



PROGRAMA DE APOYO
A LA POLÍTICA DE ENERGÍA
DE CUBA

CONECTANDO
CONOCIMIENTO



MONOGRAFÍA

Estudio teórico conceptual sobre la corrosión en zonas de alta temperatura de generadores de vapor de altos parámetros

Colectivo de autores

Septiembre de 2021

© Angel M. Rubio-González, Lizet Rodríguez-Machín, Pedro J. Iturria Quintero, Carlos A. Lariot Sánchez, Manuel A. Rubio Rodríguez, Daniel A. Quiroga Fernández, Ramón Piloto Rodríguez, Alejandro Duffus Scott, Luis Cabrera Castellanos, Arnaldo Lorenzo González, Ángel L. Brito Saubanell, Abel Rivas Gutiérrez, Yaniel García Lovella, 2021

© Sobre la presente edición, Editorial Feijóo, 2021



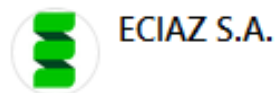
Atribución-NoComercial-SinDerivadas CC BY-NC-ND

Edición y corrección: Liset Ravelo Romero

ISBN 978-959-312-490-4



Editorial Samuel Feijóo, Universidad Central «Marta Abreu» de Las Villas,
Carretera a Camajuán, km 5 ½, Santa Clara, Villa Clara, Cuba. CP 54830



No.	Índice Contenido	Pág.
	Resumen	
1	Introducción	10
2	Desarrollo	12
2.1	Caracterización de los RAC como combustible	12
2.1.1	Disponibilidad de RAC como combustible	12
2.1.2	Alternativas de obtención y procesamiento de los RAC	15
2.1.3	Caracterización física y química de los RAC como combustible	19
2.1.4	Caracterización energética de los RAC como combustible	23
2.1.5	Caracterización de las cenizas de los RAC	24
2.2	Problemáticas para el empleo de los RAC en calderas de altos parámetros	26
2.3	Corrosión en calderas utilizando RAC como combustible	28
2.3.1	Generalidades del proceso de corrosión con biomasa	28
2.3.2	Fenómenos de termofluencia (Creep) en tubos de calderas de vapor	34
2.3.3	Evaluación de la potencial actividad corrosiva de los RAC	40
2.3.4	Actualidad del empleo industrial de los RAC y experiencias sobre sus efectos corrosivos	42
2.4	Alternativas para la disminución de la corrosión, las incrustaciones y preparar los RAC para su empleo como combustible	44
2.4.1	Alternativas tecnológicas	44
2.4.1.1	Principales alternativas tecnológicas	44
	Co-combustión	44
	Reducción de la temperatura de los gases a la salida del horno y del vapor	45
	Incremento de la temperatura de los gases de salida de la caldera	45
	Reducción del exceso de aire	46
	Recubrimientos protectores	46
	Molida de caña integral	47
	Integración de caldera de biomasa con turbina de gas	48
	Utilización de hornos de lecho fluidizado burbujeante	49
2.4.1.2	Análisis comparativo de alternativas tecnológicas	50
2.4.2	Alternativas de pretratamientos	51
2.4.2.1	Pretratamiento físico	51
	De cavitación	51
	De choque	52
	Reducción de tamaño	53
	Limpieza en seco	56
2.4.2.2	Pretratamiento químico. Lixiviación	59
2.4.2.3	Pretratamiento biológico	65
2.4.2.4	Análisis comparativo de pretratamientos	65

2.4.3	Alternativas de aditivos químicos	67
2.4.3.1	Principales aditivos	67
	Sulfato de amonio (proceso <i>Chlorout</i>) ((NH ₄) ₂ SO ₄)	68
	Amoníaco (NH ₃) o urea (CH ₄ N ₂ O)	71
	Caolín o caolinita [Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄]	72
	Halloysita (Al ₄ (OH) ₈ Si ₄ O ₁₀ .10H ₂ O)	73
	Otros aditivos a base de Al-Si	75
	Aditivos a base de S	76
	Aditivos a base de Ca	77
	Otros aditivos	78
2.4.3.2	Valoración comercial de posibles aditivos cubanos	79
2.4.3.3	Análisis comparativo de aditivos	83
2.5	Aceros utilizados en las zonas críticas de las calderas	84
2.5.1	Generalidades	84
2.5.2	Aceros inoxidable empleados en los tubos del sobrecalentador	92
2.5.3	Aceros austeníticos	94
2.5.4	Aceros ferríticos	97
2.5.5	Aceros martensíticos	99
2.5.6	Aceros utilizados en los sobrecalentadores de vapor de la industria azucarera cubana	100
2.5.7	Análisis comparativo de aceros para su uso en sobrecalentadores de vapor	101
2.6	Resumen de las consideraciones técnicas y económicas sobre las alternativas estudiadas	103
3	Conclusiones	106
4	Recomendaciones	108
5	Bibliografía	109
6	Relación de especialistas consultados	124
7	Anexos	125
8	De los Autores	127

Lista de Tablas

No.	Nombre	Pág.
1	Contenido de energía en una tonelada de caña	12
2	Potencial de RAC en masa	13
3	Composición de la biomasa cañera y los RAC	20
4	Análisis inmediato de los componentes de los RAC (%)	20
5	Humedad (%) vs tiempo de secado de los RAC	21
6	Análisis inmediato de los RAC y el bagazo (%) (base seca)	21
7	Composición elemental de los RAC y el bagazo (%) (Base seca)	22
8	Granulometría de RAC después de la cosecha mecanizada	23
9	Calor específico de combustión de los RAC	24
10	Composición mineral de los componentes de los RAC y bagazo	25
11	Composición química de la ceniza de los RAC y otras biomásas (%)	26
12	Temperatura de fusión de la ceniza de los RAC (°C)	26
13	Aceros más frecuentemente utilizados en las calderas de vapor	37
14	Temperaturas máximas del tubo de metal permitidas por el código ASME y fabricantes de calderas	38
15	Etapas del daño por termofluencia	39
16	Comparación de alternativas tecnológicas para combatir la corrosión en calderas que queman RAC	50
17	Caracterización de las instalaciones típicas cubanas para la reducción del tamaño de los RAC	55
18	Características de los tratamientos de biomasa por lixiviación	61
19	Comparación de sistemas de pretratamiento para el procesamiento de RAC para su empleo como combustible	66
20	Costos comparativos de aditivos químicos	83
21	Comparación de distintos aditivos químicos	84
22	Aceros utilizados en sobrecalentadores de vapor en la industria azucarera cubana	100
23	Comparación de diferentes aceros para su uso en sobrecalentadores de vapor	101
24	Aceros preferidos para sobrecalentadores de vapor	102
25	Aceros seleccionados para estudio y su composición química	103

Lista de Figuras

No.	Nombre	Pág.
1	Recolección de RAC en el campo	15
2	RAC disponibles después de cosecha mecanizada y limpieza de la caña	17
3	Alternativas de densificación de los RAC para su transportación	18
4	Instalación cubana de procesamiento de RAC. Refinería Chiquitico Fabregat. Villa Clara.	18
5	Picador de paja (RAC)	19
6	Equipo para la limpieza en seco de los RAC. Separación de tierra y piedra	19
7	Parámetros del vapor sobrecalentado de plantas que operan con RSU	29
8	Liberación de K, Cl y S durante la combustión en parrilla	31
9	Composición de los depósitos en diferentes zonas de la caldera usando mezclas de bagazo y RAC	32
10	Ejemplos de presencia de incrustaciones y corrosión en zonas de alta temperatura y su impacto (roturas)	33
11	Curva idealizada de Creep	36
12	Influencia del esfuerzo y la temperatura en la velocidad de deformación.	37
13	Clasificación del daño por termofluencia (Creep)-Escala de Neubauer y Wedel	39
14	Tubo de sobrecalentador de vapor con recubrimiento de ICONEL 625	46
15	Esquema de integración de una caldera de RSU y una turbina de gas	48
16	Estación de limpieza en seco de caña.	57
17	Limpieza en seco de RAC mediante tambor rotatorio	58
18	Sistema industrial de lavado de paja con agua y transporte	63
19	Eficiencia relativa de lixiviación de paja de caña con agua corriente	64
20	Punto de suministro del aditivo (sulfato de amonio). Caldera LFB de 12 MW	69
21	Estructura de la halloysita con posible ubicación de iones absorbidos	74

Resumen

Los residuos agrícolas cañeros (RAC) están constituidos por hojas secas, hojas verdes, cogollos y un cierto contenido de tierra, piedras y otros materiales. Constituyen una biomasa, renovable anualmente, por lo que son considerados una fuente renovable de energía. En Cuba se emplean los RAC desde hace décadas, pero limitados a generadores de vapor de bajos parámetros.

En el país se ha aprobado un programa para el incremento de la generación eléctrica a partir de biomasa, que contempla la instalación en la industria azucarera de generadores de vapor de altos parámetros y el empleo de los RAC como uno de los combustibles. En este programa se ha aprobado inicialmente solo el empleo de un 10 % de RAC en mezcla con bagazo. Esto responde al peligro de corrosión y deposiciones que surge cuando se queman RAC, esta decisión hace que no se prevea el empleo de todos los RAC disponibles.

Para tratar de encontrar una solución al empleo de todos los RAC disponibles, se aprobó un proyecto de investigación titulado: *Evaluación de alternativas para el incremento del porcentaje de residuos agrícolas cañeros en mezcla con bagazo como combustible en bioeléctricas*, y como parte de este proyecto se desarrolló un estudio teórico conceptual de la problemática y posibles alternativas de solución, cuyos resultados se exponen en la presente monografía. Para Cuba, la utilización de todos los RAC disponibles es una necesidad económica y ambiental.

Como parte de este estudio teórico conceptual se identificaron los orígenes de los problemas de corrosión y deposiciones cuando se queman RAC, los que son más acentuados en las zonas de alta temperatura de las calderas. Estos problemas están dados fundamentalmente por la presencia de cloro y álcalis (principalmente potasio) en la ceniza de los RAC.

Las condiciones corrosivas de los RAC quedaron demostradas al evaluar dos importantes índices valorativos de esta condición:

- Relación S/Cl que resultó ser de 0,5 a 0,83; muy inferior a 2 que es el valor a partir del cual las propiedades corrosivas del combustible disminuyen.

- Índice de álcali que resultó ser $0,37 \text{ kg}_{\text{álcali}}/\text{GJ}$. Teniendo en cuenta que cuanto mayor sea el índice de álcali mayor será el peligro de corrosión, los RAC, con este índice, crean un alto peligro.

Se identificaron un conjunto de alternativas utilizadas internacionalmente para atenuar los efectos corrosivos y de incrustaciones en generadores de vapor. Las alternativas identificadas incluyen: tecnológicas, de pretratamiento, de uso de aditivos químicos, y relativas a la selección de los aceros. Se caracterizaron cada una de las alternativas y se valoró su posible empleo en las condiciones cubanas. Como resultado se consideran como las más recomendables: a) limitar la temperatura del vapor (no superior a $540 \text{ }^\circ\text{C}$), b) empleo de recubrimientos protectores, c) limpieza en seco para eliminar elementos minerales (piedras y tierra) y d) aditivos químicos como caliza, de alto contenido de calcita (CaCO_3) y caolín. Resulta posible la utilización simultánea de varias de estas alternativas.

El proyecto evaluará las alternativas más prometedoras a nivel de laboratorio, banco y planta piloto y, finalmente, propondrá las alternativas a aplicar para, en las condiciones cubanas, poder incrementar el porcentaje de RAC a emplear en las calderas de altos parámetros de vapor.

1- Introducción

En los últimas décadas la búsqueda de fuentes renovables de energía está teniendo mucho auge motivada por la inestabilidad de los precios del petróleo a nivel mundial y la preocupación por la dependencia del mismo en el futuro, el aumento del interés de los diferentes países por la preservación del medio ambiente y el peligro por el calentamiento global (EPA, 2016). Una de las alternativas priorizada como fuente renovable de energía es el empleo de la biomasa como combustible.

Los residuos agrícolas cañeros (RAC) están constituidos por hojas secas, hojas verdes, cogollos y un cierto contenido de tierra, piedras y otros materiales. Constituyen una biomasa, renovable anualmente, por lo que son considerados una fuente renovable de energía. Su utilización como combustible no está generalizada a nivel mundial, pero sí son empleados en países como Cuba y Brasil, pero en cantidades distantes de la disponibilidad.

El empleo de los RAC en Cuba ha estado circunscrito a generadores de vapor de bajos parámetros (presiones de hasta 28 bar y temperaturas de 450 °C). Esto dado por el hecho de que la agro-industria azucarera, productora de dichos residuos y potencial natural usuario de los mismos como combustible, no dispone de generadores de vapor de mayores parámetros.

En el país se ha aprobado un programa para el incremento de la generación eléctrica a partir de biomasa (Rubio-González, et al., 2018) que contempla la instalación en la industria azucarera de generadores de vapor de altos parámetros y el empleo de los RAC como uno de los combustibles. En este programa, debido a dudas existentes sobre las consecuencias del uso de los residuos en calderas de altos parámetros y a recomendaciones de fabricantes de calderas, se ha aprobado inicialmente solo el empleo de un 10 % de RAC en mezcla con bagazo, adicional a los residuos (paja) que tiene el bagazo resultado de la materia extraña que trae la caña que se muele. Este 10 % se da para 25 % de humedad en los RAC, según la Tarea Técnica para el diseño de la caldera de la bioeléctrica del central Héctor Rodríguez. Como se demostrará en el desarrollo de esta monografía, la utilización de esa cantidad adicional solo emplea una parte de los

RAC disponibles, quedando una buena parte de ellos sin uso, los que se queman en las cercanías de las estaciones de limpieza, para reducir peligros de incendios descontrolados.

En 2017, la empresa dinamarquesa CleanTech, en reunión de ingeniería en Brasil (Dalla y Santos, 2017) propuso diseños de calderas para paja de caña y otros combustibles corrosivos y en su propuesta limitó el uso de mezclas de RAC y bagazo hasta un 30 %, sin especificar humedad. La limitante la establecen por los problemas de incrustaciones y corrosión a altas temperaturas.

En Brasil, según se reporta en (Proyecto SUCRE, 2019), en calderas proyectadas para la quema de bagazo con hasta 60 % de humedad, cuando se emplearon mezclas de bagazo y paja se tuvieron problemas de: inestabilidad en la combustión, aumento de las incrustaciones y la corrosión, disminución de la eficiencia de la transferencia de calor, aumento de la frecuencia de los mantenimientos y aumento de sus costos. Estos impactos obligaron a limitar el empleo de los RAC a mezclas de como máximo 5 a 16 % en masa (base seca). En el referido proyecto se hacen propuestas para alcanzar un 25 % con pretratamiento de la paja antes de su mezcla con el bagazo. De otros países no se encontraron estudios de este tipo.

Sin lugar a dudas, existen limitantes reales para la utilización de los RAC en proporción tal con el bagazo, que permita el empleo de todos los disponibles una vez satisfechas las necesidades de los suelos. La problemática central se centra en su impacto en las deposiciones y la corrosión sobre todo en las zonas de alta temperatura.

Los generadores de vapor de altos parámetros se instalarán en las nuevas bases energéticas que se construirán en los centrales azucareros seleccionados. A estas bases energéticas (calderas, turbogeneradores, condensadores, torres de enfriamiento, etc.) se les ha dado en llamar bioeléctricas. A los efectos de este estudio se consideran generadores de vapor de altos parámetros aquellos que tienen como mínimo presión de vapor de 42 bar y temperatura de 500 °C.

Para tratar de encontrar una solución al empleo de todos los RAC disponibles, se aprobó (por el Programa Nacional: Desarrollo de la agroindustria de la caña de azúcar) un

proyecto de investigación titulado: *Evaluación de alternativas para el incremento del porcentaje de residuos agrícolas cañeros en mezcla con bagazo como combustible en bioeléctricas*, y como parte de este proyecto se desarrolló un estudio teórico conceptual de la problemática y posibles alternativas de solución (atenuación) cuyos resultados se exponen en la presente monografía.

Para Cuba, la utilización de todos los RAC disponibles es una necesidad económica y ambiental; ciertamente, como se verá más adelante, su empleo presenta ciertas dificultades, pero, de hecho, superables, como también se verá. Su utilización deberá encararse con la misma decisión con que se enfrentó el uso del petróleo crudo cubano; si ante los problemas que conllevaba el crudo nacional no se hubiesen buscado soluciones hoy no se emplearía. Hay que encontrar soluciones para el uso de todos los RAC disponibles.

2- Desarrollo

2.1- Caracterización de los RAC como combustible

2.1.1- Disponibilidad de RAC como combustible

Los residuos agrícolas cañeros (RAC) tienen su origen en la caña de azúcar. El potencial de aporte de energía de la caña de azúcar es cuantitativamente importante y variado en sus manifestaciones. Su azúcar es un alimento de gran impacto en la dieta humana y animal y su biomasa, constituida por el bagazo (residuo industrial) y su paja (residuo agrícola), son importantes fuentes renovables de energía. El aporte energético de la caña de azúcar puede verse en la Tabla 1.

Tabla 1					
Contenido de energía en una tonelada de caña					
Parte	Humedad (%)	Fuente (Pierossi, et al., 2016)		Fuente (Linero, 2017)	
		Masa (Kg)	Energía (MJ)	Masa (kg)	Energía (MJ)
Azúcar		140	2 340	140	2 300
Bagazo	50	280	2 110	250	2 000
RAC	50	280	2 110	280	2 100
TOTALES			6 560		6 400

El bagazo ha sido utilizado como combustible en las calderas de la industria azucarera desde hace más de un siglo y el empleo de los residuos agrícolas cañeros (RAC o paja de caña) ha comenzado hace unas décadas.

La utilización de los RAC como combustibles en las calderas para la generación de vapor, tiene varios fundamentos, los más importantes son: ser un combustible renovable, estar disponible en grandes cantidades, tener buenas propiedades como combustible y existencia de tecnologías constituidas para su empleo; no obstante, su uso no está exento de riesgos y dificultades. Lo anterior ha llevado a que en casi todos los países productores de azúcar a partir de la caña, se hayan realizado estudios y proyectos con el fin de su utilización (Rubio-González, et al., 2019).

El potencial de RAC, producidos por la caña de azúcar, ha sido evaluado de diferentes formas y en diferentes países y regiones, un resumen de estos estudios puede verse en la Tabla 2.

Tabla 2 Potencial de RAC en masa			
Autor	Masa RAC respecto a la masa de caña cosechada (%)	Masa de RAC por área cosechada (trac/ha) (base seca)	Condiciones
(Suleiman, 2005)	2 - 20	7,4 – 24,3	Varios países
(Suleiman, 2005)	14,1	10,5 – 17,8	Brasil Diferentes edades de la plantación
(Suleiman, 2005)	18,2	14,1	Brasil Diferentes variedades Rendimiento agrícola 72,2 tc/ha
(Cunali, 2002)	15 - 30	4,7 – 16,6	Brasil Piracicaba
(Rubio-González, et al. 2000)		7,68 – 13,44	Cuba
(Aguilar, 2014)	30		Cuba Base seca
(Valdés, 2010)	25	23,1	Cuba No especifica humedad
(López, 2018)		32,58	Cuba No especifica humedad

Para cálculos generales del potencial de RAC disponible y considerando dejar en el campo el 50 % de los residuos, pueden emplearse los valores siguientes:

Estimado a partir del área cosechada: 10 a 14 t_{rac}/ha (base seca)

Estimado a partir de la caña cosechada: 0,140 $t_{rac}/tcaña$ (base seca)

Estimado a partir de la caña cosechada: 0,169 $t_{rac}/tcaña$ (20 % de humedad)

Estimado a partir de la caña cosechada: 0,182 $t_{rac}/tcaña$ (30 % de humedad)

A partir del anterior estimado de disponibilidad de RAC (dejando 50 % en el campo) y aplicando una base de cálculo de 0 % de humedad (0,140 $t_{rac}/tcaña$), para obtener datos comparables, se desarrolló el cálculo del porcentaje que representarían los RAC en el combustible (base seca), lo que se presenta en el Anexo I. Los resultados arrojan que, de utilizarse todos los RAC disponibles, significarían en el combustible el 48 %, cifra realmente muy importante.

Por otro lado, en el Anexo II se presenta el cálculo, en base seca, del porcentaje de RAC en el combustible (base seca) que va a las calderas, sin adición de RAC, en las condiciones normales en que se cosecha la caña en Cuba. Se calculó para un mínimo y un máximo de materia extraña (10 – 16 %, que es RAC principalmente) en la caña. El resultado es que en las calderas se está quemando de un 15 a un 22 % de RAC en base seca. Es bueno aclarar que, en Cuba, todo lo que acompaña la caña (paja (hojas verdes y secas) cogollos, tierra, piedras y otros elementos) se conoce como materia extraña.

En el Anexo II también se calculó el porcentaje de RAC (base seca) que no se utilizaría si solo se adiciona un 10 %, este resulta entre un 33 y un 42 %, lo que es una cantidad muy importante de combustible desaprovechado. De aquí la importancia del proyecto que se abordará. En la práctica, como el 10 % se suministrará con 25 % de humedad (Tarea Técnica para el diseño de la caldera) se tendrá que suministrar entre 2,2 y 2,32 t de RAC (base húmeda) por cada 100 t de caña, según el porcentaje de materia extraña en la caña (entre 10 y 16 %).

Sobre la base de todo lo anterior, se puede considerar que las calderas nunca operarán con menos de 15 % de RAC en base seca, por lo tanto se propone que los estudios que

se realicen sobre corrosión con RAC deberán ser hechos para los valores de 10, 20, 30 y 40 % de RAC adicionales en mezcla con bagazo (base seca).

2.1.2- Alternativas de obtención y procesamiento de los RAC

Los RAC pueden ser obtenidos recolectándolos del campo una vez efectuada la cosecha de la caña o en las estaciones que limpian la caña, separándola de la paja, los cogollos y otras materias indeseables (tierra, piedras, etc.) (Rubio-González, et al., 2019).

Los RAC colectados en el campo o en las estaciones de limpieza siempre están constituidos por, una parte vegetal (hojas secas y verdes y cogollos) y una parte mineral (tierra y piedras). La parte vegetal contiene también elementos minerales (no combustibles) los que después de la combustión pasaran a ser parte de la ceniza. La tierra de la parte mineral tiene una parte combustible y otra no combustible que integrará también la ceniza. Las piedras de la parte mineral, según su tipo, podrá sufrir diferentes transformaciones químicas y finalmente integrar la ceniza. Nótese que la ceniza tiene varias fuentes y estará constituida por un gran número de sales y óxidos.

Un sistema típico de recolección en el campo se muestra en la Figura 1. El sistema está constituido por una máquina que colecta y agrupa la paja en hileras (hileradora), un equipo que recoge la paja y la empaca y equipos para izaje y transportación de las pacas al almacén de combustible.



Figura 1
Recolección de RAC en el campo

Los especialistas agrícolas consideran que la recolección en el campo no puede ser más allá del 50 % para evitar afectaciones al suelo. En Colombia se han realizado importantes estudios sobre el impacto sobre el suelo de la remoción de la paja. En (Muñoz-Arboleda, 2011) se concluye que: *...altas dosis de fertilización no son suficientes para compensar el efecto negativo de la remoción de residuos de los campos de caña.*

En Brasil se aplicó, en algunos centrales, la recogida con máquinas forrajeras resultando un material de densidad de 70 a 120 kg/m³, con impurezas minerales de 9 a 25 % y una granulometría (parecida al bagazo) con 90 % de la masa de partículas menores de 12,5 mm. Dado que se transportaba a granel, la distancia máxima económicamente recomendable resultó de 5 a 10 km. Este sistema no se está usando en la actualidad. El principal problema de este sistema fue el intenso desgaste de las cuchillas y sufrideras de las máquinas forrajeras. Se aplicó también un sistema de empaque, pero esto implicó sistemas de desempaque y trituración, que se construyeron con capacidad para procesar 25 t/h de paja empacada. Las desempacadoras fueron de martillos y cuchillas. La paja para su empaque debe tener menos de 15 % de humedad. El consumo de energía fue de 25,57 kWh/tpaja. Las desempacadoras sufrieron importantes desgastes por la parte mineral de la paja (Proyecto SUCRE, 2019).

La recolección de los RAC que quedan en el campo (respetando la cantidad que debe quedar para preservar el suelo) tiene tantos adeptos como detractores. Se le señalan muchas ventajas y desventajas. La solución de esta problemática no es objetivo del proyecto, por lo que su valoración no se ha incluido en esta monografía.

En la Figura 2 se presenta la cosecha mecanizada y una estación de limpieza de caña, donde los RAC separados de la caña quedan disponibles. A la estación llega la caña, cosechada por las combinadas cañeras, con gran cantidad de paja y en la estación soplándole aire se separa y queda limpia la caña. La eficiencia de limpieza de este sistema en seco es de alrededor del 60 %.



Figura 2

RAC disponibles después de cosecha mecanizada y limpieza de la caña

Resulta interesante que en los últimos años, en Brasil, se ha accionado para aumentar la cantidad de materia vegetal y usarla como combustible para disponer de más energía en los ingenios. Una de las variantes aplicadas ha sido reducir la eficiencia de limpieza de la caña de las máquinas cosechadoras, deteniendo el ventilador secundario y desacelerando el primario. De esta forma, el 50 % de la materia vegetal se deja en el campo y el otro 50 % se transporta al ingenio junto con la caña de azúcar (Vélez, 2010).

Los RAC, tanto colectados en el campo como obtenidos en la estación de limpieza, tienen una significativa contaminación con tierra, piedras y otras materias indeseables, todo lo que contribuirá a incrementar su contenido de ceniza (Nakashima et al., 2017).

En general, la transportación de los RAC puede ser: a granel, empacados, briqueteados o peletizados. La decisión de la alternativa responde esencialmente a una evaluación económica, la que depende sobre todo de la distancia a que serán transportados; el modo de combustión en que finalmente se empleen puede influir en la decisión. En la Figura 3 se muestran varias alternativas de densificación de los RAC para su traslado.

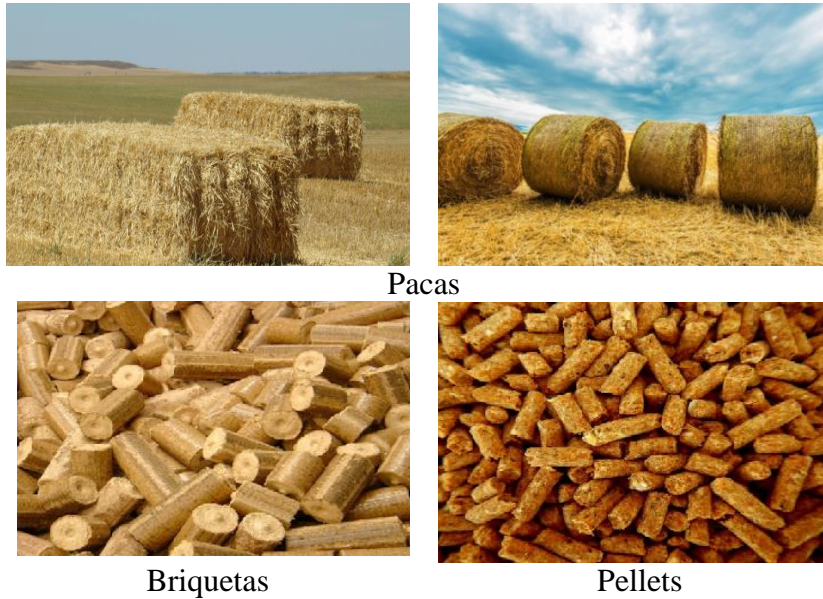


Figura 3
Alternativas de densificación de los RAC para su
transportación

Para el empleo de los RAC como combustible en las calderas es necesario procesarlos para: reducir su granulometría (llevarla a dimensiones similares a las del bagazo) y limpiarlos, eliminándoles la tierra, las piedras y otras materias indeseables. Existen diferentes sistemas para reducir su granulometría pero los más generalizados se basan en sistemas de cuchillas (Rubio-González, et al., 2019). Ver Figura 4.



Figura 4
Instalación cubana de procesamiento de RAC
Refinería Chiquitico Fabregat. Villa Clara.

Los sistemas de cuchillas pueden ser de diferentes tipos, otro de los muy utilizados se muestra en la Figura 5 (Rubio-González, et al., 2019).



Figura 5
Picador de paja (RAC)

En cuanto a la separación de tierra, piedras y otras materias indeseables el sistema más empleado es el de tambor rotatorio perforado, ver Figura 6 (Rubio-González, et al., 2019).



Figura 6
Equipo para la limpieza en seco de los RAC. Separación de tierra y piedra

2.1.3- Caracterización física y química de los RAC como combustible

En la Tabla 3 se presenta la composición de la biomasa cañera dando el porcentaje en masa de cada uno de los componentes de la planta después de la cosecha. Con iguales características se da la composición de los RAC pero en este caso referidos a base húmeda (inmediatamente después de la cosecha) y base seca. En ambos casos en la composición de los RAC predominan las vainas y las hojas secas.

Tabla 3		
Composición de la biomasa cañera y los RAC		
Composición de la biomasa cañera		
Componente		Contenido (%)
RAC	Cogollos y hojas verdes	8,44
	Vainas y hojas secas	19,74
Caña	Tallos limpios	71,82
Fuente: (León-Martínez, 2013)		
Composición de los RAC		
Componente	Base húmeda (%)	Base seca (%)
Vainas y hojas secas	71	81
Hojas verdes	24	17
Cogollos	5	2
Fuente: (Pierossi, 2016)		

En la Tabla 4 puede verse la humedad de cada uno de los componentes de los RAC en el momento de su cosecha y el análisis inmediato de cada uno de ellos en base seca. Se destaca la alta humedad de los cogollos, mientras que el análisis elemental en base seca es muy similar para los diferentes componentes.

Tabla 4			
Análisis inmediato de los componentes de los RAC (%)			
Componente	RAC		
	Hojas secas	Hojas verdes	Cogollos
Humedad	13,5	67,7	82,3
Análisis inmediato en base seca			
Ceniza	3,9	3,7	4,3
Carbón (fijo)	11,6	15,7	16,4
Volátiles	84,5	80,6	79,3
Fuente: (Suleiman, 2005)			
Nota: Muestras libres de tierra, piedra y materias indeseables			

La humedad de los RAC en el momento de su cosecha y su secado en el tiempo resultan muy importantes para su utilización como combustibles, por ello ha sido evaluada por varios autores. En la Tabla 5 pueden verse algunas evaluaciones.

Tabla 5						
Humedad (%) vs tiempo de secado de los RAC						
Referencia	Original	Tiempo de secado				
		1 día	2 días	3 días	4 días	(Otro tiempo)
Suleiman, 2005	50			30		15 (15 días)
Rubio, 2015 (*)	60	45	36	26	20	
Valdés, 2010		68	56	46	42	
Aguilar, 2014	40-60					
Pierossi, 2016	30-40					15 (10 días)
Cunali, 2002	15,68 – 30,5					
Cunali, 2002 (**)						20-30 (7 días)

(*) Secados en plataforma de centro de limpieza
(**) Reporte de un experimento hecho en el central Romana, República Dominicana, por P. A. López (1987)

En general la humedad original de los RAC reportada es alta (30 – 60 %) y el secado a valores entre 20 y 30 % puede lograrse en tiempos de 4 a 7 días.

En la Tabla 6 se presenta el análisis inmediato de los RAC, dado por diferentes autores, y se incluye también el del bagazo con fines comparativos.

Tabla 6				
Análisis inmediato de los RAC y el bagazo (%) (base seca)				
Autor	Combustible	C (fijo)	Volátiles	Ceniza
Aguilar, et al., 1996	RAC	9,10	83,90	7,00
Rodríguez, 1992	RAC	9,63	83,16	7,21
Fernández, 2016	RAC	6,60	84,20	9,20
Rodríguez-Machín, 2018a	RAC	20,8	73,90	5,30
Nota: Muestras de RAC tomadas en el campo				
Aguilar, et al., 1996	Bagazo	13,90	83,60	2,50
Suleiman, 2005	Bagazo	18,00	79,90	2,20
Fernández, 2016	Bagazo	8,80	88,60	2,60
Rodríguez-Machín, 2018a	Bagazo	18,30	79,80	1,90

Lo más significativo es el alto contenido de ceniza de los RAC en comparación con el bagazo.

