

# Retos químicos para los materiales estructurales en oxicomcombustión de carbón y biomasa

## Chemical challenges to structural materials in oxyfuel-cofiring of coal and biomass

M.C. Mayoral<sup>1</sup>, M.P. Gimeno<sup>1</sup>, J.M. Andrés<sup>1</sup>, L.I. Díez<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Instituto de Carboquímica, CSIC, C/ Miguel Luesma Castán, n.4, 50018 Zaragoza

<sup>2</sup> CIRCE, University of Zaragoza. Mariano Esquillor 15, 50018-Zaragoza (Spain)

\* Corresponding author: mayoral@icb.csic.es

### Resumen

La oxicomcombustión de combustibles sólidos es una de las alternativas tecnológicas más relevantes destinadas a conseguir la captura de CO<sub>2</sub> en grandes plantas de generación. Si el proceso de oxicomcombustión 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 (NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>). Y si adicionalmente se añade biomasa residual como parte de la mezcla aportada al reactor, el balance de emisiones de CO<sub>2</sub> puede llegar a ser negativo.

En la actualidad existen diferentes iniciativas tanto nacionales como internacionales de investigación en el campo de la oxicomcombustión, a pequeña escala de laboratorio, en plantas piloto y en tamaños semi-comerciales, pero preferentemente centradas en sistemas de combustible pulverizado. También se desarrolla investigación en instalaciones de oxicomcombustión en lecho fluido, y dentro de ellos la caracterización de los procesos de ensuciamiento y corrosión asociados a la deposición de cenizas es un tema completamente novedoso. Este aspecto si que ha sido tratado ampliamente cuando se utiliza biomasa como combustible, la investigación se ha desarrollado convencionalmente para combustión con aire y no para las condiciones especiales de oxicomcombustión.

La presente contribución pretende ofrecer una visión general y divulgativa sobre el estudio de los retos químicos que los materiales estructurales de las calderas han de sufrir en la futura aplicación comercial de la tecnología de oxicomcombustión de carbón y biomasa.

### Abstract

Oxy-firing of solid fuels is one of the most relevant technological alternatives aiming at the CO<sub>2</sub> capture in large-scale power plants. If oxy-firing is carried out in a fluidized bed reactor, the possibilities for application are extended to low-rank coals, difficult wastes, or biomass. The oxy-co-combustion of coal and biomass in circulating fluidized bed (CFB) reactors would result in a negative balance for the CO<sub>2</sub> emissions.

Several on-going national and international initiatives are focused in the research of oxyfuel-related issues, covering lab-scale plants, pilot plants and semi-commercial units for pulverized fuel combustion. In particular, the field of ash fouling and corrosion under oxy-cofiring in fluidized beds remains almost

completely open. Although there are available works in relation to the control of deposition rates in fluidized bed units, especially when biomass is the fuel, they have been developed under conventional combustion with air but not for the particular conditions occurring with CFB oxy-firing.

The aim of the present work is to introduce an overview about the chemical challenges that oxy-cofiring implies over metal exchanger surfaces as well as over low-cement ceramic protection of combustor sidewalls, for a future commercial application of the technology.

### 1. Oxicomcombustión.

La amenaza del cambio climático y los compromisos adquiridos con el protocolo de Kioto obligan al sector de la generación de la energía a realizar un gran esfuerzo en la reorientación de la producción eléctrica a sistemas que garanticen el confinamiento del CO<sub>2</sub> obtenido. Las dos principales fuentes de energía fósil de las que obtiene energía eléctrica a gran escala son el carbón y, con un gran auge en los últimos años por el alto rendimiento termodinámico de los ciclos combinados, el gas natural, ambos de origen fósil y con ineludibles emisiones de CO<sub>2</sub>. Es por ello que existe una gran inversión tanto insitucional como privada en la investigación en tecnologías limpias de carbón que a su vez faciliten el secuestro y confinamiento del CO<sub>2</sub> producido.

La investigación se encuentra abierta en tres campos: medidas precombustión, medidas postcombustión y combustión en oxígeno (oxyfuel). Este campo, denominado también oxicomcombustión, propone la combustión de carbón en oxígeno puro en lugar de aire, de forma que en la corriente final de gases no existe nitrógeno diluyendo el CO<sub>2</sub>, constituyendo una corriente pura de fácil confinamiento.

