



CICLO 2020

DESAFIOS Y OPORTUNIDADES EN BIOMASA Y BIOENERGÍA RURAL EN IBEROAMERICA

Organizado por Red Iberoamericana de Tecnologías de Biomasa y Bioenergía Rural

www.cytel.org/es/rebibir

www.redrebibir.wordpress.com

redrebibir@gmail.com

29.04.2020

Transmite: NODO ESPAÑA



TEMA WEBINAR:

“Empleo de biomasa residual agrícola en procesos de oxi-combustión: efecto sobre las emisiones de mercurio y fenómenos de corrosión”

DISERTANTE:

DRA. LIC. MARÍA LUISA CONTRERAS RODRÍGUEZ

Con el apoyo de :





**Empleo de biomasa residual agrícola en procesos de oxi- combustión:
*Efecto sobre las emisiones de mercurio y los fenómenos de corrosión.***

ÍNDICE DE CONTENIDOS

- ⦿ Antecedentes
- ⦿ Objetivos
- ⦿ Materiales y Métodos
- ⦿ Resultados experimentales
- ⦿ Conclusiones



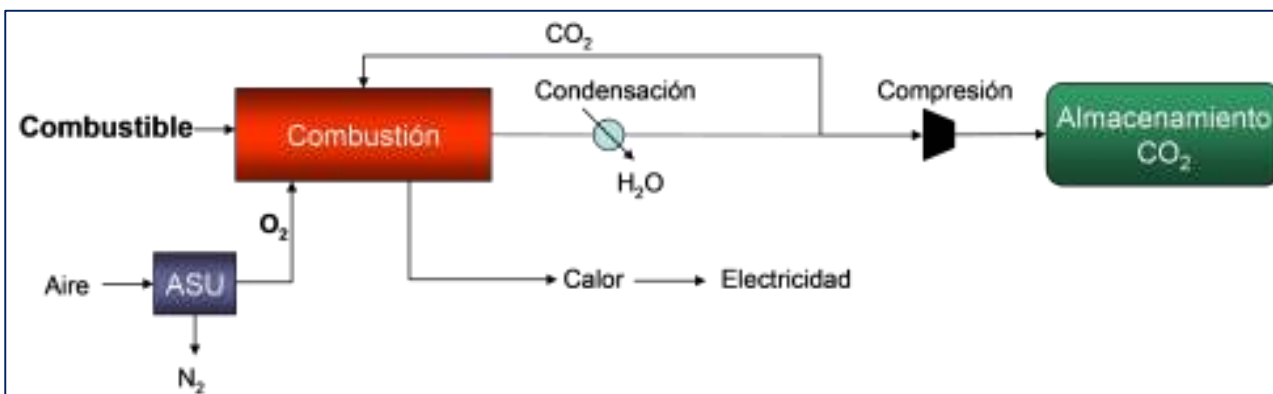
Red Iberoamericana de Tecnologías
de Biomasa y Bioenergía Rural



Transición hacia un sistema energético libre de carbono

Vías de captura de CO₂ en los sistemas de producción de energía:

- ✓ Captura posterior a la combustión.
- ✓ Captura previa a la combustión.
 - ✓ Combustión sin N₂ u oxicomcombustión



➤ Empleo de oxígeno en lugar de aire.

➤ Gas de combustión compuesto principalmente por vapor de agua y CO₂ (>80% v/v)

➤ CO₂ es separado del vapor de agua por enfriamiento y compresión.

Transición hacia un sistema energético libre de carbono

¿Por qué biomasa y co- combustión?



■ **Renovable** y prácticamente **neutro** en cuanto a **emisiones de CO₂**.

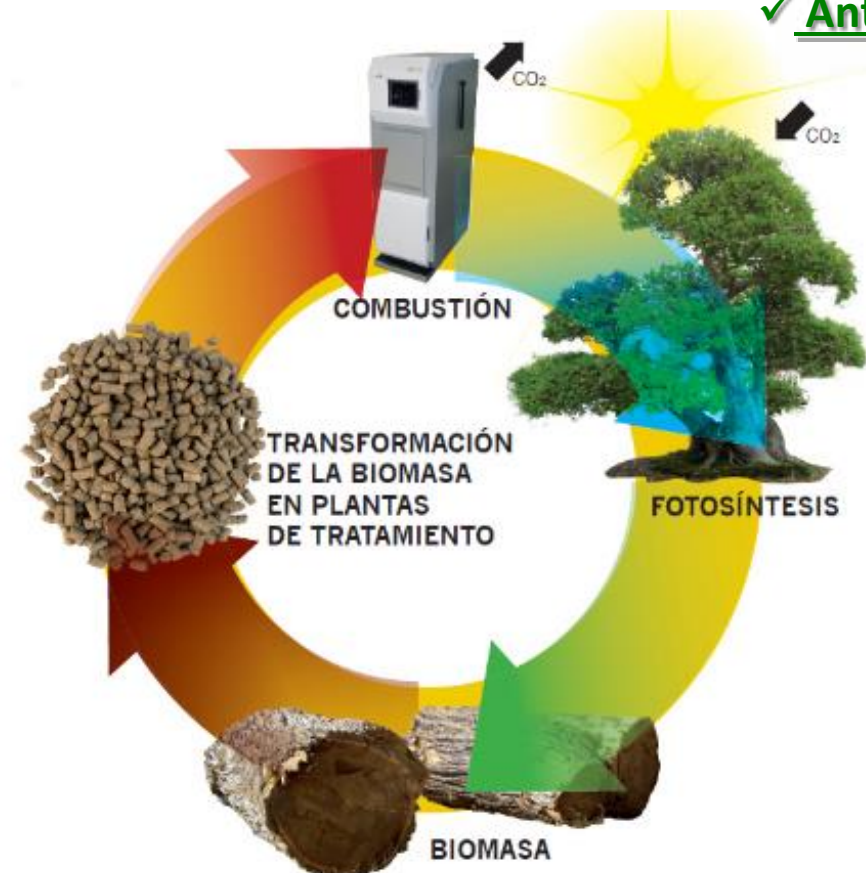
■ Combinación de oxi-combustión con combustibles biomásicos:

- Sumidero de CO₂ en centrales térmicas.
- Control del exceso de calor generado.

Deposición de cenizas?
Corrosion?

