

Proyecto Fin de Carrera

**CORROSIÓN POR DEPÓSITOS
INORGÁNICOS EN
OXI-CO-COMBUSTIÓN DE
CARBÓN Y BIOMASA.**



Ingeniería Química



Autora: Erika de Val Sanz

Directora: M. Carmen Mayoral Gastón

Ponente: María Pilar Gimeno Tolosa

Escuela de Ingeniería y Arquitectura (Universidad de Zaragoza)

Realizado en: Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC)

Mayo de 2014

AGRADECIMIENTOS

A la Dra. Carmen Mayoral y la Dra. María Pilar Gimeno, porque su ayuda y sus ganas de enseñar han hecho posible este proyecto. Al Dr. José Manuel Andrés, por darme la oportunidad de realizar el proyecto en su grupo de trabajo. A Sergio por su ayuda con el trabajo de estos últimos meses, y al que le deseo toda la suerte en su nueva etapa.

A mis padres, por su apoyo incondicional en todo lo que he hecho hasta ahora y su ayuda siempre que la he necesitado; por creer en mí y desearme siempre lo mejor. A Jonatan, porque su compañía, su paciencia infinita y sus ánimos en los peores días han hecho que consiga llegar hasta aquí.

A mis compañeros de la universidad, los mejores que se pueda tener, que se han convertido en grandes amigos. Gracias por la ayuda en los meses interminables de estudio, pero sobre todo por los grandes momentos que hemos pasado juntos estos años. Espero que sean muchos más.

A Mari Carmen, porque en esta amistad que dura ya tantos años nunca se ha ido de mi lado. Al resto de amigos y compañeros, por su interés y apoyo durante estos meses, que sin duda han sido de gran ayuda.

RESUMEN

Las emisiones antropogénicas de gases de efecto invernadero (G. E. I.), como el CO₂ o el vapor de agua, están provocando un agravamiento importante del calentamiento global del planeta. Por ello, las tecnologías de control de las emisiones de CO₂ mediante su captura y almacenamiento han despertado un gran interés investigador. Entre ellas, la oxidación es una de las alternativas más prometedoras, encontrándose en fase de demostración. Sin embargo el proceso presenta una serie de incertidumbres de tipo operacional cuando se pretende aplicar a entornos y combustibles diferentes, como es la co-combustión de carbón con biomasa con posterior captura, única opción para obtener emisiones negativas (BIO-CCS).

Este proyecto se encuentra enmarcado en el ámbito del Plan Nacional de Investigación Científica; en concreto corresponde al proyecto OXICEN, que se centra en caracterizar los procesos de ensuciamiento por deposición de cenizas y corrosión de los tubos en condiciones de oxidación de lecho fluido. El objetivo principal es, por tanto, el estudio de las interacciones entre los componentes de la materia mineral del carbón y la biomasa en condiciones de oxidación, además de determinar la incidencia de la corrosión de estas sales sobre las superficies metálicas de los sobrecalentadores en una instalación. Con ello, se trata de caracterizar de forma precisa los fenómenos por un lado, y de comparar esa caracterización con las condiciones que pueden llegar a producirse en una instalación real.

A lo largo del presente proyecto se han aplicado diferentes tratamientos de oxidación (oxidación convencional y oxidación activa por ataque con KCl) sobre cinco aceros y dos aleaciones, fijando unas condiciones de operación próximas a las de una instalación de oxidación. Tanto el grado de oxidación como la composición de las capas oxidadas han sido estudiados utilizando diversas técnicas de caracterización como difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía de rayos X (EDX). Con objeto de simular el ataque de los depósitos alcalinos corrosivos sobre las superficies oxidadas se ha estudiado la reacción del piro sulfato potásico (K₂S₂O₇) con los óxidos metálicos comunes en la zona de los sobrecalentadores (Fe₂O₃, Cr₂O₃, NiO), mediante una serie de experimentos en termogravimetría simultaneada con calorimetría diferencial (TGA-DSC) de pellets preparados con sus mezclas, y caracterización posterior por XRD y SEM-EDX. Por último, se simuló el riesgo químico por corrosión en los entornos reales para los metales que mostraron mejor comportamiento en los tratamientos anteriores.

Como conclusiones más importantes, se ha comprobado que la atmósfera de combustión de CO₂+O₂ no conlleva una influencia significativa sobre las capas de óxido generadas comparándola con combustión convencional (Ar+O₂). Sin embargo, la presencia de K₂S₂O₇, que se genera en el caso de oxidación de carbón con biomasa, sí que supone un riesgo químico de corrosión en caliente de tipo ácido, que puede llegar a comprometer la resistencia de materiales altamente aleados. A partir de los resultados obtenidos, se propone la aleación I800 como la más resistente a los riesgos químicos por ensuciamiento o fouling en las condiciones estudiadas de simulación de co-combustión de antracita con biomasa de residuo de maíz en oxidación en lecho fluidizado con recirculación de CO₂.

ÍNDICE

1.	INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS	3
1.1.	ESTADO DEL ARTE	3
1.2.	DESCRIPCIÓN DEL PROYECTO	5
1.3.	OBJETIVOS.....	8
2.	MATERIALES Y MÉTODOS EXPERIMENTALES.....	11
2.1.	ENVEJECIMIENTO EN HORNO DE CUPONES METÁLICOS SELECCIONADOS.....	11
2.1.1.	Elección de los cupones metálicos.....	11
2.1.2.	Determinación de las condiciones de los tratamientos.....	11
2.1.3.	Caracterización superficial de las muestras	12
2.1.4.	Caracterización transversal de las muestras (SEM-EDX).....	13
2.2.	REACTIVIDAD DE LOS DEPÓSITOS INORGÁNICOS DE COCOMBUSTIÓN SOBRE LOS ÓXIDOS METÁLICOS	14
2.2.1.	Elección de los reactivos	14
2.2.2.	Ensayos de reactividad en termobalanza.....	15
2.2.3.	Ensayos de ataque con piro sulfato sobre metales preoxidados.....	15
3.	RESULTADOS	17
3.1.	INCIDENCIA DE LA CORROSIÓN POR OXIDACIÓN Y OXICLORINACIÓN.	17
3.1.1.	Formación superficial de óxidos.....	17
3.1.2.	Determinación del grado de oxidación por análisis transversal	19
3.2.	REACTIVIDAD DE LOS DEPÓSITOS INORGÁNICOS CON LOS ÓXIDOS METÁLICOS	24
3.2.1.	Caracterización del $K_2S_2O_7$ por termogravimetría.....	25
3.2.2.	Interacción entre $K_2S_2O_7$ y óxidos metálicos seleccionados.....	25
3.2.3.	$K_2S_2O_7$ como agente oxidante	27
3.2.4.	Interacción con sólidos arrastrados	28
3.3.	ATAQUE CON PIROSULFATO DE METALES PREOXIDADOS.....	30
3.3.1.	Caracterización de los aceros ferríticos	31
3.3.2.	Caracterización de las aleaciones de níquel.....	33
4.	CONCLUSIONES Y TRABAJOS FUTUROS	37
4.1.	CONCLUSIONES	37
4.2.	TRABAJOS FUTUROS.....	38
5.	BIBLIOGRAFÍA.....	39
6.	ANEXOS	43
	ANEXO A. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	43
A.1.	Análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido (TGA-DSC)	43

A.2.	Difracción de rayos X (XRD).....	44
A.3.	Microscopía electrónica de barrido	45
A.4.	Espectroscopía de dispersión de rayos X (EDX)	46
ANEXO B.	REACTIVOS UTILIZADOS	47
B.1	Reactivos sólidos	47
B.2	Reactivos gaseosos.....	47
ANEXO C.	CUPONES METÁLICOS OXIDADOS EN HORNO a 500°C en Ar+O ₂	48
ANEXO D.	ANÁLISIS XRD DE LOS ACEROS OXIDADOS	49
ANEXO E.	ENSAYO METALGRÁFICO A BAJA MAGNIFICACIÓN (SEM)	56
ANEXO F.	CARACTERIZACIÓN TRANSVERSAL DE LOS METALES (SEM)	61
ANEXO G.	ANÁLISIS XRD DE LAS MEZCLAS TRATADAS EN TERMOBALANZA	66
ANEXO H.	ÍNDICE DE FIGURAS Y TABLAS	71

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

1.1. ESTADO DEL ARTE

Los gases de efecto invernadero (G. E. I.) cumplen la importante tarea de mantener en la Tierra una temperatura adecuada para la existencia de la vida. Algunos de estos gases son el CO₂ o el vapor de agua. Sin embargo, un exceso de dióxido de carbono conlleva un agravamiento importante del calentamiento global (Figura 1), que desemboca en un aumento de la temperatura media del planeta por la reducción de la emisión de calor al espacio, y eso es lo que ha sucedido a lo largo de las últimas décadas. [1]

Con el fin de mejorar esta situación, en el año 1997 se firmó el Protocolo de Kyoto, con el que los países se comprometían a limitar las emisiones de G. E. I. Esta medida abarcaba las emisiones de dióxido de carbono, metano, óxido nitroso, hidrofluorcarburos, compuestos perfluorinados y hexafluoruro de azufre. En el caso de España, la evolución de dichas emisiones se ha desviado notablemente de las metas establecidas a raíz del Protocolo de Kyoto, siendo en el año 2012 un 22,8% superiores a las emisiones del año 1990. Consecuentemente, España es el país de la UE que más se aleja de los objetivos fijados en emisión de CO₂ y otros gases de efecto invernadero para cumplir el Protocolo.

En noviembre de 2012 se celebró una nueva cumbre internacional en Doha (Qatar) en la que se pretendía llegar a un acuerdo que permitiera adoptar unas nuevas medidas que llevaran a los países miembros a mejorar la situación actual con respecto al cambio climático y la contaminación medioambiental. Concretamente, se querían asentar las bases para llegar a un acuerdo climático que asegure que el aumento global de temperatura no supere los 2°C, ya que se ha estimado que a partir de esta cifra existe un grave riesgo de desestabilización del sistema climático (Escenario 450, Figura 1). Sin embargo, no se consiguió tal objetivo, sino que se firmó un acuerdo de mínimos, conocido como “Puerta Climática de Doha”. Se acordó prorrogar hasta el año 2020 todo lo incluido en el Protocolo de Kyoto, que tiene obligaciones para muy pocos países. Por tanto, se pretende llegar a un nuevo pacto en 2015 que incluya a todos los países y con el que se consigan más avances en la política medioambiental. [2]

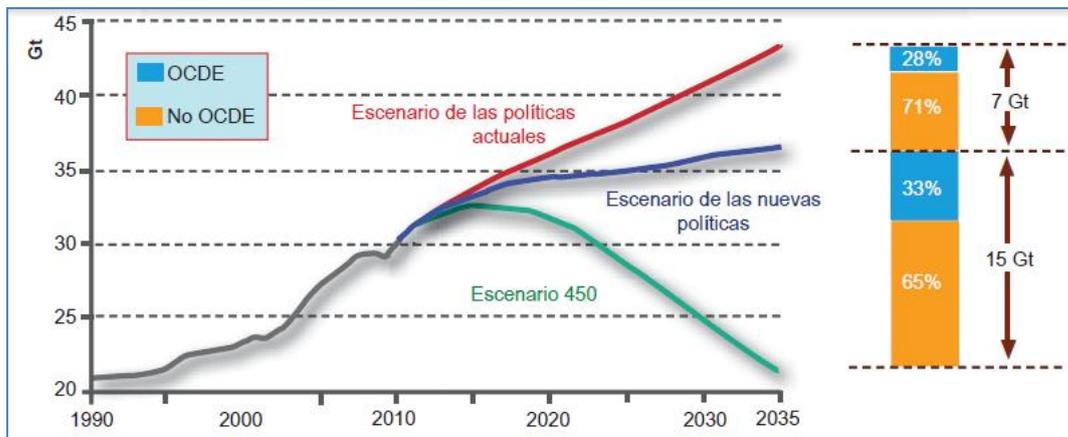


Figura 1: Evolución de las emisiones de CO₂ a nivel mundial y previsiones de futuro en los distintos escenarios. (Agencia Internacional de la Energía, World Energy Outlook 2011)

Consecuentemente, la necesidad de mitigar los efectos del cambio climático ha hecho que las emisiones de CO₂ a la atmósfera sean actualmente una preocupación medioambiental importante, y los grandes generadores de energía han comenzado a investigar nuevas alternativas que reduzcan estas emisiones de dióxido de carbono, como conseguir un aumento de la eficiencia energética, adaptarse al uso de biomasa como combustible o usar técnicas de captación y almacenamiento de CO₂ (CAC). [3]

El desarrollo de esas actividades de captación y almacenamiento de CO₂ pueden abordarse a partir de diferentes técnicas (Figura 2), según el momento en el que se pretenda llevar a cabo dicha captura. De esta manera, existen tres tipos generales de captura de CO₂: pre-combustión, post-combustión y oxicomcombustión [4].

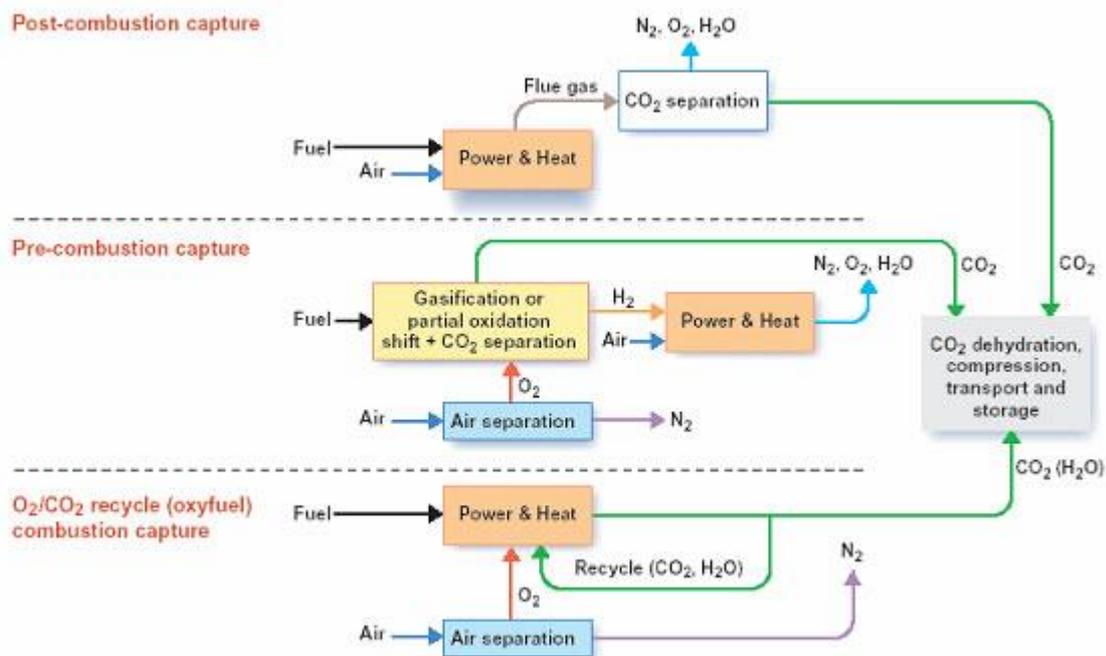


Figura 2: Esquema de las técnicas de captura de CO₂. Fuente: "CO₂ Capture and Storage- VGB Report on the State of the Art"

La técnica de captación en pre-combustión se basa en la captura del CO₂ de un gas de síntesis, tras haber convertido CO a CO₂. Este sistema procesa el combustible en un reactor con vapor y aire u oxígeno, de manera que se consigue una mezcla de H₂ y CO, llamada gas de síntesis, que se lleva a un segundo reactor, donde la reacción del CO con el vapor genera H₂ adicional y CO₂, que conforman la mezcla de gases de salida. Estos gases pueden separarse después fácilmente. A pesar de que esta separación es relativamente sencilla por la elevada concentración de CO₂, la fase inicial de conversión del combustible es más compleja y costosa.

Los sistemas de post-combustión separan el CO₂ de la corriente de gases de salida de la instalación de combustión convencional, una vez que el combustible se ha quemado con aire totalmente. Dicha separación se realiza por adsorción del gas, por lo que se han desarrollado multitud de adsorbentes para ser utilizados en esta situación. La principal ventaja de esta técnica es que simplemente es necesario añadir una etapa en torre de adsorción tras la instalación de

combustión, lo que posibilita su integración en las instalaciones de combustión convencional ya existentes. [5]

Por otra parte, la oxicomustión está siendo estudiada actualmente con gran interés y se basa en la combustión con oxígeno junto con una corriente de reciclo de los gases de salida, constituida principalmente por CO₂ y vapor. La principal razón de esta recirculación es el control de la temperatura del reactor. [6]

La aplicación de la combustión de carbón en oxígeno implica la introducción de una etapa de separación de aire que está resuelta tecnológicamente, aunque implica una alta penalización energética al proceso. Sin embargo, ya se han realizado análisis tecnoeconómicos que concluyen que dicha penalización se puede compensar con la ventaja intrínseca de la pureza en CO₂ de la corriente de salida, ahorrando así la etapa de captura.

Por tanto, actualmente la oxicomustión de combustibles sólidos es una de las alternativas tecnológicas más relevantes destinadas a conseguir la captura de CO₂ en grandes plantas de generación. Si el proceso de oxicomustión se lleva a cabo en un reactor de lecho fluido, las posibilidades de aplicación se amplían a combustibles de bajo rango o residuos difícilmente aprovechables en condiciones de combustión en polvo, con la ventaja añadida del control de otras emisiones gaseosas, como son NO_x y SO_x. Si adicionalmente se añade biomasa residual como parte de la mezcla aportada al reactor, el balance de emisiones de CO₂ puede llegar a ser negativo. [7]

Esta técnica se engloba en el campo de bio-captura y almacenamiento de CO₂ (Bio-CCS). Se trata de una de las vías de mayor estudio actualmente para conseguir emisiones negativas de CO₂ a la atmósfera. Esto puede conseguirse combinando dos aspectos. Por un lado, el uso de biomasa como combustible, que supone un balance global de emisiones neutro; y por otro la captura y almacenamiento de CO₂, con lo que se consigue un balance global negativo de emisiones este gas en todo el proceso. [8]

Actualmente existen diferentes iniciativas tanto a nivel nacional como internacional en el campo de la oxicomustión, desarrollando estudios a escala de laboratorio, en plantas piloto e incluso a escala semi-comercial, aunque generalmente centradas en sistemas de combustible pulverizado [9]. Sin embargo, son muy pocos los precedentes hasta el momento en investigación sobre instalaciones de oxicomustión en lecho fluido y concretamente de la caracterización de los procesos de ensuciamiento y corrosión asociados a la deposición de cenizas, que es un tema totalmente novedoso.

1.2. DESCRIPCIÓN DEL PROYECTO

Este proyecto se encuentra enmarcado en el ámbito del Plan Nacional de Investigación Científica, en concreto corresponde al proyecto OXICEN [10], que se está desarrollando en una línea de colaboración entre diferentes grupos de investigación, como son CIRCE y el Instituto de Carboquímica, perteneciente al CSIC. Concretamente, el presente proyecto se ha llevado a cabo en las instalaciones del Instituto de Carboquímica (Zaragoza).

El objetivo del proyecto OXICEN se centra en caracterizar los procesos de ensuciamiento por deposición de cenizas y corrosión de los tubos del intercambiador en condiciones de oxidación de lecho fluido. Para ello se pretende investigar la influencia de diferentes factores sobre la transformación de la materia mineral, como la proporción carbón/biomasa, el uso de caliza como sorbente o la recirculación de gases de escape, entre otros. Para que este estudio sea posible se han planteado dos vías de estudio, de manera que cada grupo investigador participante lleva a cabo un subproyecto. El presente proyecto se encuentra incluido en el subproyecto 2, que comprende trabajo a escala de laboratorio en las instalaciones del Instituto de Carboquímica con el fin de estudiar los riesgos químicos que se presentan en las instalaciones de oxidación.

Dada la novedad del tema, es importante conocer en primer lugar una instalación de oxidación en lecho fluido con corriente de recirculación de CO_2 , donde tiene lugar el proceso de oxidación (Figura 3).

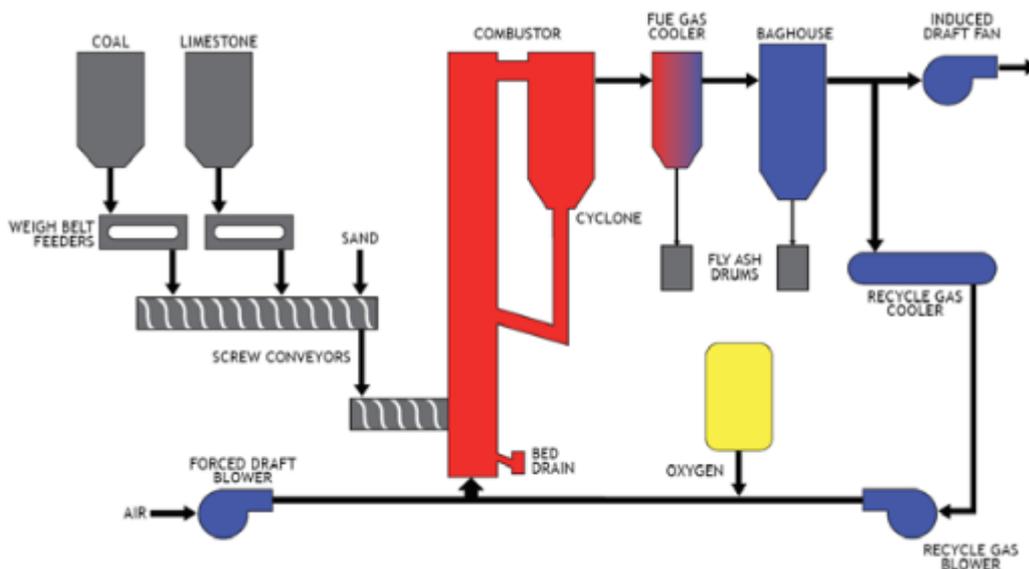


Figura 3: Planta piloto de oxidación con lecho fluidizado circulante [11].

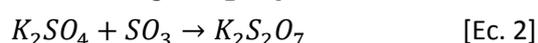
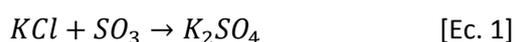
Además, los problemas de control de temperatura de la combustión y de generación de contaminantes como NO_x o SO_2 pueden ser fácilmente controlados en los reactores de lecho fluido, tomando medidas como la adición de sorbentes para la retención de azufre, entre otras [12]. Sin embargo, la corrosión y deposición de cenizas en los intercambiadores de la instalación es un serio problema, ya que afecta a la eficiencia energética de la planta, además de a la operación de la misma y a la fiabilidad de los componentes [13]. Por tanto, es realmente importante el estudio y caracterización de estos fenómenos en condiciones de oxidación en lecho fluido.

La mayoría de las biomásas utilizadas como combustibles tienen un contenido en azufre relativamente bajo si se compara con el de los carbones tradicionalmente utilizados para este mismo fin. Por el contrario, el alto contenido en potasio y cloro (especialmente en biomásas de ciclo biológico corto) es altamente dañino en las superficies de transferencia de calor [14], ya que estas sales alcalinas aportan al medio un alto contenido en cloro volátil responsable de una

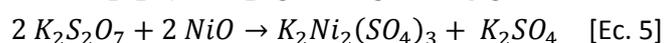
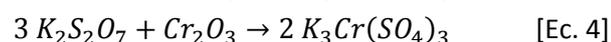
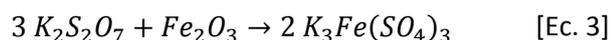
importante incidencia de la oxidación activa no controlada. Además, en las plantas en las que se quema únicamente biomasa se han encontrado graves problemas de deposición, corrosión y aglomeración de sólidos, lo que restringe la temperatura del vapor que puede ser alcanzada y consecuentemente reduce la eficiencia. Sin embargo, estos inconvenientes pueden reducirse de manera significativa utilizando como combustible una mezcla de carbón y biomasa a modo de combustible [15]. Se ha comprobado que una mezcla de carbón y biomasa genera mayor energía eléctrica que la misma cantidad de combustible compuesto únicamente por biomasa, pero la relación de carbón y biomasa en co-combustión está todavía en investigación, con el fin de conseguir la proporción óptima.

Los productos de este tipo de combustión contienen mayoritariamente CO_2 , acompañado de vapor de agua y algunos gases corrosivos como HCl y SO_2 debido al caudal de recirculación de los gases de combustión y a la composición de la mezcla de combustible, que como ya se ha destacado previamente contiene un importante porcentaje de sales alcalinas como KCl o K_2SO_4 . Esto implica que la oxidación activa resulte un factor limitante para el uso de la biomasa [13], y sea necesario un estudio detallado de la evolución de la materia mineral de los combustibles con la temperatura y su interacción, para llegar a minimizar los riesgos de deposición de sales fundidas y de corrosión en los lechos fluidizados en oxicombustión [16].

El cloro de la materia mineral de la biomasa liberado durante la combustión llega hasta los sobrecalentadores, condensando sobre su superficie y atacando a la capa de óxido metálico protector que se había formado. Esa capa de óxido protectora es atravesada por el cloro, que difunde hasta llegar al metal, con el que reacciona para formar cloruros metálicos (Figura 4). Además, la recirculación de parte de los gases de combustión hace que aumente la presión parcial de SO_3 dentro de la instalación, lo que influye sobre las sales alcalinas procedentes de la biomasa, pudiendo reaccionar con ellas para formar K_2SO_4 y después $K_2S_2O_7$, siguiendo las reacciones que se muestran a continuación:



Este piro sulfato potásico es el compuesto que puede reaccionar posteriormente con la capa de óxido metálico protectora de las paredes de la instalación, sobre todo en los sobrecalentadores, dando como producto diferentes trisulfatos metálicos. Dado que los principales metales presentes en los sobrecalentadores son hierro, cromo y níquel, los estudios de reactividad entre el piro sulfato potásico y los óxidos metálicos protectores de la instalación se centran en las siguientes reacciones:



Este grave problema de corrosión es lo que hace necesario este proyecto, con el fin de resolver los mecanismos de corrosión, ya que actualmente existe discusión acerca de cuál es el mecanismo de corrosión en estas condiciones y sobre qué tipo de aleación presenta mejor comportamiento [17]. Para ello, es de gran utilidad el estudio a escala de laboratorio, ya que permite un control completo de las diferentes variables que influyen en el proceso, además de la posibilidad de realizar un gran número de experimentos diferentes, que se incluyen en la presente memoria, y que constituyen una base fundamental para que en un futuro sea posible cumplir los objetivos fijados en el proyecto del Plan Nacional.

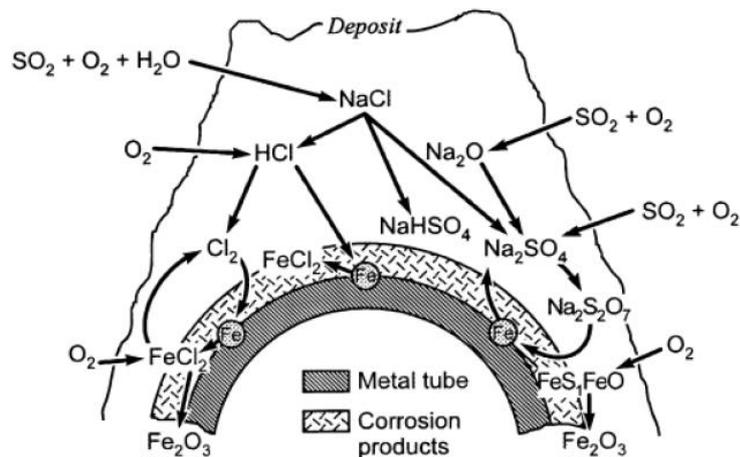


Figura 4: Secuencia de reacciones en los depósitos (adaptado de Vaughan et al. [18]).

1.3. OBJETIVOS

A pesar del interés que levanta la oxicomcombustión conjunta de carbón y biomasa, apenas existen precedentes de investigación acerca de la oxicomcombustión en lecho fluidizado y los posibles problemas operacionales que aparezcan durante el proceso. Por tanto, el presente proyecto pretende estudiar y caracterizar los procesos de ensuciamiento y corrosión asociados a la deposición de cenizas, con el fin de determinar los problemas que puedan acarrear en la instalación.

De esta manera, el objetivo del proyecto se centra en el estudio a escala de laboratorio, en unas condiciones bien controladas de los parámetros más relevantes del sistema, de esos procesos de ensuciamiento y corrosión, concretamente:

- Determinación de las interacciones entre los componentes de la materia mineral del carbón y los de la biomasa en las condiciones de oxicomcombustión mediante termogravimetría y calorimetría diferencial.
- Caracterización a escala de laboratorio de los procesos de corrosión por depósitos de ensuciamiento en atmósfera controlada, mediante envejecimiento en horno en condiciones de oxicomcombustión.

- Determinación de la incidencia de la corrosión por sales fundidas sobre superficies metálicas seleccionadas por su composición, mediante el uso de microscopía electrónica de barrido y difracción de rayos X.
- Estudio en termobalanza de la reactividad de los compuestos generados a partir de la materia mineral del carbón y la biomasa al entrar en contacto con los diferentes óxidos metálicos protectores de los metales que conforman los elementos de la instalación.

2. MATERIALES Y MÉTODOS EXPERIMENTALES

2.1. ENVEJECIMIENTO EN HORNO DE CUPONES METÁLICOS SELECCIONADOS

2.1.1. Elección de los cupones metálicos

Se seleccionaron siete materiales metálicos por su diferente contenido en cromo y níquel; 5 aceros (F22, P91, 409, 304H, 347) y 2 aleaciones de níquel (I800HT, I617), cuyas composiciones se muestran en la Tabla 1. Estos aceros son comúnmente utilizados para la construcción de tuberías y calderas de combustión subcrítica y supercrítica.

Tabla 1: Composición de los aceros y aleaciones utilizados en el proyecto (% en masa).

	Fe	Cr	Ni	Mo	Co	Cu	Al	Mn	Si	Ti	V
F22	96,07	2,28	-	0,90	-	-	-	0,47	0,16	-	-
P91	88,86	8,78	0,12	0,97	-	-	0,009	0,44	0,35	-	0,21
409	87,61	11,2	0,19	-	-	-	-	0,23	0,51	0,2	-
304H	71,7	18,16	8,16	0,05	-	0,06	-	1,31	0,48	-	-
347	69,6	17,45	9,43	0,32	-	0,26	-	1,57	0,63	-	-
I800HT	45,69	19,88	31,29	-	-	0,24	0,46	0,87	0,36	0,57	-
I617	1,03	21,93	54,66	8,84	11,71	0,02	0,96	0,18	0,12	0,49	-

2.1.2. Determinación de las condiciones de los tratamientos

Los ensayos de envejecimiento de los metales se llevaron a cabo en un horno dotado de control de temperatura, con flujo de mezcla de gases medido con un conjunto de rotámetros (Figura 5-A). Para cada uno de estos tratamientos se distribuyeron los cupones de los aceros en portamuestras cerámicos, con el fin de que durante el experimento se mantuvieran separados unos de otros y el envejecimiento fuera uniforme en todo el cupón (Figura 5-B).



Figura 5: (A) Instalación de horno utilizada para los tratamientos. (B) Disposición de los cupones metálicos en los portamuestras dentro del horno.

