

Incidencia de las emisiones de una gran central térmica en la composición del material particulado atmosférico

Influence of the emissions from a large power station on the composition of atmospheric particulates

X. Querol (*), A. Alastuey (*), J. C. Bezares (**), R. Juan (***), A. López-Soler (*), E. Mantilla (**), F. Plana (*) J. A. Puigercus (*) y C.R. Ruíz (***)

(*) Instituto de Ciencias de la Tierra "Jaume Almera", CSIC, C/ Lluís Solé Sabarís, s/n, 08028 Barcelona

(**) Centro de Estudios Ambientales del Mediterráneo, CEAM. Parque tecnológico, C-4, sector oeste, 46980 Paterna (Valencia)

(***) Instituto de Carboquímica, CSIC, C/ Poeta Luciano Gracia, 5, 50015, Zaragoza

ABSTRACT

The present work focuses on the characterization of atmospheric total suspended particles (TSP) around a large coal-fired power station in NE Spain. The study was performed through sampling TSP by means of high volume captors and cascade impactor in four stations located at different distances from the power station. In order to determine the plume evolution, the sampling was assisted by systematic remote sensing measurements (with a mobile unit equipped with a COSPEC system and conventional SO₂ analyzers). The main results obtained are: a) a major anthropogenic source was inferred for sulphates and nitrates in TSP; b) a clear seasonal trend to decrease sulphates in TSP towards the winter season was shown, c) a grain-size fractionation for sulphates and nitrates was deduced, and d) sulphates and nitrates in TSP are neutralized mainly by NH₄⁺ and by natural atmospheric Ca²⁺, K⁺, Mg²⁺ and Na⁺ - bearing minerals.

Key words :coal-fired power stations, atmospheric particulates, atmospheric sulphates, mineralogy.

Geogaceta, 20 (5) (1996), 1148-1151

ISSN:0213683X

Introducción

La necesidad de incrementar la producción eléctrica para el desarrollo industrial de los países de la UE ha conducido a la construcción de grandes centrales termoelectricas que utilizan el carbón como combustible básico. Este hecho implica un incremento de las emisiones de gases de combustión y de material particulado primario. Además de éste, las transformaciones gas / partícula generan otro tipo de partículas secundarias. Según modelos actuales sobre transporte y dispersión de emisiones de centrales térmicas (Mason, 1992), más del 20 % del azufre es depositado en un área entre 50 y 100 km alrededor de la central, dependiendo de condiciones locales. La extracción de éste tiene lugar en parte por una variedad de reacciones químicas que conllevan la oxidación del SO₂ a H₂SO₄. La oxidación vía gaseosa se produce principalmente por los radicales hidroxil (OH) generados en la atmósfera por reacciones fotoquímicas. Mientras que en vía acuosa los oxidantes más frecuentes son H₂O₂ y O₃. Modelos vigentes actuales indican que el 85 % del sulfato de inmisión antropogénica se origina por la oxidación atmosférica de SO₂ (IEA Coal Research, 1989). En la atmósfera, los sulfatos interaccionan con partículas de origen natural y

antropogénico que pueden disminuir o incluso neutralizar la reactividad de los sulfatos (IEA Coal Research, 1989).

El presente estudio se centra en la caracterización de las inmisiones de material particulado en suspensión (TSP) alrededor de una gran central termoelectrica (Teruel, 1050 MW, ENDESA), con especial interés en la distribución espacial y temporal, de aerosoles sulfatados. Los objetivos principales son: a) determinación de la incidencia de las emisiones de la central en la composición de TSP; b) seguimiento de la evolución espacial y estacional de TSP, especialmente TSP sulfatados.

Metodología

En función de la información sobre los niveles de inmisión de SO₂ suministrada por los Departamentos de Control de Calidad Ambiental de la Generalitat Valenciana y de Medio Ambiente de la central térmica se han seleccionado las siguientes estaciones de muestreo de TSP (Figura 1):

- a) MONAGREGA, situada a 7.6 km de la central térmica, en dirección E135°.
- b) GINEBROSA, situada a 25.6 km, E127°.
- c) MORELLA, situada a 46.8 km, E145°.
- d) CORATXA, situada a 54.8 km, E135°.