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. Los análisis tecnoeconómicos de esta etapa indican que se puede compensar dicha penalización con la ventaja intrínseca de la pureza en CO<sub>2</sub> de la corriente de salida, que ahorra la etapa de captura.

Desde el punto de vista de la reacción química de la combustión, el aspecto más importante es la composición del gas comburente. La combustión en oxígeno puro resulta inviable para la generación de electricidad por las altas temperaturas adiabáticas de llama, excediendo las limitaciones de resistencia de materiales y de aprovechamiento de intercambio de las plantas productoras, basadas en la transferencia

del calor de la combustión a un circuito de vapor. Es por ello que la principal propuesta desde el punto de vista del diseño de calderas consiste en una recirculación de la corriente de salida del CO<sub>2</sub> al interior de la caldera, para diluir el O<sub>2</sub> en CO<sub>2</sub>. Se considera que una corriente del 30% de oxígeno en CO<sub>2</sub> sería la óptima para la controlar la temperatura de combustión a la vez que se minimiza la corriente de gases para su limpieza. Existe numerosa literatura científica así como ensayos de demostración que estudian la implicación de ese cambio fundamental de N<sub>2</sub> a CO<sub>2</sub> recirculado en la química de la generación de emisiones de SO<sub>2</sub>, NOx y Hg, dependiendo del punto de introducción de la recirculación y de las etapas de limpieza. Además, la presencia de CO<sub>2</sub> implica cambios muy relevantes en las propiedades radiantes del gas y en la capacidad calorífica del mismo, lo que conlleva cambios importantes en la transferencia de calor en las superficies de intercambio[1, 2].

El resultado de las investigaciones en curso indican que la propuesta inicial de la oxicomustión, entendida como una simple transformación de las calderas existentes (retrofitting), es tecnológicamente posible. Existe una planta de demostración de la tecnología que produce electricidad comercialmente (Callide, Australia, 30MWe), y tres plantas piloto de demostración de la adaptación de calderas para diversos estudios: Babcock and Wilcox (30MWth, USA), Doosan Babcock (40MWth, Reino Unido) y Alstom (15MWth, USA), que no producen energía comercialmente [3].

Sin embargo, la eficacia de la obtención de electricidad y la minimización de las penalizaciones energéticas se consigue con el diseño de plantas específicamente concebidas para la combustión en O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>, con diseños avanzados tanto de calderas de carbón pulverizado como de lecho

fluidizado. Las grandes empresas productoras en colaboración con Universidades y otros centros de investigación al alcanzado el nivel de demostración de la tecnología (por ejemplo Schwarze Pumpe con Vattenfall, Ciuden en España con Foster Wheeler) y son plantas de 30MWth que no producen electricidad comercialmente ni completan la etapa de almacenamiento, sin embargo se consideran el paso previo a un escalado superior comercial que demuestre completamente la tecnología. En la actualidad, el proyecto de demostración de 250MWe de Vattenfall Janschwalde se encuentra suspendido, así como el proyecto de escalado Compostilla de 300MWe (Oxy-CFB300) está todavía en fase de proyecto. La demostración completa de la madurez de la tecnología requiere que plantas comerciales de alta eficiencia de potencia superior a 250MWe lleguen a ser una realidad.

Mientras tanto, a pequeña escala, se trabaja en el estudio de las diversas incertidumbres que la tecnología todavía plantea: valores óptimos de exceso de oxígeno y concentración inicial del mismo, condiciones operacionales de encendido y transición entre convencional y oxifuel, predicción de emisiones de NOx, SO<sub>3</sub> y Hg, corrosión tanto a alta como a baja temperatura, entre otros. [4]

**2. Corrosión de los materiales estructurales en oxicomustión de carbón.**

La materia mineral presente en el carbón constituye uno de los principales problemas operativos en combustión ya que, aunque mayoritariamente abandona la caldera en forma de ceniza volante, parte de la materia mineral funde, especialmente si no se oxida completamente. Las partículas inorgánicas semiplásticas impactan con las paredes de la caldera formando unos depósitos que dificultan la transferencia de calor radiante y pueden causar escorificación y corrosión. Por otra parte, las especies

