

Comportamiento de Cenizas y su Impacto en Sistemas de Combustión de Biomasa

Biomass Ash Behaviour and its Impact on Combustion Systems

*Blas Melissari*¹

Recibido: Mayo 2012

Aprobado: Agosto 2012

Resumen.- La biomasa como combustible, además de proveer energía de manera renovable, decrece la dependencia del crudo importado y genera valor agregado para los países donde se desarrollan. El conocimiento del comportamiento del combustible es imprescindible para diseñar y operar equipos de manera segura y eficiente, en particular el conocimiento de los minerales que contenga ya que su ceniza jugará un papel importante en la dinámica del sistema de generación. A través del conocimiento de la composición química y propiedades físicas de la ceniza es posible predecir la tendencia a formar depósitos en componentes de caldera y su potencial para causar corrosión, erosión y abrasión. El comportamiento de las cenizas en el sistema es altamente dependiente del combustible, en particular cuando se trata de desechos industriales o cultivos energéticos. Estos combustibles tienen mayor contenido de minerales, en particular Sodio Potasio, Fósforo y Cloro, alto contenido de cenizas con bajo punto de fusión y alto potencial corrosivo.

Este trabajo se concentra en las características de la ceniza derivada de la combustión de biomasa, con particular atención en la química de transformaciones a alta temperatura y su efecto sobre las instalaciones. Se hace énfasis en los posibles problemas que ocurren cuando se adecúan las tecnologías de quemado de madera a cultivos energéticos, por ejemplo, de manera de evitar fallas catastróficas. Se concluye con recomendaciones sobre el manejo, control y prevención de problemas asociados a cenizas.

Palabras clave: Biomasa; Combustión; cenizas; Cloro; Corrosión.

Summary.- *Biomass as a source of energy is key to the progress of developing countries like Uruguay, since the application of a safe and efficient burning technology uses a renewable source of energy, relieves the dependence on imported crude oil, generates more employment than traditional sources and has a zero net greenhouse gas effect.*

Knowledge of the characteristics of the fuel and its behaviour in combustion systems is very important, since the installations are subject to chemical and physical attack from its ashes. The ash content and composition must be measured and analyzed, and its impact evaluated. In particular, cereals and other short-rotation plants have ashes with a high tendency to form deposits and enhance corrosion processes.

This paper focuses on the effects that some kinds of fuels have on the physical and chemical damage of boiler components, particularly Chlorine enhanced corrosion. Recommendations for the remediation of critical situations are provided.

Keywords: Biomass; Combustion; Fly-ash; Chlorine; Corrosion.

1. Introducción.- En el mundo hay un creciente interés en el uso de la biomasa con propósitos energéticos. Las razones son tanto económicas como político/medioambientales, ya que además de proveer con energía usando recursos renovables, reduce la dependencia en el crudo importado

¹ Grado del primer autor. Afiliación del primer autor, mail de contacto del primer autor

generando divisas para el país, creando más empleo por unidad de energía que fuentes convencionales y reduciendo considerablemente el impacto ambiental [1].

Muchos de los residuos de madera y otras biomasa están en desuso y pueden potencialmente ser usados como fuente de energía. Además, árboles y una diversidad de plantíos energéticos pueden ser cultivados a los propósitos de ser consumidos in-situ, eliminando la dependencia en terceros para el suministro de materia prima.

Para lograr un sistema de generación estable se debe conocer sobre las tecnologías de quemado y adecuarlas a las necesidades impuestas por el combustible, en particular cuando se trata de desechos industriales o cultivos energéticos, los cuales por su composición química tienen un comportamiento diferente al resto de las biomasa. Éstos combustibles tienen mayor contenido de minerales, en particular Sodio, Potasio, Fósforo y Cloro, alto contenido de cenizas con bajo punto de fusión y alto potencial corrosivo.

La intención de este trabajo es presentar los mayores hallazgos relevantes al trabajo de desarrollo relacionados a la ceniza de biomasa y presentar la experiencia de los investigadores sobre este tema. Se describe el proceso de formación de cenizas y sus características tanto físicas como químicas. Se analizan los mecanismos de deposición de cenizas y el daño metalúrgico causado por corrosión activa de cloruros en gases de combustión. Se resumen las maneras de prevenir o minimizar los problemas causados por cenizas de biomasa en calderas.

Se presentan casos en algunos países tercermundistas que por falta de información y por diseñar de manera inadecuada, un sistema de combustión que no toma en cuenta las características del combustible. Algo similar ocurrió en nuestro país al adecuar gasificadores de leña a chip, con consecuencias catastróficas. Este trabajo pretende alertar a la comunidad científica y productiva del Uruguay de otra valla en el proceso de cambio tecnológico del chip de madera al cultivo energético.

2. Mecanismos de Formación de Cenizas.- Los elementos que forman las cenizas están presentes en la biomasa como sales unidas químicamente a la estructura del carbón (ceniza inherente) o puede venir con la biomasa como partículas minerales de la tierra donde han sido cultivadas y son introducidos durante la cosecha y transporte (ceniza foránea). Los componentes de la ceniza inherente se encuentran distribuidos de manera homogénea en el combustible y son mucho más móviles que los compuestos en la ceniza atrapada, por tanto reaccionarán químicamente durante la combustión. Una fracción de los compuestos que forman estas cenizas son volatilizados y pasan a formar parte de la fase gaseosa. La cantidad que se volatiliza depende de las características del combustible, de la atmósfera alrededor de la partícula y de la tecnología del quemador. Por ejemplo, una alta temperatura de combustión y una atmósfera reductora realzan la volatilización de elementos relevantes al medio ambiente como metales pesados (Zn, Pb, Cm). [2]

La Figura I muestra los mecanismos típicos involucrados en la formación de ceniza durante la combustión de biomasa. Los metales y óxidos son parcialmente evaporados en las altas temperaturas dentro de las partículas de combustible y pasan a formar parte activa en reacciones en la fase gaseosa. En su recorrido por la caldera precipitan cuando baja la temperatura y pueden nuclearse en superficie de finas partículas de CaO, pasando a formar parte de los gases, en lo que es denominado fly-ash (tamaño $< 1\mu\text{m}$). Debido a un proceso de reoxidación-nucleación-coalescencia estas partículas se aglomeran componiendo un tipo de ceniza de tamaño mayor a $10\mu\text{m}$, denominado fly-ash grueso.