En la Tabla 7 se presenta el análisis elemental de los RAC dado por diferentes autores. Dada su condición de biomasa (combustible joven) en la composición elemental se presenta un alto contenido de oxígeno. En estos estudios de nuevo se pone de manifiesto el alto contenido de ceniza de los RAC al compararlos con el bagazo.

Tabla 7							
Composición elemental de los RAC y el bagazo (%)							
(Base seca)							
Referencia	O	N	C	H	S	Cl	A
RAC							
Rubio-González, 2015	42,32	0,40	44,80	5,15	0,12		7,21
Aguilar, et al., 1996	44,30		42,40	6,30			7,00
Rodríguez, 1992	45,61	0,43	48,28	5,55	0,13		7,21
Fernández, 2016	43,22	0,53	41,40	5,10	0,15	0,40	9,20
Conadesuca, 2016	44,30		42,40	6,30			7,00
Linero, 2017	44,70	0,69	47,9	6,40	0,10	0,2	9,00
Rodríguez-Machín, 2018a	48,80	0,50	40,10	5,30			
Proyecto SUCRE, 2019		0,5 0,6	38 42	5,5 7,0	0,12 0,20	0,2 0,4	6,00 20,0
Bagazo							
Rubio-González, 2015	44,00	<0,4	47,00	6,50	<0,1		2,50
Linero, 2017	48,20	0,40	45,60	5,80		0,02	3,20
Rodríguez-Machín, 2018a	47,80	0,20	44,10	6,00			1,90
Proyecto SUCRE, 2019		0,3	40 44	6,00 7,00	0,09 0,11	0,02 0,05	2,00 8,00
Nota: A contenido de ceniza							

El alto contenido de ceniza de los RAC, en comparación con el bagazo, tiene dos explicaciones:

- a) Los RAC están constituidos por las partes de la planta en que ocurre la fotosíntesis, por lo que las sales (que constituirán después la ceniza) son abundantes.
- b) Los RAC no sufren el proceso de lavado con agua (imbibición) que se hace a los tallos durante la molienda de la caña (sucesivas compresiones) y que disuelve buena parte de la tierra y de las sales minerales (futura ceniza después de la combustión) que se van con el jugo (guarapo) y no con las fibras (bagazo) que se obtienen al final del proceso de molienda.

La presencia de cloro y azufre en los RAC (aunque en pequeñas cantidades) es muy importante a los efectos de los procesos de corrosión en los metales de las calderas. Lo reportado además revela que es mayor la presencia de estos elementos químicos en los

RAC que en el bagazo. El resto de los elementos químicos varían en rangos similares en los dos combustibles.

Los RAC recolectados en el campo, después de una cosecha manual de la caña, tienen el ancho normal de las hojas de la planta y longitudes que pueden llegar a ser superiores a 1 m. En el caso de su recolección después de una cosecha mecanizada la longitud disminuye significativamente, en la Tabla 8 puede verse un análisis granulométrico.

Tabla 8	
Granulometría de RAC después de la cosecha mecanizada	
Tamaño (longitud) (mm)	Contenido en masa (%)
Hasta 50	7,58
De 50 a 100	9,87
De 100 a 200	29,77
Más de 200	52,75
Total	100
Fuente: (Valdés, 2010)	

Nótese que predominan las partes con longitudes superiores a los 100 mm y las de 50 o más son más del 90 % lo que hace que sus dimensiones sean muy superiores a las del bagazo, lo que obliga a su reducción para el suministro a las calderas.

2.1.4- Caracterización energética de los RAC como combustible

El calor específico de combustión es la propiedad más importante de los combustibles, en la Tabla 9 se dan algunos valores para los RAC. Su calor de combustión, en comparación con el bagazo, disminuye por su alto contenido de ceniza, pero aumenta por lograr valores de humedad inferiores y en suma en el momento de su combustión proporciona mayor cantidad de energía por unidad de masa de trabajo (base húmeda). Generalmente los RAC se queman con humedades inferiores a 30 % mientras que el bagazo se quema con 50 %.

Tabla 9			
Calor específico de combustión de los RAC			
Referencia	Calor específico de combustión (kJ/kg)		Observaciones
	Inferior (CECI)	Superior (CECS)	
Pierossi, 2016	12 960		15 % de humedad
Rubio, 2015	12 400		20 % de humedad
Aguilar, et al., 1996		18 788	0 % de humedad
Rodríguez, 1992		15 895	0 % de humedad
Valdés, 2010		18 185	No especifica humedad
Mathier, 2012	11 825		25 % de humedad
Fernández, 2016		14 620	Humedad de equilibrio
Cunali, 2002	14 929 12 537	18 079 16 672	Trabajo realizado por Zulauf (1985) con diferentes variedades y lugares de Brasil 0 % de humedad
Conadesuca, 2016		18 788	0 % de humedad
Linero, 2017		12 900 9 400	15 % de humedad 35 % de humedad
Rodríguez-Machín, 2018		16 700	7,2 % de humedad
Proyecto SUCRE, 2019	6 000 15 000	16 000 18 000	

Con la finalidad de facilitar cálculos de ingeniería, partiendo de los datos de la Tabla 9 se establecieron modelos lineales para el cálculo de los calores específicos de combustión inferior y superior, en función de la humedad (H) de los RAC, los que se presentan seguidamente:

$$\text{CECI} = 13833 - 73.56 \cdot H \text{ (kJ/kg)} \quad (R^2=0.953)$$

$$\text{CECS} = 18287 - 268.51 \cdot H \text{ (kJ/kg)} \quad (R^2=0.952)$$

2.1.5- Caracterización de la ceniza de los RAC

La composición química de la ceniza de un combustible resulta muy importante por el impacto de estos elementos en los metales de las calderas, en particular cuando se opera a altos parámetros del vapor. En la Tabla 10 se muestra un reporte de la composición mineral de los componentes de los RAC comparado con el bagazo. Resulta muy interesante que las hojas verdes y los cogollos tienen mucho más contenido de minerales que las hojas secas, en especial de K₂O, P₂O₅ y MgO. Es necesario destacar

que, en este caso, se trata de hojas que se secaron en la planta (muerte biológica) no hojas cortadas verdes y secadas artificialmente, por lo que es de esperar que en ese proceso de secado natural, los minerales que contenían (cuya participación en la fotosíntesis es clave) emigraron a la planta como medida de preservación y de ahí resulta su baja presencia en las hojas secas. En cuanto al cogollo, está constituido por las hojas en formación que deben salir al exterior cargadas de minerales para facilitar la fotosíntesis.

Tabla 10				
Composición mineral de los componentes de los RAC y bagazo				
Compuesto	Hojas secas	Hojas verdes	Cogollos	Bagazo
(g/kg base seca)				
P ₂ O ₅	0,5	2,0	2,5	0,5
K ₂ O	2,7	13,3	29,5	1,7
CaO	4,7	3,9	2,6	0,7
MgO	2,1	2,2	2,5	0,5
Fe ₂ O ₃	0,9	0,5	0,2	2,3
Al ₂ O ₃	3,5	1,4	0,5	2,3
(mg/kg base seca)				
CuO	<0,06	<0,06	<0,06	--
ZnO	9	15	35	--
MnO ₂	169	120	155	62
Na ₂ O	123	128	119	45
Fuente: (Suleiman, 2005)				

En la Tabla 11 se dan dos análisis de la composición química de la ceniza de los RAC, es significativa la diferencia entre ambos trabajos (muestras diferentes), pero es destacable también que lo reportado sobre otras biomásas es igualmente muy variable, lo que apunta a que la composición química de la ceniza de las biomásas puede ser muy diferente y que depende de muchos factores no siempre controlados o conocidos.

El contenido de álcalis en la ceniza de los RAC es superior al del bagazo lo que resulta muy importante a los efectos de su influencia en los procesos de corrosión de los metales de las calderas, especialmente en aquellas que operan con altos parámetros de vapor.

	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O
RAC (1)	40,20	1,80	0,50	2,20	1,1	25,0	1,2
RAC (2)	64,71	1,37	13,77	6,22	--	7,87	
Bagazo (1)	36,52	1,53	2,69	4,16	3,35	22,04	0,27
Bagazo (2)	82,70	1,10	3,00	3,50	--	4,60	
Residuos forestales (2)	17,78	1,58	45,46	7,48	2,78	8,52	2,13
Cáscara de arroz (2)	94,10	0,85	0,55	0,95	0,06	2,10	0,11
Madera (2)	12,80	5,20	45,20	0,90	--	1,10	
Marabú (3)	--	11,46	46,53	3,40	--	5,22	0,58
(1) Fuente: (Fernández, 2016)				(3) Fuente: (Rubio-González, et al., 2021)			
(2) Fuente: (Rubio-González, 2015)							

La temperatura de fusión de la ceniza es una propiedad también muy importante en los combustibles por su influencia en los procesos de incrustación y de corrosión. En la Tabla 12 se dan los valores reportados para la ceniza de los RAC y para el bagazo.

	RAC	Bagazo	Fuente
Deformación	650 – 730	1000 -1100	(Rubio-González, 2000)
Hemisferio	1280 – 1360	1200 - 1300	
Fusión	1280 – 1435	1300 - 1500	
Inicial de fusión (Atm. oxidante)	1085		(Golato, 2017)
Inicial de fusión (Atm. reductora)	1119		

La temperatura de fusión de la ceniza de los RAC es inferior a la de la ceniza del bagazo lo que los hace potencialmente más peligrosos.

2.2- Problemáticas para el empleo de los RAC en calderas de altos parámetros

En general se considera que el uso de algunas biomásas, especialmente los RAC, con fines energéticos, es limitado, debido a problemas de mantenimiento como consecuencia de la sinterización, la formación de depósitos e incrustaciones y la corrosión, todo lo que reduce la eficiencia de la caldera y aumenta los costos de producción de energía (Prabhakar et al., 2010). Estos problemas están relacionados

principalmente con las especies que contienen las cenizas, especialmente cloro y potasio. El gas de combustión que se produce al quemar biomasa es complejo y da como resultado un gas altamente corrosivo.

Todo lo apuntado hasta aquí pone en evidencia que existen varias cuestiones que tienen que ser atendidas para un empleo seguro de los RAC como combustibles en calderas de altos parámetros, las más significativas son:

Alto contenido de ceniza

El alto contenido de ceniza en los RAC crea varias situaciones a tener en cuenta en el diseño y la operación:

- La acumulación de ceniza en la parrilla (fija, vibratoria, viajera o de cualquier tipo) será mayor, lo que impactará en la operación, especialmente en los ciclos de limpieza
- La cantidad de ceniza volátil será también superior, lo que influirá en la selección, diseño y operación del sistema de depuración de gases.
- Los depósitos de ceniza sobre las superficies de transferencia de calor tendrán una tendencia al aumento, lo que deberá ser tenido en cuenta en el diseño (dimensiones del horno y velocidad de los gases en particular) y en la operación del sistema de limpieza (sopleteado). Se pueden identificar dos tipos de depósitos: escoria (*slagging*) que se forma sobre superficies expuestas a las llamas e incrustaciones (*fouling*) que se forman sobre las superficies no expuestas directamente a las llamas.

Baja temperatura de fusión de la ceniza

Las bajas temperaturas de fusión de la ceniza incrementan las posibilidades de incrustaciones (y de hecho la corrosión, sobre todo en zonas de alta temperatura). La combinación de la baja temperatura de fusión con el empleo de altas temperaturas en el horno o la creación de zonas puntuales de altas temperaturas, puede conducir a la sinterización (cristalización) de la ceniza, que provoca la creación de incrustaciones muy difíciles de eliminar. El valor de la temperatura de fusión deberá considerarse en el diseño (durante el balance térmico del horno) para lograr temperaturas de salida de

gases del horno por debajo de dichas temperaturas de fusión. Durante la operación es poco lo que puede hacerse, solo controlar se cumplan los parámetros térmicos del horno. Esta problemática es dominada por los diseñadores de calderas por lo que se considera resuelta.

Tamaño de las partículas

El tamaño de las partículas (muy superiores a las del bagazo) obliga a concebir obligatoriamente un sistema para la reducción de su granulometría. Esta problemática se considera también resuelta. Existen sistemas de cuchillas y de molinos para la reducción del tamaño de las partículas.

Presencia de álcalis, cloro y azufre en la ceniza

La mayor presencia de álcalis (sobre todo potasio), cloro y azufre en la ceniza volátil, acelerará los procesos de corrosión. Esto deberá ser valorado durante el diseño en la selección de los aceros (sobre todo de los sobrecalentadores) y en la definición de las normas de operación.

En resumen puede expresarse que la problemática fundamental a atender es la relacionada con el alto contenido de ceniza y la presencia en ella de álcalis, cloro y azufre, todo lo que acelera los procesos de ensuciamiento y corrosión de los metales de la caldera, sobre todo en las zonas de alta temperatura. A la evaluación de la problemática de la corrosión y la identificación de alternativas para su posible atenuación, cuando se emplean los RAC como combustible, se dedica fundamentalmente la presente monografía.

2.3- Corrosión en calderas utilizando RAC como combustible

2.3.1- Generalidades del proceso de corrosión con biomasa

Durante el proceso de combustión, una parte de la ceniza formada queda en la parrilla y otra (la mayor parte) es arrastrada por los gases; la ceniza arrastrada se conoce como ceniza volátil. Esta interacciona directamente con las partes metálicas del generador de vapor (principalmente con los tubos que conforman las superficies de intercambio de

calor), reaccionando con los óxidos superficiales y metales, favoreciendo el desarrollo de reacciones químicas que producen degradación en los metales de las tuberías. Adicionalmente, la ceniza volátil produce incrustaciones que afectan la transferencia de calor y la eficiencia de la caldera y son causantes también de erosión y desgastes en los tubos. Todos estos fenómenos negativos incrementan la frecuencia de los mantenimientos, los recambios e incrementan los costos de la generación de vapor y por ende de la electricidad.

A partir de la tendencia en las últimas décadas de incrementar el uso de la biomasa como fuente renovable de energía, en las calderas de las primeras centrales térmicas que se construyeron para operar con biomasa como combustible, la temperatura del vapor sobrecalentado se limitó a los 450 °C, resultado de la experiencia con el uso de residuos. A 450 °C, la velocidad de oxidación es pequeña y sigue una ley parabólica, pero a 650 °C, la velocidad se incrementa y tiene una relación casi lineal. (Berlanga-Labari y Fernández-Carrasquilla, 2006).

En (Bianchi et al., 2014) se presenta un estudio, en Italia, de un significativo número de plantas de residuos sólidos urbanos (RSU) donde se valoran los parámetros del vapor sobrecalentado empleados. Ver Figura 7. Nótese que la mayoría de las plantas no sobrepasan los 450 °C de temperatura del vapor sobrecalentado y una buena parte de ellas se mueven en el rango de presión entre 35 – 45 bar.

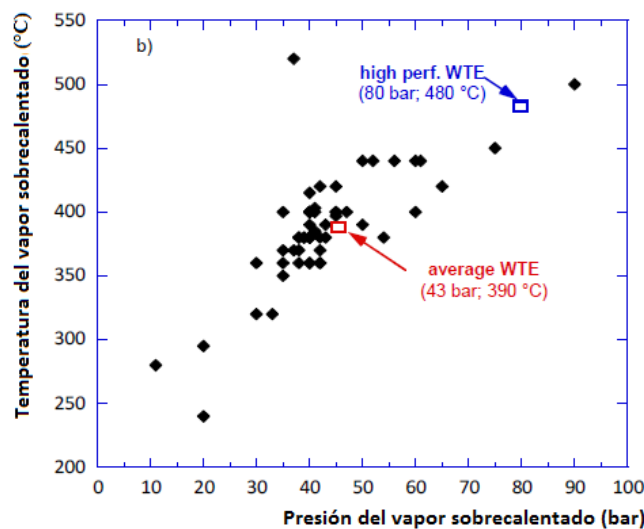


Figura 7
Parámetros del vapor sobrecalentado de plantas que operan con RSU
Fuente: (Bianchi et al., 2014)

El establecimiento de ese límite de temperatura evitó la creación de situaciones peligrosas ante la corrosión, pero con posterioridad, la necesidad de incrementar la eficiencia de las plantas incrementando los parámetros del ciclo (Rankine) llevó al empleo de valores superiores de vapor sobrecalentado y hubo que comenzar a enfrentar los problemas de la corrosión.

El comportamiento de la ceniza de las biomásas en la caldera depende en buena medida de sus características, altos contenidos de minerales originan ceniza de bajo punto de fusión y alto potencial corrosivo, donde el K y el Na reaccionan con el Cl en fase gaseosa formando cloruros, pudiendo llegar a depositarse sobre las superficies metálicas y generar, bajo determinadas condiciones, corrosión (Rubio-González, et al., 2019).

El cloro presente, durante el proceso de combustión, también puede combinarse con el agua proveniente de la biomasa, de la combustión de su hidrógeno y de la humedad del aire usado en la combustión, causando problemas de corrosión acelerada en las superficies metálicas expuestas a los gases y a la acción del calor (temperatura) (Gutierrez, et al, 2016). De hecho la presencia de cloro permite la formación de HCl(g) y el $\text{Cl}_2(\text{g})$ que provocan corrosión en fase gaseosa.

El azufre y el cloro tienen una gran influencia en el comportamiento termodinámico del potasio durante la combustión de la biomasa, donde por lo general, el cloro incrementa la volatilidad del potasio, que se encuentra principalmente como KCl(g) y KOH(g) en la fase gaseosa. A las temperaturas de trabajo de los sobrecalentadores de vapor, el potasio condensa como sulfato, cloruro y silicato, formando depósitos sobre los tubos. Por lo general, el sulfato de potasio es la única fase sólida estable, siempre que exista suficiente cantidad de azufre en el sistema (Berlanga-Labari y Fernández-Carrasquilla, 2006).

Por otro lado, algunos elementos (por ej. K, Cl) en alta concentración en la biomasa, forman principalmente sales inorgánicas solubles en agua, como óxidos, nitratos y cloruros, que pueden volatilizarse fácilmente durante la combustión, lo que conduce a una alta movilidad de los álcalis (Shao, Y., et al. 2012).

Autores como (Berlanga-Labari y Fernández-Carrasquilla, 2006) sugieren que la sulfatación de los cloruros alcalinos en los depósitos, los convierte en responsables del aumento de la corrosión. Los cloruros de potasio depositados reaccionan con el $\text{SO}_2(\text{g})$ y/o el $\text{SO}_3(\text{g})$ formando sulfatos de potasio y liberando $\text{HCl}(\text{g})$. El ácido clorhídrico reacciona con metales como Fe, Cr y Ni formando cloruros metálicos volátiles. Estos últimos se difunden a través del depósito (incrustación) hacia áreas con más altas presiones de $\text{O}_2(\text{g})$ donde puede reaccionar con el oxígeno para formar óxidos metálicos y liberar $\text{HCl}(\text{g})$ o $\text{Cl}_2(\text{g})$ que se pueden difundir de nuevo hacia la superficie metálica, reiniciando el proceso. De esta manera, la reacción neta conduce a un transporte continuo del metal desde la inter-cara metal-óxido hasta zonas de mayor presión parcial de oxígeno en el gas circulante, repitiéndose el proceso.

Existen otros dos sistemas de reacciones químicas que contribuyen al proceso de corrosión de los metales: reacción entre las especies cloradas de las incrustaciones y los óxidos metálicos formados y reacciones debidas a compuestos clorados fundidos.

En la Figura 8 puede verse la distribución y vías que toman los diferentes elementos químicos, principales causantes de los procesos de corrosión, durante un proceso de combustión de biomasa en un horno de parrilla.

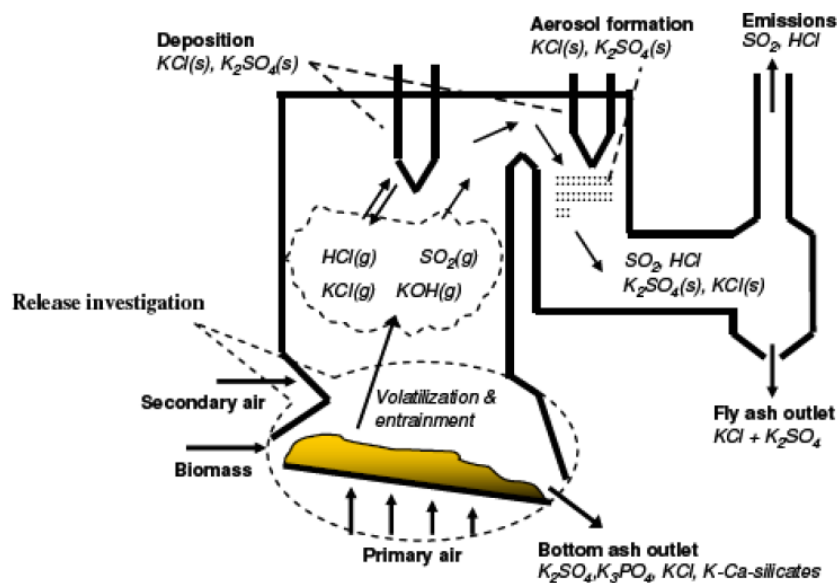


Figura 8
Liberación de K, Cl y S durante la combustión en parrilla
Fuente: (Funcia, I., 2015)

La presencia de azufre y agua(g) puede conducir a la formación de ácidos que condensan a bajas temperaturas, sobre todo en la zona de los economizadores y calentadores de aire, incrementando la corrosión de sus superficies.

En resumen puede expresarse que los procesos de corrosión en los metales de las calderas, cuando se emplea biomasa como combustible, se ven incrementados por la presencia de Cl, S, K y Na. Y como la presencia de estos elementos es superior en los RAC que en el bagazo, es indudable que cuando se empleen como combustible deberán adoptarse medidas de precaución desde la etapa de diseño hasta la de explotación.

Un estudio muy amplio sobre los procesos de corrosión utilizando biomasa, se realizó mediante el proyecto CORBI con financiamiento europeo, los principales resultados pueden verse en (Corbi, 2021).

En la literatura consultada no se encontraron estudios específicos sobre los mecanismos de la corrosión utilizando RAC como combustible, solamente en (Proyecto SUCRE, 2019) se presentan los resultados del análisis de la concentración de algunos elementos químicos importantes en los depósitos en diferentes regiones de la caldera, usando mezclas de bagazo y RAC (pero sin aclarar el porcentaje de la mezcla). Los resultados se muestran en la Figura 9.

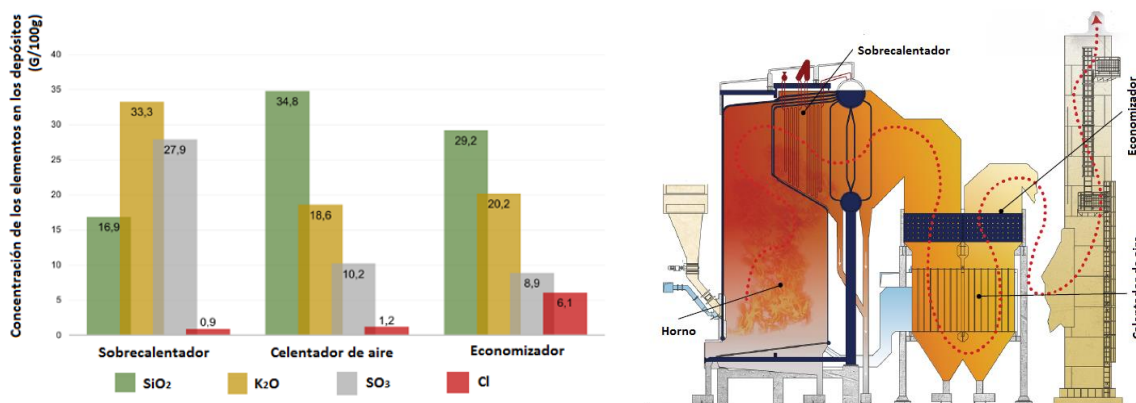


Figura 9
Composición de los depósitos en diferentes zonas de la caldera
usando mezclas de bagazo y RAC
Fuente: (Proyecto SUCRE, 2019)

Resulta interesante que el azufre y el potasio son máximos en el sobrecalentador, no así el cloro que resulta mínimo. El silicio tiende a depositarse en zonas de menor velocidad de gases y el cloro en zonas de menor temperatura. El posible análisis comparativo entre calentador de aire y economizador se complejiza pues este último tiene una etapa antes del calentador de aire y otra después.

En (Dalla y Santos, 2017) se valora que cuanto mayor es el contenido de cloro mayor es el riesgo de corrosión a altas temperaturas y cuanto mayor es el contenido de azufre mayor es el riesgo de corrosión a bajas temperaturas.

En la Figura 10 se muestran algunos ejemplos e impactos de las deposiciones y la corrosión a altas temperaturas con el uso de combustibles corrosivos.



Figura 10
Ejemplos de presencia de incrustaciones y corrosión en zonas de alta temperatura y su impacto (roturas)

En el epígrafe dedicado a los aceros de calderas se ampliará sobre algunos de los mecanismos de corrosión presentes en las calderas.

2.3.2- Fenómenos de termofluencia (Creep) en tubos de calderas de vapor

La termofluencia (Creep) es definida como una deformación dependiente del tiempo, a elevada temperatura y esfuerzo constante. La temperatura a la cual comienza el Creep depende de la composición química del acero. Uno de los factores más críticos que determinan la aptitud para el servicio de los componentes de las calderas de vapor es su comportamiento al Creep. Debido a la activación térmica, los materiales pueden lentamente y continuamente deformarse aún bajo carga constante (esfuerzo) y eventualmente fallar (Viswanathan, 1993).

El código ASME (2015), para calderas y recipientes a presión, reconoce al Creep y la deformación por Creep como limitaciones de diseño a elevadas temperaturas y proporciona los valores de esfuerzos permisibles para todas las aleaciones usadas en el rango del Creep. Uno de los criterios usados en la determinación de esos esfuerzos permisibles es el 1% de expansión del Creep, o deformación, en 100,000 horas de servicio (French, 1991).

El Creep de los materiales es clásicamente asociado con la plasticidad dependiente del tiempo bajo un esfuerzo fijo a una elevada temperatura, a menudo mayor a $0.5 T_m$, donde T_m es la temperatura absoluta de fusión.

El conocimiento del mecanismo que controla la deformación por Creep está basado sobre una combinación de relaciones empíricas de resultados de modelos micromecánicos, aunque un número de otras descripciones teóricas significativas han sido presentadas. El entendimiento del Creep como fenómeno de degradación, está basado principalmente sobre una relación de los resultados de varias investigaciones independientes (Viswanathan, 1993 y Mukherjee, 2002), y a partir de ellas, el creep es descrito por la ecuación:

$$\dot{\varepsilon} = A \left(\frac{\sigma}{G} \right)^n \exp \left(\frac{-Q_c}{KT} \right)$$

Donde A es aproximadamente constante para un material dado, n es el exponente de la tensión, G es el módulo elástico al corte, y Q_c es la energía de activación para el Creep y K la constante universal de los gases. Esta ecuación describe la dependencia de la velocidad del Creep sobre las dos variables clave, la temperatura y la tensión. Valores específicos de n y Q_c están asociados con mecanismos de Creep específicos. Así, caracterizando la tensión y la dependencia de la temperatura de la velocidad del Creep, es posible identificar el mecanismo para un acero en particular. Comúnmente, es observado que la energía de activación para el Creep es la misma, así que para difusión; por consiguiente, el término $\exp -Q_c/KT$ es remplazado por el coeficiente de difusividad D .

No obstante, que una variedad de mecanismos y ecuaciones han sido propuestos en la literatura, Viswanathan (1993), los ha clasificado en dos categorías básicas: (1) mecanismo basado en la difusión y (2) mecanismo basado en el movimiento de las dislocaciones.

El fenómeno de Creep se pone de manifiesto en un grupo de componentes industriales sometidos a condiciones de trabajo, que combinan la acción de carga mecánica y temperatura; como ejemplo se pueden mencionar, los tubos que transfieren calor en los generadores de vapor y las tuberías destinadas a la conducción de dicho vapor a los equipos que lo utilizan (Fernández-Fuentes et al., 2021).

Las exposiciones durante largo tiempo a temperaturas elevadas y tensiones, producen cambios en la estructura del material, generan y hacen crecer defectos internos y por lo tanto producen un deterioro de las propiedades funcionales del mismo.

El comportamiento de un material, ante el Creep, es función de varios factores físico-químicos, tales como la composición química y la estructura. Cada composición química y cada estructura, tienen un comportamiento típico a una determinada temperatura y tensión, el cual es definido por la curva de Creep. La Figura 11, muestra una curva idealizada de Creep.

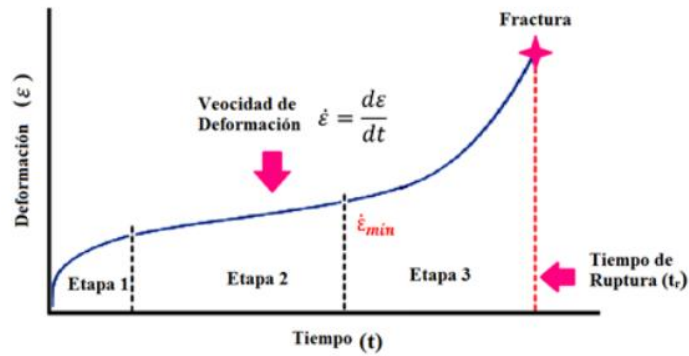


Figura 11
Curva idealizada de Creep
Fuente: (Soriano, 2018 y French, 1991)

La curva muestra una deformación inicial instantánea que podría ser completamente elástica, o que podría incluir un componente plástico a temperaturas normales, se supone usualmente que esta deformación inicial es todo lo que ocurre, pero no es cierto. La deformación inicial es seguida por una deformación dependiente del tiempo a tasa decreciente, conocida como fluencia primaria o transitoria. Durante esta etapa, la tasa de endurecimiento excede la tasa de recuperación, creándose la pendiente que disminuye progresivamente. Esta fase primaria es de duración bastante corta.

En la práctica, se observa comúnmente que la tasa de fluencia secundaria (segunda etapa) es aproximadamente constante. Finalmente, la tasa de recuperación excede a la tasa de endurecimiento por un monto creciente hasta que ocurre la fractura. Esta etapa final es llamada fluencia terciaria, aquí ocurre la fractura de Creep. En esta tercera etapa, fluencia terciaria, se produce una aceleración de la velocidad de fluencia hasta la rotura final. Este tipo de rotura se denomina frecuentemente ruptura, y se produce debido a cambios microestructurales y/o cambios metalúrgicos; por ejemplo, la separación de los bordes de grano y la formación de fisuras internas, cavidades y huecos (Junco y Noa, 2021, Soriano, 2018 y French, 1991).

Existen diferentes formas de la curva de Creep en dependencia de la temperatura y la tensión. La temperatura y el esfuerzo aplicado a un componente influyen en las características del comportamiento de la curva de Creep, y en la Figura 12 se puede apreciar este cambio, en a) se muestra una familia de curvas en un ensayo a temperatura constante y a diversos esfuerzos; en b) se mantiene constante el esfuerzo y se varía la

temperatura. Se puede observar que después de la deformación inicial, la deformación se vuelve dependiente del tiempo.

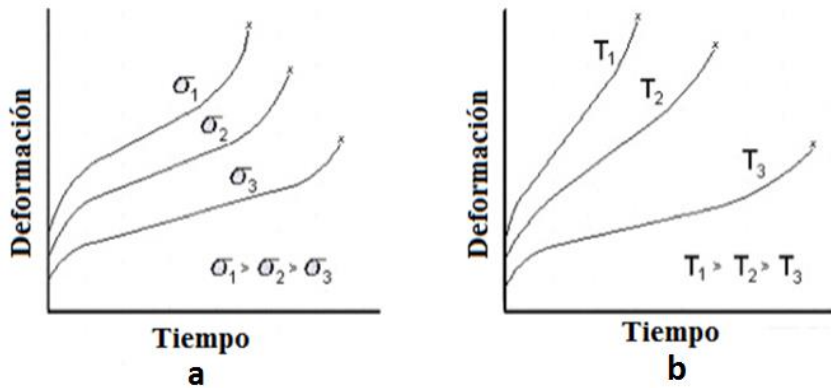


Figura 12.
Influencia del esfuerzo y la temperatura en la velocidad de deformación.
(a) Temperatura constante, (b) Esfuerzo constante
Fuente: (López-Ibarra, 2006 y Soriano, 2018)

Las temperaturas de inicio del Creep para aceros utilizados en los componentes de calderas de vapor resulta una cuestión de sumo interés. French (1990), señala que del 85 al 90% de los materiales utilizados en la fabricación de los componentes de las calderas de vapor acuatubulares y pirotubulares corresponden a los aceros al carbono, C-0,5Mo, 1,25Cr-0,5Mo, 2,25Cr-1Mo y 18Cr-10Ni, los cuales los agrupa en la Tabla 13 con las respectivas temperaturas máximas de explotación por él consideradas.

