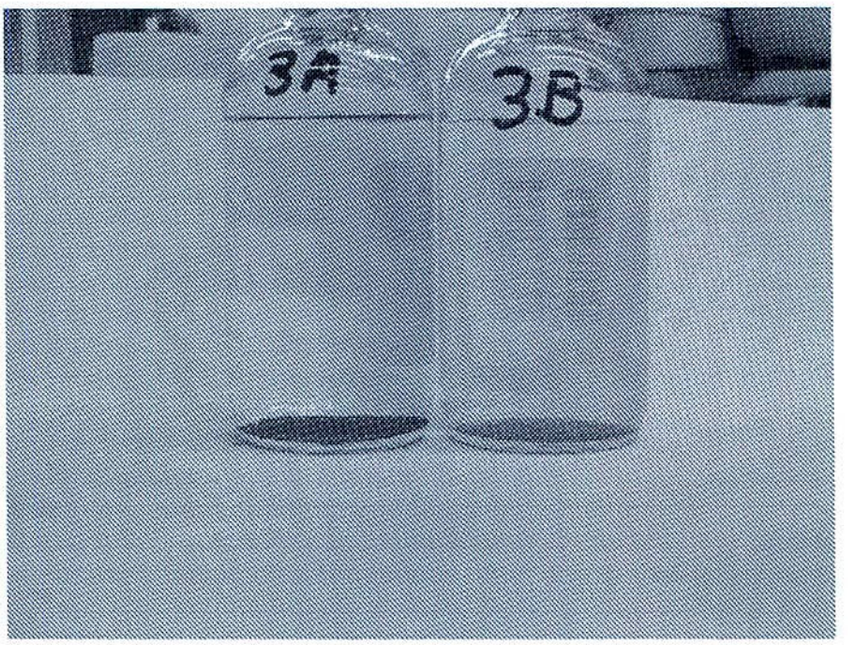

3A
3B

FIG. 35

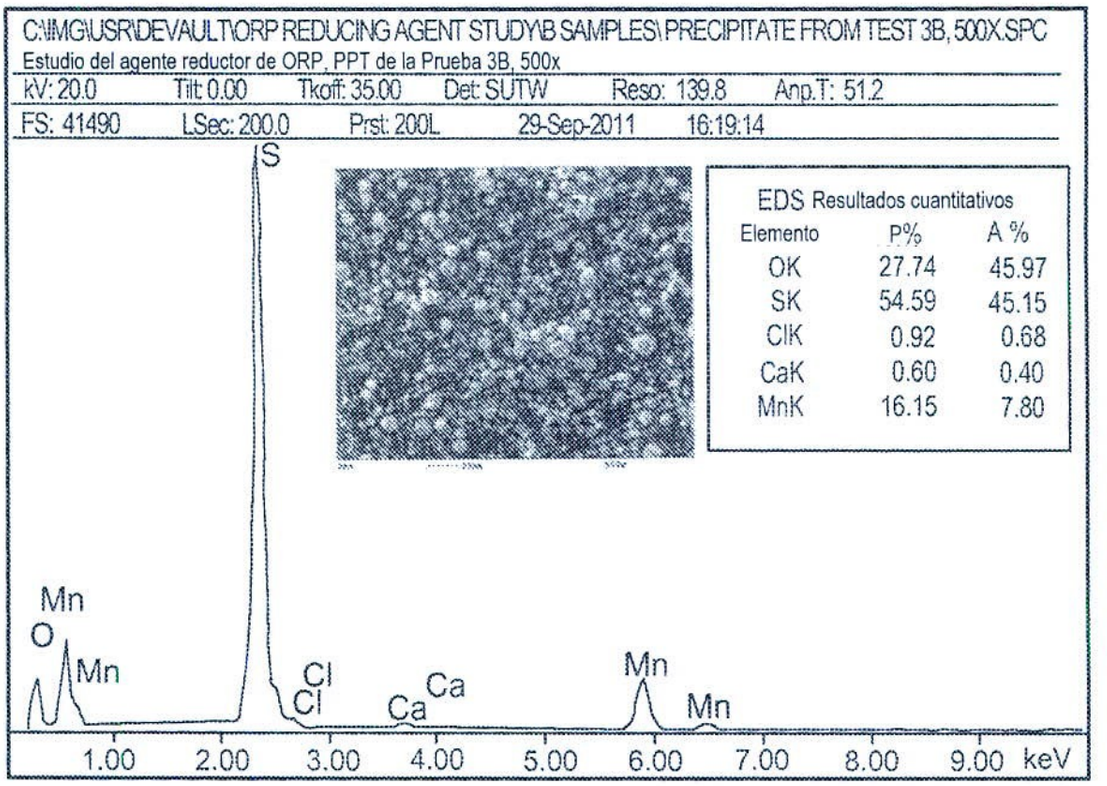

C:\IMG\USR\DEVAULT\ORP REDUCING AGENT STUDY\B SAMPLES\PRECIPITATE FROM TEST 3B, 500X.SPC
Estudio del agente reductor de ORP, PPT de la Prueba 3B, 500x
kV: 20.0 Tilt 0.00 Tkoff: 35.00 Det: SUTW Reso: 139.8 Anp.T: 51.2
FS: 41490 LSec: 200.0 Prst: 200L 29-Sep-2011 16:19:14
EDS Resultados cuantitativos
Elemento P% A %
OK 27.74 45.97
SK 54.59 45.15
ClK 0.92 0.68
CaK 0.60 0.40
MnK 16.15 7.80
S
Mn
O
Mn
Cl
Cl
Ca
Ca
Mn
Mn
1.00 2.00 3.00 4.00 5.00 6.00 7.00 8.00 9.00 keV

FIG. 36



FIG. 37

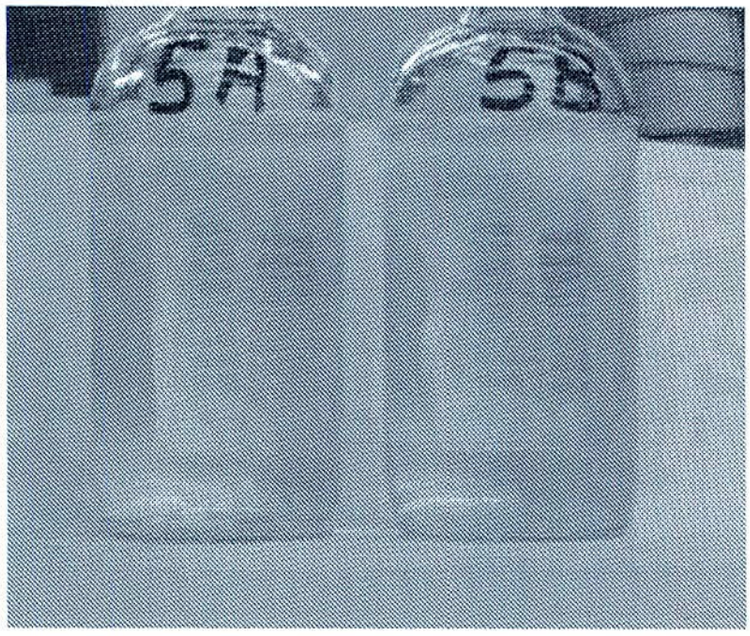


FIG. 38

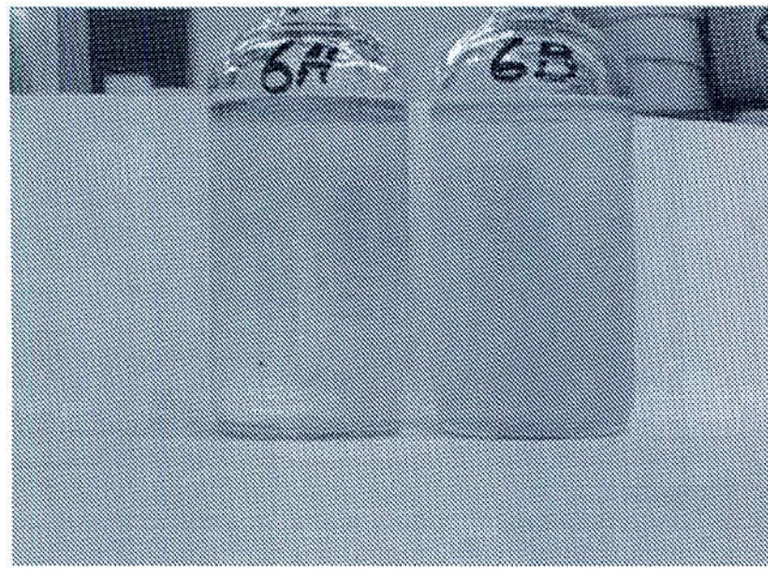

6A
6B

FIG. 39

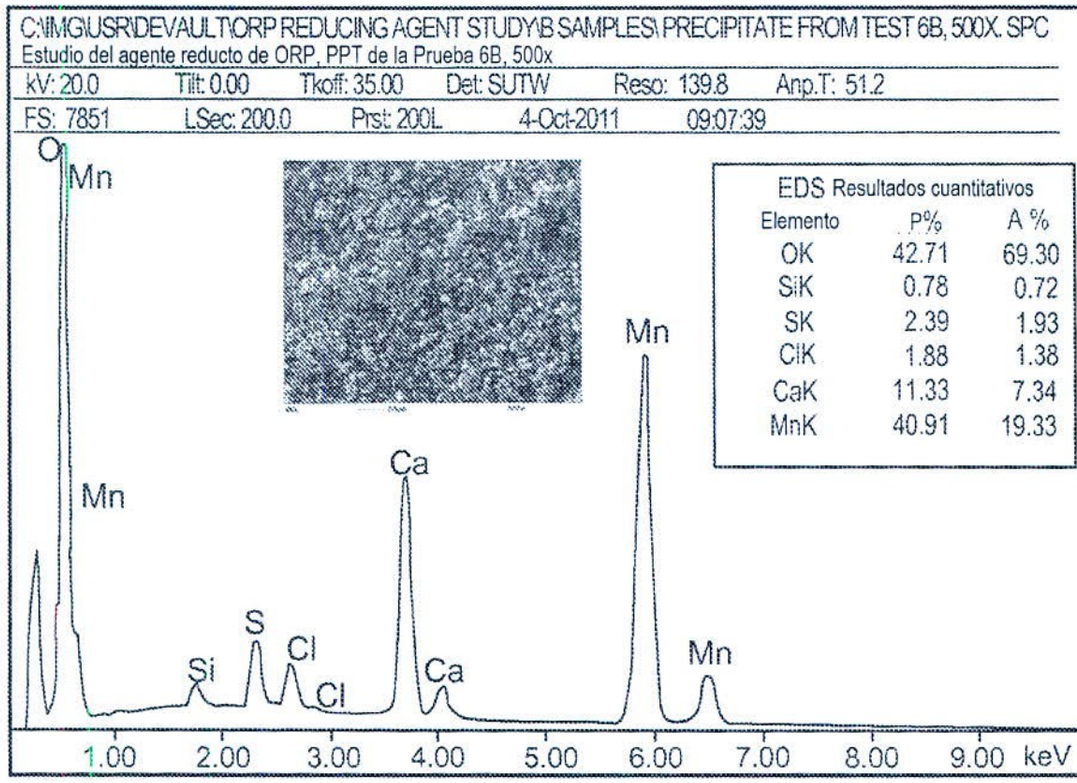

C:\IMG\USR\DEVAULT\ORP REDUCING AGENT STUDY\B SAMPLES\ PRECIPITATE FROM TEST 6B, 500X. SPC
Estudio del agente reducto de ORP, PPT de la Prueba 6B, 500x
kV: 20.0 Tilt: 0.00 Tkoff: 35.00 Det: SUTW Reso: 139.8 Anp.T: 51.2
FS: 7851 LSec: 200.0 Prst: 200L 4-Oct-2011 09:07:39
EDS Resultados cuantitativos
Elemento P% A %
OK 42.71 69.30
SiK 0.78 0.72
SK 2.39 1.93
ClK 1.88 1.38
CaK 11.33 7.34
MnK 40.91 19.33
O
Mn
Mn
Si
S
Cl
Cl
Ca
Ca
Mn
Mn
1.00 2.00 3.00 4.00 5.00 6.00 7.00 8.00 9.00 keV