Se han realizado 4 campañas de muestreo de TSP mediante captadores de alto volumen (MCV, CVA-A/HF, y filtros Millipore HAWP) y un impactador en cascada (Retsch

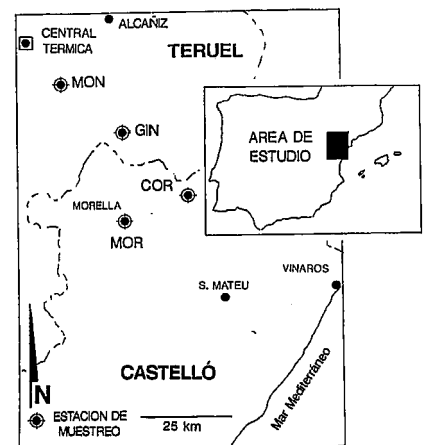


Fig. 1.- Localización geográfica de las estaciones de control ambiental seleccionadas para el muestreo periódico de TSP. COR, Coratxà; GIN, Ginebrosa; MON, Monagrega; MOR, Morella.

Fig. 1.- Location of the monitoring stations for TSP sampling. COR, Coratxà; GIN, Ginebrosa; MON, Monagrega; MOR, Morella.

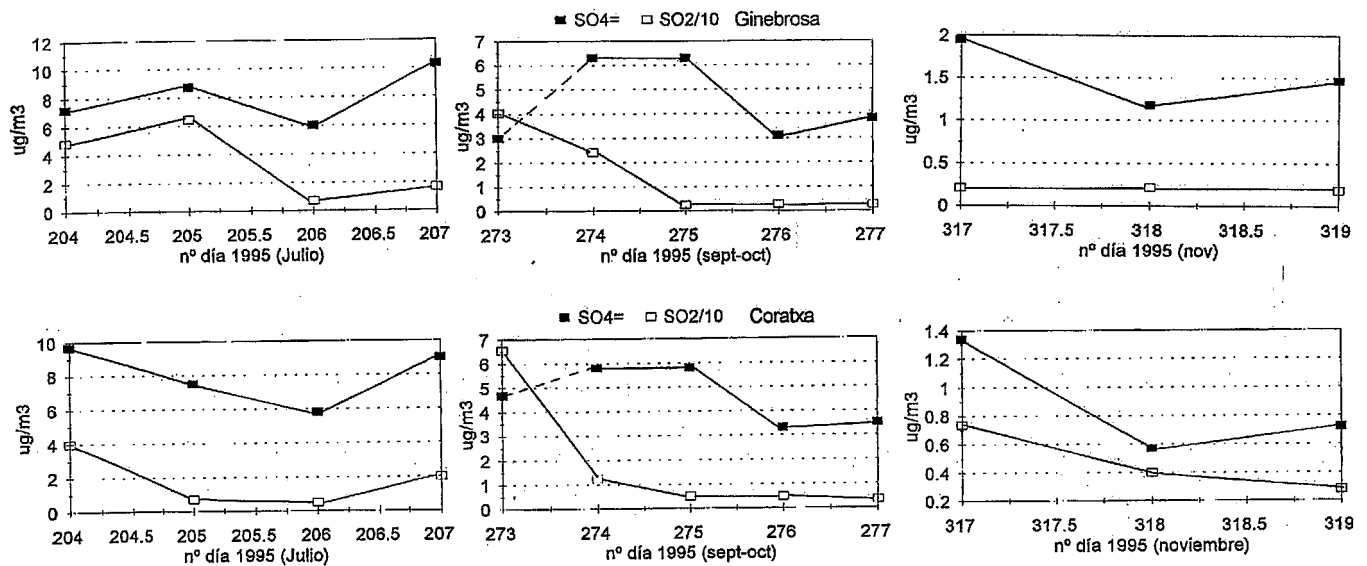


Fig. 2.- Distribución temporal de los niveles de inmisión de SO_4^{2-} y $SO_2/10$ en las estaciones de Coratxà y Ginebrosa. Nótese: a) la tendencia estacional a disminuir los niveles de inmisión en las estaciones invernales; b) el sincronismo de la variación temporal de las inmisiones de SO_4^{2-} y SO_2 ; y c) excepciones a este sincronismo en muestras puntuales como el 30/09/95.