Tabla 13		
Aceros más frecuentemente utilizados en las calderas de vapor		
Tipo de acero	Especificación	Temperatura máxima (°C)
Carbono	SA36, SA178, SA192, SA210, SA106, SA515, SA516	454
Carbono-0,5Mo	SA209	482
1,25Cr - 0,5Mo	SA213 T-11, SA335 P-11	552
2,25Cr - 1Mo	SA213 T-22, SA335 P22	579
18Cr - 10Ni	SA213 TP304(H), 321(H), 347(H)	815
Fuente: (French, 1990)		

En la Tabla 14 se presentan las temperaturas permitidas por el código ASME (2015) y las empleadas por algunos fabricantes que están por debajo de las del Código

(Viswanathan, 1993). La utilización de esas temperaturas máximas por parte de los fabricantes de calderas se hace con el fin de estar dentro de los límites que exige el código ASME (2015) y además para prevenir cambios en las propiedades de los aceros.

Tabla 14					
Temperaturas máximas del tubo de metal permitidas por el código ASME y fabricantes de calderas					
Tipo de acero del tubo	Especificación ASME	ASME (°C) (°F)	Babcock y Wilcox °C (°F)	Combustión Engineering °C (°F)	Riley Stocker °C (°F)
Acero al carbono	SA-178 C	538 (1000)	510 (950)	454 (850)	454 (850)
	SA-192	538 (1000)	510 (950)	454 (850)	454 (850)
	SA-210 A1	538 (1000)	510 (950)	454 (850)	454 (850)
Acero al C-Mo	SA-209 T1	538 (1000)	-	482 (900)	482 (900)
	SA-209 T1a	538 (1000)	524 (975)	-	-
Aceros Cr-Mo	SA-213 T11	649 (1200)	566 (1050)	552 (1025)	552 (1025)
	SA-213 T22	649 (1200)	602 (1115)	580 (1075)	580 (1075)
Aceros inoxidables	SA-213 321H	816 (1500)	760 (1400)	-	816 (1500)
	SA-213 347H	816 (1500)	-	704 (1300)	-
	SA-213 304H	816 (1500)	760 (1400)	704 (1300)	-

Fuente: (Viswanathan, 1993)

Para caracterizar los cambios estructurales que se desarrollan durante el Creep, como la precipitación y transformaciones de carburos, la descomposición de las áreas de perlita/bainita, los cambios en la morfología de los carburos, las cavidades y su densidad, se utiliza la réplica metalográfica “in situ” en combinación con la microscopía óptica directamente y la microscopía electrónica de barrido.

En el mundo de los ingenieros y científicos afines a la ciencia de los materiales, ya sean productores o usuarios del equipamiento, es un reto la necesidad de evaluar la integridad estructural de los sistemas en la industria energética nuclear y convencional, la petrolera y la de procesos químicos. Estas instalaciones comparten muchos de sus problemas en cuanto a los materiales de los componentes, en particular, los mecanismos de envejecimiento, los altos costos de reemplazo, y la exigencia de una producción cada

vez más eficiente en la que se garanticen los aspectos de seguridad y confiabilidad. Para las centrales eléctricas convencionales, por ejemplo, los costos por falta de disponibilidad de los sistemas en un sólo país se han evaluado en los 10 000 USD por MW/año, debido a fallas de tubos de calderas, las que constituyen una de las principales causas de pérdida de disponibilidad (3 %) (Herrera y Sendoya, 2007).

La Figura 13 muestra la clasificación del daño por termofluencia (Creep), utilizando la Escala de Neubauer y Wedel.

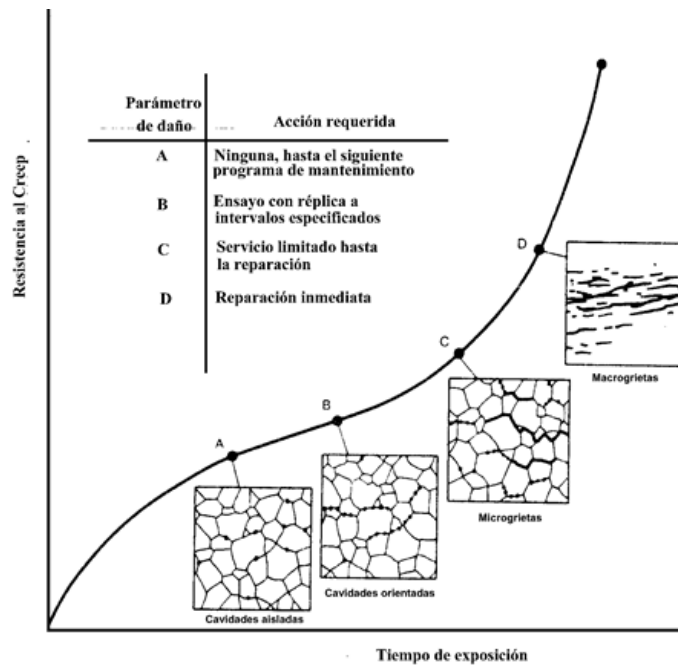


Figura 13
Clasificación del daño por termofluencia (Creep)-Escala de Neubauer y Wedel
Fuente: (Neubauer y Wedel,1983).

En la Tabla 15, se indican los daños provocados por Creep en cada etapa del proceso y las acciones requeridas de mantenimiento.

Tabla 15		
Etapas del daño por termofluencia		
Etapa	Naturaleza	Acción requerida
A	Cavidades aisladas	Reinspección después de 20,000 horas de servicio
B	Coalescencia de cavidades	Reinspección después de 15,000 horas de servicio
C	Grietas microscópicas	Reinspección después de 10,000 horas de servicio
D	Grietas macroscópicas	La gerencia debe ser informada inmediatamente

Fuente: (Neubauer y Wedel, 1983).

Resumidamente puede expresarse que el fenómeno de Creep es un proceso de degradación estructural, que se pone de manifiesto en elementos del generador de vapor en que se combinen la acción de carga mecánica y temperatura. La magnitud del daño en los componentes que trabajen a altas temperaturas, puede ser valorada mediante replica metalográfica, detectando los primeros indicios de las características metalúrgicas que indiquen el inicio del Creep mucho antes de que se produzca la falla.

Las condiciones de alta temperatura en los tubos de los sobrecalentadores de vapor y de las pantallas de agua, pueden favorecer tanto los fenómenos de corrosión y deposiciones como de termofluencia (Creep), por lo que, esa simultaneidad de impactos de la temperatura, deberá ser tomada en cuenta en los estudios y decisiones sobre medidas para minimizar dichos impactos en los generadores de vapor.

2.3.3- Evaluación de la potencial actividad corrosiva de los RAC

Se han desarrollado varios índices para una evaluación preliminar de la actividad corrosiva que provocan los gases y la ceniza productos de la combustión de las biomásas, en particular en las zonas de alta temperatura. En este estudio se presentan dos que se consideran muy representativos.

Partiendo de que la presencia de los álcalis es un factor desencadenante de los procesos corrosivos, resulta un elemento evaluador la magnitud de su presencia en el combustible; pero con fines comparativos dicha magnitud tiene que darse de manera relativa. Con estas consideraciones se ha establecido el Índice de Álcali (kgalcali/GJ) que evalúa la magnitud de la presencia de álcalis en el combustible en función de su calor específico de combustión. Cuanto mayor es el Índice de Álcali mayor es el peligro de corrosión.

En (Travieso, y Kaltschmitt, 2012) se da el valor para el bagazo de caña, 0,06 kgalcali/GJ. Cálculos con las propiedades dadas en este estudio permiten estimar el Índice de Álcali de los RAC en 0,37 kgalcali/GJ. Este índice, si bien es típico para una biomasa, es evidentemente mucho más alto que el del bagazo y denota mayores propiedades corrosivas. Algunas biomásas llegan a tener valores superiores: cáscara de arroz (1,64) y paja de trigo (1,04).

Por otro lado, se ha comprobado que una cierta cantidad de azufre en el gas de combustión podría facilitar la sulfatación de los cloruros alcalinos y hacer que la ceniza sea menos adherente, además de aumentar el punto de fusión de los depósitos. Por lo tanto, la Relación Atómica de Azufre y Cloro (S/Cl) en la biomasa, se suele adoptar como un indicador útil de la deposición y corrosión de ceniza que contiene cloro.

A partir de la práctica se sugiere que, si la relación S/Cl del combustible es menor que 2, existe un alto riesgo de corrosión del sobrecalentador (Robinson et al., 2002, Skrifvars et al., 2004), mientras que si S/Cl es al menos 4 es de esperar menores riesgos corrosivos (Shao et al., 2012). No obstante, (Theis et al., 2006) informa que la deposición no se puede reducir a menos que la relación S/Cl sea igual o mayor de 6,7 debido a la presencia de compuestos de Ca que podrían capturar azufre y así restringir la sulfatación.

En (Sommersacher, P., et al., 2021) se hace la valoración a partir de la relación molar de $2S/Cl$ y expresa que por debajo de 4 se deben esperar riesgos graves de oxidación activa. Solo con valores por encima de 8 se deben esperar riesgos menores. Nótese que en los dos estudios hay similitud.

Efectuando los cálculos con los datos de (Fernández, 2016, Proyecto SUCRE, 2019 y Linero, 2017) (ver Tabla 7) para los RAC, se obtiene:

- a) $S/Cl = 0,50 - 0,83$ Muy inferior a 2 por lo que existe alto riesgo de corrosión
- b) $2S/Cl = 1,00 - 1,66$ Muy inferior a 4 por lo que existe alto riesgo de corrosión

Los dos índices evaluados (Índice de Alkali y relación S/Cl) demuestran que, cuando se empleen RAC como combustible en proporción importante en el proceso de co-combustión y en calderas de altos parámetros, el peligro de corrosión en zonas de alta temperatura deberá ser obligatoriamente tenido en cuenta.

En el caso del bagazo de caña de azúcar la relación S/Cl, según la caracterización reportada por (Woytiuk, 2006), es 0,5; lo que le da un potencial de corrosión superior a los RAC, sin embargo evaluado este índice con los datos de (Proyecto SUCRE, 2019)

dados en la Tabla 7, el resultado es S/Cl igual a 2,86, lo que le da características menos corrosivas que los RAC, lo que se ajusta más a la experiencia industrial.

2.3.4- Actualidad del empleo industrial de los RAC y experiencias sobre sus efectos corrosivos.

Prácticamente todos los autores reconocen la utilidad del empleo de los RAC como combustible (Rubio-González et al., 2019), sobre todo en co-combustión con bagazo y se le asignan como ventajas:

- El ser un combustible renovable y no incrementar su uso el efecto invernadero
- Gran disponibilidad
- Buenas propiedades como combustible
- Cercanía relativa al lugar de empleo (ingenio)

Ahora bien, se le reconocen también algunas desventajas, como:

- Su baja densidad energética (MJ/ha) debido a su dispersión en el campo, lo que encarece su recolección.
- Su baja densidad de bulto (kg/m^3) lo que encarece su transportación
- Alto contenido de cloro, álcalis (sobre todo potasio) y ceniza. Esta última con baja temperatura de fusión que incrementa el ensuciamiento y crea peligros de afectación a los metales de las calderas por corrosión
- Sus condiciones originales en cuanto a humedad y granulometría que obligan a su preparación previamente a la combustión

En Cuba, los RAC se emplean desde hace varias décadas y se han llegado a quemar más de 100 000 toneladas por zafra. Ahora bien, su empleo ha estado limitado a calderas de bajos parámetros (no más de 28 bar y 420 °C). El sistema de cosecha cubano tiene dos alternativas: corte mecanizado de caña verde y tiro directo al central o corte mecanizado, limpieza en seco y tiro al central. En los dos casos, la llamada materia extraña (parte que no es caña) está constituida en buena medida por RAC, y constituye entre un 10 y un 16 % del peso total de la materia prima. Bajo estas condiciones, como se calculó en el Anexo III, los RAC en el combustible que se quema en las calderas está entre 15 y 22 % (base seca). Estas proporciones empleadas en general, nunca superiores al 22 %, y el uso de calderas cuyo vapor no sobrepasa los 420 °C -inferior a los 450 °C establecidos como frontera para biomásas en (Berlanga-Labari y Fernández-

Carrasquilla, 2006)- hacen que la corrosión no haya constituido un problema significativo, lo que no significa que esté ausente.

Excepcionalmente, en la Refinería Chiquitico Fabregat se emplea, como norma, quemar un 30 % de RAC y la caldera opera a 18 bar y el vapor no sobrepasa los 320 °C. En ningún momento se han reportado fenómenos críticos de corrosión en esta instalación.

En Brasil, se han construido decenas de instalaciones de limpieza en seco de la caña, aledañas a los centrales, con el objetivo principal de disponer de una materia prima de mayor calidad para la fabricación de azúcar, pero como resultado secundario se obtiene una buena cantidad de RAC que se añade al bagazo que se quema en las calderas (Rubio-González et al., 2019). En este caso se trata de calderas de altos parámetros (más de 42 bar y 500 °C).

Ahora bien, el sistema de cosecha brasileño pasó en los últimos años de corte manual de caña quemada (y limpieza con agua en muchas ocasiones), a corte mecanizado de caña verde (Ver Anexo III). Este sistema dispone de máquinas con alta eficiencia en la limpieza, que laboran en campos de alto rendimiento agrícola (80-90 t_{caña}/ha) y garantiza que en la materia prima vaya con muy poca materia extraña (RAC). Esa materia extraña según (Finguerut y Dias, 2014) en los últimos años está en el orden del 8,3 %, de la caña, siendo el 14 % impurezas minerales y 86 % impurezas vegetales. En la estación de limpieza se separa la parte mineral y la vegetal se incorpora al bagazo que sale del tándem de molinos. En el Anexo IV se presenta el cálculo del porcentaje de RAC que se quema en estas condiciones para humedades de 0 % en los RAC y combustible total (base seca). En las condiciones descritas se quema un combustible con 24 % de RAC. Este hecho ha llevado a varios estudios pues las posibilidades de que se incrementen las deposiciones y la corrosión son reales (Dalla, 2017, Linero, 2017 y Proyecto SUCRE, 2019).

En Argentina, en el ingenio Ledesma, se desarrolló un proyecto para la recolección de RAC en el campo y su empleo en co-combustión con madera chipeada (Castillo, 2014). Se plantea emplear más de 30 % de RAC, se alerta sobre los peligros de corrosión, pero no se reportan problemas específicos.

México, Colombia, India, Australia y Sudáfrica reportan estudios, pero no proyectos en ejecución avanzada con experiencias sobre la problemática de la corrosión con el uso de RAC.

2.4- Alternativas para la disminución de la corrosión, las incrustaciones y preparar los RAC para su empleo como combustible

Partiendo del hecho de que resulta imprescindible utilizar todos los RAC disponibles dadas sus buenas características en general, condición de fuente renovable de energía y en evitación de que se continúe quemando una parte de ellos sin utilidad alguna, es necesario valorar las vías para atenuar su efecto negativo asociado a los procesos de corrosión e incrustaciones, cuando se empleen en una alta proporción en co-combustión con el bagazo y en calderas de altos parámetros. En función de esto se realizó una revisión bibliográfica y se entrevistó a un significativo número de especialistas, lo que permitió identificar un conjunto de alternativas que se exponen seguidamente.

2.4.1- Alternativas tecnológicas

2.4.1.1- Principales alternativas tecnológicas

Co-combustión

La co-combustión consiste en la combustión simultánea de dos combustibles, en este caso dos biomásas, RAC y otra biomasa que tenga un menor contenido de ceniza y de elementos químicos que provoquen corrosión (Theis et al., 2006a, Shao et al., 2012). La biomasa más adecuada para esta función, en el caso de los RAC, es el bagazo, y es de hecho lo que se ha previsto en el programa cubano de incremento de la generación eléctrica con biomasa (Rubio-González et al., 2018b y Rein, 2014). Esta alternativa permite reducir la corrosión tanto en las zonas de alta como de bajas temperaturas.

Teniendo en cuenta que la aplicación de la co-combustión sería aumentar el contenido de bagazo en la mezcla para reducir la corrosión y que el objetivo que se persigue es incrementar la proporción de RAC, la co-combustión en sí no es una solución en este caso.

La co-combustión suele combinarse con el suministro de aditivos químicos para incrementar los efectos (Wang and Liu, 2020). Esto se explicará posteriormente.

Reducción de la temperatura de los gases a la salida del horno y del vapor

La corrosión en las zonas de alta temperatura puede ser reducida si se disminuye la temperatura con que los gases salen del horno. Esto es aplicable durante el diseño de la caldera (balance térmico del horno) pero en los hornos de quemado en semi-suspensión (de parrilla) tiene un límite, pues de reducirse mucho la temperatura se afecta la eficiencia del proceso de combustión y de hecho la del generador de vapor (Rubio-González, 2015). Tiene como ventaja que se incrementa la fracción de transferencia de calor por radiación lo que hace más compacta la caldera.

La reducción de la temperatura de los gases a la salida del horno limita la temperatura máxima que puede alcanzar el vapor (de hecho limita los parámetros del ciclo termodinámico y su eficiencia). Esta medida ha llevado a que, por lo general, la temperatura del vapor cuando se emplea biomasa es inferior a cuando se opera con combustibles fósiles (Karlsson, 2015). En un estudio de la corrosión con paja de cereales (Berlanga-Labari y Fernández-Carrasquilla, 2006) recomiendan no exceder la temperatura del vapor de 540 – 550°C.

Una interesante alternativa para reducir la temperatura de salida de los gases es el empleo de hornos de lecho fluidizado, lo que se valorará más adelante.

Incremento de la temperatura de los gases de salida de la caldera

Este método es solo aplicable durante el diseño y consiste en no reducir la temperatura de los gases de salida más allá de los valores que incrementen la corrosión en las zonas de bajas temperaturas. Solo tiene efecto en esa zona, por lo que no tiene importancia para los fenómenos de corrosión a altas temperaturas, que son los más preocupantes en el caso de los RAC.

Reducción del exceso de aire

El exceso de aire a utilizar en el horno de una caldera está definido por varios factores: características del combustible y su grado de preparación, tipo de horno y modo de combustión (a la llama, suspensión, semisuspensión o en capa) (Rubio-González, 2015). Estos factores son definidos durante el diseño, pero la experiencia y pericia del personal de operación permite o no hacer que ese valor cumpla los requisitos de diseño, se mejore o empeore.

Durante la operación, el mantener las infiltraciones de aire en los hornos no herméticos en el mínimo posible es muy importante para reducir los efectos corrosivos del combustible.

El logro de una operación del horno con el menor valor posible del coeficiente de exceso de aire es una garantía de una disminución de los fenómenos de corrosión en los metales de la caldera.

Recubrimientos protectores

Dado que los efectos corrosivos de los gases de combustión, especialmente cuando se queman biomásas, pueden minimizarse pero no eliminarse, en muchas ocasiones resulta económicamente ventajoso el recubrir los tubos con protecciones, sobre todo en zonas críticas de los sobrecalentadores. Estas protecciones, que actúan como material de sacrificio, pueden ser hechas a base de níquel e hierro, y también de aceros aleados y materiales refractarios. En la Figura 14 puede verse un tubo de sobrecalentador con recubrimiento de ICONEL 625.



Figura 14
Tubo de sobrecalentador de vapor con recubrimiento de ICONEL 625.

Molida de caña integral

La molida de caña integral es una tecnología que se ha estudiado (Merlos et al., 2002) pero sobre la que nunca se ha logrado un claro consenso; tiene tantos especialistas a favor como en contra. Consiste en eliminar los ventiladores de las combinadas cañeras o bajar su velocidad, para reducir la limpieza de la caña, y además eliminar las estaciones de limpieza enviando directamente la materia prima (caña más RAC) al ingenio; se deja en el campo solo la paja que requiere en suelo para su fertilidad (50 %). Desde el punto de vista del uso de los RAC y la energética presenta ventajas:

- Se envía al ingenio una buena cantidad de RAC que junto con el bagazo constituirá el combustible de las calderas (ahora una mayor cantidad).
- No se necesita transporte independiente para los RAC, ni compactación ni sistema de limpieza y preparación (picado).
- Los RAC se someten al sistema de imbibición con agua a que se somete la caña durante la molida, lo que de hecho es un proceso de lixiviación (se abordará posteriormente) que reduce el efecto corrosivo de los RAC (en una magnitud aún desconocida).

Esta tecnología también presenta desventajas:

- La capacidad de molida del tándem se reduce significativamente y se incrementa la potencia demandada.
- El proceso azucarero se complejiza por mayor contenido de materias indeseadas en el guarapo.
- Se incrementan las pérdidas de azúcar en el bagazo. La pol puede ser la misma, pero el flujo de bagazo es mayor.
- Se pierde la oportunidad de secar los RAC y mejorar su calor específico de combustión, de hecho al final tendrían la misma humedad del bagazo ($\approx 50\%$) lo que afectará la eficiencia de la caldera.
- Se incrementa la demanda de transporte para la materia prima (caña más RAC), lo que incrementa los costos de la logística.

Dada la complejidad de una investigación con objetivo conclusivo sobre esta tecnología la misma no será abordada durante el desarrollo de este proyecto.

Integración de caldera de biomasa con turbina de gas

En (Bianchi et al., 2014) se propone una interesante solución para la reducción de la corrosión por gases producto de la combustión de residuos sólidos urbanos (RSU) los cuales, como se conoce, producen una gran cantidad de dioxinas, así como componentes clorados y sulfurados causantes de corrosión e incrustaciones. La solución, aplicable a la biomasa, consiste en no sobrecalentar el vapor con los gases de la combustión de la biomasa, sino con los gases de salida de una turbina de gas que opera con gas natural. Estos gases de escape, después de sobrecalentar el vapor, se utilizan para calentar una parte del agua de alimentar la caldera. Esta alternativa hace que los gases producto de la combustión de los RSU nunca contacten con metales a las máximas temperaturas. Ver Figura 15.

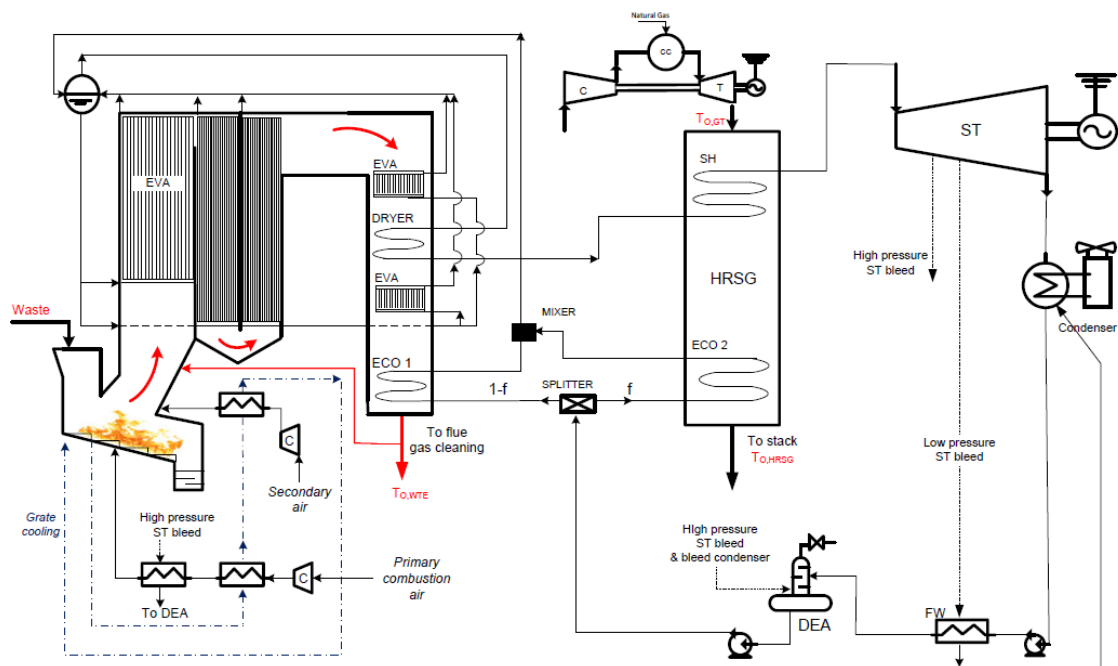


Figura 15

Esquema de integración de una caldera de RSU y una turbina de gas

Fuente: (Bianchi et al., 2014)

La complejidad tecnológica de esta alternativa, y el hecho de que en Cuba no se comercialice gas natural con fines de la gran energética, lleva a los autores a no recomendarla por el momento, pero sin lugar a dudas existen dos interesantes opciones para su estudio.

- a) Sustituir el gas natural por gas acompañante de los pozos de petróleo, lo que sería aplicable en las zonas donde se dispone de este combustible, en evitación de complejizar su traslado.
- b) El principio de no sobrecalentar el vapor con gases producto de la combustión del combustible altamente corrosivo (en este caso los RAC), podría valorarse en un sistema que opere con dos combustibles (bagazo y RAC) no haciendo co-combustión, sino quemando ambos combustibles en hornos separados y creando tractos de gases independientes. La idea, que proponen los autores, es novedosa y merita una fuerte investigación teórica a nivel de una evaluación termo-económica y de ingeniería conceptual.

Utilización de hornos de lecho fluidizado burbujeante

Desde hace unas décadas, se ha estado impulsando, sin que se haya impuesto, el empleo de hornos de lecho fluidizado burbujeante para bagazo (Pascual, 2011). Esta tecnología permite una reducción significativa de la temperatura de los gases a la salida del horno. Este sistema se ha empleado sobre todo para la reducción de la emisión de los NOx, pero sin duda es muy prometedor para la reducción de la corrosión en las zonas de altas temperaturas (Sao Martinho, 2018).

Los hornos de lecho fluidizado burbujeante (LFB) tienen una gran capacidad para asimilar combustibles de diferentes características químicas y granulometría, así como combustibles de alta humedad (hasta 60 %), en (Marino, 2014) se hace un análisis comparativo de este tipo de horno y concluye que tiene como ventajas: soportan combustibles con contenidos de ceniza más altos por operar el horno con temperaturas más bajas (840 - 860 °C), estas temperaturas se mantienen casi constantes mediante el sistema de control automático del aire secundario y la recirculación de gases. Los gases llegan al sobrecalentador de vapor a menor temperatura, tienen una remoción constante de ceniza por drenaje constante del lecho y operan con menor exceso de aire (lo que contribuye a reducir la corrosión). Como toda tecnología presenta también desventajas, las principales son que tiene un mayor consumo propio de energía (puede ser hasta de un 30 % por encima de hornos pine hole) y el costo inversionista inicial es mayor.

2.4.1.2- Análisis comparativo de alternativas tecnológicas

En la Tabla 16 se presenta un resumen comparativo de las alternativas tecnológicas de posible aplicación para combatir la corrosión.

Tabla 16					
Comparación de alternativas tecnológicas para combatir la corrosión en calderas que queman RAC					
Alternativa	Zona en que impacta	Influencia en la eficiencia de la caldera	Costo adicional por aplicación	Efectividad para reducir la corrosión	Empleo industrial para RAC
Co-combustión con bagazo	Alta y baja temperatura	No influye	Mínimo	Media	Sí
Reducción temperatura de gases a la salida del horno y del vapor	Alta temperatura	Negativa	Mínimo	Media	Sí
Incremento de la temperatura de gases de salida de la caldera	Baja temperatura	Negativa	Bajo	Buena	No
Reducción del exceso de aire	Alta y baja temperatura	Positiva	Bajo	Baja	Sí
Recubrimiento protector	Alta temperatura	Despreciable	Alto	Buena	Sí
Molida de caña integral	Alta temperatura	Negativa	Desconocido	Desconocida	No
Integración con turbina de gas	Alta temperatura	Desconocida	Desconocido	Buena	No
Hornos de LFB	Alta temperatura	Positiva	Alto	Buena	No
Fuente: Elaboración propia					

El análisis comparativo permite concluir que: la co-combustión no juega con el objetivo que se persigue de incrementar la cantidad de RAC en el combustible, el incremento de la temperatura de los gases a la salida de la caldera no influye en la zona de altas temperaturas, en el caso de los recubrimientos protectores el costo es significativo y debe ser bien evaluado su empleo y la alternativa de integración con turbina de gas no

es aplicable por el momento por su complejidad. En el caso de los hornos de LFB podría valorarse esta tecnología como solución integral para la asimilación no solo de RAC, sino de otros combustibles como por ejemplo RSU.

Las restantes técnicas, limitar la temperatura de gases a la salida del horno y del vapor y reducir el exceso de aire todo lo posible son aplicables.

2.4.2- Alternativas de pretratamientos

Generalmente, los métodos de pretratamiento se clasifican por grupos en: pretratamiento físico, químico, biológico y múltiple o combinatorio (Sun and Cheng, 2002).

El pretratamiento químico se clasifica según el pH en ácido, alcalino y neutro (Galbe and Zacchi, 2007). Los pretratamientos fisicoquímico y bioquímico son pretratamientos combinatorios, que combinan parámetros físicos como la temperatura y la presión o un paso biológico con tratamientos químicos (Sun and Cheng, 2002). Las estrategias de pretratamientos combinatorios son generalmente más efectivas para mejorar la digestibilidad de la biomasa y, a menudo, se emplean en el diseño de tecnologías líderes de pretratamiento (Agbor et al., 2011).

2.4.2.1- Pretratamiento físico

Los principales pretratamientos físicos que se encuentran en la literatura y que se emplean para la limpieza de la paja de caña son: la cavitación, el tratamiento de choque, la reducción de tamaño y la limpieza en seco (Rein, 2014, Barakat et al., 2014, Madison et al., 2017, Falls et al., 2019).

De cavitación

Los tipos principales de cavitación son acústicos e hidrodinámicos. Un pretratamiento físico de cavitación se utiliza para la formación, el crecimiento y el colapso rápido de burbujas llenas de gas o vapor.

La cavitación acústica se origina por variaciones en la presión de las ondas ultrasónicas que pasan a través de un fluido y reducen el tamaño de las partículas, probablemente como resultado de la erosión causada por el colapso de las burbujas de gas. Además, la cavitación acústica reduce la cristalinidad de la biomasa (Benazzi et al., 2013).

La cavitación hidrodinámica ocurre cuando un fluido en movimiento encuentra un cambio repentino en la velocidad que resulta en una caída de presión localizada. Por ejemplo, se forman cavidades en la garganta de un Venturi cuando la presión cae por debajo de la presión de vapor del fluido, luego las burbujas colapsan cuando se recupera la presión (Madison et al., 2017). La cavitación hidrodinámica se ha utilizado para mejorar la eficiencia del pretratamiento alcalino del bagazo de caña de azúcar (Terán Hilares et al., 2016).

La literatura muestra estudios que utilizan la cavitación para aumentar la digestibilidad enzimática de la caña de azúcar (Borah et al., 2016, Madison et al., 2017) pero no para modificar la presencia de los elementos que contribuyen a la corrosión y a los procesos de incrustación.

De choque

Un choque puede considerarse un efecto mecánico o físico que resulta de una aceleración o desaceleración repentina causada por un evento (por ejemplo, una explosión). Choque, en el sentido de este tipo de tratamiento, también puede considerarse una excitación física transitoria. Ejemplos de excitación física transitoria pueden resultar de una onda de choque, onda de presión, pulso de presión, etc. generados a partir de una fuente o evento, como una explosión (Holtzapple et al., 2014).