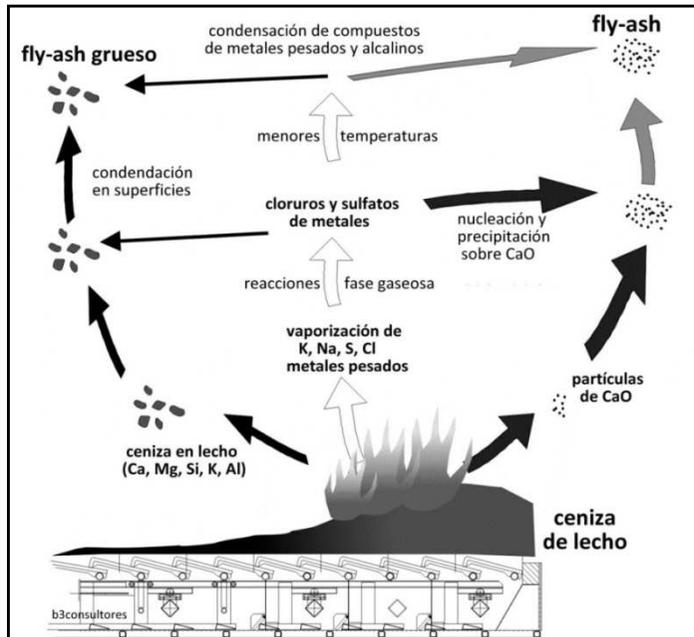


Figura I.- Mecanismos de formación de ceniza

Los compuestos de la ceniza que no son volátiles permanecen en el carbón y pueden ser segregados o derretidos y coalescer dentro o en la superficie de la partícula, dependiendo de la temperatura y la composición química tanto de las partículas como de los gases circundantes. Esto resulta en unas partículas de ceniza que tienen una amplia gama de composiciones, tamaños y formas relacionadas a las características del mineral del cual provienen. Dependiendo de la densidad y del tamaño de estas partículas, de la tecnología usada y de la velocidad de los gases, una fracción de estas cenizas puede ser arrastrada por los gases, si bien en general la mayor parte es depositada sobre la parrilla, formando lo que se denomina ceniza de parrilla. La Figura II muestra microfotografías de ceniza tipo fly-ash. Más detalles sobre la caracterización de cenizas puede encontrarse en las referencias [3-6].

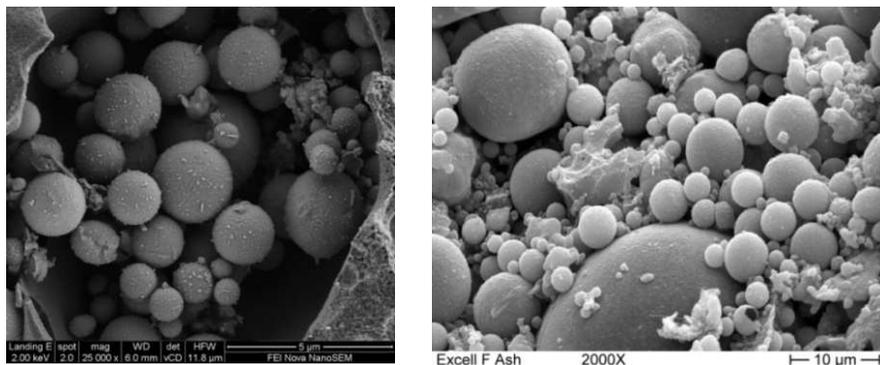


Figura II.- Imágenes micrográficas de ceniza tipo fly ash [7]

3. Composición Química de Cenizas.- El contenido de ceniza de diferentes biomasa es muy variado, pudiendo llegar a ser tan bajo como el 0.5 % en base seca para algunas especies de pulpa

de madera, hasta el 20% para algunos cereales o desechos de la industria agropecuaria, particularmente si están contaminados con tierra de la cosecha. La tabla I muestra el contenido de ceniza y composición típica para tres variedades de combustible.

La composición de cenizas está dominada por SiO_2 y CaO , y en menor medida por óxidos de Magnesio, Aluminio, Potasio y Fósforo. La ceniza proveniente de plantas de largos períodos reproductivos como son los árboles tienen, por la dinámica de flujo de nutrientes con la tierra, una composición mineral muy diferente a las plantas que se cosechan varias veces al año, como los cereales. Estas últimas contienen mayores cantidades de óxidos con bajo punto de fusión, particularmente Potasio y Fósforo. Además, contienen substancialmente menores contenidos de metales pesados.

	chip madera	corteza	cereales
ceniza total	< 2%	3% - 8%	5% - 10%
Composición ceniza, %			
SiO₂	25	25	35-60
Al₂O₃	5	7	2
Fe₂O₃	2	4	2
CaO	45	40	7
MgO	5	7	3
K₂O	5	5	20-30
P₂O₅	4	2	6
Contenido de metales pesados en cenizas, en ppm			
Pb	25	25	10
Cd	5	5	1
Zn	400	600	250
V	40	60	5
Cr	50	150	15
Ni	60	100	4

Tabla I.-Comparación de cantidad y composición química típica de cenizas, compilado de [8-11]

Debido a alteraciones complejas entre el Potasio, Cloro, Fósforo, Sílice y Calcio, cada elemento no puede ser evaluado individualmente sin incluir las interacciones entre diferentes óxidos, composiciones de equilibrio que además son altamente dependientes del tipo de planta, de las condiciones operacionales, de los parámetros del vapor generados, etc. Por ejemplo, un contenido de Cloro menor al 0.1% no es suficiente para evitar problemas de corrosión en sobre calentadores si se está tratando de un vapor de alta temperatura. Las interacciones y la influencia de los diferentes elementos van a ser discutidos en la próxima sección. Para entender y poder predecir cómo se va a comportar un combustible en un determinado sistema de combustión es necesario realizar ensayos de fusión de cenizas, de composición química y de su morfología.