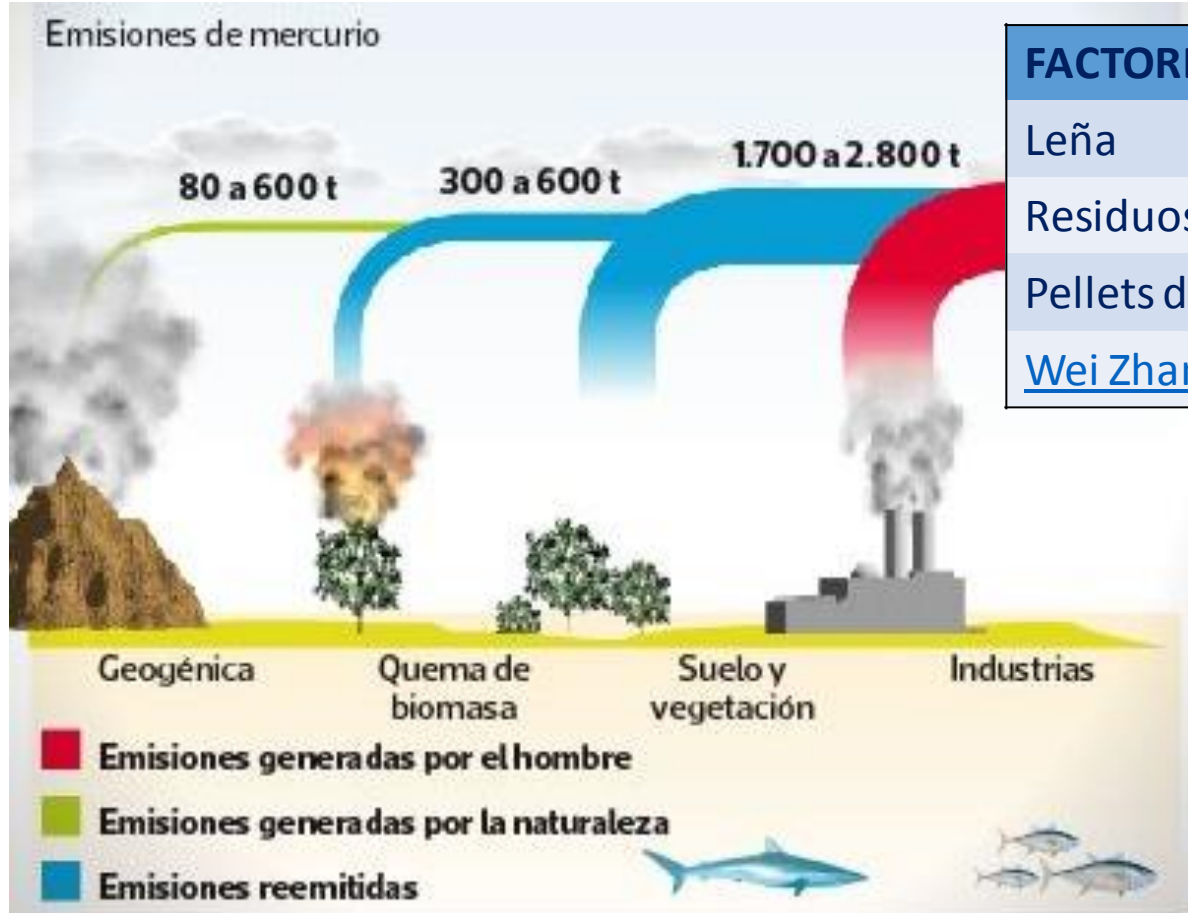
Reducción de emisiones de NO_x y SO_x

Metales traza?



✓ Antecedentes

Programa de Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA)



USEPA- Technical Background Report of the Global Mercury Assessment,

Global sources of mercury, 2018

FACTORES DE EMISIÓN DE Hg ng g^{-1}

Leña	0.65–28.44
Residuos agrícolas	3.02–12.05
Pellets de biomasa	5.22–8.10

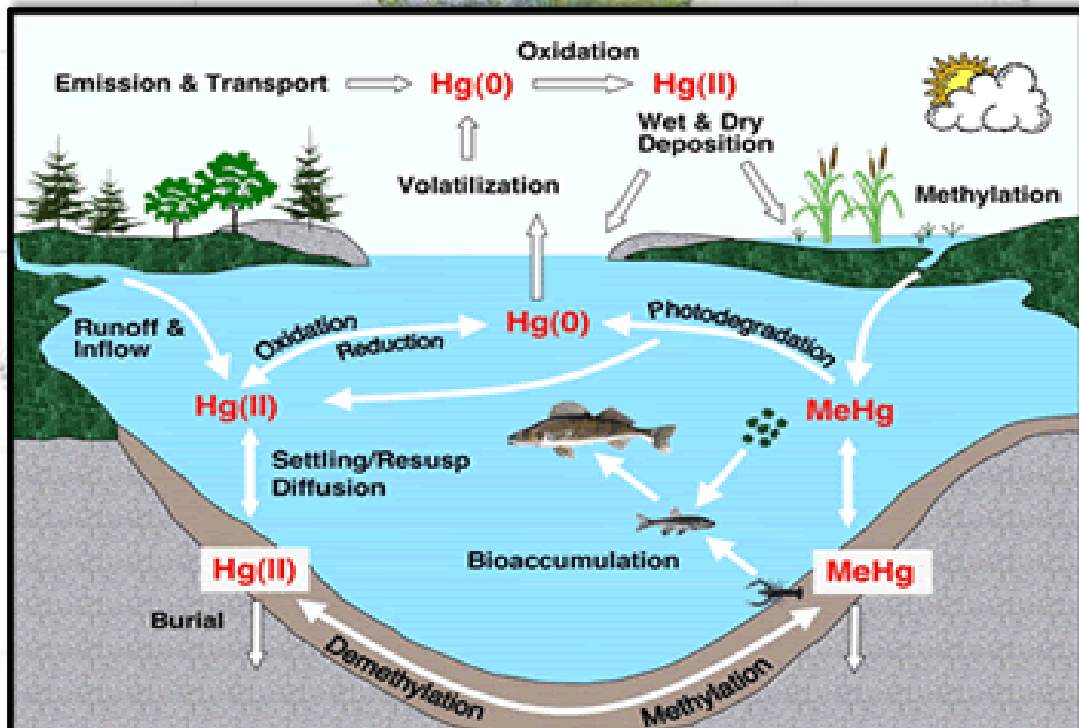
Wei Zhang. *Energy Fuels* 2013, 27, 11, 6792-6800

Cement Production	233,168
Waste from Products	146,938
Vinyl Chlorine Monomer	58,268
Biomass Burning	51,860
Ferrous Metals Production	39,903
Chlor-alkali Production	15,146
Waste incineration	14,944
Oil Refining	14,377
Stationary Combustion of Oil and Gas	7,130
Cremation	3,768

Distribución Geoespacial de emisiones de mercurio (total), procedente de fuentes antropogénicas (todos los sectores) ($\text{g}/\text{km}^2/\text{a}$). 2018 Global Mercury Assessment

TIEMPO MEDIO DE RESIDENCIA DEL Hg^0 EN LA ATMÓSFERA
ES DE UN AÑO A UN AÑO Y MEDIO!!!

Hg^0 es la forma dominante en la que el mercurio es emitido durante la combustión de biomasa.



Bioacumulación en la cadena trófica

Mercury levels in fish are
rising despite reduced
emissions

Fishing and warming seas cause changes that affect the toxic metal's
buildup in fatty tissues



Objetivos

Evaluar el efecto de la adición de combustibles biomásicos (agro-residuos) en procesos de oxi-combustión sobre:

- El comportamiento y la especiación del Hg.
- Calidad de cenizas (ensuciamiento y corrosión)

Alcance del estudio

❑ **Modelización** de la *especiación de Hg en fase gas y fase sólida*, en procesos de combustión en lecho fluidizado (CLF), bajo diferentes atmósferas (O_2/N_2 y $O_2 + CO_2$), y para diferentes mezclas de combustibles.

❑ **Ensayos experimentales** en reactor LFB :

❑ *Distribución del Hg* en las diferentes corrientes de salida.

❑ Especiación de *Hg en la fase gas*.

➤ Durante la co- combustión de carbón/biomasa, bajo diferentes atmósferas de oxi-combustión.

❑ Análisis de la influencia del proceso de oxi- combustión en la *calidad de cenizas y formación de depósitos*, en comparación con un proceso de combustión convencional.

MUESTRAS	CARBÓN PUERTOLLANO	CARDO
ANÁLISIS INMEDIATO (% ar)		
HUMEDAD	4.0	5.5
CENIZAS	33.5	5.0
MATERIA VOLÁTIL	24.5	74.5
ANÁLISIS ELEMENTAL (% b.s)		
C	49	44
H	3.8	6.2
N	1.0	0.70
S	0.71	0.19
O	12	42
Cl	0.070	1.3
PODER CALORÍFICO (MJ/kg)		
HHV, w.b.	18.91	16.75
HHV, d.b.	19.70	17.73
LHV, w.b.	17.95	15.28
ANÁLISIS DE CENIZAS(g/ Kg, ar)		
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

□ Análisis de Combustibles.

➔ *Seleccionados*

Atendiendo al contenido de:

