

Comportamiento del S, Cl, Na y K durante la combustión de la biomasa

María Suárez González^[*], María Belén Folgueras Díaz^[]**

[*] Alumno; [**] Tutor

UO247397@uniovi.es

Departamento de Energía. Universidad de Oviedo.

RESUMEN

La biomasa contiene cloro y metales alcalinos que pueden causar depósitos y corrosión durante la combustión, así como azufre, causante de conocidos problemas de contaminación ambiental. Un estudio del comportamiento de estos elementos en los procesos de combustión de la biomasa, permitirá optimizar y avanzar en el conocimiento de dichos procesos, mejorando, en definitiva, su eficiencia energética.

En el presente trabajo, se lleva a cabo un análisis, basado en los datos existentes en la bibliografía científica, de la volatilización del S, Cl, Na y K en la combustión de distintos tipos de biomasa y de sus índices de escorificación ("slagging") y ensuciamiento ("fouling").

Las concentraciones de S, Cl, Na y K en la biomasa son muy variables y durante la combustión experimentan una volatilización que depende de la forma en la que se encuentran dichos elementos en la biomasa. De los elementos analizados, el más volátil es el cloro, que en la mayoría de los casos experimenta un volatilización de aproximadamente 100%.

La tendencia a la escorificación, de acuerdo con los índices de "fouling" y "slagging" varía desde leve hasta severa, dependiendo de la composición química del combustible y la de sus cenizas y del tipo de asociación orgánica / inorgánica que presentan los elementos S, Cl, Na y K.

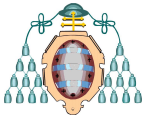
ABSTRACT

Biomass contains chlorine and alkali metals that may cause fouling and corrosion during combustion. It also contains sulfur that causes well-known environmental pollution. A study of the behavior of these elements in the combustion processes of biomass, will allow us to optimize and deepen in the understanding of these processes, their energy efficiency being improved.

In this work, a study, based on existing data in the literature, of the volatilization of S, Cl, Na and K of different types of biomass during combustion was done. Moreover, slagging and fouling indexes were determined.

Concentrations of S, Cl, Na and K in the biomass are highly variable and, during combustion, their volatilization depends on the way that these elements are in biomass. Among the elements analyzed, the most volatile one is chlorine, which in most cases its volatilization percentage is about 100%.

The tendency to slagging, according to the fouling and slagging indexes varies from mild to severe, depending on the chemical composition of the fuel and their ashes and type of organic / inorganic association of the elements S, Cl, Na and K.



INTRODUCCIÓN

La biomasa, cada vez con mayor fuerza, se plantea como una alternativa a los combustibles fósiles convencionales, como el carbón o los derivados del petróleo, ya que es un recurso más accesible, mejor distribuido geográficamente, su balance de emisiones de CO₂ se considera nulo y es renovable, entre otras ventajas.

Sin embargo, existe una gran diversidad de tipos de biomasa, de composición y características distintas entre sí y de las de los combustibles empleados tradicionalmente. Además, su uso como fuente de energía térmica en los grandes procesos industriales es relativamente reciente. Debido a estos factores, existe aún un desconocimiento importante del comportamiento de este recurso en los procesos de combustión de las centrales térmicas.

Se han hecho algunos estudios [1] sobre la composición química de diferentes tipos de biomasa que revelan contenidos similares de C, H y O y diferencias en los contenidos de N y de los elementos formadores de cenizas de unos tipos a otros. La madera y biomasa leñosas normalmente muestran menores rendimientos en cenizas y contenidos de Cl, K, N, S y Si y concentraciones más altas de C y Ca en comparación con otras variedades de biomasa [2]. La biomasa agrícola contiene rendimientos más altos en cenizas y, por lo tanto, mayores concentraciones de aquellos elementos que forman cenizas que la mayoría de la biomasa. También se ha publicado que los cultivos (pequeñas ramas y el follaje de árboles de crecimiento rápido, pajas, hierbas, frutas) tienen mayores rendimientos en cenizas y contenidos en humedad, Cl, K, Mg, N, P y S en comparación con los tallos, troncos, cortezas y grandes ramas de los árboles [1]. A pesar de estas observaciones, sigue sin estar claro un patrón en la composición de estos combustibles renovables que permita establecer una clasificación adecuada de los distintos tipos y sus propiedades.

Algunos autores [3] han comentado las asociaciones existentes entre los elementos que componen la biomasa, las aplicaciones potenciales de estas asociaciones para fines de clasificación inicial y preliminar, y han hecho predicciones sobre

el comportamiento de la biomasa en los procesos de transformación térmica en base a dichas asociaciones. Sin embargo, se precisa más información sobre la composición de las fases orgánica e inorgánica de la biomasa para explicar realmente las asociaciones químicas y el comportamiento de la biomasa durante la combustión.

Además, la composición de la biomasa es significativamente diferente de la del carbón, y las variaciones entre la composición de los distintos tipos de biomasa también son mayores que para el carbón. Según Stanislav V. Vassilev y col. [1], la biomasa natural presenta altos contenidos de Mn, K, P, Cl, Ca, Mg, Na, O y humedad y alto rendimiento en materia volátil, contenidos ligeramente altos de H y bajos rendimientos en cenizas y contenidos de Al, C, Fe, N, S, Si y Ti en comparación con el carbón.