Los tres parámetros más relevantes seleccionados para el diseño experimental de estos tratamientos fueron:

- Temperatura: la superficie metálica de los sobrecalentadores en la zona convectiva de una caldera de combustión se encuentra a unos 500°C en calderas convencionales, pudiendo alcanzar hasta los 600°C en calderas supercríticas. Por ello se seleccionan 500°C y 560°C como temperaturas de operación para este estudio.
- Composición de los gases: para comparar el entorno químico de los gases de postcombustión en combustión convencional y en oxicomustión se seleccionaron dos mezclas de gases:
 - Oxicomustión: 5ml/min O₂ + 50ml/min CO₂
 - Combustión con aire: 5ml/min O₂ + 50ml/min Ar
- Presencia de depósitos de KCl: el riesgo químico por deposición de sales alcalinas en la combustión de biomasa se simuló mediante deposición de KCl. Este estudio se realizó sobre los metales más ricos en cromo y níquel, 304, 347, I800 e I617.

De esta manera, se llevaron a cabo un total de cuatro tandas de experimentos, tal y como se muestra en la Tabla 2. Es necesario destacar que el proceso de impregnación con KCl se realizaba 24 horas antes del inicio del experimento en el horno para conseguir una evaporación completa del agua en la que se disolvía el KCl durante el proceso de impregnación.

Tabla 2: Experimentos de envejecimiento en horno de aceros y aleaciones seleccionados.

Tratamiento	Tª (°C)	Flujo gas	Tiempo (h)	Metales con KCl
1	560	O ₂ + Ar	200	304, 347, I800, I617
2	560	CO ₂ + O ₂	200	304, 347, I800, I617
3	500	CO ₂ + O ₂	200	304, 347, I800, I617
4	500	O ₂ + Ar	200	304, 347, I800, I617

2.1.3. Caracterización superficial de las muestras

El estudio de la composición y la morfología de la superficie de las muestras tratadas se realizó mediante las siguientes técnicas:

Difracción de rayos X

El fundamento de esta técnica se encuentra explicado con detalle en el ANEXO A, y permite determinar compuestos cristalinos que hayan crecido sobre la superficie metálica de las muestras debido al proceso de oxidación. Las muestras de los cuatro tratamientos fueron analizadas mediante rayos X, obteniéndose sus correspondientes difractogramas, que se incluyen en el ANEXO D.

Un ejemplo de los difractogramas que se obtienen de las muestras en este bloque experimental es el que se muestra en la Figura 6. Como se puede observar, compuestos comunes en este caso son óxidos de hierro (con diferentes estados de oxidación), de cromo y de níquel, además de ser visible en algunas muestras también la estructura de la superficie metálica.

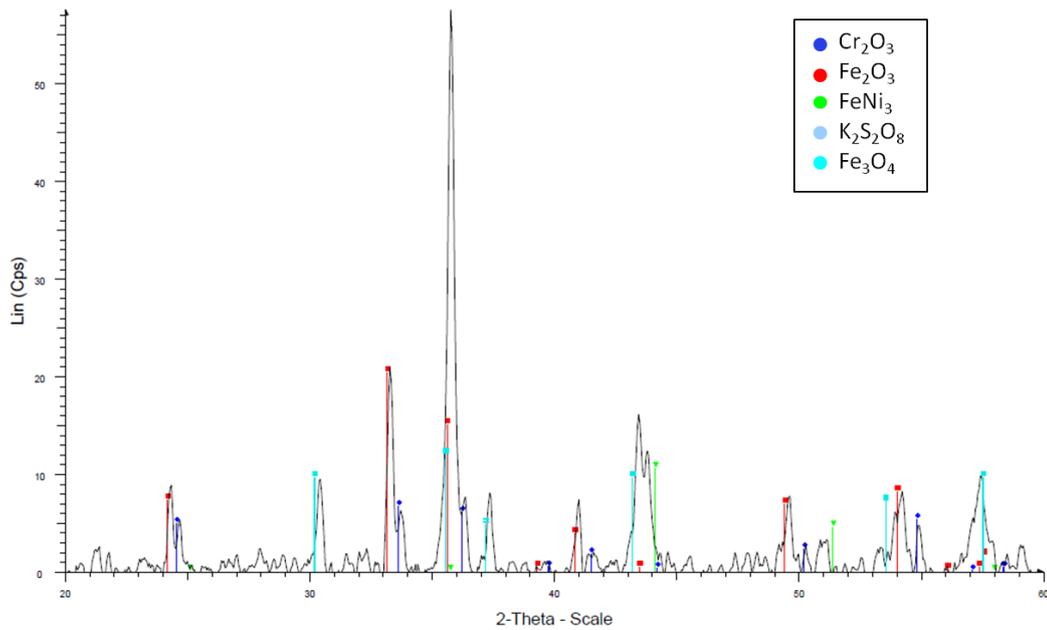


Figura 6: Difractograma de rayos X del acero 304 tratado con KCl en el tratamiento n°2

Microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de dispersión de rayos X (SEM-EDX)

Estas técnicas permiten conocer la morfología de la capa superficial de óxido formada (SEM), así como su composición química (EDX). El fundamento está recogido en el ANEXO A de manera detallada. Un ejemplo del uso del análisis en SEM de la superficie metálica de las muestras puede verse en la Figura 7:

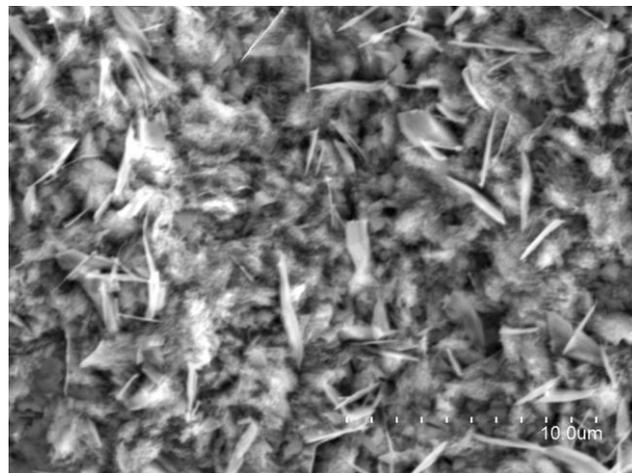


Figura 7: Imagen superficial de SEM de la muestra F22.

2.1.4. Caracterización transversal de las muestras (SEM-EDX)

Con el fin de caracterizar los procesos de corrosión, se llevó a cabo espectroscopía de dispersión de rayos X (EDX), además de un análisis de microscopía electrónica de barrido de las secciones transversales de las muestras. Para la caracterización transversal es necesario llevar a cabo un determinado proceso de preparación de la muestra en tres pasos: embutido en una resina polimérica los metales con una disposición determinada, corte transversal de las muestras y pulido de dichas piezas hasta el nivel especular necesario para su observación en SEM. Este

proceso fue llevado a cabo en el servicio de preparación de muestras de la Universidad de Zaragoza y del Instituto Tecnológico de Aragón.

Estudios metalográficos (baja magnificación)

Este tipo de ensayos permiten observar los espesores de los cupones metálicos y de las capas de corrosión generadas a pocos aumentos. En la Figura 8 se puede ver un ejemplo del estudio metalográfico realizado para cada una de las piezas metálicas objeto de análisis, a 50 aumentos, de manera que se puede englobar en una sola imagen el espesor completo de la pieza. Estas imágenes se incluyen en el ANEXO E.

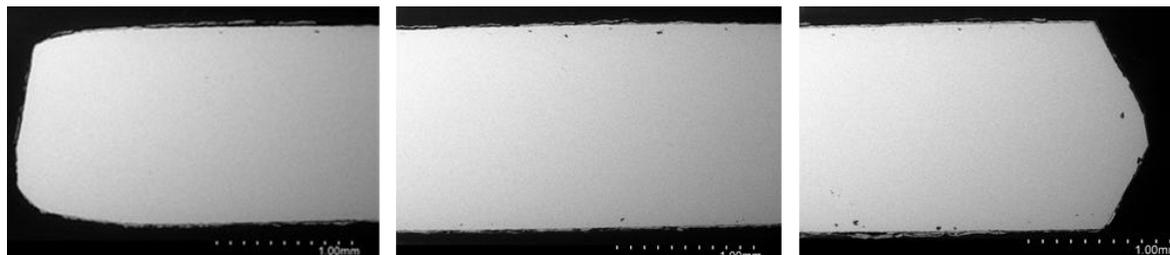


Figura 8: Ejemplo de ensayo metalográfico a pocos aumentos (x50) para analizar el espesor de la pieza y la capa de óxido formada.

Penetración de la corrosión

El estudio detallado de las capas de oxidación se ha realizado a una mayor magnificación, lo que ha permitido visualizar el avance de la corrosión, además de las diferentes capas de oxidación formadas en la superficie de la pieza. Las imágenes de SEM tomadas de los cupones metálicos a grandes aumentos (x500, x1000) se recogen en el ANEXO F. Junto con este estudio en SEM se trabaja con EDX para la caracterización química de dichas capas de óxido.

2.2. REACTIVIDAD DE LOS DEPÓSITOS INORGÁNICOS DE COCOMBUSTIÓN SOBRE LOS ÓXIDOS METÁLICOS

Tal como se describió en la introducción, la especie final responsable de la corrosión es el $K_2S_2O_7$. Para estudiar el riesgo de disolución y pérdida de la capacidad protectora de los óxidos superficiales en presencia de esta sal, se simuló un método experimental basado en el alto grado de contacto entre el piro sulfato potásico y las distintas especies oxidadas. Además también se estudió la influencia de los componentes inorgánicos arrastrados por los gases de combustión, como son los minerales de óxido de calcio y la mullita.

2.2.1. Elección de los reactivos

Los reactivos seleccionados para la experimentación fueron los siguientes:

- Sales alcalinas: $K_2S_2O_7$ de calidad de análisis.
- Óxidos: Fe_2O_3 procedente de la preoxidación del acero F22 y NiO procedente de la preoxidación de la aleación I617; además de Cr_2O_3 y NiO de calidad de análisis.
- Metales: Fe y Ni de calidad de análisis.
- Minerales: Metakaolinita ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) procedente del tratamiento a $900^\circ C$ de la kaolinita [19] y óxido de calcio (CaO) obtenido de la descarbonatación de la calcita.

Estos reactivos quedan recogidos en el ANEXO B, donde se especifica la procedencia y la pureza de cada uno.

2.2.2. Ensayos de reactividad en termobalanza

Se prepararon una serie de pellets de 4 mm de diámetro a partir de mezclas al 50% en masa de piro sulfato y el óxido o mineral correspondiente. En los casos de las mezclas de tres componentes (pirosulfato-óxido-mineral) la proporción de cada componente no fue la misma en todos los casos, por ello quedan especificadas en la Tabla 3. Estos pellets se colocaron en crisoles de alúmina cubiertos, para retrasar la descomposición del piro sulfato. En la Tabla 3 se recogen los pellets preparados:

Tabla 3: Pellets preparados para su estudio en termobalanza.

	Composición (% en masa)
Óxidos	$K_2S_2O_7 + Fe_2O_3$ (50%-50%); $K_2S_2O_7 + Cr_2O_3$ (50%-50%); $K_2S_2O_7 + NiO$ (50%-50%); $K_2S_2O_7 + FeO$ (50%-50%).
Metales	$K_2S_2O_7 + Fe^0$ (50%-50%); $K_2S_2O_7 + Ni^0$ (50%-50%).
Minerales	$K_2S_2O_7 + Cr_2O_3 + CaO$ (86%-10%-4%); $K_2S_2O_7 + Cr_2O_3 + CaO$ (exc.) (62%-13%-25%); $K_2S_2O_7 + NiO + CaO$ (89%-6%-5%); $K_2S_2O_7 + Cr_2O_3 + Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ (33%-33%-33%); $K_2S_2O_7 + NiO + Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ (33%-33%-33%).

Se analizaron en termogravimetría para obtener la evolución del peso y la entalpía con la temperatura, según el siguiente programa:

- Crisoles de alúmina con tape para asegurar la presencia de SO_3 en el medio.
- Rampa de $20^\circ C/min$ de temperatura ambiente hasta $560^\circ C$.
- Tratamiento isoterma de 10 minutos, para evitar la descomposición del piro sulfato en mayores tiempos.

De esta forma se simuló la reacción de los componentes en la superficie de los sobrecalentadores. Las muestras resultantes se conservaron para su posterior análisis mediante XRD y también SEM-EDX (en algunos casos).

2.2.3. Ensayos de ataque con piro sulfato sobre metales preoxidados

Para poder llevar a cabo una simulación más realista de las interacciones entre el piro sulfato y los óxidos protectores de los metales se recurrió al siguiente experimento, consistente en el tratamiento con piro sulfato en horno de una serie de metales preoxidados mediante el método experimental explicado anteriormente (capítulo 2.1). Estos aceros fueron:

- F22, 409, 347+KCl e I800+KCl: Preoxidados a $500^\circ C$ en atmósfera de $CO_2 + O_2$.
- I617+KCl: Preoxidado a $500^\circ C$ en atmósfera de $Ar + O_2$.

Los cupones metálicos se prepararon en crisoles de silicio con tape, cubiertos por ambas caras con piro sulfato potásico, y se introdujeron en el horno para llevar a cabo un tratamiento térmico a $500^\circ C$ durante 30 minutos utilizando un flujo de aire como gas de trabajo. Terminado el tratamiento, el aspecto de las muestras era el siguiente (Figura 9):



Figura 9: Aspecto de los metales tras su tratamiento en horno con $K_2S_2O_7$.

Para poder proceder al análisis de la superficie metálica tras este tratamiento, las muestras se lavaron en un baño de ultrasonidos, con el fin de eliminar la capa de piro sulfato adherida. Se realizó un análisis por rayos X de todas las muestras y también la observación superficial y transversal en SEM-EDX.

3. RESULTADOS

3.1. INCIDENCIA DE LA CORROSIÓN POR OXIDACIÓN Y OXICLORINACIÓN.

3.1.1. Formación superficial de óxidos

Los resultados obtenidos tras el análisis por rayos X de las superficies de los cupones metálicos se exponen a continuación. Los difractogramas correspondientes se recogen en el ANEXO D, pero dado que se trata de un gran número de muestras, en la presente memoria se van a incluir los resultados obtenidos de forma tabulada (Tabla 4, Tabla 5).

Aceros ferríticos

Tabla 4: Resultado del análisis superficial por rayos X de los aceros ricos en hierro.

Tª (°C)	Atmósfera	Especies mayoritarias encontradas		
		F22 ¹	P91	409
500	Ar + O2	Hematita	Hematita, Me. ²	Hematita, Me.
500	CO2 + O2	Hematita, magnetita	Hematita, magnetita, Me.	Hematita, magnetita, Me.
560	Ar + O2	N. A. ³	Hematita	Hematita
560	CO2 + O2	Hematita, Me.	Hematita, Me.	Hematita

¹ La superficie metálica es la que queda visible tras desprenderse parte de la capa de óxido formada.

² Me.: Superficie metálica de la muestra analizada.

³ N. A.: No analizada.

En primer lugar, se estudian los tres aceros de composición más similar, el F22, el P91 y el 409. En ellos el componente mayoritario es el hierro (96,07%, 88,86% y 87,61% respectivamente). De esta manera, en los tres aceros se aprecia el mismo comportamiento ante la oxidación, y se detecta de manera clara la formación de óxido de hierro (III) de forma uniforme en las superficies metálicas. Es destacable la agresividad de la oxidación en el caso del F22, ya que la capa de Fe₂O₃ generada durante los experimentos es tan gruesa que incluso puede desprenderse del acero y permitir así que se forme una nueva capa de oxidación (Figura 10).

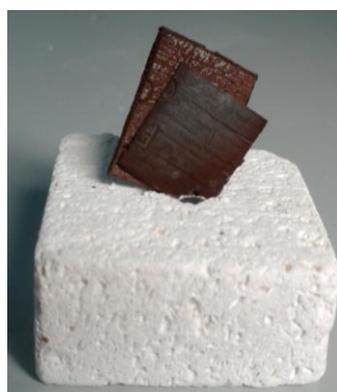


Figura 10: Capa de óxido desprendida del acero F22 tras oxidación en horno en el experimento nº2.

No se aprecian diferencias destacables en la superficie en los diferentes experimentos llevados a cabo para los aceros F22, P91 y 409 en atmósfera de CO₂ con respecto a la de Argón. Tal y como

observaron otros autores [20], se tiene la formación de hematita (Fe_2O_3) y magnetita (Fe_3O_4), pero no de FeO , que no aparece hasta superar los $570^\circ C$ en el proceso de oxidación.

Aceros austeníticos

Tabla 5: Resultado del análisis superficial por rayos X de los aceros ricos en cromo y las aleaciones de níquel.

		Especies mayoritarias encontradas					
		Tª (°C)	Atmósfera	304	347	1800	1617
SIN KCI	500	Ar + O2	Hematita, Me.	Me., hematita.	Me.	Me.	
	500	CO2 + O2	Ox. Cromo, Me.	Me., ox. Cromo	Me., hematita	Me.	
	560	Ar + O2	Ox. Cromo-Hierro, Me.	Me., ox. Cromo-hierro, hematita	Me., hematita	Me., ox. Níquel, maghemita	
	560	CO2 + O2	Ox. Cromo, Me.	Me., ox. Cromo	Me., hematita	Me., ox. Níquel, ox. Cromo	
CON KCI	500	Ar + O2	Hematita, magnetita, Me.	Hematita, magnetita, Me.	Hematita, magnetita, Me.	Ox. Níquel, silvita	
	500	CO2 + O2	Hematita, Me.	Hematita, Me.	Me., hematita	Me.	
	560	Ar + O2	Hematita, Me.	Hematita	Hematita, tarapcaita, maghemita	Ox. Níquel, Me.	
	560	CO2 + O2	Hematita, magnetita, ox. Cromo, Me.	Hematita, Me.	Hematita, maghemita, ox. Cromo-hierro	Ox. Níquel, cloruro níquel, Me.	

Los resultados obtenidos para estos aceros y aleaciones son diferentes a los anteriores debido a su composición elemental. Los aceros 304 y 347 contienen un porcentaje significativo de cromo y también es influyente la presencia de níquel, que se eleva a niveles algo inferiores al 10%. Por tanto, durante el proceso de oxidación sufrido en el horno se genera principalmente óxido de cromo (III), pero también se distingue metal sin oxidar en la superficie.

Tal y como se puede observar en la Figura 11 el contenido en cromo del acero tiene una importante influencia en el avance de la corrosión del metal, ya que a mayor contenido de cromo, mayor es la formación del óxido de este metal en las capas más internas, mientras que el óxido de hierro se mantiene en la capa externa de óxido, dada su mayor velocidad de oxidación.

Por su parte, las aleaciones de níquel 1800 e 1617 presentan una alta resistencia a la corrosión, lo que era un resultado esperable debido a su alto contenido en níquel. En concreto, la aleación 1617 se aprecia poco afectada por el tratamiento de envejecimiento en horno, tanto en condiciones de combustión convencional como en atmósfera de oxicomustión. El óxido de níquel se encuentra presente en la superficie, formando una capa protectora y resistente. Además, también hay presente óxido de cromo, pero no de hierro. Por tanto, estos aceros austeníticos y las aleaciones de níquel presentan una mayor resistencia a la oxidación que los aceros ferríticos sometidos al estudio.

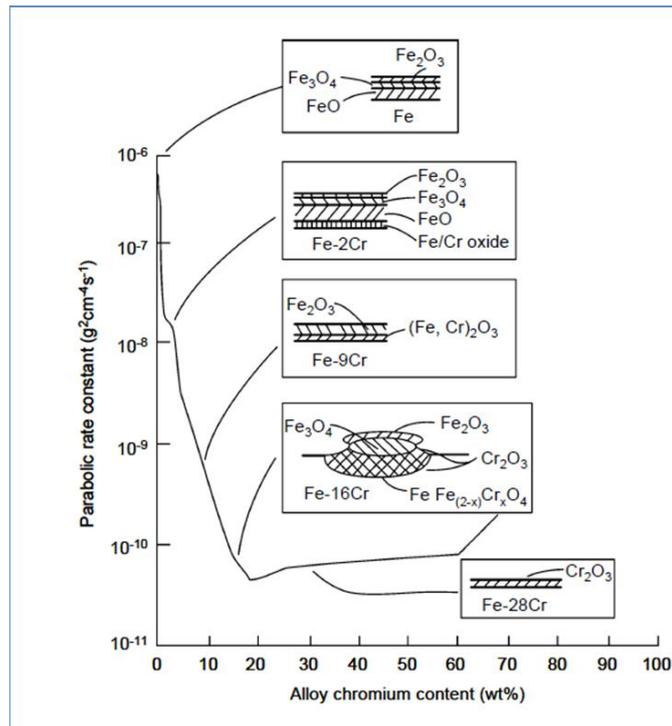


Figura 11: Avance de la oxidación en función del contenido en cromo del acero [21].

Tratamiento con KCl:

Los resultados obtenidos tras el análisis de rayos X muestran que la deposición de KCl en las superficies metálicas ejerce una importante influencia sobre el proceso de oxidación, ya que el nivel de oxidación mostrado en dichos metales es superior al presente en las muestras de los mismos metales sin deposición de KCl. Esto se aprecia fácilmente en la Tabla 5 si se comparan las especies detectadas en el análisis de rayos X de dos muestras de un mismo metal, habiendo tratado solo una de ellas con KCl previamente al envejecimiento en horno.

Esta caracterización superficial resulta de gran utilidad, y junto con el análisis de la sección transversal de las muestras va a ser posible determinar el avance de la corrosión.

3.1.2. Determinación del grado de oxidación por análisis transversal

Para poder analizar con detalle el proceso de corrosión se llevó a cabo el estudio a grandes aumentos de las muestras, y las imágenes obtenidas se recogen en el ANEXO F. Esta técnica permite determinar el espesor y grado de corrosión de los distintos metales en función de los parámetros experimentales, además del tipo de formaciones según la composición.

Influencia de la temperatura de operación

Los resultados que se obtuvieron en la caracterización transversal de las muestras para las diferentes temperaturas de operación en los tratamientos presentaban diferencias entre ellos. En el caso de los tratamientos a 560°C las capas de oxidación formadas en la superficie presentaban un espesor notablemente mayor a las capas encontradas en aquellos realizados a 500°C, como puede verse en la Figura 12.

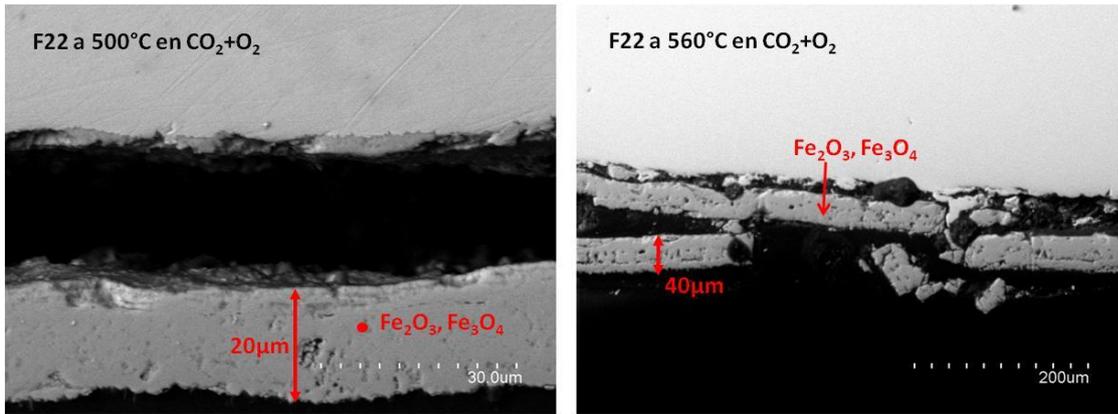


Figura 12: SEM transversal de dos muestras de acero F22, a 500 y 560°C.

Se trata de un resultado que concuerda con los obtenidos en trabajos previos, ya que las reacciones de oxidación se ven favorecidas por un aumento de la temperatura. Por tanto, a mayor temperatura, mayor deterioro de los metales. Otro ejemplo puede verse en la Figura 13:

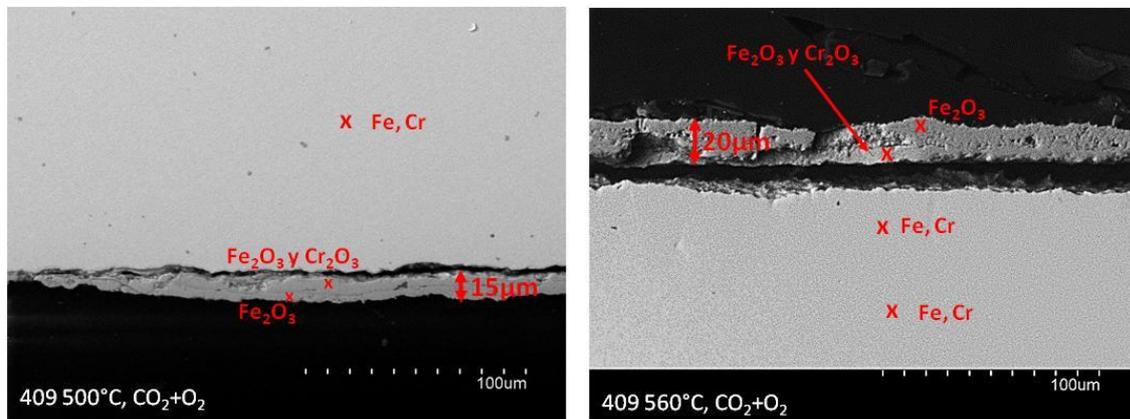


Figura 13: SEM transversal de dos muestras de acero 409, a 500 y 560°C.

La información que proporcionan estas imágenes concuerda con la incluida en la Figura 11, en la que se tiene una relación entre el contenido en cromo del acero y las capas de óxido formadas. Así, el acero F22 solo tiene óxidos de hierro, ya que apenas contiene cromo, mientras que en el 409 sí hay formación de óxido de cromo en la capa interna.

Sin embargo, un aumento de la temperatura supondría una mejora de la eficiencia energética en la instalación, acompañada de la consecuente reducción de emisiones. Esto implica que aquellos compuestos metálicos en los que el aumento de temperatura conlleva una mínima influencia en su deterioro sean los más interesantes para este tipo de instalaciones. Tal y como se ha comprobado en los resultados, las aleaciones de níquel son las que mejor se comportan frente al aumento de 500 a 560°C en la temperatura de trabajo. Por tanto, sobre los aceros con alto contenido en cromo (austeníticos) y sobre las aleaciones de níquel se hace el estudio en profundidad del efecto del KCl.

Influencia de los depósitos de KCl procedentes de la biomasa

Tal y como se ha mencionado, los aceros 304 y 347 y las aleaciones de níquel I800 e I617 fueron seleccionados para ser tratados con KCl sobre una de sus superficies, y así poder ver la

influencia de la oxiclорinación derivada del uso de biomasa como combustible, rica en este tipo de sales (Figura 14).

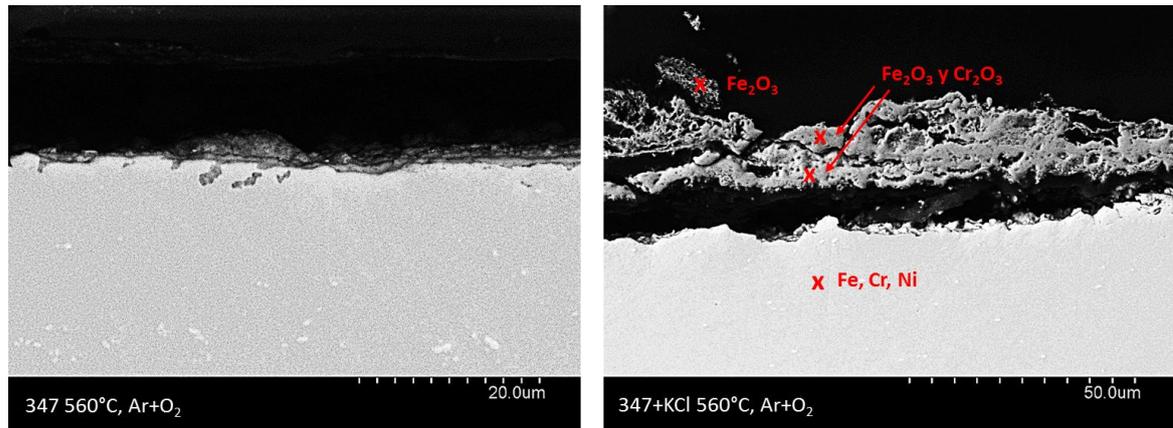


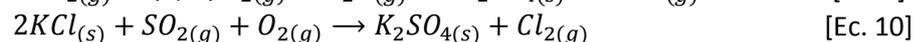
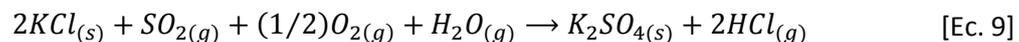
Figura 14: Influencia de sales alcalinas (KCl) procedentes de la biomasa sobre los aceros.

Comparando un mismo acero (347) se puede comprobar la importante oxidación producida sobre la muestra cuando existe presencia de KCl (Figura 14, derecha).

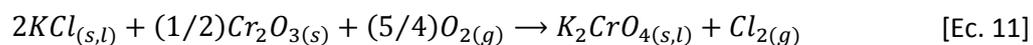
La presencia de sales alcalinas puede conllevar un importante grado de corrosión incluso por debajo del punto de fusión de la sal en estado puro [22-23] encontrándose que los depósitos de cloruros aumentaban significativamente el grado de corrosión en aceros ferríticos y austeníticos a partir de los 400°C. Concretamente, se han propuesto dos modos en la literatura [14] en los que estos depósitos pueden afectar a la corrosión:

- Generación de altas presiones de cloruros en las cercanías de los depósitos alcalinos sobre la superficie metálica, dando lugar a corrosión por cloruros gaseosos.
- Los cloruros de los depósitos pueden formar eutécticos de menor punto de fusión con los metales, produciendo la fusión de dichos elementos metálicos y la consecuente reacción química.

Estudios previos [17] han propuesto el mecanismo de “oxidación activa” como el dominante en el proceso de corrosión en presencia de este tipo de sales. Este ciclo supone un transporte continuo de los metales fuera de la superficie metálica hacia presiones parciales de oxígeno más altas con poco consumo neto de cloro. A pesar de que algunos autores sugieren que la sulfatación del KCl es la responsable de este tipo de oxidación según las Ec. [9-10],



Spiegel y Grabke [22] sugieren que los depósitos alcalinos reaccionan directamente con la capa metálica del siguiente modo:



Estas reacciones químicas se ven favorecidas por la temperatura, por lo que un aumento de ésta supondría una aceleración del proceso. Como se aprecia en la Figura 15, en el caso en que la temperatura es mayor (560°C) la capa de oxidación formada sobre la superficie metálica del acero 304 es de mayor espesor.