El choque puede considerarse un pretratamiento mecánico que somete la biomasa a un pulso de presión rápido, que altera la estructura de la biomasa haciéndola más susceptible a la digestión enzimática (Holtzapple et al., 2014). El tratamiento de choque también se utiliza para aumentar la digestibilidad de la biomasa, En algunos estudios se combina con el pretratamiento químico (Falls, 2011). Para este tipo de tratamiento se ha empleado un tubo de choque. Un tubo de choque clásico consiste en un tubo de sección transversal uniforme que se llena con un gas a baja presión y un gas a alta presión,

separados por un diafragma. La onda de choque se inicia al romper el diafragma (Falls et al., 2019).

El método puede incluir alimentar una mezcla gaseosa a la cámara; y encenderla. Alternativamente, también puede incluir añadir un material explosivo a la cámara y detonarlo, es por eso que se considera un proceso extremadamente peligroso. La cámara puede incluir dos extremos, cada uno de los cuales tienen una tapa o una cubierta unida de forma móvil a los mismos. Una o más de las cubiertas pueden incluir una superficie inclinada configurada para ayudar a abrir, cerrar y sellar rápidamente las cubiertas con los extremos. La biomasa impactada se puede transferir desde la cámara abriendo el segundo extremo y por la fuerza gravitacional (Holtzaple et al., 2014).

La biomasa lignocelulosica puede ser pretratada, antes de la introducción en la cámara, añadiendo óxido o hidróxido de calcio, agua y un agente oxidante para formar una mezcla de suspensión; y oxidar la lignina en la mezcla de suspensión mientras se mantiene la mezcla a una temperatura superior a la ambiente. El método de pretratamiento de choque de la biomasa puede incluir las siguientes etapas: introducir la biomasa en un recipiente de alta presión; exponer la biomasa en este recipiente de alta presión a una onda de choque para producir una biomasa choqueada; y transferirla desde el recipiente de alta presión. La onda de choque puede resultar de un aumento de presión de al menos 100 psi en menos de 1 s de tiempo (Holtzaple et al., 2014).

El pretratamiento de choque requiere poca energía y tiene potencial para uso comercial como pretratamiento que mejora los pretratamientos químicos existentes. No modifica la composición de la biomasa como para tener impacto en su potencial corrosivo. El costo estimado del pretratamiento de choque es de alrededor de 5 USD/t (Holtzaple, 2014).

Reducción de tamaño

La reducción del tamaño de partículas se utiliza a menudo para facilitar la manipulación de materiales (Harmsen et al., 2010) pero no da como resultado la separación de la celulosa, la hemicelulosa y la lignina en un grado significativo, ya que estos componentes están estrechamente entrelazados en la estructura de la biomasa (Barakat

et al., 2014). Entre los diferentes métodos mecánicos de reducción de tamaño están el corte en seco, molienda por compresión, molienda con bolas, vibratorio y la molienda en húmedo (Barakat et al., 2014). Estos tratamientos aumentan la superficie de contacto facilitando el proceso de combustión (Sun and Cheng, 2002, Bychkov and Podgorbunskikh, 2019).

La selección del sistema depende mucho del consumo de energía, el que depende de la eficiencia de la máquina, de la cantidad de material a procesar, de las propiedades del material en particular su humedad, del tamaño inicial de las partículas y del tamaño final deseado (Barakat et al., 2014).

En Cuba se han desarrollado diferentes sistemas para la reducción del tamaño de los RAC, unos basados en el principio de corte (cuchillas) y otros en el principio de la molienda (molinos) en seco. En la Tabla 17 se presenta un análisis comparativo de los más significativos (Rubio-González, A. y Pérez, F., 2000).

En la práctica industrial cubana e internacional se han impuesto los sistemas basados en el corte (cuchillas, ver Figuras 4 y 5) sin embargo en (Proyecto SUCRE, 2019) se plantea el sistema de molienda como muy ventajoso apuntándole como ventajas: dar un producto con un promedio de 90 % de las partículas menores de 12,5 mm (casi similar al bagazo), ser mucho más estable en cuanto a dar esa granulometría, tener menor consumo específico de energía y menores costos de mantenimiento y de inversión.

La reducción del tamaño no modifica el potencial corrosivo de la biomasa, pero sí contribuye al incremento de la velocidad de la reacción de combustión y a la eficiencia de la caldera.

Tabla 17					
Caracterización de las instalaciones típicas cubanas para la reducción del tamaño de los RAC					
Características constructivas de la instalación	Ingenio	Capacidad (t_{RAC}/h)	Potencia instalada (kW)	Consumo de energía (kWh/t_{RAC})	Granulometría de los RAC
Tándem (1 cuchilla y 6 molinos)	Batalla de Santa Clara	70	3670	89	100 % < 50 mm
Tándem (2 cuchillas, 1 desmenuzadora y 5 molinos)	Quintín Bandera	59	3195	44,25	98,9 % < 100 mm
Plataforma de volteo, rompebulto, nivelador, cuchilla diente de sierra y molino Fulton.	Quintín Bandera	18,4	316	17,25	89,6 % < 100 mm
Plataforma de volteo, alzadora eléctrica, rompebulto, nivelador, cuchilla diente de sierra y molino Fulton.	Ramón Ponciano	14	439,5	14,67	97,9 % < 100 mm
Cuchilla y molino de 2 masas	Cristino Naranjo	10 - 12		16,5	64 % < 11,64 mm
Derramador para carretas, rompebulto, nivelador, 2 cuchillas de diente de sierra en serie girando contrarias	Chiquitico Fabregat	8,3	193,5	14,76	46 % < 100 mm
Derramador para carretas, rompebulto, nivelador, 2 cuchillas de diente de sierra a 90°	Carlos Baliño	8	196	15	50,6 < 100 mm
Cuchilla vertical tipo JJ. Instalada en centro de limpieza	Pablo Noriega	4,6		5,5	71 % < 11,64 mm

Fuente: (Pérez et al., 2002)

Limpieza en seco

En la agroindustria azucarera, los métodos de limpieza en seco se han aplicado sobre todo para limpiar la caña, eliminándole la paja, los cogollos, la tierra y otras materias indeseables que contenga (Rein, 2014). La limpieza en seco consiste fundamentalmente en dejar caer la caña, con toda su suciedad, en una corriente de aire, la que provoca una separación de la paja y los cogollos, de los tallos de caña (que pesan mucho más).

Dos aspectos importantes caracterizan el sistema de cosecha de la caña de azúcar en Cuba: a) alrededor del 70% de la cosecha de caña de azúcar se recolecta a máquina sin que se queme previamente, y b) la utilización de estaciones de limpieza en seco para separar la paja de los tallos de caña antes de que estos sean transportados al ingenio para su molida (Zafar, 2020).

La estación de limpieza opera de la manera siguiente: la caña se descarga sobre un conductor de tablillas. En el extremo de este conductor hay un pateador de caña, cuyo objetivo es esparcir la caña para que se facilite la limpieza en la descarga de un conductor a otro. El aire de separación se aplica en la misma forma que en el sistema de la mesa de caña. Hay dos tipos de sistemas. En el primero los ventiladores se encuentran debajo de la mesa alimentadora y la cámara de expansión está en frente de la mesa. En el otro tipo, los ventiladores se encuentran en frente de la mesa alimentadora y dirigen el aire hacia abajo en la misma dirección de la caña (Vélez, 2010). Las estaciones de limpieza tienen una eficiencia de separación del orden del 60 %.

En Cuba, las estaciones de limpieza (Figura 16) generalmente no están adyacentes a los ingenios, sino que están cerca de los campos de caña y conectadas a los ingenios mediante un ferrocarril. Las estaciones de limpieza reciben principalmente caña verde cortada a máquina o cortada manualmente. La paja (RAC) separada de los tallos se colecta y traslada a un área de almacenamiento a cierta distancia de la estación de limpieza. Si se le dará uso como combustible se traslada (generalmente a granel), si no será empleada, se quema empleando medidas de seguridad para evitar incendios incontrolados. La caña limpia se traslada por ferrocarril al ingenio (Zafar, 2020).



Figura 16
Estación de limpieza de caña en seco
Fuente: (Mirabal, 2012)

En Cuba existen ya, con amplio empleo industrial, varios tipos de instalaciones procesadoras de RAC para su uso como combustible en calderas bagaceras (ver subepígrafe Reducción de tamaño) y situadas en el ingenio. Estas instalaciones presentan una adecuada rentabilidad. La transportación de los RAC resulta también rentable, a pesar de su baja densidad, sobre todo debido a la corta distancia entre el central (consumidor) y las estaciones de limpieza (suministradoras) (Rubio-González, A. y Pérez, F., 2000). Ahora bien, en estas instalaciones solo se reduce el tamaño, no se limpian los RAC, lo que no modifica sus propiedades corrosivas y de creación de incrustaciones.

En Brasil, varias decenas de ingenios cuentan con estaciones de limpieza ubicadas en las inmediaciones de los mismos. Utilizan una tecnología similar a la cubana para limpiar la caña, pero la cercanía les permite transportar mediante conductores de banda los RAC hacia las calderas (Vélez, 2010). Estas estaciones de limpieza tienen además un sistema para limpiar los RAC en seco y otro para picarlos a las dimensiones adecuadas para su combustión.

La instalación de estos sistemas de limpieza de caña ha traído beneficios a Brasil en: la reducción en los costos de mantenimiento provocados por la disminución de la materia extraña mineral que entra a la fábrica (entre 1-3 millones de USD/zafra), la reducción de 1,5 t/ha de pérdidas de caña con el corte mecanizado y el aumento de 3 % en la recuperación de azúcar (Vélez, 2010). La reducción de la masa a moler permite un incremento de la capacidad de molida de caña del tándems de molinos, lo que beneficia la economía del ingenio, y adicionalmente, la disminución de la materia extraña molida

incrementa la calidad del azúcar, se reducen las pérdidas de azúcar con el bagazo y disminuye el desgaste de las masas de los molinos (Linero, 2017).

Los sistemas de limpieza en seco de los RAC se han desarrollado sobre todo en Brasil. Existen dos tipos. El primero consiste en una torre en cuya parte superior se encuentra el separador de tierra, compuesto por un tornillo sinfín que gira a 600 rpm y tiene su carcasa inferior perforada por donde sale la tierra, la cual cae en una tolva para su almacenamiento y posterior traslado. El segundo sistema consta de un tambor rotativo perforado de gran tamaño, los RAC se suministran por la boca delantera y avanzan por la rotación del tambor, durante ese proceso la tierra y las piedras caen por los huecos y se almacenan en una tolva (Vélez, 2010). Ver Figura 17.



Figura 17
Limpieza en seco de RAC mediante tambor rotatorio
Fuente: (Horta Nogueira, 2013).

La limpieza en seco de los RAC disminuye la cantidad de ceniza en ellos, lo que reduce el contenido de álcalis en su ceniza volátil y reduce la corrosión; también disminuye las deposiciones e incrementa el tiempo entre los periodos de limpieza del horno, reduciendo costos.

En (Proyecto SUCRE, 2019) se reporta, para los sistemas de limpieza en seco brasileños estudiados, los parámetros siguientes: eficiencia de separación de la paja (a capacidad plena de ventiladores) variable, de 17 a 49 % (kg paja separada por 100 kg de paja alimentada, base húmeda) y eficiencia de separación de impurezas minerales variable, de 18 a 78 % (kg de impureza mineral separada por 100 kg de impureza mineral

alimentada, base húmeda). Comentan que los sistemas evaluados tienen rendimientos inferiores a los de proyecto.

En Guatemala, varios ingenios cuentan con estaciones de limpieza en seco de la caña, basados en un sistema de rodillos vibratorios, lo que les permite separar la materia extraña de la caña (Vega Manzo, 2017). En este país la limpieza en seco ha sido muy valorada con la finalidad de ahorrar agua.

Como información de interés se comenta que en algunos países (ejemplo: Brasil) se han empleado sistemas de limpieza de la caña con agua, pero los sistemas de limpieza en seco han ido ganando espacio y los han desplazado.

2.4.2.2- Pretratamiento químico. Lixiviación

Se han desarrollado tecnologías de pretratamiento químico eficaces para eliminar los contaminantes inorgánicos o reducir sus límites de concentración. Sin embargo, el principal inconveniente de estos pretratamientos es que reducen la eficiencia general debido a la necesidad de un proceso de secado adicional de la biomasa húmeda después del pretratamiento, lo que aumenta los costos (Liu, 2017).

La lixiviación (lavado) es el tratamiento químico por excelencia, y la más comúnmente utilizada es con agua o ácido diluido. El uso de ácidos elimina más sustancias inorgánicas que el agua; sin embargo, es un método de mayor impacto ambiental si no existe una estrategia de recuperación de ácido y es más costoso. La solubilidad de las sales en agua aumenta con la temperatura; por tanto, el lavado con agua caliente es más efectivo y la interacción biomasa-agua se puede controlar regulando el tiempo, lixiviando también inorgánicos solubles en agua como Ca y Mg, y potenciando la conversión térmica de la biomasa. La temperatura, el tiempo de residencia, el solvente y la velocidad de agitación son los principales factores operacionales que influyen en la efectividad del proceso. El tratamiento con agua caliente beneficia la eliminación de S, K, Na y Cl en el sustrato en un 90 % (hasta 90 °C) pero se debe tener cuidado al operar a altas temperaturas ya que puede tener lugar la solubilización de la hemicelulosa.

El lavado de biomasa con ácido se puede desarrollar utilizando HCl, H₂SO₄, HF, HNO₃, H₃PO₄ o ácido cítrico (Rodríguez-Machín et al., 2018b). A pesar de su potencial para eliminar sustancias inorgánicas, estos agentes de lixiviación tienen algunos inconvenientes, como una alta reducción de masa durante el tratamiento (HCl) e impacto ambientales (lixiviados de HF, HCl y H₂SO₄) (Das et al., 2004a), además de los costos asociados y el posible efecto de corrosión adicional.

Autores en (Rodríguez-Machín et al., 2018a, Rodríguez-Machín et al., 2018b) usaron ácido cítrico para lavar RAC y compararon este pretratamiento con agua, HCl y H₂SO₄ diluidos, demostrando que el pretratamiento de RAC con ácido cítrico elimina eficazmente los álcalis en comparación con los ácidos minerales. Los principales resultados para los tratamientos mencionados se muestran en la Tabla 18.

En los pretratamientos con HCl, HF, H₂SO₄ o H₃PO₄ puede tener lugar la hidrólisis en la que la hemicelulosa y la celulosa se convierten en moléculas extraíbles más pequeñas, mientras que el HNO₃ cambia las interacciones químicas entre la estructura lignocelulósica y el contenido inorgánico (Rodríguez-Machín et al., 2018b). Varios resultados correspondientes a RAC en la Tabla 18 suponen los álcalis completamente solubles en agua (Na₂O, K₂O) (Woytiuk, 2006) y tomando como referencia el residual sin tratar.

Se ha demostrado que lavar la biomasa con agua corriente es eficaz para eliminar la mayoría de los metales alcalinos, así como algunos de los contaminantes del cloro. Se expusieron muestras de RAC a agua de lixiviación con una proporción de lixiviado a materia seca mayor de diez para asegurar una alta exposición superficial del material. El tiempo de lixiviación se varió entre 5-60 min para experimentos de laboratorio y 1-10 min a escala piloto, todos con agitación. Las temperaturas seleccionadas de los lixiviados estuvieron entre 25 y 55 °C. Los tamaños de partícula utilizados fueron 0,1 y 5 cm (Woytiuk, 2006). Según los resultados obtenidos, a escala de laboratorio, la reducción del contenido de humedad resultante del prensado del RAC lixiviado fue de cerca del 10% para todas las condiciones experimentales. El álcali total se redujo por unidad de energía en cuatro condiciones experimentales a niveles que garantizan que no haya incrustaciones ni escoria. A escala piloto, se produjo una tendencia opuesta. En este caso, se obtuvo el menor contenido de álcali total para el RAC sin tratar en

comparación con cualquier tratamiento, lo que es un resultado contradictorio porque significa que el tratamiento no tuvo efecto sobre la reducción de álcalis, pero se obtuvieron reducciones de cloruros y SO₃ para todos los tratamientos.

Tabla 18
Características de los tratamientos de biomasa por lixiviación

Biomasa	Procedimiento de lavado	Temperatura (° C)	Tiempo (h)	Tamaño de partícula (mm)	Referencia	
Residuos de madera	Agua	80	2	0.5-2	(Davidsson et al., 2002)	
	CH ₃ COOH (1 M)	20-25	4	0.5-2		
	Agua	25	4	0,25	(Vamvuka et al., 2006)	
	CH ₃ COOH (1 M)	25	4	0,25		
Bagazo de caña de azúcar	Agua	25	1	<0,25	(Das et al., 2004a)	
Madera	Agua	25	24	NR	(Dayton et al., 1999)	
Paja de trigo	Agua	80	2	0.5-2	(Davidsson et al., 2002)	
	CH ₃ COOH	20-25	4	0.5-2		
	Agua	25	2	NR	(Dayton et al., 1999)	
Celulosa	Agua	80	2	NR	(Davidsson et al., 2002)	
	CH ₃ COOH	20-25	2	NR	(Davidsson et al., 2002)	
RAC	Agua del grifo	55	1	1	(Woytiuk, 2006)	
		55	0,08	1		
		55	1	50		
		55	0,08	50		
		25	1	1		
		25	0,08	1		
		25	1	50		
		25	0,08	50		
	Ácido cítrico	50	1	1-2	(Rodriguez-Machin et al., 2018a)	
		H ₂ SO ₄	50	1		1-2
		HCl	50	1		1-2
		Agua	50	1		1-2

NR: No reportado

Existen varios tipos de pretratamientos químicos de biomasa relacionados con el lavado con ácido que no se incluyen en la Tabla 18, algunos de ellos involucran el lavado con H₂SO₄, HCl, HNO₃ a diferentes concentraciones en agua. Estos no se tuvieron en cuenta

en este trabajo debido al riesgo adicional de corrosión además del notable aumento de los costos del pretratamiento. También hay lavado con álcalis o sales enfocados a la reducción de ceniza basado en el uso de NaOH, NH₄OH o NH₄H₂PO₄ (Liu, 2017).

El tratamiento con agua a temperatura ambiente es adecuado para eliminar la parte soluble en agua, pero los cationes unidos a sitios reactivos requieren intercambio iónico. Debido a la existencia de algunos elementos inorgánicos insolubles en agua en la biomasa, se ha desarrollado el lavado con ácido diluido (HCl, CH₃COOH, H₂SO₄, HF y HNO₃) para niveles más altos de eliminación de ceniza de la biomasa. (Liu and Bi, 2011, Rodríguez-Machín et al., 2018b).

El proceso de limpieza con agua corriente ha sido estudiado por Nakashima et al., que redujo los niveles de contaminación en RAC. La separación por tamaño de partículas permite la eliminación de las partículas más finas, que tienen el mayor contenido de ceniza. Los autores demostraron que las impurezas se pueden lixiviar resultando una materia prima de más calidad desde el punto de vista energético (Nakashima et al., 2017). Tirado (Tirado Ramos, 2016) desarrolló un estudio de lavado de hojas de caña utilizando agua del corriente y basado en la influencia del tiempo de lavado (10 y 20 min) y la temperatura (20, 40 y 80 °C). Se utilizó agua en una proporción del 3,3 %. El calor específico de combustión, después del lavado, se incrementó en más del 10 % por unidad de masa y la probabilidad de formación de escoria se redujo en más del 60 %. La eliminación de álcali más eficaz fue a 80 °C y 20 min.

En (Reid, 2007) se afirma que la lixiviación con agua elimina > 80% del potasio y sodio y > 90% del cloro de algunos combustibles de biomasa, pero que el proceso aún no es económico debido al costo del secado posterior del combustible (Reid, 2007).

En (Proyecto SUCRE, 2019) se presenta un estudio hecho en dos ingenios de Brasil que lavan la paja con agua antes de su envío a las calderas (Figura 18). En estos casos, la eficiencia de remoción de impurezas minerales osciló entre 49 y 62 %. La lixiviación removió elementos químicos críticos como: silicio, potasio y azufre. Se considera que el proceso puede ser optimizado. En el estudio se constató que una vez lavada la paja, esta puede tomar dos caminos:

- a) Alimentada al último molino del tándem donde es triturada, secada y mezclada con el bagazo. Este sistema produce partículas de paja con una media de 90 % menores de 12,5 mm y da gran homogeneidad en el mezclado con bagazo. La humedad es similar a la del bagazo.
- b) Triturada y secada en un molino independiente, y transportada por bandas para adicionarla y mezclarla con el bagazo antes de ir a las calderas.



Figura 18
Sistema industrial de lavado de paja con agua y transporte
Fuente: Proyecto SUCRE, 2019)

Como parte del proyecto mencionado, se realizó un estudio a nivel de banco de la lixiviación de la paja de caña con agua corriente (Proyecto SUCRE, 2019) cuyos resultados son alentadores para esta tecnología. El estudio se realizó en condiciones controladas en un agitador-extractor. Se usó paja seca y triturada. Se estudiaron variables como temperatura, tiempo, relación paja/agua, eficacia de la agitación, etapas de lavado y eficiencia de la lixiviación. La eficiencia relativa de lixiviación se evaluó por la diferencia de concentración de elementos antes y después del proceso de lavado. Esto indica la reducción relativa de contenido de ceniza antes y después del lavado.

En la Figura 19 se muestran los resultados para el experimento con las condiciones siguientes: temperatura 20 °C, rotación 1500 rpm, relación paja/agua en masa 1:75, tiempo 3 min y número de etapas de lavado 3. Sin lugar a dudas, hay una importante eliminación de elementos químicos causantes de las deposiciones y la corrosión.

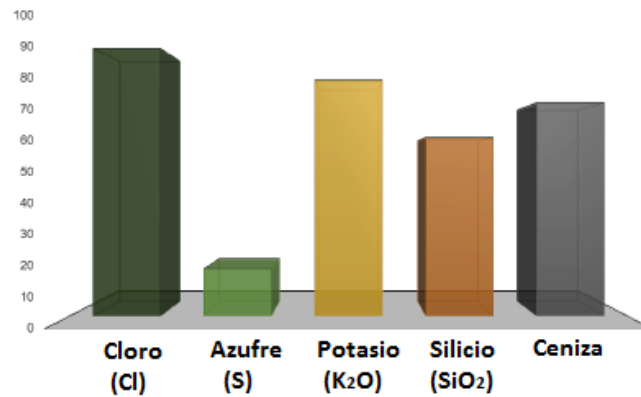


Figura 19
Eficiencia relativa de lixiviación de paja de caña con agua corriente
Fuente: (Proyecto SUCRE, 2019)

Los resultados del estudio de lixiviación a nivel de banco y de centrales llevaron a los ejecutores del proyecto SUCRE a proponer un sistema para la introducción de la lixiviación de la paja con agua corriente y con cierta temperatura. La propuesta es para ser aplicada a paja separada en un sistema de limpieza en seco o traída del campo y desempacada. El sistema tiene dos etapas:

La primera etapa consiste en un pre-lavado de la paja y drenaje en un sistema de colador, trituración en un molino independiente con adición de agua de imbibición a 50 °C– 60 °C, y finalmente un nuevo lavado y drenaje en un sistema de colador.

La segunda etapa tiene tres alternativas posibles:

- Trituración en capacidades de molida ociosas o en el último molino, y mezcla con bagazo.
- Trituración en un molino independiente y suministrarla mediante bandas para mezcla con bagazo salido del último molino.
- Trituración en un molino independiente pero añadiéndole una parte del bagazo producido.

El agua después de utilizada debe ser tratada para su reúso y procurar bajas tasas de reposición.

El proyecto pretende llegar a una mezcla de paja y bagazo de 25 % en masa (base seca). No se pudo conocer si ya está en fase de prueba o empleo el sistema propuesto.

2.4.2.3- Pretratamiento biológico

Los pretratamientos biológicos se asocian principalmente con la acción de hongos de podredumbre marrón, blanca o blandos, capaces de producir enzimas que pueden modificar la composición química de la materia prima lignocelulósica. El material lignocelulósico se degrada con hongos de podredumbre blanca y blanda, siendo la podredumbre blanca la más eficaz en el pretratamiento biológico de la biomasa (Sun and Cheng, 2002, Agbor et al., 2011). Sin embargo, los hongos de la pudrición marrón atacan principalmente la celulosa, mientras que la podredumbre blanca y blanda atacan tanto a la lignina como a la celulosa a través de la producción de enzimas como lignina peroxidasas, polifenol oxidasas, peroxidasas dependientes de manganeso y lacasas que degradan la lignina (Agbor et al., 2011). Por lo tanto, los carbohidratos obtenidos se convierten biológicamente en etanol (Lomovsky et al., 2016).

El pretratamiento biológico requiere un control cuidadoso de las condiciones de crecimiento y grandes cantidades de espacio para realizarlos, la tasa de hidrólisis en la mayoría de los procesos de pretratamiento biológico es muy baja (Sun and Cheng, 2002); sin embargo, una gran desventaja de los tratamientos biológicos/fúngicos es el tiempo de residencia típico de 10 a 14 días. Por estas razones, los pretratamientos biológicos se consideran menos atractivos a escala industrial (Chandra et al., 2007, Agbor et al., 2011, Bychkov and Podgorbunskikh, 2019). El hecho de que parte de la fracción de carbohidratos sea consumida por el microorganismo también podría ser una desventaja (Agbor et al., 2011). Las ventajas de este tipo de pretratamiento son el bajo costo de capital (requisitos de energía bajos); condiciones ambientales medias y sin requerimientos químicos (Bychkov and Podgorbunskikh, 2019). El pretratamiento biológico aún no se ha empleado en el contexto de la conversión termoquímica, según la literatura consultada (Liu, 2017).

2.4.2.4- Análisis comparativo de pretratamientos

Con la finalidad de exponer un análisis comparativo de los diferentes métodos de pretratamiento se confeccionó la Tabla 19.

Tabla 19				
Comparación de sistemas de pretratamiento para el procesamiento de RAC para su empleo como combustible				
Tratamiento	Consumo se energía / Capacidad de procesamiento	Consumo de productos químicos o biológicos	Efectividad para disminuir corrosión	Empleo industrial para RAC
Pretratamiento físico				
Cavitación	Alto/Baja	No	Ninguna	No reportado
Choque	Alto/Baja	No	Ninguna	No reportado
Reducción de tamaño. Corte	Bajo/Media	No	Ninguna	Sí
Reducción de tamaño. Molida	Alto/Alta	No	Ninguna	Sí
Limpieza en seco. Tambor rotatorio	Medio/Alta	No	Alta	Sí
Limpieza en seco. Tornillo sin fin	Medio/Media	No	Media	Sí
Pretratamiento químico				
Lixiviación. Con agua y secado	Muy alto/Alta	Sí (agua)	Alta	Sí
Lixiviación. Con ácido y secado	Muy alto/Alta	Sí (ácido y agua)	Alta	No reportado
Pretratamiento biológico				
Con hongos	Bajo/Muy Baja	Sí	Ninguna	No reportado
Fuente: Elaboración propia				

A partir del análisis comparativo se considera que, por el momento, los métodos de cavitación, choque y biológicos no tienen perspectivas de empleo industrial, por sus altos consumos de energía, sus bajas capacidades de procesamiento y consumo de sustancias adicionales. En el caso de la cavitación, el choque y los biológicos, además no presentan efectividad para mejorar las propiedades como combustible de los RAC. La limpieza en seco si es un pretratamiento muy recomendado para la eliminación de elementos minerales (piedras y tierra) y la reducción de tamaño es imprescindible para la manipulación, suministro a la caldera y eficiente combustión. Estas consideraciones generales son aplicables al caso de Cuba en particular.

En el caso de la lixiviación que se promueve en Brasil (Proyecto SUCRE, 2019), debería establecerse una vigilancia tecnológica sobre ella, dado que existen posibilidades de su desarrollo como tecnología industrial por su buen efecto para limitar la corrosión y presentar una adecuada capacidad de procesamiento.

2.4.3- Alternativas de aditivos químicos

De acuerdo a lo reportado por (Mangla et al., 2017) los aditivos en los combustibles juegan un papel importante en la combustión completa de los mismos, así como en el control de los depósitos, la corrosión y la reducción de la emisión de contaminación del aire. Ellos se agregan al combustible antes de la combustión, directamente en la cámara de combustión o en la corriente de gas de combustión, es decir, después de la combustión, en todos los casos tienen lugar reacciones químicas para oxidar, neutralizar y convertir los residuos de la combustión que pueden provocar un aumento de la escoriación, la corrosión y la contaminación del aire, lo cual incrementa la eficiencia térmica de la caldera.

Los aditivos en los combustibles tienen como objetivos reducir la acción catalítica del SO_2 en las superficies calientes, neutralizar los ácidos formados en la superficie, impedir la formación de sustancias corrosivas en las superficies calientes y disminuir la tendencia a la sinterización de los depósitos a altas temperaturas elevando el punto de fusión de la ceniza.

El uso de aditivos para abordar los problemas relacionados con la corrosión se basa principalmente en la idea de convertir las especies inorgánicas vaporizadas en formas menos volátiles, mejorando la temperatura de fusión de la ceniza mediante reacciones químicas e interacciones físicas (por ejemplo, absorción/dilución) y reduciendo la formación de partículas finas o álcalis solubles en agua (Shao et al., 2012).

Según reporta (Karlsson et al., 2015) la corrosividad de los cloruros alcalinos se atribuye a la formación de cromato alcalino, formado por la reacción entre el óxido protector y los cloruros alcalinos en el depósito. Esto resulta en un óxido rico en hierro poco protector y de rápido crecimiento. La adición de lodos de depuradora (mezcla de agua y sólido resultado de aplicar varios tratamientos a las aguas residuales, como

puede ser el sedimento decantado del licor negro de papeleras) al combustible, cambia la composición del depósito y la tasa de corrosión disminuye significativamente. La principal razón de esto es que los cloruros alcalinos en el depósito se reemplazan en gran parte por álcalis menos corrosivos como sulfatos, fosfatos alcalinos y silicato de aluminio.

Los aditivos pueden reducir la corrosión inducida por cloro durante la combustión de biomásas por dos vías diferentes (Antunes and de Oliveira, 2013): a) Prevención de la liberación de KCl gaseoso y b) Reacción con KCl formando especies menos corrosivas (Broström et al., 2007).

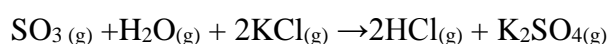
2.4.3.1- Principales aditivos

Sulfato de amonio (proceso *Chlorout*) ((NH₄)₂SO₄)

En varias publicaciones se explica el proceso conocido como *ChlorOut* (Antunes and de Oliveira, 2013, Viklund, 2013, Andersson, 2002), el mismo consiste en la atomización de una solución acuosa de sulfato de amonio en la zona turbulenta a la entrada de los sobrecalentadores para inducir la sulfatación de los cloruros alcalinos gaseosos en el gas de combustión. Las reacciones proceden, en primer lugar de la descomposición del sulfato de amonio en NH₃ y SO₃, de acuerdo a la reacción mostrada a continuación:



El siguiente paso consiste en la sulfatación de los cloruros alcalinos por el SO₃ reactivo:



Las calderas de biomasa y desechos que trabajan con temperaturas de vapor entre 400 °C y 550 °C son muy propensas a la condensación de cloruros alcalinos en la superficie de los tubos del sobrecalentador. Al aplicar el sulfato de amonio, en la composición del gas de combustión, el cloro presente se encontraría como HCl(g), el cual no se condensa en la superficie de los tubos en ese intervalo de temperatura. Se pone en evidencia entonces que el HCl(g) es corrosivo, pero menos que la acumulación de KCl(s) sobre la superficie de los tubos. El sulfato alcalino que se forma en su lugar no es muy dañino en ese rango de temperatura.

La Figura 20 muestra una caldera de lecho fluidizado burbujeante (LFB) de 12 MW de potencia. El punto 1 es el horno, el punto 2 es el tanque de aditivos y el punto 3 es la zona de suministro y reacción del aditivo. El suministro se realiza en la zona a la salida del horno y antes de que los gases lleguen a los sobrecalentadores. En el flujo de gases se ubica un instrumento para mediciones en línea de cloruros alcalinos gaseosos, denominado IACM (Insitu alkali chlorine monitor) (Kassman et al., 2008).