- **Azufre**
- **Compuestos alcalinos**
- **Mercurio**



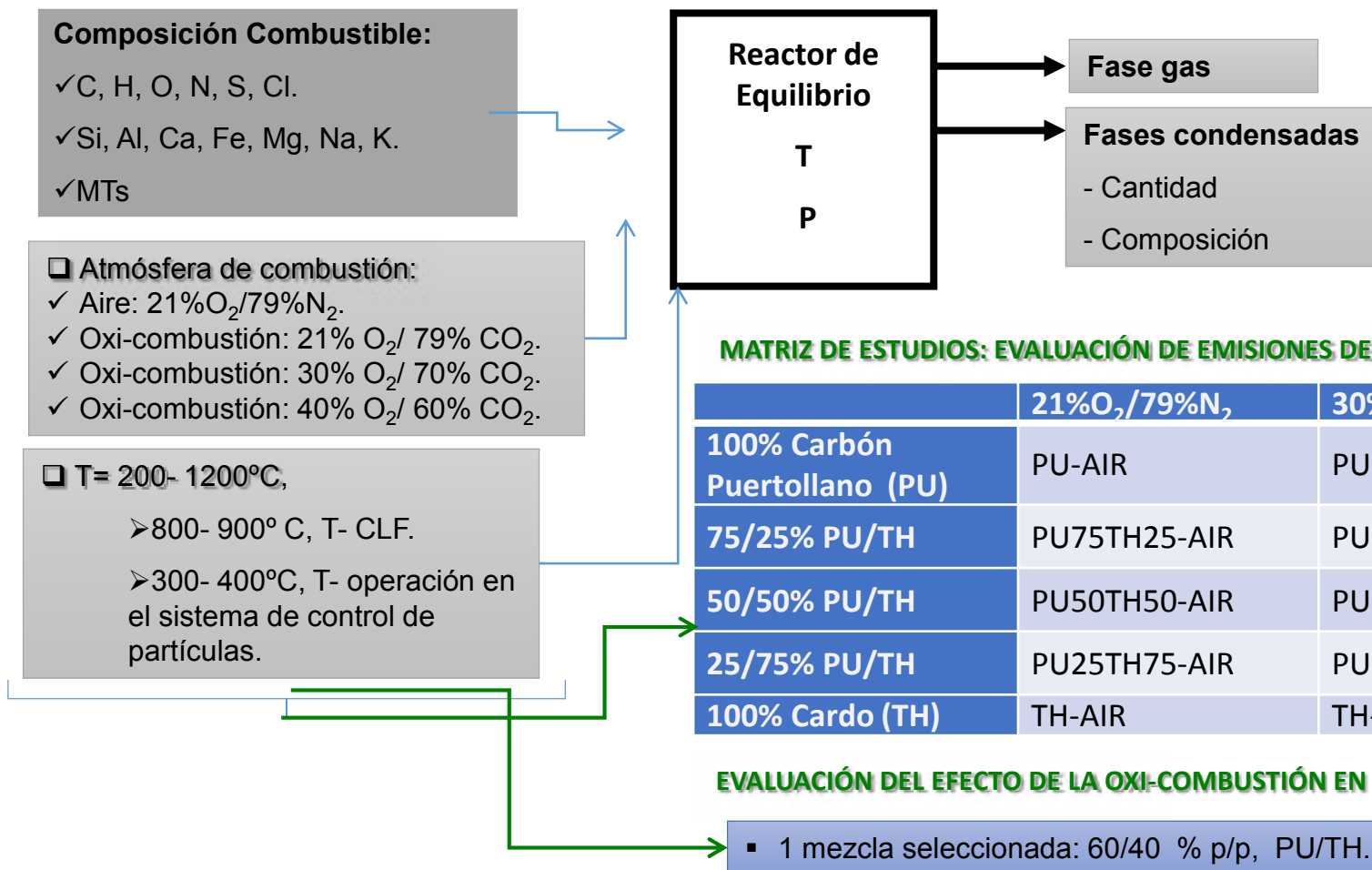
Milestone DMA-80 Direct Mercury Analyzer

- **Descomposición térmica.**
- **Conversión catalítica.**
- **Amalgamación.**
- **Espectrometría de absorción atómica**

❑ Cálculos de Equilibrio Termodinámico.

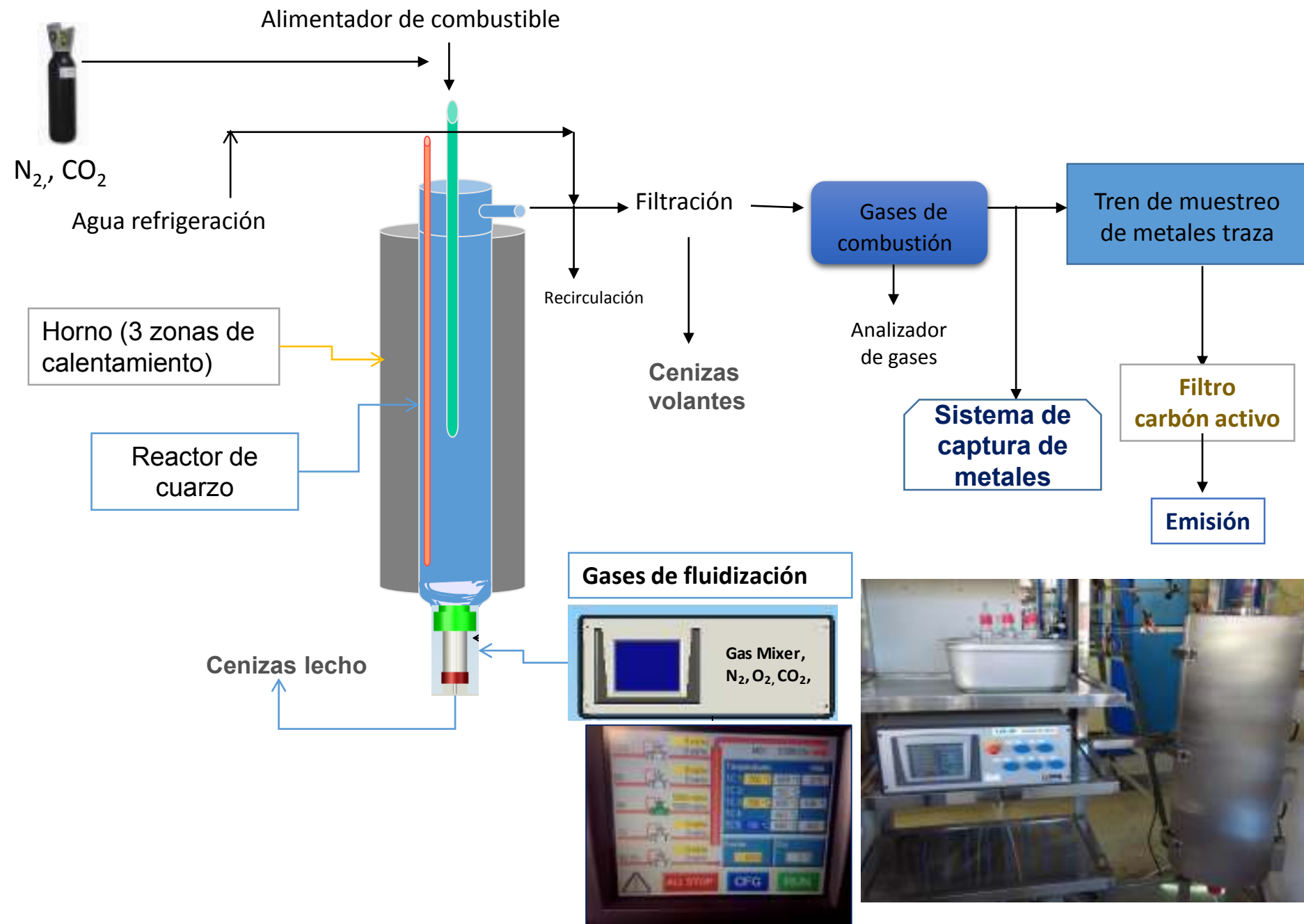
*HSC Chemistry 6.1:

Esquema del reactor de equilibrio:



❑ Reactor experimental y muestreo de gases.

✓ Métodos y Materiales



DIMENSIONES REACTOR.