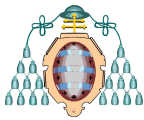
El estudio de los problemas relacionados con las cenizas de biomasa [4] está en una fase inicial y se necesitan más aclaraciones para un conocimiento preciso del tema. Por ejemplo, está claro que las cenizas de la biomasa contienen nutrientes de las plantas como Ca, Mg, Na, K y P, pero el problema es si estos compuestos están en formas insolubles en agua (vidrio, silicatos, fosfatos) o en forma de sales.

Los problemas anteriormente mencionados indican que todavía es necesario realizar mayor esfuerzo investigador en este tema, de forma que se disponga de una base de datos fiable para aclarar algunos de los problemas relacionados con la composición y las propiedades de la biomasa y conocer cómo la composición y propiedades de la biomasa pueden afectar a su utilización de una manera más avanzada y ambientalmente segura.

El objetivo de este trabajo es analizar el comportamiento del S, Cl, Na y K durante la combustión de diferentes tipos de biomasa.

MÉTODO TRABAJO

Para el estudio de la volatilidad del S, Cl, Na y K en la combustión de biomasa, primero se ha llevado a cabo un trabajo de revisión bibliográfica en el que se han extraído los datos de las



composiciones de distintos tipos de biomazas y de sus cenizas. Los tipos de biomasa considerados, así como sus contenidos de S, Cl, Na y K y el

rendimiento en cenizas (en % en peso en base seca) se pueden observar en la Tabla 1. Los datos están referidos a la base "biomasa sin quemar".

Tabla 1. Rendimiento en cenizas y contenidos de S, Cl, Na y K en distintos tipos de biomasa en % en peso (base seca).

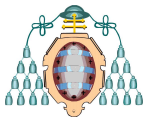
Tipos de biomasa	Cenizas	S	Cl	Na	K
Brassica [5]	10,00	0,51	0,55	-	1,7
Chopo [5]	2,80	0,22	0,01	-	0,69
Podas de naranjo [6]	0,50	0,05	0,01	-	-
Hojas de naranjo [6]	7,90	0,05	0,08	-	-
Piel de naranjas [6]	2,30	0,05	0,02	-	-
COM1 ¹ [7]	1,44	0,03	-	-	-
COM2 ² [7]	0,33	0,01	-	-	-
COM3 ³ [7]	0,50	0,01	-	-	-
Tallos de alfalfa [8]	5,27	0,20	0,50	-	-
Paja de trigo [8]	7,02	0,16	0,23	-	-
Cáscaras de arroz [8]	20,26	0,05	0,12	-	-
Paja de arroz [8]	18,67	0,18	0,58	-	-
Hierba [8]	8,97	0,19	0,19	-	-
Caña de azúcar [8]	2,44	0,04	0,03	-	-
Madera de sauce [8]	1,71	0,07	0,01	-	-
Chopo hibrido [8]	2,70	0,02	0,01	-	-
Cáscaras de almendra [8]	3,29	0,04	0,01	-	-
Vainas de almendra [8]	6,13	0,06	0,02	-	-
Cáscaras de pistacho [8]	1,41	0,22	0,01	-	-
Huesos de aceitunas [8]	1,72	0,05	0,04	-	-
Madera demolición [8]	13,12	0,12	0,05	-	-
Desechos de astillero [8]	20,37	0,24	0,30	-	-
Molienda de abeto [8]	0,41	0,03	0,19	-	-
Papel mezclado [8]	8,33	0,07	-	-	-
RDF ⁴ [8]	26,13	0,35	-	-	-
Abeto [9]	0,95	0,01	0,01	0,01	0,09
Haya [9]	0,52	0,01	0,01	0,01	0,09
Corteza de árbol [9]	4,41	0,04	0,01	0,01	0,24
Tabla de madera fibrosa [9]	1,24	0,03	0,05	0,02	0,06

¹ Pellets de poda de árboles frutales de Extremadura

² Pellets de residuos forestales de pinos de Galicia

³ Pellets de residuos forestales de pinos de Portugal (Regiao Centro)

⁴ Combustible derivado de residuos sólidos urbanos



La concentración de dichos elementos en las cenizas se ha obtenido de la misma manera que las concentraciones en la biomasa. En unos casos las cenizas han sido obtenidas a temperaturas en torno a 550 °C (entre 500 y 575 °C) y en otros casos a 800 °C (entre 800 y 838 °C). Estos datos se muestran en las Tablas 2 y 3, en % en peso (base seca) y referidos a la base "cenizas".

Tabla 2. Concentración de S, Cl, Na y K en % en peso (base seca) en las cenizas de distintos tipos de biomasa obtenidas a 550 °C.

Tipos de biomasa	S	Cl	Na	K
Brassica	3,30	2,90	1,19	16,63
Chopo	0,92	0,01	0,67	8,31
Podas de naranjo	0,76	-	0,82	4,41
Hojas de naranjo	2,16	-	2,60	16,29
Piel de naranjas	1,88	-	3,12	30,84
COM1	2,29	1,69	2,53	3,26
COM2	0,93	1,03	2,41	14,27
COM3	1,42	1,23	2,43	16,19
Tallos de alfalfa	0,77	-	-	-
Paja de trigo	1,76	-	-	-
Cáscaras de arroz	0,29	-	-	-
Paja de arroz	0,50	-	-	-
Hierba	0,18	-	-	-
Caña de azúcar	0,83	-	-	-
Madera de sauce	0,73	-	-	-
Chopo hibrido	0,82	-	-	-
Cáscaras de almendra	0,35	-	-	-
Vainas de almendra	0,14	-	-	-
Cáscaras de pistacho	1,52	-	-	-
Huesos de aceitunas	0,22	-	-	-
Madera demolición	0,98	-	-	-
Desechos de astillero	0,98	-	-	-
Molienda de abeto	1,17	-	-	-
Papel mezclado	0,68	-	-	-
RDF	1,05	-	-	-
Abeto	0,26	-	-	8,95
Haya	0,69	-	-	17,69
Corteza de árbol	0,33	0,03	0,11	5,44
Tabla de madera fibrosa	1,30	0,01	1,31	4,65

A partir de los datos de las Tablas 1- 3 y cambiando adecuadamente de base de referencia, se realizan figuras en las que se comparan el contenido de S, Cl, Na y K en la biomasa sin quemar y en sus cenizas.