Las técnicas más comunes aplicadas a la determinación del contenido de ceniza y composición de la ceniza de los combustibles sólidos de laboratorio involucran calentar el combustible lentamente en aire a masa constante hasta una temperatura de 815°C y someter el residuo resultante a un análisis químico elemental. El residuo de ceniza es normalmente pesado para proveer un estimativo del contenido de ceniza en el combustible y luego es analizado para encontrar los diez mayores elementos presentes (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , TiO_2 , Na_2O , K_2O , P_2O_5 y SO_3).

4. Comportamiento de Cenizas.- Los componentes inorgánicos que sostienen la biomasa pueden adoptar tres formas: distribuidos uniformemente en el combustible orgánico como en granos de componentes inorgánicos en las partículas de combustible y como material foráneo traído por el combustible en su proceso.

Durante el proceso de combustión de la partícula, el balance de la fracción inorgánica que formará parte de la ceniza posteriormente, sufre una serie de transformaciones tanto físicas como químicas simultáneamente, para formar partículas de ceniza resultado de procesos de segregación, vaporización, precipitación, nucleación y coalescencia con un variado espectro en cuanto al tamaño, forma y composición de la ceniza. Esto depende de muchos factores, principalmente la morfología y composición química del combustible, la temperatura de combustión y el tiempo de residencia.

Las transformaciones minerales químicas y físicas que ocurren a alta temperatura suelen ser las siguientes [12]:

- La fusión parcial o total del cuarzo y la sílica presente, y sus interacciones químicas con otros componentes de las cenizas, principalmente formando silicatos de metales alcalinos (K, Na).
- Fusión parcial o total de aluminosilicatos.
- Descomposición de carbonatos, oxalatos, cloruros y otras sales inorgánicas.
- Volatilización de metales alcalinos y otros metales pesados.
- Fragmentación de partículas por choque térmico y emisión rápida de gases de las mismas.
- Coalescencia y aglomeración de partículas minerales.

El tipo de equipo de combustión es también relevante en cuanto al comportamiento de la ceniza, ya que las condiciones de combustión son diferentes. Por ejemplo, en equipos de lecho móvil la fusión de cenizas puede no ser tan problemática como en lecho fijo ya que hay menor coalescencia de partículas derretidas. Detalles de cada tipo de tecnología de quema de biomasa con su correspondiente efecto puede encontrarse en las referencias [13-17].

Una de las particularidades más importantes de la ceniza de la biomasa es su comportamiento a temperaturas elevadas, en particular su comportamiento de fusión. Los mecanismos de fusión y aglomeración de las partículas de ceniza en las parrillas de quemadores de lecho móvil y la aglomeración de partículas y comportamiento en quemadores de lechos fluidizados son procesos importantísimos y hay que tenerlos en cuenta de manera fundamental cuando se diseñan los mismos. El comportamiento de la fusión de la ceniza es también un factor importante para determinar la propensión de los diferentes combustibles a formar depósitos de escoria o vitrificación de las cenizas ya sea tanto en la grilla como en las paredes de las superficies.

El diagrama de fase es un buen comienzo para estudiar el comportamiento de la ceniza a altas temperaturas, donde se visualiza la influencia que tiene la composición en la temperatura de fusión, factor determinante del diseño del sistema. La Figura III muestra el diagrama de fase del sistema ternario $\text{SiO}_2\text{-CaO-K}_2\text{O}$, donde se grafica la temperatura de fusión de todas las composiciones posibles. La ceniza de madera está típicamente en la zona 1, con altos puntos de fusión insensibles a cambios en la composición; en cuanto la zona 2 representa una ceniza típica de cereales, con alto contenido de Potasio, dominada por eutécticos a bajas temperaturas y grandes variaciones con la composición. El mismo diagrama puede ser usado para optimizar las cantidades de Calcio y Sílice que se agregan al sistema, en caso de ser viable (en general, se trata de agregados de arena y piedra Caliza para modificarle las propiedades a la ceniza).

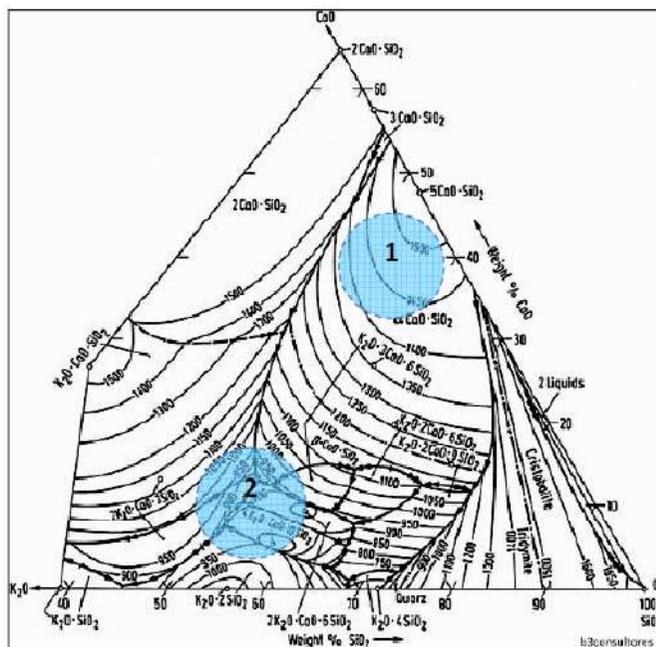


Figura III.- Diagrama de fase ternario de sistema de $\text{SiO}_2\text{-CaO-K}_2\text{O}$. 1: madera; 2: cereales