FIG. 40

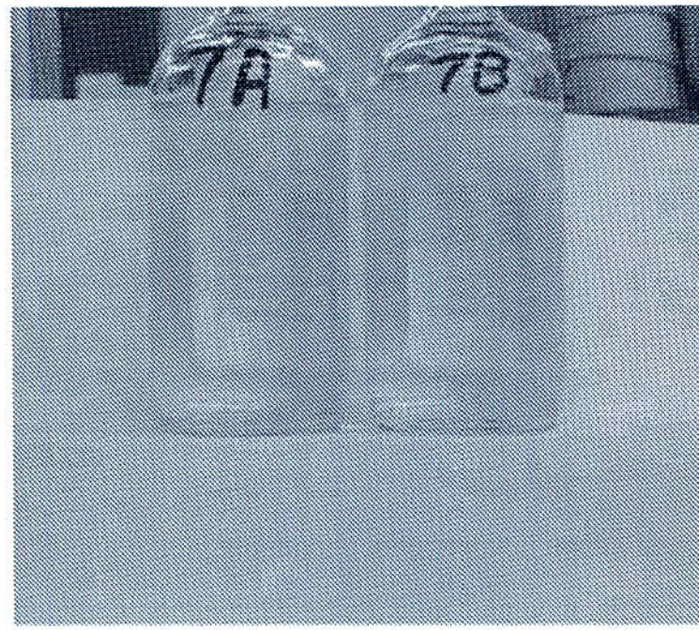


FIG. 41

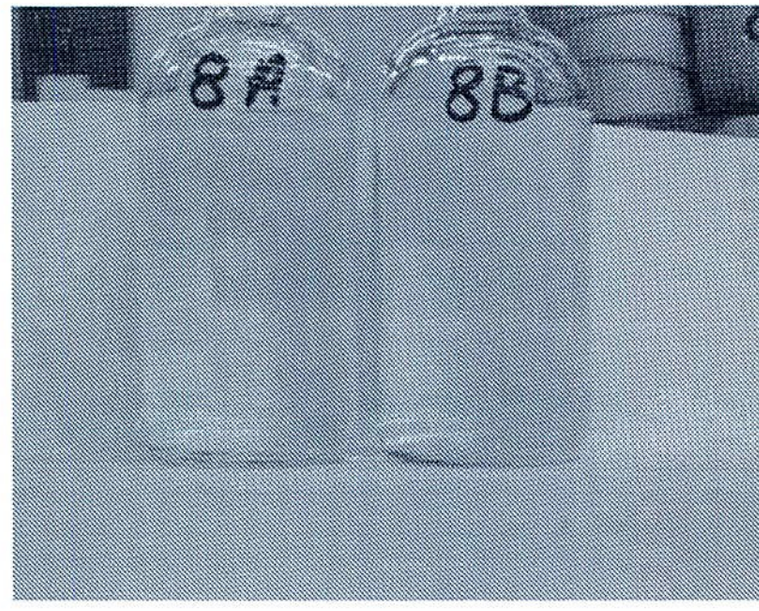


FIG. 42

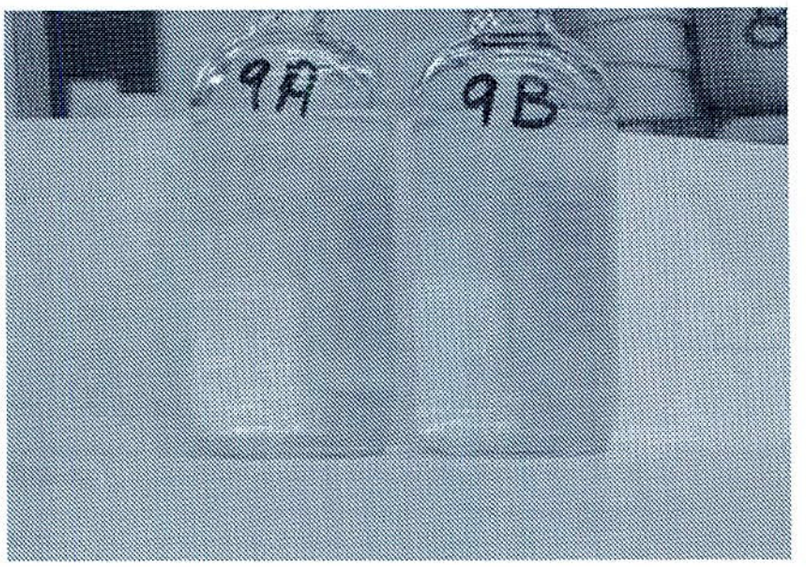


FIG. 43

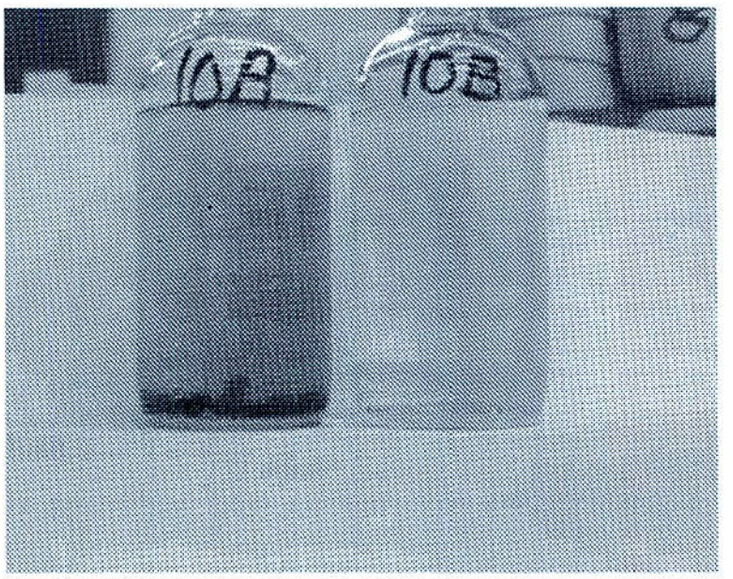


FIG. 44

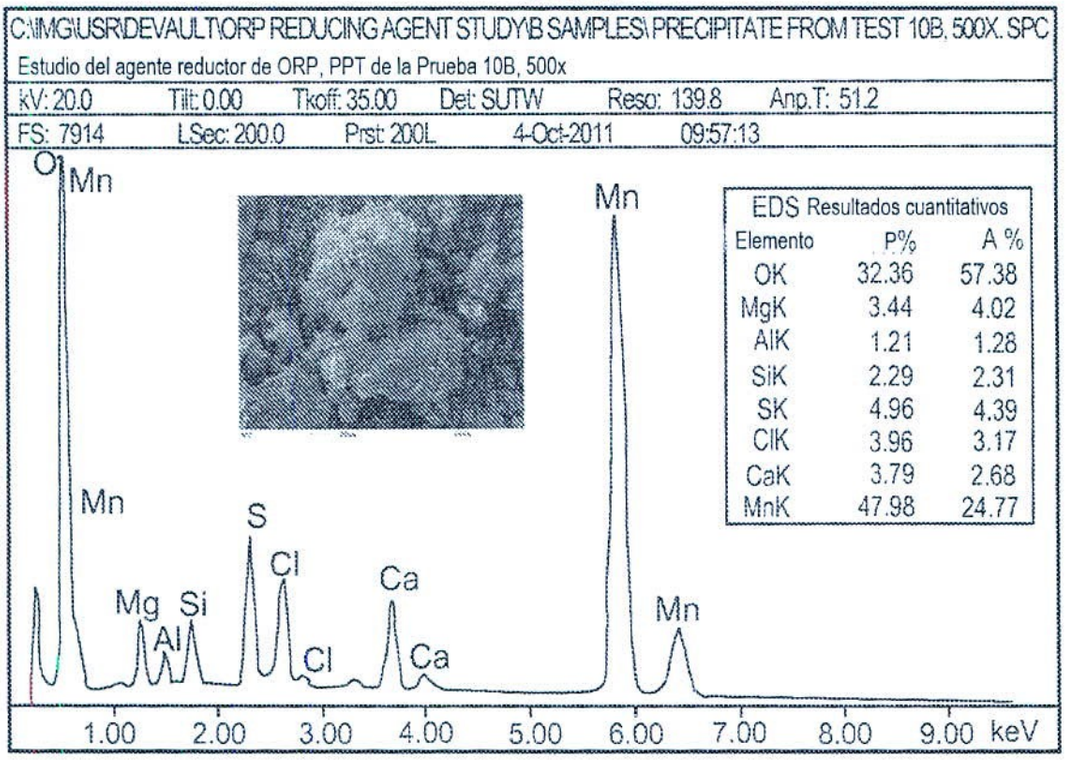

C:\IMG\USR\DEVAULT\ORP REDUCING AGENT STUDY\B SAMPLES\PRECIPITATE FROM TEST 10B, 500X. SPC
Estudio del agente reductor de ORP, PPT de la Prueba 10B, 500x
kV: 20.0 Tilt: 0.00 Tkoff: 35.00 Det: SUTW Reso: 139.8 Anp.T: 51.2
FS: 7914 LSec: 200.0 Prst: 200L 4-Oct-2011 09:57:13
EDS Resultados cuantitativos
Elemento P% A %
OK 32.36 57.38
MgK 3.44 4.02
AlK 1.21 1.28
SiK 2.29 2.31
SK 4.96 4.39
ClK 3.96 3.17
CaK 3.79 2.68
MnK 47.98 24.77
O
Mn
Mn
Mg
Al
Si
S
Cl
Cl
Ca
Ca
Mn
Mn
1.00 2.00 3.00 4.00 5.00 6.00 7.00 8.00 9.00 keV

FIG. 45

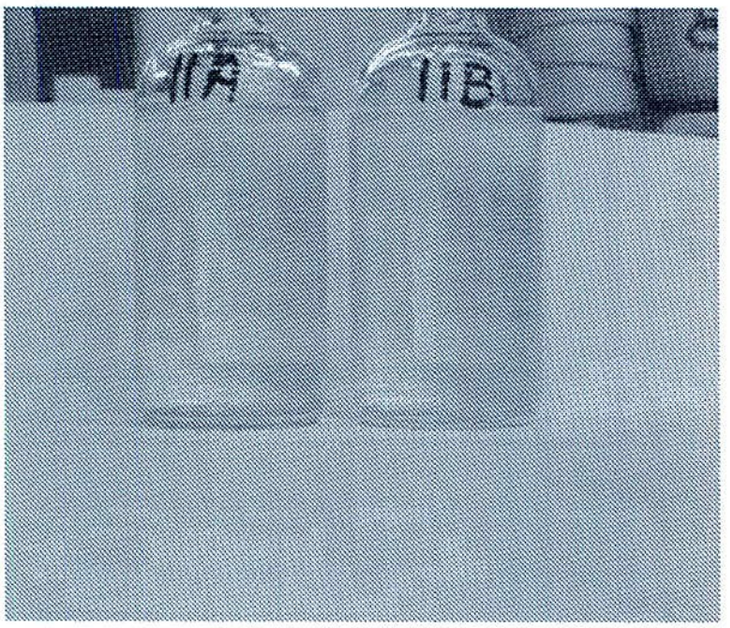

11A
11B

FIG. 46

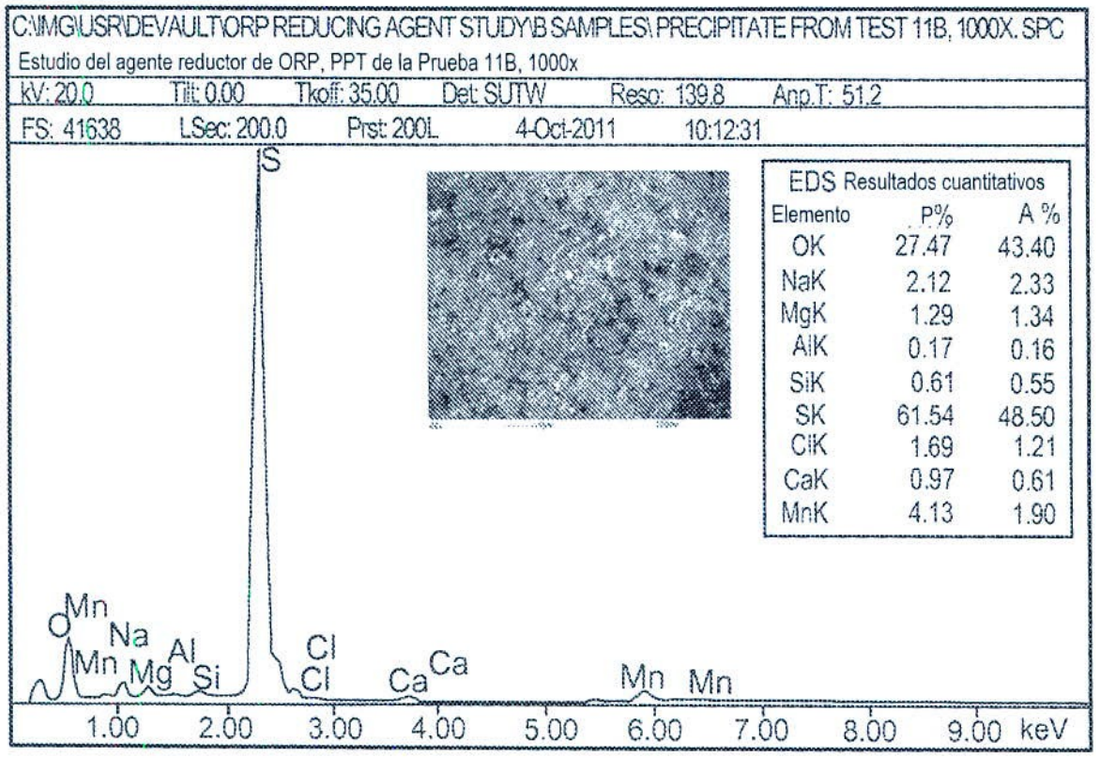

C:\IMG\USR\DEVAULT\ORP REDUCING AGENT STUDY\B SAMPLES\PRECIPITATE FROM TEST 11B, 1000X. SPC
Estudio del agente reductor de ORP, PPT de la Prueba 11B, 1000x
kV: 20.0 Tilt: 0.00 Tkoff: 35.00 Det: SUTW Reso: 139.8 Anp.T: 51.2
FS: 41638 LSec: 200.0 Prst: 200L 4-Oct-2011 10:12:31
EDS Resultados cuantitativos
Elemento P% A %
OK 27.47 43.40
NaK 2.12 2.33
MgK 1.29 1.34
AlK 0.17 0.16
SiK 0.61 0.55
SK 61.54 48.50
ClK 1.69 1.21
CaK 0.97 0.61
MnK 4.13 1.90
S
O
Mn
Na
Mn
Mg
Al
Si
Cl
Cl
Ca
Ca
Mn
Mn
1.00 2.00 3.00 4.00 5.00 6.00 7.00 8.00 9.00 keV

FIG. 47

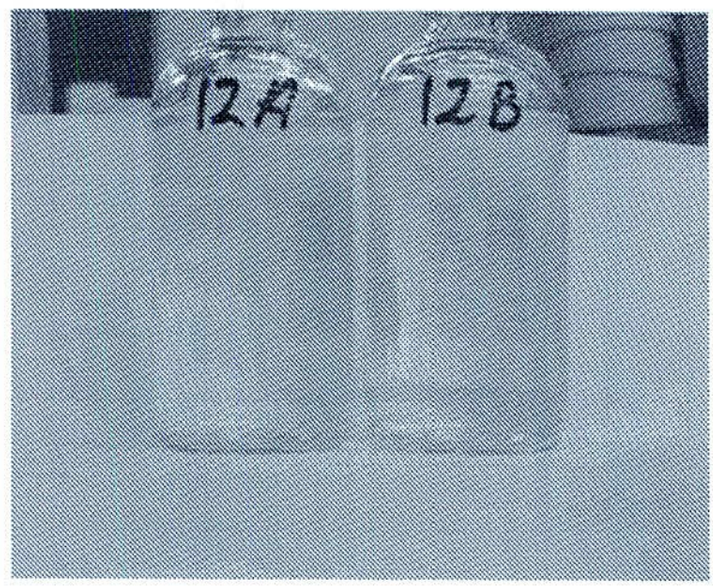

12A
12B

FIG. 48

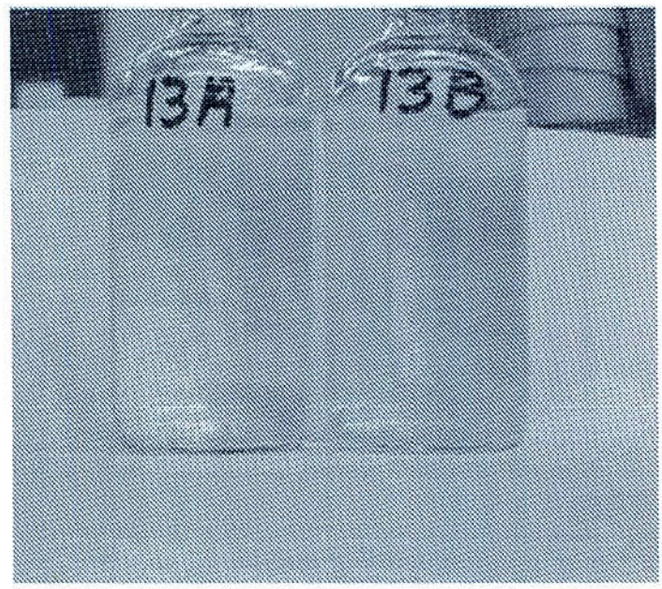

13A
13B

FIG. 49

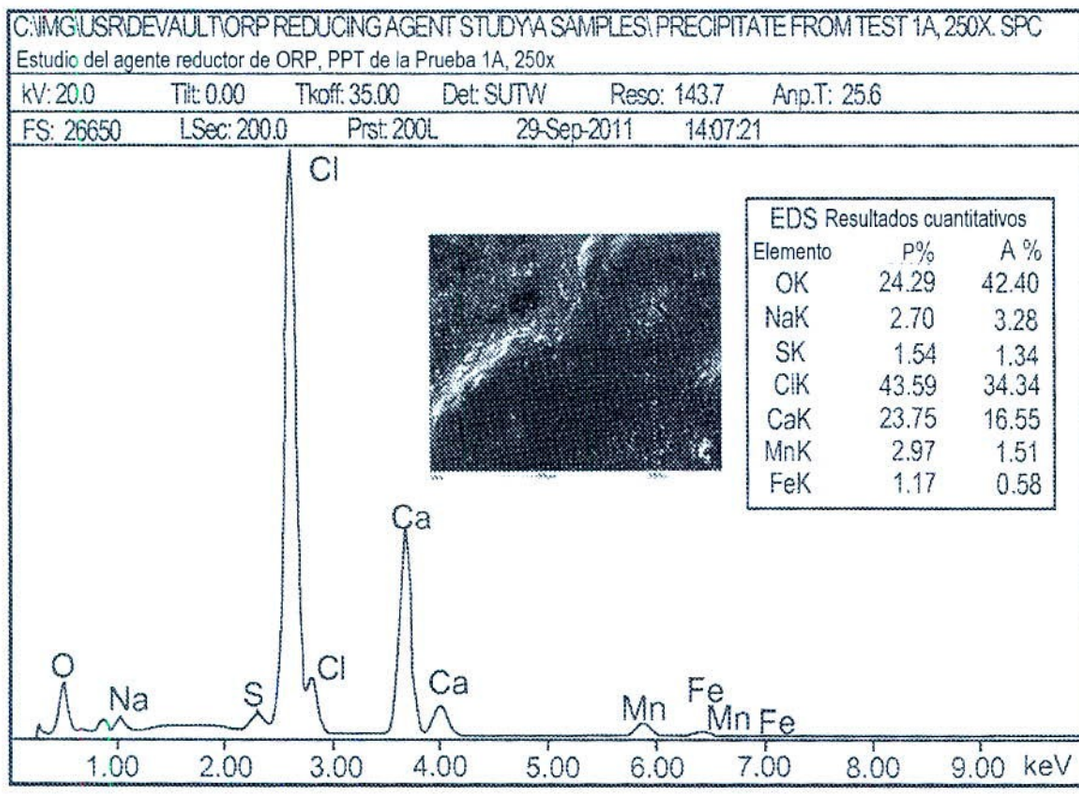

C:\IMG\USR\DEVAULT\ORP REDUCING AGENT STUDY\A SAMPLES\PRECIPITATE FROM TEST 1A, 250X. SPC
Estudio del agente reductor de ORP, PPT de la Prueba 1A, 250x
kV: 20.0 Tilt: 0.00 Tkoff: 35.00 Det: SUTW Reso: 143.7 Anp.T: 25.6
FS: 26650 LSec: 200.0 Prst: 200L 29-Sep-2011 14:07:21
EDS Resultados cuantitativos
Elemento P% A %
OK 24.29 42.40
NaK 2.70 3.28
SK 1.54 1.34
ClK 43.59 34.34
CaK 23.75 16.55
MnK 2.97 1.51
FeK 1.17 0.58
O
Na
S
Cl
Cl
Ca
Ca
Mn
Fe
Mn
Fe
1.00 2.00 3.00 4.00 5.00 6.00 7.00 8.00 9.00 keV

FIG. 50

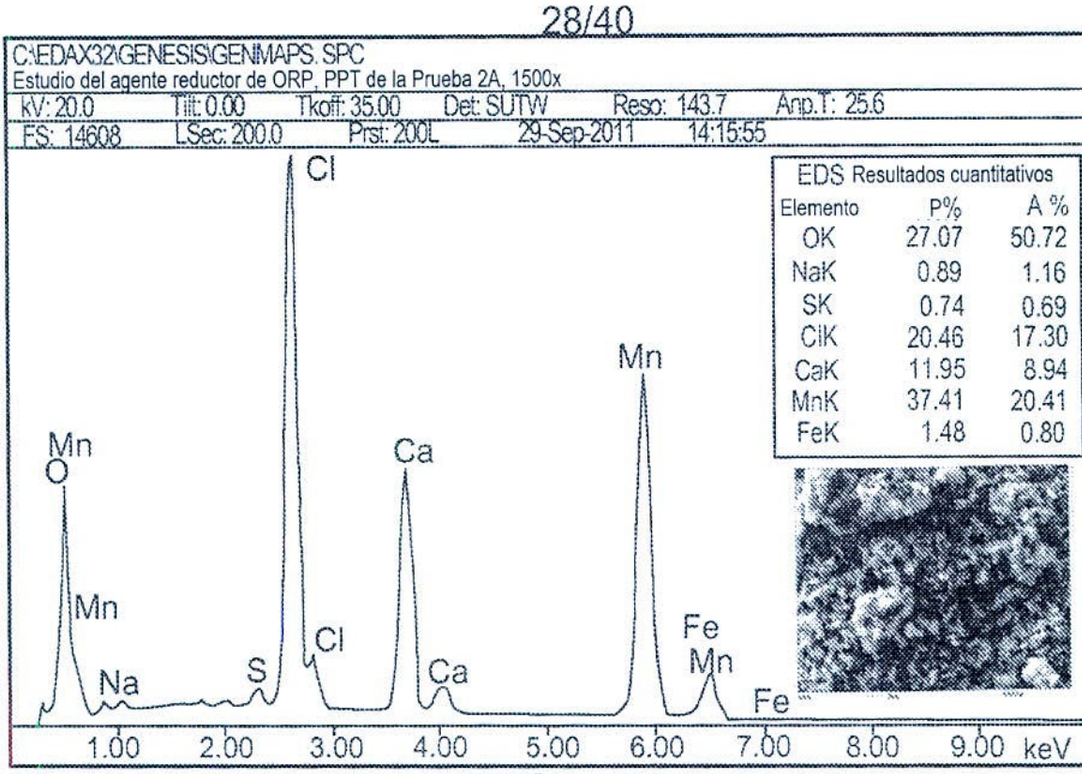

C:\EDAX32\GENESIS\GENMAPS.SPC
Estudio del agente reductor de ORP, PPT de la Prueba 2A, 1500x
kV: 20.0 Tilt: 0.00 Tkoff: 35.00 Det: SUTW Reso: 143.7 Anp.T: 25.6
FS: 14608 LSec: 200.0 Prst: 200L 29-Sep-2011 14:15:55
EDS Resultados cuantitativos
Elemento P% A %
OK 27.07 50.72
NaK 0.89 1.16
SK 0.74 0.69
ClK 20.46 17.30
CaK 11.95 8.94
MnK 37.41 20.41
FeK 1.48 0.80
Mn
O
Mn
Na
S
Cl
Cl
Ca
Ca
Mn
Fe
Mn
Fe
1.00 2.00 3.00 4.00 5.00 6.00 7.00 8.00 9.00 keV