- 1000 mm longitud
- 50 mm diámetro interno

Método 29 EPA

Método Ontario Hydro

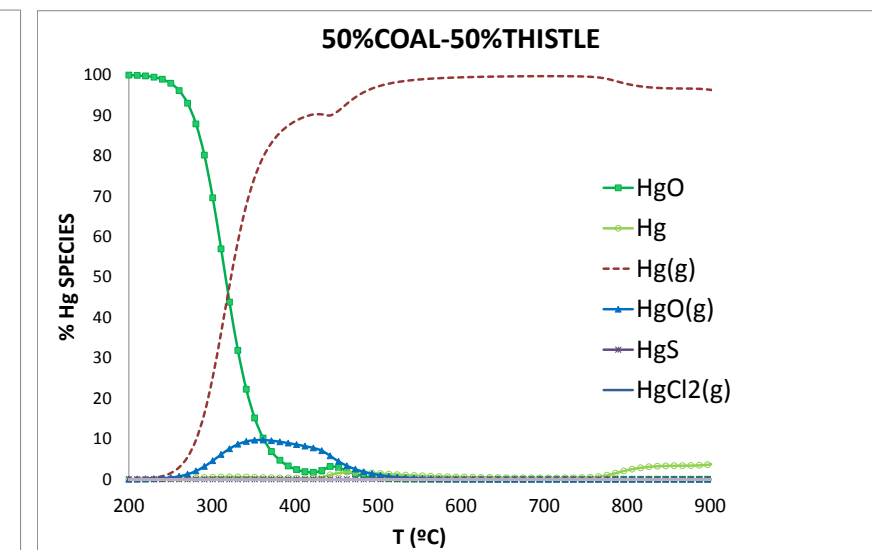
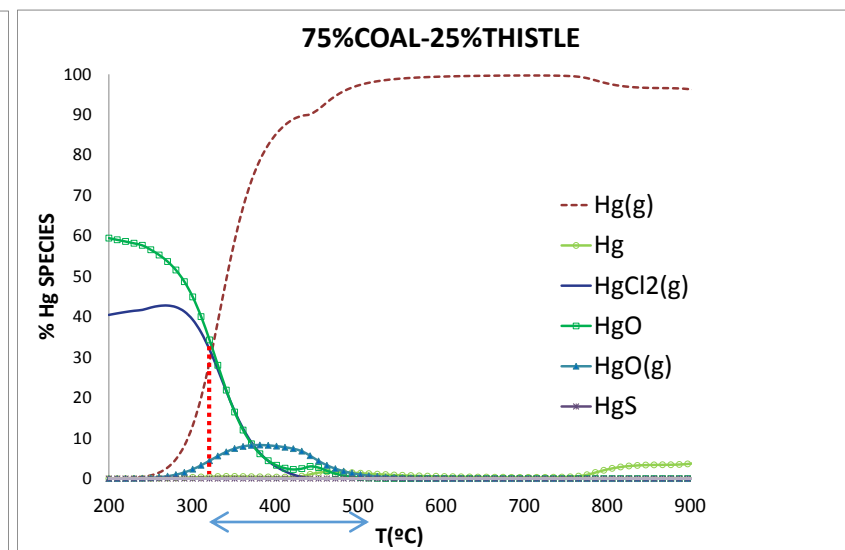
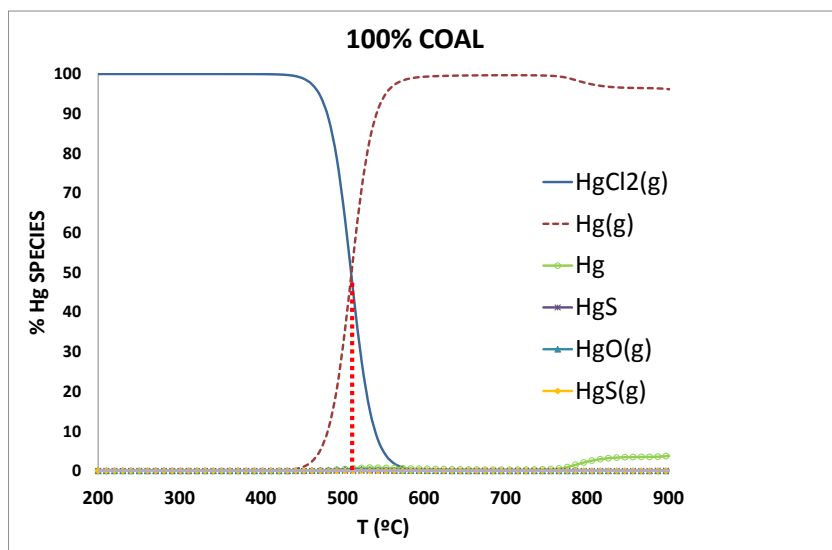
PARÁMETROS OPERACIÓN

- Temperatura: 850°C.
- Flujo Gas: 5 NI/min.
- Tasa de alimentación: 0- 2 g/min.
- Tamaño de partícula: 100-200 μm .

➤ **CIEMAT- REACTOR OXI-COMBUSTIÓN LFB.**



❑ Efecto de la adición de biomasa agrícola en un proceso de combustión convencional sobre la especiación de Hg, mediante cálculos de equilibrio termodinámico.



✓ Un 25 % (P/P) de cardo implica:

- Aumenta el rango de estabilización térmica del Hg⁰(g) increases → mayor volatilización.
- Se favorece la oxidación en forma HgO frente a HgCl₂(g).

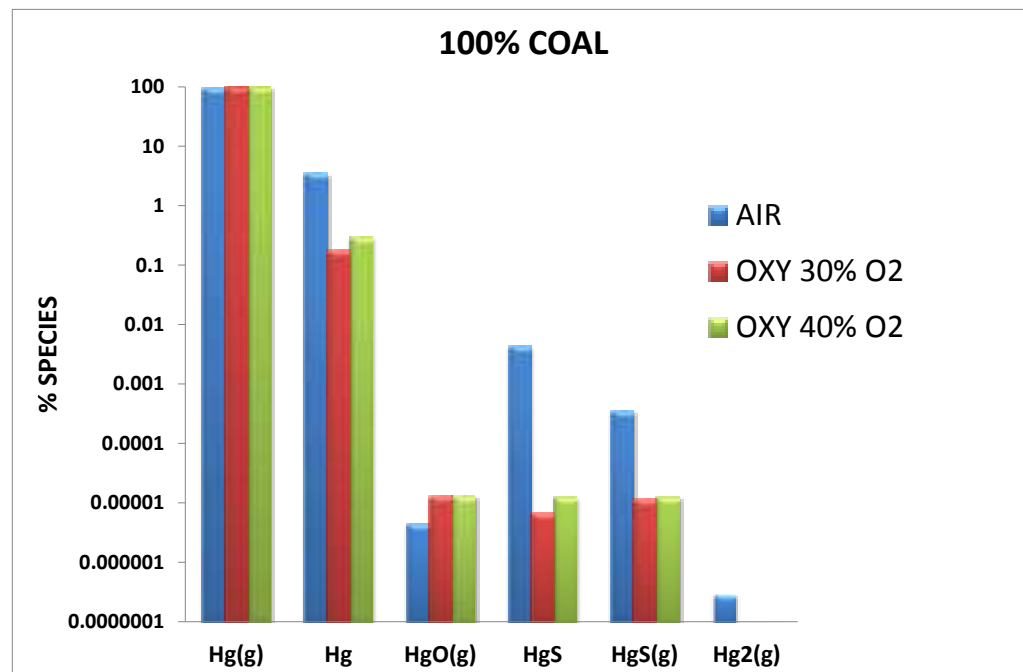
✓ Un 50 % (P/P) de cardo implica :

- Condensación como HgO a bajas temperaturas (T<400°C).

✓ **SIN DIFERENCIAS PARA MAYORES ADICIONES DE BIOMASA.**

❑ Efecto de la adición de biomasa agrícola en el reactor de oxi- combustión ($T=850^{\circ}\text{C}$). Comparación con el caso del carbón.

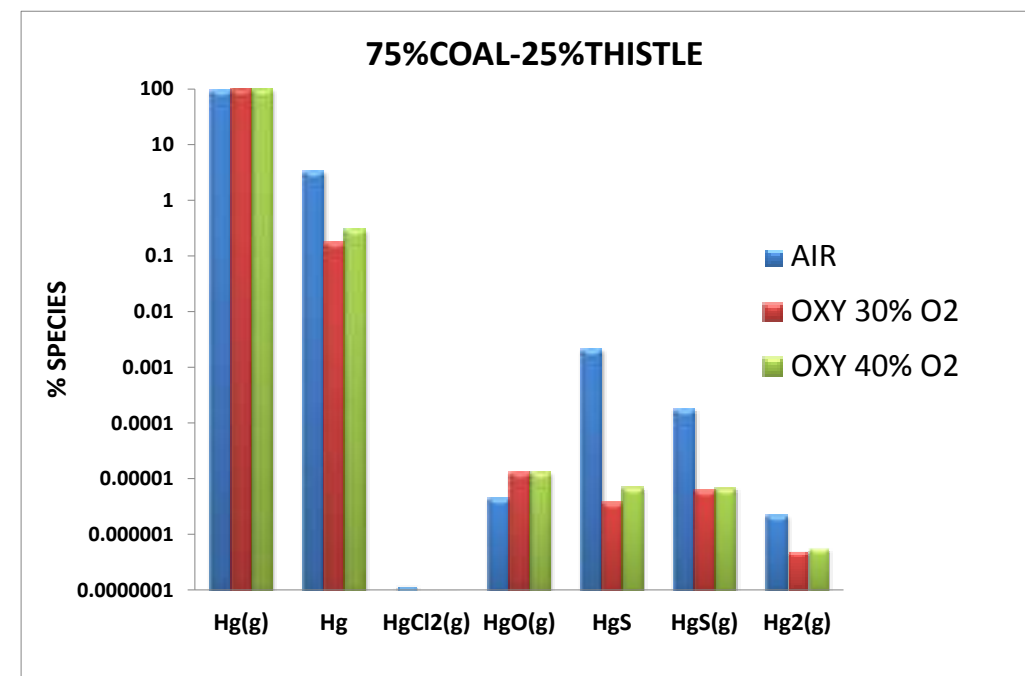
OXI-COMBUSTIÓN VS PROCESO CONVENCIONAL: CARBÓN



- ✓ Se incrementa la formación de HgO(g) .
- ✓ Disminuye la concentración de: Hg , $\text{Hg}_2(\text{g})$, HgS , HgS(g) .
- ✓ Sin cambios en $\text{Hg}^0(\text{g})$.