A partir de estos datos también se calculan los porcentajes de volatilización de cada elemento, a 550 y a 800 °C según corresponda, y de acuerdo con la siguiente expresión:

$$\%vol = (a-b) / a \quad (1)$$

dónde a es la concentración del elemento en la biomasa y b es la concentración del mismo en las cenizas.

En los casos en los que el contenido de algún elemento sea mayor en las cenizas que en la biomasa sin quemar (expresados en la misma base), se ha considerado que existe un error de precisión en la medición y el porcentaje de volatilización se establecerá como 0%.

Finalmente, se calcularon unos índices de "slagging" y "fouling" (fórmulas 2 y 3) [10], que ayudarán a establecer el grado de escoriación y ensuciamiento que se producirá tras la combustión de cada una de los tipos de biomasa considerados.

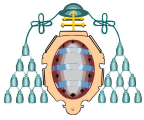
$$\text{ratio Cl} = (\text{Cl} + \text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}) / (\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3) \quad (2)$$

$$\text{ratio S} = (\text{S}_{\text{volátil}} + \text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}) / (\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3) \quad (3)$$

Tabla 3. Concentración de S, Cl, Na y K en % en peso (base seca) en las cenizas de distintos tipos de biomasa obtenidas a 800 °C.

Tipos de biomasa	S	Cl	Na	K
Brassica	3,30	2,90	1,19	16,63
Chopo	0,92	0,01	0,67	8,31
Podas de naranjo	0,76	-	0,82	4,41
Hojas de naranjo	2,16	-	2,60	16,29
Piel de naranjas	1,88	-	3,12	30,84

Para estos cálculos es necesario realizar un cambio de base en el Cl y el $S_{\text{volátil}}$, ya que las concentraciones de estos elementos corresponden a la biomasa y están expresados en la base "biomasa sin quemar" y el resto de datos (contenidos



en K_2O , Na_2O , SiO_2 y Al_2O_3) corresponden a las cenizas y están expresados en la base "cenizas".

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Con los datos del apartado de metodología referentes a las concentraciones de S, Cl, Na y K en la biomasa y en las cenizas, se han elaborado las Figuras 1 – 5.

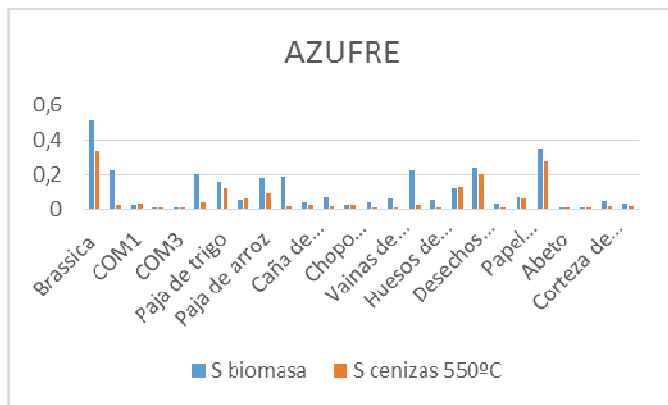


Figura 1. Concentraciones de S en % en peso (base seca) en distintos tipos de biomasa y en sus cenizas a 550 °C (base: "biomasa sin quemar").

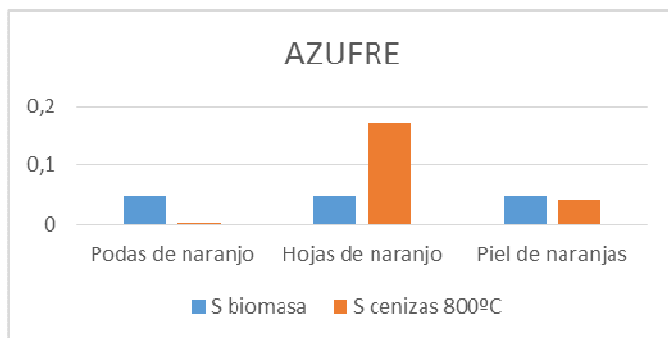


Figura 2. Concentraciones de S en % en peso (base seca) en distintos tipos de biomasa y en sus cenizas a 800 °C (base: "biomasa sin quemar").

Como se puede observar en la Tabla 1 y en la Figura 1, la cantidad de azufre en las muestras se encuentra entre valores muy bajos (0,004 % en peso para COM2) y otros mucho más elevados (0,51 % en peso para la Brassica), pero en la mayoría de los casos no se supera el 0,2% en peso. Respecto a las cenizas (expresadas en la

base "biomasa sin quemar"), en ningún caso se supera el 0,3% de contenido de azufre y en muchos casos es prácticamente cero (Figuras 1 y 2).

En uno de los tipos de biomasa (hojas de naranjo), el contenido de azufre en las cenizas es mayor que en la biomasa sin quemar pero, como ya se ha comentado, se considerará esta diferencia como un error en la medida ya que se está trabajando con cifras muy pequeñas.