En los ensayos se deben evaluar al menos dos temperaturas claves: una temperatura donde el 15% de la masa es líquida, considerada la temperatura a la cual las partículas comenzarían a ablandarse permitiendo que los depósitos de ceniza se aglomeren (denominada T15); otra temperatura donde el 70% de la misma está en estado líquido, considerada la temperatura a la cual la ceniza comienza a fluir como un líquido (T70). La Tabla II muestra una comparación respecto a la composición y fusión de tres combustibles. Los cereales con alto contenido de Potasio (1% en el combustible equivalente a más de 20% en la ceniza), tienen substancialmente menores temperaturas de fusión que la madera y sus derivados, como se predice del diagrama de fase.

	chip madera	corteza	cereales
ceniza total	< 2%	3% - 8%	5% - 10%
Composición ceniza, %			
SiO2	25	25	35-60
Al2O3	5	7	2
Fe2O3	2	4	2
CaO	45	40	7
MgO	5	7	3
K2O	5	5	20-30
P2O5	4	2	6
Composición Combustible, % b.s.			
K	0.1% - 0.2%	0.2% - 0.3%	0.7% - 1.5%
Cl	< 0.05%	< 0.05%	0.2% - 0.3%
S	< 0.05%	< 0.05%	< 0.02%
rel molar Cl/S	1	1	4
Temperaturas ensayo fusión de ceniza			
T15 (±100°C)	1200°C	1200°C	800°C
T70 (±100°C)	1500°C	1500°C	1000°C

Tabla II.- Comparación de composición química y rango de fusión de cenizas. Compilado de [8-11]

El comportamiento líquido-sólido de la ceniza es un fenómeno muy complejo y depende fundamentalmente de su composición química. Para puntos lejos del eutéctico la fusión ocurre en un rango de varios cientos de grados, y es tan importante la temperatura de fusión como aquella en la cual el sólido comienza a ablandarse. Una representación de la influencia que tiene el contenido de Cloro en la ceniza puede verse en la Figura IV, donde se representa el porcentaje de masa que se encuentra en estado líquido en equilibrio para cada temperatura [18]. En este ejemplo, una ceniza carente de Cloro comienza a fundirse a poco más de 800°C y está completamente líquida a 1000°C, mientras que una con 20% de Cloro comienza a fundirse a 600°C y está totalmente fundida a 800°C.

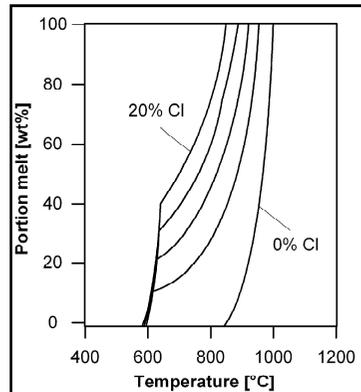


Figura IV.- Curva de fusión de cenizas con diferentes composiciones de Cloro [18]

Existen otros índices más relacionados a la tendencia que tiene la ceniza a adherirse a las paredes debido a su punto de fusión que también están disponibles para la evaluación de los combustibles y su comportamiento. Una descripción detallada de estas técnicas puede encontrarse en la referencia [19].

5. Problemas Asociados a Cenizas.- En términos prácticos, los problemas relacionados a la ceniza en sistema de combustión de biomasa en quemadores y calderas están asociados con [9]:

- Formación de aglomerados de ceniza en estado líquido parcialmente derretido y su influencia en la grilla y depósitos de escoria a alta temperatura en los equipos.
- Formación de depósitos de ceniza en lugares de baja temperatura o superficies de intercambio en calderas en donde existen secciones convectivas.
- Corrosión y erosión acelerada del metal del lado de los gases.
- Emisión de ceniza en estado de aerosol (fly-ash), su formación y control.
- Utilización, manejo y disposición de los residuos de ceniza de los equipos de biomasa.

En reglas generales la naturaleza de los problemas y el impacto que tienen en la performance de la planta depende de las características del combustible (principalmente el contenido de ceniza y su composición química) y del diseño y operación de los equipos de combustión y caldera.

6. Dinámica de Deposición de Cenizas.- Cuando se están quemando combustibles con alto contenido de cenizas y composiciones químicas que promueven efectos corrosivos en calderas es importante reconocer que la ceniza es un importante factor a tener en cuenta en el momento del diseño. Es necesario ubicar los puntos donde la ceniza tenderá a depositarse y estudiar el sistema de flujo de gases con la debida atención.

Los problemas asociados a la deposición de ceniza durante la operación de equipos ocurren en todos los quemadores y calderas de biomasa, siendo las más ocurrentes las siguientes [9]:

- Aglomeración de partículas de ceniza en el lecho ya sea en la parrilla móvil o en lecho fluidizado debido a condiciones de combustión pobres, desfluidización de lecho fluidizado y problemas de remoción y manejo de ceniza.
- Deposición de ceniza en los componentes de quemador y su interferencia con la estabilidad del proceso.
- Acumulación de grandes cantidades de material total o parcialmente fundido de cenizas que interfieren con la operación del sistema. Esto resulta en paradas no programadas de caldera, como evidencia la
- Figura V, siendo una muestra de ceniza vitrificada extraída de un sistema gasificador vertical operando con chip.
- Deposición de ceniza fundida parcial o totalmente en las paredes de intercambio de calor de caldera, lo cual reduce la transferencia de calor, aumentando la temperatura de gases y bajando el rendimiento de la caldera.
- Acumulación y subsecuente caída de grandes depósitos de ceniza en las partes altas del horno causando daños en componentes del sistema de combustión.