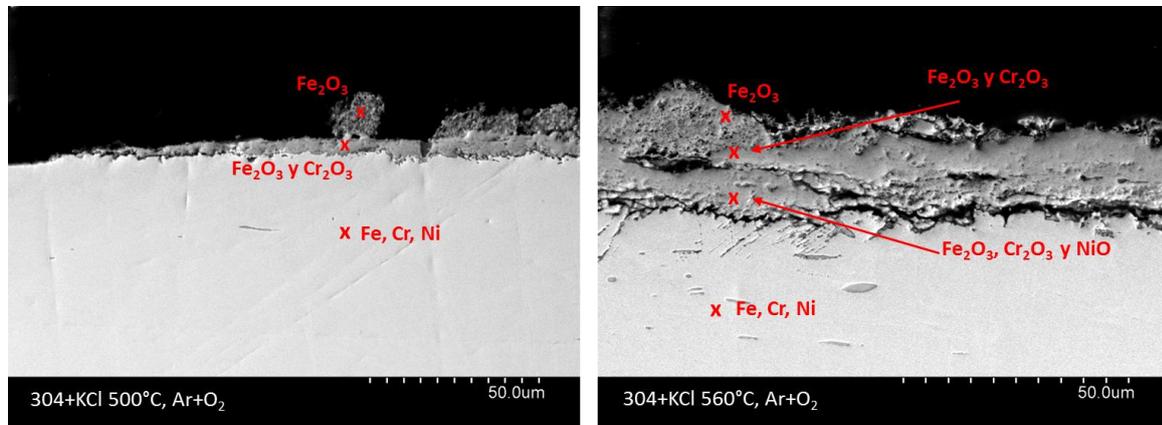


Figura 15: Influencia de la temperatura en la oxidación de los aceros seleccionados.

Aleación I617

Para el caso de la aleación I617, con el níquel como componente mayoritario, el estudio de la corrosión activa por deposición de KCl se ha extendido al análisis de composición elemental de áreas por EDX. Esta técnica permite obtener mapas de cada uno de los elementos presentes en un área seleccionada.

En la Figura 16 aparece el mapa de los elementos Cr, Ni, Mo y Co para el área seleccionada de la micrografía (rectángulo verde) que comprende tanto la capa superficial de óxido formado como la estructura y composición del metal. Con esta herramienta se observa que la distribución del níquel es homogénea, y se aprecia en el sustrato metálico el empobrecimiento en níquel y la penetración de la oxidación.

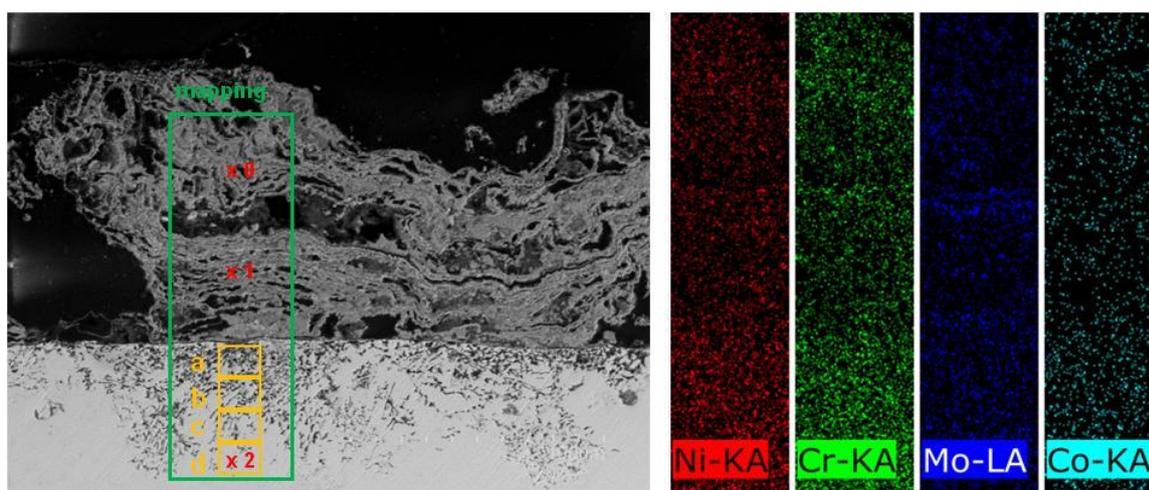


Figura 16: Micrografía de la aleación I617 y mapas elementales del área seleccionada.

Tabla 6: Composición elemental por EDX de los puntos 0-2 y áreas a-d de la Figura 16.

% atómico	O	Cr	Co	Ni	Mo
Punto 0	48.90	16.00	5.83	23.89	2.18
Punto 1	45.17	12.45	4.98	30.27	4.25
Punto 2	4.62	24.16	10.81	53.96	4.18
Área a	19.74	15.60	9.21	46.71	4.48
Área b	10.22	22.51	10.46	50.51	4.17
Área c	8.07	22.05	10.38	51.98	3.83
Área d	5.39	22.71	10.74	54.36	4.26

Influencia de la atmósfera de combustión

También es importante la comparación de las dos atmósferas de operación simuladas en los experimentos. En la Figura 17 se muestra un mismo acero tratado en condiciones de combustión convencional (izquierda) y en oxicomustión (derecha).

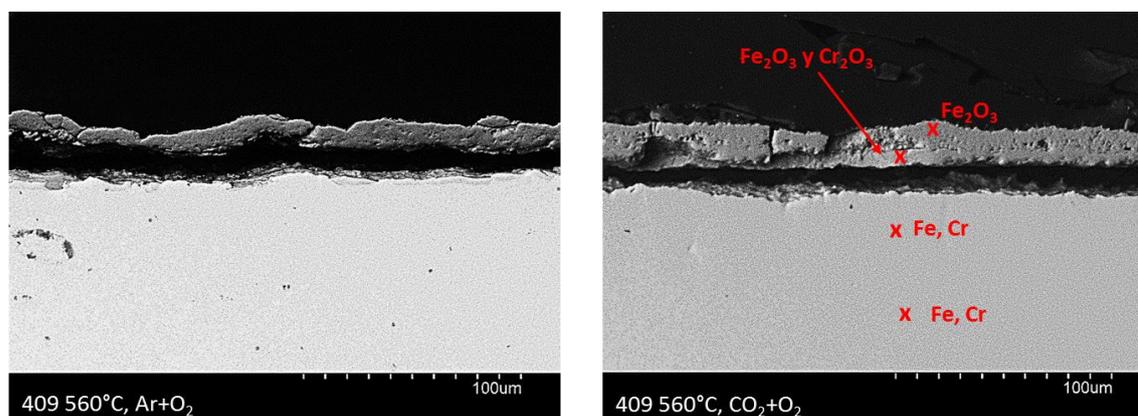


Figura 17: Influencia de la atmósfera utilizada para la combustión en los aceros.

No existen diferencias sustanciales en el aspecto de las capas de óxido de hierro generadas en ambas, resultado que concuerda con el obtenido del análisis de rayos X, únicamente puede apreciarse que el espesor de la capa de óxido es algo mayor en el caso de la oxicomustión [23]. Además, el análisis EDX indica que se han generado dos capas de oxidación diferenciadas sobre la superficie de la pieza, una capa externa de óxido de hierro y otra interna generada posteriormente de óxidos de hierro y cromo, éste último en menor porcentaje dada la composición del acero 409. Este resultado es importante, ya que el uso de la oxicomustión en lugar de la combustión convencional conforma una técnica de captura de CO₂, por lo que debe estudiarse con mayor detalle.

Otro ejemplo puede verse en la Figura 18, donde se analiza la aleación I800 con KCl. Se puede apreciar que para su estudio a 560°C en atmósferas de Ar+O₂ y CO₂+O₂ existen diferencias de espesor entre las capas de óxido generadas, siendo mayor la capa formada en atmósfera de CO₂+O₂.

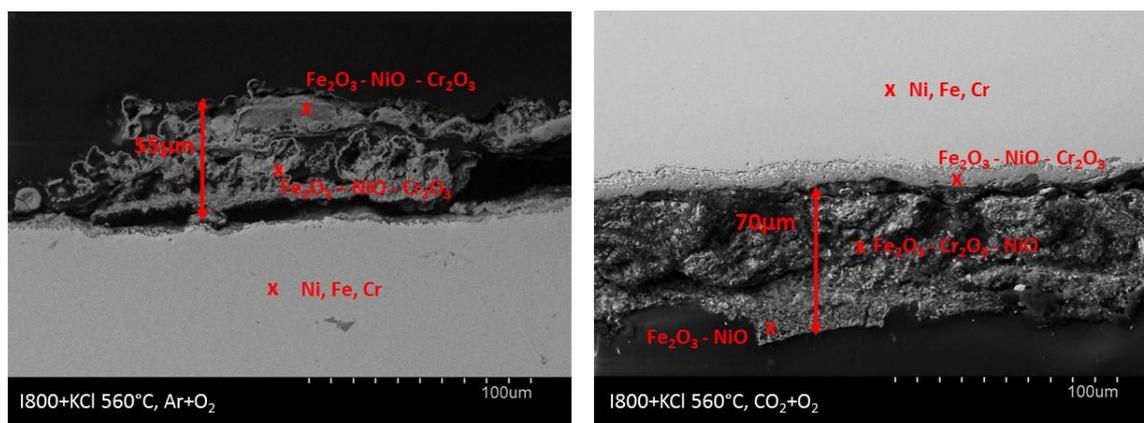


Figura 18: Influencia de la atmósfera utilizada para la combustión. Aleación I800+KCl.

Syed, Simms y Oakey [15] estudiaron las diferencias en la influencia de la combustión con aire y la oxicomustión de carbón y biomasa sobre la corrosión en los sobrecalentadores. Sus resultados muestran un mayor daño causado por la corrosión bajo las condiciones simuladas de oxicomustión. Los mayores niveles de SO_2 , HCl y CO_2 que pueden existir en una atmósfera de oxicomustión con respecto a la combustión en aire pueden contribuir de manera importante en la pérdida de espesor del metal por corrosión del mismo. Si bien hay que destacar que las diferencias en esta pérdida de espesor de los metales era mucho más acentuada en el ensayo con el acero de mayor contenido en hierro, mientras que en los aceros de importante contenido en cromo y níquel estas diferencias entre oxicomustión y combustión convencional se atenuaban considerablemente.

Los resultados obtenidos en el presente proyecto no presencian unas diferencias significativas entre los tratamientos en atmósfera de Argon+ O_2 y los de atmósfera de CO_2 + O_2 . En estudios previos de este grupo y de otros, como VTT (importantes fabricantes de calderas, Finlandia) [24], han realizado estudios que afirman que esa mayor incidencia de la corrosión en atmósferas de oxicomustión se debe a la presencia de otros elementos en el medio, como son SO_2 y HCl.

3.2. REACTIVIDAD DE LOS DEPÓSITOS INORGÁNICOS CON LOS ÓXIDOS METÁLICOS

Dada la presencia de SO_2 y sales alcalinas en los gases de salida de la combustión, se produce la sulfatación de dichas sales, que llegan a formar piro-sulfato potásico. Esto genera un mayor riesgo químico en las instalaciones de oxi-co-combustión, ya que por la alta presión parcial de SO_3 en la corriente de recirculación de CO_2 , se puede formar el piro-sulfato. Este compuesto se ha encontrado en los depósitos sobre las superficies de intercambio en plantas experimentales de oxicomustión, y su presencia puede verse agravada en el caso de oxi-co-combustión. De los estudios realizados acerca del comportamiento del piro-sulfato con la temperatura, y en contacto con diferentes óxidos metálicos para simular el proceso químico de corrosión que sucede en atmósferas de oxicomustión, se desprendieron los siguientes resultados.

3.2.1. Caracterización del $K_2S_2O_7$ por termogravimetría

La caracterización del piro sulfato potásico se llevó a cabo mediante el diseño experimental en termobalanza explicado anteriormente. En la Figura 19 se observa cómo hasta los $400^\circ C$ se tienen dos picos endotérmicos sin una pérdida de masa asociada, debidos a cambios en la estructura interna del sólido, pero a partir de los $400^\circ C$ comienza la descomposición de la sal, marcada por la pérdida de masa en el termograma, generándose SO_3 y K_2SO_4 como se explicó en la introducción. Alcanzados los $800^\circ C$ de temperatura la muestra se ha descompuesto totalmente y ya no queda piro sulfato en el medio. Estos resultados concuerdan con los obtenidos en estudios previos a este proyecto [25].

En el caso del termograma obtenido para las condiciones de experimentación diseñadas se observa que la pérdida de masa es sustancialmente menor, ya que el tape del crisol y el tramo isoterma de temperatura una vez alcanzados los $560^\circ C$ aseguran la presencia constante de piro sulfato en el medio de reacción, como sucedería en una instalación real. También se aprecia la existencia de la fusión del piro sulfato durante su descomposición.

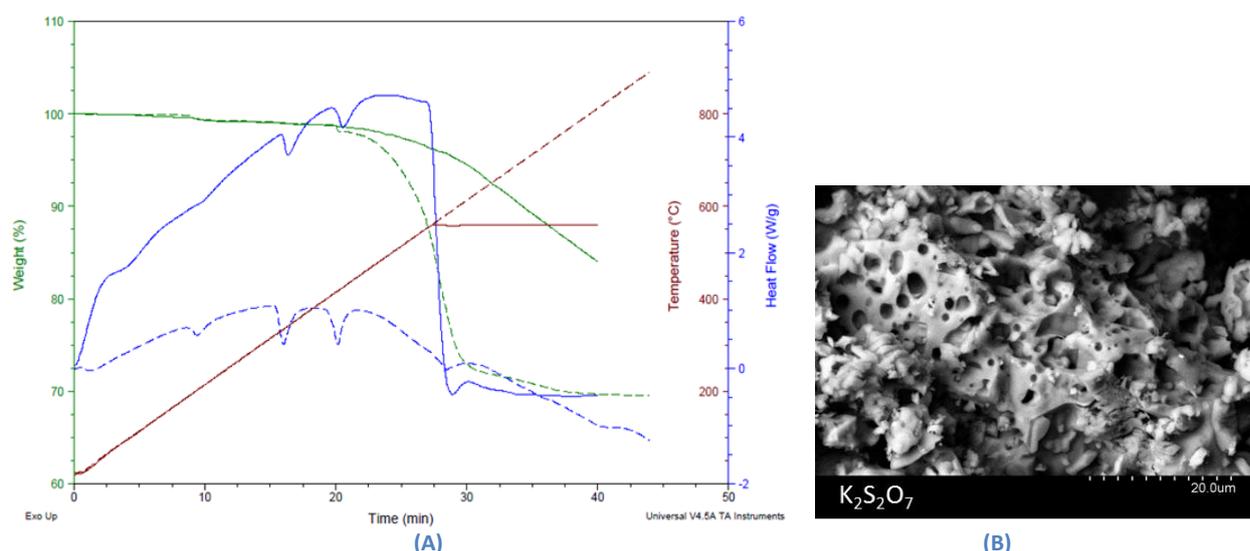


Figura 19: (A) Termogramas de la evolución del $K_2S_2O_7$ con la T^2 (línea discontinua) y del comportamiento en las condiciones determinadas del experimento (línea continua). (B) SEM del producto de termogravimetría.

3.2.2. Interacción entre $K_2S_2O_7$ y óxidos metálicos seleccionados

Como ya se mencionó en el apartado 1, las reacciones que tienen lugar en el momento en el que el piro sulfato entra en contacto con los óxidos metálicos protectores de los sobrecalentadores son las reacciones de disolución identificadas como [Ec. 3-6]. Mediante la preparación de los pellets mencionados en el método experimental se intentó favorecer la interacción, ya que se consiguió un alto grado de contacto entre los reactivos para su análisis en la termobalanza.

En la Figura 20 se muestran los termogramas de los pellets correspondientes a estas mezclas. En todos ellos se observan los picos endotérmicos característicos de la descomposición del piro sulfato potásico, y no existen cambios en la entalpía del proceso, a partir de existir reacción química entre los componentes de la mezcla [26]. En el termograma se incluye también el termograma de la mezcla de piro sulfato con FeO . Este óxido se ha incluido para estudiar la capacidad oxidante del piro sulfato, que se analiza con mayor detalle en el siguiente epígrafe.

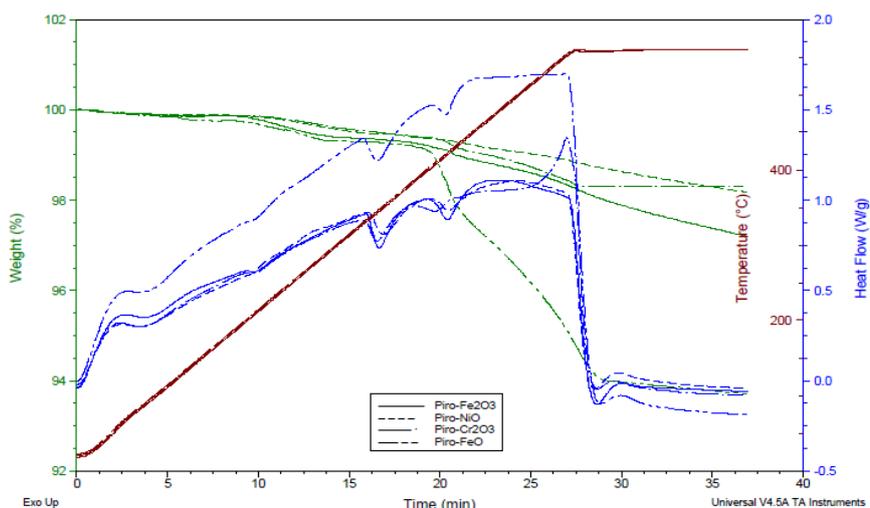


Figura 20: Termogramas de las mezclas $K_2S_2O_7$ con óxidos metálicos.

Las muestras resultantes de los experimentos se analizaron mediante difracción de rayos X, obteniéndose los difractogramas que se incluyen en el ANEXO G. El análisis mediante rayos X permitió determinar las especies generadas en el experimento, principalmente los trisulfatos metálicos, $K_3Fe(SO_4)_3$, $K_3Cr(SO_4)_3$, $K_2Ni_2(SO_4)_3$. El difractograma de la Figura 21 muestra un ejemplo de la detección de estos compuestos.

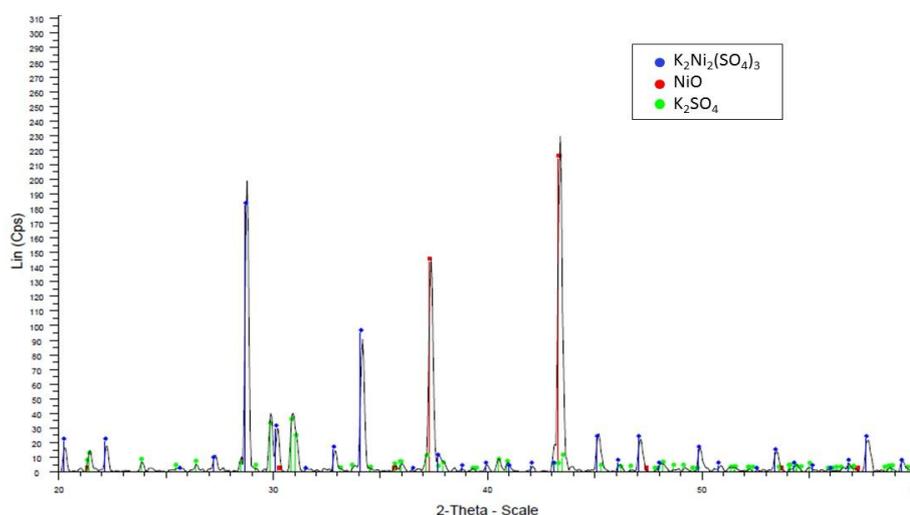


Figura 21: Difractograma XRD de la mezcla $K_2S_2O_7$ + NiO tras termogravimetría.

Además, se obtuvieron imágenes SEM de las mezclas para conocer su estado tras el experimento en termobalanza, tal y como se muestra en la Figura 22, donde se aprecia de manera clara la morfología de los cristales formados como consecuencia de la reacción entre la sal y los óxidos. Estos resultados confirman que en las condiciones de reacción establecidas el piro sulfato es capaz de disolver los óxidos metálicos para formar trisulfatos [27].

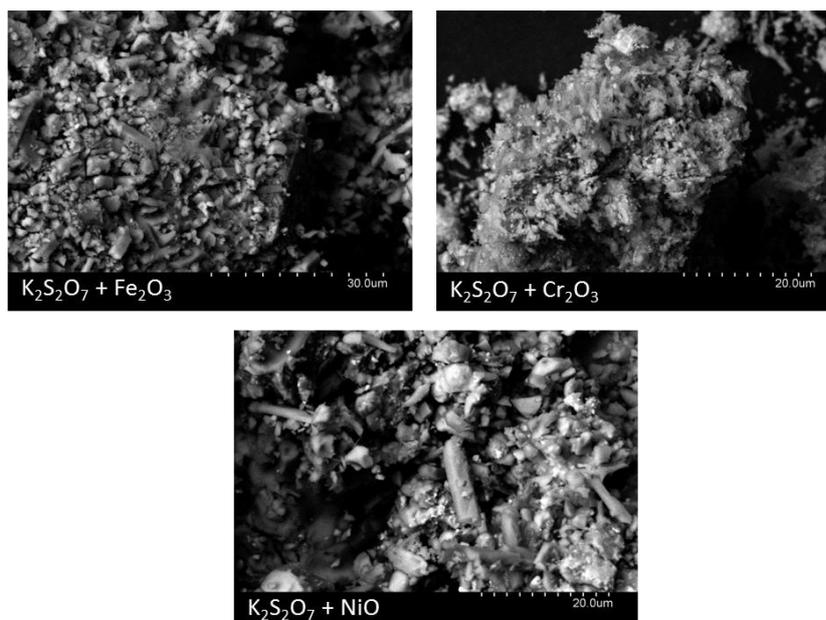


Figura 22: Imágenes SEM de las mezclas de $K_2S_2O_7$ y óxidos metálicos tras termogravimetría.

3.2.3. $K_2S_2O_7$ como agente oxidante

Dado que en la descomposición del piro sulfato se genera SO_3 , también se han preparado mezclas de la sal con metales puros, con el fin de estudiar el poder oxidante del piro sulfato en las condiciones de operación establecidas. Tal y como se ha mencionado antes, también se trabajó con FeO , ya que se trata de un óxido de hierro con estado de oxidación menor, por lo que es susceptible de ser oxidado a Fe_2O_3 en condiciones oxidantes. En la Figura 23 se comprueba que existe oxidación debida a la descomposición del piro sulfato y la consecuente generación de SO_3 . Parte del FeO ha sido oxidado a Fe_3O_4 ($FeO \cdot Fe_2O_3$).

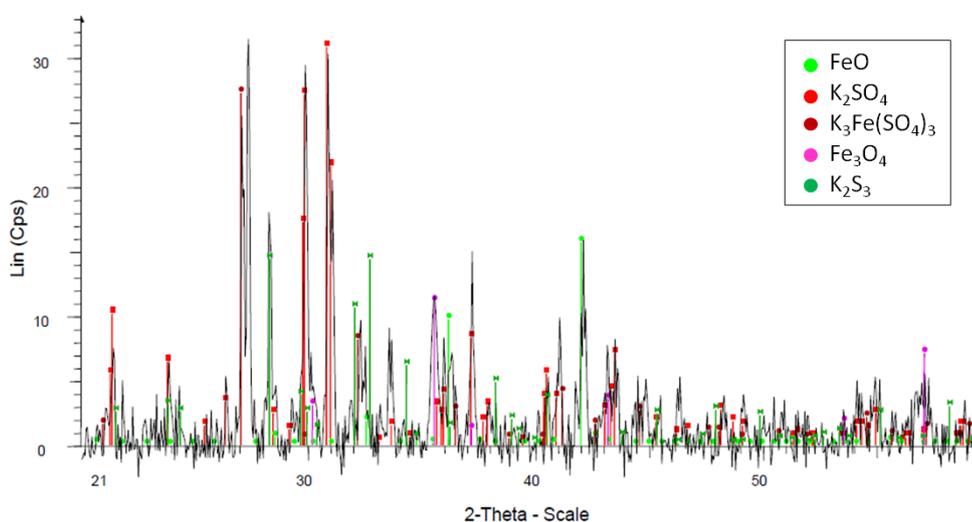


Figura 23: Difractograma del análisis XRD de la mezcla $K_2S_2O_7$ + FeO .

Los termogramas siguientes (Figura 24) se corresponden con los pellets de las mezclas de piro sulfato y los metales hierro y níquel:

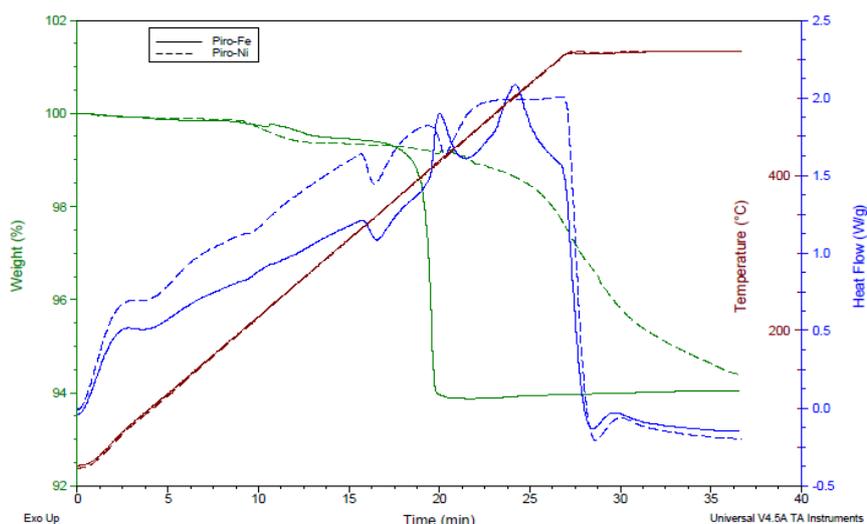


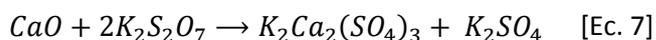
Figura 24: Termogramas de las mezclas de $K_2S_2O_7$ con Fe y Ni.

En el caso de la mezcla de piro sulfato con níquel se aprecian los dos picos endotérmicos de los cambios estructurales de la sal, lo que indica la poca reactividad existente entre el níquel y el piro sulfato. En el termograma de la mezcla piro sulfato-hierro, el segundo pico endotérmico desaparece, pero aparece un pico exotérmico a 400°C asociado a una pérdida de masa importante por la descomposición del piro sulfato y la rápida reacción del SO_3 generado con el hierro. En el difractograma correspondiente (ANEXO G) se detecta la oxidación del hierro que ha tenido lugar. Este resultado llevó a la repetición del experimento utilizando, por un lado, una lámina de acero 310 y por otro una pastilla fabricada mediante prensado de hierro en polvo. En estos dos casos no se alcanzó el nivel de reactividad entre hierro y piro sulfato observado en el pellet, lo que da una idea de la importancia del grado de contacto entre los reactivos para que suceda esa reacción de oxidación.

3.2.4. Interacción con sólidos arrastrados

En el gas de combustión que llega a los sobrecalentadores están presentes importantes cantidades de sorbente cálcico del lecho y residuos de cenizas, por lo que se han utilizado óxido de calcio (CaO) procedente de la descarbonatación por la temperatura de la calcita y la metakaolinita ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) procedente de la kaolinita simulando estos compuestos inorgánicos principales respectivamente, ya que es necesario estudiar su reactividad con el piro sulfato potásico, fenómeno que ha sido estudiado antes en otros trabajos previos [28]. Además, también se ha estudiado la competencia de estas reacciones con las que ya se ha visto que tienen lugar entre piro sulfato y óxidos metálicos.

Tras el análisis por termogravimetría de las mezclas de óxido de calcio con piro sulfato y óxidos seleccionados se obtuvieron los siguientes termogramas (Figura 25), además de los difractogramas de su posterior análisis por rayos X (ANEXO G). La reacción que tiene lugar entre el piro sulfato y el óxido de calcio es la siguiente:



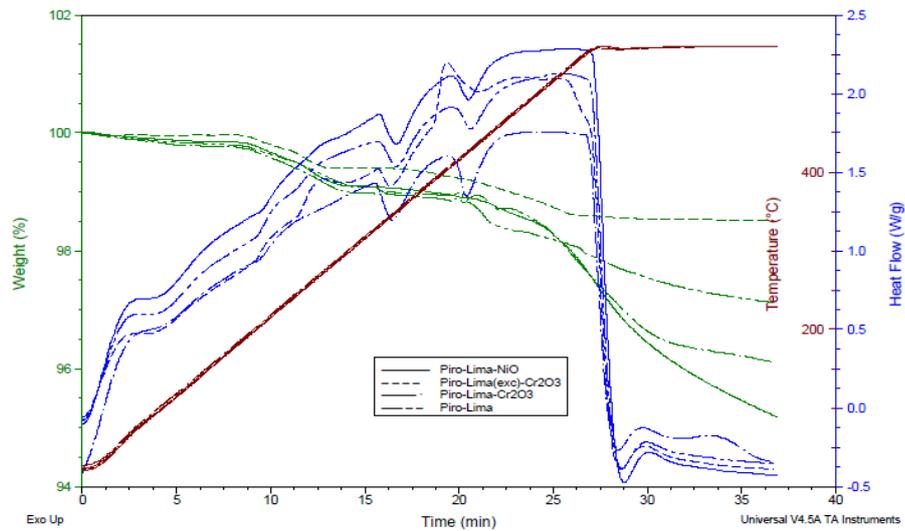


Figura 25: Termogramas de las mezclas de $K_2S_2O_7$ con CaO y óxidos metálicos.

A pesar de existir reacción entre el CaO y el $K_2S_2O_7$, es necesario un exceso de CaO en la mezcla para poder detectar un pico exotérmico de entalpía asociado a esta reacción. En el resto de casos, siguen apareciendo los dos picos endotérmicos característicos del piro sulfato.

También se incluyen a continuación los correspondientes resultados de la termogravimetría (Figura 26) y posterior análisis XRD (ANEXO G) de las mezclas de piro sulfato con metakaolinita y óxidos metálicos.

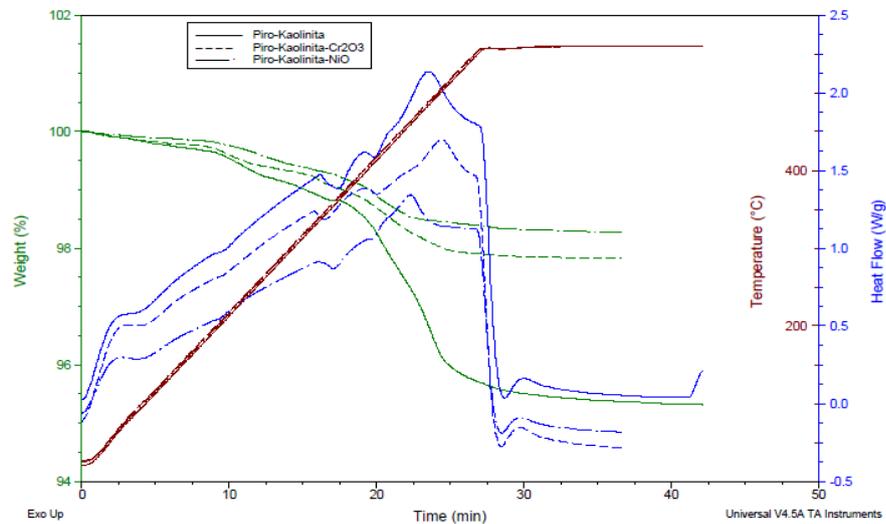
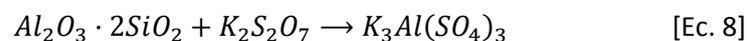


Figura 26: Termogramas de las mezclas de $K_2S_2O_7$ con metakaolinita y óxidos metálicos.

