



COMUNICACIÓN TÉCNICA

OXI-COMBUSTIÓN DE RESIDUOS BIOMÁSICOS: EFECTOS AMBIENTALES Y OPERACIONALES.

Autor: M^a Luisa Contreras Rodríguez.

Institución: Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT).

E-mail: mluisa.contreras@ciemat.es.

Otros autores: Antonio Díaz- Reyes (1), Namrata Ganesh Hemrajani (2), Alberto Bahillo Ruiz (1).

(1) CIEMAT

(2) UNIVERSIDAD DE ALCALÁ DE HENARES. Facultad de Ciencias Ambientales.
Dpto. Química Analítica, Química física e Ingeniería química.



RESUMEN

La co-combustión se ha convertido en una práctica habitual en las centrales térmicas de carbón, consiguiendo así una reducción simultánea de emisiones de contaminantes (SO_2 , NO_x) y de gases de invernadero (CO_2), en comparación con las obtenidas durante la combustión exclusiva de carbón. Adicionalmente, en los últimos años se han implementado nuevas técnicas de captura y almacenamiento de CO_2 . Entre estas técnicas, la oxi-combustión es un proceso prometedor.

La combinación de la oxi-combustión con el empleo de biomasa puede constituir una técnica para obtener una reducción muy significativa del CO_2 emitido a la atmósfera. Los estudios realizados hasta el momento han mostrado además una reducción importante de las emisiones de NO_x y SO_2 en oxi-combustión. Sin embargo existe una información muy limitada en relación al comportamiento de otros contaminantes minoritarios pero de alta trascendencia, como el mercurio, en un proceso de oxi-combustión en el que se emplee biomasa pura o mezclada con carbón.

Por otra parte, la búsqueda de la sostenibilidad en la producción de energía, con el menor impacto ambiental posible, conlleva condiciones muy extremas en ambientes cada vez más corrosivos. A este respecto, existen muy pocos estudios sobre formación de depósitos y corrosión en los que se emplee biomasa en procesos de oxi-combustión.

Este trabajo pretende profundizar en estos aspectos, mediante la evaluación del efecto de diferentes atmósferas de oxi-combustión en las emisiones de metales traza y en la formación de depósitos. Los estudios se están realizando en un reactor de lecho fluidizado a escala de laboratorio, complementados con la herramienta HSC Chemistry 6.1.

Palabras Clave: Oxi-combustión; Co-combustión; Emisiones, Captura de CO_2 ; Corrosión.



Índice

1. Introducción.....	4
2. Materiales y Metodología.....	5
3. Resultados	
3.1. Efectos de la oxi-combustión en la emisión de metales traza	
3.1.1. Predicción termodinámica del comportamiento de mercurio, cadmio y selenio, en procesos de oxi-combustión.....	9
3.1.2. Comportamiento del mercurio en los ensayos experimentales de combustión y oxi- combustión de carbón/ biomasa en lecho fluidizado.....	11
3.2. Efectos de la oxi-combustión en la formación de sustancias corrosivas.	
3.2.1. Formación de depósitos en combustión convencional.....	12
3.2.2. Efecto de la oxi-combustión en la formación de compuestos de azufre.....	13
3.2.3. Efecto de la oxi-combustión en la formación de especies cloradas.....	16
4. Conclusiones.....	17
5. Agradecimientos.....	18
6. Referencias.....	18



1. Introducción

La búsqueda de nuevas tecnologías de reducción de gases de invernadero ha sido motivo de atención tras la aprobación del Protocolo de Kioto sobre el cambio climático. Entre las distintas opciones que se han ido desarrollando en los últimos años para paliar estas emisiones, la sustitución de los combustibles fósiles por otro tipo de combustibles “más limpios” como la biomasa, en los procesos de generación de energía, aparece como una de las técnicas más utilizadas [1]. La co-combustión, por tanto, se está convirtiendo en una práctica habitual en las centrales térmicas de carbón. A través de este proceso, una fracción del carbón alimentado es sustituida por biomasa, reduciendo así las emisiones de contaminantes (SO_2 , NO_x) y de gases de invernadero (CO_2) en comparación con las obtenidas durante la combustión exclusiva de carbón. El empleo de la biomasa en las centrales de carbón existentes requiere tan sólo la realización de ciertas modificaciones con lo cual, en comparación con la construcción de nuevas plantas de combustión específicas para biomasa, se consigue que la generación de energía mediante co-combustión de carbón/biomasa, sea más fácil y viable económicamente [2].

Otras técnicas empleadas para la reducción de gases de invernadero, se basan en la implementación de nuevos procesos de captura y almacenamiento de CO_2 . Entre estas técnicas, la oxi-combustión es un proceso prometedor, mediante el cual el combustible es quemado en una mezcla de oxígeno y CO_2 en lugar del aire empleado en la combustión convencional. Los gases de salida del proceso constan principalmente de CO_2 , aproximadamente un 95% v/v (b.s), y pequeñas cantidades de oxígeno en exceso, nitrógeno y, en menor medida, contaminantes como NO_x y SO_x , entre un 0.1- 0.2% v/v (b.s) [3].

La oxi-combustión parece ser, además, un proceso más adecuado para aquellos sistemas que operan con combustibles de alto contenido en oxígeno como la biomasa. Recientes investigaciones [4] han sugerido que el empleo de mezclas de carbón/biomasa en oxi-combustión, puede ser la vía para controlar el exceso de calor generado durante la oxi-combustión de carbón, convirtiéndose en una tecnología limpia de carbón. Asimismo, la combinación de la oxi-combustión con el empleo de biomasa podría contribuir significativamente a la reducción de emisiones CO_2 en las centrales térmicas.

Por otra parte, diversos autores han observado cómo la oxi-combustión de biomasa ofrece además otras ventajas como son una mejora de la ignición y del burnout, obteniéndose una reducción de las emisiones contaminantes [5]. Numerosos estudios han mostrado una reducción importante de las emisiones de NO_x y SO_2 en oxi-combustión [6, 7], lo cual indica que a través de esta tecnología se puede lograr una reducción conjunta de las emisiones de CO_2 , NO_x and SO_2 a los niveles que se requieran en las futuras normativas.

A pesar de las claras ventajas de la oxi-combustión, el impacto de este proceso en otros contaminantes, como los metales traza, aún no está bien definido. El comportamiento de estos elementos en un proceso de combustión es de alta trascendencia, ya que presentan una alta persistencia en la atmósfera, una vez emitidos, y son bioacumulables, causando serios impactos en la cadena trófica. En la actualidad, existe muy poca bibliografía disponible en relación a estos elementos en oxi-combustión, sin haberse establecido unas conclusiones claras respecto al comportamiento de los mismos en el proceso. Las publicaciones existentes hasta el momento se centran principalmente en el



mercurio (Hg) [8-17] y, en menor medida, en otros metales de alta trascendencia como arsénico (As), plomo (Pb), cadmio (Cd), selenio (Se) [9, 17,18]. Sin embargo estos estudios están relacionados con el empleo de carbón, mientras existe una información muy limitada [19, 20, 21] en relación al comportamiento de estos elementos en un proceso de oxi- combustión en el que se emplee biomasa pura o mezclada con carbón.