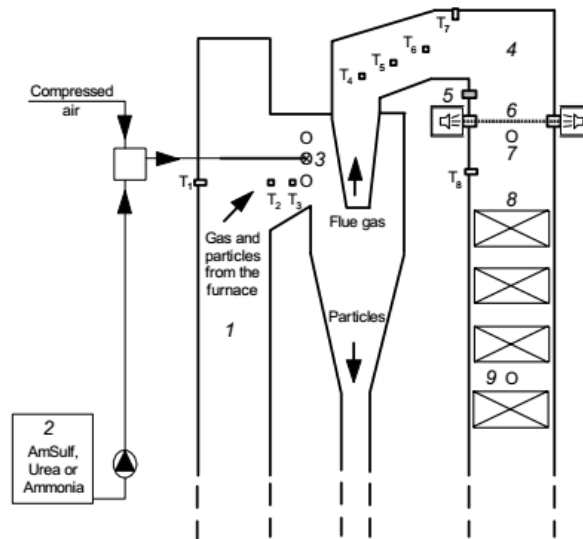


Figura 20
Punto de suministro del aditivo (sulfato de amonio).
Caldera LFB de 12 MW
Fuente: (Kassman et al., 2008)

Broström y colaboradores (Broström et al., 2007) han señalado la eficacia de este método para reducir la velocidad de corrosión y los depósitos y por su parte en (Henderson et al., 2006) se confirma lo acertado de este tratamiento cuando se utiliza leña. Viklund y sus colaboradores (Viklund et al., 2009) demostraron que el sulfato de amonio reduce, en gran medida, las cantidades de cloro en los gases de combustión. Posteriormente se confirmó que el uso de sulfato de amonio como aditivo redujo el contenido de cloro, en los depósitos, a cantidades insignificantes, durante la combustión de biomasa en una caldera de gran porte, de lecho fluidizado circulante (Kassman et al., 2011, Kassman et al., 2013).

Brostrom y colaboradores (Broström et al., 2007) comprobaron que el sulfato de amonio pulverizado en los gases de combustión redujo la concentración de KCl de más de 15 ppm a aproximadamente 2 ppm, disminuyó las tasas de deposición de cenizas y

disminuyó las tasas de corrosión en una caldera de lecho fluidizado circulante (CFB) de 96 MW (térmica) / 25 MW (eléctrica) que quemaba corteza con un residuo que contenía cloro.

Recientemente (Kassman et al., 2017) confirma lo anterior y plantea que existen varias estrategias que pueden ser aplicadas para reducir los problemas operativos. Estos autores presentan algunas experiencias operativas relativas a la corrosión del sobrecalentador durante la combustión de la madera de demolición, lo cual se evalúa en una caldera de lecho fluidizado burbujeante (BFB). El análisis de las tuberías después de los dos años de funcionamiento reveló que la corrosión del sobrecalentador se veía significativamente reducida después de la aplicación del proceso *ChlorOut*. Estos resultados fueron corroborados a largo plazo en las instalaciones con y sin la inyección de sulfato de amonio.

Adicionalmente, según (Wang and Liu, 2020) el sulfato de amonio tiene un efecto inhibitor significativo sobre la liberación de monóxido de nitrógeno (NO).

En general, para una mejor eficacia del aditivo se requiere que tenga un tamaño de partícula pequeño y un área superficial alta para facilitar la adsorción física y las reacciones químicas.

En este sentido, es posible la implementación del sistema *ChlorOut* en una caldera que opera regularmente. Lo más importante es la instalación de un sistema de inyección de sulfato de amonio, con control continuo de álcalis. El sulfato de amonio se inyecta en solución acuosa (40 % en masa) (Kassman et al., 2017). En otra aplicación en incinerador de residuales no lignocelulósicos, Viklund inyecta 500 mL de la solución por hora de trabajo en una caldera de 75 MW, definiendo una relación equivalente a 60 kg de S/h (Viklund et al., 2009). Por su parte (Broström et al., 2007) para una caldera de 97 MWt alimentada con pellets de madera empleó 62 L/h de solución con sistema de inyección similar al instalado por Kassman y determinó la relación de 100 g de S/MWh.

Amoníaco (NH₃) o urea (CH₄N₂O)

Un proceso similar al anterior y con suministro en igual punto de la caldera se puede realizar con amoníaco o urea (proceso conocido como SNCR (selective non-catalytic reaction)). Este proceso tiene como objetivo principal la reducción de NO_x. Se utiliza un sistema de inyección de la solución similar al del proceso antes analizado y en principio se ubica en igual punto. Sin embargo, debe puntualizarse al respecto que en este tipo de tecnología se emplea solución de urea o de agua amoniacal (NH₄OH). El empleo del agua amoniacal está limitado por la temperatura del flujo de gas, que puede hacer que parte del reactivo se convierta a NO_x antes de que alcance zonas de temperaturas adecuadas, por lo que la reducción global de NO_x no sería efectiva. Esto puede ser evitado con el empleo de solución de urea debido a que cuando las gotas de agua se evaporan, el NH₂ resultante de la descomposición de la urea logra alcanzar la zona más fría disminuyendo la posibilidad de formación de NO_x. Sin embargo, el contenido de urea puede afectar la superficie de los intercambiadores de calor, provocando problemas de corrosión en los mismos, por lo que en este caso, debe ajustarse de manera adecuada la posición del sistema de inyección en la caldera para evitar este fenómeno.

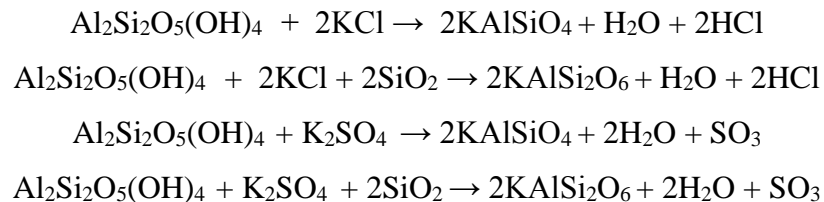
La principal diferencia entre ambas soluciones radica en que para que se forme la especie reactiva NH₂ en el caso de la urea, esta solo se forma posterior a la evaporación de todas las moléculas de agua que rodean a la urea. La posición en la caldera donde la reacción puede tener lugar debe ser determinada con precisión tomando en consideración el tamaño y la velocidad de las gotas atomizadas de la solución. Mediante cambios en la presión de aire y la composición de la solución de urea es posible ajustar el tamaño de gotas así como el cono de penetración de la inyección que garantice el efecto deseado. En realidad, lo que se instala es un grupo de inyectores (al menos a tres niveles) en diferentes posiciones en la caldera y se activan o desactivan en dependencia de la temperatura que garantice un proceso óptimo de reducción de NO_x.

En muchas calderas, las temperaturas del flujo de gas a la salida son muy elevadas como para aplicar el proceso SNCR, sobre todo a plena carga. Sin embargo, se pueden instalar los sistemas de inyección en espacios entre los intercambiadores de calor logrando alta efectividad, pero ello implica desafíos técnicos y elevado costo en instalaciones existentes (Von der Heide et al., 2013).

Los inyectores se instalan de manera que la aguja se encuentre 11 mm dentro de la cámara. El tamaño de gotas atomizadas debe ser de 20 µm o ligeramente por encima. En el caso de urea, se reporta el uso efectivo de una solución al 10 % para el caso de efluentes con niveles bajos de NOx, lo cual no se constata a mayores porcentajes, debido la variación en tamaño de gotas. A altas temperaturas está demostrado que para este procedimiento, la solución diluida es la más efectiva (Hossain et al., 2005). No obstante, las cantidades a emplear de urea o agua amoniacal son variables y las concentraciones respectivas en las soluciones a atomizar se calculan basadas en los niveles de NOx que se deben eliminar y puede llegar hasta un 50 % en la solución (Mussati, et al., 2000).

Caolín o caolinita [Al₂Si₂O₅(OH)₄]

Varios autores (Aho and Silvennoinen, 2004; Öhman et al., 2004 y Wei et al., 2005) reportan el caolín o caolinita [Al₂Si₂O₅(OH)₄] como aditivo para la combustión de biomásas. Los aluminosilicatos en el caolín se unen al potasio de acuerdo a las posibles reacciones que se muestran a continuación (Steenari et al., 2009).



Los compuestos kalsilita (KAlSiO₄) y leucita (KAlSi₂O₆) tienen puntos de fusión altos (1600°C para la kalsilita pura y 1500°C para leucita pura), lo que conlleva a menores problemas de corrosión en comparación con los compuestos de KCl y K₂SO₄ de bajo punto de fusión que pueden formar depósitos en la superficie del sobrecalentador (Theis et al., 2006).

Otra ventaja de la caolinita es que reduce los problemas de sinterización, por el aumento del punto de fusión de la ceniza (Steenari and Lindqvist, 1998).

Keiser (Keiser, 2013) señala que los aditivos a base de Al-Si como el caolín (40:60% en peso de $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ hidratado) reaccionan con cloruros alcalinos para formar silicatos alcalinos de aluminio que se encuentran en las partículas gruesas de cenizas volantes.

En (Pettersson et al., 2009) para una caldera de Lecho Fluidizado Circulante (LFC), de una planta de 12 MW, se reporta el uso de caolín, de conjunto con zeolita comercial Doucil 24A [$(\text{Na}_2\text{O})(\text{Al}_2\text{O}_3)(\text{SiO}_2)_2 \cdot 2,8 \text{H}_2\text{O}$], en un flujo de 40 kg/h; lo que daría un gasto de 3,33 kg/MWh. El suministro fue directo al lecho fluidizado de la caldera. El caolín utilizado contiene SiO_2 (46,6 %) y Al_2O_3 (39,5 %) mientras que la zeolita industrial (Doucil 24A) contiene: SiO_2 (39-43 %), Al_2O_3 (33,5-36,5 %), FeO (0,0032 %) y Na_2O (23,5-25,5 %), y tiene una densidad de 400-600 g/dm^3 y un promedio de tamaño de partícula de 1 a 5 micrones. La dosificación fue en una relación molar con el combustible de 1-1.

El caolín en calderas se emplea en forma de polvo fino ($<2\mu\text{m}$) y se coloca en lecho en contacto directo con el flujo de gas (Davidsson et al., 2007). La dosis de caolín a emplear es como promedio de 0,15 % (en base seca) con respecto a la masa de combustible, aunque también se reporta su empleo entre 0,25 y 0,8 veces la biomasa inicial para el caso de residuales agroindustriales (Aho, 2001). No obstante, la determinación de la dosis exacta depende de múltiples factores: se debe partir de una relación molar 1:1 entre el contenido de álcali en el combustible y el Al en el caolín; niveles altos de Ca en el combustible reducen la eficiencia del proceso por lo que se deberá incrementar el porcentaje de caolín; las propiedades del caolín como son tamaño de partículas y humedad influyen también de manera significativa en la eficiencia del proceso de reducción de álcalis (Brunner et al., 2019).

La alta inercia química y la superficie específica relativamente pequeña de la caolinita son factores limitantes para la unión de los álcalis presentes en las biomásas.

Halloysita ($\text{Al}_4(\text{OH})_8\text{Si}_4\text{O}_{10} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)

La solución al problema de la caolinita la encontraron Mroczek y colaboradores (Mroczek et al., 2011) y dieron una valiosa contribución a la solución de este desafío, reemplazaron la caolinita por halloysita ($\text{Al}_4(\text{OH})_8\text{Si}_4\text{O}_{10} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), mineral de arcilla de

aluminosilicatos. La ventaja de utilizar halloysita en lugar de caolinita reside en su estructura mineralógica.

La estructura de la halloysita se representa en la Figura 21, la misma está formada por tetraedros de Si y octaedros de Al, formando una sola placa que está separada de la siguiente capa por un espacio en el que los cationes de potasio pueden intercalarse. La alta reactividad de la halloysita puede explicarse por la presencia de dos grupos hidroxilo: uno ubicado internamente entre las capas tetraédrica y octaédrica y otro grupo superficial ubicado en la capa octaédrica. Tal disposición da lugar a una interesante estructura de enlace en la que se permite que los enlaces entre iones se produzcan tanto en las capas superficiales como en el interior del cristal.

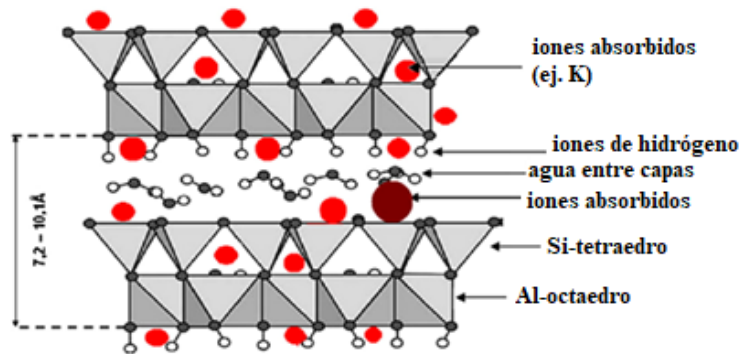


Figura 21
Estructura de la halloysita con posible ubicación de iones absorbidos
Fuente: (Mroczek et al., 2011)

Mroczek y colaboradores (Mroczek et al., 2011) demostraron que la mezcla adecuada de halloysita con biomasa puede reducir la corrosión a altas temperaturas durante la combustión, disminuyendo de manera efectiva las concentraciones de KCl y NaCl en los depósitos de ceniza.

La fracción de halloysita en relación con la masa de la muestra, se ha fijado principalmente en el rango de 1 a 2 % en peso. Para confirmar la idoneidad de la halloysita como aditivo para los procesos de combustión de biomasa, fueron llevadas a cabo pruebas en condiciones reales (Mroczek et al., 2011).

Para el suministro a la caldera pueden ser consideradas dos alternativas:

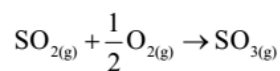
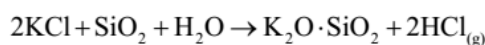
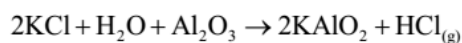
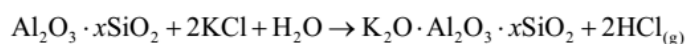
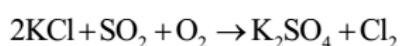
- Adición de halloysita durante el procesamiento de combustibles (por ejemplo, durante fabricación de briquetas o pellets a partir de biomasa).
- Adición de halloysita en forma de polvo fino en el sistema de alimentación de la biomasa.

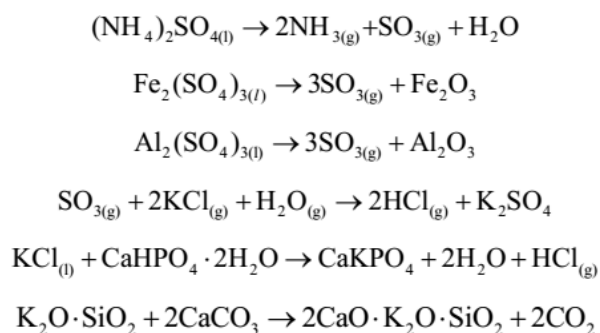
Para el caso de calderas se reporta su empleo entre 1-4 % en masa y suministrado en forma de polvo (0,04-0,15 mm). Se reporta la mezcla homogénea con la biomasa inicial (Mroczek et al., 2011).

Otros aditivos a base de Al-Si

Estos aditivos se utilizan para aumentar los puntos de fusión de los compuestos alcalinos en la combustión o co-combustión de biomasa. Los aditivos de tipo Al-Si se reportan mayoritariamente en la literatura debido a su gran capacidad para convertir KCl y K₂SiO₃ en fase vapor/líquida en silicatos de potasio y aluminio con altos puntos de fusión (>1100 °C) (Pettersson et al., 2009, Steenari et al., 2009, Paneru et al., 2016).

Algunas reacciones claves que podrían tener lugar entre los aditivos y las especies de combustibles de biomasa que contienen álcalis, principalmente especies de K, se muestran a continuación (Shao et al., 2012):





Otros aditivos a base de Al-Si reportados son:

- Bentonita con activación ácida (Aho, 2001).
- Bauxita (Shao et al., 2012b).
- Polvo de vidrio (Aho, 2001). En este caso el aditivo se añade antes de la entrada de la biomasa a la caldera.

En general para mejorar la efectividad de la adición se requiere que el aditivo se encuentre en pequeñas partículas. La mayor área superficial facilita la adsorción física y la reacción química.

Aditivos a base de S

Se trata también de aditivos utilizados para aumentar los puntos de fusión de los compuestos alcalinos en la combustión o co-combustión de biomásas.

Como se explicó en el epígrafe 2.3.2, una cierta cantidad de azufre en el gas de combustión puede facilitar la sulfatación de los cloruros alcalinos y hacer que la ceniza sea menos adherente, además de aumentar el punto de fusión de los depósitos.

En (Karlsson et al., 2015) se reporta que mediante el uso de aditivos que contienen azufre o mediante la co-combustión con un combustible rico en azufre, el ambiente corrosivo en una caldera puede mitigarse. Esto se debe a la conversión de cloruros alcalinos corrosivos en compuestos alcalinos menos corrosivos, p. ej. sulfatos alcalinos. El comportamiento no corrosivo de los sulfatos alcalinos ha sido explicado por otros autores como su incapacidad para reaccionar con el óxido rico en cromo formando cromatos alcalinos.

Las sustancias empleadas como aditivos pueden ser: azufre elemental granulado o también los sulfatos de amonio, de hierro o de aluminio.

La variante *ChlorOut*, previamente analizada, es muy efectiva para la aplicación de aditivos a base de azufre. Por otra parte, otra variante muy empleada y reportada es el empleo de SO₂ convirtiendo NaCl y KCl en sulfatos, mucho menos corrosivos que los cloruros. Cuando se emplea este método, la temperatura del vapor puede ser superior a 400°C, pero a temperaturas superiores a 550°C también los sulfatos formados generan problemas de corrosión. El SO₂ se obtiene del propio sistema, mediante la instalación de un dispositivo para la separación in-situ de SO₂ del flujo de gases en un módulo de tratamiento de ceniza, que luego recircula ese SO₂ capturado hacia la entrada de la caldera (Hunsinger et al., 2014). Empleando el sistema de recirculación hay un incremento en 500 mg/Nm³ de SO₂.

Keiser (Keiser, 2013) señala que la co-combustión de combustibles de biomasa corrosivos, con combustibles con alto contenido de azufre, no solo diluye el combustible corrosivo sino que también convierte las sales que formarían depósitos de cenizas de combustible de cloruro alcalino en sulfatos alcalinos. Como ejemplo pone el trabajo de Johansson (Johansson L. S., 2008) que con la adición de azufre al combustible de biomasa cambió las partículas de cenizas volantes de principalmente KCl a principalmente K₂SO₄. Los depósitos de K₂SO₄ son mucho menos corrosivos que el KCl, principalmente debido a su temperatura de fusión más alta: 1069 °C en comparación con la del KCl de 770 °C.

Esto ha hecho pensar en la posible ventaja de añadir a la combustión de la biomasa una cierta cantidad de petróleo crudo nacional (cubano) con cerca de 5 % de azufre, después de ser lavado para eliminar sales como los cloruros de Na, Ca y Mg que pudieran formar HCl con el agua.

Aditivos a base de Ca

Es posible que los aditivos a base de Ca, como la cal y la piedra caliza, sean eficaces mediante la dilución de la ceniza o la adsorción de sales alcalinas en sus superficies

porosas cuando se calcinan en lugar de reaccionar químicamente con metales alcalinos o compuestos que contienen álcali. El proceso de calcinación suele ocurrir a alta temperatura y tiempo prolongado. Sin embargo, los aditivos de calcio que contienen CaO, CaCO₃ y Ca(OH)₂ son más activos en la combustión de biomasa para ayudar a convertir las especies de K del vapor en silicatos/fosfatos de potasio de alto punto de fusión (Shao et al., 2012).

En Cuba estas sustancias se conocen como: cal o cal viva (CaO), calcita (CaCO₃) y cal muerta o cal hidratada (Ca(OH)₂). La materia prima para la cal es la roca caliza (roca calcarea o simplemente caliza) que tiene un alto contenido de calcita (CaCO₃) y que abunda en el país. La calcita (CaCO₃), de la roca caliza, mediante calor se transforma en cal (CaO) y adicionándole agua ésta se convierte en cal muerta (Ca(OH)₂).

Según (Wang and Liu, 2020) la utilización conjunta de la co-combustión y los aditivos químicos es adecuada para calderas de lecho fluidizado circulante. Los aditivos químicos en co-combustión utilizados para reducir el contenido de cloro a base de calcio son: CaO, CaCO₃ y Ca(OH)₂. Según la investigación de (Zhu et al., 2008) el efecto inhibitorio de Ca(OH)₂ y CaO es más fuerte que el de CaCO₃.

En el caso de la caliza, se propone mezclar el aditivo con la biomasa previamente a la combustión, preparando la mezcla a través de un lodo (tamaños de partículas de 1-2 µm) que permite la homogeneización de la mezcla aditivo-combustible de manera tal que represente una relación aditivo-seco/combustible de 0,5 % en base seca (Öhman et al., 2004). Recuérdese que la caliza es la materia prima original (piedra caliza) con alto contenido de calcita (CaCO₃), en esta forma de empleo habría que molerla y controlar su granulometría.

Otros aditivos

En los estudios realizados por (Li et al., 2020), se utilizó un horno de tubo horizontal para estudiar el efecto de inhibición de varios aditivos sobre la corrosión de la superficie de calentamiento del metal de las calderas que utilizan biomasa. Los resultados mostraron que la tasa de corrosión de las muestras del metal fue significativamente reducida mediante la adición de caolín, ceniza de carbón pulverizado, humo de sílice,

dolomita, piedra caliza y bauxita. Cuando se utilizan caolín, ceniza de carbón pulverizado, humo de sílice y bauxita como aditivos, la corrosión es obviamente inhibida. Cuando se emplean dolomita y piedra caliza como aditivos, el efecto de inhibición es pobre, pero también se reduce la velocidad de corrosión. La capacidad de corrosión del cloruro de metal alcalino es mayor que la del sulfato de metal alcalino. Los diferentes aditivos tienen diferentes efectos inhibidores sobre ellos.

La dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) es un mineral compuesto de carbonato de calcio y magnesio, su origen está en la sustitución, por intercambio iónico, del calcio por magnesio en la roca caliza (CaCO_3). La adición de dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) tiene el efecto de reducción de los problemas de sinterización, pues al igual que la caolinita aumenta el punto de fusión de la ceniza (Steenari and Lindqvist, 1998).

La bauxita es una roca sedimentaria con un contenido de aluminio relativamente alto. Es la principal fuente de aluminio del mundo. La bauxita consiste principalmente en los minerales de aluminio gibbsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$), boehmita ($\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$) y diásporo ($\alpha\text{-AlO}(\text{OH})$), mezclados con dos óxidos de hierro, goetita y hematita, minerales de la arcilla de aluminio, caolinita, y pequeñas cantidades de anatasa (TiO_2) e ilmenita (FeTiO_3 o $\text{FeO}\cdot\text{TiO}_2$).

2.4.3.2- Valoración comercial de posibles aditivos cubanos

Los aditivos encarecen el proceso de producción de energía por su costo propio y por el costo añadido de su introducción en el proceso de la combustión de la biomasa (costo de operación); por lo que para abaratar su costo se deben emplear aditivos nacionales. De lo anterior, resulta muy necesaria una valoración de las condiciones comerciales en Cuba de los diferentes productos posibles aditivos considerados como alternativas para atender los problemas de corrosión, por ello seguidamente se dan algunas valoraciones.

Sulfato de amonio [$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$]

No se produce en Cuba. El sulfato de amonio sólido granulado está actualmente en el mercado internacional entre 100 y 300 USD/t.

Amoniaco (NH₃)

Se produjo en Cienfuegos (Planta de Fertilizantes Nitrogenados) pero se discontinuó su producción. Es utilizado en las plantas de procesamiento del níquel en Moa. Se importa por la empresa Quiminport que lo comercializa en Cuba a 15 013,68 CUP/t. En el mercado internacional el costo aproximado del agua amoniaca es 4 500 USD/t y el amoniaco está en el orden de los 15 000 USD/t. Envasado líquido está a 0,45 - 0,90 USD/L.

Urea (CH₄N₂O)

Se produjo en Cuba, pero en la actualidad no se produce. El costo de la urea se encuentra en el mercado internacional entre 300 y 1500 USD/t.

Caolín (caolinita) [Al₂Si₂O₅(OH)₄]

En Cuba, se obtiene en la cantera Gaspar para la empresa Cementos Siguaney, como materia prima para la producción de cemento blanco. La empresa Siguaney es la concesionaria de la mina, por lo que no tiene precio, solo hay un costo de extracción y transporte. En el entorno de Gaspar hay otros yacimientos de menor calidad. Hay un depósito en la Isla de la Juventud cuya concesionaria es la Empresa Geominera Isla de la Juventud. El precio del caolín en el mercado internacional es muy variable, estando actualmente entre 100 y 300 USD/t.

Halloysita (Al₄(OH)₈Si₄O₁₀.10H₂O)

No se produce en Cuba. Algunas arcillas cubanas (arcillas caoliníticas) contienen pequeñas cantidades de halloysita. Todo indica que no resulta económicamente ventajosa su producción. Actualmente la Halloysita se encuentra en el mercado internacional a 600 USD/t.

Aditivos a base de S

En las plantas termoeléctricas denominadas Energás, del MINEM, durante la limpieza del gas acompañante del petróleo, que utilizan como combustible, obtienen azufre que se comercializa. La empresa ENERGAS S.A. oferta dos clases:

- Azufre clase A. Contenidos máximos de: humedad 0,5 %, ceniza 0,05 %, acidez 0,02 %, cloro 0,01 %, carbono 0,02 % y azufre libre 99,90 %.

Precio 51,47 USD/t.

- Azufre clase B.

Precio 36,47 USD/t

El precio del azufre elemental granulado en el mercado internacional oscila entre 290 y 350 USD/t

Calcita (CaCO_3)

El carbonato de calcio se produce micronizado por la Empresa Minera Occidente "Coco Peredo". Precio de venta: 12 000 – 13 075 CUP/t (480 – 523 USD/t). Se oferta con granulometría < 0,045 mm (5% máximo retenido tamiz 325). Oferta también este mismo carbonato húmedo no micronizado más barato. Lo producen en el municipio San José, Mayabeque.

La empresa Geominera del Centro (GMC) lo comercializa sin micronizar, lo produce en la UEB Poliminerales del municipio de Remedios, Villa Clara. Precios:

- Tipo C. Menos de 5 mm y a granel. 241,70 CUP/t (9,67 USD/t)
- Tipo C. Menos de 5 mm, bolsas de 3 kg. 38,06 CUP/bolsa (507,47 USD/t)
- Tipo D2. Menos de 20 mm a granel. 142,64-147,73 CUP/t (5,71-5,91 USD/t)

Se produce también en el municipio Najasa, de Camagüey, y en el municipio Mella, de Santiago de Cuba.

Este producto lo utiliza la Empresa de Generación Eléctrica (MINEM) como aditivo cuando se quema crudo nacional.

Cal (viva) (CaO)

La UEB Polimineral "Gustavo Machín" del municipio de Jaruco, en Mayabeque produce cal viva gruesa y la UEB Geólogo Minera del municipio Minas, en Pinar del Río, produce cal viva fina.

Cal hidratada (muerta) (Ca(OH)_2)

Se produce en las caleras del país. AZCUBA tiene tres caleras propias y produce la cal hidratada (muerta) que consume y dentro de su sistema la comercializa a 1268,47 CUP/t (50,74 USD/t) con calidad no menos de 70 % de CaO . La de mayor calidad se produce en Pepito Tey, Cienfuegos, se comercializa en sacos de 35 Kg.

La UEB Geólogo Minera del municipio Minas, en Pinar del Río, produce cal apagada (muerta o hidratada) de dos calidades A y B. Internacionalmente la cal hidratada se comercializa a 80 - 160 USD/t. Se encontró un aditivo comercial a base de Ca cuyo precio es de 90 USD/t.

Dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$)

En Cuba hay distintas categorías de dolomita. La empresa Geominera del Centro (GMC) en la UEB Poliminerales de Remedios tiene condiciones para producirla pero la producción está detenida por falta de clientes. En el yacimiento El Purio, de Villa Clara, hay reservas de dolomita, pero la concentración de Mg es variable por zonas y no es mayor de 15 %.

Bauxita

En Cuba existen algunos bolsones de bauxita, pero todo indica que no justifican un interés comercial.

Zeolita natural

Cuba tiene buenos yacimientos de zeolita, en la actualidad hay tres plantas productoras: a) empresa Geominera del Centro en la UEB Tasajeras del municipio de Ranchuelo en Villa Clara b) empresa Geominera de Camagüey en la UEB Najasa, y c) empresa Geominera de Oriente, en el municipio de San Andrés de la provincia de Holguín.

Teniendo en cuenta que internacionalmente se comercializa un aditivo industrial a base de zeolita (Doucil 24A) y que en Cuba hay buenas minas de este mineral, pudiera ser interesante una investigación sobre las zeolitas cubanas. Igualmente resultaría interesante un estudio sobre el empleo de vidrio molido a partir de la recuperación de botellas de vidrio, la ceniza de carbón pulverizado, el humo de sílice, la dolomita y la bauxita.

En la Tabla 20 se da un análisis aproximado de los costos de tratamiento con algunos de los aditivos que se han evaluado. Estos datos y resultados no pueden tomarse como conclusivos. Se desestimaron el amoníaco y la urea por no ser propios para problemas de corrosión y otros productos por no disponerse de información para su valoración.

Tabla 20				
Costos comparativos de aditivos químicos				
Aditivo	Condición	Consumo	Precio	Costo
Sulfato de amonio granulado	Solución 40 % en masa	0,54 kg/MWh	100 – 300 USD/t	0,054 – 0,16 USD/MWh
Caolín o caolinita	0,15 – 0,8 % Base seca del combustible	1,1 – 5,7 kg/MWh	100 - 300 USD/t.	0,11 – 1,7 USD/MWh
Caolín con zeolita (Daucil 24A)	Relación molar 1:1 con combustible	3,33 Kg/MWh	100 - 300 USD/t.	0,33 – 1,0 USD/MWh
Halloysita (arcilla)	1 – 4 % del combustible	14 – 56 kg/MWh	200 – 600 USD/t.	2,8 – 34 USD/MWh
Azufre elemental			36,47 – 51,47 USD/t	
Calcita (micronizada)	0,5 % Base seca del combustible	3,5 Kg/MWh	480 – 523 USD/t	1,7 – 1,85 USD/MWh
Cal (viva)				
Cal hidratada (muerta)			50,74 USD/t	

Fuente: Elaboración propia

2.4.3.3- Análisis comparativo de aditivos

En la Tabla 21 se presenta un resumen comparativo entre los diferentes aditivos valorados en este estudio. Del análisis de los tipos de aditivos químicos valorados en este acápite, se infiere que varios de los métodos tienen una efectividad de media a alta en la reducción de la corrosión, y en cuanto a la complejidad de su implementación. Hay dos métodos que requieren la instalación de sistemas de inyección a presión en varios puntos de la caldera y con un sistema de control rigurosos de momento y tiempo de inyección, así como de parámetros de inyección como tamaño de gota y penetración del cono. El empleo de SO₂ es al parecer el más complejo de todos debido al sistema de separación continua de SO₂ en el flujo que se debe implementar.

Se deberán valorar para la implementación, aquellos que implican mezcla inicial en determinada proporción entre la biomasa y el aditivo, por ser las variantes con menos complicaciones tecnológicas y en algunos casos con costos bajos comparativamente.

Tabla 21				
Comparación de distintos aditivos químicos				
Aditivo	Efectividad para reducir la corrosión	Complejidad del sistema de suministro	Costo relativo (producción nacional)	Empleo industrial para RAC
Sulfato de amonio	Alta	Baja	Muy bajo (No)	No reportado
Caolín o caolinita	Media	Baja	Bajo (Sí)	No reportado
Halloysita (arcilla)	Alta	Baja	Alto (No)	No reportado
Azufre elemental	Alta	Alta	Bajo (Sí)	No reportado
Cal	Media	Baja	Bajo (Sí)	No reportado
Calcita	Media	Baja	Medio (Sí)	No reportado
Cal muerta	Media	Baja	Bajo (Sí)	No reportado
Fuente: Elaboración propia				

El mejor balance entre efectividad-complejidad-costo corresponde al empleo de caliza o caolín como aditivos. En ningún caso se encontró evidencia de su empleo en la industria para RAC. También debe valorarse la logística y cadena de suministros de estos aditivos para en las condiciones de Cuba implementar estos métodos en la industria. En los productos importados se destaca por su bajo costo el sulfato de amonio.