➤ Se reduce la condensación/ captura en el el lecho (850°C).

OXI-COMBUSTIÓN VS PROCESO CONVENCIONAL: ADICIÓN DE CARDO

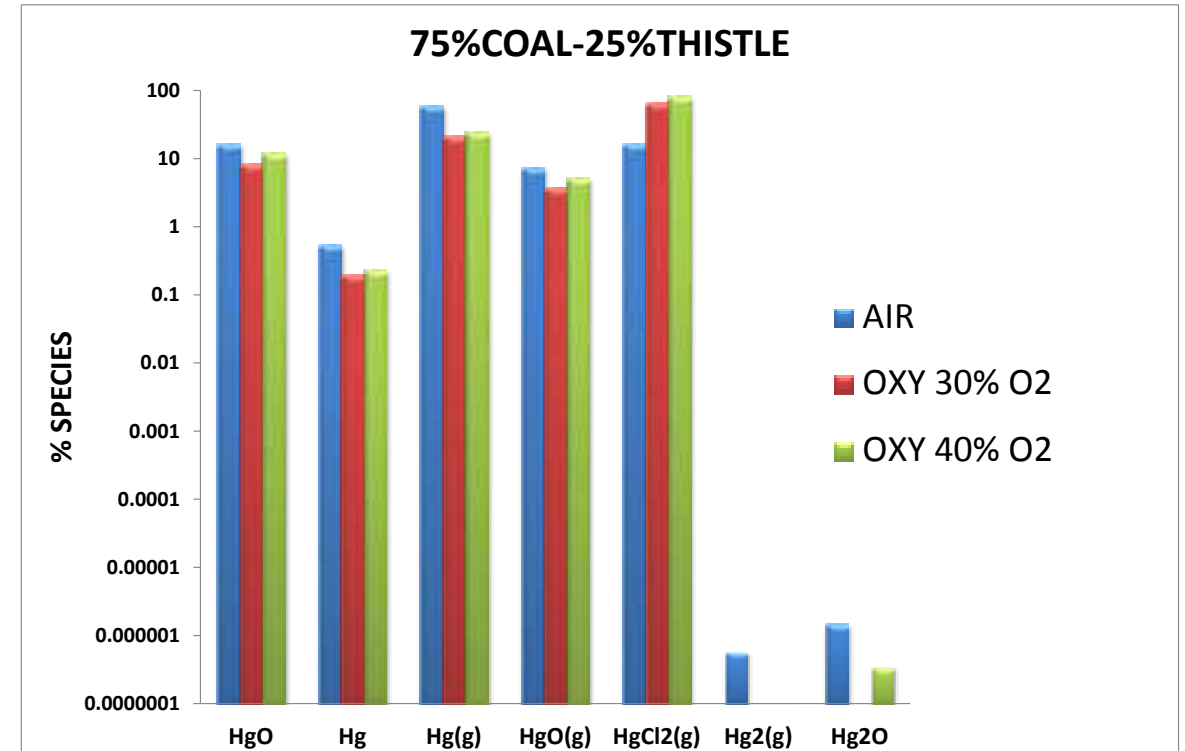
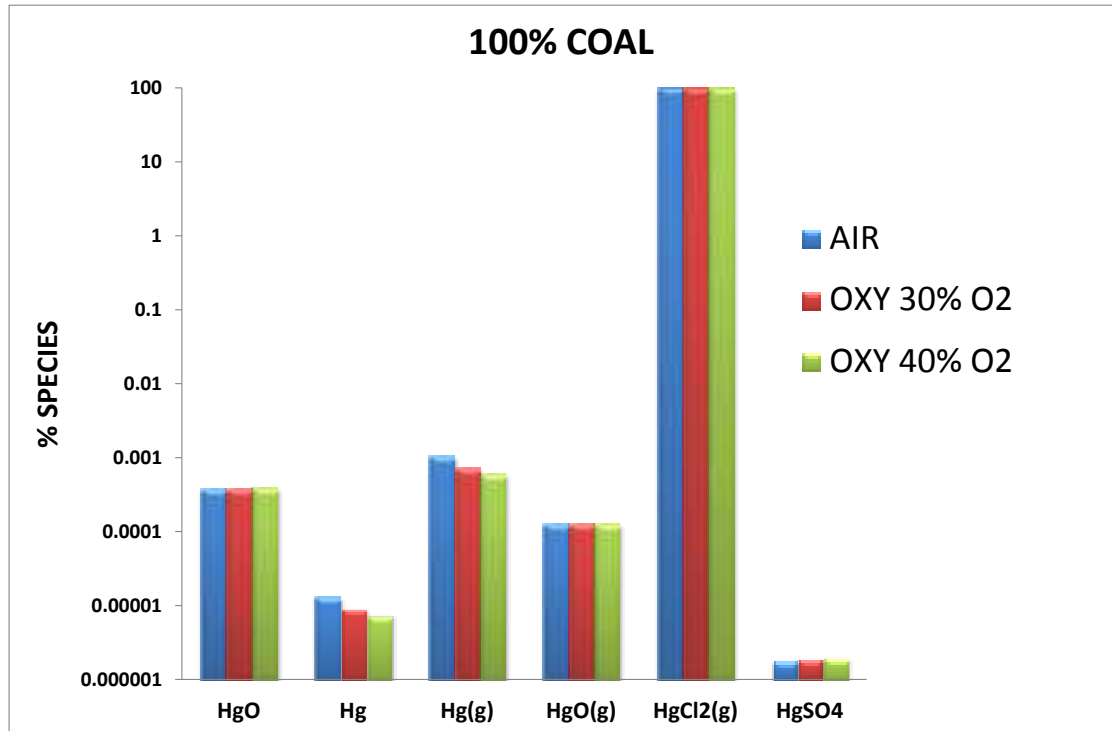


✓ Adicionando un 25 % (P/P) cardo:

- Misma tendencia que en el caso del carbón.
- Algo de oxidación como $\text{HgCl}_2(\text{g})$ en combustión con aire, que se reduce en oxi-combustión.

✓ **SIN DIFERENCIAS PARA MAYORES ADICIONES DE BIOMASA.**

❑ Efecto de la adición de biomasa agrícola en el reactor de oxi- combustión sobre la especiación en los sistemas de control de partículas (T<350°C). Comparación con el caso del carbón.