Vassilev y col. [1] indicaron que el contenido en S de la biomasa, típicamente se encuentra en el rango de valores de 0,01 y 2,3 %. Esto está de acuerdo con los valores que se reflejan en la Tabla 1, ya que el valor más alto es de 0,51%.

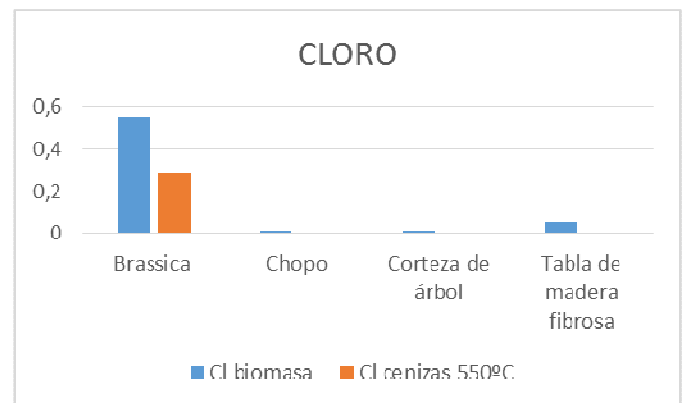


Figura 3. Concentraciones de Cl en distintos tipos de biomasa y en sus cenizas a 550 °C (base: "biomasa sin quemar").

El contenido en cloro de los tipos de biomasa considerados es, en casi todos los casos, inferior al 0,1% aunque en algunos tipos es más elevado, llegando a alcanzarse el 0,55% en un caso. Para las cenizas, el contenido (expresado en la base "biomasa sin quemar") en todos los casos es muy inferior al contenido inicial de la biomasa sin quemar, siempre muy próximo a 0 (Figura 3).

Para la biomasa, el contenido en cloro típico suele estar entre el 0,01 y el 0,9% [1] y se puede ver que también los valores obtenidos se encuentran siempre dentro del margen esperado.

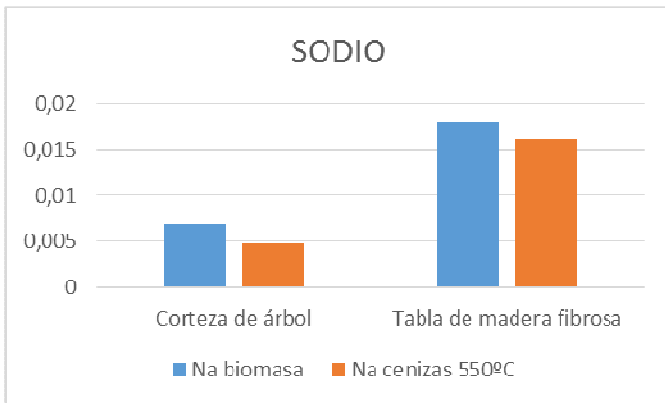
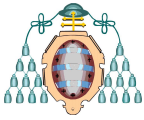


Figura 4. Concentraciones de Na en distintos tipos de biomasa y en sus cenizas a 550 °C (base: "biomasa sin quemar").

El contenido en sodio es menor de 0,02% en todos los tipos de biomasa y en las cenizas los datos son ligeramente más bajos (Figura 4).

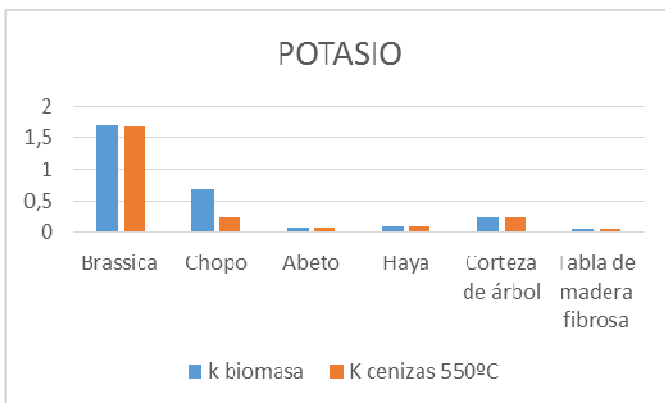


Figura 5. Concentraciones de K en distintos tipos de biomasa y en sus cenizas a 550 °C (base: "biomasa sin quemar").

Los datos de concentraciones de potasio en la biomasa estudiada varían desde valores prácticamente nulos hasta contenidos de 1,7% y en las cenizas los contenidos son muy similares en la mayoría de los casos (Figura 5).

El rendimiento en cenizas de la biomasa analizada a 550 °C (todas a excepción de podas de naranjo, hojas de naranjo y piel de naranjas), que se puede ver en la Tabla 1, se encuentra, en todos los casos, dentro del rango de valores esperados (0,1 - 46%) [1]. Se puede observar

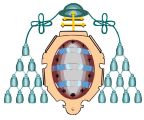
también que el valor más alto es mucho menor de lo que cabría esperar, siendo de un 26% frente al 46% establecido por Vassilev y col [1].

Volatilización del S, Cl, Na y K durante la combustión

Tabla 4. Porcentaje de volatilización del S, Cl, Na y K a 550 °C.