Figura V.- Fotografía de ceniza vitrificada extraída de sistema gasificador funcionando con chip

Estas formaciones de cenizas de escoria ocurren a temperaturas relativamente altas ($>800^{\circ}\text{C}$) en las paredes de refractarios o superficies de intercambio por el lado del agua, ocurriendo relativamente rápidamente (en manera de horas cuando las condiciones son favorables) involucrando la deposición y aglomeración de partículas de cenizas sólidas o parcialmente fundidas unas sobre otras. La acumulación de todos estos depósitos también ocurre en las superficies convectivas de calderas, fenómeno conocido como fouling, tanto a altas como a bajas temperaturas.

La formación de depósitos de ceniza en superficies de intercambiadores de calor a temperaturas en el entorno de 800°C a 1000°C es un proceso lento de deposiciones de ceniza parcialmente fundida en las cuales el crecimiento de la capa transcurre a lo largo de los días, conformándose en general por especies de óxidos de metales alcalinos.

La formación de depósitos en la superficie de intercambio ocurre a muy baja temperatura, por sedimentación de material sobre paredes perpendiculares al flujo de gases.

Está claro de la discusión presentada que los procesos de depósitos de ceniza que ocurren en quemadores y calderas que operan con biomasa son un fenómeno muy complejo, dependiente tanto de las características de la ceniza como del quemador. El diseño tanto del quemador como de la caldera particularmente donde habrá convección deberá reconocer apropiadamente las características de la ceniza.

El diseño y operación del sistema de combustión y del sistema de limpieza son muy importantes. Es preferible mantener bajo el nivel de deposición de cenizas que emplear métodos de limpieza, además durante las paradas programadas hay que limpiar exhaustivamente la caldera y las áreas convectivas de cenizas. Existen sistemas de monitoreo de hollín y de limpieza automático que asisten significativamente con la optimización y control de la operación.

7. Impacto de la Deposición de Cenizas en Sistemas de Biomasa

7.1 Impacto Químico: Corrosión.- Los procesos de corrosión que ocurren del lado de los humos en las calderas son muy complejos y como ocurren a alta temperatura y en condiciones de grandes variaciones de temperatura y composición son extremadamente difíciles de estudiar. De cualquier manera, debido a la gran importancia que tiene para el diseño y operación de las plantas estos procesos han sido motivo de recientes investigaciones tanto en el laboratorio, en plantas piloto como a escala industrial.

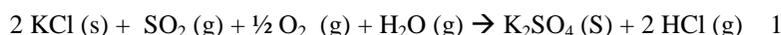
Se ha demostrado en muchas investigaciones científicas que el Cloro tiene efecto catalítico que conlleva a una disociación de los materiales del acero de tuberías en los intercambiadores de calor, aún cuando las temperaturas de los tubos es baja (100 a 150°C). Este problema parece acentuarse en aquellos combustibles con una relación molar Cl:S mayor a 2, donde la ausencia de sulfuros potencia la formación de cloruros, teniendo un efecto catalítico en la corrosión. [20-25]

En términos generales, la velocidad de corrosión en los tubos de caldera es afectada por diferentes factores: el material de los tubos, las composiciones y temperaturas de gases, la velocidad de transferencia de calor, la dinámica de ceniza depositada, y las propiedades físicas y químicas de la deposición.

7.2 Mecanismos de corrosión.- Es de experiencia común en calderas de biomasa que se haya notado un elevado ritmo de corrosión cuando las temperaturas de metal exceden los 500°C. Una cantidad de mecanismos de corrosión coexisten y pueden ocurrir simultáneamente, incluyendo procesos de reacciones entre el metal y los óxidos de metales con especies gaseosas de cloro y oxígeno, reacciones en la fase sólida involucrando sales de metales alcalinos (K, Na) como reacciones con ceniza en estado líquido o en cambio de fase.

La experiencia de operaciones con biomasa es que la corrosión más severa está comúnmente asociada con depósitos de ceniza que contienen cloruros de metales alcalinos en superficies de sobre calentadores. Estos depósitos son responsables por ritmos de desgaste significativamente altos en metales, con reacciones debajo del punto de fusión del KCl y otras mezclas de cenizas de bajo punto eutéctico (sistemas KCl-FeCl₂-NaCl).

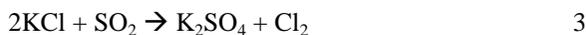
Otra reacción que está considerada responsable por aumentar los procesos de corrosión en las calderas de biomasa involucran la sulfatación de los depósitos en contacto con SO₂/SO₃ en los gases con generación de HCl a través de la superficie del metal, de acuerdo a la siguiente reacción:



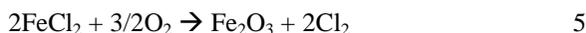
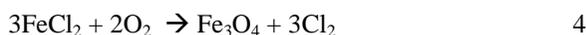
El HCl gaseoso puede entonces difundirse a la superficie del metal y reaccionar para formar cloruros con el mismo. Este mecanismo ocurre cuando los combustibles tienen bajo contenido de azufre y significativamente alto contenido de cloro (por eso es que se habla de una relación cloruro a sulfato). En la Tabla II de la sección anterior se compara además la cantidad de Cloro y Azufre en los diferentes combustibles. Los cereales son mucho más propensos a corrosión, teniendo una relación Cl:S que supera el valor admisible.