Otro aspecto relevante a investigar en este nuevo proceso es el efecto sobre la corrosión, ya que estas condiciones tan extremas podrían suponer prestaciones más exigentes a los materiales empleados en las centrales. Con respecto a la formación de depósitos, existen muy pocos estudios en los que se empleen biomasa o mezclas de carbón/biomasa en procesos de oxi-combustión. Fryda y col. [22,23] estudiaron la formación de cenizas y deposición de mezclas seleccionadas de carbón/biomasa en aire y en oxi-combustión en un quemador de carbón pulverizado a escala de laboratorio. La tasa de deposición observada en las diferentes condiciones estudiadas era mayor en todos los casos de oxi-combustión. Los análisis SEM/EDS e ICP de las muestras de ceniza del impactador indican interacciones del potasio con silicatos de alúmina y en menor medida con cloro, tanto en oxi-combustión como en aire. La presencia de azufre fue reducida tanto en los depósitos de ceniza de combustión convencional como en oxi-combustión. En las fracciones más finas se detectó presencia de azufre y potasio, observándose un ligero incremento bajo condiciones de combustión con aire. A través de cálculos de equilibrio termodinámico, estos autores observaron cómo los factores mayoritarios de influencia en la composición del gas y de las cenizas, son la temperatura y la composición de los combustibles/mezclas empleados, más que la atmósfera de combustión, la cual parece afectar a la composición de las partículas sub-micrónicas y a los mecanismos de deposición de cenizas. En base a los resultados anteriores, Glazer et al. [24], realizaron un modelo del proceso de deposición de cenizas, a través del cual predijeron un incremento de la tasa de deposición bajo condiciones de oxi-combustión en comparación con la combustión en aire, mientras que el resto de los parámetros (PSD, viscosidad) se mantuvieron constantes. Estos resultados concuerdan con los observados experimentalmente. Sin embargo, aún es necesaria una mayor investigación con relación a este campo. Álvarez et al. [25], desarrollaron también un modelo teórico y contrastado con ensayos experimentales, a través del cual concluyen con la existencia de un efecto sinérgico favorable del empleo de la co-combustión de biomasa en procesos de oxi-combustión, en relación a la mitigación de la formación de depósitos en reactores reales y en la reducción de emisiones de NO_x .

Según lo anteriormente expuesto, a través del presente trabajo se analizará, en un primer lugar, la influencia de diferentes atmósferas de oxi- combustión en las emisiones de diferentes metales traza de alta volatilidad, Hg, Cd y Se, en procesos de co- combustión de carbón y biomasa en lecho fluidizado, frente a un proceso de combustión convencional. En segundo lugar, se evaluará el efecto de estas nuevas condiciones en los fenómenos de deposición y corrosión.

2. Materiales y Metodología

Como punto inicial del presente estudio, se ha llevado a cabo una caracterización química de los combustibles empleados. Entre los combustibles disponibles, se ha escogido un carbón sub-bituminoso de Puertollano y como biomasa se ha seleccionado



cardo. La elección de los mismos se ha realizado atendiendo al elevado contenido de azufre (S) y Hg del carbón y a la importante concentración de cloro y elementos alcalinos de la biomasa, al ser estos elementos de alto interés tanto para el estudio de metales traza como para el de corrosión. La tabla 1 muestra la composición química de las muestras estudiadas.

Tabla.1 Caracterización de los combustibles seleccionados.

Combustibles	Carbón	Cardo
Análisis inmediato (%)		
Humedad	4.0	5.5
Cenizas	33.5	5.0
Materia Volátil	24.5	74.5
Análisis elemental (% , b.s)		
C	48.6	44.2
H	3.8	6.2
N	1.0	0.70
S	0.71	0.19
O	12.3	42.5
Cl	0.070	1.26
Elementos mayoritarios (g/Kg)		
Na	0.70	6.0
K	4.2	8.7
Ca	4.6	9.2
Mg	2.5	2.1
Al	41	0.70
Fe	26	0.60
Si	98	0.030
Metales traza (µg/g)		
Hg	0.27	0.011
Cd	0.82	0.10
Se	2.1	0.050

Una vez realizada la caracterización química, se ha desarrollado un modelado del comportamiento de diferentes metales traza de alta trascendencia ambiental por su elevada volatilidad y dificultad de captura (Hg, Cd y Se) mediante cálculos de equilibrio termodinámico, haciendo uso del programa HSC Chemistry 6.1, el cual permite calcular las composiciones de equilibrio en sistemas heterogéneos.

Los cálculos se han realizado para un rango de temperaturas de 200- 1200° C, a presión atmosférica, prestándose una especial atención al intervalo de 800- 900° C, por ser la temperatura de operación de la tecnología de lecho fluidizado, empleada para los estudios experimentales, y 300- 400°C, temperatura de operación de los sistemas de control de partículas.



Como datos de entrada en el modelo, se ha introducido la composición de la atmósfera de combustión y la del combustible de entrada, expresadas en kilomoles. En relación al combustible, se ha empleado una mezcla de carbón/ cardo, 50%/50% p/p. En cuanto a la atmósfera de combustión, se ha realizado una comparativa de una atmósfera de combustión convencional en aire (21%O₂/79%N₂), con dos atmósferas de oxi-combustión de diferentes proporciones de O₂/CO₂ (30% O₂/ 70% CO₂ y 40% O₂/ 60% CO₂).

Una vez modelizado el comportamiento de diferentes metales traza, en los distintos escenarios expuestos, se han llevado a cabo una serie de ensayos experimentales, con objeto de verificar los resultados obtenidos en el modelo. Como objeto de estudio se ha seleccionado el Hg, al ser este elemento uno de los más volátiles y de mayor problemática ambiental por su elevada persistencia y toxicidad.

Los ensayos han sido realizados en un reactor de combustión en lecho fluidizado burbujeante, a escala de laboratorio, ubicado en el CIEMAT (figura 1). El diseño del combustor de laboratorio empleado para los ensayos experimentales, se basa en un tubo vertical de cuarzo, de 1.260 mm de longitud y 48 mm de diámetro interno, dentro del cual se introduce una corriente de gas ascendente que reaccionará con las partículas sólidas suspendida en el reactor. El tubo reactor está situado axialmente dentro de un horno eléctrico de 3 zonas. La zona de calentamiento inferior, realiza un precalentamiento del gas introducido por la parte inferior del reactor. La parte superior de calentamiento, tiene como objeto el controlar las pérdidas de calor ocasionadas a lo largo del reactor, y de fijar y mantener condiciones isotérmicas en la sección de reacción por encima de la restricción cónica. El reactor es alimentado por un flujo de gas monitorizado mediante un controlador de flujo másico a través de la base cónica del tubo de cuarzo. Los gases de escape son evacuados a través de un brazo lateral situado en el extremo superior del tubo, pasando posteriormente a través de un sistema de filtración para la retención de partículas. Los sólidos residuales circulantes caen, por gravedad en la parte posterior del reactor. A través de este sistema, las partículas del combustible son quemadas en suspensión en un flujo ascendente de gas a una temperatura controlada, simulando de esta manera una combustión en un lecho fluidizado.