OXI-COMBUSTIÓN VS PROCESO CONVENCIONAL: CARBÓN

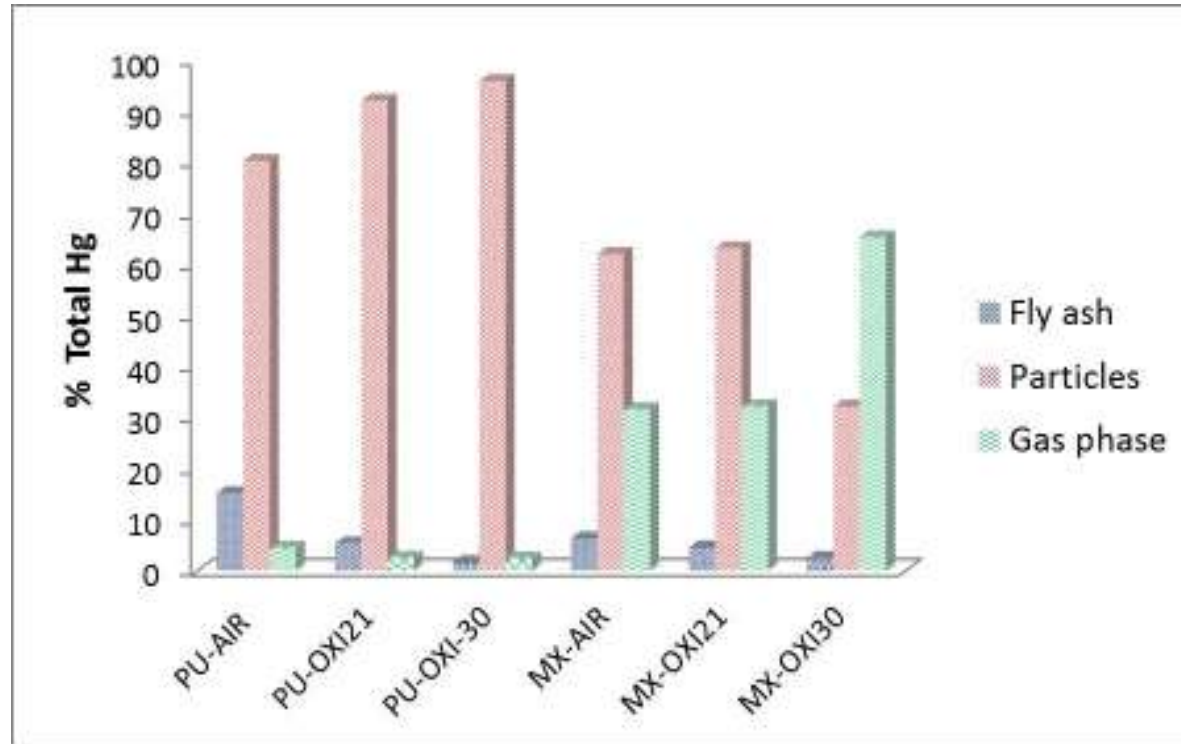
- ✓ Disminuye la volatilización como $\text{Hg}^0(\text{g})$.
- ✓ Ligero incremento en la formación de sulfatos.
- ✓ Sin cambios significativos en la especie mayoritaria $\text{HgCl}_2(\text{g})$

OXI-COMBUSTIÓN VS PROCESO CONVENCIONAL: ADICIÓN DE CARDO

*Con una adición del 25% (P/P) de cardo:

- ✓ La **oxi-combustión** ejerce mayor influencia sobre la especiación:
 - Promueve la oxidación de Hg: $\text{HgCl}_2(\text{g})$, secundariamente como óxidos.
 - Se reducen las emisiones de $\text{Hg}(\text{g})$.

Comportamiento del Hg durante los ensayos experimentales de CLFB y oxidación de carbón y mezclas carbón/cardo.



OXI-COMBUSTIÓN VS COMBUSTIÓN CONVENCIONAL

➤ **CARBÓN.**

- ✓ Incrementa la retención en partículas.
- ✓ Menor enriquecimiento en cenizas volantes.
- ✓ Reducción de las emisiones en fase gas

➤ **CO-COMBUSTIÓN**

- ✓ También se reduce el enriquecimiento en cenizas volantes.
- ✓ Mayores diferencias con el 30% v/v O₂:

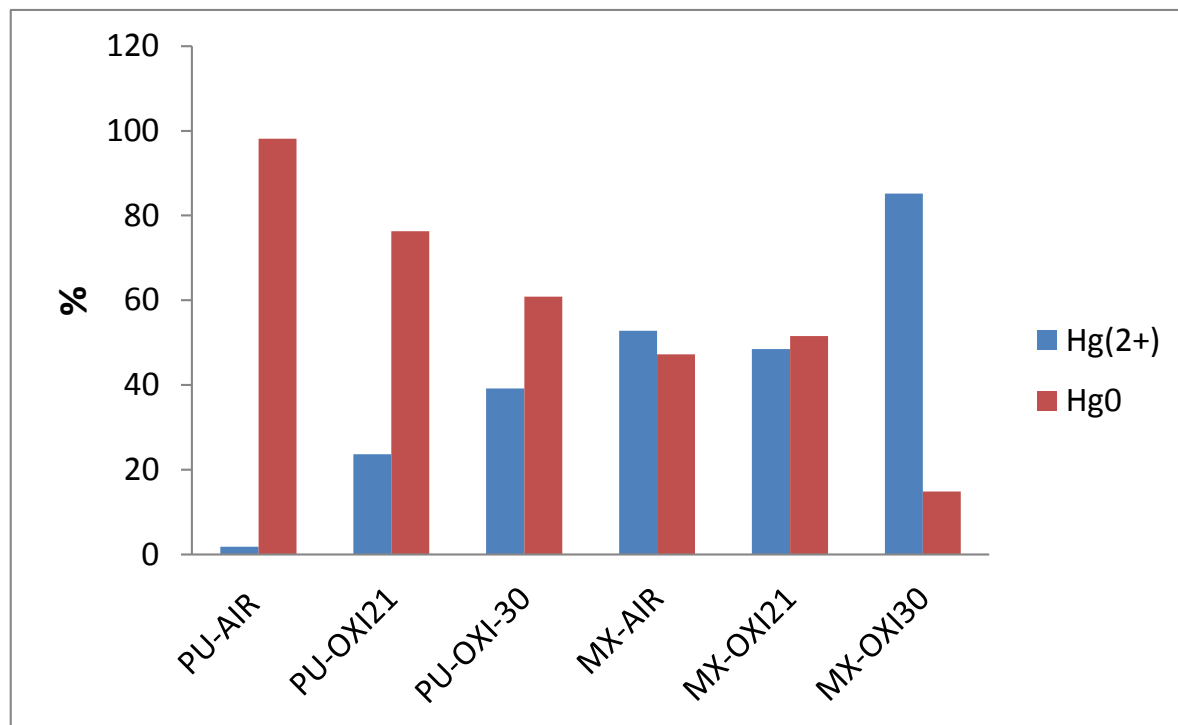
✓ **Incrementan las emisiones en fase gas.**

COMBUSTION ATMOSPHERE

FUEL	21% O ₂ /79% N ₂	21% O ₂ / 79% CO ₂	30% O ₂ / 70% CO ₂
100% Coal	PU-AIR	PU-OXI21	PU-OXI30
75/25% Coal/ /thistle mixture	MX-AIR	MX- OXI21	MX- OXI30

¿ESPECIACIÓN EN FASE GAS?

□ Especiación de mercurio en fase gas en ensayos experimentales: ONTARIO HYDRO METHOD.



OXI-COMBUSTIÓN VS COMBUSTIÓN CONVENCIONAL

➤ CARBÓN

- ✓ Reducción de la especie dominante $\text{Hg}^0(\text{g})$.
- ✓ Aumenta oxidación en fase gas.
- ✓ Pero incluso con un 30% v/v O_2 , $[\text{Hg}^0] > [\text{Hg}^{2+}]$

➤ CO-COMBUSTIÓN

- ✓ Aire: $\text{Hg}^0/\text{Hg}^{2+} \sim 1$
- ✓ Oxi-combustión:
 - ✓ Principales diferencias para $\text{O}_2 \geq 30\% \text{ v/v}$
 - ✓ Incremento significativo (80%) en la oxidación del Hg.

Oxi- combustión de carbón,

Incrementa la oxidación de Hg en fase gas ($\leq 40\%$)