Fig. 2.- Evolution of levels of SO_4^{2-} in TSP and $SO_2/10$ with time, measured in the sampling sites of Coratxà and Ginebrosa. Notice: a) the decreasing trend of sulphate concentrations from summer to winter; b) the correlation between the levels of SO_4^{2-} and SO_2 ; and c) departures from this trend of specific measurements, such as those for 30/09/95.

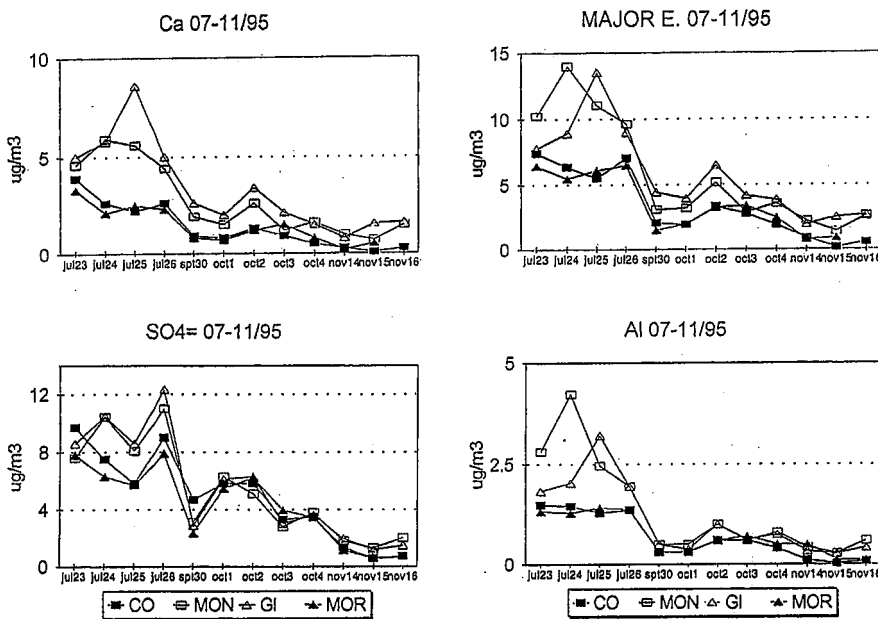


Fig. 3.- Distribución temporal de los niveles de inmisión de Al, Ca, SO_4^{2-} y suma de elementos mayores excepto sulfatos (Al, Ca, Mg, Na, K y Fe) en TSP en las cuatro estaciones de muestreo. MON, Monagrega; GIN, Ginebrosa; MOR, Morella; CO, Coratxà. Nótese: a) la tendencia estacional a disminuir los niveles de inmisión en las estaciones invernales; b) el sincronismo de la variación temporal de las inmisiones para las cuatro estaciones; c) los niveles superiores de inmisión de las estaciones de MON y GIN para la época estival; y d) Al, Ca y la suma de mayores presentan una distribución temporal muy paralela pero las variaciones de sulfatos están en disarmonía con éstas.

Fig. 3.- Evolution with time of levels in TSP of Al, Ca, SO_4^{2-} and major elements sum with the exception of sulphate (Al, Ca, Mg, Na, K and Fe) measured at the four sampling stations. MON, Monagrega; GIN, Ginebrosa; MOR, Morella; CO, Coratxà. Notice: a) the decreasing trend of the levels of Al, Ca, SO_4^{2-} and major elements in TSP from summer to winter; b) the similar distribution with time of the levels of TSP at the four sampling sites; c) the higher levels measured at the MON and GIN stations during the summer season; and d) the levels of Al, Ca and major elements show a parallel time distribution among them, but sulphates show a different pattern.

PI-1 y sonda ES-1), durante el período de Julio a Noviembre de 1995. Las campañas de muestreo se realizaron con el apoyo de laboratorios móviles equipados con COSPEC y analizadores convencionales de respuesta rápida de SO_2 , con el fin de ubicar la pluma de emisión. El COSPEC es un espectrofotómetro que mide la cantidad total (integrada verticalmente) de SO_2 utilizando la luz del cenit como fuente de radiación ultravioleta (Hamilton *et al.*, 1978; Millán y Hoff, 1978 y Camagni y Sandroni, 1984).