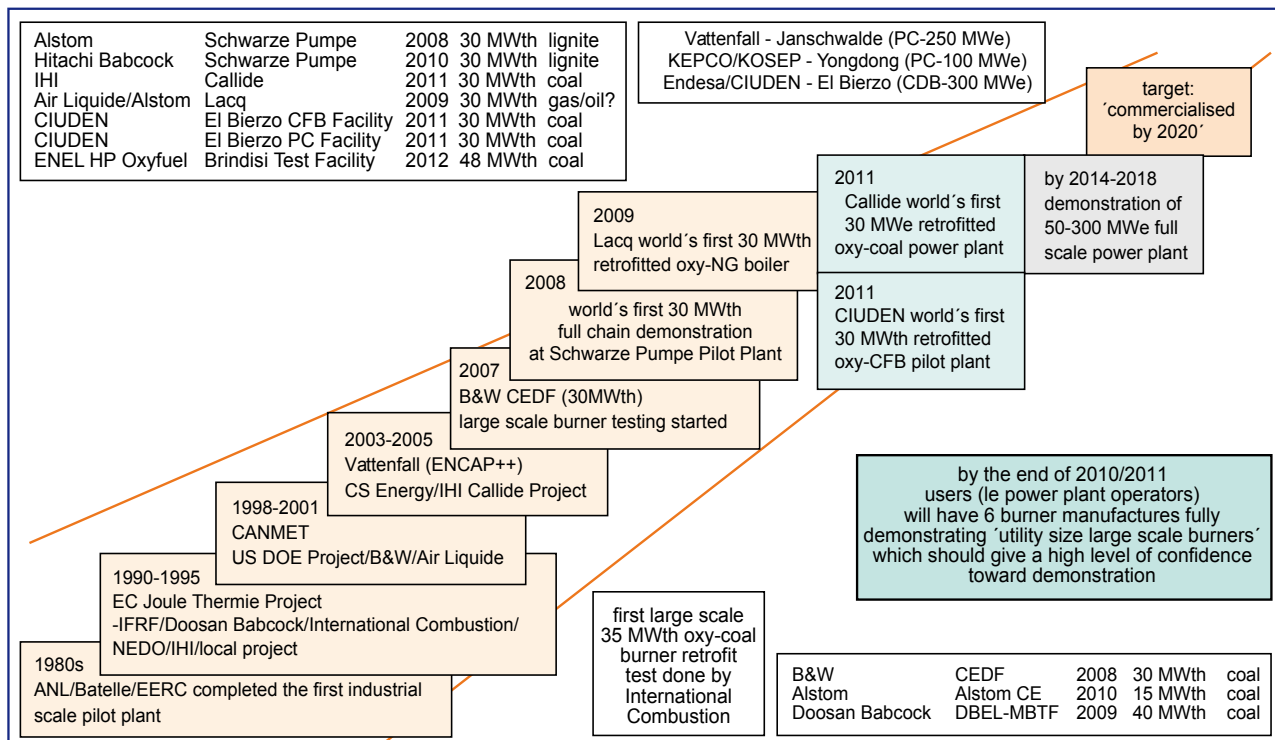


Figura 1. Progresión prevista de la demostración a gran escala de la tecnología de oxicomustión y su posible comercialización hacia 2020, según los expertos de la Oficina Internacional de la Energía [1].

Figure 1. Expected progress towards larger-scale demonstration plants and possible commercialisation by 2020, after IEA experts [1].