FIG. 51

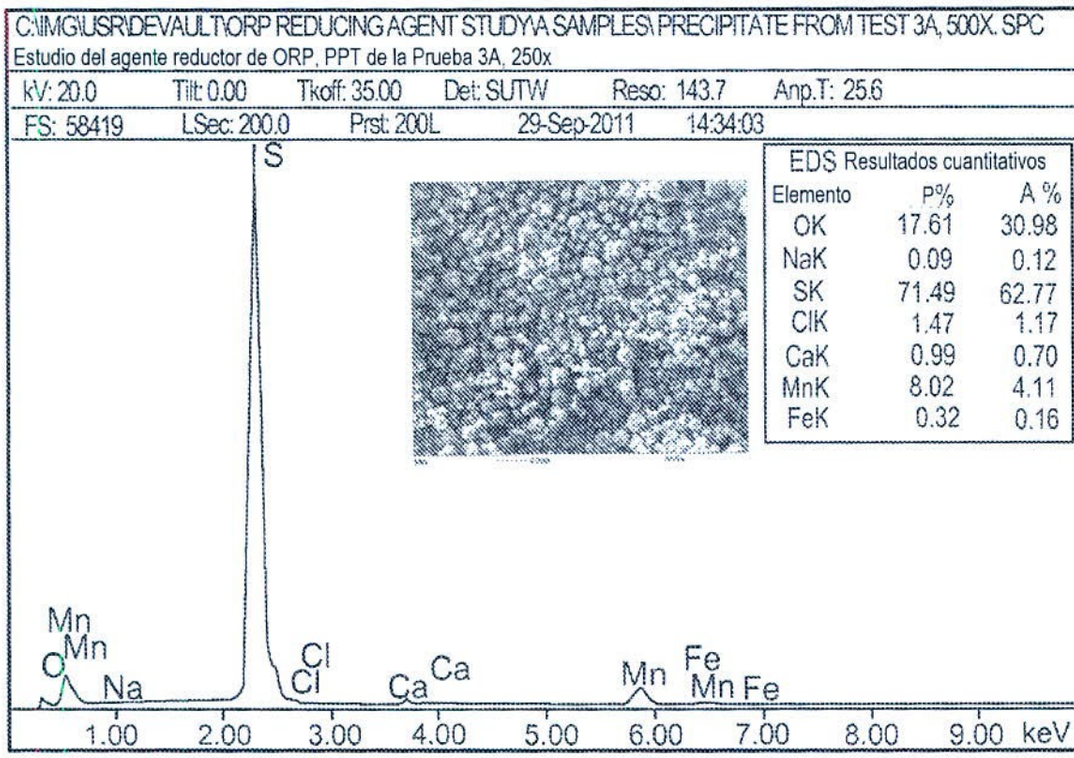

C:\IMG\USR\DEVAULT\ORP REDUCING AGENT STUDY\A SAMPLES\ PRECIPITATE FROM TEST 3A, 500X. SPC
Estudio del agente reductor de ORP, PPT de la Prueba 3A, 250x
kV: 20.0 Tilt: 0.00 Tkoff: 35.00 Det: SUTW Reso: 143.7 Anp.T: 25.6
FS: 58419 LSec: 200.0 Prst: 200L 29-Sep-2011 14:34:03
EDS Resultados cuantitativos
Elemento P% A %
OK 17.61 30.98
NaK 0.09 0.12
SK 71.49 62.77
ClK 1.47 1.17
CaK 0.99 0.70
MnK 8.02 4.11
FeK 0.32 0.16
S
Mn
Mn
O
Na
Cl
Cl
Ca
Ca
Mn
Fe
Mn
Fe
1.00 2.00 3.00 4.00 5.00 6.00 7.00 8.00 9.00 keV

FIG. 52

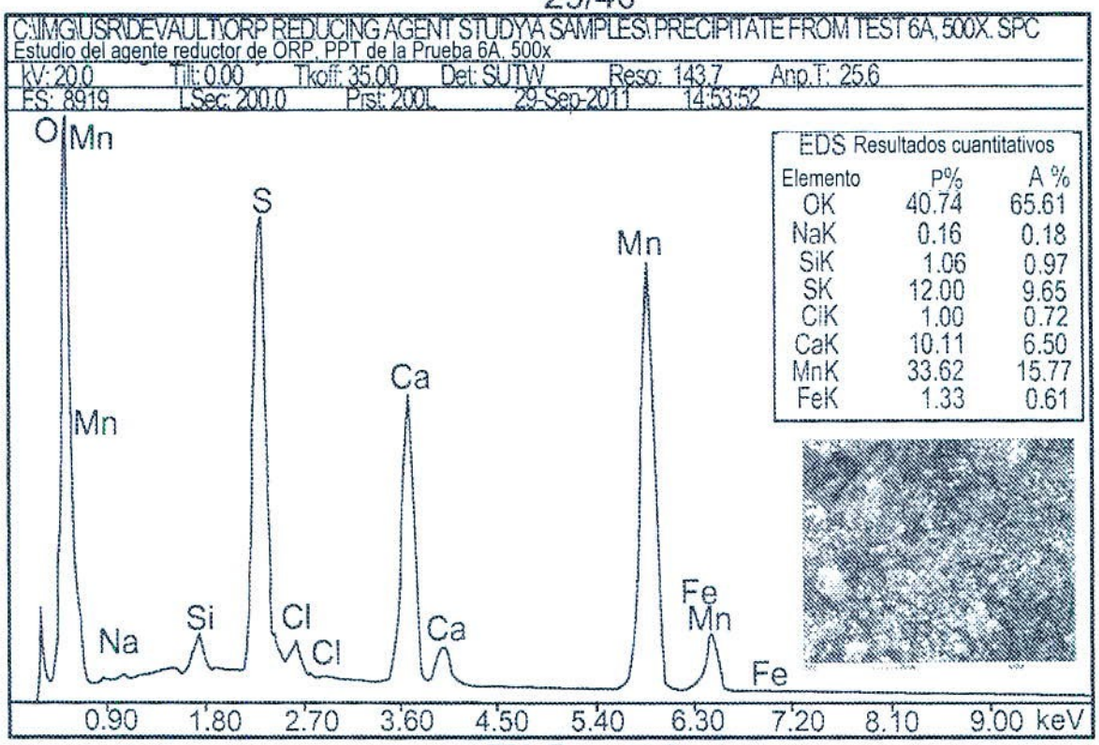

C:\IMG\USR\DEVAULT\ORP REDUCING AGENT STUDY\A SAMPLES\ PRECIPITATE FROM TEST 6A, 500X. SPC
Estudio del agente reductor de ORP, PPT de la Prueba 6A, 500x
kV: 20.0 Tilt: 0.00 Tkoff: 35.00 Det: SUTW Reso: 143.7 Anp.T: 25.6
FS: 8919 LSec: 200.0 Prst: 200L 29-Sep-2011 14:53:52
O
Mn
Mn
S
Ca
Mn
Na
Si
Cl
Cl
Ca
Fe
Mn
Fe
EDS Resultados cuantitativos
Elemento P% A %
OK 40.74 65.61
NaK 0.16 0.18
SiK 1.06 0.97
SK 12.00 9.65
ClK 1.00 0.72
CaK 10.11 6.50
MnK 33.62 15.77
FeK 1.33 0.61
0.90 1.80 2.70 3.60 4.50 5.40 6.30 7.20 8.10 9.00 keV

FIG. 53

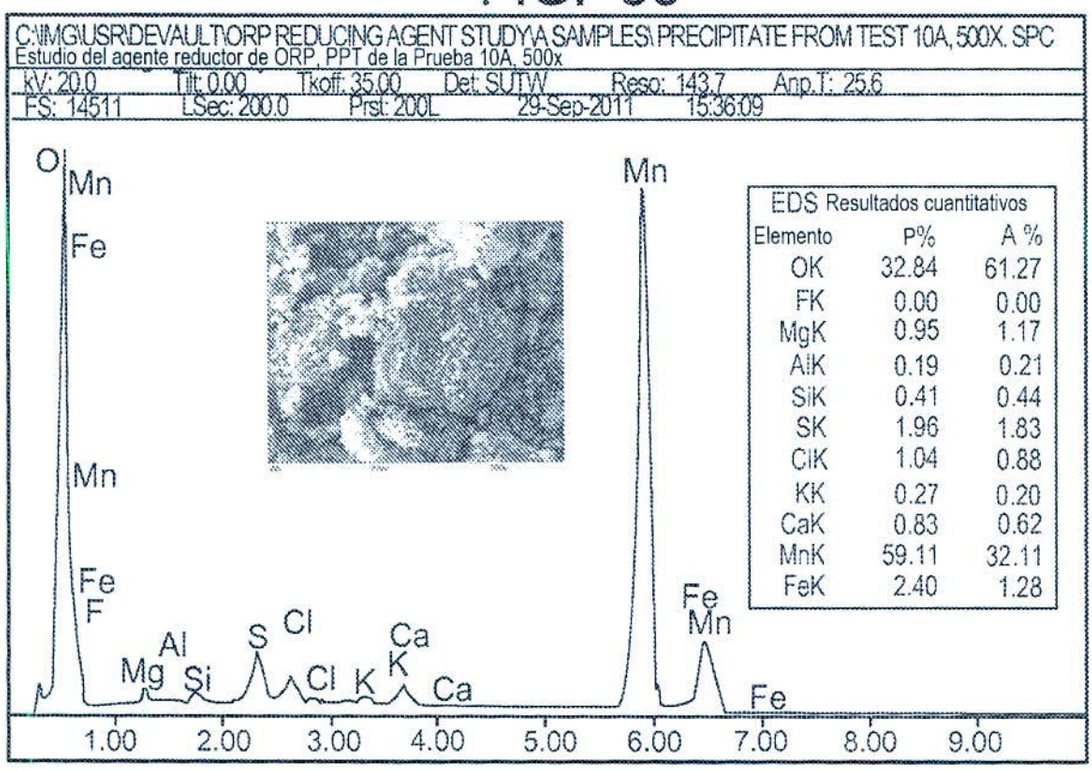

C:\IMG\USR\DEVAULT\ORP REDUCING AGENT STUDY\A SAMPLES\ PRECIPITATE FROM TEST 10A, 500X. SPC
Estudio del agente reductor de ORP, PPT de la Prueba 10A, 500x
kV: 20.0 Tilt: 0.00 Tkoff: 35.00 Det: SUTW Reso: 143.7 Anp.T: 25.6
FS: 14511 LSec: 200.0 Prst: 200L 29-Sep-2011 15:36:09
O
Mn
Fe
Mn
Fe
F
Mg
Al
Si
S
Cl
Cl
K
Ca
K
Ca
Mn
Fe
Mn
Fe
EDS Resultados cuantitativos
Elemento P% A %
OK 32.84 61.27
FK 0.00 0.00
MgK 0.95 1.17
AlK 0.19 0.21
SiK 0.41 0.44
SK 1.96 1.83
ClK 1.04 0.88
KK 0.27 0.20
CaK 0.83 0.62
MnK 59.11 32.11
FeK 2.40 1.28
1.00 2.00 3.00 4.00 5.00 6.00 7.00 8.00 9.00

FIG. 54

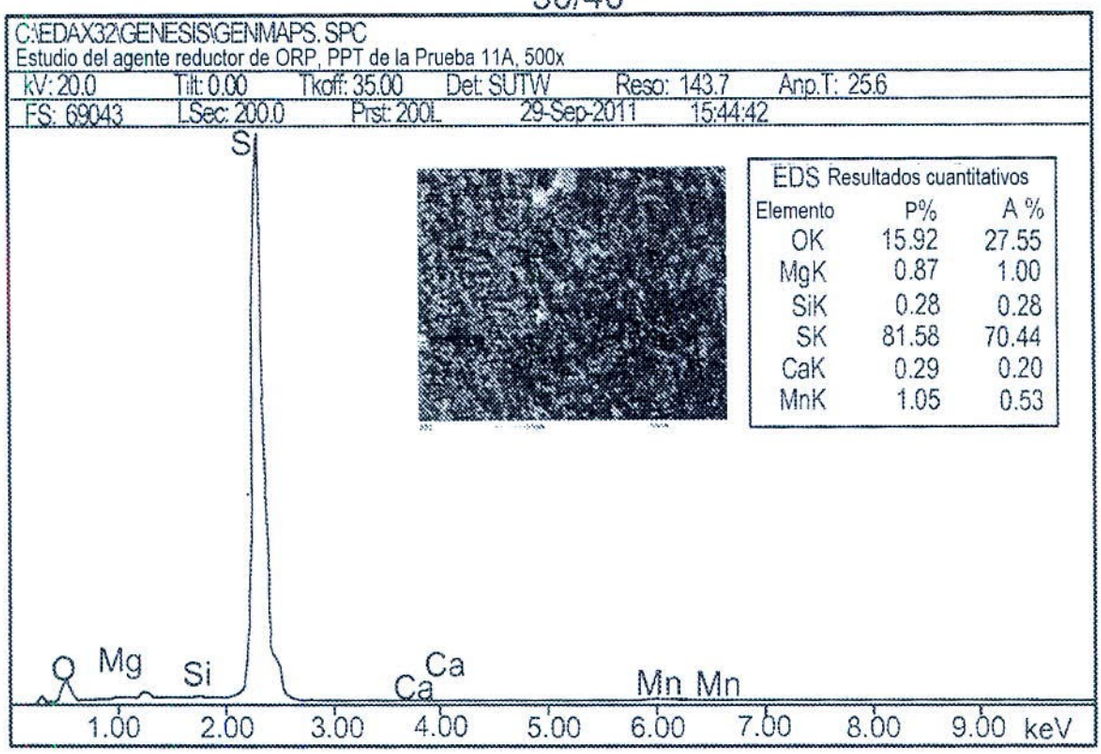

C:\EDAX32\GENESIS\GENMAPS.SPC
Estudio del agente reductor de ORP, PPT de la Prueba 11A, 500x
kV: 20.0 Tilt: 0.00 Tkoff: 35.00 Det: SUTW Reso: 143.7 Anp.T: 25.6
FS: 69043 LSec: 200.0 Prst: 200L 29-Sep-2011 15:44:42
S
O
Mg
Si
Ca
Ca
Mn
Mn
1.00 2.00 3.00 4.00 5.00 6.00 7.00 8.00 9.00 keV
EDS Resultados cuantitativos
Elemento P% A %
OK 15.92 27.55
MgK 0.87 1.00
SiK 0.28 0.28
SK 81.58 70.44
CaK 0.29 0.20
MnK 1.05 0.53

FIG. 55

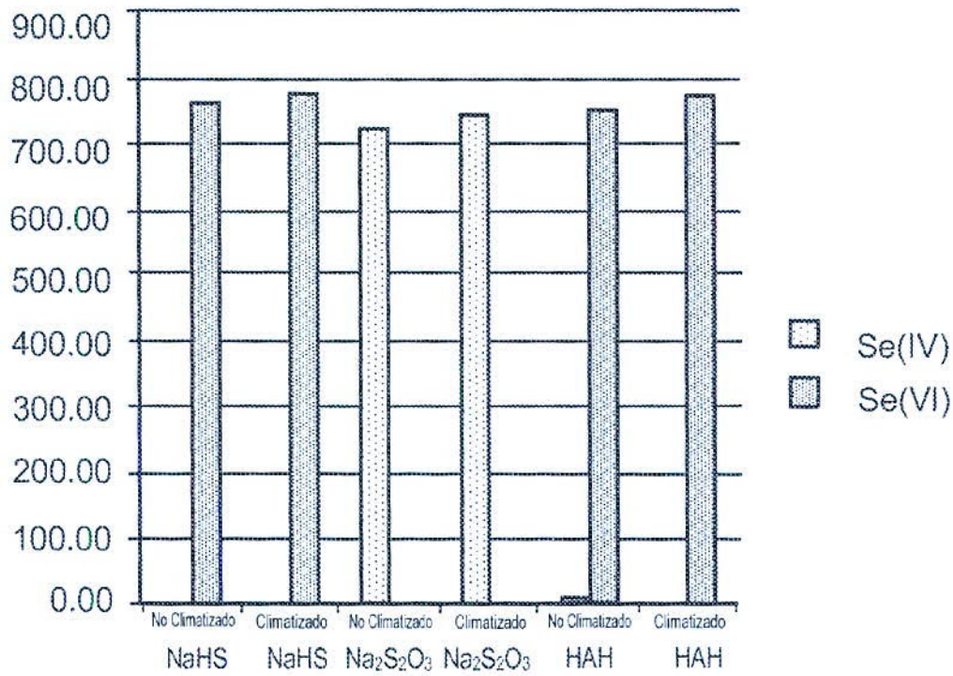

900.00
800.00
700.00
600.00
500.00
400.00
300.00
200.00
100.00
0.00
No Climatizado
Climatizado
No Climatizado
Climatizado
No Climatizado
Climatizado
NaHS
NaHS
Na2S2O3
Na2S2O3
HAH
HAH
Se(IV)
Se(VI)

FIG. 56

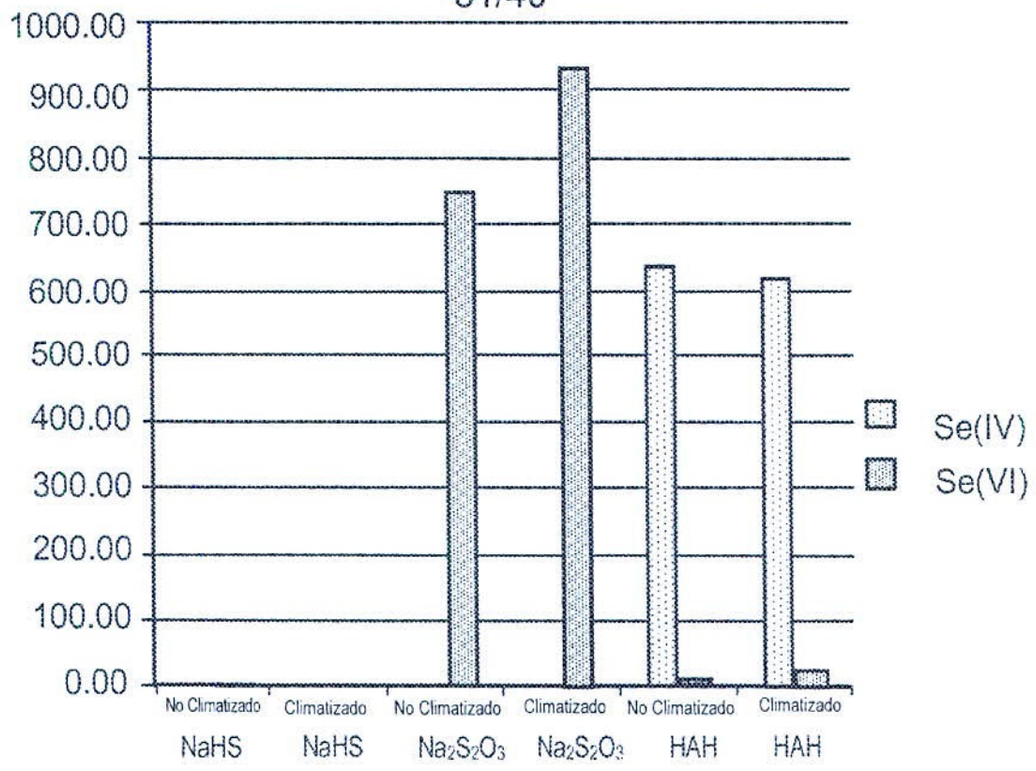

1000.00
900.00
800.00
700.00
600.00
500.00
400.00
300.00
200.00
100.00
0.00
No Climatizado
Climatizado
No Climatizado
Climatizado
No Climatizado
Climatizado
NaHS
NaHS
$Na_2S_2O_3$
$Na_2S_2O_3$
HAH
HAH
Se(IV)
Se(VI)