Tras la digestión ácida de las muestras de los captadores de alto volumen, se determinaron los niveles de inmisión en elementos mayores para intervalos de 24 horas. Por otra parte, los lixiviados de los anillos del impactador se analizaron con el fin de determinar la fracción soluble de TSP y la distribución granulométrica de los iones. Las técnicas analíticas utilizadas son: a) espectrometría atómica de emisión con fuente de plasma acoplada inductivamente (ICP-AES) para elementos mayores; b) electroforesis capilar (EF) para cloruros, nitratos y sulfatos, y absorción ultravioleta (AUV) para amonio en los lixiviados del impactador; y c) la fracción insoluble de los diferentes rangos granulométricos se determinó por DRX.

Resultados y discusión

Los resultados obtenidos del muestreo mediante captadores de alto volumen se pueden resumir en:

a) Los niveles de inmisión encontrados para todos los elementos en el presente estu-

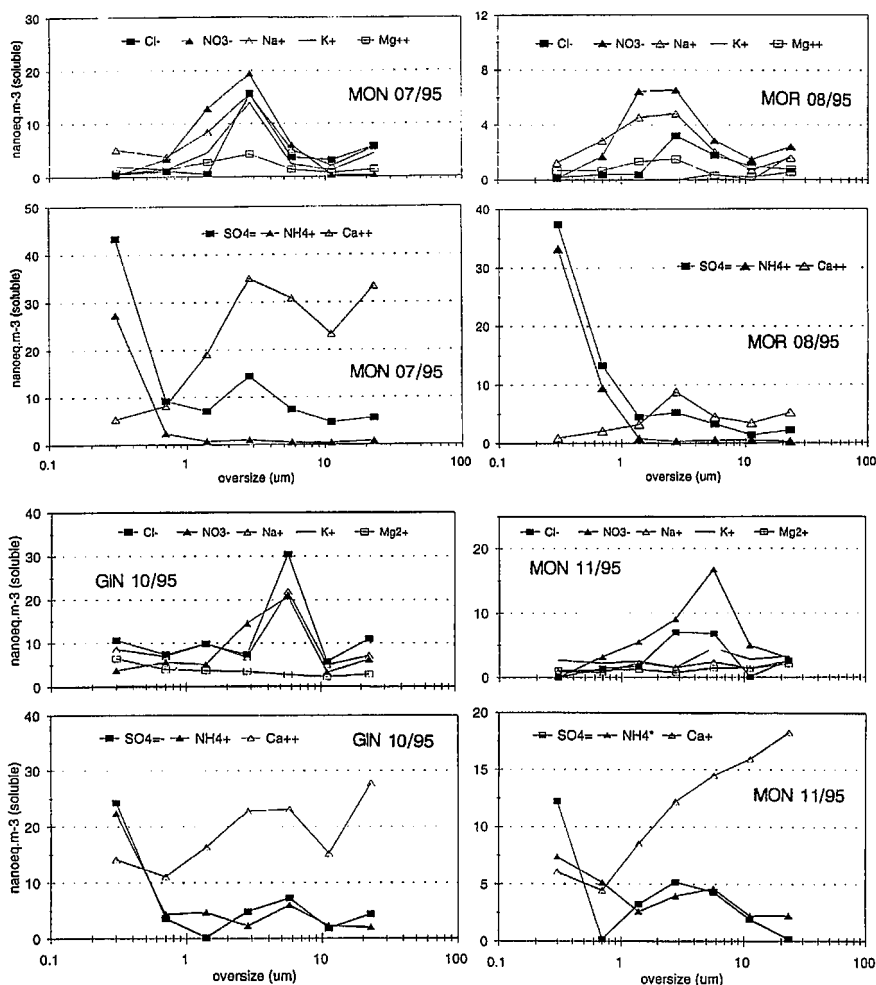


Fig. 4.- Resultados de los análisis de la fracción soluble de los rangos granulométricos obtenidos con el impactador en cascada. MON 07/95, Monagrega 22 al 27 /07/95; MOR 08/95, Morella 10 al 20/08/95; GIN 10/95, Ginebrosa 30/09 al 05/10/95; MON 11/95, Monagrega 14 al 17/11/95.