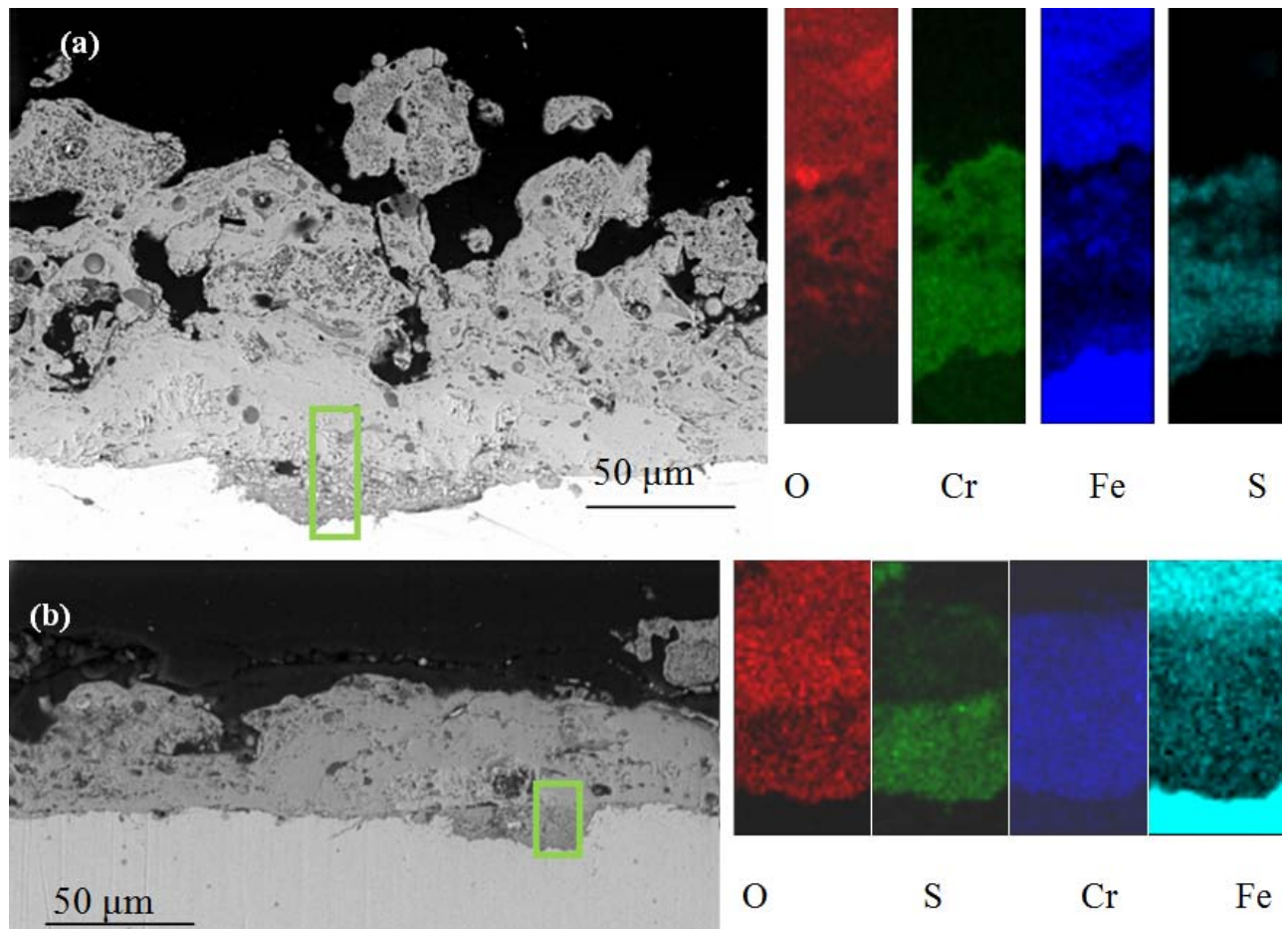
inorgánicas que volatilizan, acaban condensando sobre las baterías de intercambio formando el denominado ensuciamiento, también causante de corrosión y de pérdida de transmisión de calor por convección. Estos fenómenos, conocidos como escoriación y ensuciamiento (*slagging* y *fouling*) han sido ampliamente estudiados en combustión de carbón pulverizado por su repercusión en la operatividad y eficiencia de las plantas térmicas, especialmente en el caso de quemadores de bajo NO<sub>x</sub> que conducen a llamas de combustión subestequiométrica.

Las condiciones de oxicomustión suponen un cambio en el entorno químico de la corriente gaseosa que ha sido objeto de gran interés desde el punto de vista de su influencia en la evolución de la materia mineral del combustible y su incidencia sobre las superficies de intercambio, en dos niveles: en primer lugar, en lo referente a su incidencia en la oxidación y carburización y su efecto sobre la resistencia mecánica. En otro plano, su influencia sobre la deposición en forma de escoriación y ensuciamiento, y su incidencia sobre la corrosión.

Los materiales sobre los que se han realizado dichos estudios en condiciones de oxicomustión son tanto los materiales estructurales de las calderas subcríticas de combustión convencional (aceros ferríticos) y de las superficies de intercambio (aceros austeníticos), como aquellos específicos para calderas supercríticas (vapor a 565° y 250 bar), en las que la eficacia del ciclo de Rankine alcanza el

45% (aceros austeníticos y aleaciones de níquel). Además, esta eficacia puede verse aumentada en cuatro puntos cuando se encuentren materiales con resistencia térmica y mecánica necesaria para soportar vapor ultrasupercrítico, y en esa búsqueda se encuentran inmersas numerosas instituciones y empresas, con investigaciones tanto a escala laboratorio como en planta piloto de la resistencia de aleaciones ultraavanzadas y de diferentes métodos de soldadura y conformado.