La reacción que tiene lugar en este caso es entre el piro sulfato y el óxido de aluminio; la sílice no es reactiva en estas condiciones. Como consecuencia de la interacción entre la metakaolinita y el piro sulfato aparece en los termogramas un pico de entalpía exotérmica, que marca la presencia de la reacción de formación de trisulfato de aluminio:



Este trisulfato de aluminio es detectado en el análisis XRD por tener una estructura cristalina. Por su parte, la metakaolinita residual no es detectada en el análisis XRD, ya que posee una estructura amorfa.

Respecto a las reacciones sucedidas entre la metakaolinita y el piro sulfato en presencia de los óxidos metálicos de cromo y níquel, mediante el análisis XRD (ANEXO G) se comprueba la formación de trisulfatos metálicos (Cr y Ni), que coexisten con el trisulfato de aluminio formado por la presencia de metakaolinita en las mezclas. En los difractogramas obtenidos de estas mezclas se aprecia que el piro sulfato tiene una mayor tendencia a reaccionar con la alúmina, ya que hay presencia de Cr_2O_3 y NiO sin reaccionar.

3.3. ATAQUE CON PIROSULFATO DE METALES PREOXIDADOS

Este tratamiento se realizó como una simulación simplificada del ataque de los depósitos alcalinos corrosivos sobre las superficies oxidadas de los sobrecalentadores. De esta forma, la reacción del piro sulfato que ocurre sobre las superficies de las muestras preoxidadas de los metales seleccionados permite determinar el riesgo químico por corrosión en los entornos reales para cada metal.

El análisis superficial mediante las técnicas SEM-EDX permite visualizar el aspecto de los cristales fundidos de K_2SO_4 residuales procedentes de la descomposición del piro sulfato, además de las formaciones nuevas, ya sean amorfas o cristalinas. Un ejemplo se muestra en la Figura 27. Sin embargo, este análisis no es suficiente para establecer el alcance de la corrosión. Por tanto, se llevó a cabo un análisis de las muestras más profundo.

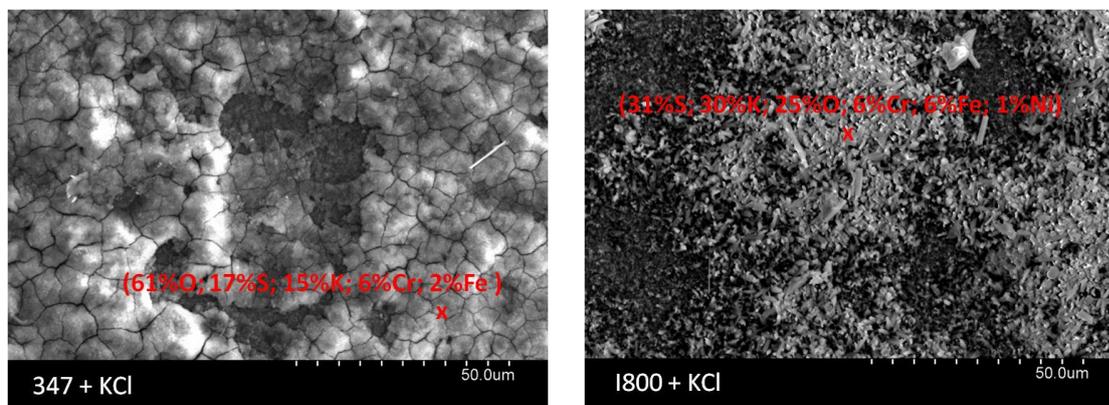


Figura 27: SEM-EDX superficial del acero 347+KCl y de la aleación 1800+KCl tras el ataque con $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$.

Cada uno de los aceros y aleaciones fue analizado por difracción de rayos X para detectar los compuestos formados sobre su superficie. Además se prepararon para su observación transversal en SEM-EDX con el fin de determinar el alcance de la corrosión y establecer la composición de las diferentes capas de oxidación formadas.

3.3.1. Caracterización de los aceros ferríticos

Los aceros ferríticos F22 y 409 tienen una composición similar, siendo el hierro su componente mayoritario. Por tanto, es de esperar que su comportamiento ante el ataque con piro sulfato sea parecido.

El acero F22, como se aprecia en el difractograma de la Figura 28, presenta una superficie metálica parcialmente oxidada. La observación de su sección transversal en microscopio electrónico confirma la presencia de óxidos de hierro, pero por el contrario no hay presencia de azufre ni potasio que procedan del piro sulfato con el que se atacó la muestra. Esto implica que no ha existido reacción para la formación de trisulfato de hierro. Sin embargo, en la observación macroscópica de la muestra atacada, se observa que el tratamiento con piro sulfato ha conllevado un alto grado de corrosión (Figura 29), por disolución de la capa oxidada mediante un mecanismo básico de corrosión-disolución por el exceso de sales básicas.

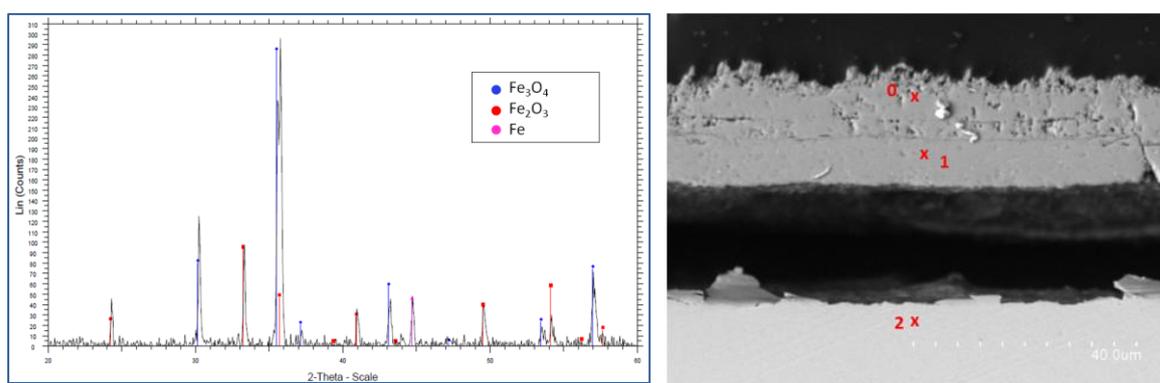


Figura 28: Difractograma XRD del acero F22 preoxidado + $K_2S_2O_7$ y SEM-EDX transversal del mismo.

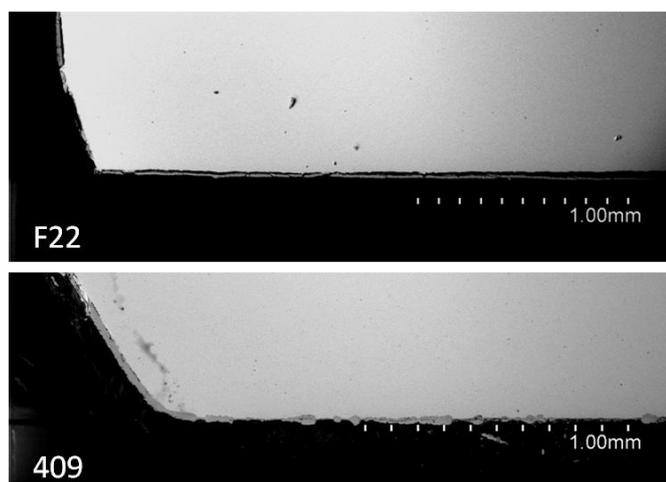


Figura 29: SEM-EDX transversal de los aceros F22 y 409 preoxidados tras el tratamiento con $K_2S_2O_7$

En el caso del acero 409, el análisis superficial muestra la presencia de sulfuro de hierro junto con el óxido Fe_3O_4 , tal y como se muestra en la Figura 30.

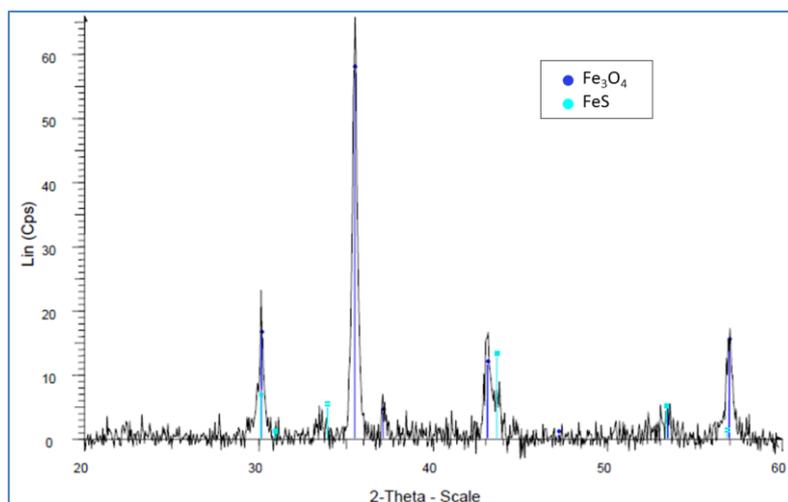


Figura 30: Difractograma XRD del acero 409 preoxidado + $K_2S_2O_7$.

En el análisis mediante SEM-EDX se corrobora la presencia de azufre en las capas oxidadas, tal como se puede ver en la micrografía de la Figura 31 junto con la composición elemental recogida en la Tabla 7:

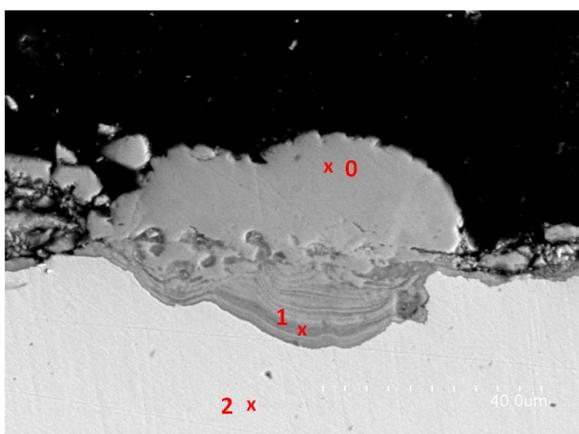


Figura 31: SEM-EDX transversal; acero 409.

Tabla 7: Composición química mediante EDX correspondiente a la Figura 31.

% atm	O	Fe	Cr	S
0	38.55	49.64	1.68	9.66
1	44.70	33.50	15.28	4.68
2	-	86.58	12.95	-

El mecanismo de corrosión básica en estos aceros se confirma con la presencia de corrosión por picadura en zonas localizadas en las que aparecen capas sucesivas de óxidos y sulfuros en el interior del metal, con el óxido resultante sobre los puntos o “pits”. Este mecanismo es el responsable de la corrosión en caliente de los tubos sobrecalentadores en combustión convencional [29], que sucede a los óxidos de hierro bajo los depósitos de sulfatos sin la presencia en el medio de altas concentraciones de SO_3 denominada sulfidación [30].

Los aceros austeníticos tienen un importante contenido en cromo, por lo que su comportamiento ante la oxidación es diferente al de los ferríticos. En este caso, se analizan los resultados obtenidos para el acero 347, que fue tratado con KCl en la oxidación previa al ataque con piro sulfato potásico. Estudiando el difractograma de la Figura 32 se observan importantes diferencias con los anteriores. En este caso queda patente la acción del piro sulfato, ya que se detectan varios compuestos derivados de su reacción, como el trisulfato de hierro, pero fundamentalmente se generan sulfuros metálicos.

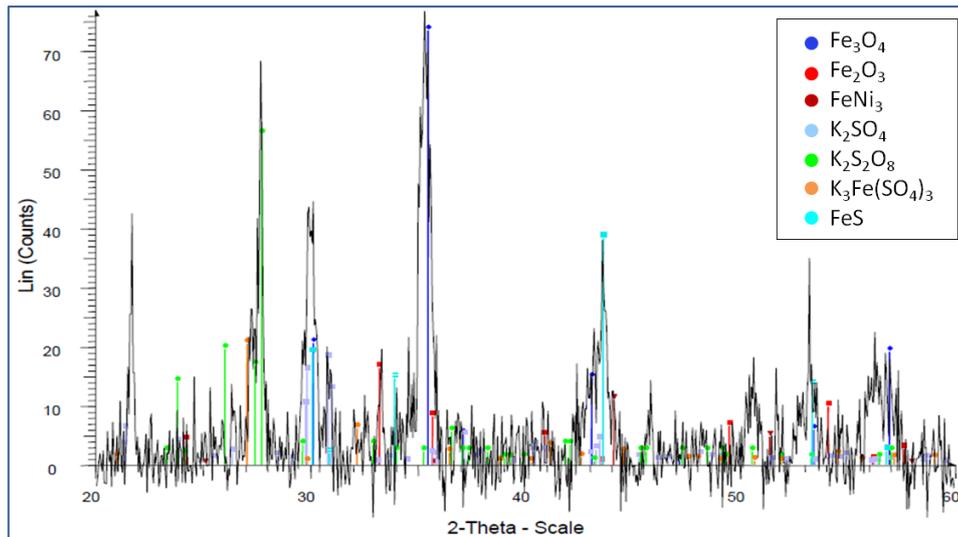


Figura 32: Difractograma XRD del acero 347+KCl preoxidado + $K_2S_2O_8$.

También es interesante su análisis transversal (Figura 33 y Tabla 8), en el que se detecta la formación de dos capas de óxido diferenciadas, siendo dominante el hierro en la más externa, pero con presencia en ambas de azufre [31].

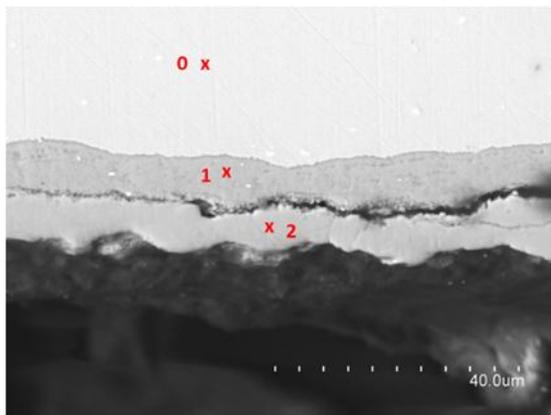


Figura 33: SEM-EDX transversal; acero 347+KCl.

Tabla 8: Composición química mediante EDX correspondiente a la Figura 33.

% atm	Fe	Cr	S	Ni	K
0	67.42	20.80	0.51	9.10	-
1	37.67	37.81	18.71	2.80	-
2	70.37	5.76	14.37	7.51	-

El SEM-EDX no es capaz de detectar el trisulfato, ya que no se encuentra la presencia de potasio en el análisis, tal como se ve en la Tabla 8.

3.3.2. Caracterización de las aleaciones de níquel

La aleación I800, preoxidada en presencia de KCl y atacada con el piro sulfato, presenta la composición superficial por XRD de la Figura 34. En ella se observa la presencia de trisulfato de hierro sobre la superficie metálica, con la total desaparición de los óxidos de hierro generados tras la preoxidación.

El análisis EDX (Figura 35 y Tabla 9) durante la observación en SEM permite determinar la composición de las formaciones. Es importante la presencia de azufre y potasio, lo que indica la formación de cristales de trisulfato no solo en la capa más externa, sino en toda la formación oxidada.

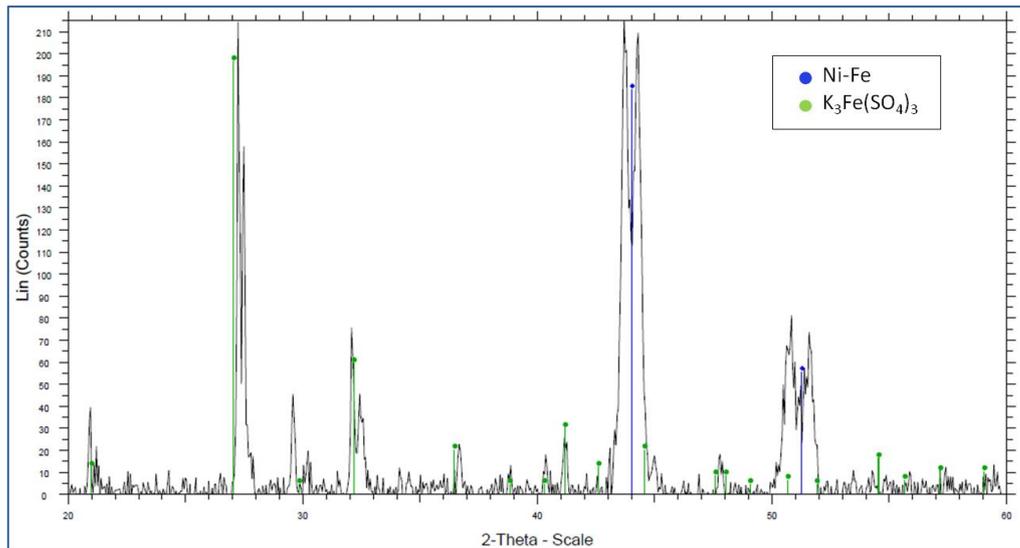


Figura 34: Difractograma XRD de la aleación I800+KCl preoxidada + $K_2S_2O_7$.

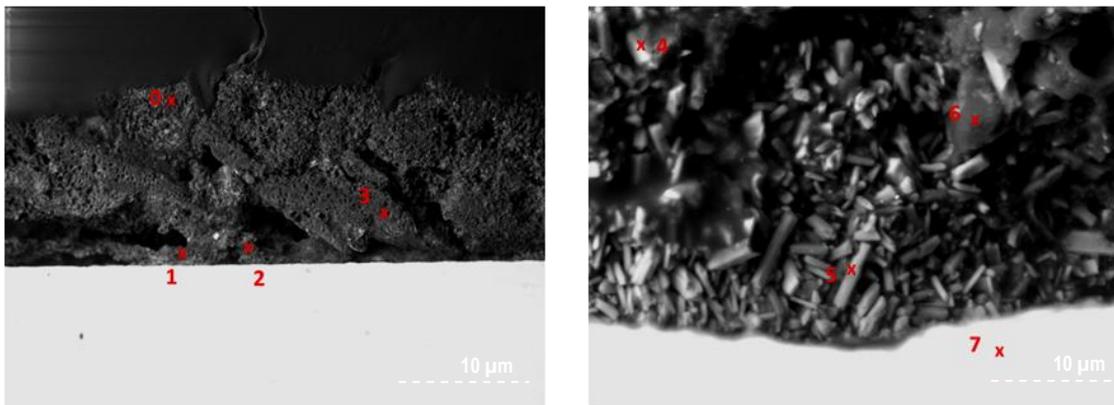


Figura 35: SEM-EDX transversal; aleación I800 + KCl.

Tabla 9: Composición química mediante EDX correspondiente a las micrografías de la Figura 35.

% atómico	Fe	Cr	S	Ni	K
0	6.29	2.20	32.73	3.93	54.85
1	14.79	13.62	35.65	7.13	28.82
2	35.43	14.51	25.77	17.48	6.80
3	25.27	17.92	15.30	28.18	13.34
4	16.40	8.69	35.78	6.26	32.86
5	18.52	9.39	35.43	8.03	27.75
6	32.23	15.08	17.82	20.66	7.81
7	44.58	22.19	0.84	31.33	0.31

Esta disolución del óxido de hierro superficial por un mecanismo de corrosión ácida no ha penetrado en la estructura metálica ni ha supuesto un aumento de la incidencia de la corrosión, tal como se observa en la de la micrografía a bajos aumentos (Figura 36).

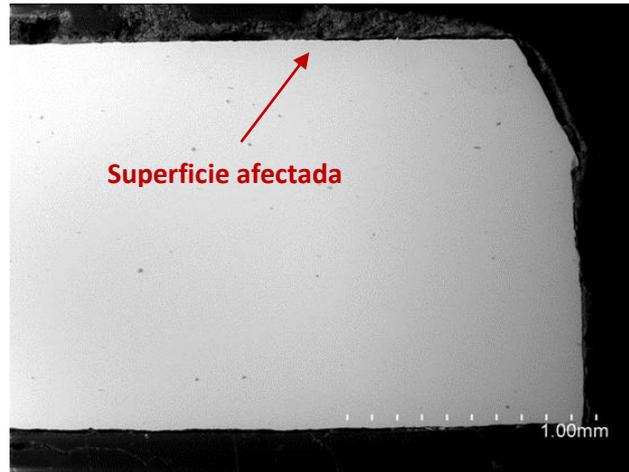


Figura 36: Micrografía en SEM de la sección de la aleación I800+KCl preoxidada tras el tratamiento con $K_2S_2O_7$.

En el caso de la aleación I617 es necesario comentar que antes de llevar a cabo el ataque con piro sulfato se dio el desprendimiento de la capa de óxido de níquel generada en la preoxidación. Por tanto, el difractograma de la Figura 37 no representa la reacción del piro sulfato con óxido de níquel sino con la superficie metálica. Se observa la presencia mayoritaria de trisulfato de cromo sobre el metal, con unos picos minoritarios compatibles con la composición de sulfuros de cromo y níquel.

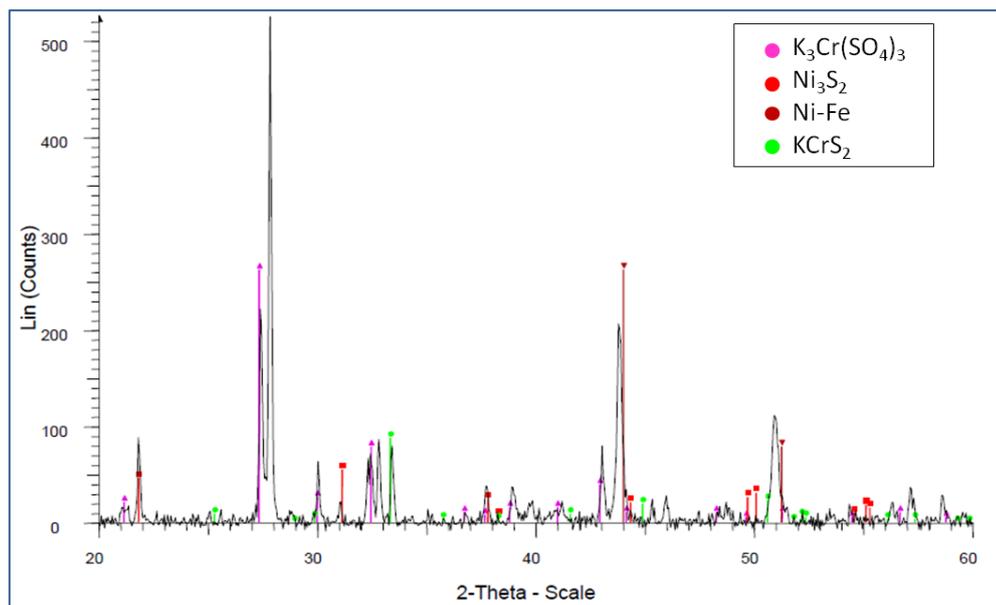


Figura 37: Difractograma XRD de la aleación I617+KCl preoxidada + $K_2S_2O_7$.

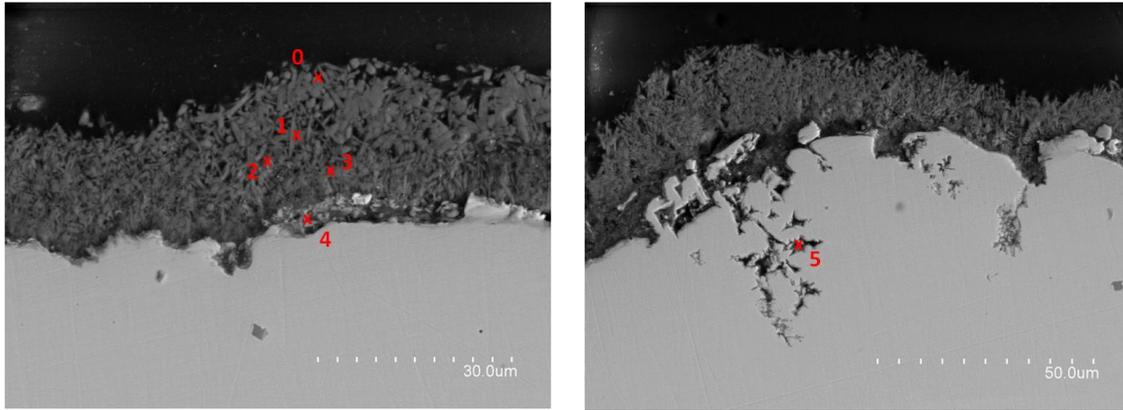


Figura 38: SEM-EDX transversal; aleación I617 + KCl.

Tabla 10: Composición química mediante EDX correspondiente a las micrografías de la Figura 38.

% atómico	Cr	S	K	Co	Ni
0	15.40	36.44	31.86	2.49	11.02
1	16.48	37.73	29.88	2.14	11.88
2	14.97	31.90	38.24	1.95	11.67
3	17.95	36.19	29.74	2.44	11.88
4	36.70	35.18	7.48	2.88	12.41
5	23.78	6.61	0.62	8.96	49.58

La Figura 38, junto con el análisis EDX de la Tabla 10, reafirma la formación de estos compuestos de azufre y potasio en toda la capa oxidada. Esto implica que la pérdida de la capa inicial de NiO ha favorecido la corrosión, ya que el cromo es mucho más reactivo que el níquel en las condiciones del experimento. La micrografía (Figura 38, derecha) permite visualizar como el material migra del sustrato metálico al exterior, debilitando su estructura.

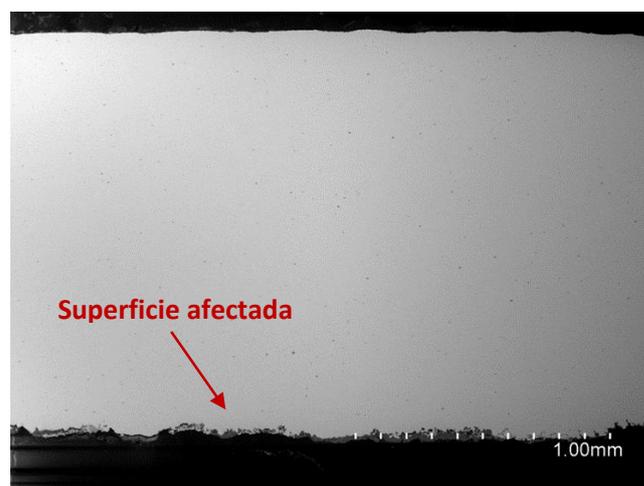


Figura 39: Micrografía en SEM de la sección de la aleación I617+KCl preoxidada tras el tratamiento con $K_2S_2O_7$.

Con la observación macroscópica de la sección transversal, Figura 39, se observa el grado de corrosión por pérdida de material de la aleación tras los sucesivos procesos de oxidación activa por ataque con KCl, pérdida de la capa de NiO generada, y posterior ataque con piro sulfato potásico conducente a un alto grado de corrosión en caliente en condiciones simuladas de oxi-co-combustión.

4. CONCLUSIONES Y TRABAJOS FUTUROS

4.1. CONCLUSIONES

En el presente proyecto se han caracterizado los procesos de ensuciamiento por deposición de cenizas y corrosión de los tubos en condiciones de oxicomustión de lecho fluido, profundizando en el estudio de las interacciones entre los componentes de la materia mineral del carbón y la biomasa, además de determinar la incidencia de la corrosión de estas sales sobre diferentes aceros y aleaciones empleados habitualmente en la construcción de los sobrecalentadores de una instalación de combustión. Los resultados obtenidos han dado lugar a una serie de conclusiones que se presentan a continuación:

1. Se ha conseguido llevar a cabo una simulación, a escala de laboratorio, de los procesos químicos que tienen lugar en la superficie de los sobrecalentadores en una instalación de oxi-co-combustión. Se han caracterizado las interacciones entre los óxidos metálicos superficiales y las sales alcalinas procedentes de la materia mineral de la biomasa y el carbón.
2. Se ha observado que los aceros ferríticos (F22, P91 y 409) presentan un grado de oxidación y oxiclорinación catastrófico, mientras que los aceros austeníticos (304 y 347), de mayor contenido en cromo, generan una capa oxidada que les protege del progreso de la oxidación. No obstante, la oxiclорinación u oxidación activa que sucede cuando hay depósitos de cloruro potásico, conduce a un alto grado de corrosión incluso en aleaciones ricas en níquel como las estudiadas (I617 e I800).
3. Se ha comprobado que un aumento de la temperatura de operación provoca un aumento considerable del espesor de la capa de oxidación. Puesto que uno de los objetivos es determinar aquellos metales que en los que el aumento de temperatura conlleva una mínima influencia en su deterioro, se puede concluir que las aleaciones de níquel son las que mejor se comportan frente al aumento de 500 a 560°C.
4. Se ha comprobado que la atmósfera de combustión de CO_2+O_2 no conlleva una influencia significativa sobre las capas de óxido generadas si se comparan con los experimentos realizados en atmósfera simulada de combustión convencional ($\text{Ar}+\text{O}_2$).
5. Las interacciones entre el piro sulfato potásico y los óxidos metálicos (de Fe, Cr, Ni) han quedado patentes en este proyecto, comprobándose que el piro sulfato es capaz de disolver los óxidos mediante un mecanismo de corrosión en caliente de tipo ácido con la subsiguiente formación de trisulfatos $\text{K}_3\text{Me}(\text{SO}_4)_3$ en unas condiciones de alto grado de contacto entre los reactivos.
6. En la simulación del ataque con piro sulfato sobre aceros ferríticos y austeníticos se ha encontrado que el proceso de oxidación no es el mismo que en los demás metales, detectándose la presencia de especies sulfuradas de hierro bajo las capas de oxidación, características de la corrosión por picadura o "pits". Esto implica que el mecanismo básico de corrosión está dominado por la sal alcalina, sin la formación de trisulfatos. En las aleaciones ricas en Ni, la simulación del ataque ha conducido a la formación de trisulfato de hierro en el caso de I800, y trisulfato de cromo en el caso de la aleación I617.

7. A partir de los resultados obtenidos, se propone la aleación I800 como la más resistente a los riesgos químicos por ensuciamiento o fouling en las condiciones estudiadas de simulación de co-combustión de antracita con biomasa de residuo de maíz en oxicomcombustión en lecho fluidizado con recirculación de CO₂.

4.2. TRABAJOS FUTUROS

A partir de los resultados obtenidos, se proponen a continuación diversas líneas de trabajo futuro, las cuales permitirían ampliar el conocimiento adquirido en este proyecto sobre los procesos de ensuciamiento por deposición de cenizas y corrosión de los tubos en condiciones de oxicomcombustión de lecho fluido.

- Preparación de recubrimientos metálicos de composición variable (Cr, Ni, Al y otros) mediante proyección térmica por llama oxiacetilénica sobre metales menos aleados como, por ejemplo, aceros ferríticos, con el fin de estudiar la resistencia a la oxidación y a la corrosión por sales alcalinas, así como la influencia del entorno químico de oxicomcombustión. Este estudio daría la posibilidad de mejorar las propiedades de los materiales existentes.
- Ampliar y profundizar en el estudio de las interacciones entre recubrimientos metálicos preparados con los depósitos inorgánicos formados. Para su descripción cualitativa se ha proyectado la puesta a punto de un sistema de análisis de composición de partículas computerizado (CCSEM). Además, para la determinación de las especies cristalinas en las secciones transversales, como complemento al análisis elemental, se propone explorar las diversas opciones que presenta la técnica de micro-Raman. Esto permitirá la descripción por especies de los óxidos, de los depósitos y de los productos de sus interacciones.
- Estudio de los riesgos químicos en el interior del lecho fluido, en concreto sobre los materiales cerámicos que revisten el fondo del lecho para proteger los tubos de intercambio de la abrasión de los materiales del lecho. Dichos materiales están basados principalmente en alúmina, mullita o sílice, con baja o ultra baja cementación. Para ello, se plantea estudiar la interacción de los alcalinos procedentes de la materia mineral de la biomasa con los elementos basados en óxido de calcio en horno entre 800 y 900°C.

5. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Ralph E.H. Sims; Robert N. Schock, «Chapter 4: Energy supply,» de *Contribution of Working Group III to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, Cambridge University Press, 2007.
- [2] United Nations Framework Convention on Climate Change, “Convención Marco sobre el Cambio Climático,” in *Conferencia de las Partes en calidad de reunión de las Partes en el Protocolo de Kyoto*, Doha, 2012.
- [3] J. Gibbins and H. Chalmers, “Carbon Capture and Storage,” *Energy Policy*, vol. 36, pp. 4317-4322, 2008.
- [4] International Energy Agency, «Technology Roadmap. Carbon capture and storage,» 2013.
- [5] M. P. Gimeno, M. C. Mayoral y J. M. Andrés, «Influence of Temperature on CO₂ Absorption Rate and Capacity in Ionic Liquids,» *Energy and Fuels*, nº 27, p. 3928–3935, 2013.
- [6] K. Thambimuthu, M. Soltanieh y J. C. Abanades, «Chapter 3: Capture of CO₂,» de *IPCC Special Report on Carbon dioxide Capture and Storage*, 2005.
- [7] IPCC, «Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change,» 2007.
- [8] European Technology Platform for Zero Emission Fossil Fuel Power Plants, «Biomass with CO₂ Capture and Storage (Bio-CCS)».
- [9] Robert M. Davidson; Stanley O Santos;, «Oxyfuel combustion of pulverised coal,» 2010.
- [10] M. C. Mayoral y L. I. Díez, «OXICEN: Oxidación conjunta de carbón y biomasa en lecho fluido. Ensuciamiento y corrosión por deposición de cenizas. Ref: ENE2012-39114-C02-01».
- [11] A. Hotta, R. Kuivalainen, T. Eriksson, M. Lupion, V. Cortes, A. S.-B. Sacristán, J. M. Jubitero and J. C. Ballesteros, *Development and Demonstration of Oxy-Fuel CFB Technology*, Naples, Italy: Foster Wheeler Energia Oy; CIUDEN; ENDESA, 2012.
- [12] L. M. Romeo, L. I. Díez, I. Guedea, I. Bolea, C. Lupiáñez, A. González, J. Pallarés y E. Teruel, «Design and operation assessment of an oxyfuel fluidized bed combustor,» *Experimental Thermal and Fluid Science*, nº 35, pp. 477-484, 2011.
- [13] M. Mayoral, M. Gimeno, J. Andrés y L. Díez, «Retos químicos para los materiales estructurales en oxidación de carbón y biomasa.,» *Boletín GEC*, vol. 29, pp. 12-17, 2013.
- [14] H. P. Nielsen, F. J. Frandsen, K. Dam-Johansen y L. L. Baxter, «The implications of chlorine-

- associated corrosion on the operation of biomass-fired boilers,» *Progress in Energy and Combustion Science*, nº 26, pp. 283-298, 2000.
- [15] A. U. Syed, N. J. Simms y J. E. Oakey, «Fireside corrosion of superheaters: Effects of air and oxy-firing of coal and biomass,» *Fuel*, nº 101, pp. 62-73, 2012.
- [16] T. Hussain, A. U. Syed and N. J. Simms, «Trends in fireside corrosion damage to superheaters in air and oxy-firing of coal/biomass,» *Fuel*, no. 113, pp. 787-797, 2013.
- [17] C. Berlanga-Labari and J. Fernández-Carrasquilla, «Estudio de la oxidación a elevada temperatura de ocho aleaciones en atmósferas de combustión de biomasa,» *Revista de metalurgia*, vol. 4, no. 44, pp. 343-354, 2008.
- [18] DA, Vaughan; HH, Krause; WD, Boyd, «Chloride corrosion and its inhibition in refuse firing,» in *Proceedings of the International Conference of Ash Deposits and Corrosion from Impurities in Combustion Gases*, Henniker, New Hampshire, 1997.
- [19] M. Mayoral, M. Izquierdo, J. Andrés y B. Rubio, «Aluminosilicates transformations in combustion followed by DSC,» *Thermochimica Acta*, nº 373, pp. 173-180, 2001.
- [20] A. S. Khanna, Introduction to high temperature oxidation and corrosion, ASM International, 2002.
- [21] M. Schütze, «Stress Effects in High Temperature Oxidation,» de *Shreir's Corrosion*, Amsterdam, The Netherlands, Elsevier, 2010, pp. 153-179.
- [22] M. Spiegel y H. Grabke, «Incinerating municipal and industrial waste. Fireside problems and prospects for improvement.,» p. 758, 1991.
- [23] M. Mayoral, J. M. Andrés, B. Rubio y M. T. Izquierdo, «Pyrrhotite deposition through thermal projection to simulate iron sulphide slagging in oxyfuel combustion,» *Fuel*, nº 101, pp. 197-204, 2012.
- [24] VTT Technical Research Centre of Finland, «Research Report VTT-R-02456-11,» 2011.
- [25] Monika Mazur y Zygmunt Gontarz, «Reactions of manganese oxides with K₂S₂O₇,» *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, nº 100, pp. 993-998, 2010.
- [26] H. J. Jaffer y F. Jasim, «Solid-state reactions between alkali persulfates and oxides of corundum structure.,» *Thermochimica Acta*, nº 45, pp. 39-48, 1981.
- [27] A. Syed, «*Fireside corrosion study of superheater materials in advanced power plants.*» *Tesis Doctoral*, Universidad de Cranfield (Reino Unido), 2011.
- [28] S. M. Salem y S. A. Tariq, «Molten potassium pyrosulphate: Reactions of oxides of ten main-group elements.,» *Thermochimica Acta*, nº 307, pp. 123-125, 1997.

- [29] SC Srivastava; KM Godiwalla; MK Banerjee;, «Review: Fuel ash corrosion of boiler and superheater tubes.,» *Journal of Materials Science*, nº 32, pp. 835-849, 1997.
- [30] M. Mayoral, J. Andrés, J. Belzunce y V. Higuera, «Study of sulphidation and chlorination on oxidized SS310 and plasma-sprayed Ni–Cr coatings as simulation of hot corrosion in fouling and slagging in combustion.,» *Corrosion Science*, vol. 6, nº 48, p. 1319–1336, 2006.
- [31] K. Gotthjalep, P. Brondsted, P. Jansen, J. Markussen, M. Montgomery y E. Maahn, «High temperature corrosion in biomass incineration plants. Final Report: EFP95 Project no. 1323/95-0008,» 1997.

6. ANEXOS

ANEXO A. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

A.1. Análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido (TGA-DSC)

La Termogravimetría (TG) está basada en la medida de la variación de la masa de una muestra cuando se la somete a un cambio de temperatura en una atmósfera controlada. Esta variación puede ser una pérdida o una ganancia de masa, y en función de este cambio se obtendría información acerca de si la muestra se descompone o reacciona con otros componentes. La Termogravimetría puede utilizarse conjuntamente con otras técnicas, como por ejemplo DTA (análisis térmico diferencial) o DSC (calorimetría diferencial de barrido), ya que permiten obtener información complementaria sobre el comportamiento térmico de una muestra.

La calorimetría diferencial de barrido es una técnica termoanalítica en la que la diferencia de calor entre una muestra y una referencia es medida como una función de la temperatura. La muestra y la referencia son mantenidas aproximadamente a la misma temperatura a través de un experimento.

Generalmente, el programa de temperatura para un análisis DSC es diseñado de tal modo que la temperatura del portador de la muestra aumenta linealmente como función del tiempo. La muestra de referencia debería tener una capacidad calorífica bien definida en el intervalo de temperaturas en que vaya a tener lugar el barrido. El principio básico subyacente a esta técnica es que, cuando la muestra experimenta una transformación física tal como una transición de fase, se necesitará que fluya más (o menos) calor a la muestra que a la referencia para mantener ambas a la misma temperatura. El que fluya más o menos calor a la muestra depende de si el proceso es exotérmico o endotérmico.

Por ejemplo, en tanto que una muestra sólida funde a líquida se requerirá que fluya más calor a la muestra para aumentar su temperatura a la misma velocidad que la de referencia. Esto se debe a la absorción de calor de la muestra en tanto ésta experimenta la transición de fase endotérmica desde sólido a líquido. Por el contrario, cuando la muestra experimenta procesos exotérmicos (tales como una cristalización) se requiere menos calor para alcanzar la temperatura de la muestra.

Una técnica alternativa a la DSC es el análisis térmico diferencial (DTA). En esta técnica la magnitud constante no es la temperatura sino el flujo calorífico que se comunica a muestra y referencia. Cuando muestra y referencia son calentadas de modo idéntico, los cambios de fase y otros procesos térmicos producen una diferencia de temperatura entre la muestra y la referencia. DSC y DTA proporcionan, pues, información similar. No obstante, la DSC es más utilizada que la DTA.

El resultado de un experimento DSC es una curva de flujo de calor frente a la temperatura o al tiempo. Existen dos convenios diferentes al representar los efectos térmicos: las reacciones exotérmicas que exhibe la muestra pueden ser mostradas como picos positivos o negativos dependiendo del tipo de tecnología o de instrumentación utilizadas en la realización del experimento. Los efectos sobre o bajo una curva DSC pueden ser utilizados para calcular entalpías de transición. Este cálculo se realiza integrando el pico correspondiente a una

transición dada. Así, la entalpía de la transición puede ser expresada por la siguiente ecuación $\Delta H = KA$, donde ΔH es la entalpía de la transición, K es la constante calorimétrica y A es el área bajo la curva. La constante calorimétrica variará de un instrumento a otro, y puede ser determinada analizando una muestra bien caracterizada con entalpías de transición previamente conocidas.

Para llevar a cabo los análisis se utilizó una termobalanza “SDT Q600 de TA Instruments” que proporciona mediciones de cambio de peso (TGA) y de flujo de calor (DSC) de una muestra, en un intervalo que va desde temperatura ambiente hasta 1500°C. Posee una alta fiabilidad, gracias a su doble brazo horizontal de cerámica. Cada brazo posee un mecanismo de balanza y un termopar de platino-rodio en la base del portamuestras. Tiene una precisión de temperatura de $\pm 0.1^\circ\text{C}$ y una precisión de pesado de 0.01%.

La muestra se puede soportar tanto en viales de platino como de alúmina. Los viales de platino se utilizan habitualmente para temperaturas inferiores a 1000°C, mientras que para los casos de mayor temperatura son más adecuados los de alúmina, ya que por encima de esa temperatura el platino se reblandece y puede adherirse al platillo de la balanza al ser del mismo material. En este caso, se ha trabajado con crisoles de alúmina en todo momento, ya que los de platino se descartaron al comienzo de la experimentación por no disponer de tapa. Los crisoles de alúmina con tapa permitían trabajar con piro sulfato potásico sin tener emisión de SO_3 gracias a dicha tapa, evitando así la descomposición del piro sulfato en la duración de los experimentos en termobalanza.



A.2. Difracción de rayos X (XRD)

Mediante el uso de esta técnica se caracterizará las distintas fases cristalinas presentes en las materias primas y las cenizas.

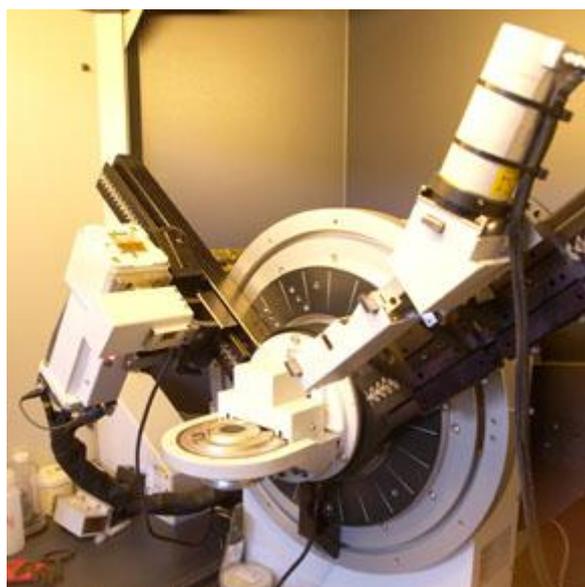
La difracción de rayos X es fundamentalmente una técnica de caracterización estructural de sólidos. La señal de difracción de un sólido es reflejo de su estructura cristalina. Las longitudes de onda de los rayos X son del mismo orden que las distancias interatómicas de los cristales, que actúan como redes de difracción, difractando los rayos X en direcciones

determinadas y con intensidades concretas. En los experimentos de difracción, las muestras policristalinas montadas en un dispositivo goniométrico, se analizan en función de la disposición de los cristales respecto a los haces incidente y difractado.

La identificación de fases cristalinas constituye uno de los campos de aplicación más importantes del método del polvo cristalino, y se basa en el hecho de que cada sustancia en estado cristalino tiene un diagrama de rayos X, que le es característico. Estos diagramas están coleccionados en fichas libros y bases de datos del Joint Committee on Powder Diffraction Standards y agrupados según índices de compuestos orgánicos, inorgánicos y minerales.

El servicio de Análisis del Instituto de Carboquímica (ICB) dispone de un difractor de polvo cristalino "Bruker D8 Advance Series 2". Este equipo está dotado de una fuente de rayos X con blanco de cobre y detector de centelleo. Para la difracción de polvo estándar el D8 ADVANCE con monocromador de grafito facilita radiación $K\alpha\text{Cu}$ ($\lambda=1.54184$) en un goniómetro HZG-4.

Para la obtención de los difractogramas que se muestran se ha trabajado con un ángulo de barrido (2θ) entre 20 y 60°. El paso angular se ajustó a 0.05° y el tiempo de barrido en cada paso a 3 segundos, de tal manera que la calidad de los datos obtenidos fuera la mejor posible con un tiempo de adquisición moderado.



A.3. Microscopía electrónica de barrido

El *Microscopio electrónico de barrido* o SEM (*Scanning Electron Microscope*), es aquel que utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen. Tiene una gran profundidad de campo, la cual permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra. También produce imágenes de alta resolución, lo que permite que características espacialmente cercanas en la muestra puedan ser examinadas a una alta magnificación. La preparación de las muestras es relativamente fácil pues la mayoría de muestras SEM sólo requieren que sean conductoras.

En el microscopio electrónico de barrido la muestra generalmente es recubierta con una capa de carbono o una capa delgada de un metal como el oro para darle propiedades conductoras a la muestra. Posteriormente, se barre la muestra con electrones acelerados que viajan a través del cañón. Un detector mide la cantidad de electrones enviados que arroja la intensidad de la zona de muestra, siendo capaz de mostrar figuras en tres dimensiones. Su resolución está entre 4 y 20nm, dependiendo del microscopio. Se trata de un haz muy fino, intenso y estable, que permite obtener información tanto morfológica como estructural y microanalítica si se tratan adecuadamente las señales. Por tanto, una de las principales características de la microscopía electrónica de barrido es la gran versatilidad de sus aplicaciones.

El servicio de análisis del ICB dispone de un microscopio SEM-EDX "Hitachi S-3400N" de presión variable hasta 270 Pa con analizador EDX "Röntec XFlash" de tipo SDD que no requiere nitrógeno líquido. Además, el microscopio SEM "Hitachi S-3400N" posee una alta resolución gracias al haz de electrones automático. Las imágenes que genera se observan en tiempo real y dispone de una visualización doble de la imagen. Posee una placa monitorizada en 5 ejes con alta inclinación (20-90°) y también una cámara analítica con la geometría óptima para la simultaneidad del EDX.

A.4. Espectroscopía de dispersión de rayos X (EDX)

La espectroscopía de dispersión de rayos X (EDS o EDX) es una técnica analítica utilizada para la caracterización química de una muestra. Se trata de una de las variantes de la fluorescencia de rayos X de espectroscopía que se basa en la investigación de una muestra en función de las interacciones entre la materia y la radiación electromagnética. Es decir, se realiza el análisis de los rayos X emitidos por la materia como respuesta a ser golpeado con partículas cargadas. La capacidad de caracterización de las muestras es debida al principio fundamental de que cada elemento emite unos rayos X característicos, que lo identifican de manera única.

Para estimular la emisión de rayos X característicos en cada muestra, un haz de alta energía de electrones se centra en la muestra a analizar. Ese haz incidente puede excitar un electrón y crear así un hueco de electrones. Entonces, este hueco es ocupado por otro electrón de una capa más exterior, es decir, de mayor energía, y la diferencia de energía entre estos dos estados del electrón puede ser liberada en forma de rayos X. El número y la energía de los rayos X emitidos por cada muestra pueden ser medidos por un espectrómetro de energía dispersiva, permitiendo determinar la composición elemental de la muestra a medir.

El servicio de análisis del ICB dispone del analizador EDX *Röntec XFlash* de tipo SDD que no requiere nitrógeno líquido, y es este el que se ha utilizado durante la realización del proyecto. El detector XFlash Röntec consta de dos partes independientes, por un lado el propio detector y por otro el sistema de control. El detector se basa en una cámara de silicio, con una superficie de 5mm² activos que se encuentran cubiertos por una ventana de 8µm de espesor. La cámara está instalada en el difractor y ajustada a la distancia focal más adecuada con el fin de maximizar la captura de los rayos X procedentes de las muestras. La electrónica de control y el software de uso están integrados con los del propio microscopio electrónico.

ANEXO B. REACTIVOS UTILIZADOS

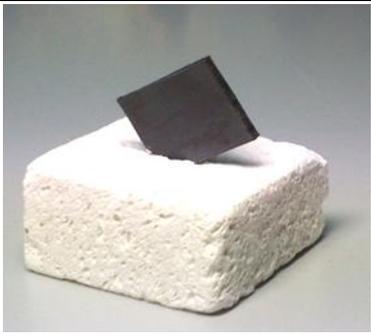
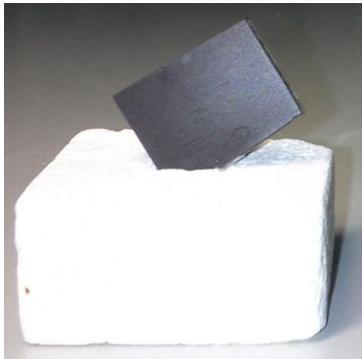
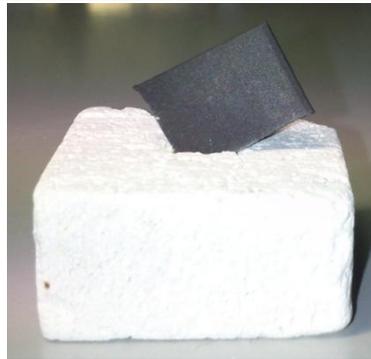
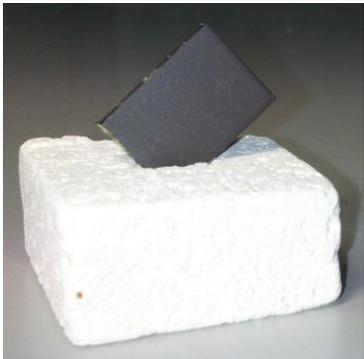
B.1 Reactivos sólidos

Reactivos sólidos	Fabricante/Origen	Pureza	Usos
K ₂ S ₂ O ₇	SIGMA-ALDRICH	>97,5%	Interacción con óxidos metálicos (TGA) y metales (horno)
KCl	CARLO ERBA	99,5%	Ataque sobre aceros en horno
Fe ₂ O ₃	Oxidación acero F22	-	Interacción con K ₂ S ₂ O ₇ en TGA
Fe ₂ O ₃	SIGMA-ALDRICH	Calidad de análisis	Interacción con K ₂ S ₂ O ₇ en TGA
Cr ₂ O ₃	SIGMA-ALDRICH	98+%	Interacción con K ₂ S ₂ O ₇ en TGA
NiO	SIGMA-ALDRICH	99%	Interacción con K ₂ S ₂ O ₇ en TGA
FeO	ALFA	Calidad de análisis	Interacción con K ₂ S ₂ O ₇ en TGA
Fe	MERCK	Calidad de análisis	Interacción con K ₂ S ₂ O ₇ en TGA
Ni	SIGMA-ALDRICH	Calidad de análisis	Interacción con K ₂ S ₂ O ₇ en TGA
CaO	Mineral aragonés	-	Interacción con K ₂ S ₂ O ₇ en TGA
Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂	Mineral aragonés	-	Interacción con K ₂ S ₂ O ₇ en TGA

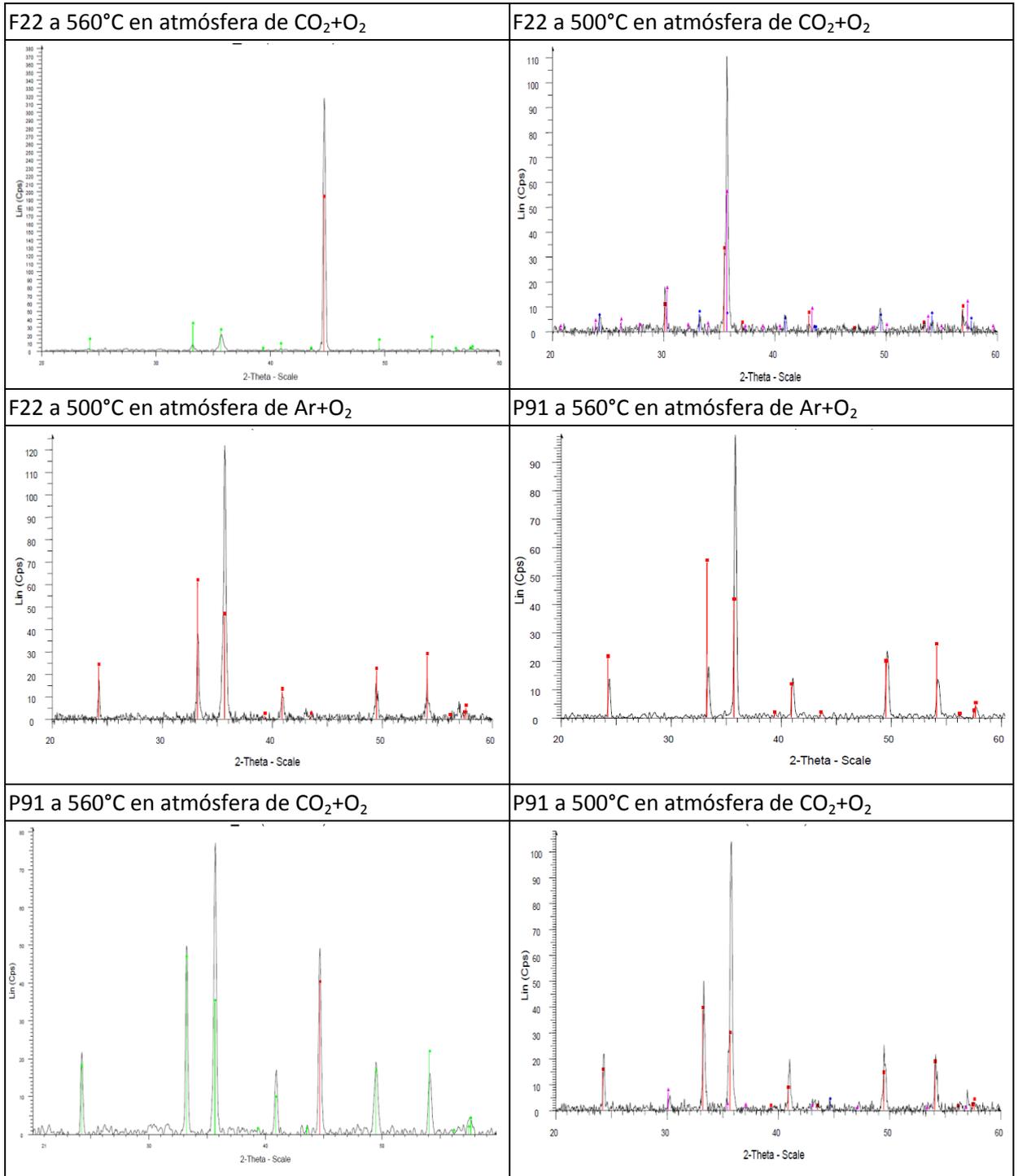
B.2 Reactivos gaseosos

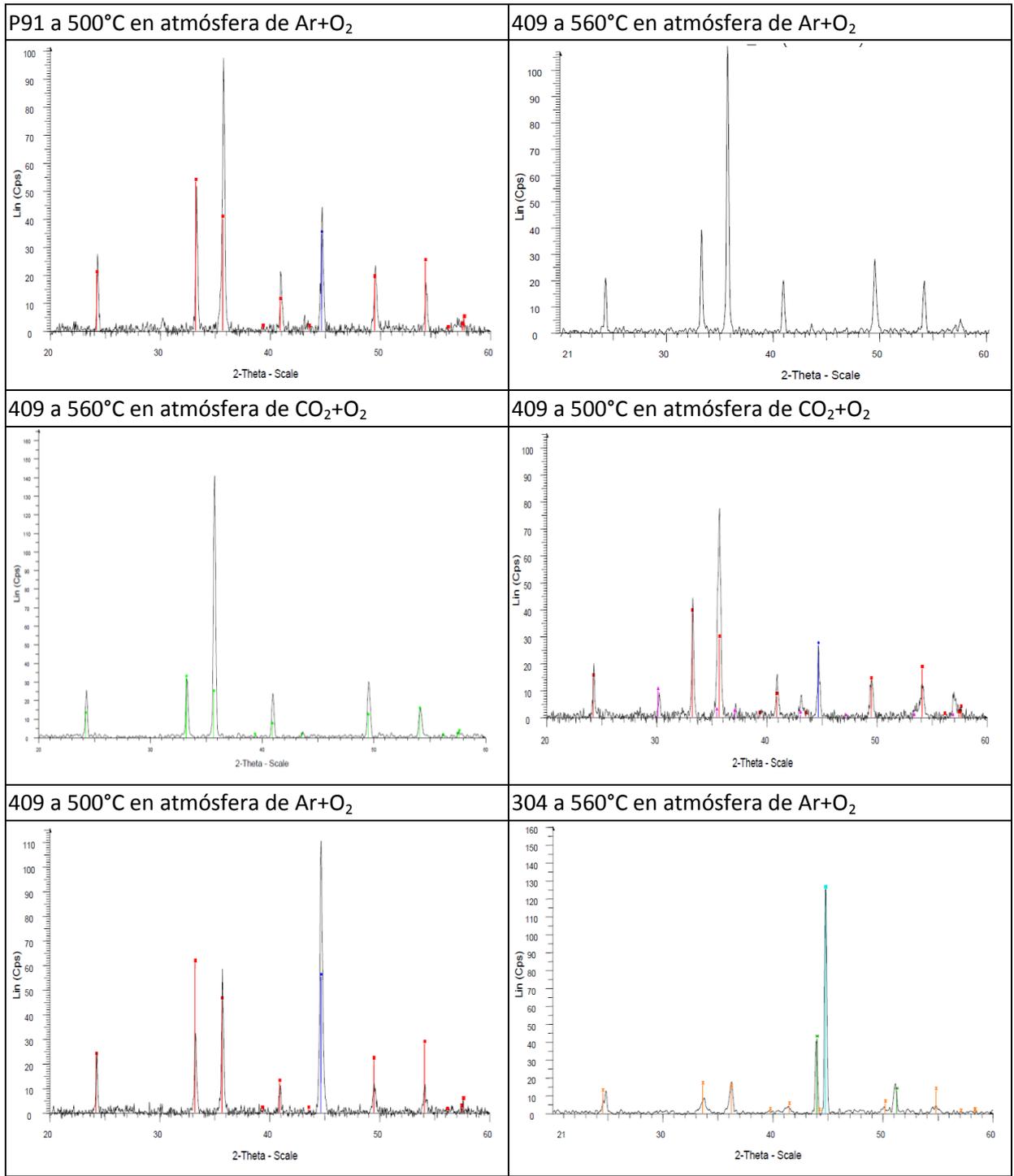
Reactivos gaseosos	Fabricante	Pureza	Usos
Argon	Carbuos Metálicos, S.A.	≥99,999%	Análisis termogravimétrico y oxidación en horno.
CO ₂	Carbuos Metálicos, S.A.	≥99,999%	Análisis termogravimétrico y oxidación en horno.
O ₂	Carbuos Metálicos, S.A.	≥99,999%	Análisis termogravimétrico y oxidación en horno.