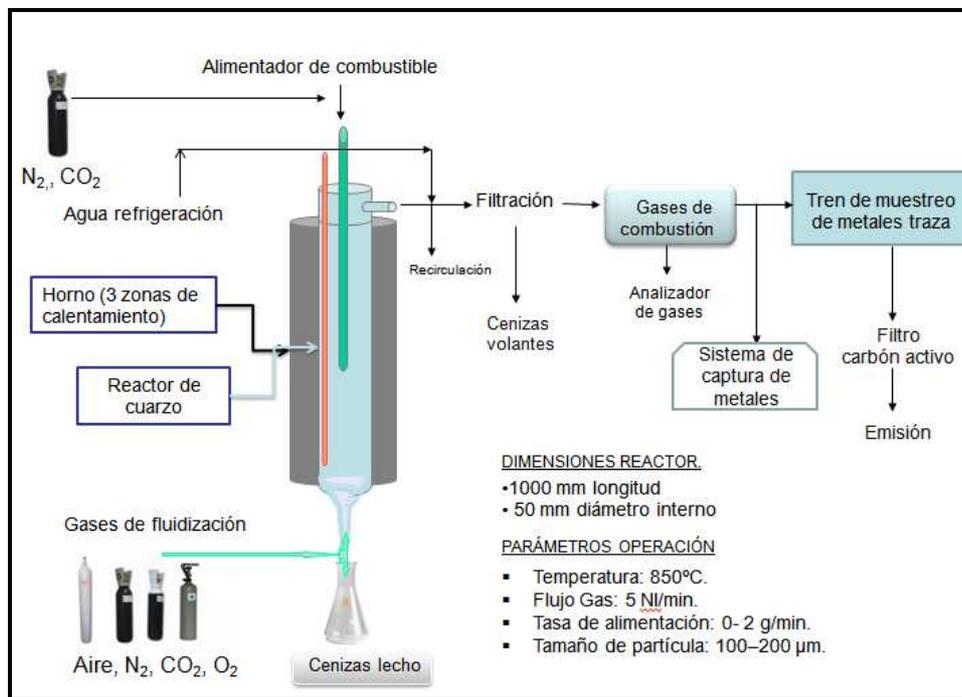


Fig. 1. Esquema del reactor del lecho fluidizado.

A través de diferentes estudios llevados a cabo en el CIEMAT, se ha observado cómo el principal efecto del proceso de oxi-combustión en el comportamiento del Hg, se detecta al introducir una fracción de biomasa durante la combustión de carbón, mientras que no se detectan cambios importantes al incrementar el porcentaje de biomasa en la mezcla. Por este motivo, el combustible escogido para los ensayos experimentales ha consistido en una mezcla de bajo porcentaje de biomasa, que minimice los problemas operacionales ocasionados por la misma.

Por otro lado, tampoco se han hallado cambios significativos en los modelos de equilibrio realizados al incrementar la concentración de O₂ por encima del 30% en la atmósfera de oxi-combustión, por lo que las atmósferas evaluadas en los ensayos no han superado estos valores, comparándose por tanto 3 diferentes escenarios: 21%O₂/79%N₂, 20% O₂/80% CO₂ y 30% O₂/70% CO₂. Para la primera atmósfera de oxi-combustión estudiada, se partió de un porcentaje de oxígeno próximo al del aire (20%), evaluando así el efecto del CO₂. En el segundo tren de ensayos de oxi-combustión, se empleó una concentración más elevada de O₂ (30%), para observar el efecto del incremento de oxígeno en la especiación de Hg.

El muestreo de gases para la determinación y especiación de Hg, se realizó según el método Ontario Hydro. Tras la finalización de cada ensayo se tomaron diferentes muestras sólidas (cenizas volantes y partículas del filtro), para su posterior análisis en un analizador específico de Hg (DMA-80 de Milestone) de alta sensibilidad.

En la segunda parte de este estudio se lleva a cabo una evaluación de la influencia del proceso de oxi-combustión en la formación de diferentes especies corrosivas,



principalmente las resultantes de la interacción de cloro y azufre con sodio y potasio, durante la combustión de una mezcla de carbón de Puertollano/cardo, incluyéndose en este caso un mayor contenido de biomasa en la mezcla (40%), para obtener unas condiciones más extremas que permitan evaluar de una manera significativa los procesos de corrosión. Con este objeto se ha llevado a cabo una modelización del proceso haciendo uso de la misma herramienta empleada para el estudio de metales traza (HSC 6.1). Los resultados obtenidos en este estudio servirán de base para la realización de ensayos experimentales en el reactor de laboratorio descrito con anterioridad. Estos ensayos se están llevando a cabo en la actualidad, mediante la colocación de testigos con diferentes recubrimientos en distintas zonas térmicas del reactor, para evaluar el proceso de corrosión en procesos de oxi-combustión de biomasa.

3. Resultados

3.1. Efectos de la oxi-combustión en la emisión de metales traza

3.1.1. Predicción termodinámica del comportamiento de mercurio, cadmio y selenio, en procesos de oxi-combustión.

En relación a la vaporización total de los metales traza evaluados, la figura 2 compara los porcentajes de volatilización de los mismos obtenidos a 850°C para un proceso de combustión convencional de carbón de Puertollano/ cardo (50%/50% p/p), con los obtenidos para un proceso de oxi-combustión. Dentro de este último caso, se han comparado dos atmósferas con diferente relación de O₂/CO₂ (30%O₂/70%CO₂ v/v y 40%O₂/60% CO₂ v/v).

Los valores de volatilización más elevados, en combustión con aire, se han obtenido para los casos de Hg (97.1–98.3%) y Se (99.9%), mientras que el Cd ha mostrado una baja vaporización para la mezcla de combustible estudiada (<0.02%). La figura 2 muestra un incremento en la volatilización de los metales estudiados al pasar a una atmósfera de oxi-combustión, siendo esta afección más significativa para el caso del Cd y, en segundo lugar, del Hg, mientras que para el Se este aumento es inferior al 0.1%.

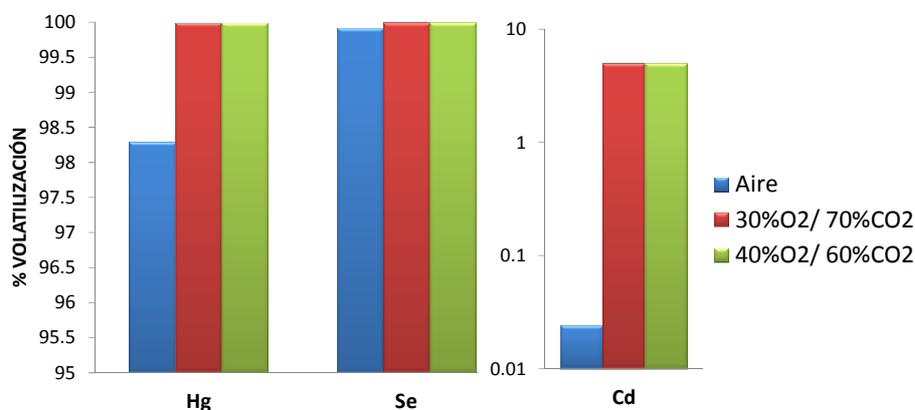


Fig. 2. Comparación de los porcentajes de vaporización de Hg, Cd y Se, en diferentes atmósferas, a 850°C.



Respecto a la forma química en que estos elementos son emitidos durante el proceso, la figura 3 compara los porcentajes de especiación a 850°C en las diferentes atmósferas evaluadas.

El Hg es liberado mayoritariamente como Hg(g) y secundariamente como HgO(g) y HgCl₂(g). La figura 3 muestra una reducción de la oxidación como HgO y HgO(g), y de la condensación como Hg, al cambiar a condiciones de oxi-combustión, mientras que el proceso de oxidación por cloro (HgCl₂(g)) parece verse incrementado en las mezclas O₂/CO₂.