Pero favorece mayoritariamente su **captura en partículas**

Biomasa agrícola en oxi-combustión,

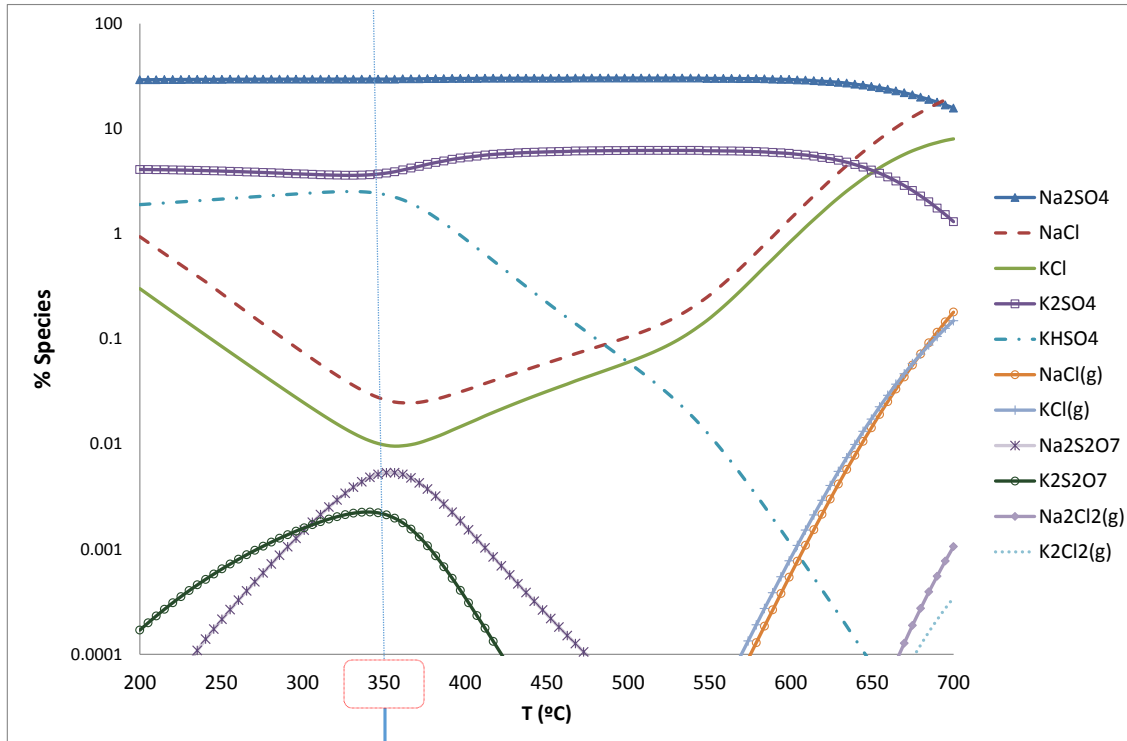
Favorece la volatilización del mercurio frente a la captura en partículas,

Pero también su oxidación en fase gas ($\leq 80\%$), en altas concentraciones de O_2

❑ Efectos del proceso de oxi- combustión de carbón/biomasa agrícola, en la formación de compuestos corrosivos.

✓ FORMACIÓN DE DEPÓSITOS EN CO- COMBUSTIÓN CONVENCIONAL A DIFERENTES TEMPERATURAS.

Mezcla de combustible: 60/40 % (P/P) Carbón Puertollano / cardo.



- ✓ A T > 350 °C se favorece la formación de cloruros,
- ✓ NaCl, KCl
 - ✓ NaCl (g), KCl(g), Na2Cl2(g), K2Cl2(g)

- ✓ A T < 350 °C, prevalecen las interacciones con el azufre,
- ✓ Na₂SO₄,
 - ✓ K₂SO₄, **KHSO₄**
 - ✓ **Na₂S₂O₇ y K₂S₂O₇**

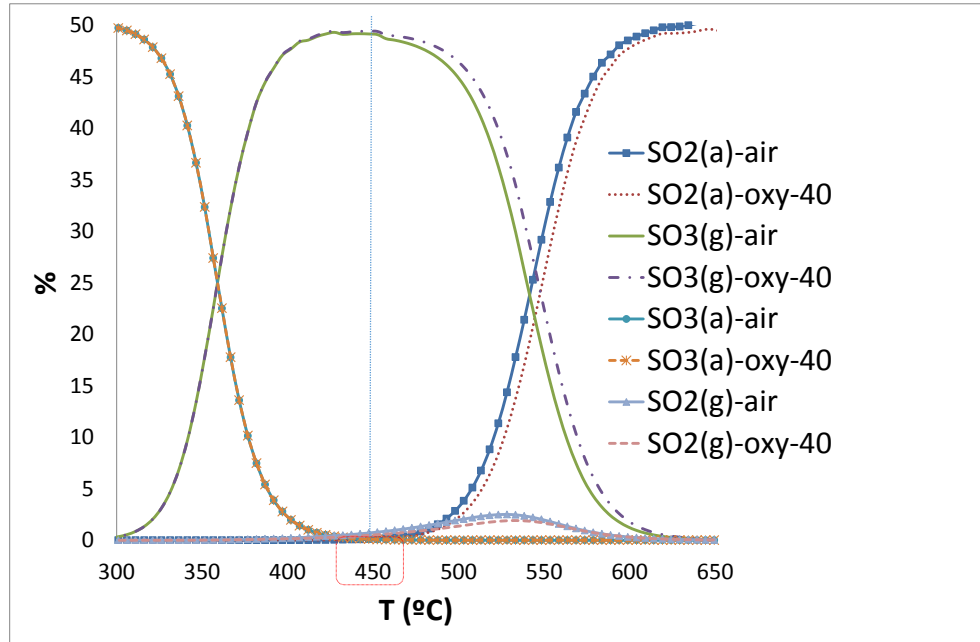


→ SO₃ vs SO₂ a 350 °C

¿Qué ocurre en OXI- COMBUSTIÓN?

❑ EFECTO DEL PROCESO DE OXI-COMBUSTIÓN EN LA FORMACIÓN DE COMPUESTOS DE AZUFRE.

SO_x PARTITIONING :AIR VS 40%O₂/60%CO₂ V/V.



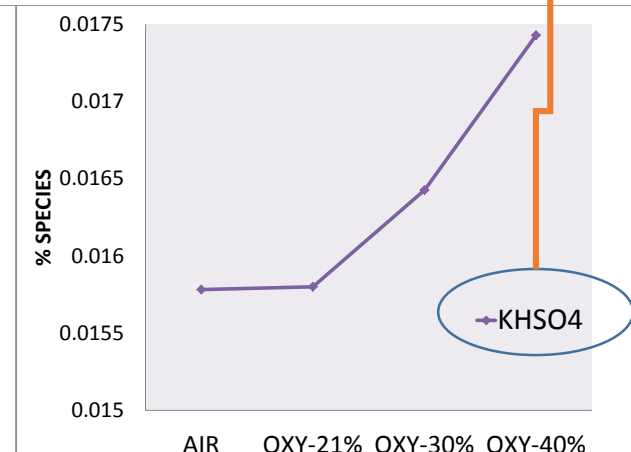
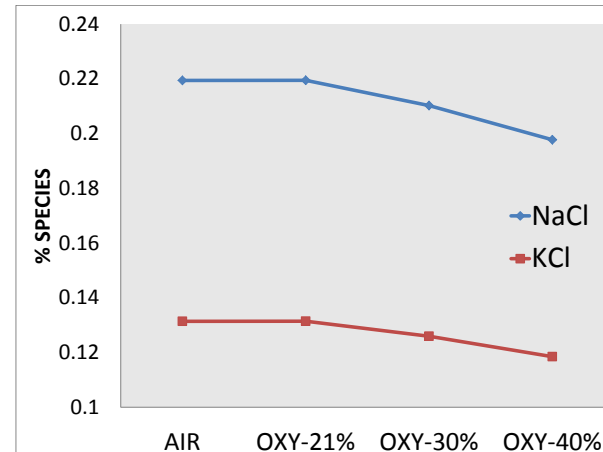
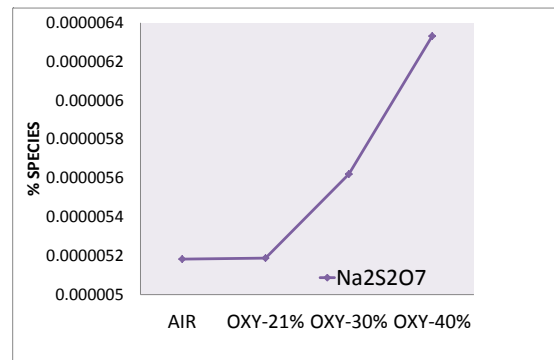
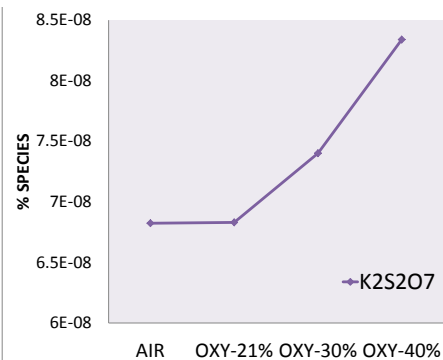
✓ **Principales cambios a 450-600 °C:**

✓ Transición de SO₃(g) a SO₂(g) a mayor T en oxi-combustión.