Riedl et al [23] describe el mecanismo de corrosión en presencia de Cloro como de “oxidación activa”, y le adjudican el ritmo de corrosión acelerada observados en tubos de caldera. Los autores describen el enriquecimiento de los cloruros alcalinos de metal en la superficie de tuberías por un proceso de condensación. Además sugieren que los cloruros reaccionan con el SO₂ y SO₃ en los gases para formar sulfatos con la subsecuente generación de cloro gaseoso de acuerdo a las siguientes reacciones:





Este cloro generado puede también reaccionar parcialmente con oxígeno disponible según la reacción 1, o reaccionar directamente con el hierro en los tubos para formar FeCl₂. Estos cloruros pueden reaccionar con oxígeno disponible y regenerar el cloro gaseoso, sosteniendo o incluso acelerando el ritmo de corrosión, según las siguientes reacciones:



Los autores consideran que estas reacciones son responsables por la regeneración de cloruro gaseoso adyacente a la superficie del metal, resultando en una severa corrosión. El diagrama esquemático de la Figura VI muestra el proceso de “oxidación activa” propuesto por Riedl et al para explicar la acelerada corrosión en presencia de Cloro.

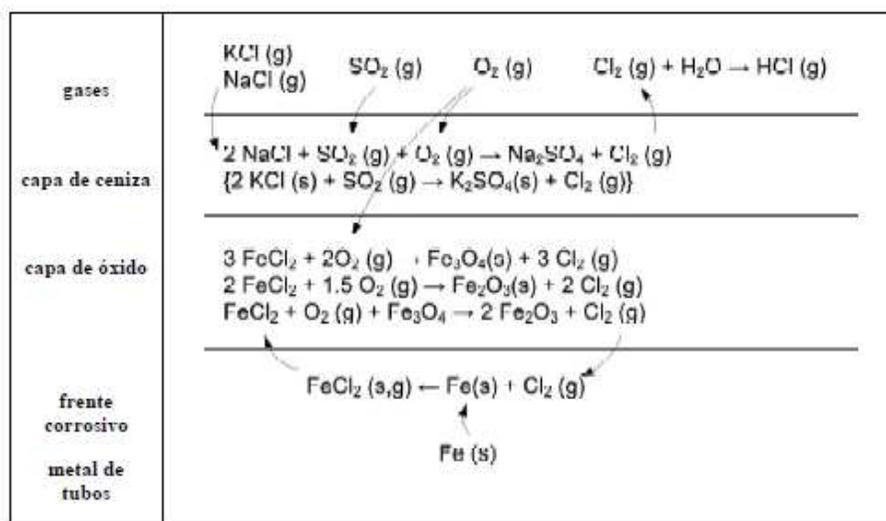


Figura VI.- Esquema de mecanismo de oxidación activa [23]

Una cantidad de ensayos de corrosión in-situ en plantas que trabajan con calderas de biomasa han sido llevados a cabo en los últimos años. Estos ensayos involucran la exposición de metales de prueba en los gases de combustión durante un período lo suficientemente largo como para notar un efecto de corrosión.

Un importante estudio en este tema ha sido llevado a cabo en Dinamarca donde se realizaron ensayos de corrosión acelerada en calderas que estaban usando combustibles como paja y cereales con niveles de ceniza en el entorno del 5% a 7%, niveles de Cloro entre 0.3% y 0.5%, contenido de azufre menores a 0.2% y contenido de potasio de hasta el 2%, en base seca [21].

Las aleaciones de sobre calentadores fueron expuestas a los gases de combustión a temperaturas entre 450°C y 620°C. Se encontró que los ritmos de corrosión en los materiales aumentaban con la temperatura, desde 50nm/h a 470°C hasta valores superando los 1000nm/h a temperaturas cerca de los 600°C, como se muestra en la gráfica de la Figura VII. Los ritmos de corrosión medidos son insensibles a los materiales usados, incluso cuando se ensayaron Aceros al Cr-Ni-Mo, llegando a valores de penetración de óxido equivalentes a 8mm anuales.

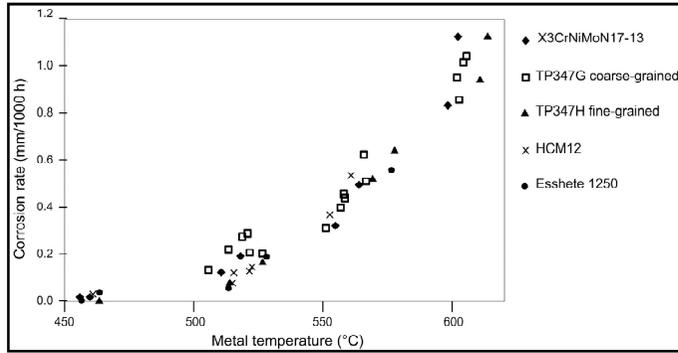


Figura VII.- Efecto de la temperatura del metal en ritmos de corrosión en sistemas de biomasa [21].

Una evaluación de diferentes sistemas de generación usando Biomasa fueron reportados por Parthiban, donde pudo observar fallas de sobre calentadores antes del año de funcionamiento debido a corrosión activa por cloro, como se ve en las Figuras VIII y IX. Sin embargo, en algunos casos donde las condiciones no favorecen la corrosión, se observaron bajos niveles de ataque al metal aún estando enterrados en grandes depósitos de ceniza, como se ve en la Figura X [26].