En cuanto al Se, a 850°C es principalmente emitido en fase gas como SeO₂(g) y menores concentraciones de SeO(g). Estas últimas se ven favorecidas durante el proceso de oxi-combustión, en decremento de los compuestos condensados SeO₂, Se.

En el caso del Cd, la volatilización se produce fundamentalmente en forma de CdCl₂(g) y, en menor medida, como Cd(OH)₂(g). Ambas especies muestran un incremento en las atmósferas de oxi-combustión. Sin embargo, para este elemento se ha hallado un número importante de compuestos emitidos en la fase sólida (CdSiO₃, CdO, CdO*Al₂O₃, CdCl₂). En este caso la oxi-combustión ocasiona una reducción de la concentración de CdO mientras que se favorece la formación de CdSiO₃, CdO*Al₂O₃, CdCO₃ y CdCl₂.

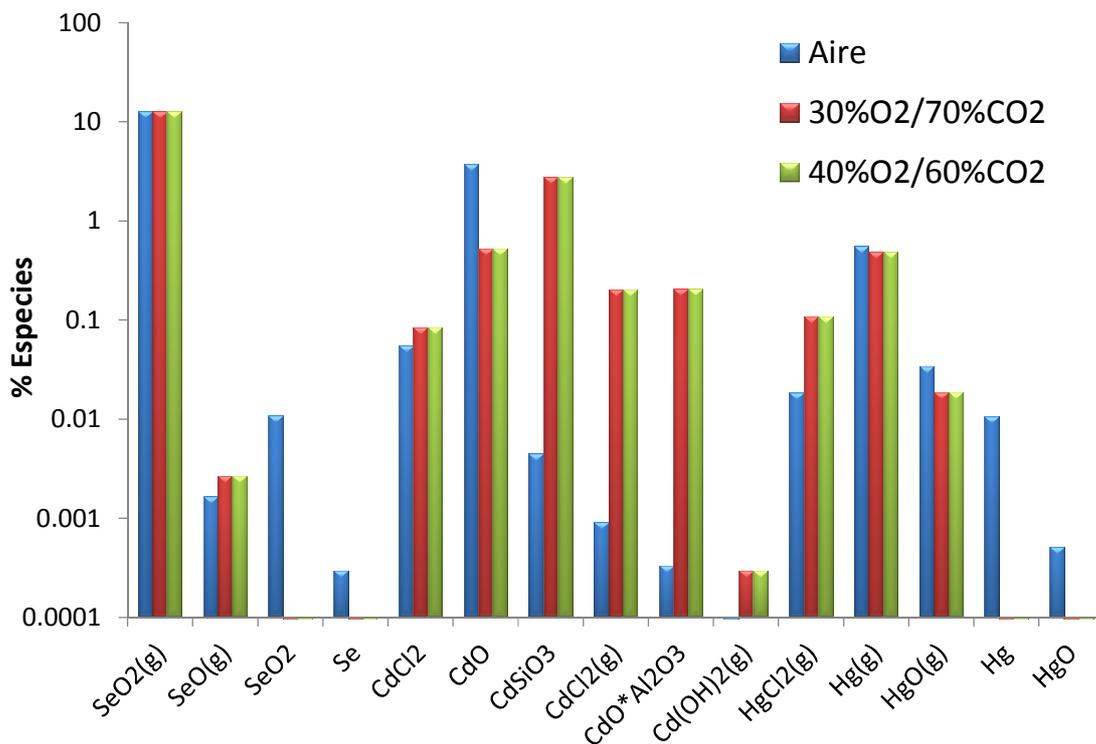


Fig. 3. Especiación de Hg, Cd y Se en diferentes atmósferas, a 850°C.



3.1.2. Comportamiento del mercurio en los ensayos experimentales de combustión y oxi- combustión de carbón/ biomasa en lecho fluidizado.

En el presente apartado se muestran los resultados obtenidos experimentalmente para el caso del Hg, en el reactor de laboratorio de lecho fluidizado descrito en la sección 2.2.

La figura 4 muestra la distribución del Hg total emitido en las diferentes corrientes de salida de la planta (cenizas volantes, partículas de la fase gas, y fase gas). Los resultados muestran cómo, durante la combustión en aire, el mayor porcentaje de Hg es liberado en la corriente de partículas (62%), siendo la segunda fracción más importante, la emitida a la fase gas (>30%), mientras que en las cenizas volantes se retienen bajos porcentajes (<6%).

Al evaluar el efecto de la atmósfera empleada, apenas se aprecian diferencias al cambiar de aire a oxi- combustión con un 20% de O₂, tan sólo una pequeña reducción en cenizas volantes y un ligero incremento (1%) en partículas. mientras que al aumentar la concentración de O₂ al 30%, parece producirse una liberación del Hg particulado a la fase gas, por lo que se ha requerido de un estudio más detallado de las especies de Hg presentes en esta fase gaseosa en los diferentes ensayos para conocer la influencia de la oxi- combustión en este proceso (figura 5).

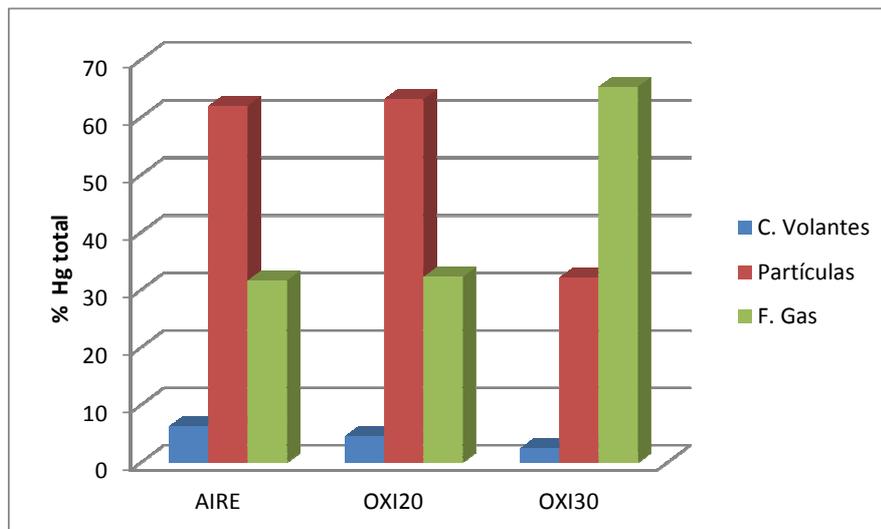


Fig. 4. Principales rutas del mercurio en los diferentes ensayos.

La figura 5 muestra los porcentajes de Hg emitidos en estado elemental (Hg⁰) y en estado oxidado (Hg²⁺), en las diferentes atmósferas analizadas. Se observa cómo las proporciones de Hg²⁺ y Hg⁰ están más igualadas durante la combustión en aire, siendo ligeramente más elevada la concentración de Hg²⁺. Al cambiar la atmósfera a oxi- combustión, las diferencias más acusadas se observan para el caso del 30% de O₂, detectándose un importante aumento en la oxidación de este elemento. Por tanto, aunque en el análisis de las distintas corrientes de salida se observaba un incremento de las emisiones de Hg a la fase gas al cambiar a condiciones de oxi- combustión, a nivel de especies se comprueba cómo la oxi- combustión promueve la oxidación del Hg presente



en la corriente gaseosa, lo que tenderá a facilitar su captura mediante adsorbentes específicos en comparación con un proceso de combustión convencional.