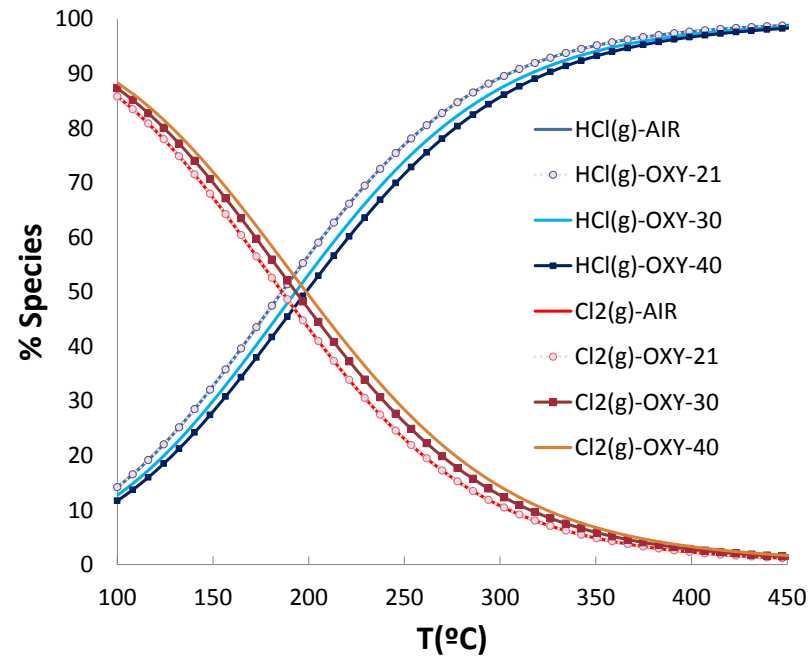
✓ **Temperatura de transición de sulfatos a cloruros aumenta.**

Efecto en la formación de depósitos a 540°C.

Disuelve incluso el tántalo!

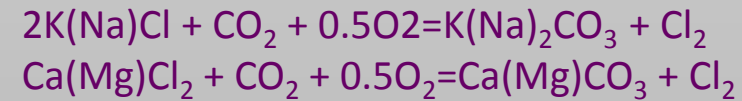


❑ EFECTO DEL PROCESO DE OXI- COMBUSTIÓN EN LA FORMACIÓN DE CLORUROS

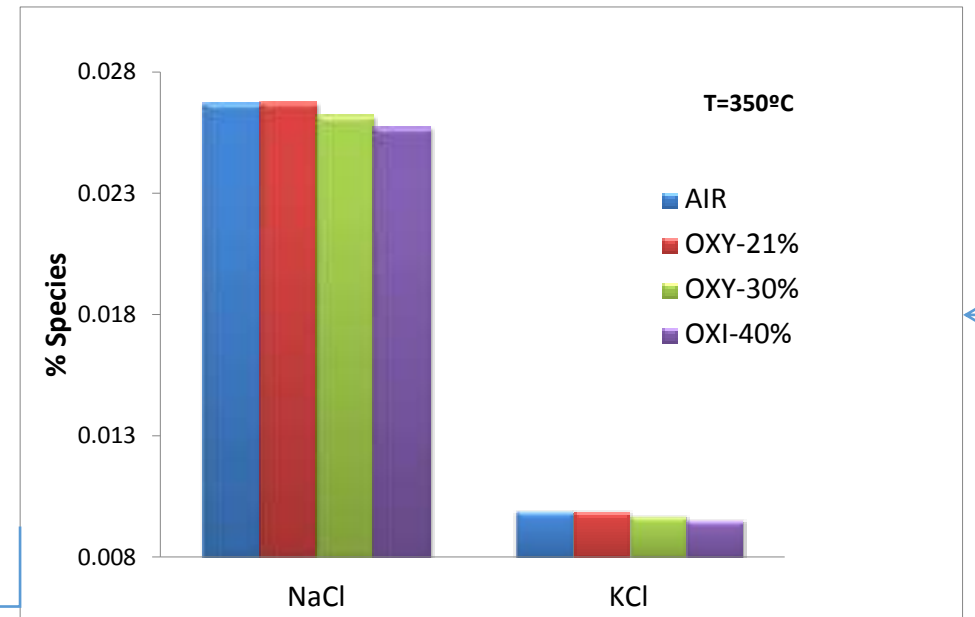
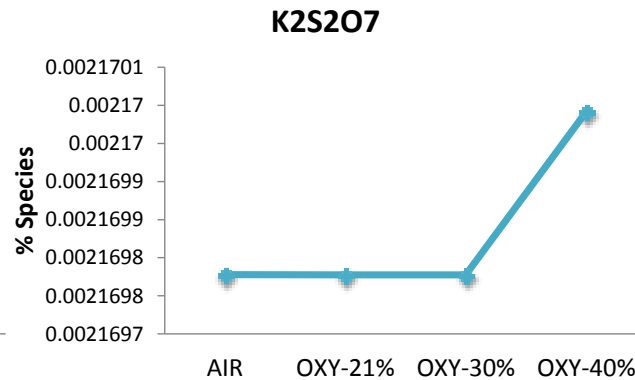
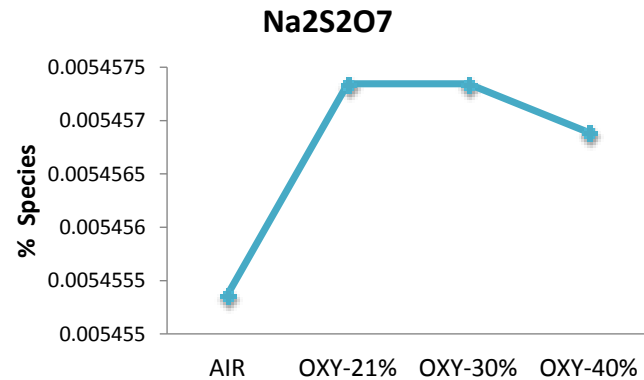


- ✓ Aire vs Oxy-21: Sin diferencias
- ✓ Cambios para $O_2 > 30\%$ v/v a $T < 400^\circ\text{C}$

- ✓ Reducción en la concentración de HCl(g)
- ✓ Aumenta $Cl_2(g)$:



Efecto en los depósitos a una T de referencia,
 $T = 350^\circ\text{C}$.



❑ Principales conclusiones:

➤ Emisiones de Hg.

❑ La adición de biomasa agrícola en combustión convencional implica:

- ✓ Mayor volatilización de mercurio como Hg^0 (estable en mayor rango térmico)
- ✓ A bajas T ($<400^{\circ}C$), se favorece $HgO/HgO(g)$ frente a $HgCl_2(g)$: *acentuado con el porcentaje de biomasa añadido.*

❑ Efectos de la oxi-combustión,

- En el caso del **carbón**, menor afección que en co-combustión.
 - Favorece principalmente la **captura de Hg en partículas** (reducción en cenizas volante y fase gas).
En fase gas, incrementa la **oxidación ($\leq 40\%$)**
- En **co-combustión**, afecta a $[O_2] \geq 30\%$:
 - Se reduce la **captura en partículas** (como Hg, HgO y Hg_2O), emitiéndose a la fase gas.
 - **Oxidación en fase gas ($\leq 80\%$)** (reducción de $[Hg(g)]$ e incremento de $[HgCl_2(g)]$)



❑ Principales conclusiones:

➤ Corrosión.

Efectos de la oxi-combustión de carbón/biomasa en la formación de depósitos.

- Tiende a **reducir** los fenómenos de **deposición de formas cloradas**
- **Favorece la formación de especies sulfatadas**, a bajas concentraciones.

→ Atención a la formación de:

- **Pirosulfatos** ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ y $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$)
- **Bisulfato potásico** (KHSO_4)



CICLO 2020



DESAFIOS Y OPORTUNIDADES EN BIOMASA Y BIOENERGÍA RURAL EN IBEROAMERICA

Organizado por Red Iberoamericana de Tecnologías
de Biomasa y Bioenergía Rural

www.cytel.org/es/rebibir

www.redrebibir.wordpress.com

redrebibir@gmail.com

Gracias Por su atención **AGRADECIMIENTOS**

*Este trabajo ha sido desarrollado dentro de dos Proyectos financiados por el
Ministerio Español de Economía, Industria y Competitividad.*

METRAOXY (Ref. ENE2010-17171)

GENERA (Ref. ENE2014-52359-C3-1-R)

PARTICIPANTES (CIEMAT)

- ✓ Dr. Alberto Bahillo.
- ✓ Dr. Manuel Benito.
- ✓ Lic. Antonio Díaz Reyes.

mluisa.contreras@ciemat.es

DEPARTAMENTO DE ENERGÍA

Unidad de Valorización Termoquímica Sostenible.