Fig. 4.- Analytical results of the leachates from the grain-size fractions obtained from the sampling of TSP by cascade impactor. MON 07/95, Monagrega 22 to 27 /07/95; MOR 08/95, Morella 10 to 20/08/95; GIN 10/95, Ginebrosa 30/09 to 05/10/95; MON 11/95, Monagrega 14 to 17/11/95.

do no exceden en ningún caso límites tolerables. Estos niveles (Tabla 1) son relativamente altos, en el período Julio - Octubre, si se comparan con los valores citados en la bibliografía (Lee *et al.*, 1994) para áreas rurales. Especialmente, los elementos de origen natural (Ca, Al, Fe, K, Mg, Na) se presentan en valores muy elevados. Este hecho se debe esencialmente a que nos encontramos en un área con suelos pobres y con altas proporciones de material particulado natural en TSP.

b) Los niveles de sulfato en TSP para Julio - Octubre se encuentran en el rango de los presentes en áreas industriales o urbanas (Lee *et al.*, 1994 y Milford y Davidson, 1987) y están relacionados con las emisiones de la central térmica, como se deriva de su correlación con los niveles de SO₂ (Figura 2). Existen muestras puntuales en que esta relación no se cumple (30/9/95, Figura 2) debido a situaciones meteorológicas atípicas.

c) Las variaciones relativas de niveles de TSP (absolutos y de composición) afectan a todas las estaciones por igual (Figura. 3). No obstante la variación temporal de los niveles de sulfatos presenta diferencias respecto a las tendencias de los elementos de origen natural (Figura 3). Estas diferencias se deben a impactos del penacho en superficie, como se deduce de la dependencia de los niveles de inmisión de SO₂ y sulfatos (Figura 2).

d) En general se observa un decrecimiento de los niveles de inmisión de Ca, Al, K, Mg (elementos de origen natural) desde las estaciones de Monagrega y Ginebrosa a Coratxà y Morella (Figura.3). Esta tendencia se debe a que las dos primeras estaciones se sitúan en la Cuenca del Ebro, con altos niveles de TSP naturales. Sin embargo, esta tendencia no es evidente en los sulfatos, indicando un origen diferente. Además, se observa una clara tendencia estacional a disminuir las TSP en in-

vierno (Figura 3), pero los sulfatos no presentan proporcionalidad respecto a los elementos de origen natural.

e) Las tasas de oxidación [SO₄²⁻ / (SO₂+SO₄²⁻)] no muestran tendencias estacionales. Este hecho se ha de atribuir al efecto reservorio atmosférico. Así, para niveles 0 de SO₂ cabría esperar niveles 0 de sulfato. Sin embargo, aunque los niveles de SO₂ sean próximos a 0, los de sulfatos decrecen ligeramente (Figura 2). Se supone un modelo en el cual, a partir del SO₂, las emisiones de la central aportan sulfatos, que son dispersados por procesos atmosféricos complejos (Querol *et al.*, 1996) y que se distribuyen homogéneamente en el área de estudio, causando el citado efecto reservorio.

Los resultados obtenidos del muestreo mediante impactador en cascada se pueden resumir en:

a) La granulometría de TSP es similar en las diferentes áreas de muestreo, presentando una tendencia unimodal con medianas próximas a 8 m.

b) Los sulfatos y nitratos son antropogénicos en una alta proporción (<80 %) como se deduce del fraccionamiento granulométrico. Así, los sulfatos se concentran en los TSP <1 m, y los nitratos entre 1.2 y 5 m (Figura 4). Este fraccionamiento es idéntico al descrito por Milford y Davidson (1987), Warneck, (1987) y Mehlmann (1986) cuando los sulfatos y nitratos proceden de la conversión gas a partícula.

c) La mayor relación nitratos/sulfatos en las proximidades de la central (Monagrega, Figura 4), indica una mayor tasa de oxidación para los nitratos, o un mayor contenido en TSP naturales que puedan fijarlos.

d) Los pH de los TSP son mayoritariamente neutros, pero relativamente ácidos en las fracciones más finas (pH 5-6). La neutralización de las inmisiones de sulfato se produce mayoritariamente por interacción con NH₄⁺ en las granulometrías finas (Figura 4), indicando conversión gas-partícula (NH₃+SO₂). Los sulfatos reaccionan en baja proporción con el material particulado natural durante las estaciones cálidas (Figura 4). Sin embargo, incluso en estas estaciones, los nitratos son fijados en su totalidad por TSP de origen natural, como se deduce de la correlación con Ca²⁺, K⁺, Mg²⁺ y Na⁺ en las diferentes granulometrías (Figura 4).