Una de las principales incertidumbres de la operación en condiciones de oxicomustión que se planteó al inicio de los estudios de esa tecnología fue la influencia de las altas presiones parciales de CO<sub>2</sub> sobre toda esa química conocida de oxidación y de corrosión de las superficies metálicas. Se desarrolló una importante línea de investigación que permitiera avalar la posibilidad del retrofitting sobre plantas existentes o bien determinar los materiales estructurales más adecuados para los nuevos diseños. En la actualidad, se considera que a igualdad de temperatura, la oxicomustión no supone un aumento de riesgo en corrosión respecto de la combustión convencional, ni sobre la tendencia a la oxidación de los metales ni sobre la formación de depósitos corrosivos. En el caso de diseños en los que la corriente de recirculación de CO<sub>2</sub> se calcule para obtener un aporte de oxígeno mayor del 25% o superior, sí que se prevé un aumento de riesgo en la incidencia de la oxidación y de la corrosión, pero debido al inherente aumento de la temperatura



**Figura 2.** Ejemplo de estudios de corrosión en oxicomustión: microfotografías SEM y mapeado por elementos de cupones metálicos tratados con depósitos de pirrotita sobre acero SS409 envejecido durante 150 a 600°C, en (a) CO<sub>2</sub> y (b) aire.[5]

**Figure 2.** Examples of corrosion studies under oxycombustion conditions. Pyrrhotite deposited SS409 aged for 150 hours, (a) aged at 600°C in CO<sub>2</sub> and elemental mapping detailed magnification, (b) aged at 600°C in air and elemental mapping detailed magnification.[5]

y no por riesgo químico. La solución a este riesgo pasa por una selección adecuada de los materiales estructurales.

Otro aspecto estudiado es la carburización del metal de los tubos, debida a la alta presión parcial del CO<sub>2</sub> que produce su difusión a través de la capa protectora de óxido. Algunos estudios de este tipo se han hecho a escala de laboratorio, en hornos con muestras de diferentes materiales, exponiéndolas a diferentes atmósferas de CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> y HCl. Con resultados algo dispares en este campo, se considera que la carburización del metal no va ser un problema en la futura implementación de la oxicomcombustión.

**3. Un paso más hacia emisiones negativas: oxicomcombustión de carbón y biomasa en lecho fluidizado. La incertidumbre de la corrosión.**

La oxicomcombustión de carbón también ha sido estudiada en quemadores de lecho fluidizado, por las numerosas ventajas que esta tecnología tiene respecto de la combustión de carbón pulverizado para combustibles *difficiles*, ya que permite versatilidad de calidad de combustibles, sus mezclas y además es adaptable a la cocombustión de carbón y biomasa. Además, facilita la limpieza de gases por la posibilidad de adición de sorbentes para la retención de azufre. Otra de las ventajas es que existe gran experiencia previa, con diversas plantas piloto instaladas para estudios teóricos (emisiones, mercurio, eficiencia, cinéticas, depósitos).

Por todo ello, se considera que la tecnología de lecho fluidizado circulante es la más adaptable a la cocombustión de carbón y biomasa en condiciones oxyfuel, alcanzando así la posibilidad de emisiones negativas de CO<sub>2</sub> en la producción de energía eléctrica. La investigación en este campo se ha desarrollado en aquellos centros expertos en combustión en lecho fluidizado, aplicando las condiciones de oxicomcombustión para estudiar todos los aspectos teóricos y operacionales de la tecnología. Además, en nuestro país se encuentre instalada la única planta mundial de demostración de lecho fluidizado circulante en oxicomcombustión, el proyecto CIUDEN, con Foster-Wheeler como proveedor de la tecnología de lecho fluidizado circulante, y en su programa experimental también incluye la cocombustión de carbón con biomasa y la demostración de su viabilidad.