Figura VIII.- Análisis de falla de sistema de soporte y tuberías de vapor: corrosión activa por Cl. [26]



Figura IX.- Análisis de falla de sistema de soporte y tuberías de vapor: corrosión activa por Cl. [26]



Figura X.- Altos niveles de deposición boqueando el sistema de pasaje, pero sin corrosión. [26]

7.3 Medidas Preventivas y Correctivas de la Corrosión.- La experiencia general es que para temperaturas de vapor en el entorno de 500 a 550°C existen condiciones inaceptables cuando se trata de combustibles sensibles a la corrosión. En quemadores que consumen materiales contaminados con desechos con altos contenidos de metales alcalinos, cloruros y bajo contenido de azufre sufren una significativa corrosión en áreas de sobrecalentadores aún a baja temperatura de vapor. Existe un número de medidas que se pueden adoptar:

- Control de la temperatura de vapor en cuanto al diseño de la caldera a un nivel en el que el ritmo de corrosión sea aceptable.
- El uso de aditivos que modifican la química de los gases de combustión y por lo tanto la deposición de ceniza.
- La selección de aleaciones más resistentes a la corrosión para sobre calentadores.

7.4 Impacto Físico: Erosión/Abrasión.- La erosión y abrasión de los componentes de caldera y otros equipamientos en plantas donde se utiliza el sistema de biomasa en todas la escalas de operaciones está asociada predominantemente a la presencia de cenizas con partículas duras, particularmente aquellas que son más duras que los aceros y los materiales refractarios usadas para el interior de las calderas. La única especie mineral que comúnmente está encontrada en la biomasa que entra en esta categoría es el cuarzo, así que solamente estos materiales o los contaminados con niveles de cuarzo son los que ocasionan erosión y abrasión de manera significativa.

- Las cenizas fly-ash tienden en su mayoría a ser muy fina y relativamente blanda y no están consideradas particularmente abrasivas o erosivas, razón por la cual los procesos de erosión y abrasión tienden a ser menos importantes que en equipos que queman carbón. Sin embargo existen algunos casos donde la erosión y abrasión puede ser significativa, como:
- La utilización de algunos materiales como por ej. cáscara de arroz que tienen alto contenido de cenizas con un alto contenido de sílice, dando lugar a problemas de abrasión en componentes de caldera.
- La formación de material fundido particularmente en las cenizas de grilla pueden causar erosión y abrasión en los componentes mecánicos y neumáticos de manejo de ceniza.
- Finalmente en calderas de biomasa que sufren severos problemas de fouling en zonas convectivas pueden tener velocidades altas por un afinamiento del pasaje de gases.
- En términos generales, la experiencia ha sido que la erosión y abrasión de la ceniza es menor que en sistemas convencionales de generación de energía.

8. Utilización y/o Disposición Final de la Ceniza.- Con el creciente uso del combustible de biomasa para generar calor y energía se ha requerido una utilización de la ceniza con propósitos beneficiosos que minimicen los impactos negativos que pueda tener tanto ambientales como económicos. Para una sustentable utilización de la biomasa tanto a nivel doméstico como a escala industrial es importante reconocer el hecho que la ceniza en gran medida puede ser retornada a la tierra, renovando y reponiendo los nutrientes que la planta extrajo, fundamentalmente potasio y fósforo.

Si la ceniza por alguna razón no puede ser reciclada a su lugar de origen o no pueda ser utilizada como fertilizante hay otros potenciales que incluyen por ejemplo, el uso de las mismas como aditivos en materiales de construcción.

9. Conclusiones.- La composición de cenizas de biomasa está dominada por SiO₂ y CaO, y en menor medida por óxidos de Mg, Al, K y P. La ceniza proveniente de plantas de largos períodos

reproductivos como son los árboles tienen, por la dinámica de flujo de nutrientes con la tierra, una composición mineral muy diferente a las plantas que se cosechan varias veces al año, como los cereales. Estas últimas contienen mayores cantidades de óxidos con bajo punto de fusión, particularmente K y P. Además, contienen substancialmente menores contenidos de metales pesados.

Durante el proceso de combustión de la partícula, el balance de la fracción inorgánica que formará parte de la ceniza posteriormente, sufre una serie de transformaciones tanto físicas como químicas simultáneamente, para formar partículas de ceniza resultado de procesos de segregación, vaporización, precipitación, nucleación y coalescencia, con un variado espectro en cuanto al tamaño, forma y composición de la ceniza. Esto depende de muchos factores, principalmente la morfología y composición química del combustible, la temperatura de combustión y el tiempo de residencia.

Las transformaciones minerales químicas y físicas que ocurren a alta temperatura incluyen fusión, descomposición de compuestos volátiles y fragmentación, coalescencia y aglomeración de partículas minerales.

Cuando se están quemando combustibles con alto contenido de cenizas y composiciones químicas que promueven efectos corrosivos en calderas es importante reconocer que la ceniza es un importante factor a tener en cuenta en el momento del diseño.

Se ha demostrado en muchas investigaciones científicas que el cloro tiene efecto catalítico que conlleva a una disociación de los materiales del acero de tuberías en los intercambiadores de calor, aún cuando las temperaturas de los tubos es baja (100 a 150°C). Este problema parece acentuarse en aquellos combustibles con una relación molar Cl:S mayor a 2, donde la ausencia de sulfuros potencia la formación de cloruros, teniendo un efecto catalítico en la corrosión.

En estos casos, se encontró que los ritmos de corrosión medidos son insensibles a los materiales usados, incluso cuando se ensayaron Aceros al Cr-Ni-Mo, llegando a valores de penetración de óxido equivalentes a 8mm anuales.

Para lograr un desarrollo sostenible y estable se debe conocer sobre las tecnologías de quemado y adecuarlas a las necesidades impuestas por el combustible, en particular cuando se trata de desechos industriales o cultivos energéticos, los cuales por su composición química tienen un comportamiento diferente al resto de las biomásas. Éstos combustibles tienen mayor contenido de minerales, en particular potasio, fósforo y cloro, alto contenido de cenizas con bajo punto de fusión y alto potencial corrosivo.