2.5- Aceros utilizados en las zonas críticas de las calderas

2.5.1- Generalidades

Las zonas críticas de las calderas en cuanto a la corrosión (Rubio-González, 2015) son:

- Corrosión a altas temperaturas: pantallas de agua, sobrecalentadores y flusería (tubos evaporativos).
- Corrosión a bajas temperaturas: economizador, calentador de aire y depuradores de gases.

En el caso de la utilización de biomasa, dada la pobre presencia de azufre, la corrosión a bajas temperatura es mínima y no resulta un grave problema, las temperaturas de gases a la salida de las calderas y los aceros definidos por diseño permiten un adecuado control. Una situación muy diferente se presenta en cuanto a la corrosión a altas

temperaturas, pues la presencia de cloro, potasio y sodio en la ceniza acelera la corrosión, en particular en los sobrecalentadores.

Todos los metales, excepto los metales nobles, son susceptibles de ser atacados por los gases corrosivos a alta temperatura. La corrosión a alta temperatura de los metales es particularmente importante en el diseño de algunos componentes de las calderas. Además de la temperatura y de la presión del gas reactivo, los principales factores que intervienen en esta corrosión son la pureza, la estructura y el estado superficial del metal (Muelas, 2016). El grado en que el óxido protege al metal depende de varios factores, los más importantes son:

- El porcentaje, en volumen, de óxido respecto al del metal después de la oxidación debe ser próximo a la unidad.
- La película de óxido formada debe tener buena adherencia.
- El punto de fusión del óxido debe ser alto.
- La película formada debe tener un coeficiente de expansión parecido o igual al del metal.
- La película formada debe tener plasticidad a alta temperatura para evitar el agrietamiento o la fractura.
- La película formada deberá tener baja conductividad y bajos coeficientes de difusión para iones metálicos y oxígeno (Muelas, 2016).

La corrosión a alta temperatura se define como: “la oxidación de metales en gases calientes bajo formación de capas de recubrimiento que permiten el flujo de electrones e iones” (DIM, 1981). Otro investigador (Richardson, 2009) la define como el ataque químico por gases, sales fundidas y metales fundidos que ocurre típicamente sobre un metal a temperaturas por encima de 400 °C. La corrosión a altas temperaturas en las plantas de biomasa tiene lugar en los tubos del sobrecalentador, del lado del flujo de gases, donde son recubiertos por ceniza depositada.

Los mecanismos de corrosión más relevantes a altas temperaturas son la oxidación directa del metal, la oxidación activa inducida por el Cl y la corrosión por sales fundidas (también conocida como “corrosión en caliente”) (Retschitzegger, 2017).

El fenómeno de oxidación que experimenta un metal, cuando se encuentra expuesto a altas temperaturas en atmósferas con alto contenido de oxígeno, se puede describir por pasos mediante el mecanismo de oxidación siguiente (Bradford, 1994; Ennis, 2002):

- Primero se produce una adsorción sobre la superficie metálica de gas como oxígeno atómico.
- El óxido nuclea en los lugares energéticamente más favorables y por lo general crece de forma lateral hasta formar una película que cubre toda la superficie metálica.
- Esta capa de óxido provee al metal de un escudo protector que actúa como una barrera entre el gas y el metal.

Para que continúe el crecimiento de las capas se requiere que los electrones se puedan mover a través del óxido para permitir la reacción del metal con los átomos de oxígeno que se adsorben sobre la superficie, también que los iones de oxígeno y los iones metálicos, o ambos, se puedan mover a través de la capa de óxido y además que el oxígeno pueda difundir dentro del metal.

Los esfuerzos producidos por el crecimiento de la capa pueden crear cavidades o micro cavidades en la película de óxido, que modifican el mecanismo de oxidación o pueden producir una falla en la protección del metal. La resistencia a la oxidación de los metales puede ser incrementada mediante aleaciones mucho más resistentes o mediante el uso de recubrimientos protectores.

En las aleaciones, los componentes metálicos formadores de óxidos a elevada temperatura más comunes son, Al, Si y Cr (Sánchez, 1997; Zurek, et al, 2004). Estos óxidos son más estables que por ejemplo los de Fe, Ni o Co a elevadas temperaturas de operación. La adición de otros elementos puede alterar la resistencia a la oxidación de las aleaciones formadoras de Cr_2O_3 de varias formas:

- Formando la capa de Cr_2O_3 a menores concentraciones de Cr,
- Reduciendo la tasa de crecimiento de Cr_2O_3 ,
- Mejorando la adherencia del óxido,
- Cambiando el mecanismo de crecimiento del óxido de migración de cationes hacia la superficie a migración de aniones hacia el interior (Muelas, 2016).

Las aleaciones que forman capas de óxidos de Cr, como barreras para protegerse de la corrosión, son susceptibles de acelerar su proceso de degradación a altas presiones parciales de oxígeno debido a la volatilidad del Cr_2O_3 . La temperatura a la cual es importante la volatilización del óxido de Cr, se encuentra alrededor de $950\text{ }^\circ\text{C}$ o a menores temperaturas cuando existe una alta concentración de H_2O favoreciendo la formación de oxihidróxidos. Esto limita mucho el uso de las aleaciones formadoras de óxidos protectores de Cr y de recubrimientos, a esas tan altas temperaturas (Muelas, 2016).

La investigación de los últimos años sobre corrosión a alta temperatura en calderas de biomasa, donde es muy importante la presencia de cloruros (Nielsen, 2000; Nielsen, 1999), se centró en el empleo de metales resistentes (Sharp, 2010; Sharp, et al., 2011). También, se investigaron plantas que queman biomasa sin aditivos químicos, las cuales están expuestas al riesgo de corrosión a alta temperatura cuando se elevan los parámetros del vapor (Bryers, 1996).

Las citadas investigaciones sugieren que tanto la velocidad de corrosión a alta temperatura, como los mecanismos de corrosión, están influenciados por diferentes factores, entre otros:

- La temperatura de la superficie del metal del sobrecalentador (Retschitzegger, et al., 2013; Atkinson, 1985)
- La temperatura del flujo de gas (Maisch, et al., 2010; Retschitzegger, et al., 2014)
- La composición química de los depósitos de ceniza y del gas de combustión (Nielsen, 2000; Johansson, 2007).
- La velocidad y características del flujo de gas (Maisch, 2010; Haider, 2012).
- El tiempo de exposición del metal al gas.
- El material empleado en los tubos del sobrecalentador (Antunes, 2013; Kofstad, 1988).

De estos factores, es especialmente relevante la temperatura de la superficie del acero del sobrecalentador donde ocurre la corrosión. La temperatura en la superficie exterior de los tubos del sobrecalentador queda definida principalmente por la temperatura del vapor (parámetro clave para la eficiencia del ciclo termodinámico) y no tanto por la

temperatura de los gases ya que el coeficiente de transferencia de calor del lado del vapor sobrecalentado es superior al del lado de los gases, y además porque la conductividad térmica del metal del tubo es alta. Esto hace poner mayor atención en la parte final del sobre-calentador, que es donde estará el mayor riesgo de corrosión de alta temperatura.

Por ser la biomasa un combustible bastante heterogéneo y además por variar significativamente la composición química de las diferentes biomásas, de su combustión resultan diferentes composiciones químicas del flujo de gas y diferentes depósitos sobre los tubos de intercambio de calor. Por esto, el tipo de combustible también es un factor de importancia relevante en la corrosión a alta temperatura.

La velocidad del flujo de gases, así como su comportamiento a lo ancho y alto del conducto que contiene los equipos de intercambio de calor, puede influir tanto positiva como negativamente en los fenómenos estudiados.

La dependencia del proceso de corrosión con el tiempo es un factor importante en la corrosión a alta temperatura, debido a las variaciones en el tiempo de las formas de los depósitos y las composiciones químicas.

El último factor, el material empleado en los tubos de los sobrecalentadores, tiene un rol determinante en el comportamiento del equipo ante la corrosión, por ello se le dedicará en lo sucesivo una atención especial.

De un estudio realizado en 51 plantas en la Unión Europea en el 2012, se conoció que el 88 % utilizan aceros de baja aleación (16Mo3, 13CrMo4-5, 10Cr Mo9-10). Cinco plantas que procesan paja usan aleaciones más resistentes (X6CrNiNb18-10) y solo una planta que procesa cortezas y madera del bosque, astillas y turba utiliza aceros aún más aleados (X6CrNiNbCe23-27) (Muelas, 2016; Green y Southard, 2019; McGuire, 2008). La gran mayoría de los productores utiliza aceros poco aleados, lo que indica que basados en su experiencia priorizan los aceros más baratos en lugar de seleccionarlos por su resistencia a la corrosión. No obstante, se pudo comprobar que los aceros de baja aleación se utilizaron para tubos del sobrecalentador hasta un límite de 500° C y que

para temperaturas de vapor de 540° C o más, emplearon aceros de mayor aleación como los X6CrNiNb18-10 y X6NiCrNbCe32-27.

Además de la corrosión a alta temperatura debida a los depósitos sobre el metal, la oxidación directa también es importante en el sobrecalentador cuando se emplea biomasa. En esta revisión solo se consideraron los aceros del sobrecalentador a base de hierro y el trasfondo químico de la oxidación se explica sobre la base del hierro o los óxidos de hierro. Durante la corrosión a alta temperatura se forman tres óxidos de hierro diferentes, dependiendo de la temperatura y la presión parcial de oxígeno (Gellings y Tostmann, 1981):

- ✓ FeO (wustitea) se forma a temperaturas superiores a 570 °C. Tiene una estructura bastante poco densa en comparación con otros óxidos de hierro y por ende no forma una capa protectora. Por lo tanto, los aceros de baja aleación no se suelen utilizar a temperaturas superiores a 570 °C.
- ✓ Fe₃O₄ (magnetita) se forma a temperaturas por debajo de 570 °C y típicamente forma estructuras densas y homogéneas. Por lo tanto, la magnetita proporciona una capa protectora que ayuda a reducir la tasa de corrosión.
- ✓ Fe₂O₃ (hematita) también se forma a temperaturas inferiores a 570 °C. Suele estar presente en concentraciones más altas de oxígeno en comparación con la magnetita.

Cuando se utilizan aceros de baja aleación a temperaturas inferiores a 570 °C, la formación de magnetita y hematita suele ser de importancia en las primeras etapas, siempre que no domine ningún otro proceso de corrosión. Además, cuando en el proceso se eliminan los depósitos, por ejemplo con sopladores de hollín, la oxidación directa se vuelve relevante. Cuando se utilizan aceros de mayor aleación, el Cr es el elemento más importante para aumentar la resistencia a la corrosión. Por tener mayor afinidad por el oxígeno que el hierro, el Cr se difunde más rápido y forma Cr₂O₃ en la superficie. Para contenidos de Cr superiores al 10 % en peso, se forma una capa muy fina pero compacta de Cr₂O₃ sobre la superficie del acero. Esta capa, denominada “capa pasiva”, proporciona una alta resistencia a la corrosión, ya que impide la llegada por difusión de especies corrosivas al material, así como la difusión de elementos de aleación (por ejemplo, el Fe) hacia el exterior. El Ni, que por lo general se utiliza en aceros inoxidables resistentes a la corrosión que contienen alrededor de un 18 % de Cr y

un 10 % de Ni, no reacciona directamente con el oxígeno, pero generalmente mejora la resistencia a la corrosión de los aceros a base de Fe y aumenta la dureza, tenacidad y ductilidad del mismo (Atkinson, 1985; Gellings y Tostmann, 1981; Schroer, 2002; Grabke, et al., 1995); Schütze, 1997; Schütze, 2000). Sin embargo, si las capas protectoras de óxido son penetradas o se disuelven, pueden ocurrir velocidades de corrosión severas. Los aceros para sobrecalentadores se seleccionan generalmente de manera que su velocidad de corrosión, debido a la oxidación, se reduzca a un valor que no afecte la vida útil de un sobrecalentador.

Los combustibles de biomasa producen oxidación activa inducida por cloro por contener concentraciones relevantes de las especies alcalinas K y Na, así como S y Cl. La madera de desecho también contiene concentraciones relevantes de Pb y Zn. Estos elementos se liberan de la fase gaseosa durante la combustión (Brunner, et al., 2013 y Johansen, et al. 2011) y forman cloruros y sulfatos alcalinos y de metales pesados, que luego se depositan en las superficies del intercambiador de calor. Las sales de metales pesados y alcalinos formadas en la zona caliente del proceso de combustión son gases que se condensan cuando la temperatura del gas de combustión está por debajo del punto de rocío de las sales o cuando las sales gaseosas entran en contacto con las superficies más frías del tubo intercambiador de calor. Los depósitos de ceniza en las superficies del intercambiador de calor se forman por la condensación directa de los vapores de combustión, así como por la deposición de partículas sólidas (ceniza volátil).

Las sales fundidas depositadas sobre los tubos del sobrecalentador aumentan las velocidades de corrosión (Nielsen, 2000). El que este tipo de corrosión por sales fundidas aumente la velocidad de corrosión se debe al hecho de que las reacciones químicas, así como los procesos de difusión, son más rápidos en medios fundidos que en la reacción sólido-sólido. Por otro lado, las masas fundidas proporcionan un electrolito para la transferencia de carga iónica de un ataque electroquímico (Kofstad, 1988).

Los sulfatos fundidos (especialmente los sulfatos alcalinos) son la causa más común de corrosión por sales fundidas. Sus puntos de fusión suelen rondar los 800 °C. Se considera que dos mecanismos son especialmente importantes cuando hay sales fundidas:

- La corrosión en caliente de tipo I ocurre cuando están presentes sulfatos alcalinos fundidos individualmente y, por lo tanto, ocurre en el rango de temperatura entre 800 °C y 1000 °C (Sharp, 2010). Dado que por lo general estas altas temperaturas no prevalecen en los depósitos de calderas de biomasa, este proceso de corrosión no se toma como relevante.
- La corrosión en caliente tipo II ocurre por debajo de la temperatura de fusión de los sulfatos (Sharp, 2010). La fusión ocurre típicamente en presencia de pequeñas concentraciones de SO₃, así como en la presencia de cloruros de metales pesados. Estos componentes dan lugar a la formación de mezclas eutécticas que pueden tener puntos de fusión significativamente por debajo de los puntos de fusión de los sulfuros puros. Algunos autores plantean que esto puede ocurrir incluso por debajo de los 500 °C (Spiegel, 1999). Especialmente los metales pesados (Zn, Pb) en los depósitos pueden conducir a temperaturas de fusión muy bajas. Por lo tanto, las plantas de generación con biomasa que quemar madera residual, que a menudo contienen concentraciones elevadas de metales pesados, se enfrentan a un mayor riesgo de corrosión en caliente tipo II.

Los sulfatos fundidos dan lugar a mayores velocidades de corrosión porque pueden disolver una capa protectora de óxido ya formada. Además de los óxidos de hierro, también los óxidos de níquel y cromo son atacados por sulfatos fundidos. Por lo tanto, también los aceros de alta aleación tienen un mayor riesgo de corrosión a alta temperatura cuando se producen sales fundidas que contienen sulfatos. El proceso de corrosión en sí es causado por la formación de piro-sulfatos y la formación de trisulfatos de metales alcalinos. Ambos compuestos pueden disolver las capas de óxido protectoras (Nielsen, 2000; Kofstad, 1988; Rapp, 2002; Zhang, 1985).

La capa de productos de corrosión en la superficie del metal influye en el proceso de corrosión, por lo que los procesos de corrosión generalmente dependen del tiempo. Dado que los agentes del proceso de corrosión tienen que pasar esta capa y que por lo general son necesarios múltiples pasos químicos y/o físicos, el paso del proceso más lento es el que determina la velocidad de corrosión. Así, se determina la ley de velocidad, que describe el proceso de corrosión en función del tiempo.

- La ley de tasa lineal describe una velocidad de corrosión constante a lo largo del tiempo. La etapa de limitación de la velocidad de dicho proceso puede ser una reacción superficial en los límites de fase metal/capa de cobertura o capa de cobertura / fase gaseosa (Tostmann, 2001).
- La ley de la tasa parabólica se aplica si los productos de corrosión forman una capa compacta y adherente sobre la superficie del metal. El paso que determina la velocidad en este caso es la difusión de los componentes de reacción a través de la capa de corrosión. El diferencial de la velocidad de corrosión disminuye con el tiempo, ya que la capa de corrosión creciente da como resultado trayectorias más largas para la difusión de los componentes de reacción (Tostmann, 2001).
- La ley de la tasa paralineal puede describir los procesos de corrosión combinando las dos leyes, por ejemplo, la ley de velocidad lineal y la ley de velocidad parabólica. La ley de velocidad paralineal se aplica a un proceso de corrosión en que una capa de corrosión compacta y adherente se forme en las fases iniciales (ley parabólica) para que luego, con el tiempo, el lado exterior de la capa de corrosión se transforme en una capa porosa que no brinde protección contra la corrosión. Por tanto, después de cierto tiempo, la velocidad de corrosión sigue una ley de velocidad lineal (Gellings and Tostmann, 1981).

Por su importancia, a continuación se presenta el análisis de los diferentes aceros resistentes a la corrosión en caliente que ocurre en los tubos del sobrecalentador de las plantas de combustión de biomasa. De ellos, los más resistentes y por ende más utilizados son los aceros inoxidable.

2.5.2- Aceros inoxidables empleados en los tubos de sobrecalentadores

Dentro de los aceros de aleación los aceros inoxidables son complejos. El gran número de elementos de aleación que los compone hace posible una gama muy amplia de fases o estructuras cristalinas básicas. Esto hace además que su comportamiento se diferencie mucho del hierro y en consecuencia, son más complicados los modelos que predicen las fases que se formen en base a los elementos de aleación presentes. Las tres fases básicas de los aceros inoxidables son la austenita, la ferrita y la martensita. La amplia variedad de aleaciones que existe se basa en:

- Combinaciones de estas fases
- Modificación de la composición de estas fases
- Adición de fases secundarias para propósitos particulares

La metalurgia de estas aleaciones, se centra en las fases que se encuentran normalmente en los aceros inoxidable y sus características. Los aceros inoxidable contienen no menos de un 11 % de Cr y la mayoría contienen además Mn, Si, carbono y Ni en cantidades termodinámicamente significativas, así como grandes concentraciones de Ni y/o Mo. En general no es deseable tener un número superior de fases que una, la principal, o de las dos fases para las que se diseñó la aleación, debido a la posibilidad de variaciones indeseables en su comportamiento mecánico o frente a la corrosión, ya que las condiciones de su procesamiento o empleo pueden alterar la estructura de fases cuidadosamente establecida por el productor. Por tanto, es necesario conocer las fases que pueden formarse en el acero inoxidable y las condiciones en las que se forman para que se sepa qué fases evitar y cómo evitarlas (McGuire, 2008).

Los elementos de aleación utilizados en los aceros de 9-12 % Cr, se pueden agrupar de acuerdo con el efecto que producen en sus propiedades (Muelas, 2016):

- El cromo: Es el elemento de aleación básico para los materiales expuestos a altas temperaturas. Altos contenidos de Cr mejoran la resistencia a la corrosión y a la oxidación (Muelas, 2016).
- El Mo, W y Re: Aumentan la resistencia mecánica de aceros resistentes al calor. El Mo y el W mejoran la resistencia a la fluencia en caliente (Muelas, 2016).
- El Ni, Cu y Co: Favorecen la formación de austenita. Son adicionados a los aceros con 9 % Cr para inhibir la formación de ferrita delta que favorece la fragilización (Masuyama, 2001). El Ni y el Co aumentan la tenacidad de los aceros ferrítico-martensíticos, mientras que el Cu, aunque también estabiliza la austenita, tiene más baja solubilidad en la ferrita delta (Muelas, 2016).

Dentro de la amplia gama de aplicaciones de los aceros 9-12 % Cr la mayor es en las plantas de generación de energía por vapor de agua, sobre todo en los intercambiadores de calor, sobrecalentadores y recalentadores, tuberías de vapor, válvulas y otros.

Los aceros de alto contenido en cromo (12 Cr) tienen superior resistencia a la oxidación que los aceros de baja aleación (9 Cr). Eso les hace ser más adecuados para la fabricación de partes del sobrecalentador e incluso de los recalentadores, donde la temperatura es muy elevada y por tanto también es elevado el grado de oxidación. En los lugares donde los tubos de conducción de vapor de agua no exceda a la temperatura del propio vapor, se pueden usar aceros de contenido 9 % Cr (Muelas, 2016).

El acero X20CrMoV 12 1 (HT91) ha sido muy utilizado (Álvarez, 2002) en tubos del sobrecalentador y de los colectores de caldera de sección gruesa, expuestos a presiones de vapor de hasta 25 MPa y temperaturas de 540 °C y 560 °C en plantas de generación de energía europeas (Muelas, 2016).

El acero modificado 9Cr1MO (T/P/F 91) (Xu, et al., 2007; Lee, 2006), con contenido optimizado de V y Nb, está siendo cada vez más utilizado a lo largo del mundo en los sobrecalentadores, colectores y tuberías bajo condiciones de vapor convencionales e incluso también para las plantas modernas con temperaturas de entrada de vapor hasta 593 °C. Este acero no tiene complicaciones en su fabricación y es soldable, lo cual, junto a la combinación de otras buenas propiedades que posee, les hace ser preferidos frente a otros aceros (Muelas, 2016).

2.5.3- Aceros austeníticos

Los aceros inoxidables austeníticos tienen muchas ventajas desde el punto de vista metalúrgico. Se pueden hacer lo suficientemente blandos con un límite elástico de aproximadamente 200 MPa, que permita conformarlos con las mismas herramientas que se emplean con acero al carbono, pero también se pueden hacer mucho más fuertes mediante trabajo en frío, hasta límites elásticos de más de 2000 MPa. Su estructura austenítica, cúbica centrada en las caras (FCC, por sus siglas en inglés) es muy resistente y dúctil. Tampoco pierden su resistencia a temperaturas elevadas tan rápidamente como las aleaciones ferríticas con estructuras cúbica centrada en el cuerpo (BCC) (McGuire, 2008). Como debilidades, a estas aleaciones se les pueden señalar:

1. Los aceros inoxidables austeníticos son menos resistentes a la oxidación cíclica que los ferríticos porque su mayor coeficiente de expansión térmica tiende a hacer que el recubrimiento de óxido protector se descascare.

2. Pueden experimentar agrietamiento por corrosión bajo tensión (SCC, por sus siglas en inglés) si se utilizan en entornos en que su resistencia a la corrosión es insuficiente.
3. El límite de resistencia a la fatiga es solo alrededor del 30 % de la resistencia a la tracción (en comparación con ~ 50 a 60 % para los aceros inoxidable ferríticos). Esto, combinado con sus altos coeficientes de expansión térmica, los hace especialmente susceptibles a la fatiga térmica.

Sin embargo, los riesgos que imponen estas limitaciones pueden evitarse tomando las precauciones adecuadas. El criterio fundamental a seguir en la selección de un acero inoxidable es que pueda sobrevivir prácticamente sin corrosión en el entorno en que se va a utilizar, aunque a veces se requiere que los materiales se seleccionen para una vida útil suficiente, pero finita. Esto es especialmente cierto para el servicio en alta temperatura, ya que la fluencia y la oxidación conducen a todos los materiales a una vida limitada. La selección que se pudiera emplear entonces se podría basar en la aleación a partir de la cual la producción del componente industrial implique el menor costo, incluido el mantenimiento, durante la vida útil prevista (McGuire, 2008).

Los aceros inoxidable austeníticos son los aceros inoxidable más comúnmente usados, principalmente porque en muchos casos proporcionan niveles muy predecibles de resistencia a la corrosión con excelentes propiedades mecánicas (McGuire, 2008).

A medida que se agrega Cr, estos aceros aumentan la resistencia a la oxidación y a la corrosión. Debido a que los equivalentes de Ni (Mn, nitrógeno, carbono, etc.) también deben agregarse en cantidades iguales, la estabilidad de la austenita también aumenta. Si se agrega Mo, para un equivalente de Cr, se mejora la resistencia a la corrosión pero no a la oxidación. Cuando para equilibrar las adiciones de Cr o Mo, se estabiliza la austenita agregando nitrógeno, entonces también se aumenta su resistencia a la corrosión. El Si se adiciona a la aleación para promover la resistencia a la oxidación y a la corrosión por ácidos oxidantes. El Cu se utiliza para promover la resistencia al ácido sulfúrico. Las tierras raras hacen una capa resistente a la oxidación más estable. El Nb aumenta la resistencia a la fluencia. El azufre y el selenio aumentan la facilidad de arranque de viruta y rapidez de maquinado de los aceros inoxidable, que por lo general son de difícil de conformación por corte con cuchilla en el torno.

Las aleaciones austeníticas pueden clasificarse en:

- Aleaciones poco aleadas que se utilizan generalmente cuando se busca principalmente alta resistencia o gran conformabilidad, ya que la estabilidad austenítica, aunque más baja de estas aleaciones, proporciona gran ductilidad y gran rango de tasas de endurecimiento por trabajo. Dentro de este grupo los aceros de más alta aleación son las que tienen la tasa de endurecimiento por trabajo más baja. La aleación 304 de uso general está dentro de este grupo.
- Aleaciones de Cr-Ni se utilizan generalmente cuando se busca resistencia a la oxidación a altas temperaturas. Esto se puede mejorar con silicio y tierras raras. Si la aplicación requiere resistencia a altas temperaturas, se pueden agregar carbono, nitrógeno, Nb y Mo. Las aleaciones 302B, 309, 310, 347 se encuentran en este grupo.
- Aleaciones de Cr-Mo-Ni-nitrógeno se utilizan cuando la resistencia a la corrosión es el objetivo principal. Se agregan elementos de aleación como el Si y el Cu para brindar resistencia a ambientes específicos. Este grupo incluye las aleaciones 316L, 317L, 904L y otros.

Los aceros inoxidable austeníticos pueden tener una combinación excepcional de resistencia mecánica y resistencia a la corrosión a temperaturas superiores a 500 °C. A menudo se les pide que resistan los ataques de oxígeno, azufre, carburación, nitruración, halógenos y sales fundidas. Los aceros inoxidable austeníticos son los aceros inoxidable más resistentes a la fluencia. La aleación con carbono, nitrógeno y Nb produce la mayor resistencia a temperaturas elevadas.

En los aceros inoxidable austeníticos su resistencia a la oxidación proviene de la capa protectora de Cr_2O_3 que se forma en la superficie del metal. Por encima del 18 % de Cr, se forma una capa de este óxido continua. Esta capa actúa como una barrera al oxígeno y frena en gran medida la oxidación adicional del metal por debajo de la capa. Por debajo de 18 % de Cr la película también contendrá la espinela FeCr_2O_4 , menos protectora. La capa de Cr_2O_3 es más protectora porque restringe mejor la difusión de oxígeno a la interfaz entre la capa y el metal base, que es donde ocurre la reacción de oxidación. Para un nivel de Cr dado, las tasas de oxidación disminuyen al aumentar el contenido de Ni.

2.5.4- Aceros ferríticos

Entre los aceros inoxidable más simples y de menor costo, los ferríticos son los más resistentes a la corrosión y a la oxidación. Los menos aleados contienen simplemente suficiente Cr para superar su nivel inherente de impureza de carbono y alcanzar el 11 % de Cr en solución requerido para ser inoxidables.

El menor coeficiente de dilatación térmica de los ferríticos hace que su capa de óxido protectora sea más compatible con la aleación base disminuyendo la tendencia a su desprendimiento o descascarado, lo que los hace excelentes para aplicaciones de alta temperatura con ciclos térmicos, siempre que su resistencia sea adecuada. La resistencia a la corrosión de los ferríticos se ve obstaculizada por su incapacidad para contener nitrógeno. La estabilización del Ti de las aleaciones modernas tiene un efecto bastante beneficioso, ya que el Ti es un potente desoxidante y desulfurante, impidiendo de esta forma el agotamiento local del Cr y la formación de picaduras. Además, las aleaciones ferríticas están esencialmente libres de agrietamiento por corrosión bajo tensión (SCC, por sus siglas en inglés), ya que están por debajo del umbral de dureza para la fragilización por hidrógeno.

Para una misma resistencia a la corrosión, los aceros inoxidables ferríticos son los menos costosos que los austeníticos, pero a veces no se seleccionan debido a:

- Falta de tenacidad a temperaturas subambientales o en espesores mayores de aproximadamente 1,5 mm.
- Falta de gran ductilidad, específicamente cuando se necesite aproximadamente un 30 % de alargamiento.
- Susceptibilidad a las fases de fragilización a alta temperatura cuando se alea moderadamente

El principal atractivo de los aceros inoxidables ferríticos sobre los austeníticos es su bajo costo. La comparación del acero 430 con el 304 más cargado en Cr arroja una resistencia a la corrosión apenas distinguible en condiciones ambientales normales. Ambos son muy moldeables y soldables. La gran mayoría de los objetos fabricados comercialmente a partir del 304 podrían cambiarse a 439 sin consecuencias adversas. Pero, por el costo del Ni el costo total del 304 duplica al costo del 439 sin Ni.

Los aceros inoxidable ferríticos de las clases perlítica, martensítica (bainítica) y ferrítica son empleados en calderas entre 500 °C y 600 °C de temperatura del vapor. Por su escaso tenor en carbono (menos de 0,12% de C) no se afecta su soldabilidad. Una pequeña cantidad de Mo eleva la temperatura de recristalización de la ferrita y también su resistencia a las altas temperaturas. De forma análoga, aunque más débilmente, actúa el Cr. Los aceros de clase perlítica son de baja aleación (0,5 o 1% de Cr y 0,3 o 0,5% de Mo). La adición de vanadio afina el grano y eleva también la resistencia a las altas temperaturas. Después del enfriamiento al aire se obtiene estructura perlítica con carburo de M_3C , y después del temple en aceite, martensita más bainita. Los aceros de clase perlítica, como contienen poca cantidad de Cr, no tienen una gran resistencia en altas temperaturas y no deben utilizarse a temperaturas superiores a 550 - 580 °C (Martínez, 2017).

Las propiedades mecánicas a alta temperatura de los aceros inoxidable ferríticos son importantes para su uso exitoso ya que su resistencia a la oxidación es excelente y mejor que la de los austeníticos, pero su resistencia a altas temperaturas es menor que la de los austeníticos. Esto ha llevado a un desarrollo considerable de propiedades a altas temperaturas. La resistencia a altas temperaturas y la resistencia a la fluencia se obtienen mejor estabilizando el tamaño de grano y teniendo Nb en solución sólida. La adición de Ti a los aceros estabilizados con Nb estabiliza el tipo de carburo, previniendo especialmente la formación del M_6C grueso, cuyo crecimiento disminuye la resistencia. La insolubilidad relativamente alta del TiC causa esto. El Nb es competitivo para el fortalecimiento de soluciones sólidas a alta temperatura.

La resistencia a la corrosión depende de la química más que de la estructura, por lo que los aceros inoxidable ferríticos se comportan igual que otros aceros inoxidable del mismo contenido crucial de aleación. Los principales elementos de aleación que brindan resistencia a la corrosión localizada, la corrosión generalizada y la corrosión por grietas son el Cr, el Mo y el nitrógeno. Dado que el nitrógeno es esencialmente insoluble en ferrita, no puede contribuir a la resistencia a la corrosión de los aceros inoxidable ferríticos como puede hacerlo en los austeníticos. Otros elementos de aleación, como el Cu y el Ni, pueden aumentar la resistencia a la corrosión en casos especiales, pero son de importancia secundaria en comparación con el Cr y el Mo.

2.5.5- Aceros martensíticos

Los aceros inoxidable martensíticos menos costosos que los austeníticos, se utilizan en lugar de ellos cuando la alta resistencia y dureza se logran mejor mediante tratamiento térmico, en lugar de trabajo en frío, y las propiedades mecánicas son más importantes que la resistencia a la corrosión. Los inoxidable dúplex coinciden con los grados austeníticos en cuanto a resistencia a la corrosión y tienen mayor resistencia en estado recocido, pero presentan desafíos respecto a las fases de fragilización que pueden formarse con la exposición prolongada a temperaturas elevadas, ya que tienen una ductilidad moderada como las aleaciones ferríticas (McGuire, 2008).