ANEXO C. CUPONES METÁLICOS OXIDADOS EN HORNO a 500°C en Ar+O₂

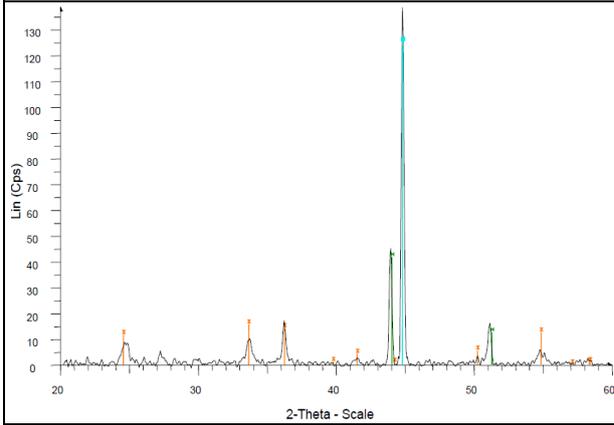
F22	P91	409
		
304	347	I800HT
		
I617	304 + KCl	347 + KCl
		
I800HT + KCl	I617 + KCl	
		

ANEXO D. ANÁLISIS XRD DE LOS ACEROS OXIDADOS

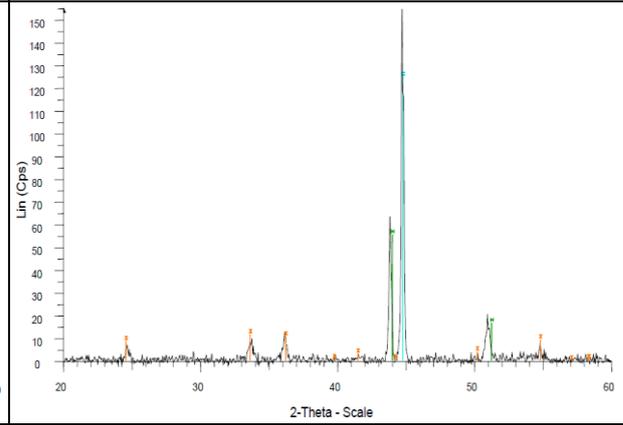




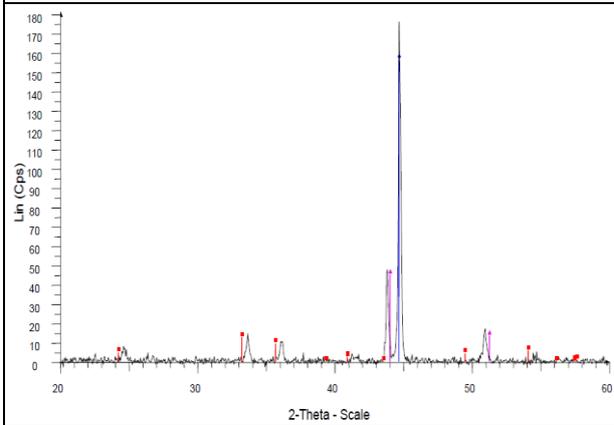
304 a 560°C en atmósfera de CO₂+O₂



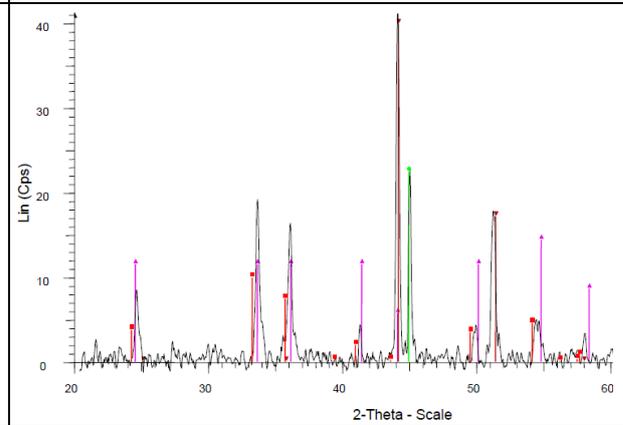
304 a 500°C en atmósfera de CO₂+O₂



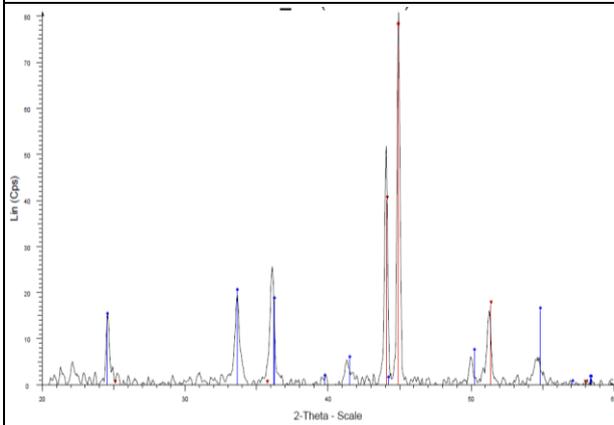
304 a 500°C en atmósfera de Ar+O₂



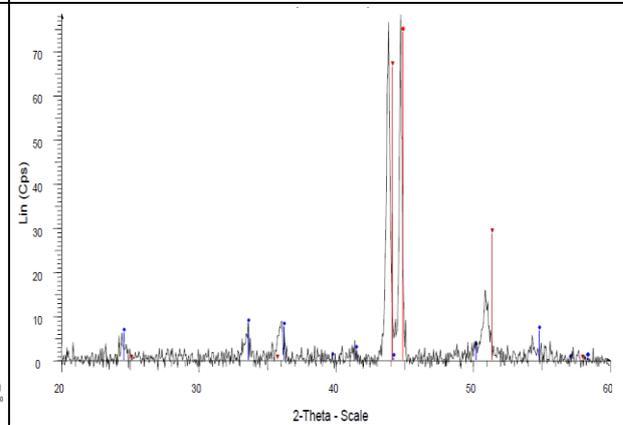
347 a 560°C en atmósfera de Ar+O₂

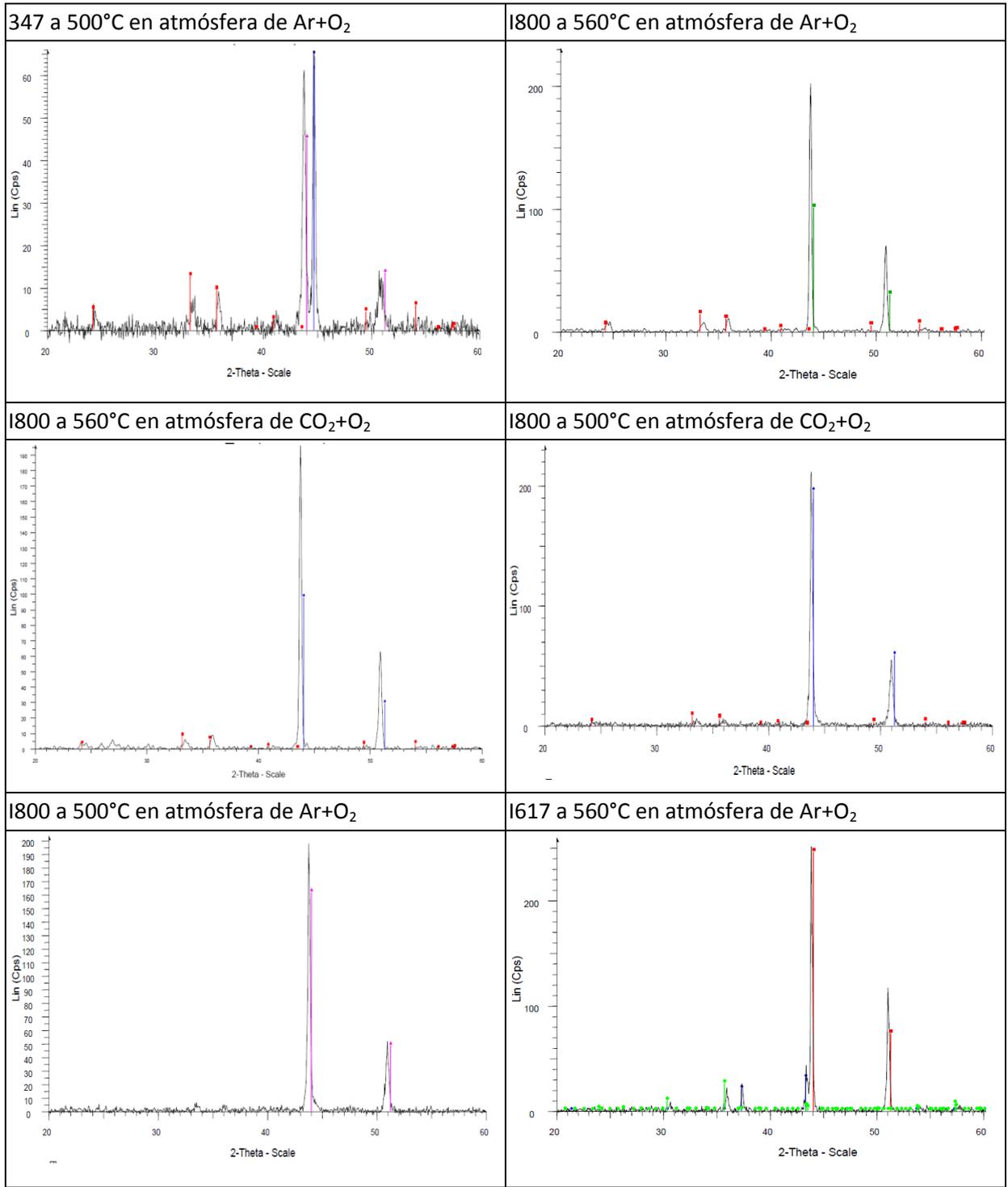


347 a 560°C en atmósfera de CO₂+O₂

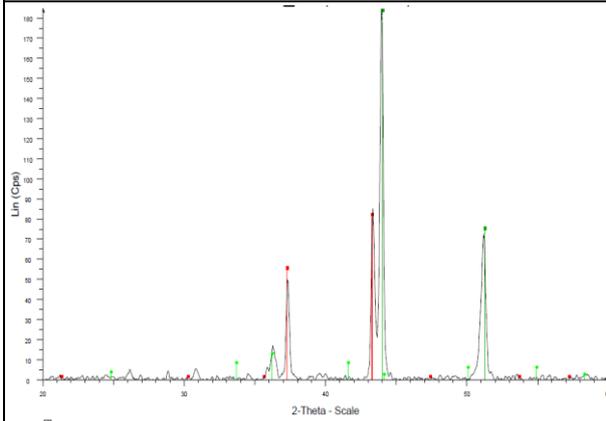


347 a 500°C en atmósfera de CO₂+O₂

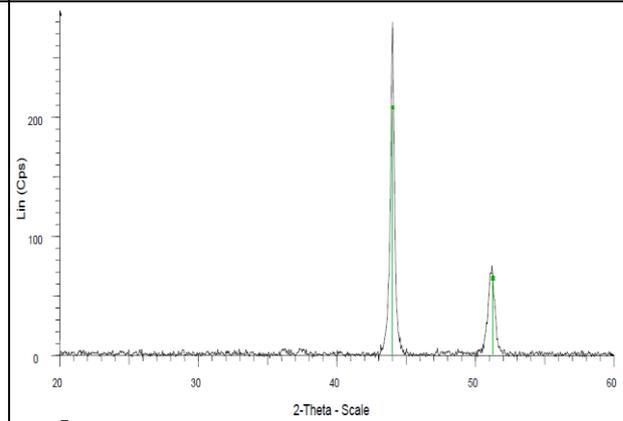




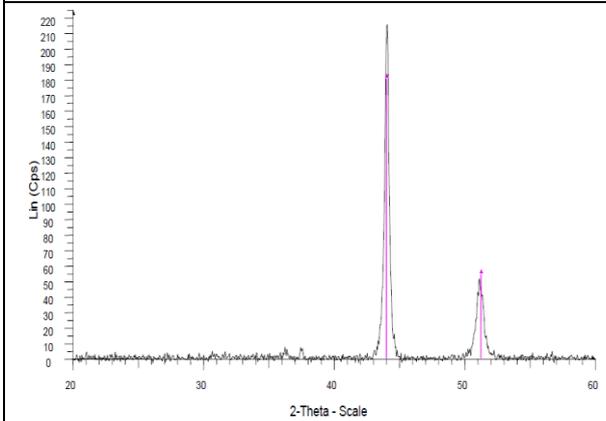
1617 a 560°C en atmósfera de CO₂+O₂



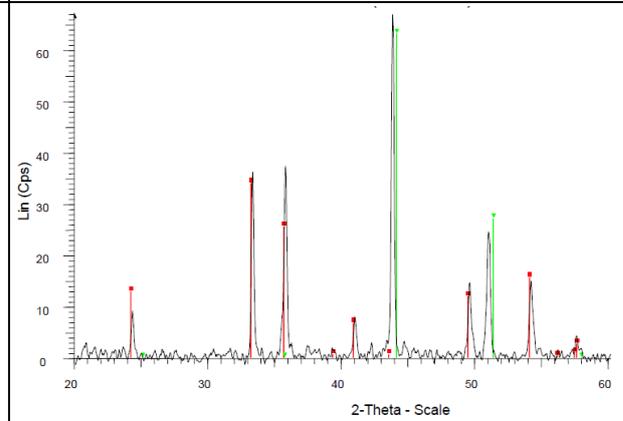
1617 a 500°C en atmósfera de CO₂+O₂



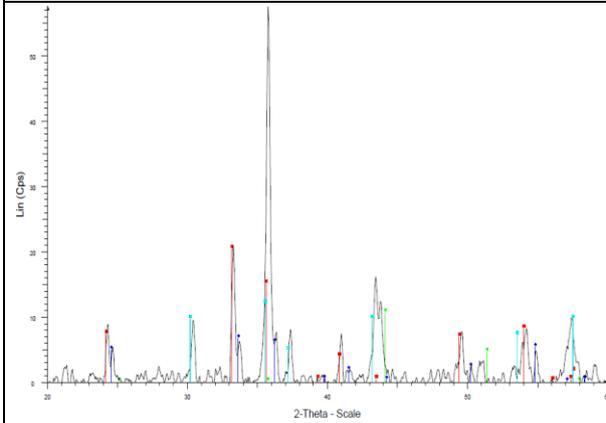
1617 a 500°C en atmósfera de Ar+O₂



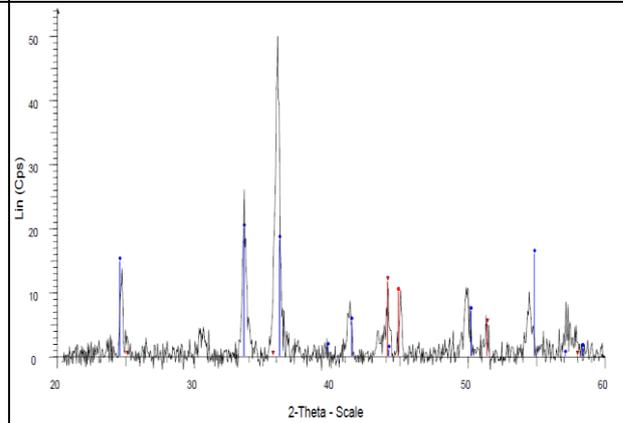
304 + KCl a 560°C en atmósfera de Ar+O₂



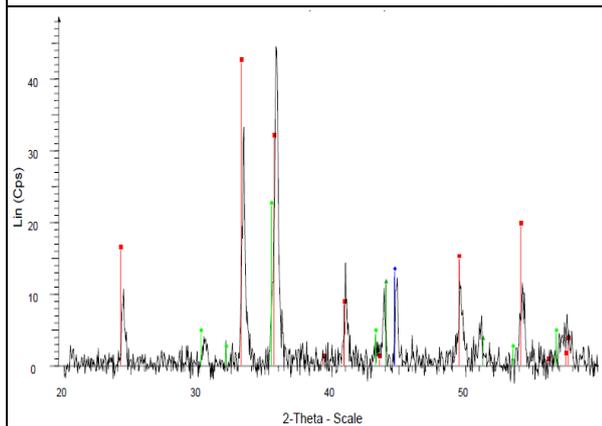
304 + KCl a 560°C en atmósfera de CO₂+O₂



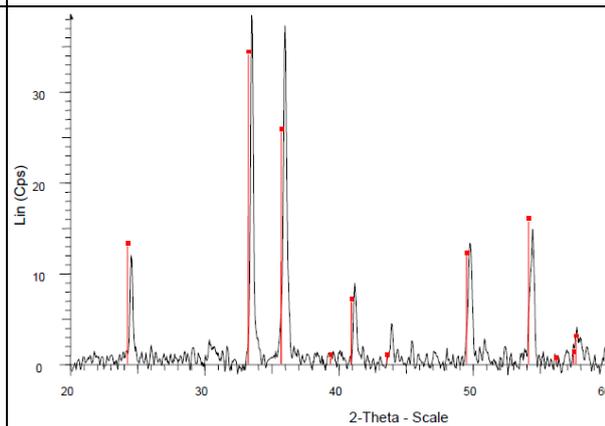
304 + KCl a 500°C en atmósfera de CO₂+O₂



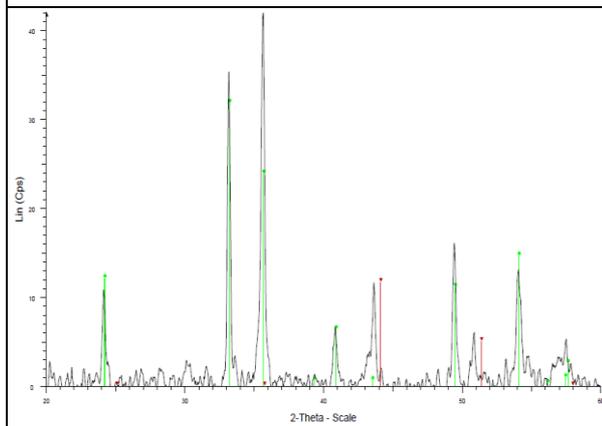
304 + KCl a 500°C en atmósfera de Ar+O₂



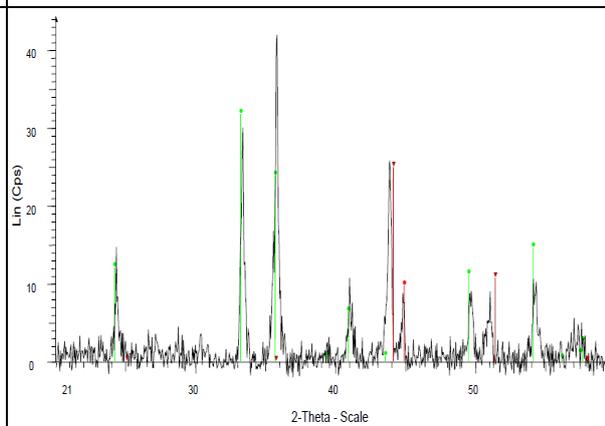
347 + KCl a 560°C en atmósfera de Ar+O₂



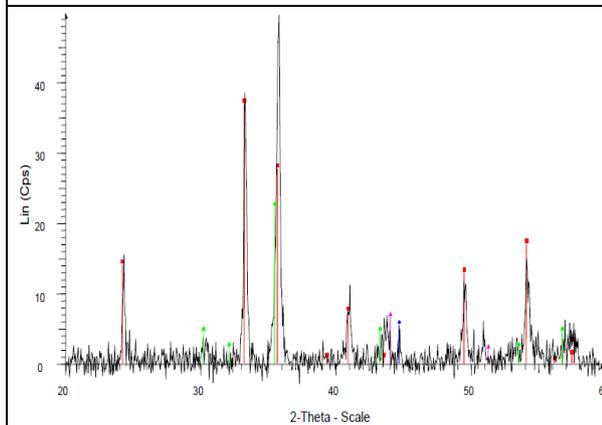
347 + KCl a 560°C en atmósfera de CO₂+O₂



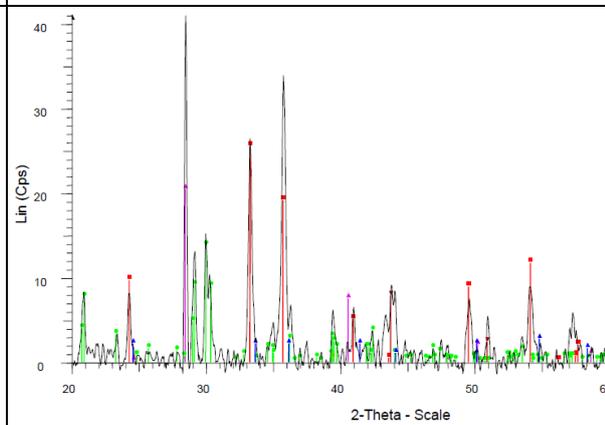
347 + KCl a 500°C en atmósfera de CO₂+O₂

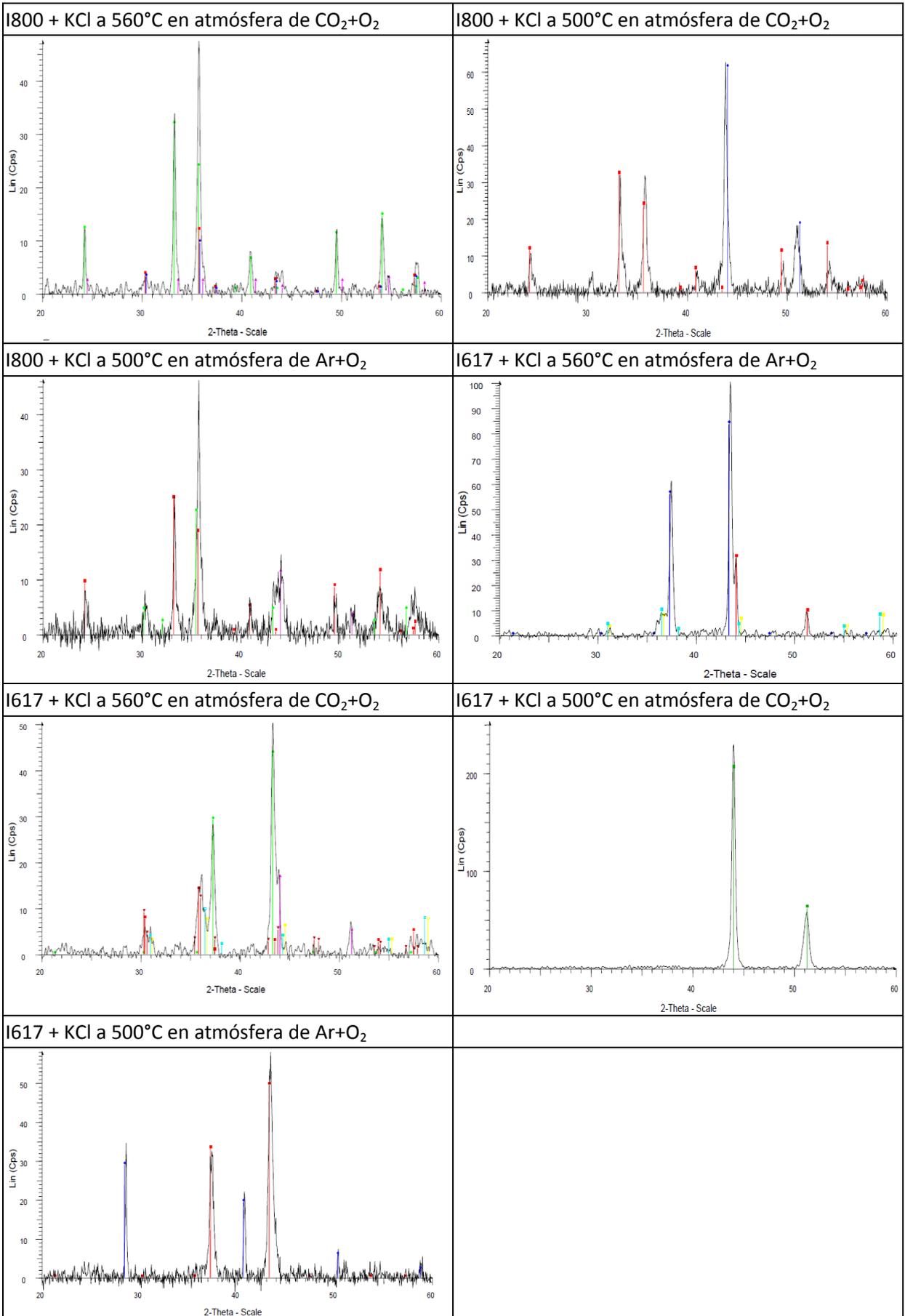


347 + KCl a 500°C en atmósfera de Ar+O₂



1800 + KCl a 560°C en atmósfera de Ar+O₂

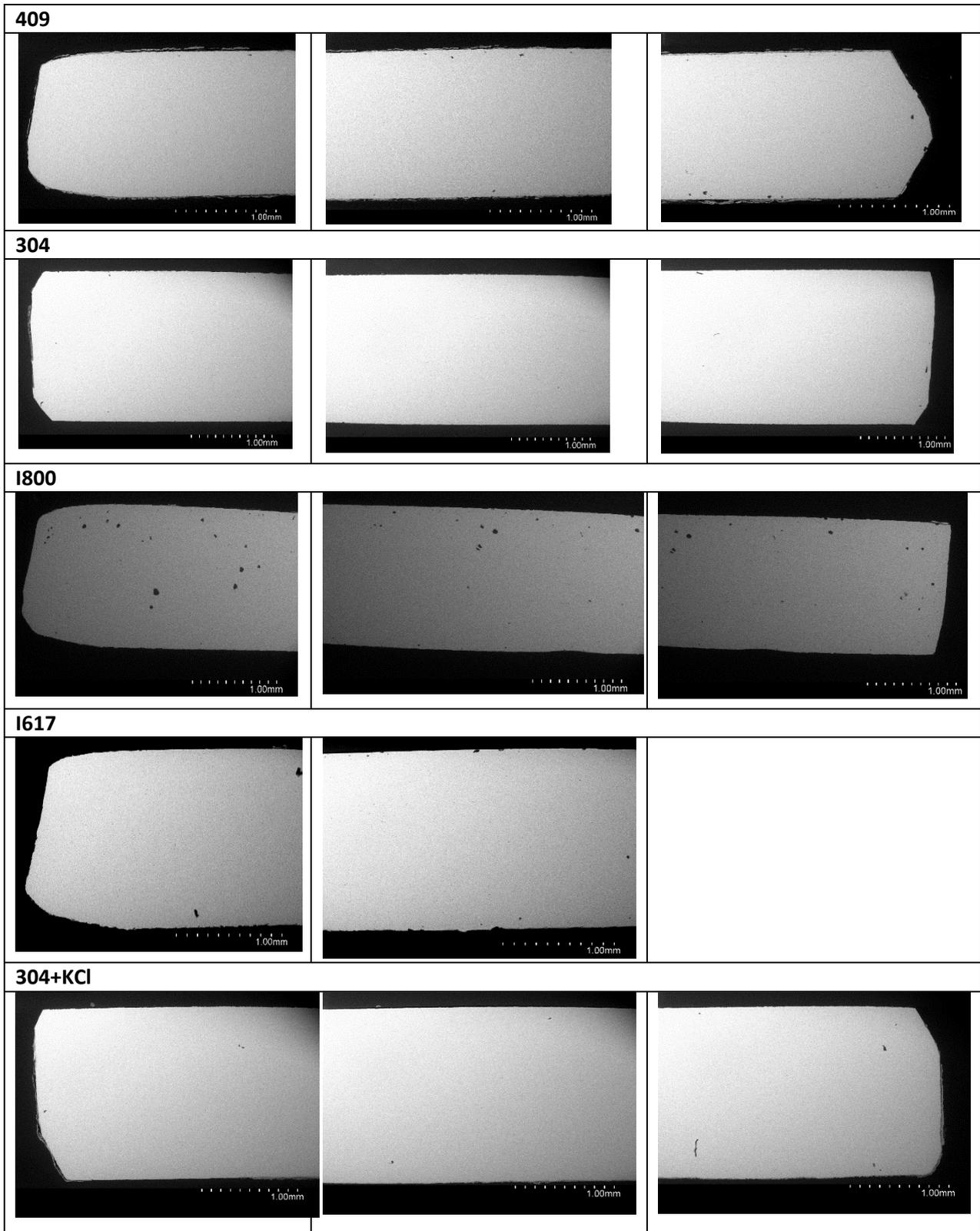


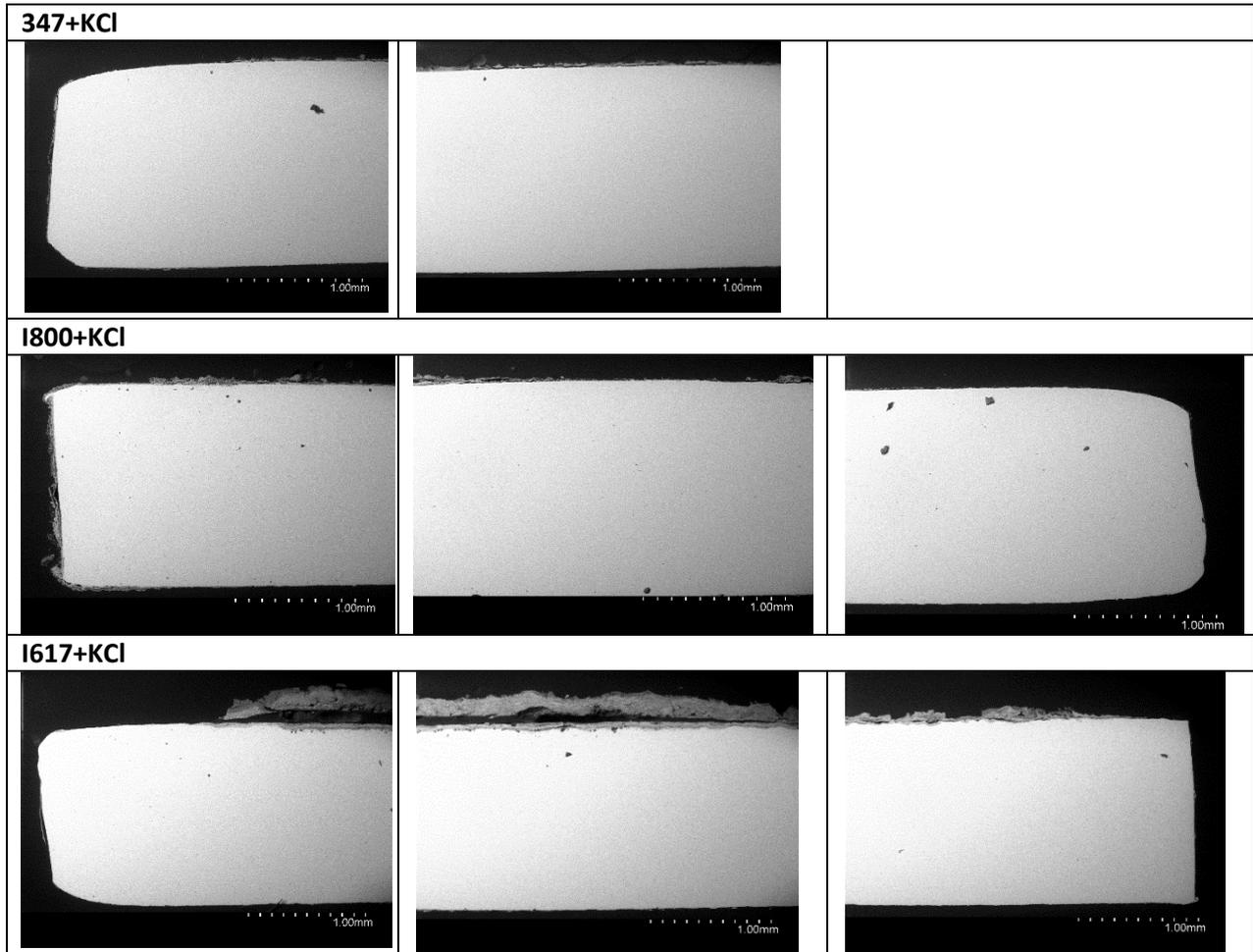


ANEXO E. ENSAYO METALGRÁFICO A BAJA MAGNIFICACIÓN (SEM)

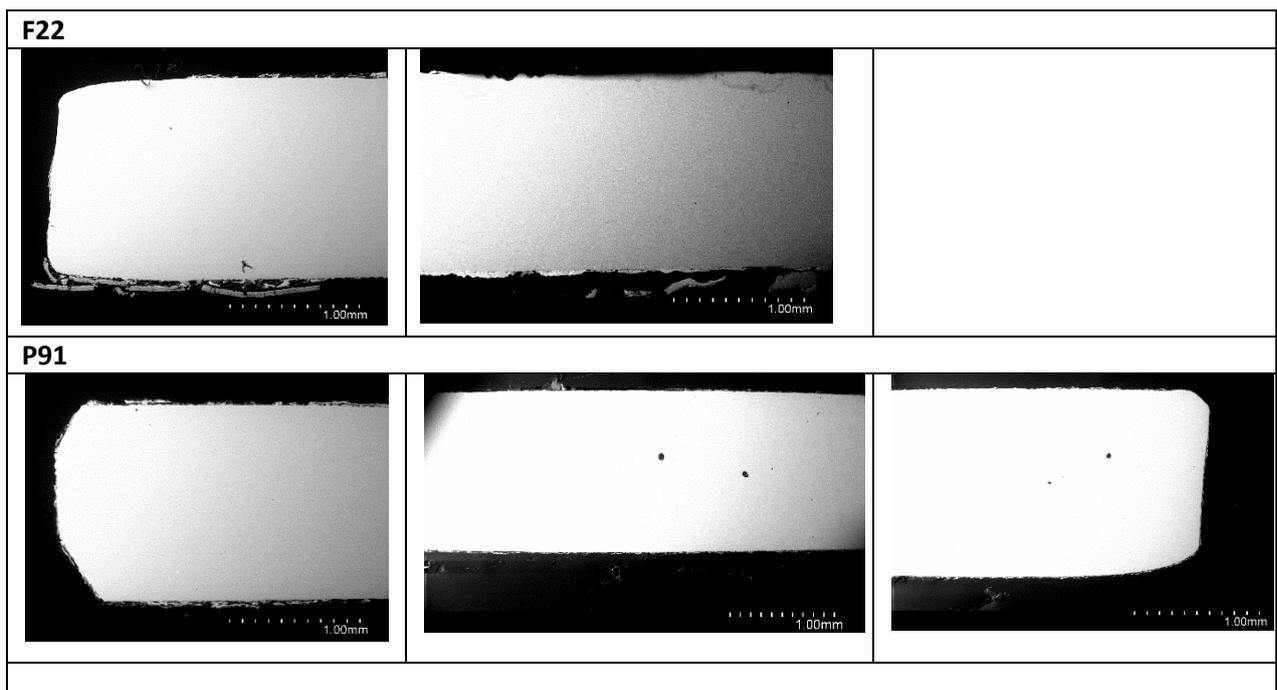
A continuación se recogen las imágenes obtenidas del estudio metalográfico de las muestras metálicas, agrupadas en función del tipo de tratamiento recibido.