e) Se ha deducido una tendencia estacional con fraccionamiento granulométrico de sulfatos y no de nitratos, de manera que ambos tienden a concentrarse en las mismas granulometrías (entre 2.5 y 10 micras) para las estaciones frías, y a segregar el sulfato en la fracción más fina en la estación cálida (Fi-

gura 4). El sulfato de las fracciones finas ha de proceder de la conversión gas a partícula, mientras que el de las fracciones medias proviene de la reacción de sulfatos ó SO₂ con carbonatos. Esta última reacción se vería favorecida, en invierno, por el incremento de la humedad relativa, y por tanto es en las estaciones frías cuando las TSP naturales tienen una mayor relevancia en la neutralización del sulfato. Esta tendencia podría explicar la evolución estacional a incrementar el contenido en

sulfatos en las estaciones cálidas, debido a la mayor eficacia de las reacciones de conversión de gas a partícula.

f) La mineralogía de los residuos insolubles confirma el origen natural de una fracción importante para Al, Ca, Fe, Mg, K. La fracción insoluble se concentra sobretodo en las granulometrías superiores a 5 micras (Figura 5). Los minerales dominantes son cuarzo, illita, caolinita, calcita y dolomita. Merece ser destacada la presencia de talco (silicato magnésico), que aún siendo su origen antropogénico, su procedencia es desconocida.

Agradecimientos

El presente estudio resume resultados parciales del proyecto de investigación AMB95-1102 del Plan Nacional I+D de Medio Ambiente de la CICYT. Agradecemos también a ENDESA y al Departamento de Control de Calidad Ambiental de la Generalitat Valenciana su interés y colaboración en el desarrollo del estudio.

Referencias

Camagni P. y Sandroni S. (Eds.) (1984): *Optical remote sensing of air pollu-*

tion. Commission of the European Communities, Elsevier Science, Amsterdam, 367 pp.

Hamilton P.M., Varey R.H. y Millán M. M. (1978): *Atmos. Environ.*, 12, 127-133.

IEA Coal Research (1989): *The problems of sulphur. Reviews in Coal Science*, 354 p.

Lee D.S., Garland J.A. Fox A.A. (1994): *Atmos. Environ.*, 28, 16, 2691-2713.

Mason B.J. (1992): *Acid Rain. Its causes and its effects on inland waters. Science, technology and society series*. Clarendon Press. 126 pp.

Mehlmann A. (1986): *Tesis Doctoral*, University of Mainz.

Milford J.B. y Davidson C.I. (1987): *JAPCA*, 37, 2, 125-134.

Millán M. M. y Hoff R.M. (1978): *Atmos. Environ.*, 12, 853-864.

Querol X., Alastuey A., López-Soler A., Mantilla E. y Plana F. (1996): *Atmos. Environ.* (en prensa).

Warneck P. (1987). *Chemistry of the Natural Atmosphere. International Geophysics Series, 41*. Academic Press Inc., 757 pp.

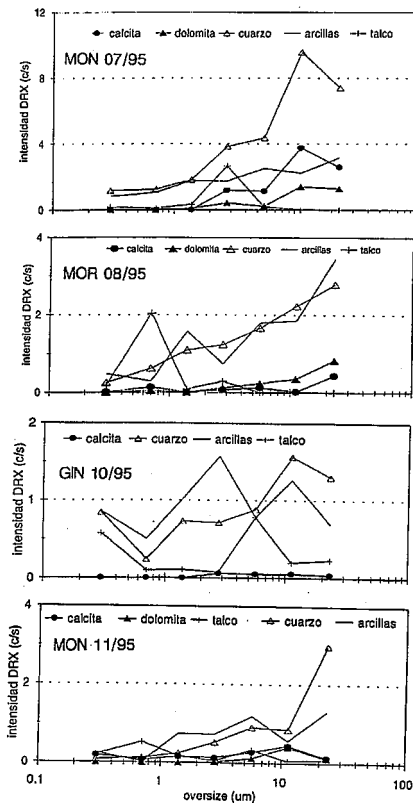


Fig. 5.- Composición mineral de la fracción insoluble de los rangos granulométricos obtenidos con el impactador en cascada. MON 07/95, Monagrega 22 al 27 /07/95; MOR 08/95, Morella 10 al 20/08/95; GIN 10/95, Ginebrosa 30/09 al 05/10/95; MON 11/95, Monagrega 14 al 17/11/95. Resultados de análisis por DRX. Las intensidades de difracción representan la intensidad normalizada de la máxima reflexión de cada mineral (proporcional a su concentración) en las diferentes muestras.