Los aceros ferrito-martensíticos son muy utilizados en las plantas de generación de energía por vapor de agua por su resistencia en altas temperatura y presión del vapor de agua, además de su bajo costo y fácil fabricación. Tienen buena combinación de resistencia a la fluencia sumada a una moderada resistencia a la oxidación (Muelas, 2016). Ellos son los materiales para altas temperaturas más empleados en la fabricación de los tubos para sobrecalentadores. Los aceros con 9 a 12 % en Cr cumplen bien el requerimiento mecánico (Goshchitskii, 2002), aunque sufren cierto deterioro por oxidación a las temperaturas más altas. En ese caso hay que emplear aceros austeníticos, cuya ventaja fundamental es su resistencia a la corrosión (Frangini y Masci, 2004; Kamachi-Mudali et al., 2004).

El desarrollo de este tipo de acero con contenidos de Cr entre 9 – 12 % ha requerido bajar el contenido de carbono por debajo de 0,1% y la incorporación de Mo, W, V, Nb, N y otros elementos de aleación para mejorar su resistencia mecánica a altas temperaturas y lograr un aumento de su resistencia a la fluencia en caliente, a la oxidación y a la corrosión a altas temperaturas (Masuyama, 2001; Bakker, 1999 y Fujita, 1992). Estos aceros ferrito-martensíticos son tratados térmicamente con el propósito de obtener la estructura martensítica con precipitación homogénea de carburos (Kaneko, et al., 2004).

Estos aceros han evolucionado para reducir su costo de producción y mejorar su resistencia a la fluencia en caliente, así como a la oxidación y a la corrosión a altas

temperaturas y de esta forma permitir incrementar la temperatura de operación de las centrales de generación de energía a temperaturas de 600 °C (Muelas, 2016).

2.5.6- Aceros utilizados en los sobrecalentadores de vapor de la industria azucarera cubana

En la Tabla 22 se presentan los aceros que normalmente se utilizan en las calderas de bajos parámetros del vapor de la industria azucarera cubana y los que están empleándose en las calderas de las nuevas bioeléctricas con altos parámetros del vapor.

Tabla 22			
Aceros utilizados en sobrecalentadores de vapor en la industria azucarera cubana			
Calderas bagaceras típicas de bajos parámetros			
Fuente	Temperatura del vapor	Acero GOST	Acero ASME
Reporte de la Fábrica de Calderas de Sagua La Grande	320 - 350 °C (convectivos)	20	A210 Gr A-1
	400 - 420 °C (convectivos y mixtos)	20	A210 Gr A-1
	400 - 420 °C (radiantes)	15Cr Mo	A213 T11
Calderas de la bioeléctrica del central Héctor Rodríguez P_v=6,7 MPa t_v=520°C (Etapa inversionista)			
Fuente	Etapas del sobrecalentador	Acero Rep. Pop. China	Acero Norma ASME
Documentación de oferta de la caldera	Etapa de baja	15CrMoG	SA-213-T12
	Etapa de media	12Cr1MoVG	SA-335-P22
	Etapa de alta	12Cr1MoVG 12Cr2MoWVTiB	SA-335-P22
Calderas de la bioeléctrica del central Ciro Redondo P_v= 9,81 MPa t_v=540°C (Etapa de puesta en marcha)			
Fuente	Etapas del sobrecalentador (Max. Temp. Servicio)	Acero Rep. Pop. China	Acero Norma ASME
Documento de Ingeniería Básica	Etapa de baja (580°C)	12Cr1MoVG	SA-335-P22
	Etapa de media (580°C)	12Cr1MoVG	SA-335-P22
	Etapa de alta (620°C)		SA-213TP347H

2.5.7- Análisis comparativo de aceros para su uso en sobrecalentadores de vapor

En la Tabla 23 se presenta un resumen comparativo de los diferentes tipos de aceros que pueden ser empleados en los sobrecalentadores de las calderas.

Tabla 23				
Comparación de diferentes aceros para su uso en sobrecalentadores de vapor				
Tipo de acero	Resistencia a la corrosión	Costo	Temperatura del vapor límite para empleo	Resistencia mecánica a altas temperaturas
Aceros aleados austenítico	Alta resistencia. Menos resistentes que los ferríticos a corrosión cíclica	Mayor que los ferríticos	> 600 °C	Susceptible a fatiga térmica. Mantienen propiedades mecánicas a alta temperatura
Aceros aleados ferríticos	Menor que los austeníticos a muy alta temperatura	Menor que los austeníticos	< 540 °C	Fragilidad a alta temperatura. Pierden propiedades mecánicas a alta temperatura
Aceros aleados martensíticos	Menor que los austeníticos	Menor que los austeníticos	< 540 °C	Buena resistencia mecánica y dureza
Aceros aleados ferrito-martensíticos	Moderada	Bajo	< 540 °C	Buena resistencia mecánica

Del análisis comparativo se puede concluir que cuando la temperatura de la superficie de los tubos de los sobrecalentadores está por debajo de los 540 °C algunos aceros de menor aleación, como los ferríticos o ferrito-martensíticos, pueden ser utilizados, ya que ellos mantienen buenas propiedades mecánicas y una aceptable resistencia a la corrosión hasta esa temperatura. Sin embargo, a temperaturas superiores es indispensable el empleo de aleaciones austeníticas a pesar de su costo.

La selección del acero para un sobrecalentador de vapor es función de varios factores, los más importantes son:

- Temperatura máxima en la superficie exterior de la pared del tubo (lado de gases) la que depende de: presión y temperatura del vapor, flujo térmico

específico sobre el tubo y su no uniformidad, conductividad térmica del acero y coeficiente de transferencia de calor en el interior del tubo (velocidad). Esta temperatura define la temperatura que se tomará para el diseño partiendo de la necesidad de disponer de un factor de seguridad.

- Características corrosivas y erosivas de los gases, que depende del combustible (ceniza) y del coeficiente de exceso de aire que se emplee.
- Combinación de flujos de vapor y gases, flujo paralelo, contracorriente o mixto.
- Sistema de soporte, posición y configuración de los tubos, así como las posibles tensiones por dilataciones térmicas relativas.
- Costo del suministro.

En la Tabla 24 se presenta un resumen de los aceros que se recomiendan y que están en uso, con la finalidad de definir los aceros que serán evaluados en el proyecto.

Tabla 24		
Aceros preferidos para sobrecalentadores de vapor		
Temperatura límite en la pared del tubo	Acero	Acero Norma ASME
<560 °C	15Cr Mo	A 213 T11 A 213 T22
<580 °C	12Cr 2Mo V M	A 213 T91
600 - 630 °C	12Cr 18Mo 12Ti	A 213 TP304H
<700 °C	Cr 16Ni 16W 2Mo NB	A 213 TP347H
Temperatura del vapor/Etapa	Acero	Acero Norma ASME
520 °C/Baja	15CrMoG	SA-213-T12
520 °C/Media	12Cr1MoVG	SA-335-P22
520°C/Alta	12Cr1MoVG 12Cr2MoWVTiB	SA-335-P22
540 °C/Baja	12Cr1MoVG	SA-335-P22
540 °C/Media	12Cr1MoVG	SA-335-P22
540 °C/Alta		SA-213TP347H
593 °C	9Cr1MO	T/P/F 91
Fuente: Elaboración propia		

En base a todo lo valorado, se considera que los aceros que deben ser evaluados en relación con el fenómeno de corrosión cuando se emplee RAC como combustible en calderas de altos parámetros, son los cuatro cuyas composiciones químicas se dan en la Tabla 25.

Tabla 25				
Aceros seleccionados para estudio y su composición química				
Elementos	SA213T12	SA335P22	A213TP347H	P 91
	(15CrMoG)	(12Cr1MoVYG)		(X10CrMoVNb9-1)
Fe	Bal	Bal	Bal	Bal
Ni	-	-	12,3	0,40
Cr	0,8-1,25	1,9-2,6	18,45	8,75
Mo	0,44-0,65	0,87-1,13		0,95
Al	-	-		0,04
Mn	0,3-0,61	0,3-0,6	1,5	0,45
Si	0,5 mín	0,5 máx	0,49	0,35
C	0,05-0,15	0,05-0,15	0,08	0,1
Otros	-	-	0,72 (Ce+Ta)	

Fuente: Elaboración propia

2.6- Resumen de las consideraciones técnicas y económicas sobre las alternativas estudiadas

Keiser y colaboradores (Keiser, 2013) acometieron un estudio para justificar lo que los Estados Unidos tendría que hacer para aprovechar la biomasa en la producción de energía eléctrica. En dicho estudio, se considera de forma objetiva la circunstancia ventajosa que le da a ese país el no haber firmado el Protocolo de Kioto de 1997, a lo que se negó dándole la espalda al mundo en la estabilización de las concentraciones de gases de efecto invernadero en la atmósfera, a un nivel que evitara un cambio climático peligroso. Evidentemente, el mantener la generación de electricidad en base a la combustión del carbón barato, que posee en grandes cantidades, le trae ventajas inclusive sobre otras fuentes de combustibles fósiles, ya que quemando el carbón a altas temperaturas se han logrado altas eficiencias en la generación de electricidad (49 %) sin afectar significativamente la vida útil de los tubos del sobrecalentador de las calderas, por su bajo contenido en cloruros. El estudio realizado probó que aun en esas condiciones económicamente favorables a no introducir cambios, existe la factibilidad de emplear la biomasa. El estudio fue realizado en cinco calderas (combustible astillas de madera). Los beneficios financieros superaron los costos adicionales del empleo de

aleaciones más caras. Por otra parte, compararon los beneficios económicos de emplear temperaturas de vapor más altas, con el costo de los tratamientos del combustible y los aditivos aplicados para reducir la concentración de sustancias corrosivas en la ceniza y además, compararon los beneficios financieros con el costo del necesario rediseño del sobrecalentador de la caldera. Todos los resultados fueron favorables. Este ejemplo demuestra que el proyecto *Evaluación de alternativas para el incremento del porcentaje de residuos agrícolas cañeros en mezcla con bagazo como combustible en bioeléctricas* tiene posibilidades reales de encontrar soluciones factibles técnica y económicamente para el empleo de todos los RAC disponibles.

El incremento de los parámetros del ciclo termodinámico, como vía para el incremento de la eficiencia de las plantas de generación eléctrica (con y sin cogeneración), es una verdad demostrada de manera absoluta por la Termodinámica moderna y los estudios económico-financieros. Ahora bien, de lo que se trata es de definir con seguridad técnica y económica la magnitud de ese incremento y uno de los elementos desfavorables es el aumento de los costos de mantenimiento, por el incremento de la corrosión en las zonas de alta temperatura donde se utilizan aceros aleados de altos precios.

En (Rubio-González et al., 2018a) se realiza una valoración técnica y económica sobre el incremento de los parámetros del vapor en ingenios azucareros cubanos, se demuestra las ventajas, para el tamaño típico de los ingenios cubanos, de elevar los parámetros a 6,7 MPa y 520 °C y las condiciones necesarias para justificar incrementos a 10 MPa y 540 °C. Es de destacar que la bioeléctrica del central Héctor Rodríguez (capacidad de molienda 4 600 t_{caña}/d) en etapa inversionista, se definió con 6,7 MPa y 520 °C y la del central Ciro Redondo (capacidad de molienda 7 000 t_{caña}/d) se construyó para 9,81 MPa y 540 °C.

Lo anterior conduce a que la elevación de la temperatura a que estarán sometidos los aceros de los sobrecalentadores de las nuevas instalaciones será una realidad, y de lo que se trata es de buscar alternativas para reducir los efectos corrosivos al emplear RAC como combustible.

Seguidamente se expone una valoración resumida del posible empleo de las alternativas estudiadas:

Alternativas tecnológicas. De las estudiadas las de mayores posibilidades son:

- Reducción de la temperatura de los gases a la salida del horno. Este es un factor que se decide en el diseño del horno, por lo que debería ser objeto de análisis en la definición de la ingeniería conceptual con el fabricante. No es aplicable en operación.
- Reducción del exceso de aire. Debería ser objeto de análisis en la definición de la ingeniería conceptual con el fabricante. En operación se debe procurar el estricto cumplimiento de lo establecido en las cartas de régimen de operación de la caldera.
- Recubrimientos protectores. Debería ser objeto de análisis en la definición de la ingeniería conceptual con el fabricante. Puede adoptarse como solución ante situaciones complejas durante la explotación. Es un procedimiento caro, solo justificable ante situaciones graves.

Alternativas de pretratamiento. De todas las estudiadas dos tienen un significativo impacto en la atenuación de los problemas de corrosión en las zonas de alta temperatura, se trata de:

- Limpieza en seco. Esta alternativa implica una inversión de alto costo pero garantiza la reducción del contenido de ceniza de los RAC y por ende disminuye la corrosión. Su generalización en países como Brasil hace certifica su viabilidad económica.
- Lixiviación con agua. Es una alternativa muy prometedora pero no madura a nivel industrial. Será necesario mantener una vigilancia tecnológica sobre lo que suceda con esta tecnología en Brasil.

Alternativas de aditivos químicos. De todos los estudiados el mejor balance entre efectividad-complejidad-costos corresponde al empleo de:

- Caliza, se comercializa de producción nacional y en varias empresas del país.
- Caolín, es posible su comercialización de producción nacional.

Alternativas de aceros. En base a lo estudiado se proponen como mejores alternativas:

- SA213T12 (15CrMoG)
- SA335P22 (12Cr1MoVYG)
- A213TP347H
- P 91 (X10CrMoVNb9-1).

3- Conclusiones

- 1- En Cuba se acumula una rica experiencia en el uso de los RAC (incluso en proporciones hasta de 30 % en mezcla con bagazo) pero en calderas de bajos parámetros, mientras que en Brasil se emplea en calderas de altos parámetros en proporción nunca superior al 24 %. Las experiencias de uso de RAC en otros países es poco significativa en cuanto a la problemática de corrosión y deposiciones.
- 2- En la literatura consultada se encontraron escasos estudios sobre el mecanismo específico de la corrosión que pueden provocar los RAC al ser utilizados como combustible en calderas de altos parámetros (por encima de 42 bar y 500°C) y en proporciones mayores al 24 %. Los estudios más avanzados se han hecho en Brasil, sobre todo a nivel de instalaciones industriales. Estos estudios y los hechos con otras biomásas, indican, sin lugar a dudas, que el fenómeno de la corrosión cuando se empleen RAC en calderas de altos parámetros estará presente y será imprescindible valorarlo.
- 3- La ceniza de los RAC es rica en álcalis (K y Na) y tiene contenidos bajos de Cl, pero estos últimos en cantidad suficiente para darle a los gases de la combustión, importantes propiedades corrosivas. El contenido de azufre es bajo.
- 4- Las condiciones corrosivas de los RAC se consideran altas al ser evaluadas por dos indicadores:
 - a) La relación S/Cl de los RAC es de 0,5 a 0,83; muy inferior a 2 que es el valor a partir del que las propiedades corrosivas del combustible disminuyen. La relación S/Cl del bagazo es 2,86; lo que también le da propiedades corrosivas, pero en menor magnitud que las de los RAC.
 - b) El índice de álcali de los RAC es 0,37 kg_{alcali}/GJ y el del bagazo es de 0,06 kg_{alcali}/GJ. Teniendo en cuenta que cuanto mayor sea el índice de álcali mayor es el peligro de corrosión, se concluye también, con este índice, que los RAC crean un mayor peligro que el bagazo.

- 5- Las condiciones de alta temperatura en los tubos de los sobrecalentadores de vapor y de las pantallas de agua, pueden favorecer tanto los fenómenos de corrosión y deposiciones, como de termofluencia (Creep), por lo que, esa simultaneidad de impactos de la temperatura, deberá ser tenida en cuenta en los estudios y decisiones sobre medidas para minimizar dichos impactos en los generadores de vapor.
- 6- Existen múltiples alternativas para prevenir la posible corrosión que provoque el uso de RAC en calderas de altos parámetros. En el caso de Cuba, las más recomendables para ser estudiado y valorado técnica y económicamente su empleo son: a) limitar la temperatura del vapor (no superior a 540°C), b) utilizar el menor coeficiente de exceso de aire posible, c) recubrimientos protectores, d) limpieza en seco para eliminar elementos minerales (piedras y tierra) y e) aditivos químicos como caliza, de alto contenido de calcita (CaCO_3), y caolín. Es posible la utilización simultánea de varias de estas alternativas.
- 7- La reducción de tamaño de los RAC, no obstante no mejorar las propiedades corrosivas, es imprescindible para la manipulación y suministro a la caldera y para incrementar la velocidad del proceso de combustión.
- 8- Los métodos de pretratamiento de cavitación, choque y biológicos no tienen perspectivas de empleo industrial, por sus altos consumos de energía, sus bajas capacidades de procesamiento y consumo de sustancias adicionales. En el caso de la cavitación, el choque y los biológicos, además no presentan efectividad para mejorar las propiedades como combustible de los RAC ante la corrosión y deposición.
- 9- El método de pretratamiento por lixiviación está siendo objeto de estudio a nivel industrial en Brasil y hay algunos resultados alentadores.
- 10- Las bioeléctricas que quemen biomasa y generen vapor a temperatura superior a los 480 °C requieren la utilización de aceros aleados en la construcción de los tubos de los sobrecalentadores para lograr una vida útil aceptable.
- 11- La experiencia de Brasil acredita la alternativa de instalar las estaciones de limpieza de caña y de procesamiento y limpieza de los RAC en la cercanía del ingenio (bioeléctrica).

4- **Recomendaciones**

- 1- Realizar los estudios de corrosión con RAC para los valores de 10, 20, 30 y 40 % de RAC adicionales en mezcla con bagazo (base seca).
- 2- Realizar evaluaciones a nivel de banco y planta piloto de los aceros siguientes:
 - a) SA-213-T12 (15CrMoG)
 - b) SA-335-P22 (12Cr1MoVG)
 - c) SA-213TP347H
 - d) P 91 (X10CrMoVNb9-1)
- 3- Realizar pruebas a nivel de laboratorio e industriales de aditivos a base de calcita (CaCO₃) y caolín.
- 4- Realizar evaluaciones técnico-económicas del empleo de recubrimientos a los tubos en las zonas de mayor afectación de los sobrecalentadores de vapor.
- 5- Dar seguimiento a los estudios de lixiviación de la paja de caña que se siguen en Brasil, dado que existen posibilidades de su desarrollo como tecnología industrial por su buen efecto al limitar la corrosión y capacidad de procesamiento. Los costos energéticos deberán ser valorados con detenimiento.
- 6- Promover investigaciones, fuera del proyecto, sobre varias sustancias potenciales aditivos químicos contra la corrosión para biomasa-combustible, tales como:
 - a) Zeolitas
 - b) Ceniza pulverizada de carbón vegetal
 - c) Dolomita
 - d) Bauxita
 - e) Petróleo crudo nacional
 - f) Vidrio molido, a partir de la recuperación de botellas
- 7- Promover estudios, fuera del proyecto, que valoren técnica y económicamente la alternativa de ubicar las estaciones de limpieza de caña y de procesamiento y limpieza de los RAC en la cercanía del ingenio (bioeléctrica).
- 8- Promover un estudio termoeconómico de la alternativa de integración de caldera de biomasa con turbina de gas utilizando gas acompañante de los pozos de petróleo.
- 9- Promover un estudio termoeconómico sobre el principio de no sobrecalentar el vapor con gases producto de la combustión del combustible altamente corrosivo

en un sistema que use dos combustibles (bagazo y RAC) quemando ambos combustibles en hornos separados y creando tractos de gases independientes.

5- Bibliografía

- Agbor, V. B., Cicek, N., Sparling, R., Berlin, A. & Levin, D. B. 2011. *Biomass pretreatment: Fundamentals toward application*. Biotechnology Advances, 29, 675-685.
- Aguilar, E., Rodríguez, M., Leal, D. y Pérez, F. 1996: *Cane agricultural waste fuel potencial and available technology*. Proceeding of XXII Congress of International Society of Sugar Cane Technology". Cartagena de Indias. Colombia.
- Aguilar, E. 2014. *Apuntes sobre la revalorización de los residuos agrícolas de la caña. Tecnologías de preparación*. ICIDCA sobre los derivados de la caña de azúcar. Vol. 48, No 2 (mayo-agosto), pp. 50-55.
- Aho, M. 2001. *Reduction of chlorine deposition in FB boilers with aluminium-containing additives*. Fuel, 80, 1943-1951.
- Aho, M. & Silvennoinen, J. 2004. Preventing chlorine deposition on heat transfer surfaces with aluminium–silicon rich biomass residue and additive. Fuel, 83, 1299-1305.
- Álvarez Flórez, J.A. and I. Callejón Agramunt, Máquinas térmicas motoras. Vol. 1. 2002, Edicions UPC.
- Andersson, C. 2002. ChlorOut. [Online]. Sweden patent application. EP1354167A1 European Patent Office. Available: https://group.vattenfall.com/what-we-do/business_model/chlorout#concept.
- Antunes, R. y De Oliveira, M. 2013. *Corrosion in biomass combustion: A materials selection analysis and its interaction with corrosion mechanisms and mitigation strategies*. Corrosion Science, 76, 6-26.
- ASME. 2015. *BPVC.VIII-2*
- Atkinson, A.J.R.o.M.P. 1985. *Transport processes during the growth of oxide films at elevated temperature*. 57(2). pp 437.
- Bakker, W.T., Materials for advanced boilers, in Advanced Heat Resistant Steels for Power Generation. (1999). p. 435-444. , Materials for advanced boilers, in Advanced Heat Resistant Steels for Power Generation. (1999). p. 435-444.

- Barakat, A., Mayer-Laigle, C., Solhy, A., Arancon, R. A. D., De Vries, H. & Luque, R. 2014. *Mechanical pretreatments of lignocellulosic biomass: towards facile and environmentally sound technologies for biofuels production*. RSC Advances, 4, 48109-48127.
- Benazzi, T., Calgaroto, S., Astolfi, V., Dalla Rosa, C., Oliveira, J. V. & Mazutti, M. A. 2013. *Pretreatment of sugarcane bagasse using supercritical carbon dioxide combined with ultrasound to improve the enzymatic hydrolysis*. Enzyme and Microbial Technology, 52, 247-250.
- Berlanga-Labari, C. y Fernández-Carrasquilla, J. 2006. *Revisión sobre la corrosión de tubos sobrecalentadores en plantas de biomasa*. Revista de Metalurgia, 42 (4) julio-agosto, pp 299-317.
- Bianchi, M., Branchini, L., De Pascale, A., Falchetti, M. y Fiore, P. 2014. *Advanced waste-to-energy steam cycles*. 68th Conference of the Italian Thermal Machines Engineering Association, ATI2013. Energy Procedia 45 (2014) 1205 – 1214.
- Borah, A. J., Agarwal, M., Poudyal, M., Goyal, A. & Moholkar, V. S. 2016. *Mechanistic investigation in ultrasound induced enhancement of enzymatic hydrolysis of invasive biomass species*. Bioresource Technology, 213, 342-349.
- Bradford, S. A. 1994. High temperature corrosion, Handbook A., Ed. (1994) pp. 62-76.
- Broström, M., Kassman, H., Helgesson, A., Berg, M., Andersson, C., Backman, R. & Nordin, A. 2007. *Sulfation of corrosive alkali chlorides by ammonium sulfate in a biomass fired CFB boiler*. Fuel Processing Technology, 88, 1171-1177.
- Brunner, T., et al. 2013. *Advanced biomass fuel characterization based on tests with a specially designed lab-scale reactor*. 27(10): pp. 5691-5698.
- Brunner, T., Obernberger, I., Boman, C., Rebbling, A., Mack, R., Hartmann, H. 2019. *Guidelines for advanced fuel and boiler design*. ERA-NET Bioenergy Project BioFLEX.
- Bryers, R. 1996. *Fireside slagging, fouling, and high-temperature corrosion of heat-transfer surface due to impurities in steam-raising*. Fuels. 22(1), pp. 29-120.
- Bychkov, A. & Podgorbunskikh, E. 2019. *Current achievements in the mechanically pretreated conversion of plant biomass*. 116, 1231-1244.
- Castillo, J. 2014. *Uso de residuos agrícolas de cosecha (RAC) como combustible no convencional para generar energía eléctrica en calderas de potencia*. 3er Encuentro de Usuarios de Calderas –Colombia. Bogotá 12 y 13 de Mayo.

- Chandra, R. P., Bura, R., Mabee, W. E., Berlin, A., Pan, X. & Saddler, J. N. 2007. *Substrate Pretreatment: The Key to Effective Enzymatic Hydrolysis of Lignocellulosics?* In: SPRINGER (ed.) *Biofuels. Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology*. Berlin, Heidelberg.
- Linero, F. 2017. *Aproveitamento da palha de cana. Desafios, Benefícios e Perspectivas*. 14°SILA –ESALQ-LOG. Piracicaba, 10/abril/2017.
<https://jornalcana.com.br/desafios-e-beneficios-do-aproveitamento-da-palha-de-cana-em-16-slides/>
 Accesado: 15 de junio de 2021.
- Cunali, M. 2002. *Mapeamento do palhico enfardado de cana-de-acúcar (Saccharum spp.) e do seu potencial energético*. Tesis de Maestría. Escuela Superior de Agricultura Luis de Queiroz. Universidad de Sao Paulo.
<https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/11/11148/tde-19082002-155948/pt-br.php>
 Accesado: 30 de abril de 2021
- CONADESUCA. 2016. *Informe Estadístico del Sector Agroindustrial de la Caña de Azúcar, ZAFRAS 2008/09 - 2014/15. México*.
- Corbi, 2021. Mitigation of formation of chlorine rich deposits affecting on superheater corrosion under co-combustion conditions (Project CORBI)
<https://cordis.europa.eu/project/id/ENK5-CT-2001-00532/results>
 Accesado: 5 de mayo de 2021.
- Dalla T. y Santos J. 2017. *Caldeiras projectadas para utilização de palha de cana e outros combustíveis corrosivos*. Presentación de CleanTech en Reunión de Ingeniería Stab Refasucro 2017.
- Das, P., Ganesh, A. & Wangikar, P. 2004a. *Influence of pretreatment for deashing of sugarcane bagasse on pyrolysis products*. *Biomass and Bioenergy* 5, 445-457.
- Davidsson, K. O., Korsgren, J. E., Pettersson, J. B. C. & Jaglid, U. 2002. *The effects of fuel washing techniques on alkali release from biomass*. *Fuel*, 81, 137-142.
- Davidsson, K.O., Steenari, B.M., Eskilsson, D. 2007. *Kaolin addition during Biomass Combustion in a 35 MW Circulating Fluidized-Bed boiler*. *Energy & Fuels*, 21, 1959-1966.
- Dayton, D., Jenkins, B., Turn, S., Bakker, R., Williams, R., Belle-Oudry, D. & Hill, L. 1999. *Release of inorganic constituents from leached biomass during thermal conversion*. *Energy & Fuels*, 13, 860-870.

- DIN 50 900. 1981. B.d.K., Teil 1: Allgemeine Begriffe. Grundlagen und Ziele der Begriffsnorm – Ein Rückblick nach fünfjährigem Bestehen dieser Norm.,” Materials and Corrosion, pp. 33-36, 1981. , Begriffe der Korrosion, Teil 1: Allgemeine Begriffe. Grundlagen und Ziele der Begriffsnorm – Ein Rückblick nach fünfjährigem Bestehen dieser Norm.,” Materials and Corrosion, pp. 33-36, 1981.
- Ennis, P. 2002. Proceedings de la conferencia del programa COST 522 Materials for Advanced Power Engineering (2002), parte II, pp 1131-1142.
- EPA. 2016. Climate Change [Online]. Available:
<https://www.epa.gov/sites/production/files/signpost/cc.html>
- Falls, M. D. 2011. *Development of Oxidative Lime Pretreatment and Shock Treatment to Produce Highly Digestible Lignocellulose for Biofuel and Ruminant Feed Applications*. Doctoral dissertation, Texas A&M University. Available electronically from <https://hdl.handle.net/1969.1/ETD-TAMU-2011-08-9955>.
- Falls, M., Madison, M., Liang, C., Karim, M. N., Sierra-Ramirez, R. & Holtzapple, M. T. 2019. *Mechanical pretreatment of biomass – Part II: Shock treatment*. Biomass and Bioenergy, 126, 47-56.
- Fernández-Fuentes, A., Cruz-Crespo, A., Scotti, A., Guedes-De Alcántara, N. 2021. *Evaluación del comportamiento del acero 1,25Cr0,5Mo en condiciones de fluencia lenta*. Rev. Téc. Ing. Univ. Zulia. Vol. 44, No. 2, Mayo-Agosto, 2021, pp.83-91
- Fernández, J. 2016. *Los combustibles para las bioeléctricas: bagazo, RAC, caña de alta fibra, marabú y otras biomásas*. ICIDCA. I Conferencia internacional energía e innovación para el desarrollo sostenible. La Habana, Cuba.
- Finguerut, J. y Dias, L. A., 2014. Impurezas e qualidade da cana-de-Açúcar. Levantamento dos níveis de impurezas nas últimas safras. Centro de tecnologia Canavieira.
[https://www.google.com/search?client=firefox-bd&q=Impurezas+e+qualidade+da+cana-de-A%C3%A7ucar.+Levantamento+dos+n%C3%ADveis+de+impurezas+nas+%C3%BAltimas+safras.+Centro+de+tecnolog%C3%ADa+Canavieira](https://www.google.com/search?client=firefox-bd&q=Impurezas+e+qualidade+da+cana-de+A%C3%A7ucar.+Levantamento+dos+n%C3%ADveis+de+impurezas+nas+%C3%BAltimas+safras.+Centro+de+tecnolog%C3%ADa+Canavieira).
- Accesado: 10 de junio de 2021
- Frangini S and Masci, A., Surface and Coatings Technology, 184 (2004). 3139.
- French, D.1990. *The Metallurgy of Power Boilers*, National Board Bulletin October 1990.

- French, D. 1991. *Creep and Creep Failures*, 1991. National Board Bulletin, July 1991
- Fujita, T.J.I., Current progress in advanced high Cr ferritic steels for high-temperature applications. 1992. 32(2): p. 175-181.
- Funcia, I. 2015. *Predicción del comportamiento de compuestos inorgánicos en parrilla de combustión*. Universidad de La Rioja. Tesis Maestría. Departamento Ingeniería Mecánica. https://biblioteca.unirioja.es/tfe_e/TFE000942.pdf
Accesado: 30 de abril de 2021
- Galbe, M. & Zacchi, G. 2007. *Pretreatment of Lignocellulosic Materials for Efficient Bioethanol Production*. In: OLSSON, L. (ed.) *Biofuels*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.
- Gellings P. and Tostmann, K. 1981. *Korrosion und Korrosionsschutz von Metallen: eine Einführung*, München, Germany: Carl Hanser Verlag; ISBN: 3-446-12594-9.
- Golato, M. 2017. *Estudio preliminar del aprovechamiento de los residuos agrícolas de cosecha de la caña de azúcar como combustible adicional para calderas bagaceras de Tucumán. Argentina*. Revista Industrial y Agrícola de Tucumán Tomo 94 (2): 21-31.
- Goshchitskii, B., et al., Structure, radiation resistance and thermal creep of ODS ferritic steels. 2002. 307: p. 783-787.
- Grabke, H., Reese, E. and Spiegel, M. 1995. The effects of chlorides, hydrogen chloride, and sulfur dioxide in the oxidation of steels below deposits. 37(7): pp. 1023-1043.
- Green, D.W. and M.Z. Southard, 2019. *Perry's chemical engineers' handbook*: McGraw-Hill Education.
- Gutierrez, C., et al. 2016. *Contenido de cloro total en residuos agrícolas de cosecha de caña de azúcar (RAC) en Tucumán*. Revista Industria y Agricultura de Tucumán. Tomo 93 (2): pp 19-25.
- Haider, F. 2012. *Online Corrosion Monitoring - Auswertung ausgewählter Ereignisse*.
- Harmsen, P. F. H., Huijgen, W., Bermudez, L. & Bakker, R. 2010. *Literature review of physical and chemical pretreatment processes for lignocellulosic biomass*. Wageningen: Wageningen UR - Food & Biobased Research.
- Henderson, P. J., Szakalos, P., Pettersson, R., Andersson, C. & Högberg, J. 2006. *Reducing superheater corrosion in wood-fired boilers*. Materials and Corrosion, 57, 128-134.