FIG. 57

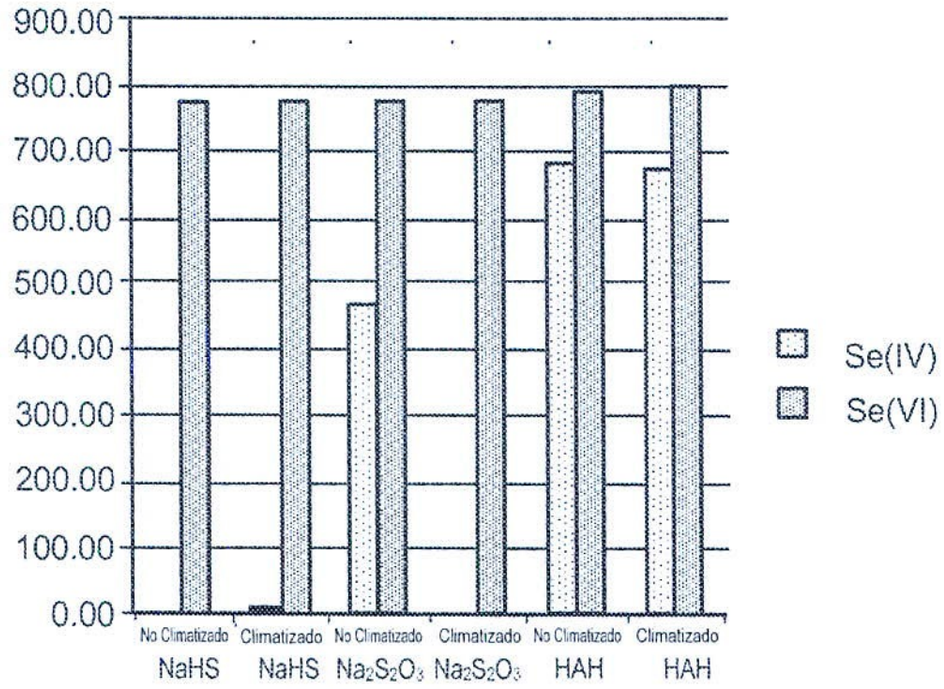

900.00
800.00
700.00
600.00
500.00
400.00
300.00
200.00
100.00
0.00
No Climatizado
Climatizado
No Climatizado
Climatizado
No Climatizado
Climatizado
NaHS
NaHS
$Na_2S_2O_3$
$Na_2S_2O_3$
HAH
HAH
Se(IV)
Se(VI)