Tipo de biomasa	S	Cl	Na	K
Brassica	35,29	47,27	-	2,19
Chopo	88,29	97,81	-	66,26
COM1	0,00	-	-	-
COM2	23,44	-	-	-
COM3	11,00	-	-	-
Tallos de alfalfa	79,66	-	-	-
Paja de trigo	22,78	-	-	-
Cáscaras de arroz	0,00	-	-	-
Paja de arroz	48,55	-	-	-
Hierba	91,69	-	-	-
Caña de azúcar	49,25	-	-	-
Madera de sauce	82,12	-	-	-
Chopo hibrido	0,00	-	-	-
Cáscaras de almendra	71,05	-	-	-
Vainas de almendra	86,11	-	-	-
Cáscaras de pistacho	90,28	-	-	-
Huesos de aceitunas	92,29	-	-	-
Madera demolición	0,00	-	-	-
Desechos de astillero	17,16	-	-	-
Molienda de abeto	83,98	-	-	-
Papel mezclado	19,08	-	-	-
RDF	21,46	-	-	-
Abeto	75,00	-	-	0,00
Haya	70,00	-	-	0,00
Corteza de árbol	65,00	85,00	30,00	0,00
Tabla de madera fibrosa	50,00	100,00	10,00	10,00

Azufre: Los porcentajes de volatilización obtenidos para el azufre, según la ecuación 1, se representan en las Figuras 6 y 7 para la biomasa estudiada, cuyas cenizas se han analizado a 550 y a 800 °C, respectivamente. Asimismo, los porcentajes de volatilización de los cuatro



elementos (S, Cl, Na y K) a ambas temperaturas se reflejan en las Tablas 4 y 5.

Tabla 5. Porcentajes de volatilización del S, Cl, Na y K a 800 °C.

Tipo de biomasa	S	Cl	Na	K
Podas de naranjo	92,40	-	-	-
Hojas de naranjo	0,00	-	-	-
Piel de naranjas	13,52	-	-	-

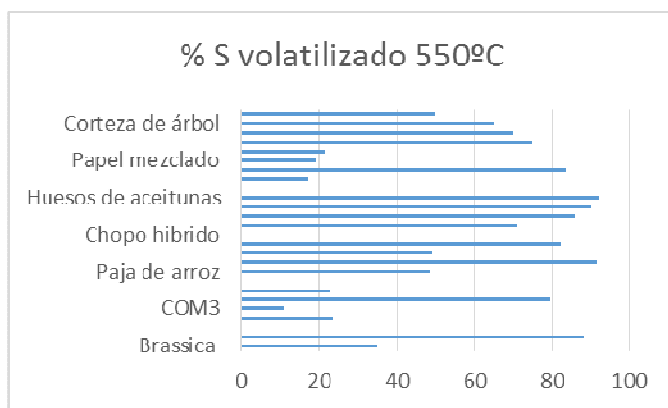


Figura 6. Porcentajes de S volatilizado a 550°C.

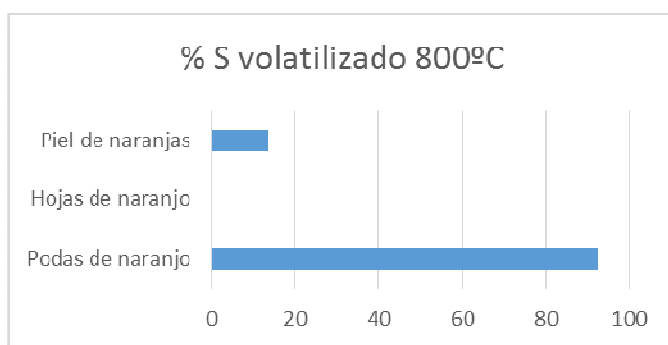


Figura 7. Porcentajes de S volatilizado a 800°C.

Los resultados respecto al porcentaje de volatilización son muy poco uniformes para las dos temperaturas, ya que se han obtenido valores entre el 0% y el 100% de azufre volatilizado.

El azufre forma una amplia variedad de compuestos en la biomasa, tanto orgánicos como inorgánicos, y puede existir en diferentes estados de oxidación que van desde (-II) a (+VI). Renneberg y col. [11] indicaron que el azufre (como sulfato) es absorbido por las raíces de las plantas y se transporta a las hojas, donde se produce un proceso de reducción.

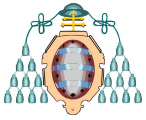
Algunos estudios [12] sugieren que el S asociado orgánicamente se libera a bajas temperaturas, mientras que el S inorgánico se retiene en la cenizas de combustión hasta temperaturas de 900°C. Lang y col. [13] señalan que no se observa una relación clara entre la fracción de la liberación de azufre y el tipo de biomasa (leñosa o combustibles herbáceas). El azufre volatilizado a bajas temperaturas procede de la fracción orgánica [14] y la fracción orgánica del azufre total parece ser mayor en la madera que en biomasa herbáceas [15]. Esto puede explicar la mayor o menor liberación de azufre en función del combustible.

El principal producto de la liberación de S es SO₂, pero en una segunda etapa de liberación del S puede producirse una evaporación de sulfatos alcalinos a temperaturas por encima de 1000 °C o la descomposición del sulfato, liberándose SO₂ a la fase gaseosa, mientras que el catión se incorpora en la masa fundida de silicato. Esta podría ser otra explicación de los diferentes porcentajes de azufre volatilizado en la biomasa, indicando igualmente una proporción diferente de azufre orgánico e inorgánico entre ellas.

Cloro: De la misma manera que en el caso del azufre, se han obtenido los porcentajes de volatilización del cloro a 550 (Tabla 4 y Figura 8).

Para el cloro, el porcentaje de volatilización, está, en la mayoría de los casos, en torno al 100%, a excepción de un caso en el que solo se alcanza el 50% (Brassica).