La experiencia previa en combustión convencional indica que la biomasa, especialmente de ciclo biológico corto como es la biomasa herbácea y los residuos agrícolas, implica un alto riesgo de corrosión por la presencia de sales alcalinas, especialmente KCl, que aporta al medio un alto contenido en cloro volátil responsable de una elevada incidencia de oxidación activa no controlada, con el consiguiente deterioro de los materiales metálicos de intercambio. De hecho este fenómeno es el que resulta limitante para el uso de la biomasa agrícola en muchos casos tanto en estudios teóricos como en usos comerciales. Es por ello que la aplicación de la tecnología oxy-CFB requiere un profundo estudio de la evolución de la materia mineral con la temperatura y la interacción de los distintos combustibles para minimizar la incertidumbre sobre el riesgo de deposición y corrosión en los lechos fluidizados circulantes en

oxicomcombustión

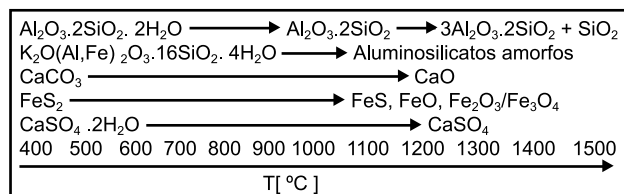
**Tabla 1.** Comparativa de la composición mineral de un carbón subbituminoso con biomasa herbácea y lignocelulósica, indicativa de su riesgo químico por corrosión en combustión.[6]

**Table 1.** Comparison of elemental composition of coal and two biomass mineral matter as indication of corrosion risk in combustion.[6]

g/GJ	Carbón		Biomasa	
		Herbácea	Lignocelulósica	
Al	16.89	0.53	0.83	
Ti	0.50	0.01	0.01	
Fe	8.16	0.32	0.03	
Mg	0.86	1.75	0.88	
Ca	4.31	5.13	5.76	
Na	2.26	0.63	0.13	
K	3.08	15.24	1.28	
Si	46.62	34.34	0.17	
S	35.96	1.45	0.47	
Cl	1.35	4.73	0.15	

**4. Problemas operacionales asociados a la material mineral de los combustibles en oxicomcombustión conjunta de carbón y biomasa.**

El inventario de sólidos en el lecho de un combustor de lecho fluidizado, sea burbujeante o circulante, está compuesto mayoritariamente por el agente fluidificante, generalmente arena (sílice), por el sorbente (generalmente óxido de calcio) y en mucha menor medida, por las cenizas. Todo ello sometido a una temperatura de entre 800° a 1000°C. Las atmósferas ricas en O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> van a modificar el comportamiento de diversos compuestos presentes en las cenizas, como por ejemplo una mayor formación de CaCO<sub>3</sub> y FeCO<sub>3</sub>, agentes que reducen la viscosidad de los aluminosilicatos, promoviendo la sinterización de los depósitos debido a una mayor cohesividad. Además, la recirculación de gases de escape hacia el reactor, para proporcionar la fracción de CO<sub>2</sub> necesaria en la mezcla, implica una reintroducción de especies como el NOx, CO y SO<sub>2</sub> en la corriente del comburente, cuya mayor concentración puede alterar los procesos de deposición y de corrosión, por combinación con las especies alcalinas y los compuestos volátiles clorados.



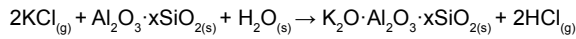
**Figura 3.** Evolución de las especies minerales mayoritarias del carbón con la temperatura sobre la que puede interferir el CO<sub>2</sub> [7].

**Figure 3.** Coal mineral matter constituents evolution with temperature possibly influenced by CO<sub>2</sub> high partial pressure [7].

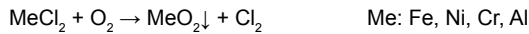
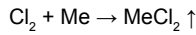
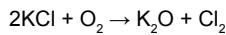
En el caso de la cocombustión con biomasa, se encuentran otros problemas inherentes a la propia naturaleza del material inorgánico de los combustibles y el lecho. La material mineral de la biomasa es rica en sales alcalinas, especialmente cloruro potásico, que se liberan a la temperatura de combustión. Esto no sucede en el caso de los carbones, donde los elementos alcalinos permanecen asociados a aluminosilicatos hasta temperaturas de 950-1000°C, lo que está por encima de las temperaturas habituales

de operación en reactores de lecho fluido.

Puede producirse la reacción de óxidos, hidróxidos y carbonatos de metales alcalinos con el material inerte del reactor (silicatos y aluminosilicatos), dando lugar a la formación de especies con temperaturas de fusión en el rango de las temperaturas de operación típicas en lechos fluidos.