FIG. 58

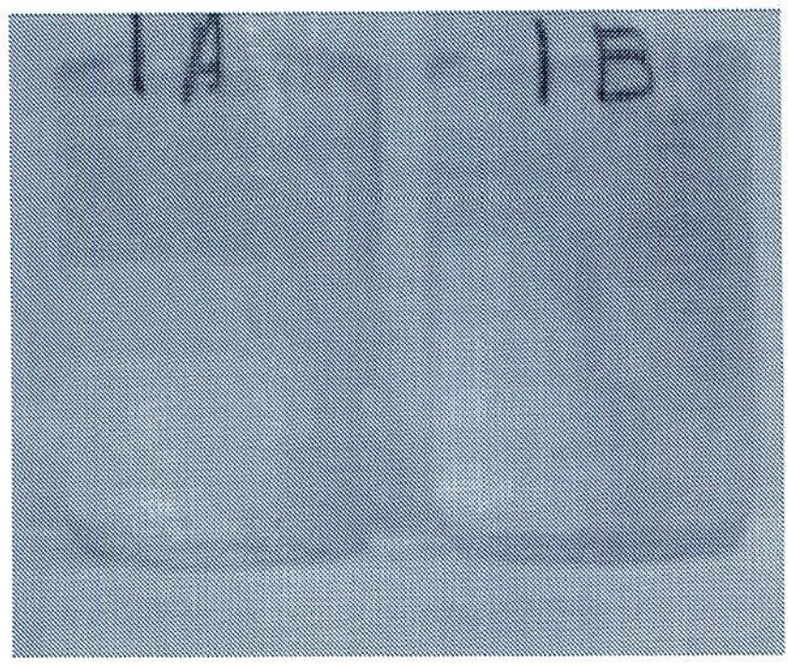


FIG. 59

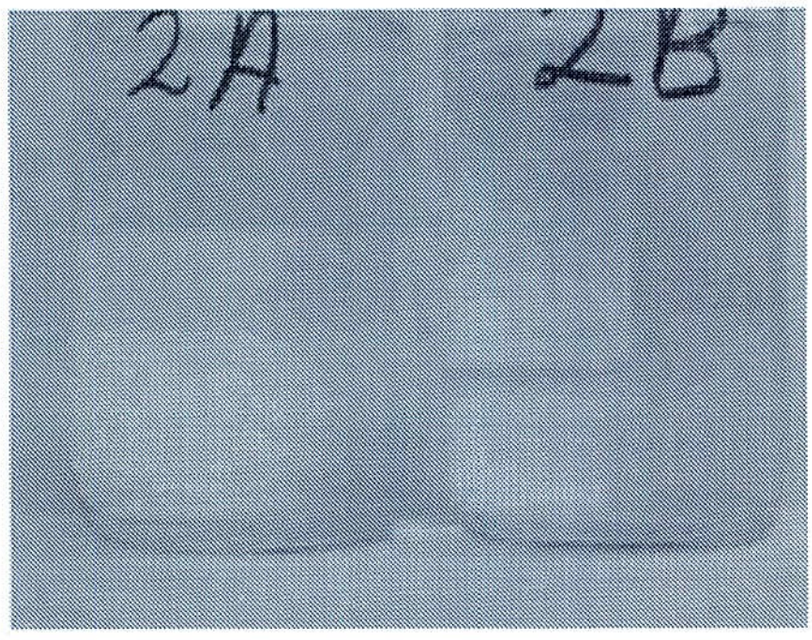


FIG. 60

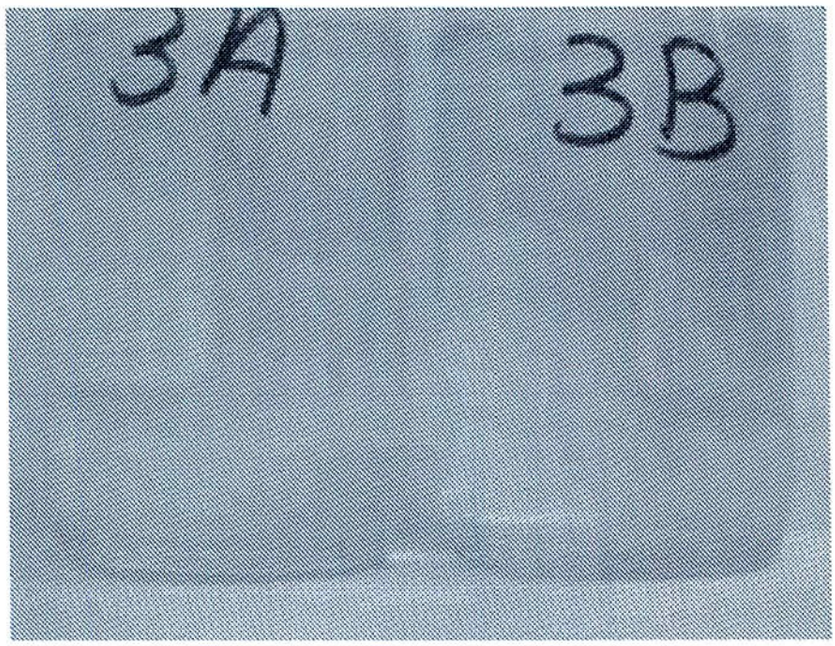


FIG. 61

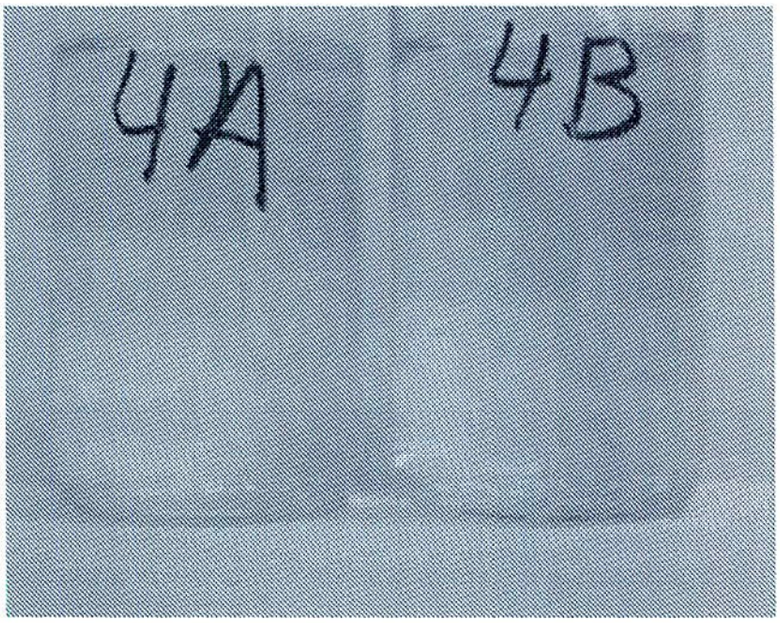


FIG. 62

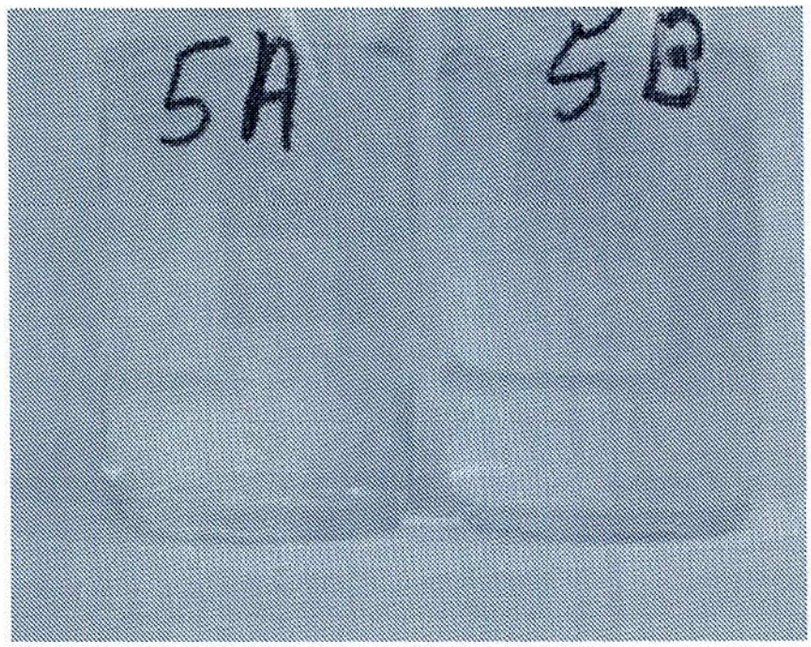


FIG. 63

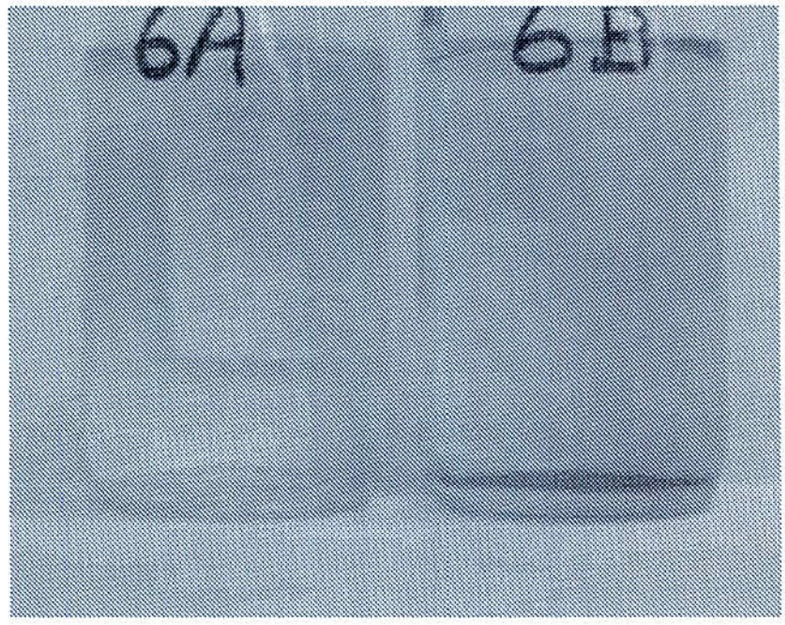


FIG. 64

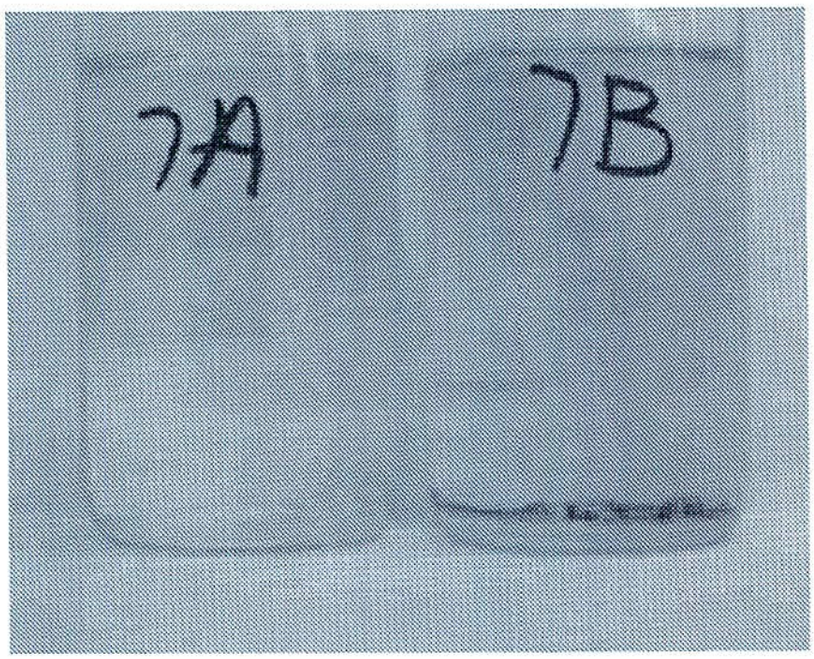


FIG. 65

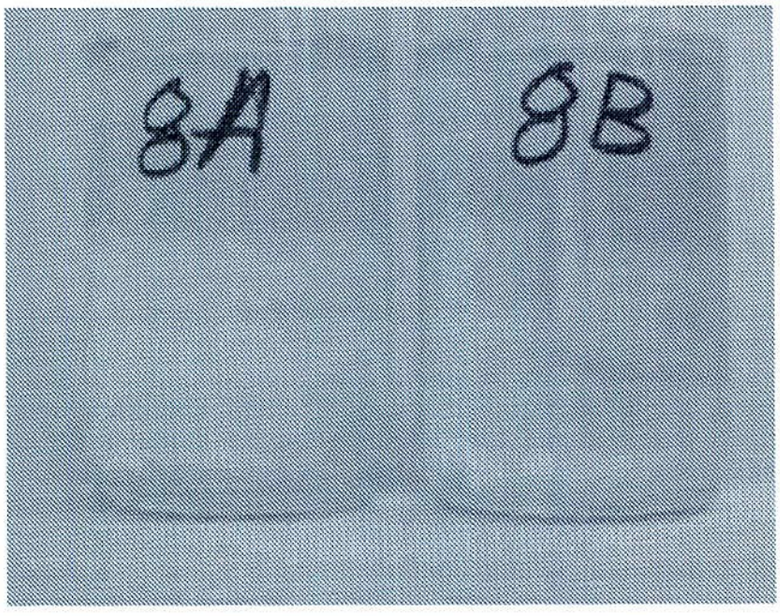


FIG. 66

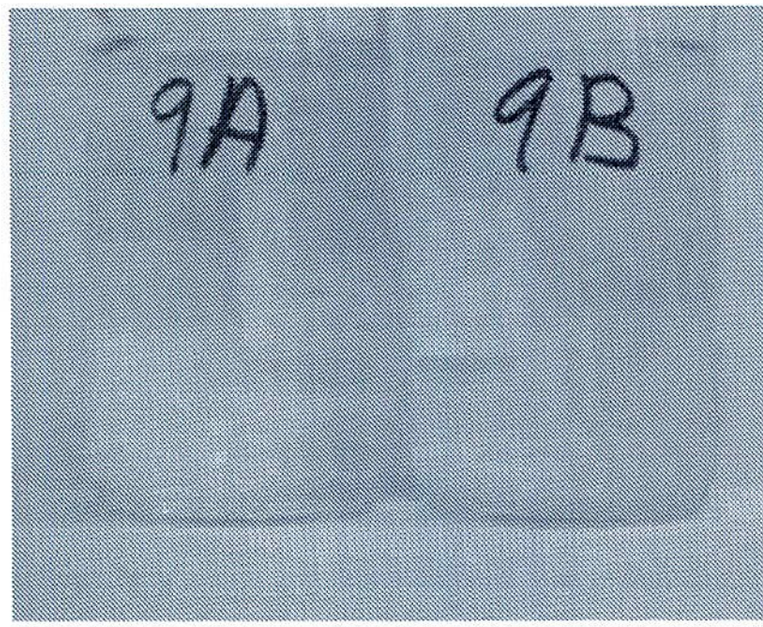


FIG. 67

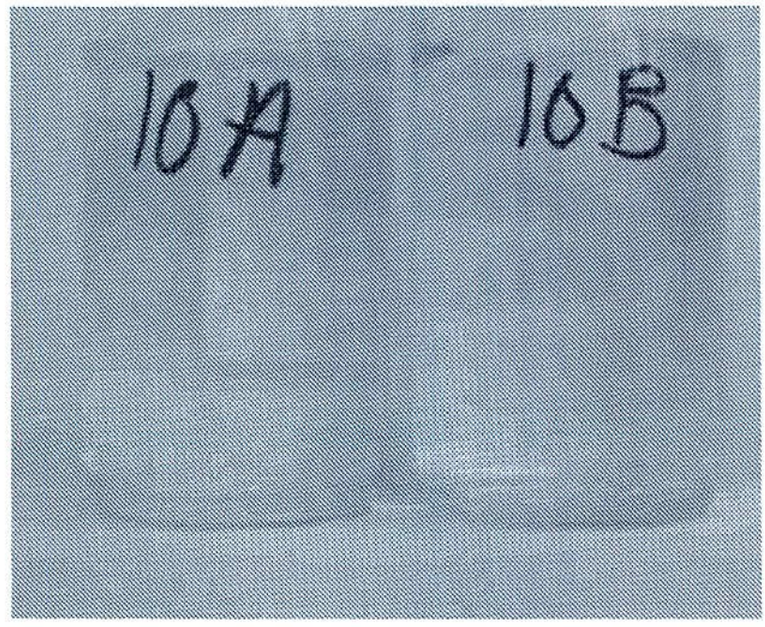


FIG. 68

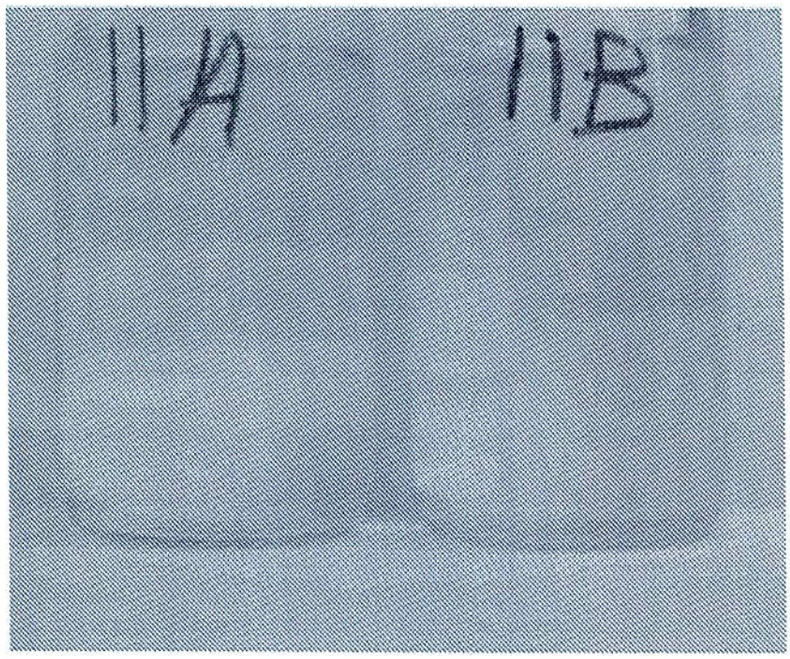


FIG. 69

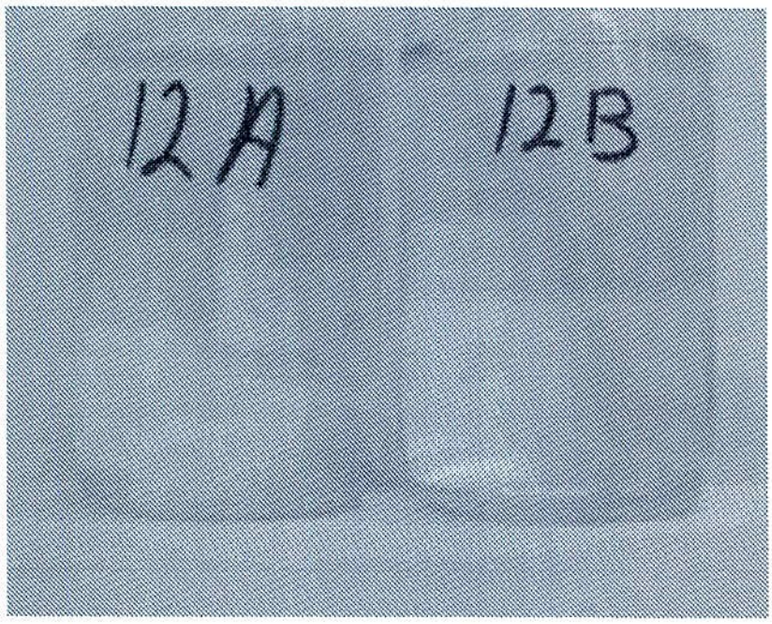


FIG. 70

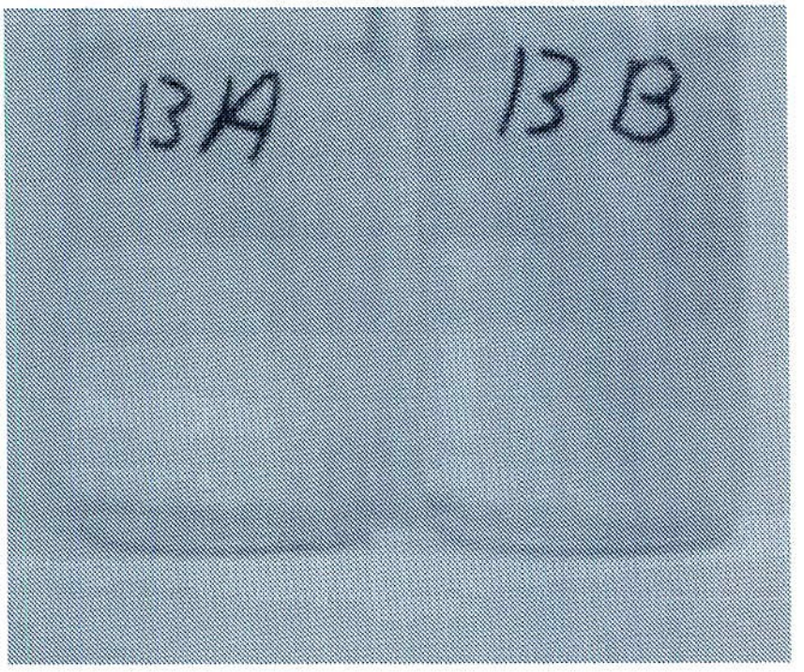


FIG. 71

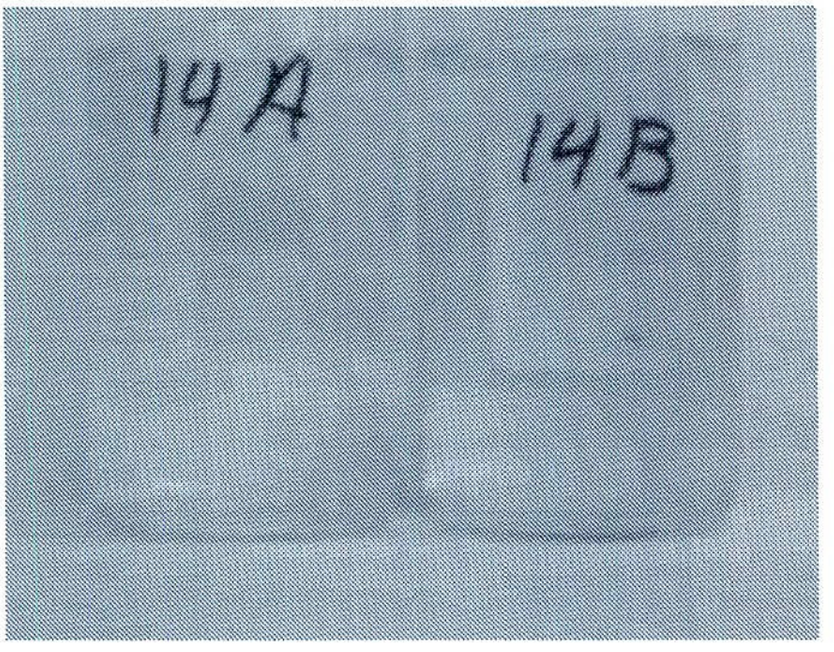


FIG. 72

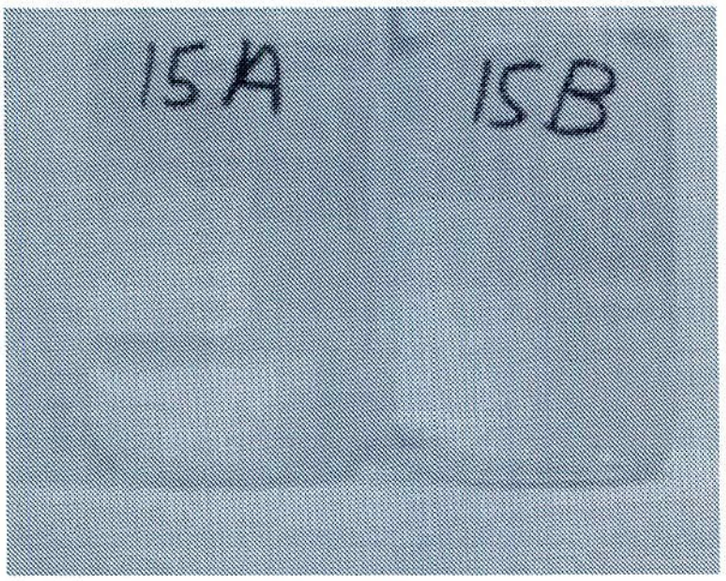

15A
15B

FIG. 73

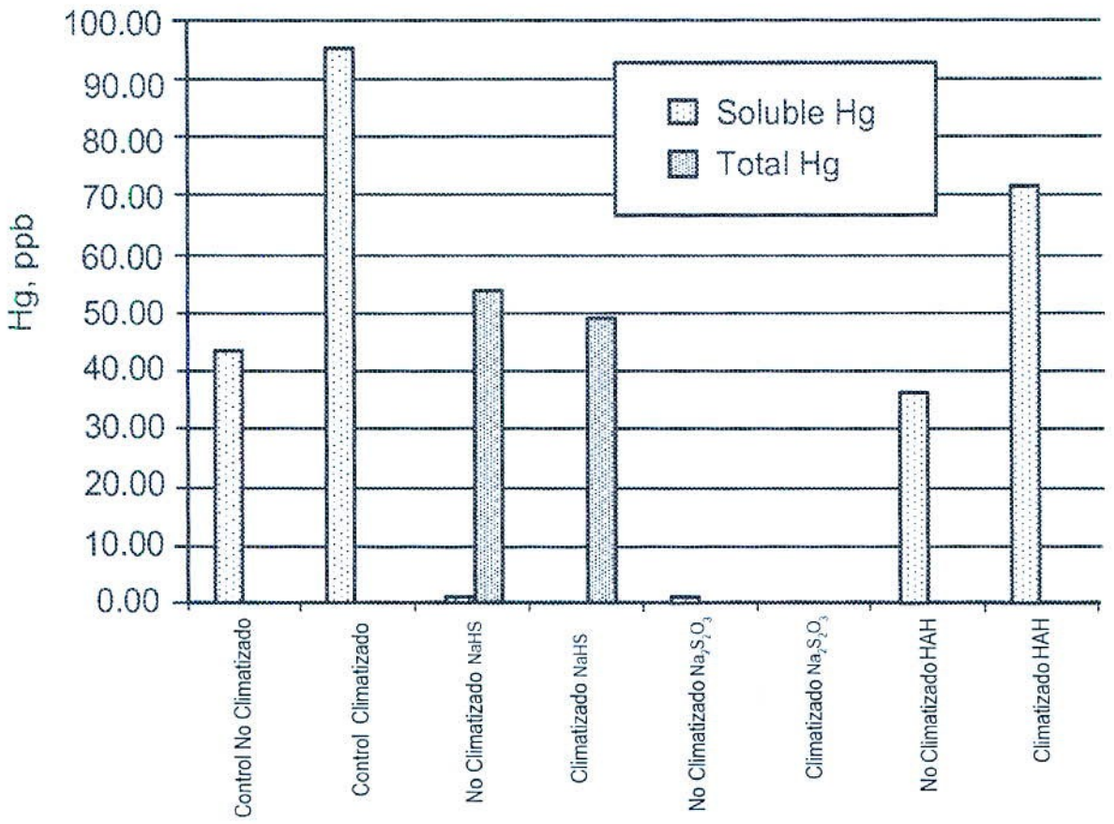

100.00
90.00
80.00
70.00
60.00
50.00
40.00
30.00
20.00
10.00
0.00
Hg, ppb
Soluble Hg
Total Hg
Control No Climatizado
Control Climatizado
No Climatizado NaHS
Climatizado NaHS
No Climatizado $Na_2S_2O_3$
Climatizado $Na_2S_2O_3$
No Climatizado HAH
Climatizado HAH

FIG. 74

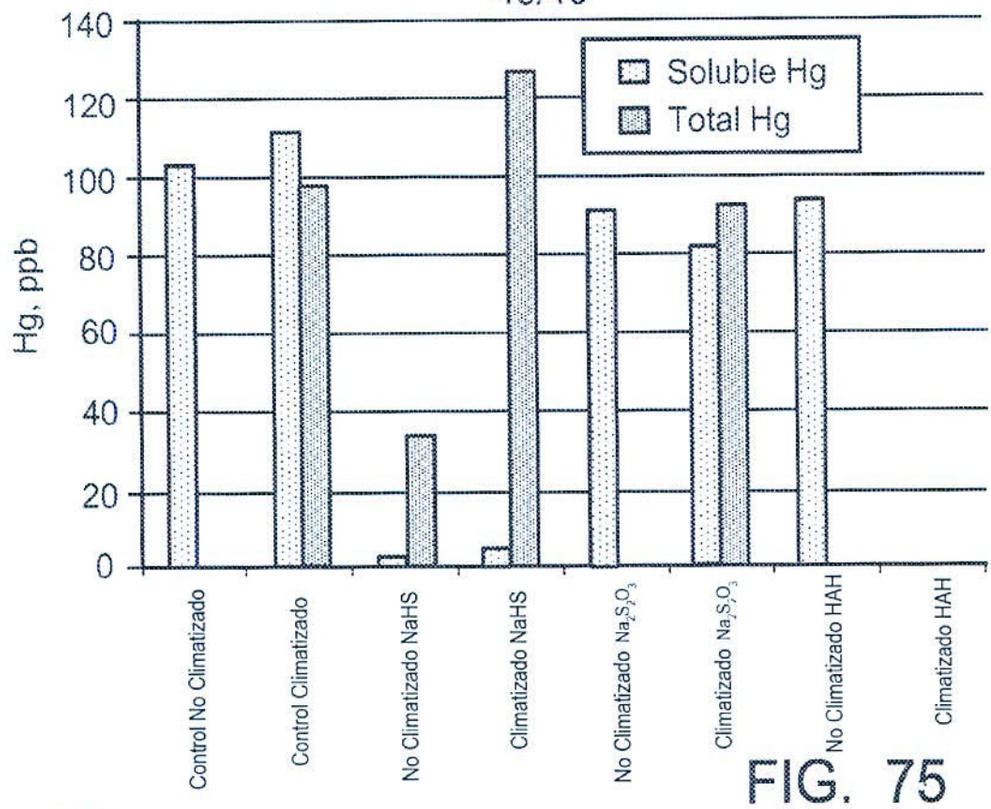

Soluble Hg
Total Hg
Hg, ppb
140
120
100
80
60
40
20
0
Control No Climatizado
Control Climatizado
No Climatizado NaHS
Climatizado NaHS
No Climatizado $Na_2S_2O_3$
Climatizado $Na_2S_2O_3$
No Climatizado HAH
Climatizado HAH

FIG. 75

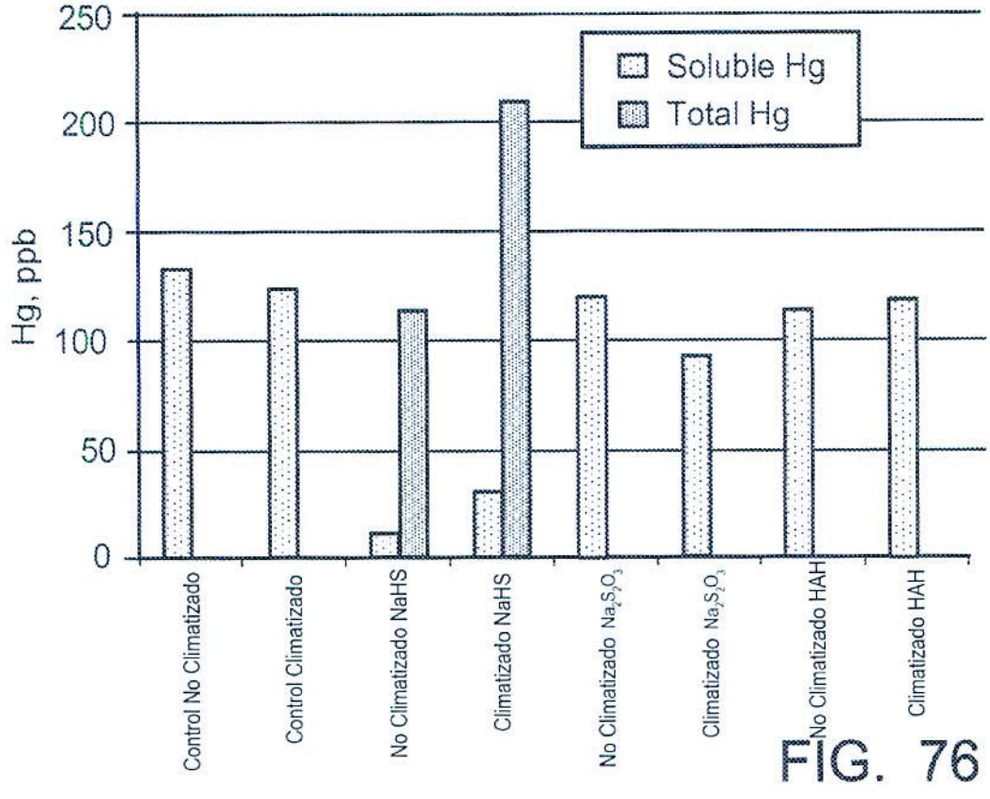

Soluble Hg
Total Hg
Hg, ppb
250
200
150
100
50
0
Control No Climatizado
Control Climatizado
No Climatizado NaHS
Climatizado NaHS
No Climatizado $Na_2S_2O_3$
Climatizado $Na_2S_2O_3$
No Climatizado HAH
Climatizado HAH