Fig. 5.- Mineral composition of the insoluble residue from the grain-size fractions obtained from the sampling of TSP by cascade impactor. MON 07/95, Monagrega 22 to 27 /07/95; MOR 08/95, Morella 10 to 20/08/95; GIN 10/95, Ginebrosa 30/09 to 05/10/95; MON 11/95, Monagrega 14 to 17/11/95. Results from XRD analysis. The XRD intensity values represent the integrated area of the maximum reflection of each mineral (proportional to their concentration) in the different samples.

	ug.m ³												
	07/95		08/95		09-10/95				11/95				
	MON	GIN	COR	MOR	MON	GIN	COR	MOR	MON	GIN	COR	MOR	
días	4	4	4	5	3	5	5	5	3	3	3	3	
SO ₂	34.6	34.4	18.0	13.9	6.8	21.9	14.6	18.3	11.1	4.0	2.1	4.7	3.5
SO ₄ ²⁻	9.3	8.1	8.0	7.5	8.6	4.2	4.5	4.6	4.3	1.7	1.5	0.9	0.9
Ca	5.1	5.1	2.8	2.6	1.3	1.8	2.4	0.9	1.0	1.1	1.3	0.2	0.4
Mg	0.6	0.5	0.4	0.4	0.3	0.2	0.2	0.1	0.1	0.07	0.09	0.02	0.03
Na	0.7	0.6	0.8	0.8	1.2	0.2	0.3	0.3	0.2	0.18	0.20	0.13	0.17
Al	2.9	1.9	1.4	1.3	0.5	0.7	0.7	0.5	0.5	0.43	0.34	0.07	0.12
Fe	1.3	1.0	0.7	0.7	0.3	0.4	0.4	0.3	0.3	0.21	0.18	0.04	0.06
Mn	0.019	0.019	0.014	0.014	0.008	0.008	0.010	0.006	0.006	0.004	0.005	0.002	0.002
K	0.8	0.8	0.4	0.4	0.2	0.4	0.6	0.3	0.4	0.13	0.29	0.06	0.06
Ti	0.13	0.09	0.07	0.07	0.03	0.04	0.04	0.03	0.03	0.02	0.02	0.00	0.01
P	0.05	0.10	0.04	0.03	0.03	0.02	0.11	0.02	0.02	0.01	0.03	0.00	0.01

	URBE	RURAL	TERUEL	
			07-08/95	09-11/95
SO ₂	2.0-44*	0.4-3.0*	7.5-9.3	0.9-4.6
Ca	0.25-0.95	0.01-0.7	1.3-5.1	0.2-2.4
Mg	0.05-0.13	0.04-0.25	0.3-0.6	0.02-0.2
Na	0.04-1.4	0.1-2.0	0.6-1.2	0.13-0.3
Al	0.3-1.5	0.03-0.42	0.5-2.9	0.07-0.7
Fe	0.2-1.3	0.013-0.8	0.3-1.3	0.04-0.4
Mn	0.007-0.04	0.005-0.028	0.008-0.02	0.002-0.01

Tabla 1. Valores medios de inmisión de SO₂, elementos mayores en TSP y número de períodos de muestreo de 24 horas sobre los que se ha obtenido las medias para cada una de las campañas de muestreo en las diferentes estaciones. COR, Coratxà; GIN, Ginebrosa; MON, Monagrega; MOR, Morella. Se resumen los rangos de inmisiones de elementos mayores en áreas urbanas-industriales y rurales según Lee et al. (1994) y Milford y Davidson (1987)* y se comparan con los resultados del presente estudio (TERUEL).

Table 1. Mean concentrations of SO₂ and major elements in TSP, and number of 24 hours-samples from which the mean concentration levels were obtained for each sampling period and sampling site. COR, Coratxà; GIN, Ginebrosa; MON, Monagrega; MOR, Morella. The concentration ranges for major elements in TSP in urban-industrial and rural areas (Lee et al., 1994 and Milford and Davidson, 1987*), as well as the ranges obtained in the present study (TERUEL) are summarized.