Estos resultados experimentales concuerdan con los obtenidos anteriormente mediante los modelos de equilibrio (Punto 3.1.1), donde se obtenía una mayor oxidación de Hg a bajas temperaturas ($T < 350^{\circ}\text{C}$), mayoritariamente en forma de HgCl_2 (g).

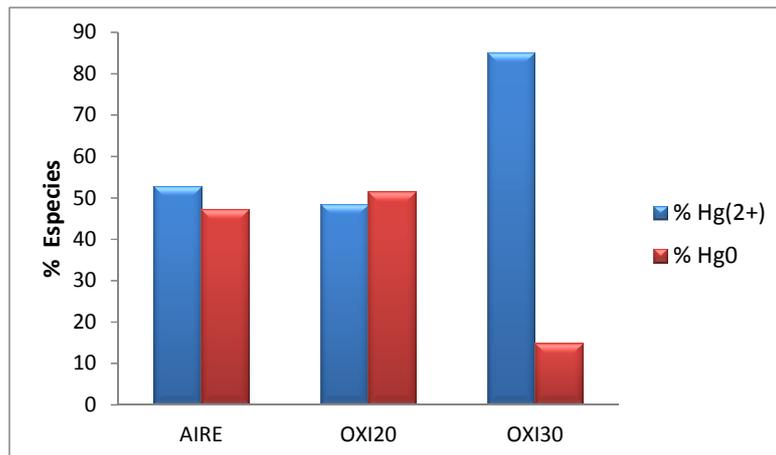


Fig.5. Proporción de especies de mercurio emitidas a la fase gas, en los diferentes ensayos.

3.2. Efectos de la oxi-combustión en la formación de sustancias corrosivas.

3.2.1. Formación de depósitos en combustión convencional.

El objetivo ha consistido en evaluar la influencia del proceso de oxi-combustión en la formación de diferentes especies corrosivas, principalmente las resultantes de la interacción de cloro y azufre con Na y K, durante la combustión de una mezcla de carbón de Puertollano/cardo, 60/40% (p/p). Los cálculos se han realizado en un rango de temperatura de 200- 700°C.

La figura 6 muestra los compuestos más estables originados a diferentes temperaturas, en un proceso de combustión convencional (21%O₂/79% N₂).

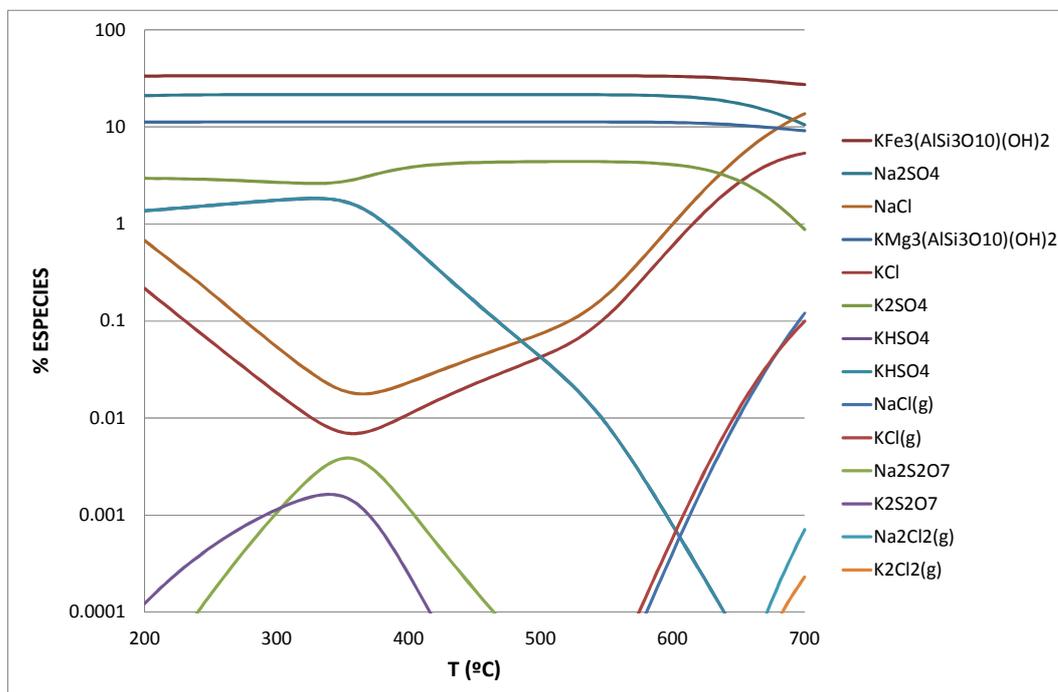


Figura 6. Distribución de especies corrosivas a diferentes temperaturas, en combustión convencional.

Entre las especies generadas en mayor concentración, destacan los *aluminosilicatos* $(KFe_3(AlSi_3O_{10})(OH)_2, KMg_3(AlSi_3O_{10})(OH)_2)$, estables en un amplio rango de temperaturas.

A temperaturas superiores a 350°C se favorece la formación de *compuestos clorados* de sodio y potasio, tanto en fase sólida (NaCl, KCl) como en fase gas (NaCl (g), KCl(g), $Na_2Cl_2(g)$, $K_2Cl_2(g)$).

En cambio, a temperaturas inferiores a 350°C dominan las *interacciones con el azufre*, originándose principalmente Na_2SO_4 , secundariamente K_2SO_4 y $KHSO_4$, y minoritariamente, $Na_2S_2O_7$ y $K_2S_2O_7$. Estas últimas alcanzan el máximo de concentración a temperaturas cercanas a 350°C. A esta temperatura se produce la confluencia del SO_3 en fase gas con el SO_3 condensado, en altas concentraciones, observándose el SO_3 como la especie precursora de la formación de estos compuestos minoritarios, según la siguiente reacción:



3.2.2. Efecto de la oxi-combustión en la formación de compuestos de azufre.

El siguiente diagrama de equilibrio (Fig.7) muestra la distribución de SO_x a diferentes temperaturas en una atmósfera de oxi-combustión, al 40% O_2 v/v, en comparación con una atmósfera de combustión convencional:

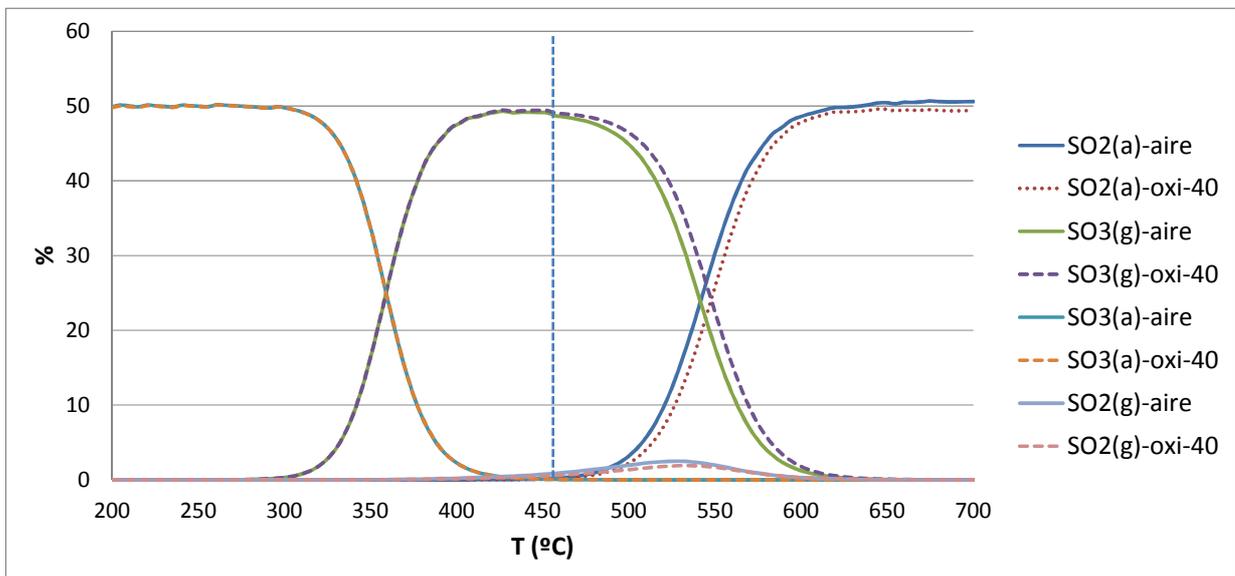


Figura 7. Comparativa de la distribución de SO_x en diferentes atmósferas: aire vs 40% O_2 /60% CO_2 v/v.

La diferenciación entre ambas atmósferas se observan a temperaturas superiores a $450^\circ C$, principalmente entre $500-600^\circ C$, donde la transición del $SO_3(g)$ a $SO_2(a)$ se produce a temperaturas más elevadas en oxi-combustión, y la concentración de $SO_2(g)$, a estas temperaturas, se encuentra en mayores concentraciones en combustión convencional. Es en este rango térmico donde se origina la transición de sulfatos mayoritarios (Na_2SO_4 y K_2SO_4) a cloruros (KCl , $NaCl$), por lo que esta modificación de SO_x en oxi-combustión, podría incrementar la temperatura a la que se produce la transición de sulfatos a cloruros.

Para verificar la hipótesis anterior, a continuación se evalúan las especies formadas a $T=543^\circ C$ (figura 8), temperatura en la que confluyen SO_3 y SO_2 en una atmósfera convencional, mientras que en oxi-combustión se mantiene el $SO_3(g)$ en un rango térmico mayor. La figura 8 muestra cómo la proporción de $NaCl$ y KCl se ve reducida a esta temperatura en las diferentes atmósferas de oxi-combustión.

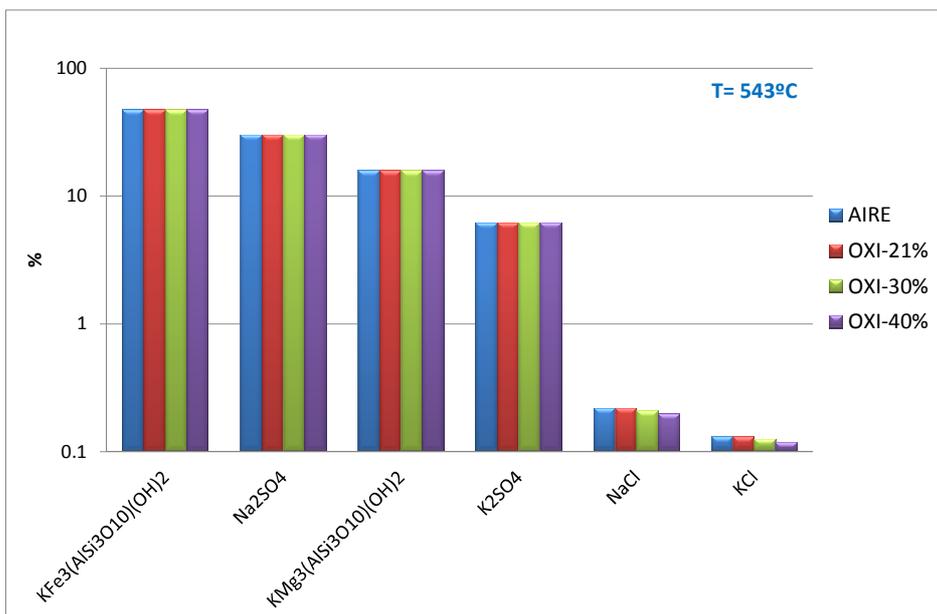


Figura 8. Comparativa de especies mayoritarias (>0.1%) originadas a 543°C en diferentes atmósferas.

En la figura 9 se puede observar la evolución de diferentes especies formadas en menores proporciones, comprobándose como a estas temperaturas en oxi-combustión se favorece la formación de sulfatos frente a cloruros. Sin embargo los cambios más notables en oxi-combustión se producen en atmósferas con concentraciones de oxígeno superiores al 21%.

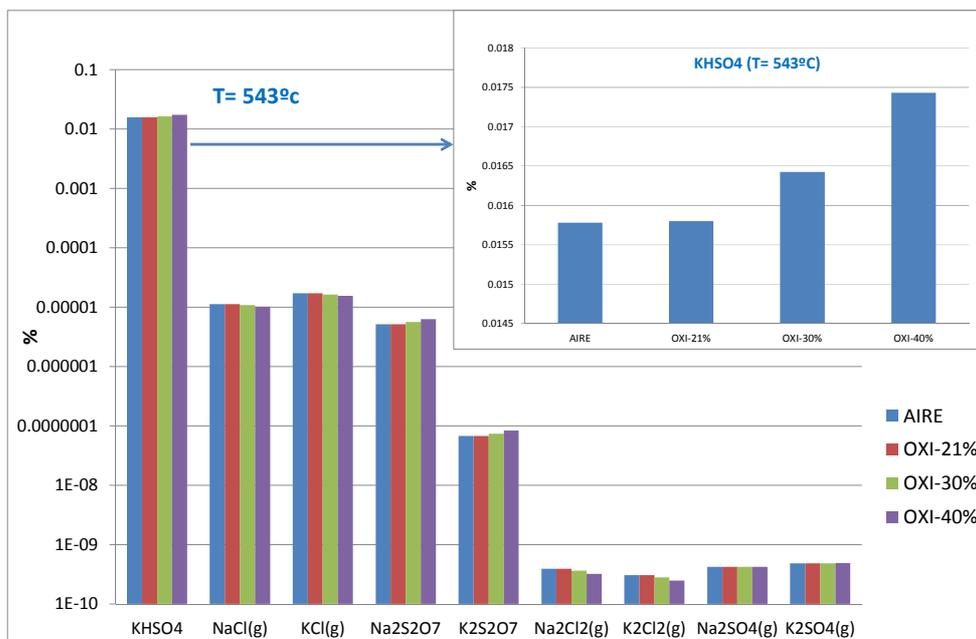
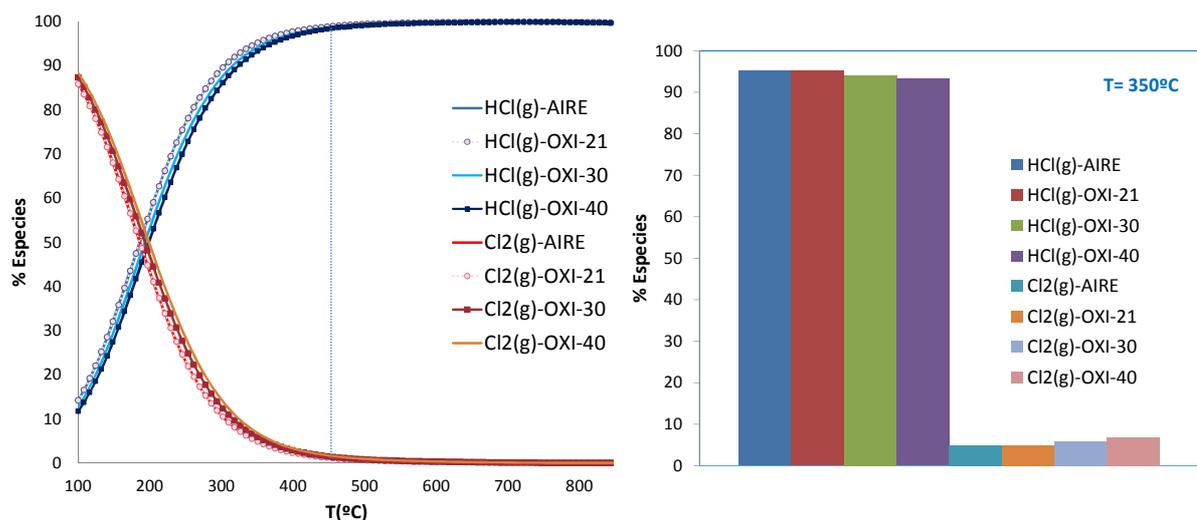