La liberación de especies asociadas al Cl durante la combustión es la causa principal de la corrosión en la parrilla del dispositivo de combustión, además está bastante claro que el Cl facilita la liberación de K, causando problemas de ensuciamiento [16]. La mayoría de los estudios [12] han indicado que la principal forma de



liberación de Cl durante la combustión es HCl en el rango de temperaturas entre 250 y 500 °C. Sin embargo, otros estudios [12] muestran que la volatilización de Cl como cloruro de metilo (CH₃Cl) se produce a temperaturas inferiores a 350 °C. Una segunda etapa de liberación de cloro, a altas temperaturas, se produce por la asociación con metales alcalinos.

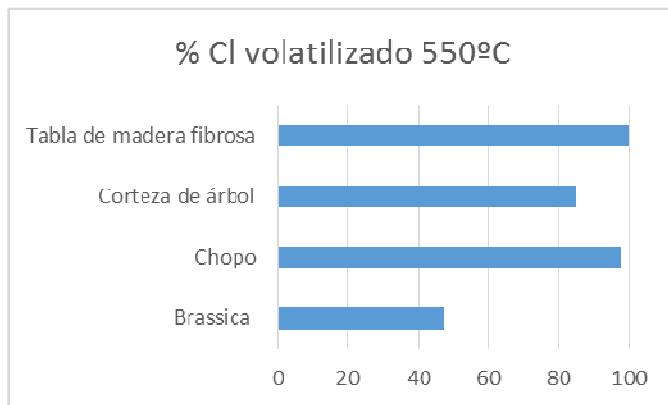


Figura 8. Porcentaje de Cl volatilizado a 550°C.

Sodio: Los resultados en cuanto a la volatilización del Na se pueden ver en la Figura 9, así como en la Tabla 4.

Los resultados muestran que a 550°C, en los dos casos, el Na comenzó a volatilizarse pero en unos porcentajes bajos (10 y 30%).

Dependiendo del grado de secado del combustible, algunos metales alcalinos pueden estar disueltos en el agua y el Na se volatiliza como NaOH [17, 18]. Sin embargo, para bajas relaciones de Cl/(Na + K), la volatilización de alcalinos se produce en forma elemental debido a la disociación de elementos alcalinos unidos al residuo carbonoso [19]. Los átomos alcalinos formados pueden reaccionar con vapor en sistemas de gasificación. El proceso ocurre de acuerdo con la reacción siguiente:



donde M representa Na o K.

El hidróxido formado también puede reaccionar con CO en el gas de combustión:

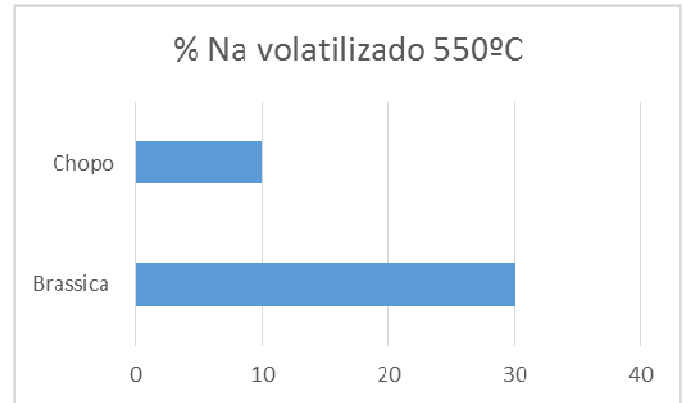
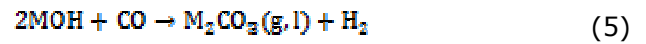


Figura 9. Porcentaje de Na volatilizado a 550°C.

Potasio: La Figura 10 y la Tabla 4 muestran los resultados de volatilización del potasio a 550°C. A esta temperatura solo en un caso (chopo) se ha obtenido un porcentaje de volatilización alto (en torno al 65%) y se puede observar que en el resto la cantidad de potasio volatilizada está entre el 0 y el 10%.

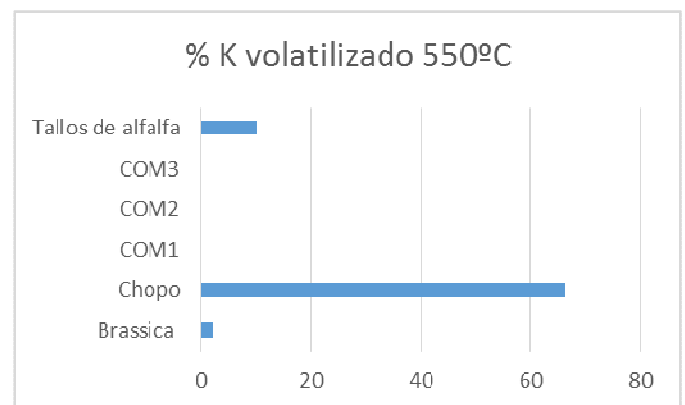
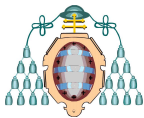


Figura 10. Porcentaje de K volatilizado a 550°C.

Algunos estudios indican que las concentraciones más altas de K se encuentran en la parte superior de los tallos y las ramas [20]. La concentración de potasio en la materia prima tiene una fuerte influencia sobre la liberación del



mismo. Sin embargo, la dependencia no es proporcional. La liberación de K es compleja, está

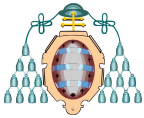
estrechamente relacionada con la presencia y la transformación de Cl, Si, y S [20].

Tabla 6. Composición de las cenizas de distintas biomásas.