10. Referencias

- [1] FAO Bioenergy Terminology and Bioenergy Database, Wood Energy Programme, Wood and Non-Wood Products Utilization Branch (FOPW)/FAO (ed.), 1997, Rome, Italy
- [2] Obernberger, I. and Biedermann, F. *Fractionated heavy metal separation in Austrian biomass grate-fired combustion plants approach, experiences, results* Ashes and Particulate Emissions from Biomass Combustion Thermal Biomass Utilization series, 1998, vol. 3, BIOS, Graz, Austria, dbv-Verlag.
- [3] Obernberger, I., Dahl, J. and Brunner T. *Formation, composition and particle size distribution of fly ashes from biomass combustion plants* Proceedings of the 4th Biomass Conference of the Americas, September 1999, Oakland, CA, Elsevier Science Ltd., Oxford, UK, pp1377–1385
- [4] Kauppinen, E., Lind, T., Kurkela, J., Latva-somppi, J. and Jokiniemi, J. *Ash particle formation mechanisms during pulverised and fluidised bed combustion of solid fuels*, Ashes and Particulate Emissions from Biomass Combustion, vol. 3 of Thermal Biomass Utilization series, 1998, BIOS, Graz, Austria, dbv-Verlag.
- [5] Lind, T., Valmari, T., Kauppinen, E., Maenhaut, W. and Huggins, F. *Ash formation and heavy metal transformations during fluidised bed combustion of biomass* Ashes and Particulate

- Emissions from Biomass Combustion, volume 3 of Thermal Biomass Utilization series, 1998, BIOS, Graz, Austria, dbv-Verlag
- [6] Brunner, T., Obernberger, I., Brouwers J. J. H. and Preveden, Z. *Efficient and economic dust separation from flue gas by the rotational particle separator as an innovative technology for biomass combustion and gasification plants*, Proceedings of the 10th European Bioenergy Conference, June 1998, Würzburg, Germany, CARMEN, Rimpfar, Germany
- [7] Materials Characterization Laboratory, SEM photos, www.pmetlabservices.com
- [8] *Wood fuels Handbook*, 2008
- [9] Van Loo, S and Koppejan, J. *Handbook of Combustion and Co-Firing*, 2010
- [10] CEN/TS 14961 – 2005 Technical Specification - Solid Biofuels
- [11] Francescato, V – *Vitis energetica*, 2007
- [12] Baxter, L. L., Miles, T. R., Miles, T. R. jr., Jenkins, B. M. Milne, T., Dayton, D., Bryers, R. W. and Oden, L. L. ‘*The behaviour of inorganic material in biomass-fired power boilers: Field and laboratory experiences*’, Fuel Processing Technology, 1998, vol 54, pp47–78
- [13] Melissari, B. *Tecnologías de Quema de Biomasa en el Uruguay*, Memoria de Trabajos de Difusión Científica y Técnica, ISSN 1510-7450, N° 9, 2011, pags. 55-66
- [14] Obernberger, I., Brunner, T. and Joller, M. *Characterisation and formation of aerosols and fly ashes from fixed-bed biomass combustion*, in Nussbaumer, T. (ed.), Aerosols from Biomass Combustion, International Seminar, 27 June 2001 in Zurich, 2001, Verenum, Switzerland.
- [15] Obernberger, I. and Brunner, T. ‘*Fly ash and aerosol formation in biomass combustion processes – an introduction*’, Aerosols in Biomass Combustion, 2005, vol 6 in Thermal Biomass Utilization Series, BIOS Bioenergy Systeme, Graz, Austria
- [16] Valmari, T. *Potassium behaviour during combustion of wood in circulating fluidised bed power plants*’, VTT Publication, 2000, 414
- [17] Bain, R. L., Overend, R. P. and Craig, K. R. *Biomass-fired power generation*, Fuel Processing Technology, 1998, vol 54, pp1–16
- [18] Backman, R., Skrifvars, B.-J. and Yrjas, P. *The influence of aerosol particles on the melting behaviour of ash deposits in biomass-fired boilers*, Aerosols in Biomass Combustion, 2005, Graz, Austria
- [19] Raask, E. *Mineral Impurities in Coal Combustion: Behavior, Problems, and Remedial Measures*, Hemisphere Publishing, 1985, New York
- [20] Neilsen, H. P., Frandsen, F. J., Dam-Johansen, K. and Baxter, L. L. *The implications of chlorine-associated corrosion on the operation of biomass-fired boilers* Prog. Energy and Combustion Science, 2000, vol 26, pp283–298
- [21] Henriksen, N., Montgomery, M. and Larsen, O. H. *High temperature corrosion in biomass-fired boilers*, VDI-Berichte, 2002, No. 1680
- [22] Baxter, L. L., Tree, D., Fonseca, F. and Lucas, W. *Biomass combustion and cofiring issues overview: Alkali deposits, fly ash, NOx/SCR impacts*, International Conference on Co-utilisation of Domestic Fuels, feb. 2003, Gainesville, FL.
- [23] Riedl, R., Dahl, J., Obernberger, I. and Narodslawsky, M. *Corrosion in fire tube boilers of biomass combustion plants*, Proceedings of the China International Corrosion Control Conference, 1999, Beijing.
- [24] Montgomery, M., Karlsson, A. and Larsen, O. H. *Field test corrosion experiments in Denmark with biomass fuels. Part 1: Straw firing*, Materials and Corrosion, 2002, vol 53, pp121–131.
- [25] Montgomery, M. and Larsen, O. H. *Field test corrosion experiments in Denmark with biomass fuels. Part 2: Co-firing of straw and coal*, Materials and Corrosion, 2002, vol 53, pp185–194.
- [26] Parthiban, K.K. *Chlorine induced high temperature superheater corrosion in biomass power plants* Venus Energy Audit System, 2006.