FIG. 76

155

Notaría Sexta 6

DEL CIRCULO DE BOGOTA, D.C

COPIA NUMERO 1

DE LA ESCRITURA NUMERO: 2163
FECHA: 26/Abril/2010

ACTO O CONTRATO:
PODER ESPECIAL
OTORGANTES:
CAVELIER ABOGADOS
LUZ CLEMENCIA DE PAEZ

CERTIFICADO DE GESTION DE LA CALIDAD
CERTIFICADO SC 3990-1
PRESTACION DEL SERVICIO PUBLICO NOTARIAL
ISO 9001:2000
NTC-ISO 9001:2000

AMPARO QUINTERO ARTURO

NOTARIA SEXTA

CARRERA 9 No. 69-31 - PBX: 317 01 00 - FAX: 314 56 41
Correo Electrónico: notaria6debgta@etb.net.co

156

ESCRITURA PUBLICA NUMERO 2163 - - - - - - - -

DOS MIL CIENTO SESENTA Y TRES - - - - - - - - - -

DE FECHA: VEINTISEIS (26) DE ABRIL DEL AÑO DOS MIL DIEZ (2010) - - - - - - — - — - - - - - - - -

OTORGADA EN LA NOTARIA SEXTA (6a) DEL CIRCULO DE BOGOTA D.C. ----------

CLASE DE ACTO O CONTRATO: **PODER ESPECIAL** ----------

DE: **CAVELIER ABOGADOS**	**Nit. 860.041.367-3**
A : **LUZ CLEMENCIA DE PÁEZ**	**C.C. 35.456.344**
NIDIA OSORIO LÓPEZ	**C.C. 39.787.682**
OSCAR FERNANDO CORREA BARBOSA	**C.C. 79.524.634**
EDNA DARMELY SARMIENTO CHARRY	**C.C. 52.006.265**
JORGE CHAVARRO ARIZTIZABAL	**C.C. 16.209.380**

En la ciudad de Bogotá D.C. República de Colombia, ante mí, AMPARO QUINTERO ARTURO - - - - - Notaria sexta (6a.) - - - - — de éste círculo notarial, se otorgó la presente escritura pública que se consigna en los siguientes términos: **COMPARECENCIA:** Con minuta escrita, compareció el señor **CARLOS ALBERTO GALLÓN GIRALDO**, mayor de edad, vecino de esta ciudad, casado, identificado con la cédula de ciudadanía No. 19.066.425 de Bogotá, y dijo:---------

ESTIPULACIONES: ----------

PRIMERA.- Que obra en su calidad de representante legal de la sociedad denominada **CAVELIER ABOGADOS** domiciliada en la **Carrera 4 No. 72-35, Bogotá, Colombia.** ----------

SEGUNDA: Que **BABCOCK & WILCOX POWER GENERATION GROUP, INC**, sociedad constituida y existente bajo las leyes del Estado de Delaware, Estados Unidos de América, domiciliada en 20 south van buren avenue, Barberton, Ohio 44203-0351, Estados Unidos de América, designó a **CAVELIER ABOGADOS** como su representante para la Propiedad Industrial en Colombia con facultades de nombrar apoderados tal como consta en la copia auténtica del documento de representación que se protocoliza ----------

TERCERA.- Que en su carácter de representante legal de **CAVELIER ABOGADOS**, y en desarrollo de la facultad otorgada por **BABCOCK & WILCOX POWER GENERATION GROUP, INC**, confiere poder a los abogados **LUZ**

IMPRESO EN ENERO 1° DE 2010 POR POLYPRINT EDITORIAL LTDA. - NIT 830.029.959-5

PAPEL DE USO EXCLUSIVO DEL PROTOCOLO NOTARIAL . NO TIENE COSTO PARA EL USUARIO

CLEMENCIA DE PAEZ, T.P.A. No. 23.555, identificada con cédula de ciudadanía número 35.456.344 de Usaquen, **NIDIA OSORIO LOPEZ,** T.P.A. No.73.366, identificada con cédula de ciudadanía número 39.787.682 de Bogotá, **OSCAR FERNANDO CORREA BARBOSA,** T.P.A. No. 71.027 identificado con cédula de ciudadanía número 79.524.634 de Bogotá, **EDNA DARMELY SARMIENTO CHARRY,** T.P.A. 65.794 identificada con cédula de ciudadanía número 52.006.265 de Bogotá y **JORGE CHAVARRO ARIZTIZABAL,** T.P.A. No. 40.119, identificado con cédula de ciudadanía número 16.209.380 de Cartago (Valle), mayores de edad, vecinos de Bogotá, para que representen a la sociedad a cuyo nombre actúa, ante cualesquiera entidades o personas, ejerzan o no jurisdicción, incluyendo las del orden administrativo, contencioso administrativo y judicial, así como los tribunales de arbitramento, en todo lo concerniente a los siguientes asuntos: ----------

a) Obtención de patentes de invención, modelos de utilidad, diseños industriales, trazado de circuitos integrados, secretos industriales; el registro de marcas de fábrica, colectivas, defensivas, de servicio, lemas comerciales, nombres comerciales, enseñas, variedades vegetales, denominaciones de origen e indicaciones de procedencia, su renovación, traspaso, cambio de nombre o domicilio, cancelación voluntaria; y el registro de licencias de uso de esos derechos ----------

b) Las acciones de competencia desleal, protección del consumidor, oposiciones, cancelación administrativa o judicial, nulidad, medidas cautelares, concesión de licencias, la tutela, la protección de secretos industriales y de nombres de dominio junto con su administración y pago; y en general los procesos civiles, penales, administrativos o contencioso- administrativos, de conciliación, arbitramento, tutela relacionados con estos derechos; acciones y procesos que promovamos o se nos promuevan. ----------

CUARTO.- Que los apoderados designados están facultados en todos los asuntos arriba determinados para sustituir este mandato, transigir, conciliar, arbitrar, admitir los hechos del proceso, desistir, cancelar, recibir, renunciar y ratificar los actos de agentes oficiosos. ----------

QUINTO- Que protocoliza con la presente escritura, un certificado expedido por la

157

~~7289~~

CAVELIER
ABOGADOS
EDIFICIO SISKI
CARRERA 4a N° 72-35
BOGOTA, 8 – COLOMBIA

REPRESENTACION

REPRESENTATION

Yo (nosotros), abajo firmado (s)/I (we), the undersigned

BABCOCK & WILCOX POWER GENERATION GROUP, INC

domiciliado (s) BARBERTON, OHIO, UNITED STATES
en/of

Por el presente nombramos a CAVELIER ABOGADOS, sociedad colectiva constituida de conformidad con las leyes de la República de Colombia, mediante Escritura Pública No. 6233 del 10 de septiembre de 1974, otorgada en la Notaría Sexta del Círculo de Bogotá, domiciliada en Bogotá D.C., con matrícula mercantil No. 00820237 y NIT 860041367-3, domiciliada en la Carrera 4a N° 72-35, Bogotá, Colombia, como nuestra representante en todos los asuntos de Propiedad Industrial, con facultad para recibir notificaciones y nombrar apoderados judiciales o extrajudiciales.

CAVELIER ABOGADOS también podrá representarnos, con las mismas facultades arriba indicadas, ante cualesquiera entidades o personas, ejerzan o no jurisdicción, autoridades administrativas o jurisdiccionales, tribunales de arbitramento, en asuntos de naturaleza civil, comercial, penal, constitucional, competencia, competencia desleal, administrativa, contencioso administrativa, protección del consumidor, variedades vegetales, nombres de dominio, oposiciones u observaciones, cancelación administrativa y judicial, nulidad, medidas cautelares, concesión de licencias, acciones de tutela, la protección de secretos industriales, derecho regulatorio y en general para que nos represente en cualesquiera acciones y procesos que promovamos o se nos promuevan.

La representante podrá, en nuestro nombre, designar apoderados para actuar ante autoridades administrativas y judiciales, por vía extrajudicial y también procesalmente en nuestro nombre, como demandantes, como demandados, como litisconsortes, como agentes oficiosos, como terceros, por llamamiento en garantía o como intervinientes ad excludendum. Dentro de esta autorización, la representante podrá facultar a los apoderados que ella designe para transigir, conciliar,

Do hereby appoint CAVELIER ABOGADOS, a general partnership organized under the laws of the Republic of Colombia by means of Public Deed No. 6233 of September 10, 1974, granted at Notary Sixth of the Bogota Circuit, domiciled in Bogota D.C., with Mercantile Registration No. 00820237 and Taxpayer Identification Number 860041367-3, domiciled at Carrera 4a N° 72-35, Bogota, Colombia, as our representative for all Industrial Property matters with faculty to receive notifications and appoint attorneys in and out of Court.

CAVELIER ABOGADOS may also represent us, with the same faculties stated above, before any entities or persons, with or without jurisdiction, administrative or jurisdictional authorities, courts of arbitration, in civil, commercial, criminal, constitutional, competition, unfair competition, administrative, administrative contentious, consumer protection, plant varieties, domain names, opposition or observation matters, administrative and Court cancellation, nullity, precautionary measures, licensing, action for writ mandamus, protection of trade secrets, regulatory law and in general represent us in any actions and suits instituted by us or against us.

The representative may, in our name, designate attorneys to act before administrative and judicial authorities, through out-of-court channels, and also procedurally in our name as plaintiff, defendant, joint litigant, representative without power of attorney, third party, when summoned to appear in court or as intervener ad excludendum. Under this authorization, the representative may empower the attorneys appointed thereby to compromise, conciliate, admit the facts of the

© CAVELIER ABOGADOS

COMO NOTARIA SEXTA DEL CÍRCULO DE BOGOTÁ D.C., HAGO CONSTAR QUE LA FOTOCOPIA COINCIDE CON EL ORIGINAL QUE HE TENIDO A LA VISTA
BOGOTÁ D.C., REPÚBLICA DE COLOMBIA
26 ABR. 2010
AMPARO QUINTERO ARTURO
NOTARIA

APOSTILLE

(Convention de la Haye du 5 octobre 1961)

1. Country: United States of America

This public document

2. has been signed by MICHAEL J. SEYMOUR

3. acting in the capacity of Attorney at Law, Notary Public, State of Ohio

4. bears the seal/stamp of Notary Public, State of Ohio

CERTIFIED

5. at Columbus, Ohio

6. March 26, 2010

7. by the Secretary of State of Ohio.

8. No. A 043266

9. Seal/Stamp:

10. Signature:

THE SEAL OF THE SECRETARY OF STATE OF OHIO

Jennifer Brunner
Secretary of State of Ohio

This Apostille certifies only the authenticity of the signature of the official who signed the document, the capacity in which that official acted, and where appropriate, the identity of the seal or stamp which the document bears. This certification does not imply that the contents of the document(s) are correct, nor that they have the approval of this office.

COMO NOTARIA SEXTA DEL CIRCULO DE BOGOTA D.C. HAGO CONSTAR QUE LA FOTOCOPIA COINCIDE CON EL ORIGINAL QUE HE TENIDO A LA VISTA
BOGOTA D.C. REPUBLICA DE COLOMBIA
26 ABR. 2010
AMPARO QUINTERO ARTURO
NOTARIA

158

admitir los hechos del proceso, desistir, cancelar, recibir, renunciar y sustituir el poder que se le otorgue. Así mismo, la representante tendrá la facultad para revocar el poder así otorgado en el momento que considere pertinente. La representante en todo caso podrá ratificar los actos de agentes oficiosos.

case, desist, cancel, receive, resign and substitute the power of attorney granted thereto. Likewise, the representative shall have the faculty of revoking the power of attorney thus granted at any time it may deem convenient. The representative may in any case ratify the acts of representatives without a power of attorney.

158

Dado y firmado hoy/Given and signed this 11 MARCH 2010

En/in BARBERTON, OHIO, UNITED STATES

Por/by ERIC MARICH, MANAGING ATTORNEY, INTELLECTUAL PROPERTY - ATTORNEY-IN-FACT

Firma/Signature Eric Marich

CERTIFICACION NOTARIAL (SOCIEDAD)

El infrascrito Notario Certifica: Que la firma que antecede de _____

es auténtica; que el signatario desempeña actualmente el cargo de _____

de la compañía _____

_____,

sociedad que actualmente existe y está organizada de acuerdo a las leyes de _____

_____,

que la dirección de dicha compañía es _____

_____

_____,

y que el signatario tiene facultad para otorgar este documento.

Todos los hechos anteriores le constan por haber examinado los documentos respectivos y de todo ello da fe.

Dado y firmado en _____

El _____

NOTARIAL CERTIFICATION (COMPANY)

The undersigned Notary certifies: That the preceding signature of ERIC MARICH

is authentic, that the signatory currently acts in the position of MANAGING ATTORNEY, INTELLECTUAL PROPERTY

of the company

BABCOCK & WILCOX POWER GENERATION GROUP, INC,

a company currently existing and organized under the laws of the State of Delaware, United States of America

that the address is

20 south van buren avenue, Barberton, Ohio 44203-0351, United States of America

and that the signatory has the power to grant this document.

The Notary Public is aware and attests to the above facts upon examination of the corresponding documents.

Given and signed in Barberton, OH USA

On 3-12-2010

NOTARIAL SEAL
STATE OF OHIO

MICHAEL J. SEYMOUR
NOTARY PUBLIC - OHIO
MY COMMISSION HAS NO EXPIRATION DATE
UNDER SECTION 147.03 R.C.

COMO NOTARIA SEXTA DEL CIRCULO DE BOGOTA D.C. HAGO CONSTAR QUE LA FOTOCOPIA COINCIDE CON EL ORIGINAL QUE HE TENIDO A LA VISTA
BOGOTA D.C. REPUBLICA DE COLOMBIA
26 ABR. 2010
AMPARO QUINTERO ARTURO
NOTARIA

NOTARIA SEXTA DE BOGOTA

© CAVELIER ABOGADOS

APOSTILLE

(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

1. Country: .....

This public document

2. has been signed by .....
3. acting in the capacity of .....
4. bears the seal/stamp of .....

Certified

5. at ..... 6. the .....
7. by .....
8. No. .....
9. Seal/stamp 10. Signature

....

COMO NOTARIA SEXTA DEL CIRCULO DE BOGOTA D.C. HAGO CONSTAR QUE LA FOTOCOPIA COINCIDE CON EL ORIGINAL QUE HE TENIDO A LA VISTA BOGOTA D.C., REPUBLICA DE COLOMBIA

26 ABR. 2010

AMPARO QUINTERO ARTURO

NOTARIA

© CAVELIER ABOGADOS

TRADUCCIÓN OFICIAL 120/2010 DE UN DOCUMENTO EN IDIOMA INGLÉS REALIZADA POR EDUARDO CALADO NOGUERA, TRADUCTOR OFICIAL APROBADO POR RESOLUCION 541 DEL 27 DE FEBRERO DE 1976 EXPEDIDA POR EL MINISTERIO DE JUSTICIA DE COLOMBIA Y DEBIDAMENTE REGISTRADO ANTE EL MINISTERIO DE RELACIONES EXTERIORES DE COLOMBIA, POR EL CUAL **BABCOCK & WILCOX POWER GENERATION GROUP INC.** DOMICILIADA EN BARBERTON, OHIO, ESTADOS UNIDOS DE AMÉRICA, OTORGA REPRESENTACIÓN EN ASUNTOS RELACIONADOS CON PROPIEDAD INDUSTRIAL A **CAVELIER ABOGADOS.**

DADO Y FIRMADO HOY 11 DE MARZO DE 2010 EN BARBERTON, OHIO, ESTADOS UNIDOS DE AMERICA POR ERIC MARICH, ABOGADO ADMINISTRADOR, PROPIEDAD INTELECTUAL, APODERADO. FIRMA ILEGIBLE.

CERTIFICACIÓN NOTARIAL, COMPAÑÍA

El abajo firmante certifica que la firma precedente de ERIC MARICH es auténtica y que el signatario actualmente actúa en el cargo de abogado administrador de propiedad intelectual de la compañía BABCOCK & WILCOX POWER GENERATION GROUP, INC., una sociedad que actualmente existe y está organizada bajo las leyes del estado de Delaware, Estados Unidos de América; que su domicilio es en 20 South Van Buren [illegible] Ohio, 44203-0351, Estados Unidos de América el signatario tiene facultad para otorgar este [illegible]. Todos los hechos anteriores le constan por haber examinado los documentos respectivos y de todo ello da fe. Dado y firmado en Berberton, Ohio, Estados Unidos de América, el 12 de marzo de 2010.

COMO NOTARIA SEXTA DEL CIRCULO DE BOGOTA D.C. HAGO CONSTAR QUE LA FOTOCOPIA COINCIDE CON EL ORIGINAL QUE HE TENIDO A LA VISTA BOGOTA D.C. REPUBLICA DE COLOMBIA
26 ABR. 2010
AMPARO QUINTERO ARTURO
NOTARIA

NOTARIA SEXTA DE BOGOTA

Eduardo Calado Noguera
TRADUCTOR OFICIAL
Inglés - Español - Inglés
Res. 541 Febrero de 1976

Sello: Sello notarial, Estado de Ohio. Michael J. Seymour, notario público, Ohio. Mi cargo no tiene fecha de vencimiento, de acuerdo con la Sección 147.03, R.C. Firma ilegible.

APOSTILLA

(CONVENCION DE LA HAYA DEL 5 DE OCTUBRE DE 1961)

1. PAIS: ESTADOS UNIDOS DE AMERICA

Este documento público

2. ha sido firmado por MICHAEL J. SEYMOUR

3. quien actúa en su calidad de ABOGADO, NOTARIO PÚBLICO, ESTADO DE OHIO

4. lleva el sello/estampilla de NOTARIO PUBLICO, ESTADO DE OHIO.