Figura 9. Comparativa de especies minoritarias (<0.1%) originadas a 543°C en diferentes atmósferas.



3.2.3. Efecto de la oxi-combustión en la formación de especies cloradas.

Durante la combustión, el cloro contenido en el combustible es emitido a la fase gas mayoritariamente como HCl(g), a temperaturas superiores a 200°C y, en menor concentración, como Cl₂(g), que es estable a bajas temperaturas (T<200°C). Al sustituir la atmósfera de combustión convencional por una atmósfera de oxi-combustión al mismo porcentaje de oxígeno (21% v/v), no se han observado cambios apreciables. Según el modelo realizado, las diferencias más significativas que ejerce la oxi-combustión sobre los compuestos de cloro, se producen para porcentajes de oxígeno superiores al 30% v/v, y a temperaturas inferiores a 400°C, tal y como se aprecia en la figura 10. El gráfico 10-a muestra cómo al incrementar la concentración de oxígeno en la atmósfera de oxi-combustión, en este rango térmico, se produce una ligera reducción de la concentración de HCl(g) y un incremento de Cl₂(g). La figura 10-b se representa la variación de especies en las distintas atmósferas a 350°C, temperatura seleccionada como referencia por coexistir un mayor número de especies corrosivas dentro de este rango térmico.



a)

b)

Figura 10 (a) Diagramas de equilibrio de especies de cloro originadas en diferentes atmósferas de combustión (aire, 21%O₂/79%CO₂ (oxi-31), 30%O₂/70%CO₂ (oxi-30), 40%O₂/60%CO₂ (oxi-40)); (b) Comparativa de especies de cloro presentes en las diferentes atmósferas a 350°C.

Este decremento del porcentaje de HCl(g) presente en la fase gas, se ve traducido en una ligera disminución de la concentración de NaCl y KCl, tal y como muestra la figura 11, el cual conlleva otras modificaciones de especies minoritarias, como un ligero incremento detectado en la formación de Na₂S₂O₇ y K₂S₂O₇, a 350°C (figura 12).

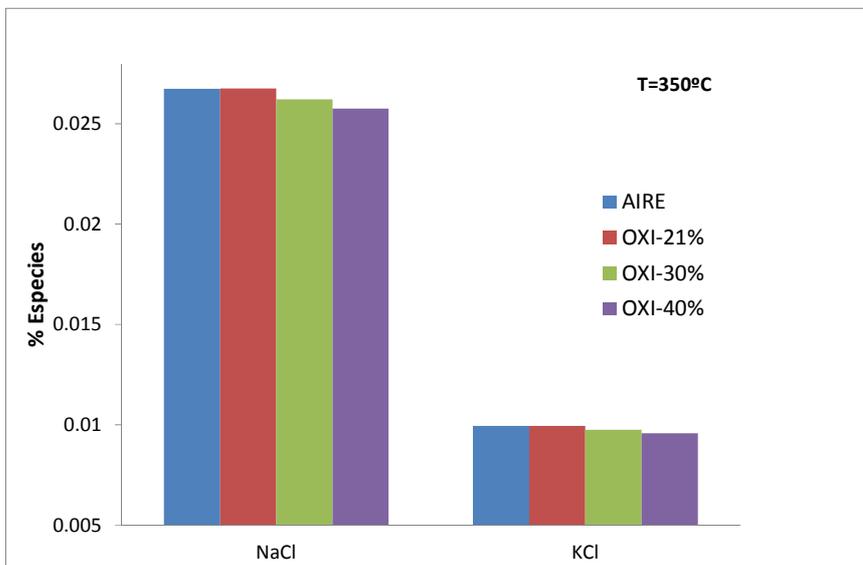


Figura 11. Efecto de la oxi-combustión sobre la formación de cloruros, a 350°C.

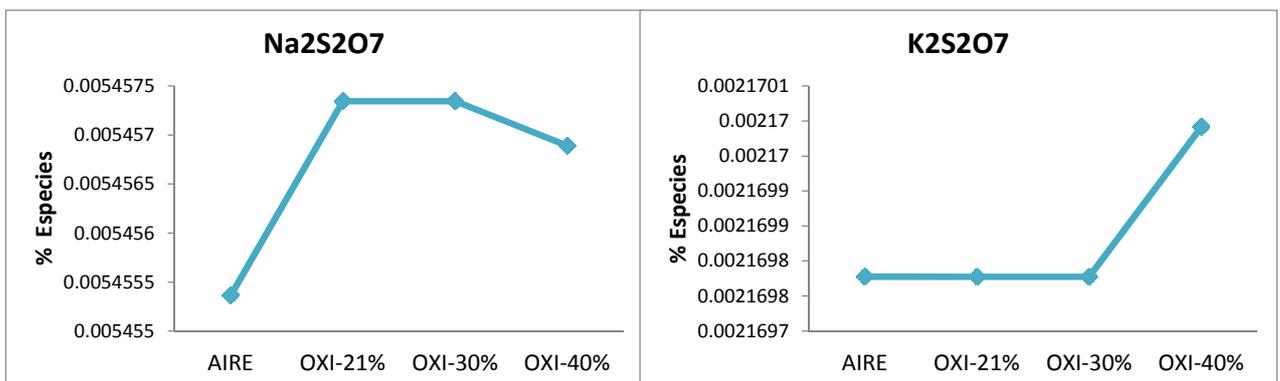


Figura 12. Efecto de la oxi-combustión sobre la formación de piro sulfatos, a 350°C.