- Herrera., Sendoya, F. 2007. *Tendencias actuales para determinar la degradación de los materiales metálicos de componentes industriales*. Rev.Nucleus, No.42, jul-dic, pp.17-28.
- Holtzappple, V. T. 2014. *Novel mechanical pretreatment for lignocellulosic feedstocks, final report*. DOE Project DE - EE 00050005.00.
- Holtzappple, M. T., Madison, M. J., Sierra Ramirez, R., Deimund, M. A., Falls, M. & Dunkleman, J. J. 2014. *Biomass shock pretreatment United States patent application* 13/433,089.
- Horta Nogueira, L. A. 2013. *Evaluation of Implementation Arrangements and Substantive Revision Proposal* [Online]. Available: file:///C:/Users/Lizet/AppData/Local/Temp/SUCRE%20Report%20Evaluation%20and%20Revision.pdf.
- Hossain, K.A., Mohd-Jaafar, M.N., Appalanidu, K.B., Mustafa, A., Ani, F.N. 2005. *Application of urea based SNCR system in the combustion effluent containing low level of baseline nitric oxide*. Environmental Technology. 26: pp. 251-259.
- Hunsinger, H., Andersson, S. 2014. *The potential of SO₂ for reducing corrosion in WtE plants*. J Mater Waste Manag. 16: pp. 657-664.
- Johansen, J.M., et al. 2011. Release of K, Cl, and S during pyrolysis and combustion of high-chlorine biomass. 25(11): pp. 4961-4971.
- Johansson, L. 2007. *Beneficial effects of sulphur additions on superheater corrosion - Results from laboratory exposures and field studies*.
- Junco, E. Noa, J. 2021. *Pronóstico de la vida útil por termofluencia en tubos de calderas de la central termoeléctrica de Cienfuegos*. Revista Centro Azúcar, Vol. 48, No.2, Abril-Junio, pp.45-55.
- Kamachi-Mudali U., B., N., Shankar P., and Raj, B. , Corrosion Science,46 (2004). 2867-2892.
- Kaneko, K., et al., Characterization of carbides at different boundaries of 9Cr-steel. 2004. 374(1-2): p. 82-89.
- Karlsson, S., Åmand, L.-E. & Liske, J. 2015. *Reducing high-temperature corrosion on high-alloyed stainless steel superheaters by co-combustion of municipal sewage sludge in a fluidised bed boiler*. Fuel, 139, 482-493.
- Kassman, H., Broström, M., Berg, M. & Åmand, L.-E. 2011. *Measures to reduce chlorine in deposits: Application in a large-scale circulating fluidised bed boiler firing biomass*. Fuel, 90, 1325-1334.

- Kassman, H., Forsberg, C. & Henderson, P. 2017. *Reduced superheater corrosion by injection of ammonium sulphate in a biomass fired bfb boiler*. 12th International Conference on Fluidized Bed Technology. 1003-1110.
- Kassman, H., Holmgren, M., Edvardsson, E., Åmand, L.-E. & Öhlin, J. 2008. *Nitrogen containing additives for simultaneous reduction of KCl and NOx during biomass combustion in a CFB boiler*. Proceedings of the 9th International Conference on Circulating Fluidized Beds. Paper 14_13
- Kassman, H., Pettersson, J., Steenari, B.-M. & Åmand, L.-E. 2013. *Two strategies to reduce gaseous KCl and chlorine in deposits during biomass combustion — injection of ammonium sulphate and co-combustion with peat*. Fuel Processing Technology, 105, 170-180.
- Keiser J.R., S. S., Singh M., 2013. *Improving heat recovery in biomass-fired boilers oak ridge national laboratory*. ORNL/TM-2013/276.
- Kofstad, P. 1988. Crown House, Linton Road, Barking, Essex IG 11 8 JU, UK, . High temperature corrosion.
- Lee, M., et al., Effects of the surface temperature and cooling rate on the residual stresses in a flame hardening of 12Cr steel. 2006. 176(1-3): p. 140-145.
- León-Martínez, T. 2013. *Paja de la caña de azúcar. Sus usos en la actualidad*. Sobre los Derivados de la Caña de Azúcar. Vol. 47, No. 2, mayo-agosto, pp. 13-22.
- Liu, Q. 2017. *Pretreatment and posttreatment approaches for reducing biomass inorganic impurities during gasification*. Master, University of Tennessee.
- Liu, X. & Bi, X. T. 2011. *Removal of inorganic constituents from pine barks and switchgrass*. Fuel Processing Technology, 92, 1273-1279.
- Li, Y., Wang, Y., Zhang, K. & Sun, Y. 2020. *Study on the Effect of Additives on the Corrosion to Metal Heating Surface Caused by Alkali Metal Chloride and Sulfate in Biomass-fired Boilers*. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 768, 022050.
- Lomovsky, O., Bychkov, A. & Lomovsky, I. 2016. Chapter 2 - Mechanical Pretreatment. In: MUSSATTO, S. I. (ed.) Biomass Fractionation Technologies for a Lignocellulosic Feedstock Based Biorefinery. Amsterdam: Elsevier.
- López-Ibarra, A. 2006. *Sistema de inspección en servicio para la explotación y reparación de los componentes críticos de las calderas de vapor*. Tesis doctoral, Universidad Central "Marta Abreu" de Las Villas, Cuba.

- López, N. 2018. *Determinación de los residuos agrícolas cañeros para la producción de energía renovable*. Revista Gestión del Conocimiento y el Desarrollo Local Vol. 5 N°1. <https://revistas.unah.edu.cu/index.php/RGCDL/article/view/1054>.
Accesado: 30 de abril de 2021.
- Madison, M. J., Coward-Kelly, G., Liang, C., Karim, M. N., Falls, M. & Holtzapple, M. T. 2017. *Mechanical pretreatment of biomass – Part I: Acoustic and hydrodynamic cavitation*. Biomass and Bioenergy, 98, 135-141.
- Maisch, S., et al. 2010. *Quantifizierte Korrosionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit der Rohrwand-und Rauchgastemperatur*.
- Mangla, A. K., Chawla, V. & Singh, G. 2017. *Review paper on high temperature corrosion and its control in coal fired boilers*. International Journal of Latest Trends in Engineering and Technology 088-092.
- Marino, E. 2014. *Desempenho de caldeiras com palha de cana de açúcar*. Seminario STAB 28-12-2014. <https://www.google.com/search?client=firefox-b-d&q=Caldeiras+projectadas+para+utiliza%C3%A7%C3%A3o+de+palha+de+cana+e+outros+combust%C3%A0veis+corrosivos>
Accesado: 15 de junio de 2021.
- Martínez, O., 2017. *Diseño de una caldera de generación de vapor piro tubular de 10 BPH expandible a 25 BPH mediante módulos*. Fundación Universidad de América.
- Masuyama, F.J.I., History of power plants and progress in heat resistant steels. 2001. 41(6): p. 612-625.
- Mathier, D. et al., 2012. *La caña de azúcar como cultivo energético*. Ministerio de Agricultura, Ganadería y Pesca. Presidencia de la nación. México. Documento interno.
- McGuire, M. 2008. *Stainless steels for design engineers*: Asm International.
- Merlos, M. et al., 2002. *Posibilidades energéticas de la molida de caña integral*. Centro Azúcar, vol. 29, no. 2, 2002, p. 16+.
- Mirabal, A. 2012. *Los centros de limpieza de caña favorecen la molida*. Available: <https://arnaldobal.wordpress.com/2012/03/06/los-centros-de-limpieza-de-cana-favorecen-la-molida/>.
- Mroczek, K., Kalisz, S., Pronobis, M. & Sołtys, J. 2011. *The effect of halloysite additive on operation of boilers firing agricultural biomass*. Fuel Processing Technology, 92, 845-855.

- Muelas Gamó, R., 2016. *Recubrimientos resistentes a los fenómenos de degradación en las nuevas turbinas generadoras de energía por vapor de agua*. Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid.
- Mukherjee, A. 2002. *An examination of the constitutive equation for elevated temperature plasticity*. Materials Science and Engineering A322 (2002), pp. 1-22.
- Mussati, D.C., Srivastava, R., Hemmer, P.M. 2000. *Selective noncatalytic reduction*. EPA/452/B-02-001.
- Muñoz-Arboleda, F. 2011. *Trash management after green cane harvesting and its effect on productivity and soil respiration*. International Sugar Journal. Vol. 113, No. 1
- Nielsen, H. 1999. Lab-Scale Investigations of High Temperature Corrosion Phenomena in Straw-Fired Boilers. Energy & Fuels. Vol. 13, pp 1114-1121.
- Nielsen, H. 2000. The implications of chlorine-associated corrosion on the operation of biomass-fired boilers. Progress in Energy and Combustion Science. Vol. 26, pp 283-298.
- Nakashima, G. T., Martins, M. P., Hansted, A. L. S., Yamamoto, H. & Yamaji, F. M. 2017. *Sugarcane trash for energy purposes: Storage time and particle size can improve the quality of biomass for fuel?*. Industrial Crops and Products, 108, 641-648.
- Neubauer, B., and Wedel, U. 1983. *Restlife Estimation of Creeping Components by Means of Replicas*, in Advances in Life Prediction Methods, D. A. Woodford and J. R. White-head, Ed., American Society of Mechanical Engineers, New York, 1983, pp. 307-314.
- Öhman, M., Boström, D., Nordin, A. & Hedman, H. 2004. *Effect of Kaolin and Limestone Addition on Slag Formation during Combustion of Wood Fuels*. Energy & Fuels, 18, 1370-1376.
- Osejo Martínez, D.E., Diseño de una caldera de generación de vapor piro tubular de 10 BPH expandible a 25 BPH mediante módulos. 2017, Fundación Universidad de América.
- Paneru, M., Babat, S., Maier, J. y Scheffknecht. G., 2016. *Role of potassium in deposit formation during wood pellets combustion*. Fuel Processing Technology. 141 (2016), pp 266-275.

- Pascual, J. A., 2011. *Bubbling fluidized bed (BFB), when to use this technology?* Industrial Fluidization South Africa (IFSA 2011), Johannesburg, South Africa, 15-17 Noviembre, 2011, pp. 1-12.
- Pérez, F., Knudsen, J., Aguilar, A. y Rubio, A. 2002. *Art technology state for the use of the sugar cane agricultural waste in Cuba (CAW)*. 12th European Conference and Thechnology Exhibition on Biomass for Energy, Industry and Climate Protection. Amsterdan, Holanda.
- Pettersson, A., Åmand, L.-E. & Steenari, B.-M. 2009. *Chemical fractionation for the characterisation of fly ashes from co-combustion of biofuels using different methods for alkali reduction*. Fuel, 88, 1758-1772.
- Pierossi, M. y Wolfgang, H., 2016. *Sugar cane leaves and tops: their current use for energy and hurdles to be overcome, particularly in South Africa for greater utilization*. August 2016. Conference: SASTA Congress 2016. At: Durban, South Africa.
- Prabhakar, N., Raju, D. V. L. N., Vidya, R. & Sagar, I. 2010. *Cane trash as fuel*. Proc. Int. Soc. Sugar Cane Technol., 27, 1-11.
- Proyecto SUCRE. 2019. *Processamento e queima de palha de cana-de-açúcar*. Informe del Proyecto SUCRE desarrollado en Brasil con fondos del GEF.
- Rapp, R.A.J.C.s., Hot corrosion of materials: a fluxing mechanism? 2002. 44(2): p. 209-221.
- Rein, P. 2014. Recent developments in sugarcane processing. Cooperative sugar, 45, 27-37.
- REID, A. C. 2007. Personal communication to Joey Kish and Doug Singbeil, April, 2007.
- Retschitzegger, S., et al. 2013. *Assessment of online corrosion measurements in combination with fuel analyses and aerosol and deposit measurements in a biomass combined heat and power plant*. 27(10): pp 5670-5683.
- Retschitzegger, S., Brunner, T. and Obernberger I. 2014. *Improvement of the accuracy of short-term corrosion probe measurements by addition of a mass-loss probe*. Impacts of Fuel Quality on Power Production Conference.
- Richardson,. 2009. Shreir's Corrosion, Vols. Vol. 1-4, Elsevier Science.
- Robinson, A. L., Junker, H. & Baxter, L. L. 2002. *Pilot-Scale Investigation of the Influence of Coal–Biomass Cofiring on Ash Deposition*. Energy & Fuels, 16, 343-355.

- Rodríguez, A. 1992: *Manual de combustibles*. I Seminario del AID de Combustión. Cienfuegos. Cuba.
- Rodríguez-Machín, L. 2019. *Fast pyrolysis of untreated and acid-leached sugar cane residues from Cuba*. Ghent University.
- Rodríguez-Machín, L., Arteaga-Pérez, L. E., Pérez-Bermúdez, R. A., Casas-Ledón, Y., Prins, W. & Ronsse, F. 2018a. *Effect of citric acid leaching on the demineralization and thermal degradation behavior of sugarcane trash and bagasse*. Biomass Bioenergy, 108, 371-380.
- Rodríguez-Machín, L., Arteaga-Pérez, L. E., Vercruyssen, J., Pérez-Bermúdez, R. A., Prins, W. & Ronsse, F. 2018b. *Py-GC/MS based analysis of the influence of citric acid leaching of sugarcane residues as a pretreatment to fast pyrolysis*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 134, 465-475.
- Rubio-González, A., Pérez, F. 2000. *Actualidad del empleo como combustible de los residuos agrícolas cañeros en Cuba*. 12th European Conference and Technology Exhibition on Biomass for Energy, Industry and Climate Protection. Amsterdam, Holanda.
- https://www.researchgate.net/publication/333853128_ACTUALIDAD_DEL_EMPLEO_COMO_COMBUSTIBLE_DE_LOS_RESIDUOS_AGRICOLAS_CANEROS_EN_CUBA
- Accesado: 6 de mayo de 2021
- Rubio-González, A. 2015. *Generadores de vapor*. Funcionamiento y explotación. Editorial Feijóo. Santa Clara. Cuba. 2015. ISBN 979-959-312-128-6.
- Rubio-González et al., 2018a. *Valoración técnica y económica para el incremento de los parámetros del vapor en ingenios azucareros cubanos*. Revista Centro Azúcar. Vol 45. No 3, pp 24 – 31.
- Rubio-González, A. Martínez, B. y Rubio Rodríguez, M. A. 2018b. *Programa cubano para el máximo aprovechamiento de la biomasa cañera para la generación de electricidad*. Revista ATAC. Vol. 79, No 1, Enero-Abril, 2018, pp. 4-11.
- Rubio-González, A., Galindo, P., Pérez, F., Ríos, P., Perdomo, L., Pérez, E. y Rubio-Rodríguez, M. A. 2019. *Estudio sobre el empleo de los residuos agrícolas cañeros como combustibles para la generación de electricidad en la industria azucarera cubana*. Editorial Feijóo. ISBN 978-959-312-384-6, pp 5.
- Rubio-González, A., Iturria, P., Rodríguez-Machín, L. y Palmero, D. 2021. *Propiedades del marabú (Dichrostachys cinerea L.) como combustible*,

- cosechado con máquinas para la generación de electricidad (Primera Parte).*
Centro Azúcar. Vol. 48. No 1, pp 93-104.
- Sánchez, P. A. 1997. *Nuevos Materiales para su Posible Empleo como Barreras Térmicas en Motores Aeronáuticos.*
- Sao Martinho, 2018. Dados técnicos da caldeira usina Sao Martinho, disponible en:
<https://www.hpb.com.br/casos/sao-martinho/>
Accesado el día 5 de mayo de 2021
- Schroer, C. 2002. Rauchgasseitige Hochtemperatur-Korrosion in Müllverbrennungsanlagen - Ergebnisse und Bewertung einer Literaturrecherche.
- Schütze, M. 1997. *Protective oxide scales and their breakdown:* Wiley-Blackwell.
- Schütze, M. 2000. *Fundamentals of High Temperature Corrosion. Corrosion and Environmental Degradation,* Weinheim, Germany, Wiley VCH; ISBN: 9783527299713: pp. 67-130.
- Shao, Y., et al., 2012. Review. *Ash Deposition in Biomass Combustion or Co-Firing for Power/Heat Generation. Energies,* 5.
https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=16&cad=rja&uact=8&ved=2ahUKewjly4aEmYziAhVpvlkKHQRdCwYQFjAPegQICBAC&url=https%3A%2F%2Fwww.mdpi.com%2F1996-1073%2F5%2F12%2F5171%2Fpdf&usg=AOvVaw1BfdrKB6znwjW_DcE_GR4c
Accesado: 5 de mayo de 2021
- Shao, Y., Wang, J., Preto, F., Zhu, J. & Au - Xu, C. 2012b. *Ash Deposition in Biomass Combustion or Co-Firing for Power/Heat Generation. Energies,* 5, 5171–5189.
- Sharp, W. 2010. *Superheater corrosion in biomass boilers.* Today's Science and Technology.
- Sharp, W., Singbeil, D. and Keiser, J. R. 2011. *Energy from Biomass-Lessons from European Boilers.* Oak Ridge National Lab.(ORNL), Oak Ridge, TN (United States).
- Skrifvars, B.-J., Laurén, T., Hupa, M., Korbee, R. & Ljung, P. 2004. *Ash behaviour in a pulverized wood fired boiler—a case study.* Fuel, 83, 1371-1379.
- Soriano, T. 2018. *Evaluación de la Termofluencia a 600°C de un acero ferrítico A387 Gr.5C2.* Tesis para optar por el Grado de Maestro en Ciencias en Ingeniería Metalúrgica, Instituto Politécnico Nacional, México.

- Spiegel, M.J.M. and corrosion, Salt melt induced corrosion of metallic materials in waste incineration plants. 1999. 50(7): p. 373-393.
- S., R., High-temperature corrosion in biomass-fired fixed bed boilers 2017: p. 1-85.
- Steenari, B.M. & Lindqvist, O. 1998 . *High-temperature reactions of straw ash and the anti-sintering additives kaolin and dolomite* . Biomass and Bioenergy ,14,(1),67-76.
- Steenari, B.-M., Lundberg, A., Pettersson, H., Wilewska-Bien, M. & Andersson, D. 2009. *Investigation of Ash Sintering during Combustion of Agricultural Residues and the Effect of Additives*. Energy & Fuels, 23, 5655-5662.
- Suleiman, J. 2005. *Biomass power generation. Sugar cane bagasse and trash*. PNUD. CTC Centro de Tecnología Copersucar. Piracicaba. Brasil. 1era Edición 2005.
- Sommersacher, P., et al., 2021. Fuel indexes: a novel method for the evaluation of relevant combustion properties of new biomass fuels. 26(1): pp. 380-390.
- Sun, Y. & Cheng, J. 2002. *Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review*. Bioresource Technology, 83, 1-11.
- Terán Hilares, R., Dos Santos, J. C., Ahmed, M. A., Jeon, S. H., Da Silva, S. S. & Han, J.-I. 2016. *Hydrodynamic cavitation-assisted alkaline pretreatment as a new approach for sugarcane bagasse biorefineries*. Bioresource Technology, 214, 609-614.
- Theis, M., Skrifvars, B.-J., Zevenhoven, M., Hupa, M. & Tran, H. 2006. *Fouling tendency of ash resulting from burning mixtures of biofuels. Part 2: Deposit chemistry*. Fuel, 85, 1992-2001.
- Tirado Ramos, A. M. 2016. *Estudio experimental de la efectividad del proceso de lavado en la remoción de metales alcalinos respecto de variables del tiempo y temperatura de lavado aplicado a las hojas de caña de azúcar picadas con miras a su empleo en procesos de combustión*. Ingeniero Mecánico, Pontificia Universidad Católica del Perú.
- Tostmann, K., Korrosion - Ursachen und Vermeidung, Wiley-VCH, ISBN: 9783527302031, 2001. . 2001.
- Travieso, D. y Kaltschmitt, M., 2012. *Dichrostachys cinerea as a possible energy crop-facts and figures*. Biomass Conv. Bioref. (2012) 2:41–51. DOI 10.1007/s13399-011-0026-y.
- Valdés, A. 2010. *Los residuos agrícolas de la cosecha cañera (RAC)*. Centro Gerencia. Programa y Proyectos Priorizados. Ministerio Ciencia Tecnología y Medio

https://nest.unifei.edu.br/portugues/pags/novidades/curso_cyted/files/pdf/Tema%201-%20Residuos%20Agricolas%20da%20Cana-de-Acucar/ExperienciasInternacionais.pdf.

Acceso: 11 de abril de 2019

Vega Manzo, R. A. 2017. *Limpieza de caña en seco como alternativa para la reducción de consumo de agua y pérdidas de azúcar en ingenios* [Online]. Available: https://www.academia.edu/35588674/LIMPIEZA_DE_CA%C3%91A_EN_SECO_COMO_ALTERNATIVA_PARA_LA_REDUCCI%C3%93N_DE_CONSUMO_DE_AGUA_Y_P%C3%89RDIDAS_DE_AZ%C3%9ACAR_EN_INGENIOS.

Accesado: 15 de junio de 2021

Vamvuka, D., Troulinos, S. & Kastanaki, E. 2006. *The effect of mineral matter on the physical and chemical activation of low rank coal and biomass materials*. Fuel, 85, 1763-1771.

Vélez, C. 2010. *Limpieza de caña en seco y aprovechamiento de la materia extraña vegetal como combustible en Brasil*. Revista Técnicaña, 10-17.

Viklund, P., Pettersson, R., Hjörnhede, A., Henderson, P. & Sjövall, P. 2009. *Effect of sulphur containing additive on initial corrosion of superheater tubes in waste fired boiler*. Corrosion Engineering, Science and Technology, 44, 234-240.

Viswanathan, R. 1993. *Damage Mechanisms and Life Assessment of High-Temperature Components*. ASM International, 1993, pp.59-110.

Von der Heide, B.J. 2013. *SNCR Process for Coal fired Boilers Experiences and Potential for the Future*. Mehldau & Steinfath Umwelttechnik GmbH Essen, Germany.

Wang, W. & Liu, Z. 2020. *Principle and protective measures of high temperature corrosion of garbage incineration boiler*. Journal of Physics: Conference Series, 1635, 012087.

Wei, X., Schnell, U. & Hein, K. R. G. 2005. *Behaviour of gaseous chlorine and alkali metals during biomass thermal utilisation*. Fuel, 84, 841-848.

Woytiuk, K. 2006. *Sugar Cane Trash Processing for Heat and Power Production*. Luleå University of Technology.

W., Q., Informe del Proyecto COST 501-3 (1996). 1996.

- Xu, Z.-L., J.-P. Park, and S.-J.J.E.F.A. Ryu, Failure analysis and retrofit design of low pressure 1st stage blades for a steam turbine. 2007. 14(4): p. 694-701.
- Zafar, S. 2020. Sugarcane Trash as Biomass Resource [Online]. BioEnergy Consult. Powering a Greener Future. Available:
<https://www.bioenergyconsult.com/sugarcane-trash-biomass/>
Accesado: 23-02-2021
- Zhang, Y. and R.A.J.J.o.t.E.S. Rapp, Solubilities of α -Fe₂ O₃ and Fe₃ O₄ in Fused Na₂ SO₄ at 1200 K. 1985. 132(10): p. 2498.
- Zurek, J., et al. 2004. *Effect of alloying additions in ferritic 9-12% Cr steels on the temperature dependence of the steam oxidation resistance*. Materials Science Forum. Trans Tech Publ.

6- Relación de especialistas consultados

Relación de especialistas consultados		
Nombre y apellidos	Formación	Posición
Raidel Morales Gómez	Ing. Mecánico	Subdirector Técnico de la Fábrica de Calderas de Sagua la Grande.
Rafael Suarez Rivacoba	Ing. Químico	Especialista de AZCUBA y su representante en Brasil y China por varios años.
Bárbara Hernández Martínez	Ing. Mecánico	Directora de Generación Eléctrica de AZCUBA
Yordan Chavez Roque	Tec Medio Proceso Azucarero	Director UEB Refinería Chiquitico Fabregat
Félix Pérez Egusquiza	Ing. Mecánico	Consultor independiente Jubilado de la industria azucarera cubana.
Orestes Ojeda	Ing. Mecanización Agrícola	Jefe de Mantenimiento de la Bioeléctrica Ciro Redondo
Oswaldo Romero Romero	Ing. Químico Dr.C.	Professor SRH. Berlin University of Applied Science. Director of the Master's Program in Engineering and International Business.
Pedro Galindo Galindo	Ing. Mecánico	Consultor independiente Jubilado de la industria azucarera cubana.
Luis Pérez Garay	Ing. Mecánico	Jubilado de la industria azucarera cubana Exjefe de Energética del MINAZ

7- Anexos

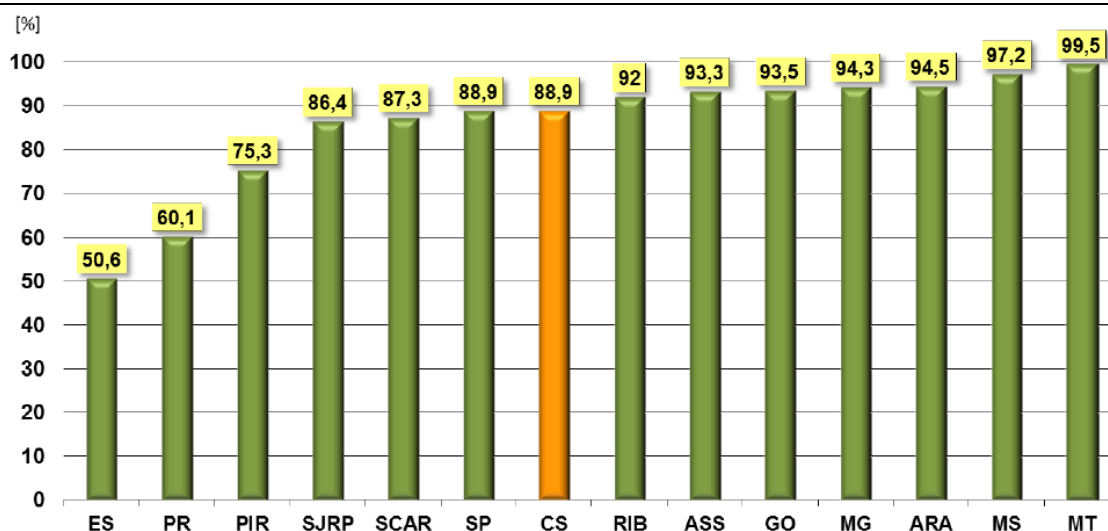
Anexo I				
Cálculo de RAC disponibles dejando 50 % en el campo y porciento que representarán en el combustible (base seca)				
	Concepto	Unidad	Formula de cálculo	Cantidad
a	Base de cálculo	t _{caña}		100
b	Humedad de los RAC	%		0
c	RAC disponibles unitarios	t _{RAC} /t _{caña}		0.140
d	RAC disponibles totales	t _{RAC}	a*c	14
e	Bagazo en caña	%		30
f	Bagazo total con 50 % de humedad	t _{bagazo}	a*e/100	30
g	Bagazo total con 0 % de humedad	t _{bagazo}	f*(100-50)/100	15
h	Masa total de combustible con 0 % de humedad	t _{comb}	d+g	29
i	Porciento de RAC en el combustible 0 % de humedad	%	100*d/g	48

Fuente: Elaboración propia

Anexo II					
Cálculo del porciento de RAC en el combustible que va a las calderas sin adición (bases seca)					
	Concepto	Unidades	Formula de cálculo	Cantidad	Cantidad
Cálculo de RAC en el combustible (bagazo + RAC) sin adición. Base seca				Cuba	Cuba
a	Masa de caña base para cálculos	t		100.00	100.00
b	Contenido de materia extraña en la caña (principalmente RAC)	% en masa		10.00	16.00
c	RAC en la caña	t	a*b/100	10.00	16.00
d	Eficiencia de la estación de limpieza	%		60.00	60.00
e	Humedad inicial de los RAC	%		40.00	40.00
f	RAC separados de la caña (con humedad inicial)	t	a*(b/100)*d/100	6.00	9.60
g	RAC separeados de la caña (con humedad 0 %, masa seca)	t	f*(100-e)/100	3.60	5.76
h	RAC que continuan con la caña con humedad inicial	t	c-e	4.00	6.40
i	RAC que continuan con la caña (con humedad 0 %, masa seca)		h*(100-e)/100	2.40	3.84
j	Materia prima al tamden (caña limpia + RAC con humedad inicial)	t	a-f	94.00	90.40
k	Por ciento de bagazo en caña	% en masa		30.00	30.00
l	Bagazo que sale del tamden (50 % de humedad)	t	j*k/100	28.20	27.12
m	Bagazo que sale del tamden (0 % de humedad)	t	l*(100-50)/100	14.10	13.56
n	Combustible total (0 % de humedad)	t	i+m	16.50	17.40
o	Porciento de RAC en el combustible a calderas (0 % de humedad)	%	100*i/n	15	22
Cálculo de RAC adicionales y no utilizados					
p	RAC totales con 0 % de humedad	t	g+i	6.00	9.60
q	Cantidad de RAC con 0 % de humedad a añadir en proporción de 10 %	t	n*10/100	1.65	1.74
r	Cantidad total de RAC utilizados	t	i+q	4.05	5.58
s	Cantidad de RAC con 0 % de humedad no utilizados	t	p-r	1.95	4.02
t	Porciento de RAC no utilizados	%	100*s/p	33	42

Fuente: Elaboración propia

Anexo III
Grado de mecanización de la cosecha de caña en diferentes Estados de Brasil
Zafra de 2014



Fuente: (Finguerut y Dias, 2014)

Anexo IV
Cálculo del porcentaje de RAC en el combustible que va a las calderas (bases seca)
en las instalaciones brasileñas con estación de limpieza en el ingenio e
incorporación de todos los RAC al combustible

	Concepto	Unidades	Formula de cálculo	Cantidad
a	Masa de caña base para cálculos	t		100.00
b	Contenido de materia extraña en la caña (principalmente RAC)	% en masa		8.30
c	RAC disponibles con humedad inicial de 40 %	t	$a*b/100$	8.30
d	Porcentaje de impurezas minerales en los RAC	%		14.00
e	RAC disponibles limpios sin contenido mineral	t	$c*(100-d)/100$	7.14
f	RAC disponibles limpios y con 0 % de humedad (base seca)	t	$e*(100-40)/100$	4.28
g	Caña limpia	t	$a-c$	91.70
h	Porcentaje de bagazo en caña	%		30.00
i	Bagazo con 50 % de humedad	t	$g*h/100$	27.51
j	Bagazo con 0 % de humedad	t	$i*(100-50)/100$	13.76
k	Combustible total con 0 % de humedad	t	$f+j$	18.04
l	Porcentaje de RAC en el combustible (base seca)	%	$100*f/k$	24

Nota: Las estaciones de limpieza de caña en Brasil incorporan todos los RAC separados de la caña al bagazo que sale del tamden para quemarlos en las calderas. Solo le separan la parte mineral que es un 14 %

Fuente: Elaboración propia

De los autores:

Autores

Categoría	Nombre y apellidos	Institución
Dr.C.	Angel M. Rubio-González	CEETA (UCLV)
Dra.C.	Lizet Rodríguez-Machín	CEETA (UCLV)
M.Sc.	Pedro J. Iturria Quintero	DIQ (UCLV)
Dr.C	Carlos A. Lariot Sánchez	IMRE (UH)
Dr.C.	Manuel A. Rubio Rodríguez	CEETA (UCLV)
Ing.	Daniel A. Quiroga Fernández	ECIAZ (AZCUBA)
Dr.C.	Ramón Piloto Rodríguez	CETER (CUJAE)
Dr.C.	Alejandro Duffus Scott	CIS (UCLV)
Ing.	Luis Cabrera Castellanos	ECIAZ (AZCUBA)
Ing.	Arnaldo Lorenzo González	ECIAZ (AZCUBA)
Dr.C.	Ángel L. Brito Saubanell	CEER (UO)
Lic.	Abel Rivas Gutiérrez	IMRE (UH)
Ing.	Yaniel García Lovella	CEETA (UCLV)