CERTIFICADO

5. En COLUMBUS, OHIO 6. el 26 de marzo de 2010

7. Por el secretario de estado de Ohio

8. No. A 043266

9. Sello/estampilla: EL SELLO DEL SECRETARIO DE ESTADO DE OHIO

10. Firma: JENNIFER BRUNNER, SECRETARI

COLO-16645-801-002-1

ECN\ECN\ID-169634\WPCL002G

Bogotá, 20 de abril de 2010.

COMO NOTARIA SEXTA DEL CIRCULO DE BOGOTA D.C., HAGO CONSTAR QUE LA FOTOCOPIA COINCIDE CON EL ORIGINAL QUE HE TENIDO A LA VISTA
BOGOTA D.C., REPUBLICA DE COLOMBIA
26 ABR. 2010
AMPARO QUINTERO ARTURO
NOTARIA

Eduardo Calado Noguera
TRADUCTOR OFICIAL
Inglés - Español - Inglés
Res. 541 Febrero de 1976

NOTARIA SEXTA DEL CIRCULO DE BOGOTA

MINISTERIO DE RELACIONES EXTERIORES

2009 ABR 24 12:46

OFICINA DE LEGALIZACIONES BOGOTA D.C.

Eduardo Pelaez

C.C. 79851015

ASESOR DE LA DIRECCION DE ASUNTOS JURIDICOS

COMO NOTARIA SEXTA DEL CIRCULO DE BOGOTA D.C., HAGO CONSTAR QUE LA FOTOCOPIA COINCIDE CON EL ORIGINAL QUE HE TENIDO A LA VISTA
BOGOTA D.C. REPUBLICA DE COLOMBIA

26 ABR. 2010

AMPARO QUINTERO ARTURO
NOTARIA

01

90866745

161

CAMARA DE COMERCIO DE BOGOTA

SEDE CHAPINERO

26 DE MARZO DE 2010 HORA 09:10:09

R027886527 PAGINA: 1 de 3

* *

****
* EN JUNIO DE ESTE AÑO SE ELEGIRAN JUNTA DIRECTIVA Y REVISOR FISCAL *
* DE LA CAMARA DE COMERCIO DE BOGOTA. LAS INSCRIPCIONES DE *
* CANDIDATOS DEBEN HACERSE EN LA PRIMERA QUINCENA DE MAYO. *
* PARA INFORMACION DETALLADA DIRIGIRSE A LA SEDE PRINCIPAL, QUINTO *
* PISO, O COMUNICARSE AL SIGUIENTE TELEFONO: 5941000 EXTENSION 2899.*
****

* * * ESTA MATRICULA ESTA SIENDO ACTUALIZADA * * *

CERTIFICADO DE EXISTENCIA Y REPRESENTACION LEGAL O INSCRIPCION DE DOCUMENTOS

CERTIFICA:

NOMBRE : CAVELIER ABOGADOS
N.I.T. : 860041367-3
DOMICILIO : BOGOTA D.C.

CERTIFICA:

NO: 00820237

CERTIFICA:

CONSTITUCION : QUE POR ESCRITURA PUBLICA NO. 0006233 DE NOTARIA SEXTA DE BOGOTA D.C. DEL 10 DE SEPTIEMBRE DE 1974 , INSCRITA EL 26 DE SEPTIEMBRE DE 1974 BAJO EL NUMERO 00021234 DEL LIBRO IX, SE CONSTITUYO LA SOCIEDAD CIVIL DENOMINADA: CAVELIER PERDOMO Y CAVELIER.

CERTIFICA :

QUE POR ESCRITURA PUBLICA NO. 0001000 DE NOTARIA SEXTA DE BOGOTA D.C. DEL 10 DE MARZO DE 1983 , INSCRITA EL 5 DE ABRIL DE 1983 BAJO EL NUMERO 00130769 DEL LIBRO IX, LA SOCIEDAD CAMBIO SU NOMBRE DE : CAVELIER PERDOMO Y CAVELIER. POR EL DE : CAVELIER ABOGADOS.

CERTIFICA:

QUE POR ESCRITURA PUBLICA NUMERO 1.000 OTORGADA EN LA NOTARIA 6A. DE BOGOTA EL 10 DE MARZO DE 1.983, INSCRITA EN ESTA CAMARA DE COMERCIO EL 5 DE ABRIL DE 1.983 BAJO EL NUMERO 130769 DEL LIBRO IX, LA SOCIEDAD CAMBIO SU NOMBRE DE: CAVELIER PERDOMO Y CAVELIER, POR EL DE: CAVELIER ABOGADOS, E INTRODUJO OTRAS REFORMAS.

CERTIFICA:

CERTIFICA

QUE POR E.P.NO. 2.034 DE LA NOTARIA 6 DE SANTAFE DE BOGOTA DEL 18 DE ABRIL DE 1.995, INSCRITA EL 27 DE ABRIL DE 1.995 BAJO EL NO. 5.937 DEL LIBRO XIII,LA SOCIEDAD TRASLADO SU DOMICILIO DE LA CIUDAD DE SANTAFE DE BOGOTA D.C. AL MUNICIPIO DE TABIO (CUNDINAMARCA).-.

CERTIFICA:

QUE POR ESCRITURA PUBLICA NO. 7710 DE LA NOTARIA SEXTA DE BOGOTA DEL 10 DE OCTUBRE DE 1984, INSCRITA EL 15 DE NOVIEMBRE DE 1984

COMO NOTARIA SEXTA DEL CIRCULO DE BOGOTA D.C. HAGO CONSTAR QUE LA FOTOCOPIA COINCIDE CON EL ORIGINAL QUE HE TENIDO A LA VISTA
BOGOTA D.C. REPUBLICA DE COLOMBIA
26 ABR. 2010
AMPARO QUINTERO ARTURO
NOTARIA

NOTARIA SEXTA DE BOGOTA

BAJO EL NO. 1559 DEL LIBRO XIII, LA SOCIEDAD CAMBIO SU NATURALEZA JURIDICA DE SOCIEDAD COMERCIAL A SOCIEDAD CIVIL.

CERTIFICA:

REFORMAS:

ESCRITURAS NO.	FECHA	NOTARIA	INSCRIPCION
842	10-V-1.977	18. BTA.	27-V-1.977-NO. 46.204
3.430	1-VII-1.980	6A. BTA.	3-IX-1.980-NO. 89.582
4.844	10-IX-1.980	6A. BTA.	8-X-1.980-NO. 91.261
432	10-II-1.983	6A. BTA.	1-III-1.983-NO.129.337
7.710	10-X-1.984	6A. BTA.	15-XI-1.984-NO. 1.559
7.305	21-X-1.985	6A. BTA.	18-XI-1.985-NO. 1.906
2.567	29-IV-1.987	6A. BTA.	7-V- 1.987-NO. 2.386
4.278	3-VII-1.987	6A. BTA.	23-VII-1987 NO.215.652
2.657	25- IV-1.988	6A. BTA.	19- V -1988-NO. 2,740
9.033	21-XII-1.990	6A. BTA.	10- I - 1991-NO. 3.786
25	3- I -1.991	6A. BTA.	10- I - 1991-NO. 3.787
1.608	8-III-1.991	6A. BTA.	14-III- 1991-NO. 3.841
2.155	2-IV- 1.991	6A. BTA.	8-IV - 1991-NO. 3.862
797	7-II -1.991	6A. BTA.	7- V -1991-NO. 3.882
1.739	14-III-1.991	6A. BTA.	7- V -1991-NO. 3.881
5.886	21-VIII-1.991	6A. BTA	27-VIII-1991 NO. 4.019
8.596	4-XII -1.991	6A. BTA	16-III -1992 NO. 4.430
1.494	10-III -1.992	6A. BTA.	19-III -1992 NO. 4.436
4.205	8 -VII -1.992	6A. BTA.	15-VII -1992 NO. 4.554
8.829	16-XII -1.992	6A. BTA.	24-XII -1992 NO. 4.819
12	5-I -1.993	6 STAFE BTA	13-I -1993 NO. 4.850
4.877	29-VI -1.993	6 STAFE BTA	7-VII -1993 NO. 5.065
5.216	12-VII -1.993	6 STAFE BTA	16-VII -1993 NO. 5.077
ACTA NO.71	2-IX- 1.993	JUNTA DE SOCIOS	29-IX- 1993 NO. 5.174
2.034	18-IV- 1.995	6 STAFE BTA	27- IV -1995 NO. 5.937
2.227	25-IV-1.995	6 STAFE BTA	18-VIII-1.995 NO. 6.092
7.594	12-XII-1.995	6 STAFE BTA	19- XII-1.995 NO. 6.294
676	11- II-1.997	6 STAFE BTA	14- II -1.997 NO. 6.873

CERTIFICA:

REFORMAS:

E.P. NO.	FECHA	NOTARIA	CIUDAD	FECHA	NO.INSC.
0004506	1997/07/28	0006	BOGOTA D.C.	1997/09/02	00007115
0002103	1998/04/08	0006	BOGOTA D.C.	1998/04/21	00007426
0005326	1998/08/06	0006	BOGOTA D.C.	1998/08/13	00007544
0005538	1998/08/14	0006	BOGOTA D.C.	1998/08/27	00007564
0007760	1998/11/10	0006	BOGOTA D.C.	1998/11/12	00007644
0006709	1997/11/04	0006	BOGOTA D.C.	2000/12/04	00008481
0003034	2003/05/30	0006	BOGOTA D.C.	2003/06/04	00882729
0003786	2004/07/16	0006	BOGOTA D.C.	2004/07/28	00009703
0001432	2005/03/18	0006	BOGOTA D.C.	2005/04/07	00009917
0004818	2005/08/22	0006	BOGOTA D.C.	2005/08/26	00010008
0005506	2007/07/17	0006	BOGOTA D.C.	2007/07/24	00010841
5453	2009/10/19	0006	BOGOTA D.C.	2009/10/21	00012243
1336	2010/03/16	0006	BOGOTA D.C.	2010/03/24	00012506

CERTIFICA:

VIGENCIA: QUE LA SOCIEDAD NO SE HALLA DISUELTA. DURACION HASTA EL 10 DE SEPTIEMBRE DE 2024 .

CERTIFICA:

OBJETO SOCIAL: LA SOCIEDAD TENDRA POR OBJETO : EL EJERCICIO DE LA ACTIVIDAD PROFESIONAL DE ABOGADOS. EN DESARROLLO DE ESTE OBJETO LA SOCIEDAD PODRA ADQUIRIR, CONTRAER OBLIGACIONES Y CELEBRAR TODA

COMO NOTARIA SEXTA DEL CIRCULO DE BOGOTA D.C. HAGO CONSTAR QUE LA FOTOCOPIA COINCIDE CON EL ORIGINAL QUE HE TENIDO A LA VISTA
BOGOTA D.C. REPUBLICA DE COLOMBIA
28 ABR. 2010
ANTARO QUINTERO ARTURO
NOTARIA

CLASE DE CONTRATOS DIRECTAMENTE RELACIONADOS Y SUBORDINADOS AL MISMO, INCLUSIVE LOS DE ARRENDAMIENTO, HIPOTECA, MUTUO CON O SIN INTERES, MANDATO CIVIL Y COMERCIAL, Y SOCIEDAD, ASI COMO PARTICIPAR EN ASOCIACIONES CIENTIFICAS, GREMIALES O PROFESIONALES SIN ANIMO DE LUCRO.

CERTIFICA:

CAPITAL Y SOCIOS: $10,000.00 DIVIDIDO EN 10,000.00 CUOTAS CON VALOR NOMINAL DE $1.00 CADA UNA, DISTRIBUIDO ASI :

- SOCIO CAPITALISTA (S)

ASOCIACION CAVELIER DEL DERECHO N.I.T. 000008001722568
NO. CUOTAS: 8,800.00 VALOR: $8,800.00

GAUDEBERT DE CAVELIER AGNES JEANNE C.E. 000000000131100
NO. CUOTAS: 1,200.00 VALOR: $1,200.00

- SOCIO INDUSTRIAL (S)

SUAREZ DE PAEZ LUZ CLEMENCIA C.C. 000000035456344
NO. CUOTAS: 0.00 VALOR: $0.00

CHAVARRO JORGE C.C. 000000016209380
NO. CUOTAS: 0.00 VALOR: $0.00

TOTALES
NO. CUOTAS: 10,000.00 VALOR: $10,000.00

CERTIFICA:

QUE POR ESCRITURAS PUBLICAS NO. 001431 Y 001432 DEL 18 DE MARZO DE 2005 DE LA NOTARIA 06 DE BOGOTA D.C., INSCRITA EL 07 DE ABRIL DE 2005 BAJO EL NO. 0009918 Y 0009917, RESPECTIVAMENTE DEL LIBRO XIII, DE LAS MIL DOSCIENTAS (1200) PARTES DE INTERES SOCIAL RADICADAS EN CABEZA DE AGNES GAUDEBERT DE CAVELIER, SEISCIENTAS (600) PARTES ESTAN GRAVADAS O AFECTADAS EN PROPIEDAD FIDUCIARIA A FAVOR DE LAS SIGUIENTES PERSONAS : GERMAN CAVELIER FRANCO, ERNESTO CAVELIER FRANCO, JORGE CAVELIER FRANCO, INES CAVELIER FRANCO, GUILLERMO CAVELIER FRANCO, ELENA CAVELIER FRANCO, ALEJANDRO CAVELIER FRANCO, BEATRIZ CAVELIER FRANCO, Y LUCIA CAVELIER FRANCO.

CERTIFICA:

REPRESENTACION LEGAL: EL REPRESENTANTE LEGAL ES EL DIRECTOR. EL SOCIO FUNDADOR GERMAN CAVELIER GAVIRIA TENDRA EL CARACTER DE PRESIDENTE DIRECTOR VITALICIO, PARTICIPARA POR DERECHO PROPIO EN EL CONSEJO SUPERIOR Y EN EL CONSEJO DIRECTIVO Y LLEVARA LA REPRESENTACION LEGAL DE LA SOCIEDAD CUANDO LO ESTIME PERTINENTE SIN LIMITACION ALGUNA. IGUAL PARTICIPACION Y ATRIBUCIONES TENDRA SU SUPLENTE AGNES GAUDEBERT DE CAVELIER CUANDO OCUPE EL CARGO, EN CASO DE FALTA ABSOLUTA DE GERMAN CAVELIER GAVIRIA. LOS SOCIOS COLECTIVOS ESTÁN AUTORIZADOS PARA EJERCER LA REPRESENTACIÓN DE LA SOCIEDAD EN CUALQUIER TIEMPO, SIN PERJUICIO DE LAS DELEGACIONS CONFERIDAS A LOS ORGANOS CREADOS POR LOS PRESENTES ESTATUTOS

CERTIFICA:

COMO NOTARIA SEXTA DEL CIRCULO DE BOGOTA D.C. HAGO CONSTAR QUE LA FOTOCOPIA COINCIDE CON EL ORIGINAL QUE HE TENIDO A LA VISTA
BOGOTA D.C. REPUBLICA DE COLOMBIA
26 ABR. 2010
AMPARO QUINTERO ARTURO
NOTARIA
NOTARIA SEXTA DE BOGOTA

** NOMBRAMIENTOS **

QUE POR NO. 12 DE JUNTA DE SOCIOS DEL 14 DE AGOSTO DE 2009, INSCRITA EL 24 DE SEPTIEMBRE DE 2009 BAJO EL NUMERO 00012200 DEL LIBRO XIII, FUE (RON) NOMBRADO (S):

NOMBRE	IDENTIFICACION
DIRECTOR (REPRESENTANTE LEGAL DE LA ASOCIACIÓN CAVELIER DEL DERECHO)	
GALLON GIRALDO CARLOS	C.C. 000000019066425

QUE POR ESCRITURA PUBLICA NO. 0004818 DE NOTARIA 6 DE BOGOTA D.C. DEL 22 DE AGOSTO DE 2005, INSCRITA EL 26 DE AGOSTO DE 2005 BAJO EL NUMERO 00010008 DEL LIBRO XIII, FUE (RON) NOMBRADO (S):

NOMBRE	IDENTIFICACION
PRESIDENTE DIRECTOR VITALICIO	
CAVELIER GAVIRIA GERMAN	C.C. 000000002877924
SUPLENTE DEL PRESIDENTE DIRECTOR VITALICIO	
GAUDEBERT DE CAVELIER AGNES JEANNE	C.E. 000000000131100

CERTIFICA:

FACULTADES DEL REPRESENTANTE LEGAL: APARTE DE LAS FACULTADES Y DEBERES QUE DE TIEMPO EN TIEMPO SE LE ASIGNEN POR EL CONSEJO SUPERIOR, EL DIRECTOR TENDRA LAS SIGUIENTES FUNCIONES : A) LA DE REPRESENTAR LEGALMENTE A LA SOCIEDAD ANTE LAS AUTORIDADES DE CUALQUIER ORDEN O NATURALEZA Y ANTE OTRAS PERSONAS NATURALES O JURIDICAS, CON FACULTADES PARA NOVAR, TRANSIGIR, COMPROMETER Y DESISTIR Y PARA COMPARECER EN JUICIOS INCLUSIVE EN AQUELLOS EN DONDE SE DISPUTE LA PROPIEDAD DE BIENES INMUEBLES; B) CUMPLIR Y HACER CUMPLIR LOS ESTATUTOS Y REGLAMENTOS DE LA SOCIEDAD; Y C) CREAR O SUPRIMIR TODOS LOS EMPLEOS QUE SEAN NECESARIOS DE ACUERDO CON EL CONSEJO SUPERIOR PARA EL BUEN FUNCIONAMIENTO DE LA SOCIEDAD, ASIGNARLES FUNCIONES, FIJAR SUS SALARIOS Y NOMBRAR LAS PERSONAS QUE DEBAN DESEMPEÑARLOS, ASI COMO RETIRARLOS Y REEMPLAZARLOS CUANDO HAYA LUGAR. CUANDO CUALQUIERA DE LOS ACTOS INDICADOS EN LA CLAUSULA ANTERIOR SE REFIERA A OPERACIONES CUYO MONTO EXCEDA DE LA SUMA EQUIVALENTE A CIENTO OCHENTA (180) SALARIOS MINIMOS MENSUALES, SU CELEBRACION REQUERIRA LA APROBACION PREVIA DEL CONSEJO SUPERIOR.