4. Conclusiones

Al evaluar el efecto del proceso de oxi-combustión en el comportamiento de diferentes metales traza, se ha detectado un incremento de oxidación en las especies emitidas a la fase gas, en estas nuevas condiciones. En los casos de Hg y Cd, se favorecen principalmente los procesos de oxidación por cloro ($\text{HgCl}_2(\text{g})$, $\text{CdCl}_2(\text{g})$), mientras que para el Se se origina un incremento de la concentración de $\text{SeO}(\text{g})$. Para el Cd se observa también un aumento de diversas especies retenidas en fase sólida (CdSiO_3 , $\text{CdO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, CdCO_3 y CdCl_2). Estos resultados implican una mayor facilidad de captura para estos elementos en los sistemas de control de gases mediante adsorbentes específicos, en comparación con un proceso de combustión convencional.



En relación al impacto de la oxi-combustión en los procesos de deposición y corrosión, a temperaturas superiores a 450°C en oxi-combustión, se detecta un incremento de la temperatura de transición de sulfatos a cloruros, viéndose reducida por tanto la proporción de NaCl y KCl en las diferentes atmósferas de oxi-combustión analizadas. Los cambios más notables en oxi-combustión se han observado para atmósferas con concentraciones de oxígeno superiores al 30%. A bajas temperaturas ($T < 400^\circ\text{C}$), en oxi-combustión se detecta un decremento del porcentaje de HCl(g) presente en la fase gas, el cual se ve traducido en una ligera disminución de la concentración de NaCl y KCl y un ligero incremento en la formación de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ y $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$, a 350°C. Los resultados obtenidos para la mezcla carbón-Puertollano/cardo evaluada indican que la atmósfera de oxi-combustión tiende a reducir los fenómenos de deposición de especies cloradas, favoreciéndose la formación de especies sulfatadas en pequeñas concentraciones.

5. Agradecimientos.

Los resultados mostrados en el presente trabajo, han sido obtenidos a través de las actividades desarrolladas dentro de los proyectos GENERA (*Generación y estudio de recubrimientos para la protección de materiales en atmosferas agresivas: sostenibilidad y eficiencia energética*, Ref. ENE2014-52359-C3-1-R) y METRAOXY (*Comportamiento de los metales traza en los procesos de oxicomcombustión en lecho fluidizado burbujeante con mezclas carbón/biomasa*, Ref. ENE2010-17171), ambos financiados por el Ministerio de Economía y Competitividad (MINECO).

6. Referencias

1. Contreras ML. 2011. Estudio del comportamiento de metales traza en procesos de co-combustión de carbón y biomasa en lecho fluidizado. Tesis Doctoral. Facultad de Ciencias, Dpto. Química Física Aplicada, Universidad Autónoma de Madrid. Madrid (España).
2. Riaza J, Khatami R, Levendis YA, Álvarez L, Gil MV, Pevida C, Rubiera F, Pis JJ. Combustion of single particles of residue biomasses in air and in oxy-fuel conditions. *Biomass Bioenergy*. 2014; 64:162–74.
3. Álvarez L, Riaza J, Gil MV, Pevida C, Pis JJ, Rubiera F. NO emissions in oxy-coal combustion with the addition of steam in an entrained flow reactor. *Greenh Gases Sci Technol*. 2011; 1(2):180-90.
4. Haykiri-Acma H, Turan AZ, Yaman S, Kucukbayrak S. Controlling the excess heat from oxy-combustion of coal by blending with biomass. *Fuel Process Technol*. 2010; 91:1569–75.
5. Moroñ W, Rybak W. NO_x and SO₂ emissions of coals, biomass and their blends under different oxy-fuel atmospheres. *Atmospheric Environment*. 2015; 116: 65-71
6. Toftegaard MB, Brix J, Jensen PA, Glarborg P, Jensen AD. Oxyfuel combustion of solid fuels. *Prog Energy Combust Sci*. 2010; 36:581–625.



7. Scheffknecht G, Al-Makhadmeh L, Schnell U, Maier J. 2011. Oxy-fuel coal combustion—A review of the current state-of-the-art. *International Journal of Greenhouse Gas Control*. 2011; 5(1): 16–35.
8. Font, O., y col., 2011. Fate of mercury and other trace elements in an oxy coal combustion pilot plant. *World of coal ash (WOCA) Conference*. Denver (USA).
9. Font, O., y col. Fate and abatement of mercury and other trace elements in a coal fluidised bed oxy combustion pilot plant. *Fuel*. 2012; 95: 272-281.
10. Miranda.NF y col. Effect of oxy-combustion flue gas on mercury oxidation, *Environmental science and technology*. 2014; 48: 7164- 7170.
11. Miranda.NF y col. Mercury retention by fly ashes from oxy-fuel processes, *Energy fuels*. 2015; 29: 2227-2233.
12. Córdoba.P y col. 2015, Speciation and fate of mercury and oxy-fuel combustion conditions, *World of Coal Ash (WOCA) Conference in Nashville*.
13. Córdoba.P, y col. Speciation, behaviour and fate of mercury under oxy-fuel combustion conditions, *Elsevier*. 2016; 145: 154-161.
14. Suriyawong A., y col. Submicrometer Particle Formation and Mercury Speciation Under O₂-CO₂ Coal Combustion. *Energy Fuels*. 2006; 20 (6): 2357–2363.
15. Spörl R. y col. Mercury Emissions and Removal by Ash in Coal-Fired Oxy-fuel Combustion. *Energy Fuels*. 2014; 28 (1):123–135.
16. Wang H, Duan Y, Mao Y, Sang S. 2011. Mercury Emission from O₂/CO₂ circulating fluidized bed combustion. *2nd oxyfuel combustion conference*. Queensland (Australia).
17. Zhuang. Y, Pavlish. JH. Fate of hazardous air pollutants in oxygen-fired coal combustion with different flue gas recycling, *Environmental science and technology*. 2012; 46: 4657- 4665.
18. Ligang Zheng, Edward Furimsky. Assessment of coal combustion in O₂+CO₂ by equilibrium calculations. *Fuel Processing Technology* 2003; 81: 23– 34.
19. Shim.SH y col. Speciation of mercury in coal and sludge combustion flue gases, *Environment protection engineering*. 2012; 38: 77-85.
20. Contreras.ML, García-Frutos.FJ, Bahillo A. Oxy-fuel combustion effects on trace metals behaviour by equilibrium calculations. *Fuel*. 2013; 108, 474-483.
21. Bahillo A, Contreras.ML, Díaz. A, 2015, Comportamiento de los metales traza en los procesos de oxicomustión en lecho fluidizado burbujeante con mezclas carbón/biomasa, *Metraoxy*. CIEMAT- Ref. DE/VE/1H010/IF. Madrid (España).
22. Fryda L, Sobrino C, Cieplik M, Van de Kamp V.L. Study on ash deposition under oxyfuel combustion of coal/biomass blends. *Fuel*. 2010; 89: 1889–1902.



23. Fryda L. Biomass co-firing in oxy-fuel combustion. 2010 Part I: Lab- Scale Experiments. EOSLT Consortium Biomass Co-firing (WP-4). ECN-E--10-079. Holanda.
24. Glazer M, Bertrand C.I., Fryda L, de Jong W. Biomass co-firing in oxy-fuel combustion. 2010. Part II: Ash deposition modelling of coal and biomass blends under air and oxygen combustion conditions. EOSLT Consortium Biomass Co-firing (WP 4). ECN-E--10-077. Holanda
25. Álvarez L, Yin C, Rianza J, Pevida C, Pis JJ, Rubiera F. Biomass co-firing under oxy-fuel conditions: a computational fluid dynamics modelling study and experimental validation. Fuel Process Technol. 2014; 120:22–33.