Tipo de biomasa	Cl	S _{vol}	Ash	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O
Brassica	5,50	1,80	10,00	1,60	3,00	21,00	20,00
Chopo	0,31	6,94	2,80	0,90	1,70	14,00	10,00
Podas de naranjo	2,00	9,24	0,50	1,10	1,20	2,10	5,30
Hojas de naranjo	1,01	0,00	7,90	3,50	2,50	6,80	19,60
Piel de naranjas	0,87	0,29	2,30	4,20	3,00	2,40	37,10
COM1	-	0,00	1,44	3,41	9,50	17,56	3,92
COM2	-	0,28	0,33	3,25	4,45	5,99	17,17
COM3	-	0,17	0,50	3,28	6,24	6,16	19,47
Tallos de alfalfa	9,49	3,02	5,27	1,10	0,07	5,79	28,10
Paja de trigo	3,28	0,52	7,02	1,71	1,88	55,32	25,60
Cáscaras de arroz	0,59	0,00	20,26	0,21	0,78	91,42	3,71
Paja de arroz	3,11	0,47	18,67	0,96	1,04	74,67	12,30
Hierba	2,12	1,94	8,97	0,58	4,51	65,18	11,60
Caña de azúcar	1,23	0,81	2,44	0,79	17,69	46,61	0,15
Madera de sauce	0,58	3,36	1,71	0,94	1,41	2,35	15,00
Chopo hibrido	0,37	0,00	2,70	0,13	0,84	5,90	9,64
Cáscaras de almendra	0,30	0,86	3,29	1,60	2,72	8,71	48,70
Vainas de almendra	0,33	0,84	6,13	0,87	2,09	9,28	52,90
Cáscaras de pistacho	0,71	14,09	1,41	4,50	2,17	8,22	18,20
Huesos de aceitunas	2,33	2,68	1,72	27,80	8,84	30,82	4,40
Madera demolición	0,38	0,00	13,12	1,13	15,55	45,91	2,14
Desechos de astillero	1,47	0,2022	20,37	1,00	3,06	59,65	2,96
Molienda de abeto	46,34	6,1451	0,41	23,50	3,96	15,17	7,00
Papel mezclado	-	0,1603	8,33	0,53	52,56	28,10	0,16
RDF	-	0,2875	26,13	1,19	12,71	33,81	0,20
Abeto	1,05	0,7895	0,95	-	-	-	-
Haya	1,92	1,6154	0,52	-	-	-	-
Corteza de árbol	0,23	0,619	4,41	-	-	-	-
Tabla de madera fibrosa	4,03	1,2097	1,24	-	-	-	-

Tabla 7. Índices de "slagging" y "fouling" y tendencia a la escorificación de cada biomasa.

ratio Cl	ratio S	Tendencia escorificación
1,13	0,97	Media
0,71	1,14	Media
2,55	4,74	Severa
2,59	2,32	Severa
7,81	7,70	Severa
-	0,25	Leve
-	1,98	Severa
-	1,85	Media
6,60	5,50	Severa
0,53	0,49	Leve
0,05	0,04	Leve
0,22	0,18	Leve
0,21	0,20	Leve
0,03	0,03	Leve
4,39	5,13	Severa
1,50	1,44	Media
4,43	4,48	Severa
4,76	4,80	Severa
2,25	3,54	Severa
0,87	0,88	Leve
0,06	0,05	Leve
0,09	0,07	Leve
4,02	1,92	Severa
-	0,01	Leve
-	0,04	Leve
-	-	-
-	-	-
-	-	-
-	-	-



Una posible explicación para que exista tanta diferencia en el porcentaje de potasio volatilizado puede ser que la liberación de K cesa cuando el combustible sometido a combustión llega a un estado de deoloración completo, ya que el segundo mecanismo de liberación de potasio, por descomposición térmica de carbonatos, se produce a temperaturas más elevadas [16]. Esta idea estaría respaldada por los resultados obtenidos, ya que en el caso concreto de chopo, que es en el que mayor porcentaje de volatilización del K se ha obtenido, se había alcanzado un porcentaje de volatilización de Cl del 100% prácticamente, y en el caso de la brassica, con un porcentaje de Cl muy bajo (no alcanza el 50%), el K volátil es despreciable.

Índices de "slagging" y "fouling": Con los datos de la Tabla 6, en la que aparece la composición de las cenizas de varios tipos de biomasa así como el contenido en cloro y el azufre volátil de dicha biomasa, se calculan los índices de "slagging" y "fouling" (ecuaciones 2 y 3).

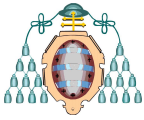
Algunos autores [10] señalan que la formación de escoria es aparentemente severa cuando la relación de Cl y la relación de S son superiores a 2,4 y 1,9, respectivamente; la escorificación es leve cuando la relación Cl y relación S son inferiores 1,0 y 0,5, respectivamente. De acuerdo con esta clasificación, en la Tabla 7, se indican los valores los índices de "fouling" y "slagging" y la tendencia a la escorificación.

CONCLUSIONES

Las concentraciones de S, Cl, Na y K en la biomasa son muy variables y las concentraciones de estos elementos en las cenizas no dependen solamente de su concentración en la biomasa sin quemar, sino de las relaciones entre ellos y otros elementos que determinan la forma en la que se volatilizan, además de su presencia en forma de compuestos orgánicos o inorgánicos. Por estas razones, es muy difícil predecir y generalizar el comportamiento de la biomasa cuando se quema y los efectos de ensuciamiento y corrosión que causaría.