- Aceros bajo tratamiento a 560°C en atmósfera de Ar + O₂:

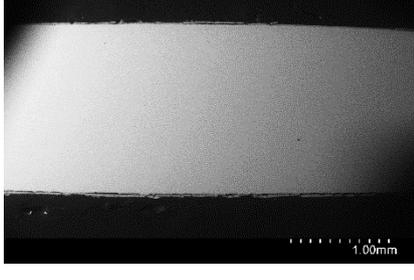
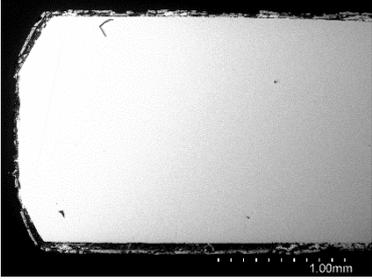




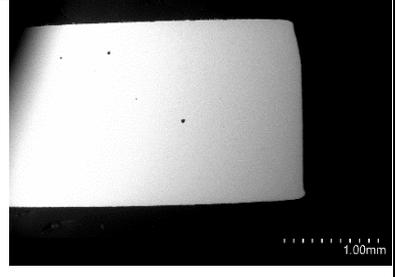
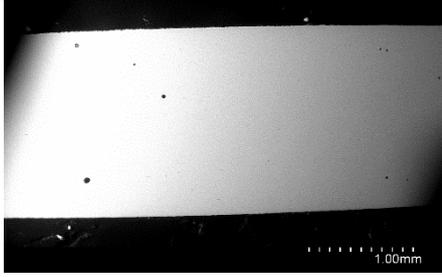
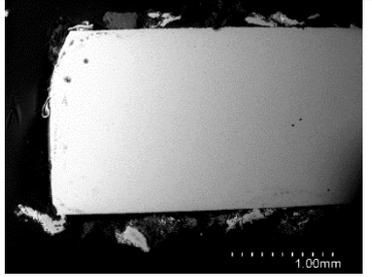
- Aceros bajo tratamiento a 560°C en atmósfera de CO₂ + O₂:



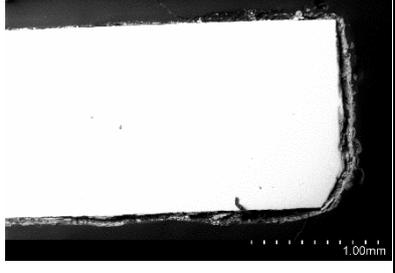
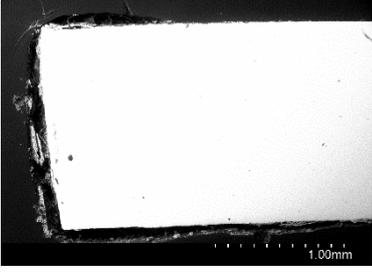
409



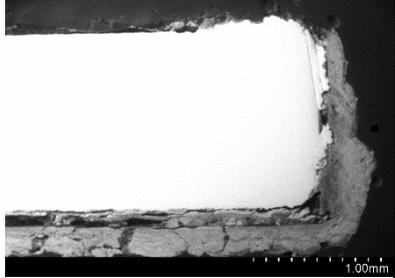
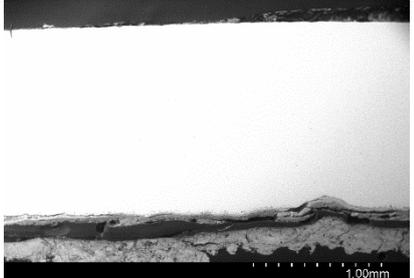
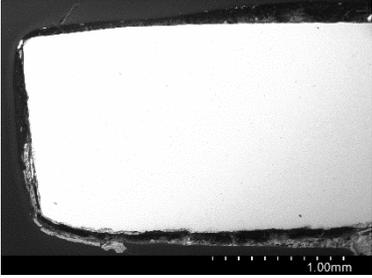
304



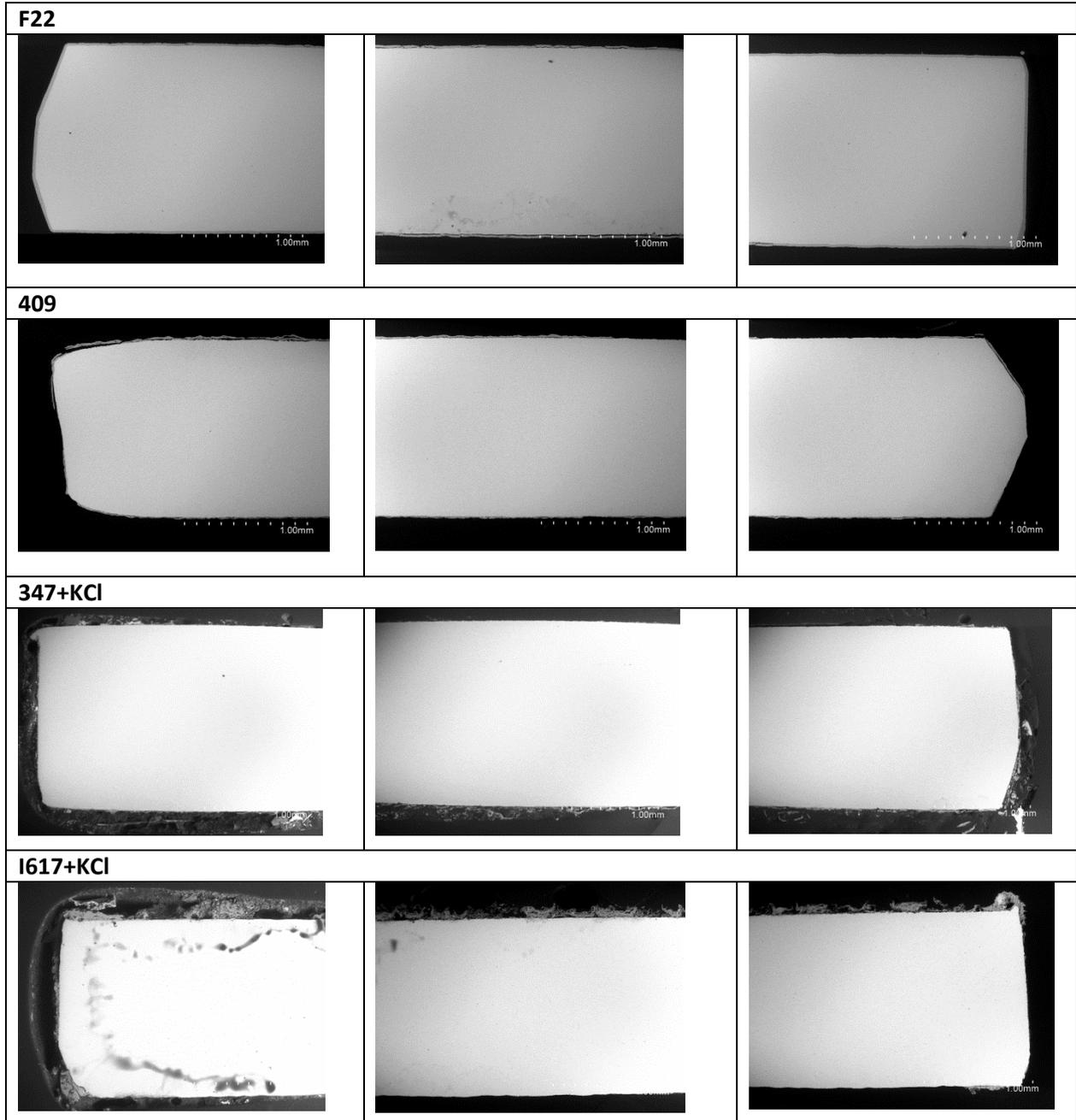
I800+KCl



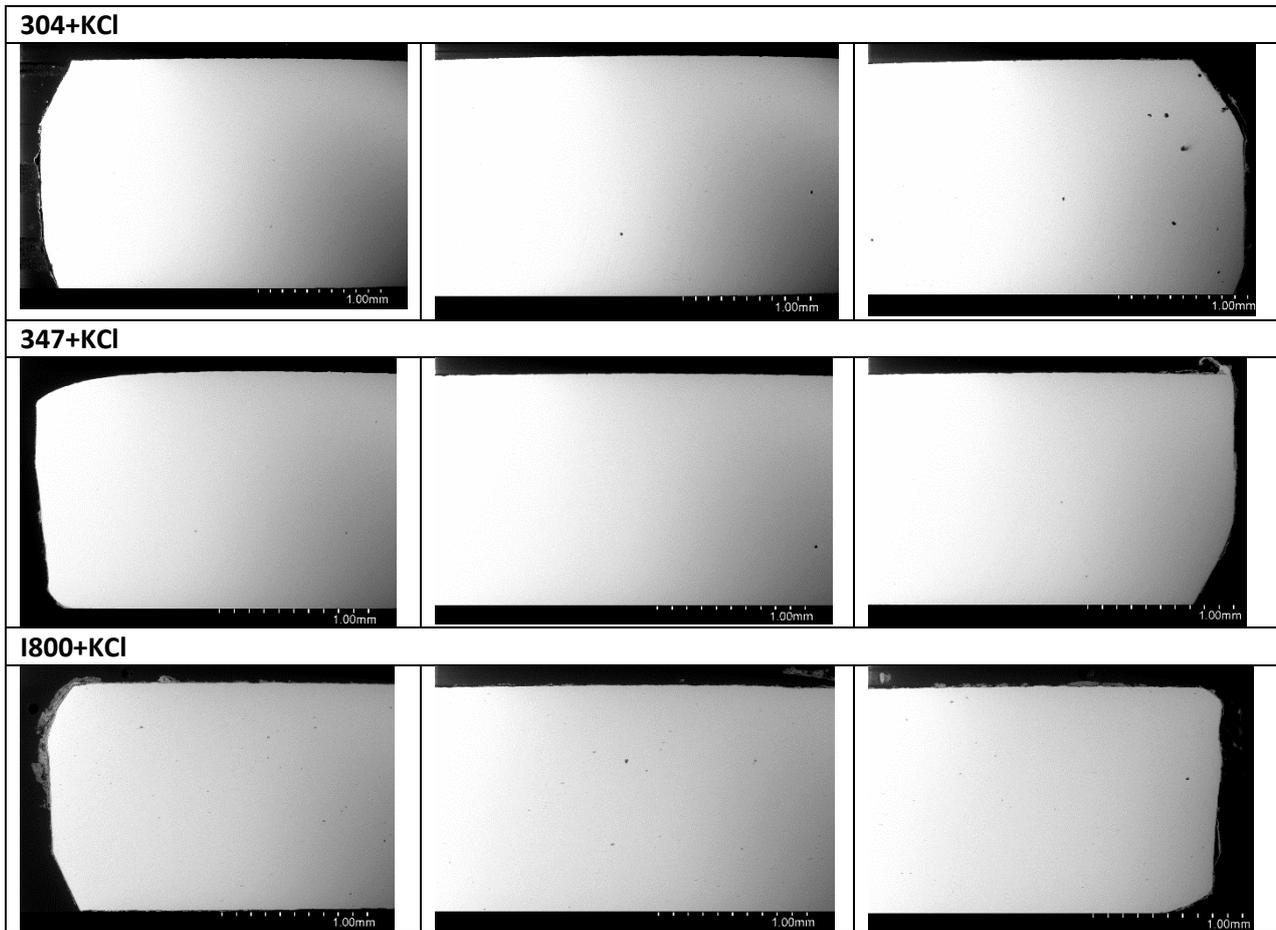
I617+KCl



- Aceros bajo tratamiento a 500°C en atmósfera de CO₂ + O₂:

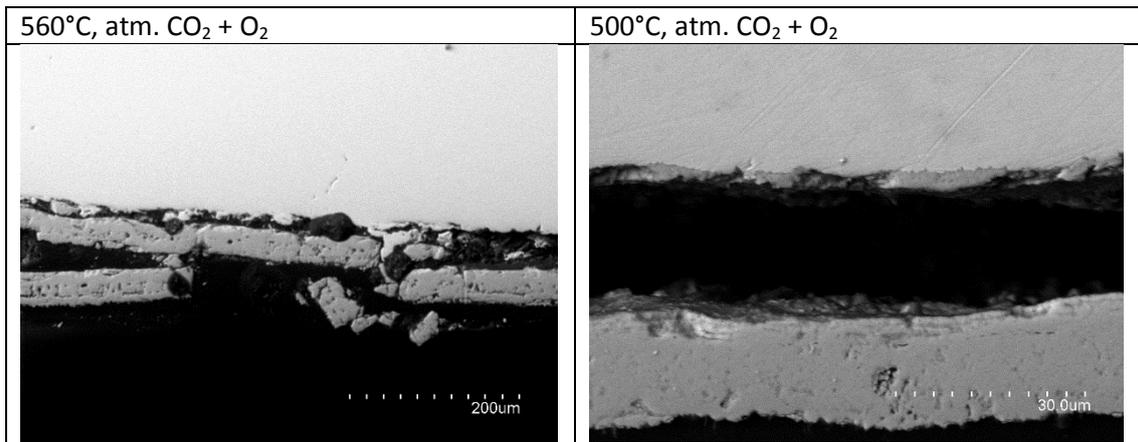


- Aceros bajo tratamiento a 500°C en atmósfera de Ar + O₂:

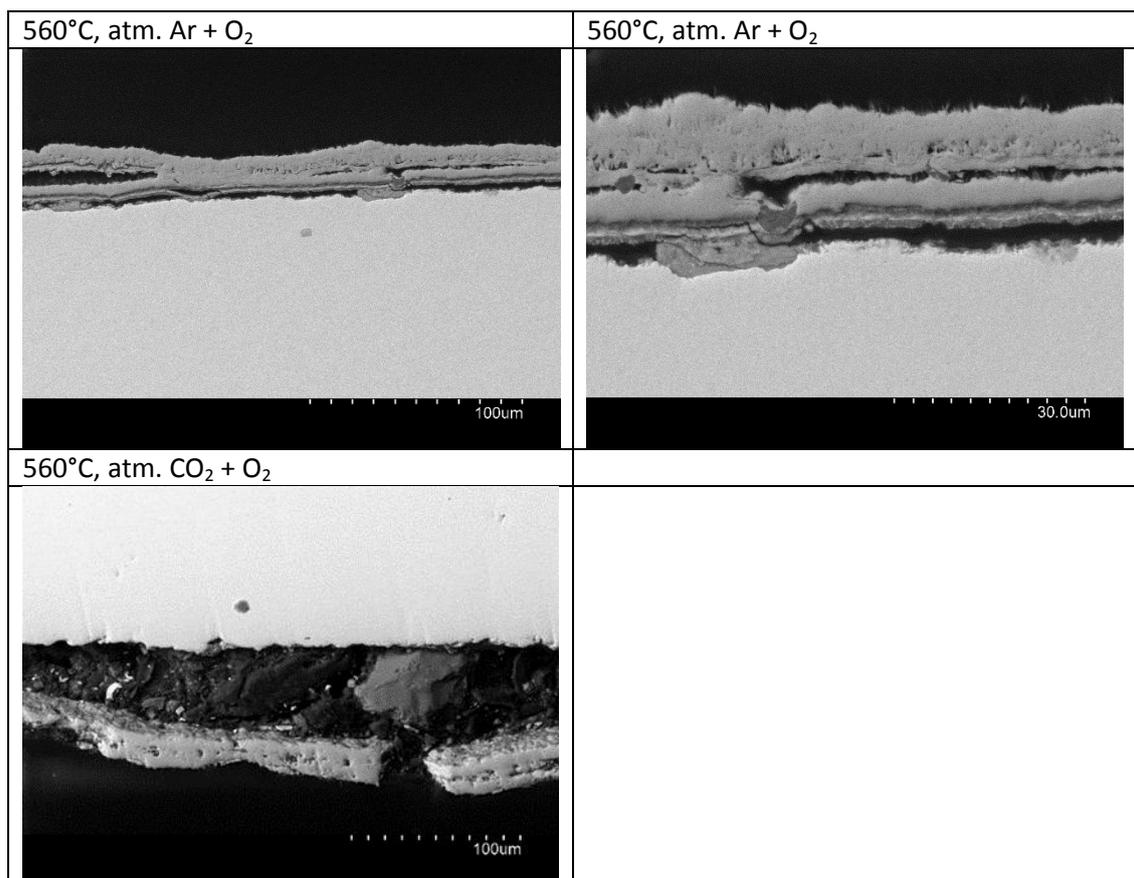


ANEXO F. CARACTERIZACIÓN TRANSVERSAL DE LOS METALES (SEM)

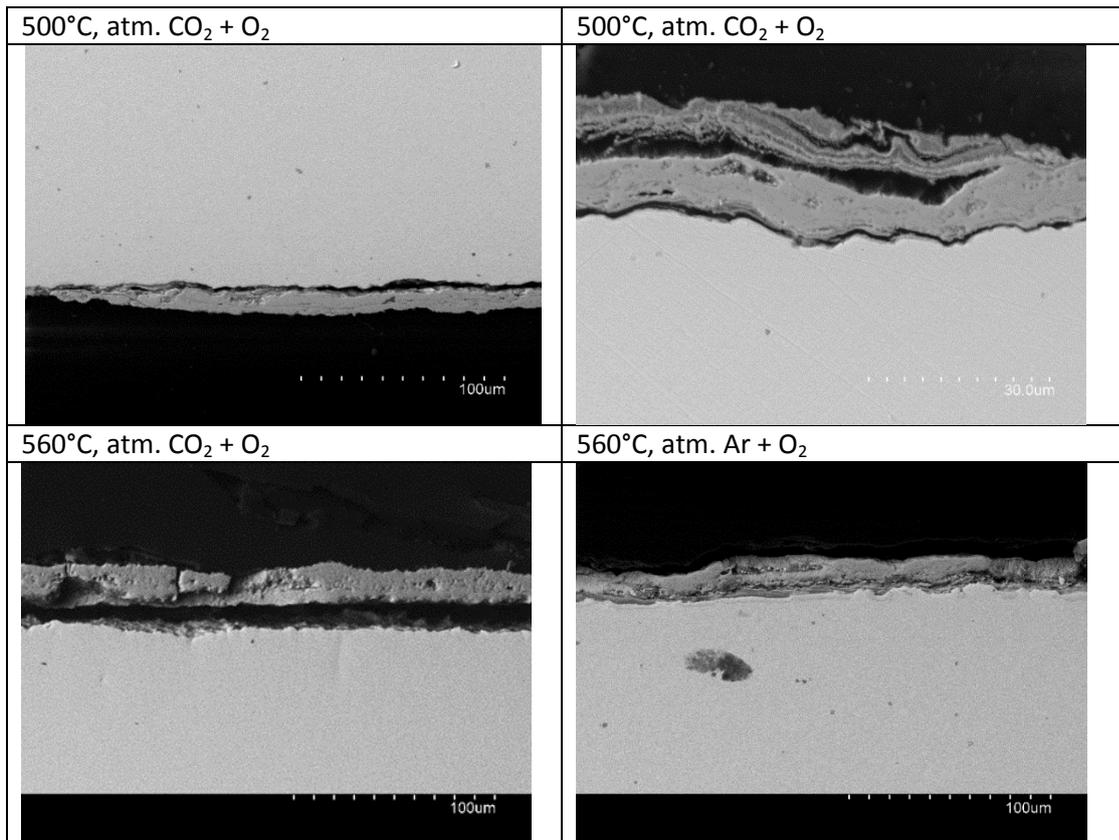
- F22:



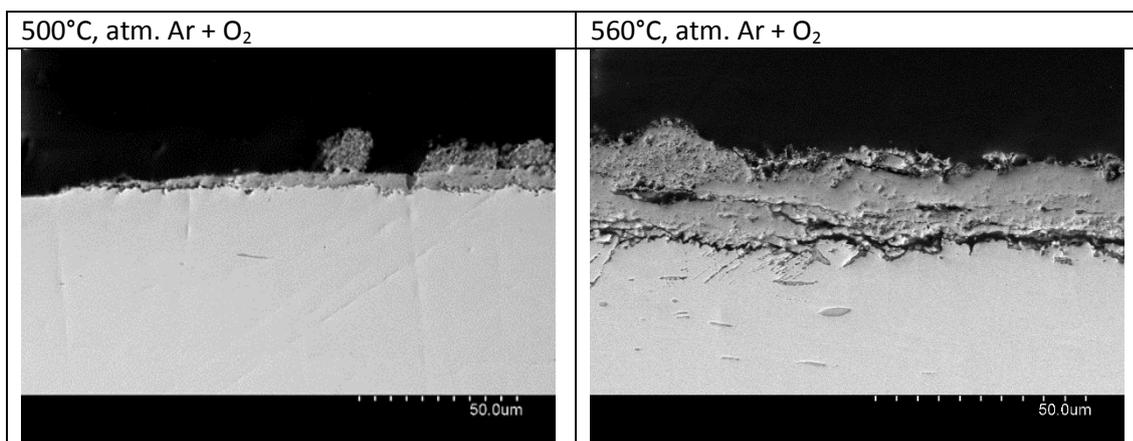
- P91:



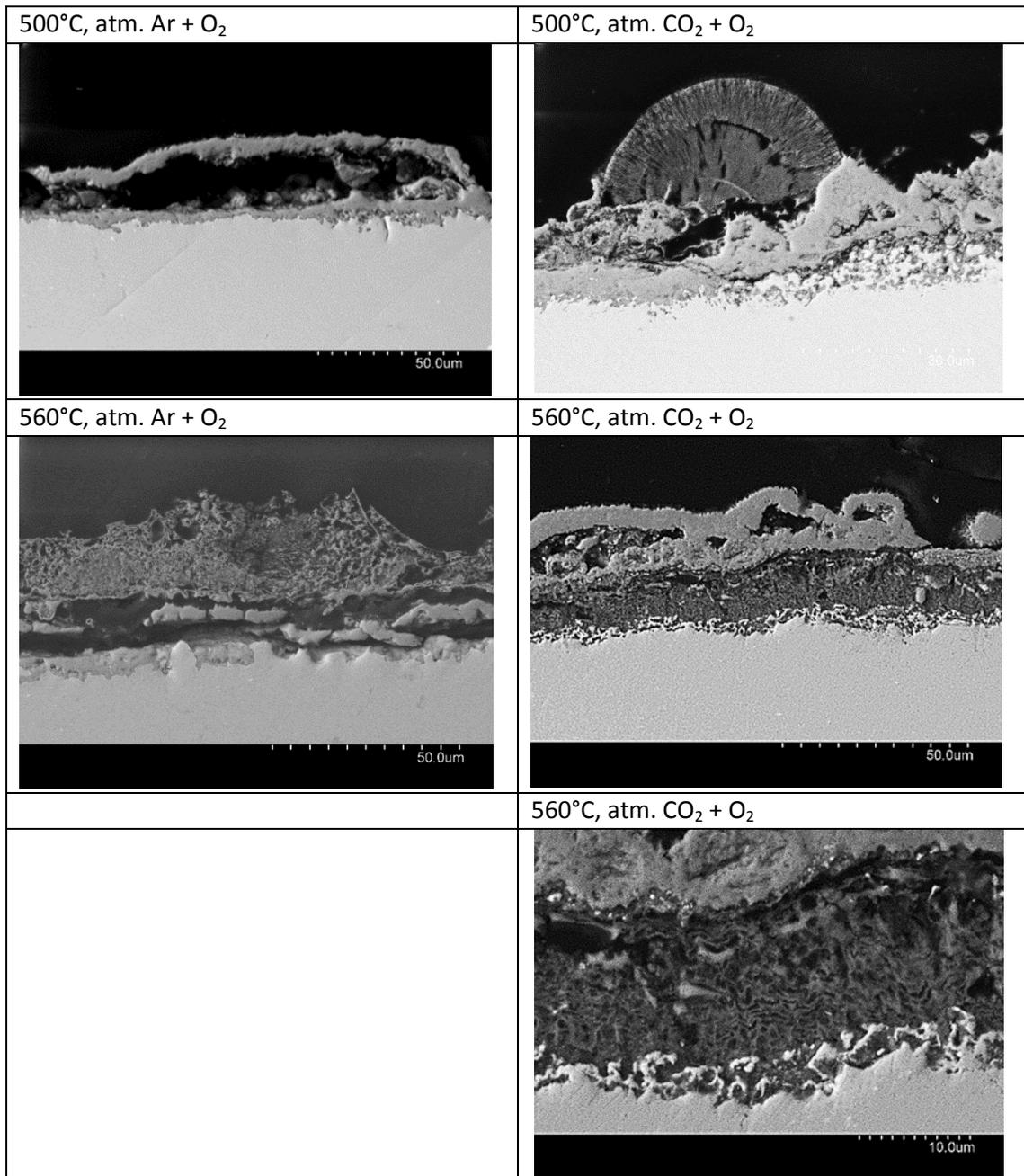
- 409:



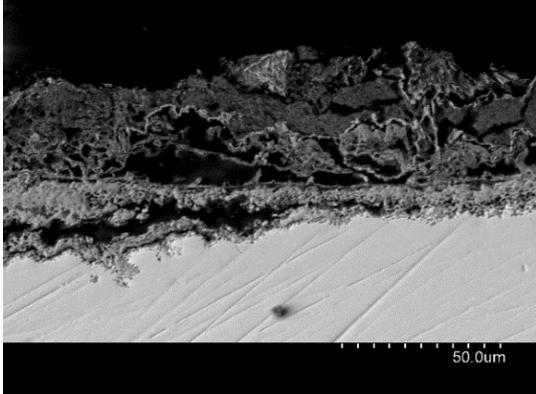
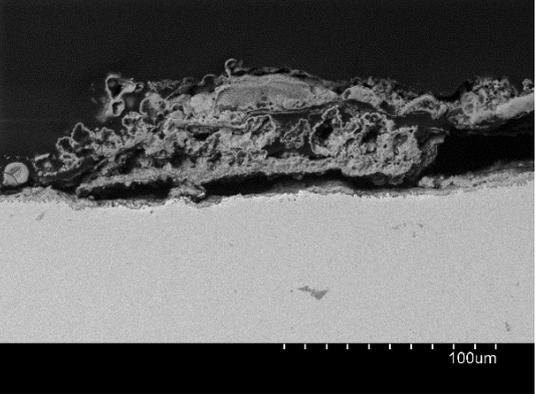
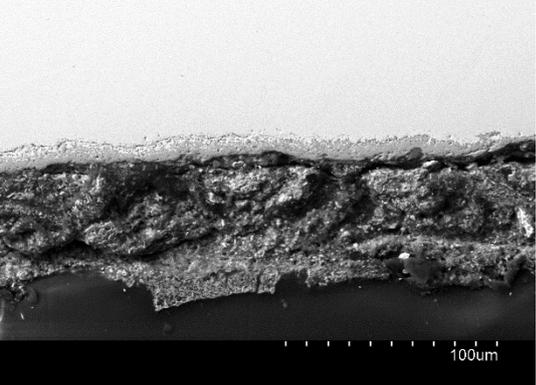
- 304 + KCl:



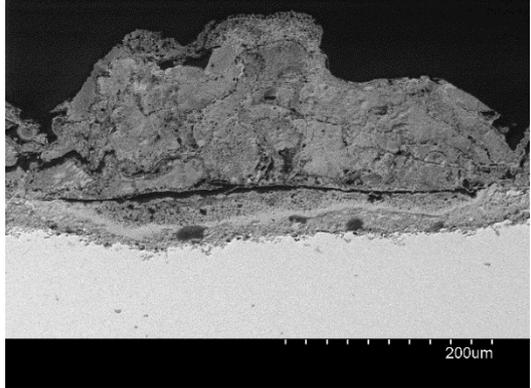
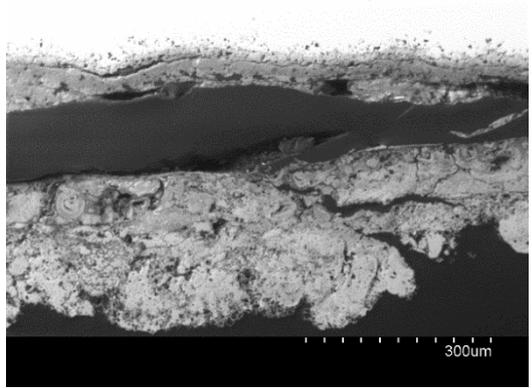
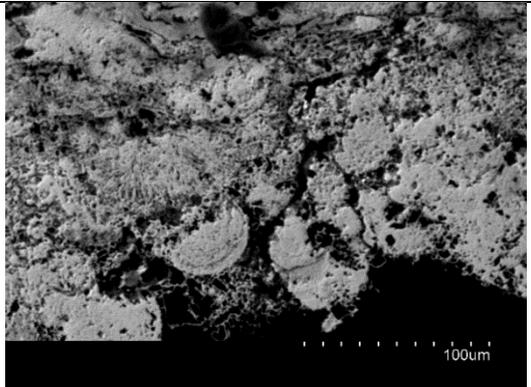
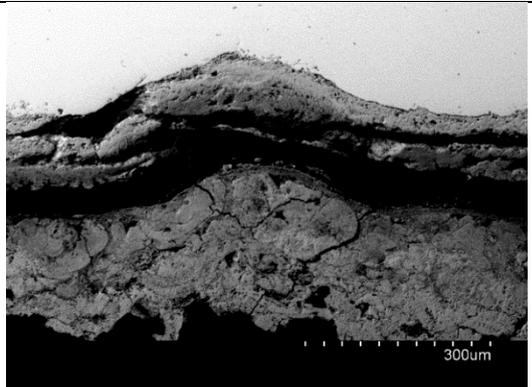
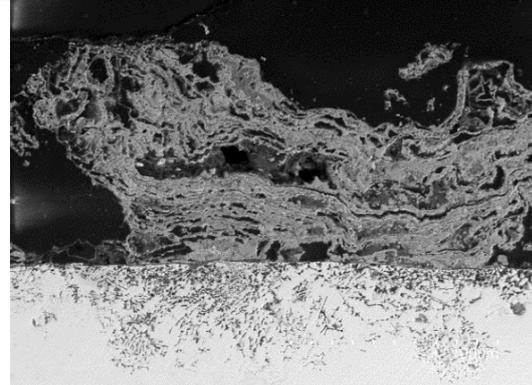
- 347 + KCl:



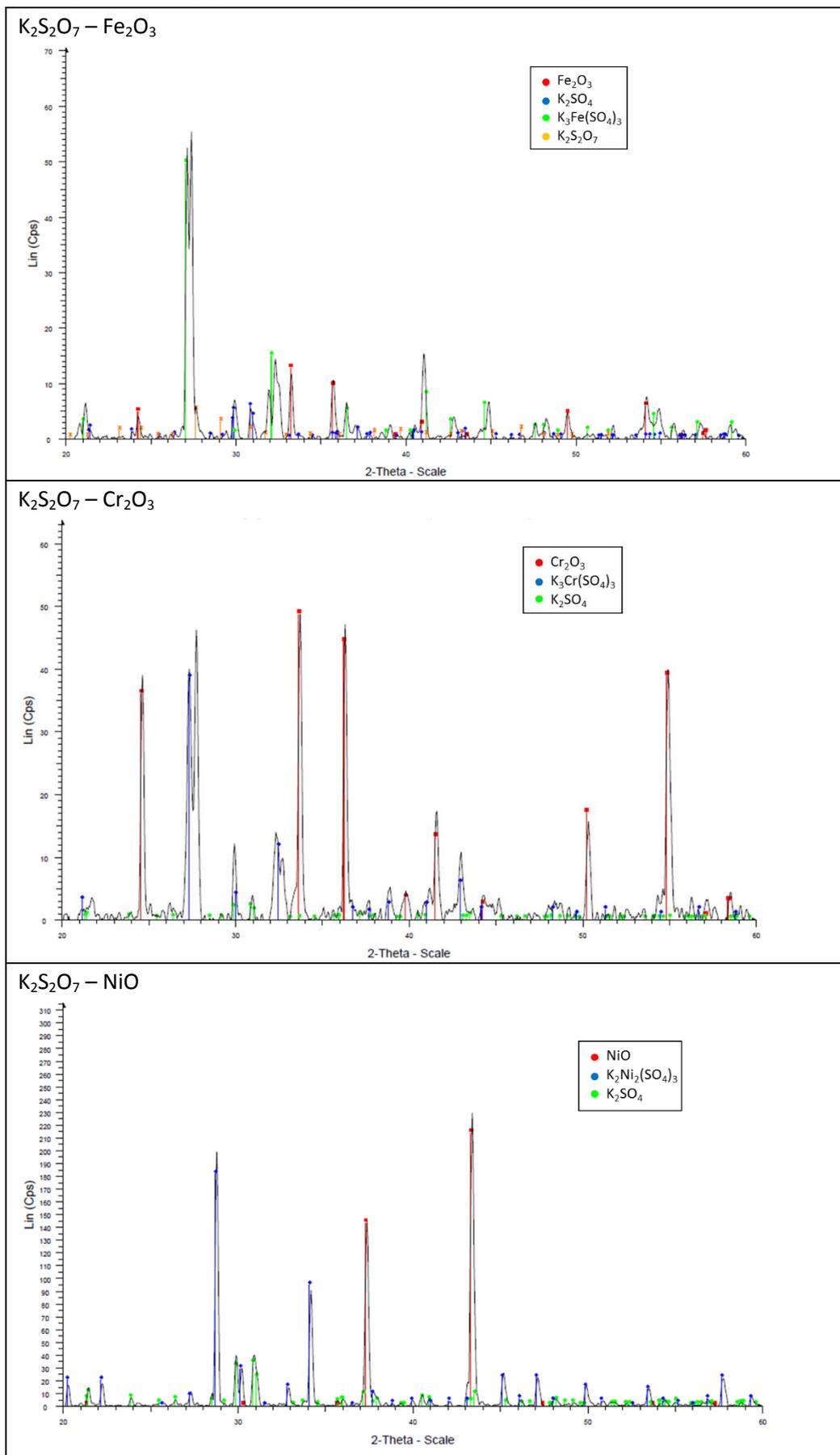
- 1800 + KCl:

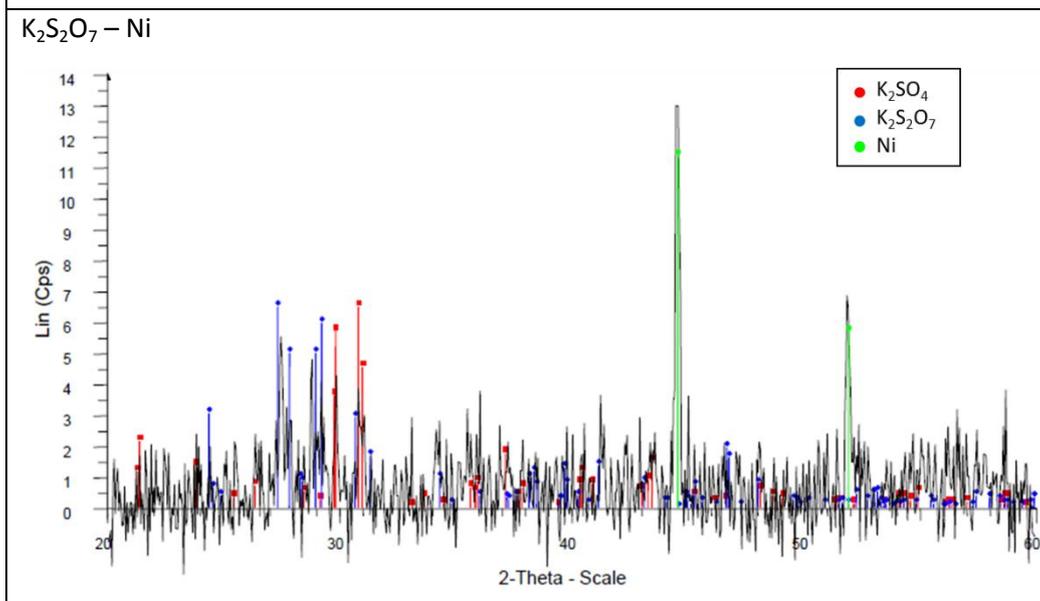
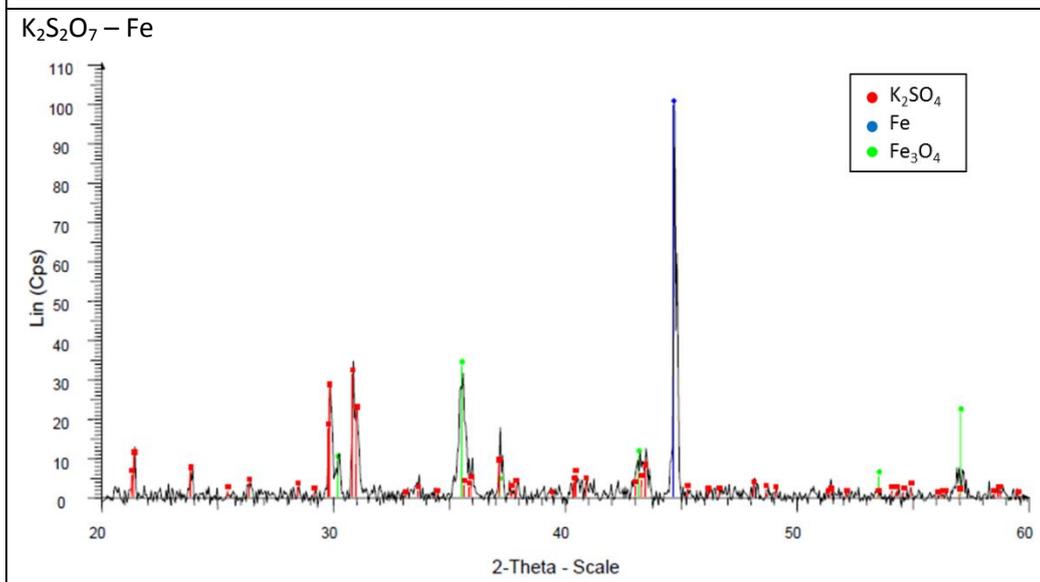
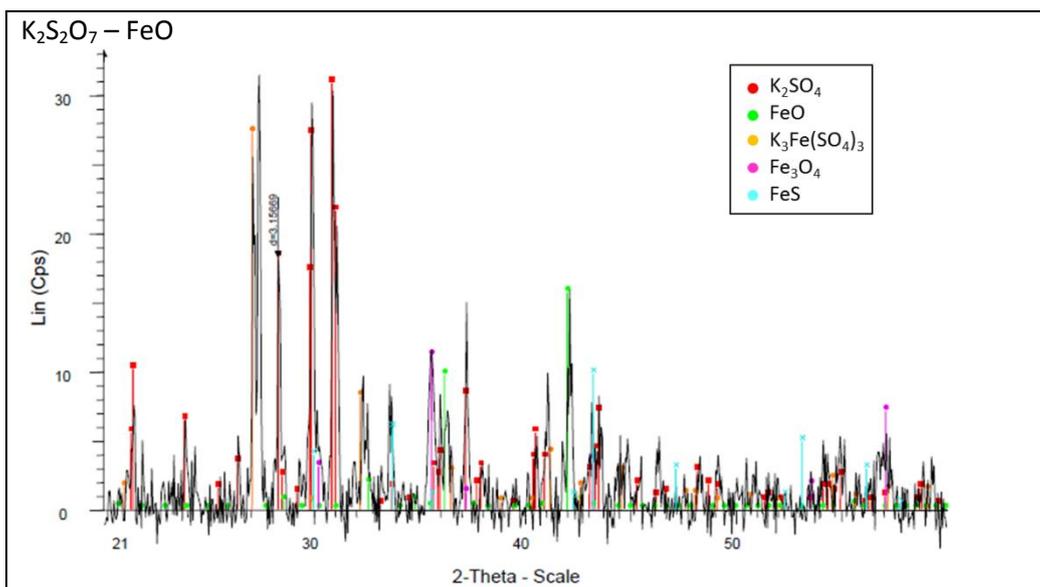
500°C, atm. Ar + O ₂	560°C, atm. Ar + O ₂
	
560°C, atm. CO ₂ + O ₂	
	

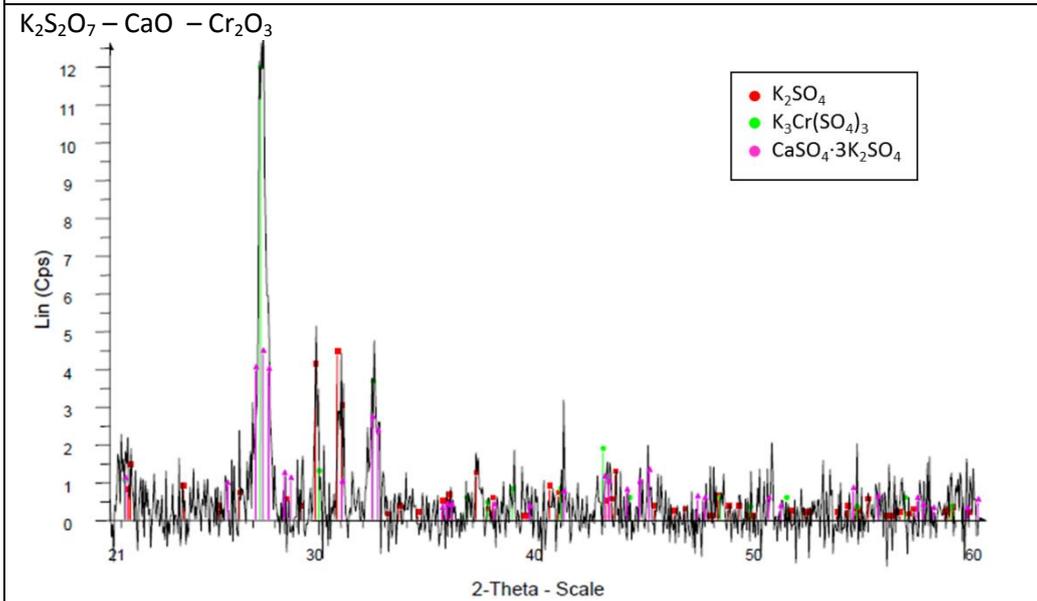
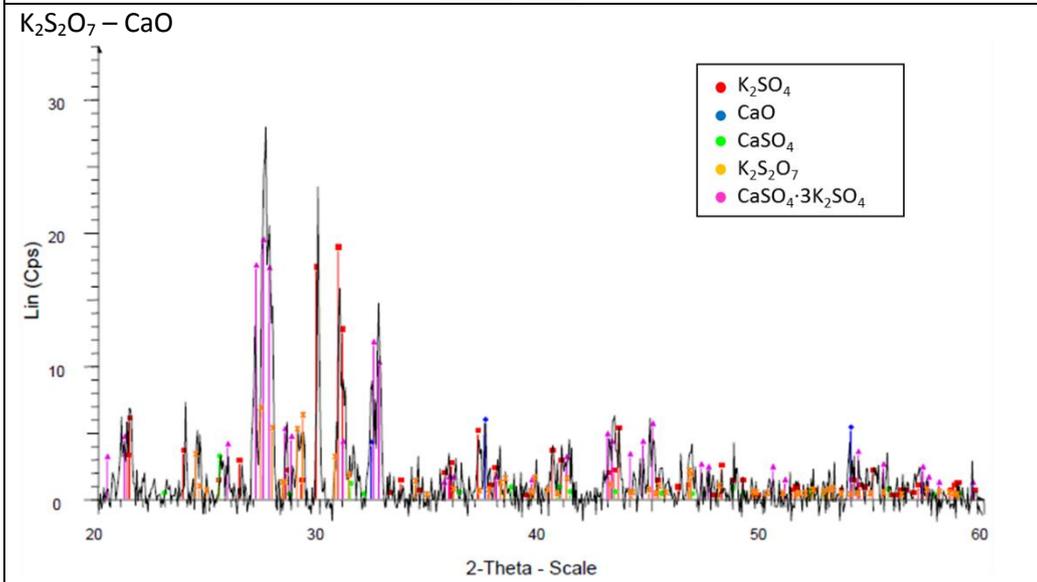
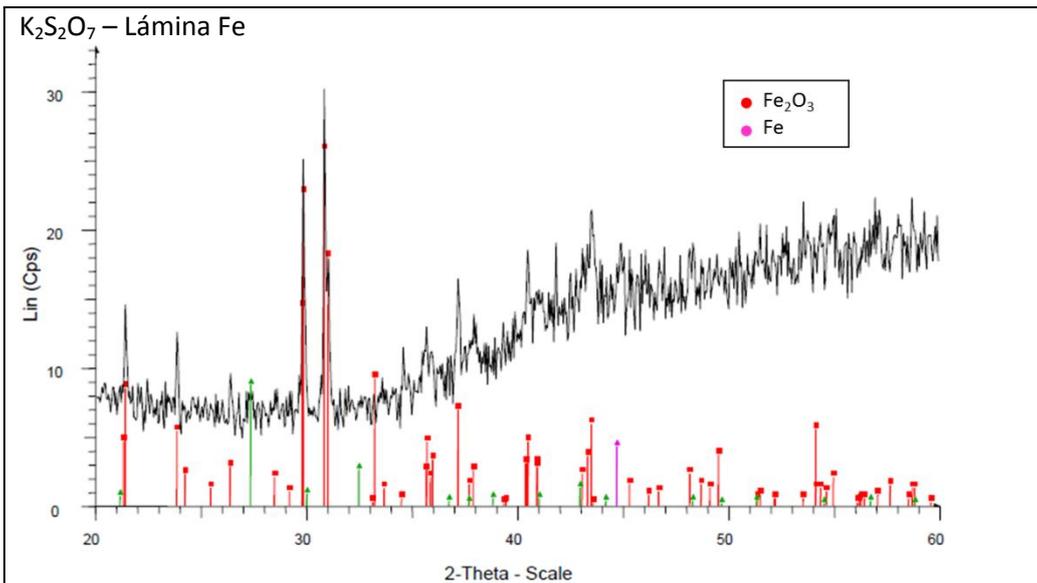
- I617 + KCl:

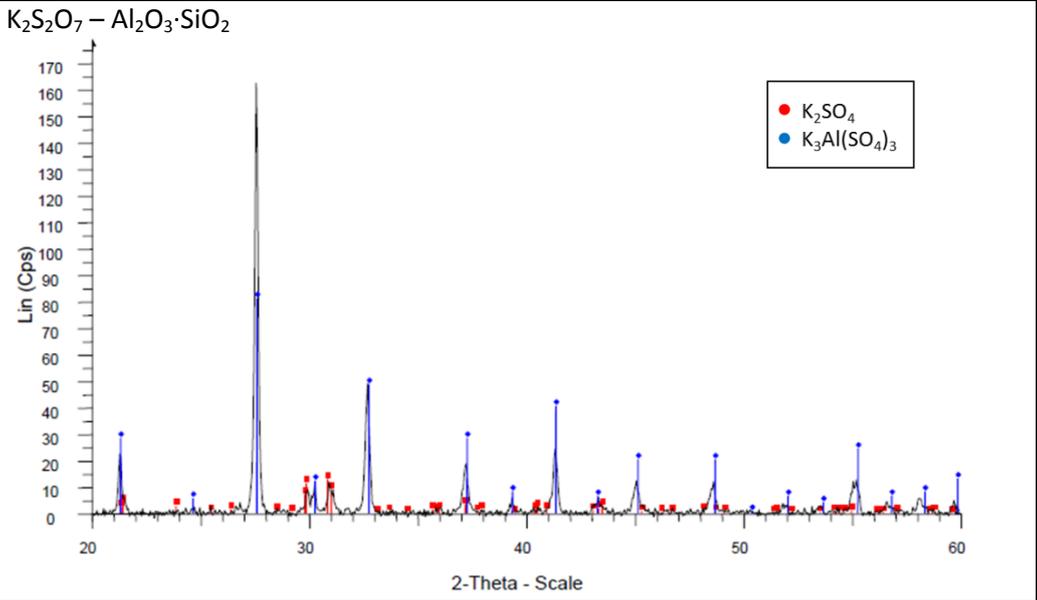
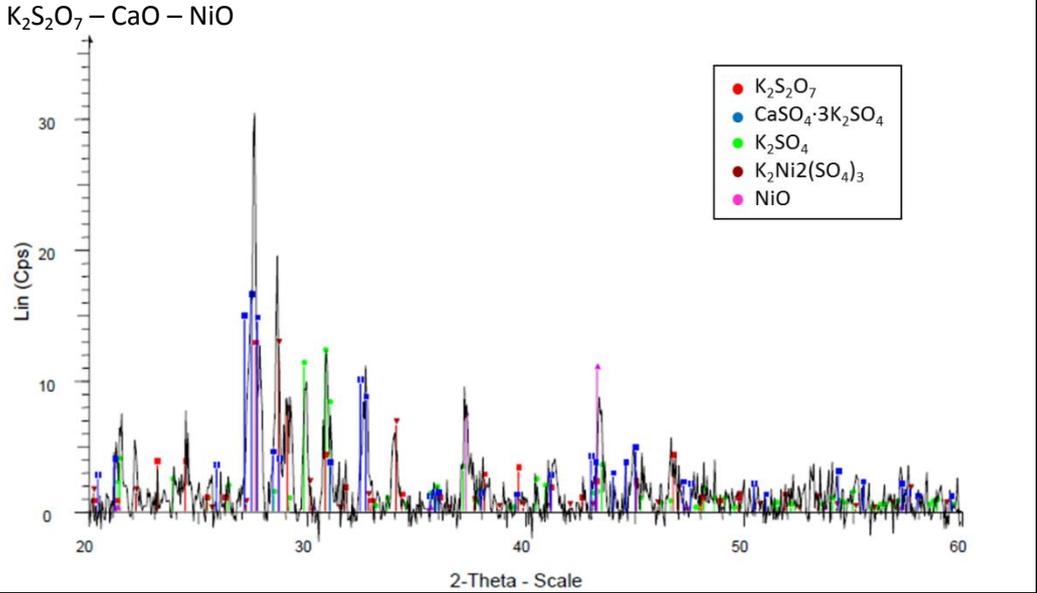
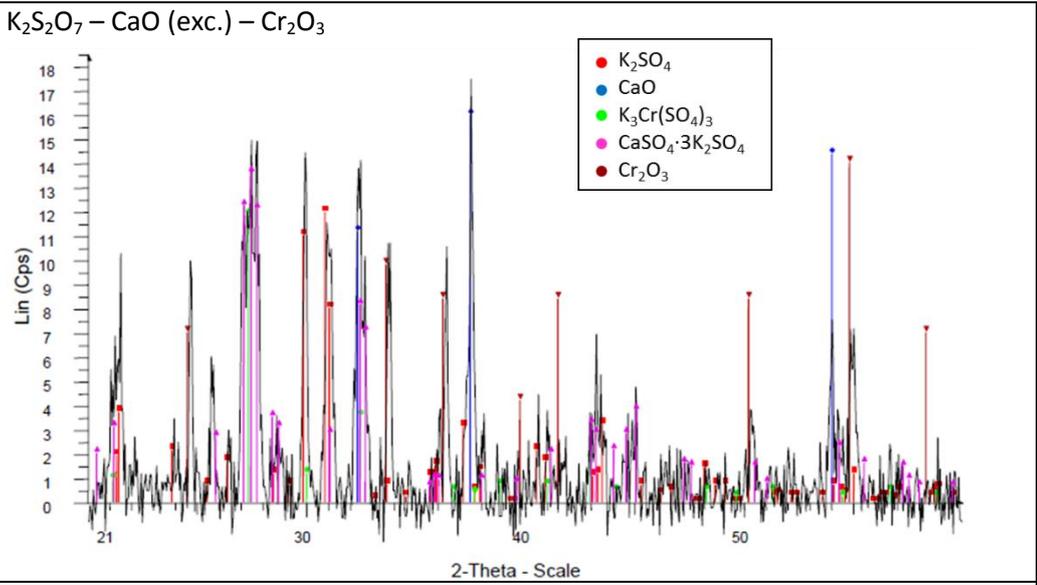
<p>560°C, atm. Ar + O₂</p> 	<p>560°C, atm. CO₂ + O₂</p> 
<p>560°C, atm. CO₂ + O₂</p> 	<p>560°C, atm. CO₂ + O₂</p> 
	<p>500°C, atm. CO₂ + O₂</p> 

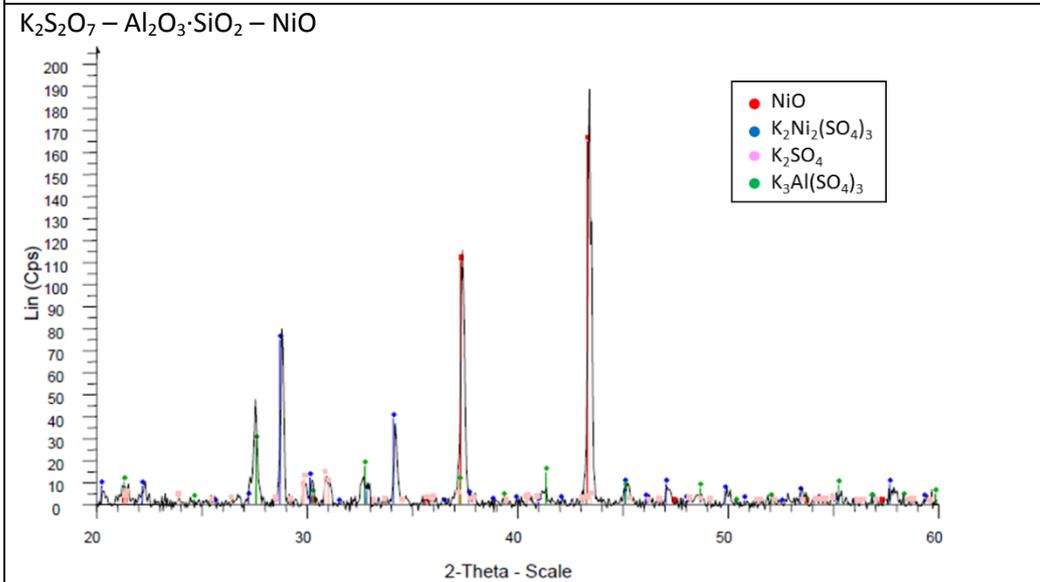
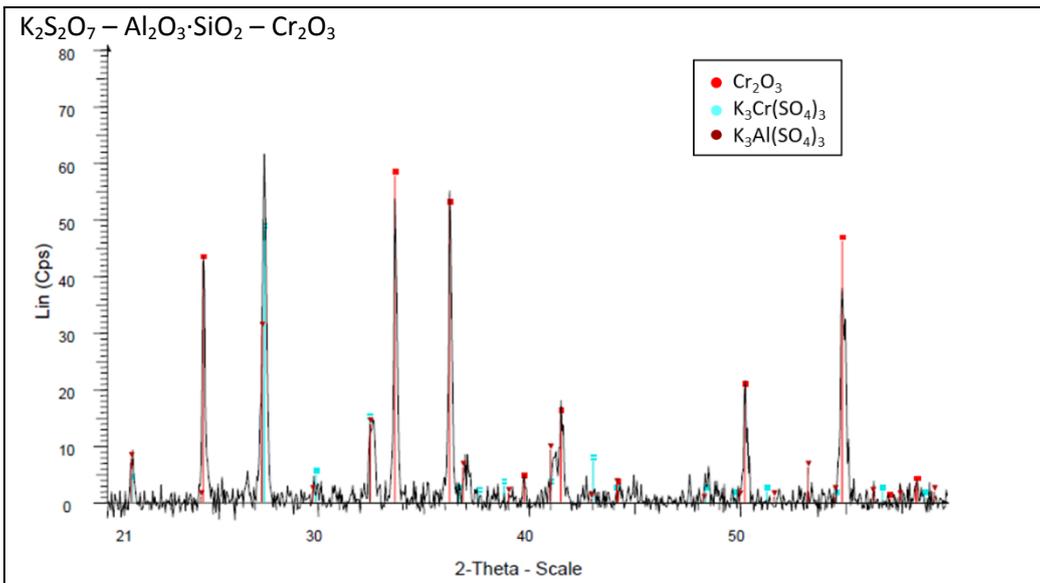
ANEXO G. ANÁLISIS XRD DE LAS MEZCLAS TRATADAS EN TERMOBALANZA











ANEXO H. ÍNDICE DE FIGURAS Y TABLAS

Lista de figuras:

Figura 1: Evolución de las emisiones de CO ₂ a nivel mundial y previsiones de futuro en los distintos escenarios. (Agencia Internacional de la Energía, World Energy Outlook 2011).....	3
Figura 2: Esquema de las técnicas de captura de CO ₂ . Fuente: "CO ₂ Capture and Storage- VGB Report on the State of the Art"	4
Figura 3: Planta piloto de oxidación con lecho fluidizado circulante [11].	6
Figura 4: Secuencia de reacciones en los depósitos (adaptado de Vaughan et al. [18]).	8
Figura 5: (A) Instalación de horno utilizada para los tratamientos. (B) Disposición de los cupones metálicos en los portamuestras dentro del horno.	11
Figura 6: Difractograma de rayos X del acero 304 tratado con KCl en el tratamiento nº2	13
Figura 7: Imagen superficial de SEM de la muestra F22.	13
Figura 8: Ejemplo de ensayo metalográfico a pocos aumentos (x50) para analizar el espesor de la pieza y la capa de óxido formada.	14
Figura 9: Aspecto de los metales tras su tratamiento en horno con K ₂ S ₂ O ₇	16
Figura 10: Capa de óxido desprendida del acero F22 tras oxidación en horno en el experimento nº2.	17
Figura 11: Avance de la oxidación en función del contenido en cromo del acero [21].	19
Figura 12: SEM transversal de dos muestras de acero F22, a 500 y 560°C.	20
Figura 13: SEM transversal de dos muestras de acero 409, a 500 y 560°C.	20
Figura 14: Influencia de sales alcalinas (KCl) procedentes de la biomasa sobre los aceros.	21
Figura 15: Influencia de la temperatura en la oxidación de los aceros seleccionados.	22
Figura 16: Micrografía de la aleación I617 y mapas elementales del área seleccionada.	22
Figura 17: Influencia de la atmósfera utilizada para la combustión en los aceros.	23
Figura 18: Influencia de la atmósfera utilizada para la combustión. Aleación I800+KCl.	24
Figura 19: (A) Termogramas de la evolución del K ₂ S ₂ O ₇ con la T ^a (línea discontinua) y del comportamiento en las condiciones determinadas del experimento (línea continua). (B) SEM del producto de termogravimetría.	25
Figura 20: Termogramas de las mezclas K ₂ S ₂ O ₇ con óxidos metálicos.	26
Figura 21: Difractograma XRD de la mezcla K ₂ S ₂ O ₇ + NiO tras termogravimetría.	26
Figura 22: Imágenes SEM de las mezclas de K ₂ S ₂ O ₇ y óxidos metálicos tras termogravimetría.	27
Figura 23: Difractograma del análisis XRD de la mezcla K ₂ S ₂ O ₇ + FeO.	27
Figura 24: Termogramas de las mezclas de K ₂ S ₂ O ₇ con Fe y Ni.	28
Figura 25: Termogramas de las mezclas de K ₂ S ₂ O ₇ con CaO y óxidos metálicos.	29
Figura 26: Termogramas de las mezclas de K ₂ S ₂ O ₇ con metakaolinita y óxidos metálicos.	29
Figura 27: SEM-EDX superficial del acero 347+KCl y de la aleación I800+KCl tras el ataque con K ₂ S ₂ O ₇	30
Figura 28: Difractograma XRD del acero F22 preoxidado + K ₂ S ₂ O ₇ y SEM-EDX transversal del mismo.	31
Figura 29: SEM-EDX transversal de los aceros F22 y 409 preoxidados tras el tratamiento con K ₂ S ₂ O ₇	31
Figura 30: Difractograma XRD del acero 409 preoxidado + K ₂ S ₂ O ₇	32

Figura 31: SEM-EDX transversal; acero 409.	32
Figura 32: Difractograma XRD del acero 347+KCl preoxidado + $K_2S_2O_7$	33
Figura 33: SEM-EDX transversal; acero 347+KCl.	33
Figura 34: Difractograma XRD de la aleación I800+KCl preoxidada + $K_2S_2O_7$	34
Figura 35: SEM-EDX transversal; aleación I800 + KCl.	34
Figura 36: Micrografía en SEM de la sección de la aleación I800+KCl preoxidada tras el tratamiento con $K_2S_2O_7$	35
Figura 37: Difractograma XRD de la aleación I617+KCl preoxidada + $K_2S_2O_7$	35
Figura 38: SEM-EDX transversal; aleación I617 + KCl.	36
Figura 39: Micrografía en SEM de la sección de la aleación I617+KCl preoxidada tras el tratamiento con $K_2S_2O_7$	36

Lista de tablas:

Tabla 1: Composición de los aceros y aleaciones utilizados en el proyecto (% en masa).	11
Tabla 2: Experimentos de envejecimiento en horno de aceros y aleaciones seleccionados.	12
Tabla 3: Pellets preparados para su estudio en termobalanza.	15
Tabla 4: Resultado del análisis superficial por rayos X de los aceros ricos en hierro.	17
Tabla 5: Resultado del análisis superficial por rayos X de los aceros ricos en cromo y las aleaciones de níquel.	18
Tabla 6: Composición elemental por EDX de los puntos 0-2 y áreas a-d de la Figura 16.	23
Tabla 7: Composición química mediante EDX correspondiente a la Figura 31.	32
Tabla 8: Composición química mediante EDX correspondiente a la Figura 33.	33
Tabla 9: Composición química mediante EDX correspondiente a las micrografías de la Figura 35.	34
Tabla 10: Composición química mediante EDX correspondiente a las micrografías de la Figura 38.	36