CERTIFICA:

** REVISOR FISCAL **

QUE POR ACTA NO. 0000071 DEL 2 DE SEPTIEMBRE DE 1993, INSCRITA EL 29 DE SEPTIEMBRE DE 1993 BAJO EL NUMERO 00005175 DEL LIBRO XIII, FUE (RON) NOMBRADO (S):

NOMBRE	IDENTIFICACION
REVISOR FISCAL	
RINCON FANDIÑO MIGUEL ALFONSO	C.C. 000000002877024

CERTIFICA:

DE CONFORMIDAD CON LO ESTABLECIDO POR LA LEY 962 DE 2005, LOS ACTOS DE REGISTRO AQUI CERTIFICADOS QUEDAN EN FIRME CINCO (5) DIAS HABILES DESPUES DE LA FECHA DE INSCRIPCION, SIEMPRE QUE NO SEAN OBJETO DE RECURSOS EN LA VIA GUBERNATIVA.

* * * EL PRESENTE CERTIFICADO NO CONSTITUYE PERMISO DE * * *
* * * FUNCIONAMIENTO EN NINGUN CASO * * *

SEÑOR EMPRESARIO, SI SU EMPRESA TIENE ACTIVOS INFERIORES A 30.000 SMLMV Y UNA PLANTA DE PERSONAL DE MENOS DE 200 TRABAJADORES, USTED TIENE DERECHO A RECIBIR UN DESCUENTO EN EL PAGO DE LOS PARAFISCALES DE 75% EN EL PRIMER AÑO DE CONSTITUCION DE SU EMPRESA, DE 50% EN EL SEGUNDO AÑO Y DE 25% EN EL TERCER AÑO. LEY 590 DE 2000 Y DECRETO 525

COMO NOTARIA SEXTA DEL CIRCULO DE BOGOTA D.C. HAGO CONSTAR QUE LA FOTOCOPIA COINCIDE CON EL ORIGINAL QUE HE TENIDO A LA VISTA
BOGOTA D.C., REPUBLICA DE COLOMBIA
26 ABR. 2010
AMPARO QUINTERO ARTURO
NOTARIA

163

01

90866747

CAMARA DE COMERCIO DE BOGOTA

SEDE CHAPINERO

26 DE MARZO DE 2010 HORA 09:10:09

R027886527 PAGINA: 3 de 3

* *

DE 2009.

EL SECRETARIO DE LA CAMARA DE COMERCIO,
VALOR : $ 3,600
DE CONFORMIDAD CON EL DECRETO 2150 DE 1995 Y LA AUTORIZACION IMPARTIDA POR LA SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO, MEDIANTE EL OFICIO DEL 18 DE NOVIEMBRE DE 1996, LA FIRMA MECANICA QUE APARECE A CONTINUACION TIENE PLENA VALIDEZ PARA TODOS LOS EFECTOS LEGALES

COMO NOTARIA SEXTA DEL CIRCULO DE BOGOTA D.C. HAGO CONSTAR QUE LA FOTOCOPIA COINCIDE CON EL ORIGINAL QUE HE TENIDO A LA VISTA
BOGOTA D.C. REPUBLICA DE COLOMBIA
26 ABR. 2010
AMPARO QUINTERO ARTURO
NOTARIA

NOTARIA SEXTA DE BOGOTA

* * * NO ES VALIDO POR ESTA CARA * * *

Cámara de Comercio de Bogotá, que acredita la constitución y personería de la sociedad **CAVELIER ABOGADOS,** igualmente protocoliza copia autenticada del documento de representación otorgado el día **11 de Marzo de 2010** - - - - - - - - - - - por **BABCOCK & WILCOX POWER GENERATION GROUP, INC,** documento que está debidamente legalizado ----------

Presente el señor **CARLOS ALBERTO GALLÓN GIRALDO**, domiciliado en Bogotá, identificado como aparece al pie de su firma y manifestó que está conforme con el contenido de esta escritura pública ----------

---------- **HASTA AQUÍ LA MINUTA PRESENTADA** ----------

OTORGAMIENTO Y AUTORIZACION: LEIDA la presente escritura por los comparecientes y habiéndoseles hecho las advertencias sobre los trámites y formalidades de rigor le impartieron su aprobación y para constancia la firman ante mí el NOTARIO QUE AUTORIZA ----------

DERECHOS NOTARIALES: $ 42.860 - - - - - - - - - - — — — —

IVA 16% $ 12.992 - - - - - - - - - - - — — — — — — — — —

PAPEL NOTARIAL: esta escritura ha quedado extendida en las hojas de papel sellado notarial números: ----------

7 700030 967665 - 7 700030 967658 - - - - - — — — — — — — — — — — —

EN BLANCO... EN BLANCO

NOTARIA SEXTA DE BOGOTÁ

IMPRESO EN ENERO 1° DE 2010 POR POLYPRINT EDITORIAL LTDA - NIT 830023925

PAPEL DE USO EXCLUSIVO DEL PROTOCOLO NOTARIAL . NO TIENE COSTO PARA EL USUARIO

EN BLANCO... EN BLANCO

OTORGANTE

CARLOS ALBERTO GALLÓN GIRALDO

C.C. 19062428 B/L

TEL 3493611



REPRESENTANTE LEGAL DE **CAVELIER ABOGADOS**



AMPARO QUINTERO ARTURO

NOTARIA SEXTA (6a) DE BOGOTA D.C.

T /10.PG.Angelica

165

~~105~~

ES FIEL Y PRIMERA COPIA (FOTOCOPIA) TOMADA DE LA ESCRITURA PUBLICA NUMERO 2163 DE FECHA 26 DE ABRIL DE 2010.

COPIA QUE EXPIDO CON DESTINO AL INTERESADO EN 10 HOJAS RUBRICADAS EN SUS MARGENES, LA CUAL CARECE DE NOTAS DE REVOCATORIA, MODIFICACION O SUSTITUCION, POR TANTO SE PRESUME VIGENTE EL PODER EN ELLA CONTENIDO.

BOGOTA D.C. ABRIL 27 DE 2010

RESOLUCION 01 DE 2009

LA NOTARIA SEXTA DE BOGOTA D.C.

REPÚBLICA DE COLOMBIA
Amparo Quintero Arturo
NOTARIA
NOTARÍA SEXTA DE BOGOTÁ

AMPARO QUINTERO ARTURO
NOTARIA

CAVELIER
ABOGADOS

AFFIDAVIT (DECLARATION)

I, Amy M. Saus Patent Paralegal at **BABCOCK & WILCOX POWER GENERATION GROUP, INC. (BABCOCK)**, with office at 20 South Van Buren Avenue, Barberton, Ohio 44203, U.S.A. hereby declare under oath as follows:

1. I am a Patent Paralegal, with an eight (8) year experience in Patent Filing and prosecution, currently responsible for the Patent Filing Department at BABCOCK's office.

2. BABCOCK's office has a well experienced staff handling the instructions for filing patent applications around the world and use different technologies for controlling all deadlines related to the filing and prosecution of the patent applications.

3. For the handling of all new patent applications, when the priority or PCT application is filed, I enter that information in the document, indicating when the foreign filing is due.

4. In connection with PCT application No. PCT/US2013/045536 claiming the earliest priority dated July 12, 2012, I personally went through our docket system, and confirmed that the national phase deadline for this case was inadvertently and unintentionally miss-docketed and the correct national phase date was not in our system.

5. As an additional follow-up for PCT filings, we usually receive a notice from the 1201 Notice from the EPO indicating the

application number assigned. In this instance, although we received the 1201 form it was also miss-docketed.

6. During the early part of November 2014 The Babcock & Wilcox Company announced that it would be splitting into two different companies. In connection with this activity, the docketing department's workload increase expediently as the department was required to provide a large amount of due diligence reports, case status reports and other IP report-related items to those individuals responsible for negotiating the terms the split.

7. These split activities have continued unabated up until the present, and as such, the demands of the IP docketing department continue to be well in excess of the capacity that the department can handle.

8. For all the above facts and steps, we believe that the non-intentional nature of the errors has been demonstrated and that the due care for the timely filing the cited PCT application PCT/US2013/045536 was duly involved. Due to all these reasons, it was not possible for the applicant to have this PCT application timely nationalized in Colombia by the prescribed 31-month deadline.

9. In line with the aforementioned, the reinstatement/restoration of the priority rights under the Terms of rule 49.6 of the PCT Treaty and the related CO regulation and legal provisions is requested herein.

768

By Amy M Saus

Full name: Amy M. Saus

Occupation: Patent Paralegal

Nationality: U.S.A.

STATE OF OHIO)
) ss.
COUNTY OF SUMMIT)

On this, the 16 day of SEPTEMBER 2015, before me personally appeared Amy M. Saus, to me known and known to me to be the person described in and who executed the foregoing instrument; and she acknowledged to me that she executed the same for the purpose therein stated.

Eric Marich

SEAL

NOTARIAL SEAL
STATE OF OHIO

ERIC MARICH, Attorney at Law
Notary Public, State of Ohio
My Commission has no Expiration date
Under Section 147.03 R.C.

T66
769

DECLARACIÓN JURAMENTADA

Yo, Amy M. Saus, Asistente Legal de Patentes en **BABCOCK & WILCOX POWER GENERATION GROUP, INC. (BABCOCK)**, con oficinas en 20 South Van Buren Avenue, Barberton, Ohio 44203, Estados Unidos de América, por el presente declaro bajo juramento lo siguiente:

1. Soy el Asistente Legal de Patentes, con ocho (8) años de experiencia en la Presentación de patentes y obtención de las mismas, actualmente responsable del Departamento de Presentación de patentes en la oficina de Babcock.

2. La oficina de BABCOCK tiene personal experimentado que maneja las instrucciones para presentar solicitudes de patente alrededor del mundo y que usa diferentes tecnologías para controlar todos los vencimientos relacionados con la presentación y obtención de solicitudes de patentes.

3. Para el manejo de todas las solicitudes de patente nuevas, cuando se presenta una solicitud de prioridad o PCT, Yo introduzco esa información en el documento, indicando cuando la presentación extranjera se vence.

4. En relación con la Solicitud PCT No. PCT/US2013/045536 reivindicando la anterior prioridad de fecha 12 de Julio de 2012, personalmente acudí a nuestro sistema de expedientes y confirmé que el vencimiento de la fase nacional para este caso se encontraba involuntariamente y sin intención desarchivada y la fecha de fase nacional correcta no se encontraba en nuestro sistema.

5. Como seguimiento adicional de las presentaciones PCT, de manera usual recibimos un aviso del Aviso 1201 del EPO indicando el número de solicitud asignado. En esta instancia, aun cuando recibimos el formato 1201 también faltó su archivo.

6. Durante la primera parte de Noviembre de 2014, The Babcock & Wilcox Company anunció que se iba a estar dividiendo en dos compañías diferentes. En relación con esta actividad, la carga de trabajo del Departamento de Archivo se aumentó por cuanto se requirió al departamento el suministro de grandes cantidades de informes de auditorías legales, informes de estado de casos y otros elementos relacionados con informes de Propiedad Intelectual a aquellas personas responsables de negociar los términos de la división.

7. Estas actividades de división han continuado sin cesar hasta el presente, y así, las demandas del departamento de archivos de Propiedad Intelectual han continuado estando por encima de la capacidad que este departamento puede manejar.

170

8. Por todos los anteriores hechos y pasos, creemos que la naturaleza no intencional de los errores ha sido demostrada y que el debido cuidado para la presentación oportuna de la solicitud PCT citada PCT/US2013/045536 fue debidamente involucrado. Por todas estas razones no fue posible para el solicitante tener esta solicitud PCT nacionalizada de manera oportuna en Colombia en el vencimiento prescrito de 31 meses.

9. En vista de lo antes mencionado, solicitamos por el presente la readmisión/restauración de los derechos de prioridad bajo los Términos de la regla 49.6 del Tratado PCT y de la reglamentación CO y de las disposiciones legales.

Por _____(Firmado)_____
Nombre Completo: Amy M. Saus
Cargo: Asistente Legal de Patentes
Nacionalidad: Estados Unidos de América

Estado de Ohio)
) ss.
Condado de Summit)

En este día 16 de Septiembre de 2015, ante mí compareció personalmente Amy M. Saus, a quien conozco y de quien sé es la persona descrita y quien suscribió el instrumento precedente; y ella reconoció ante mí que ella suscribió el mismo para los fines allí establecidos.

(Firmado)
Sello: Sello a tinta: Eric Mariach, Abogado, Notario Público del Estado de Ohio, Mi Comisión no tiene fecha de vencimiento, Bajo la Sección 147.03 R.C.

Traducción del inglés realizada por Hilda Aguilera
COLO 16645 841 010 6 - Id. 418659

171

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
NIT : 800.176.089-2
- / -

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

RECIBO DE CAJA

No. 15 - 117696

Bogotá D.C., Octubre 28 de 2015 - 12:30:25

RECIBIDO DE : CAVELIER ABOGADOS NI 860.041.367

*** Soporte del Pago ***

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR.PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	702283536	28/10/2015	8.166.000.00

*** Conceptos Pagados ***

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr.UNDITARIO	Vr.CONCEPTO
1	50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE INVENCION	530.000.00	530.000.00
				$530.000.00

SON: **QUINIENTOS TREINTA MIL PESOS MONEDA CORRIENTE***

Responsable: _____

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
No. 15-269900- -00000-0000
Fecha: 2015-11-11 16:33:00 Dep: 2020 DIR NUEVASCR
Tra: 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act: 411 PRESENTACION Folios: ~~172~~ 174

172

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
NIT : 800.176.089-2
- / -

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

RECIBO DE CAJA

No. 15 - 117697

Bogotá D.C., Octubre 28 de 2015 - 12:30:25

RECIBIDO DE : CAVELIER ABOGADOS NI 860.041.367

*** Soporte del Pago ***

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR.PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	702283536	28/10/2015	8.166.000.00

*** Conceptos Pagados ***

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr.UNDITARIO	Vr.CONCEPTO
1	50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE INVENCION	530.000.00	530.000.00
				$530.000.00

SON: **QUINIENTOS TREINTA MIL PESOS MONEDA CORRIENTE***

Responsable: _____

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
No. 15-269900- -00000-0000
Fecha: 2015-11-11 16:33:00 Dep: 2020 DIR.NUEVASCR
Tra: 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act: 411 PRESENTACION Folios: 172 174

C010-1664S-841-010-6

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
DIVISION DE NUEVAS CREACIONES
EXTRACTO PARA PUBLICACIÓN
SOLICITUD DE PATENTE DE INVENCIÓN PCT

(21) N° de solicitud:

22) Fecha de solicitud:

(30) Prioridad (31) *Prioridad* (32) *Fecha* (33) *País*
61/671,007 2012/07/12 US
13/832,065 2013/03/15 US

(51) Int Cl: B01D053/034

(71)Solicitante(s) BABCOCK & WILCOX POWER GENERATION GROUP, INC

(72) Inventor(es) RICHARD, F. DEVAULT
Y OTROS

(74) Apoderado: LUZ CLEMENCIA DE PAEZ

(85) Fecha limite inicio fase nacional: 2015/01/12
(86) Datos relativos a la presentación de la solicitud PCT
Fecha de presentación de la solicitud: 2013/06/13
No. de solicitud PCT/US2013/045536

(87) Publicación internacional
Fecha: 2014/01/16
N° publicación: ***WO 2014/011349 A1***

(54) Titulo: **MÉTODO PARA CONTROLAR COMPUESTOS Y CONDICIONES EN UNA UNIDAD DE DESULFURACIÓN DE GAS DE ESCAPE HÚMEDO (WFGD)**

Resumen:

La presente invención se refiere, en general, al campo del control de emisiones y, en particular, a un método y/o sistema nuevo y útil mediante el cual se controlan diversos tipos de aspectos relacionados con corrosión y/o precipitación en al menos una parte de un sistema lavador de desulfuración de gas de escape húmedo (WFGD). En una realización, el método y/o sistema de la presente invención depende del suministro de al menos un agente reductor a la suspensión del lavador de desulfuración del gas de escape húmedo para reducir el potencial de oxidación-reducción en la suspensión del absorbedor contenida dentro lavador de desulfuración del gas de escape. En otra realización más, el método y/o sistema de la presente invención controlan el potencial de oxidación-reducción en al menos una corriente de purga de una suspensión, filtrado y/o solución del absorbedor de un lavador de desulfuración de gas de escape húmedo.

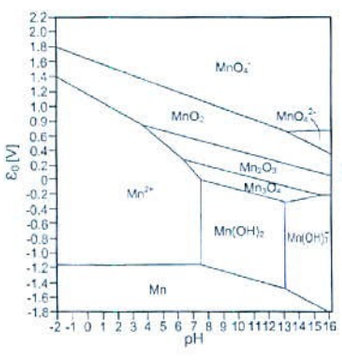


FIG. 2A

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO 174

No. 15-269900- -00000-0000

Fecha: 2015-11-11 16:33:00 Dep: 2020 DIR NUEVASCR
Tra: 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act: 411 PRESENTACION Folios: ~~172~~ 174

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

ADMISIÓI

PATENTE DE INVENCIÓN ☐ MODELO DE UTILIDAD ☐ Art 33 Decisión 486/00

- ☐ Indicación que se solicita una patente.
- ☐ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
- ☐ Descripción de la invención
- ☐ Dibujos de ser estos pertinentes
- ☐ Comprobante de pago de las tasas establecidas (De ser el caso formato de descuento)

Completa ☐ Incompleta ☐

PATENTE DE INVENCIÓN PCT ☐ MODELO DE UTILIDAD PCT ☐ Art.33 Decisión 486/00, Circular Única

- ☐ Indicación que se solicita una PCT
- ☐ Copia de la solicitud en español, tal como fue presentada inicialmente (capítulo descriptivo, reivindicatorio, resumen)
- ☐ Dibujos de ser estos pertinentes
- ☐ Comprobante de pago de las tasas establecidas (de ser el caso formato de descuento)

Completa ☐ Incompleta ☐

DISEÑO INDUSTRIAL ☐ (Art. 119 Decisión 486/00)

- ☐ Indicación que se solicita Diseño industrial
- ☐ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
- ☐ Representación gráfica y fotográfica del Diseño industrial o muestra del material que incorpora el diseño
- ☐ Comprobante de pago de las tasas establecidas

Completa ☐ Incompleta ☐

ESQUEMA DE TRAZADO ☐ (Art. 92 Decisión 486/00)

- ☐ Indicación que se solicita un esquema de trazado
- ☐ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
- ☐ Representación gráfica de un esquema de trazado
- ☐ Comprobante de pago de las tasas establecidas

Completa ☐ Incompleta ☐