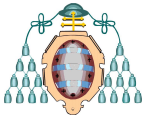
Se puede concluir respecto a los resultados de volatilización del S, Cl, Na y K lo siguiente:

- Los resultados de volatilidad del S no son nada uniformes, ya que existen casos en los que el S se ha volatilizado por completo y otros en los que no se ha volatilizado nada.
- Los resultados obtenidos en cuanto al Cl muestran que es el más volátil de los elementos estudiados. En todos los casos excepto en uno, se han alcanzado porcentajes de volatilización prácticamente del 100%.
- La cantidad de Na volátil a 550 °C es bastante pequeña para los ejemplos estudiados, alcanzándose valores entre un 10 y un 30%.
- Excepto en un caso, las cantidades de K volatilizadas también son bastante bajas para ambas temperaturas, siendo para algún tipo de biomasa incluso nula.



REFERENCIAS

- [1] Stanislav V. Vassilev, David Baxter, Lars K. Andersen, Christina G. Vassileva. An overview of the chemical composition of biomass. *Fuel* 89 (2010) 913–933.
- [2] Obernberger I, Brunner T, Barnthaler G. Chemical properties of solid biofuels—significance and impact. *Biomass and Bioenergy* 30 (2006) 973–982.
- [3] Vassilev S, Vassileva C. A new approach for the classification of coal fly ashes based on their origin, composition, properties, and behaviour. *Fuel* 86 (2007) 490–512.
- [4] Baxter LL. Ash deposition during biomass and coal combustion: a mechanistic approach. *Biomass and Bioenergy* 4 (1993) 85–102.
- [5] Maryori Díaz-Ramírez; Flemming J. Frandsen; Peter Glarborg; Fernando Sebastián; Javier Royo. Partitioning of K, Cl, S and P during combustion of poplar and brassica. *Fuel* 134 (2014) 209–219.
- [6] Despina Vamvuka; Marios Trikouvertis; Despina Pentari; George Alevizos. Evaluation of ashes produced from fluidized bed combustion of residues from oranges plantations and processing. *Renewable energy* 72 (2014) 336–343.
- [7] J.I. Arranz; M.T. Miranda; I. Montero; F.J. Sepúlveda; C.V. Rojas. Characterization and combustion behaviour of commercial and experimental wood pellets in south west europe. *Fuel* 142 (2015) 199–207.
- [8] B.M. Jenkins; L.L. Baxter; T.R. Miles Jr.; T.R. Miles. Combustion properties of biomass. *Fuel Processing Technology* 54 (1998) 17–46.
- [9] Simone C. van Lith; Peter A. Jensen; Flemming J. Frandsen; Peter Glarborg. Release to gas phase of inorganic elements during wood combustion part 2: influence of fuel composition. *Energy & Fuels* 22 (2008) 1598–1609.
- [10] Yanqing Niu, Yiming Zhu, Houzhang Tana, Shien Hui, Zhao Jing, Weigang Xu. Investigations on biomass slagging in utility boiler: Criterion numbers and slagging growth mechanisms. *Fuel Processing Technology* 128 (2014) 499–508.
- [11] Renneberg, H.; Brunold, C. H.; De Kok, I. J.; Stulen, I. Sulfur nutrition and sulfur assimilation in higher plants; SPB Academic Publishing: The Hague, The Netherlands, 1990; pp 3–76.
- [12] Suriyati Binti Saleh, Julie Pauline Flensburg, Tooran Khazraie Shoulaifar, Zsuzsa Sárossy, Brian Brun Hansen, Helge Egsgaard, Nikolai DeMartini, Peter Arendt Jensen, Peter Glarborg, and Kim Dam-Johansen. Release of Chlorine and Sulfur during Biomass Torrefaction and Pyrolysis. *Energy Fuels* 28 (2014) 3738–3746.
- [13] Lang, T.; Jensen, A. D.; Jensen, P. A. Retention of organic elements during solid fuel pyrolysis with emphasis on the peculiar behavior of nitrogen. *Energy Fuels* 2005, 19, 1631–1643.
- [14] Egsgaard, H.; Ahrenfeldt, J.; Henriksen, U. B. On the significance of methyl chloroide in gasification processes. *Proceedings of 18th European Biomass Conference and Exhibition, Lyon, France, May 3–7, 2010; ETA-Florence Renewable Energies: Florence, Italy, 2010; pp 590–592.*
- [15] Zevenhoven, M.; Yrjas, P.; Skrifvars, B.; Hupa, M. Characterisation of ash –forming Matter in various solid fuels by selective leaching and its implications for fluidized-bed combustion. *Energy Fuels* (2012) 26, 6366–6386.
- [16] Joakim M. Johansen; Jon G. Jakobsen; Flemming J. Frandsen; Peter Glarborg. Release of K, Cl, and S during Pyrolysis and Combustion.
- [17] H.M. Westberg, M. Bystrom, B. Leckner, *Energy Fuels* 17 (2003) 18–28.
- [18] J. Werkelin, B.-J. Skrifvars, M. Zevenhoven, B. Holmbom, M. Hupa, *Fuel* 89 (2010) 481–493.
- [19] T. Okuno, N. Sonoyama, J.-I. Hayashi, C.-Z. Li, *Energy Fuels* 19 (2005) 2164–2171.
- [20] Na Liu; Henrik Kofoed Nielsen; Uffe Jørgensen; Poul Erik Lærke. Sampling procedure



UNIVERSIDAD DE OVIEDO
EP de Ingeniería de Gijón
ETS de Ingenieros de Minas de Oviedo

Máster Universitario en
Ingeniería Energética
Curso 2014-15



in a willow plantation for chemical elements. Fuel
142 (2015) 283–288.