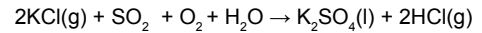
Esto puede causar aglomeraciones de partículas que pueden afectar seriamente a la fluidodinámica del reactor. Por otra parte, el cloro liberado de la materia mineral de la biomasa también supone un gran riesgo de corrosión sobre las superficies de intercambio. Las sales alcalinas volátiles condensan sobre los tubos generando una aceleración en la oxidación, fenómeno denominando oxiclорinación, por formación de cloruros metálicos de hierro, cromo o níquel, según las características del material empleado en los tubos, que en contacto con el aire se oxida [8]:



Asimismo, la corrosión puede originarse por reacción de los cloruros alcalinos con la propia capa de óxido, ya sea en fase gas o por condensación sobre la pared del tubo, liberando HCl y produciendo el efecto anteriormente descrito. La oxiclорinación activa ha sido profundamente estudiada por los grupos expertos en combustión de biomasa, ya que supone un limitante muy importante en la implementación de esa tecnología de obtención de electricidad renovable [10].

La cocombustión de carbón con biomasa supone el aporte de óxido de azufre al entorno químico del

gas, favoreciendo la sulfatación de los elementos alcalinos en fase gas. Con ello se forman aerosoles de sulfatos alcalinos que condensarán sobre las superficies de intercambio. Este fenómeno puede conducir a un aumento del ensuciamiento, pero desde luego hace disminuir el impacto por depósitos de cloro.



La intervención de altas presiones parciales de CO<sub>2</sub> puede influir en la química del ensuciamiento y en su magnitud, por lo que es una línea de investigación en desarrollo [11].

### 5. Riesgo químico de los materiales refractarios en cocombustión y oxicomustión.

Una parte fundamental en el diseño de los lechos fluidizados ha sido el revestimiento refractario que cubre la parte baja del hogar protegiendo las paredes de la caldera de la erosión debida al material del lecho. La selección de los materiales estructurales siempre se ha encaminado a la optimización de las propiedades de resistencia mecánica adecuadas a las temperaturas de trabajo, consistente en hormigones densos de alúmina refractaria, moldeable in situ o bien instalado como ladrillos precocidos. Desde los inicios de la tecnología en los años 80 hasta los 90 estos materiales han requerido unas tareas de mantenimiento y reemplazo según lo previsto para la combustión de carbón. Sin embargo, con la introducción de la cocombustión de otros combustibles como biomasa o residuos, se comenzaron a experimentar fallos inesperados por erosión y fractura, que incrementaban la indisponibilidad y los costes operacionales. Se encontró que los elementos alcalinos que vaporizan durante la combustión penetran por los poros del revestimiento, formando aluminosilicatos alcalinos (feldespatos como la leucita KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>)

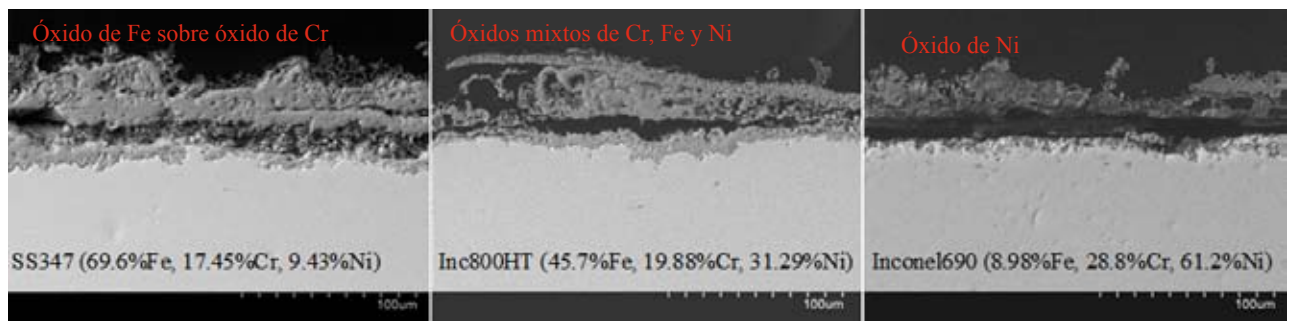


Figura 4. Ejemplo de estudios de oxiclорinación por ataque de KCl a 560°C en atmósfera de CO<sub>2</sub>, sobre diferentes materiales metálicos. Caracterización de las capas oxidadas mediante SEM [9].

Figure 4. Example of oxychlorination studies due to KCl attack at 550°C in CO<sub>2</sub> over different metallic coupons, and chemical characterization of oxidation scales by SEM [9].

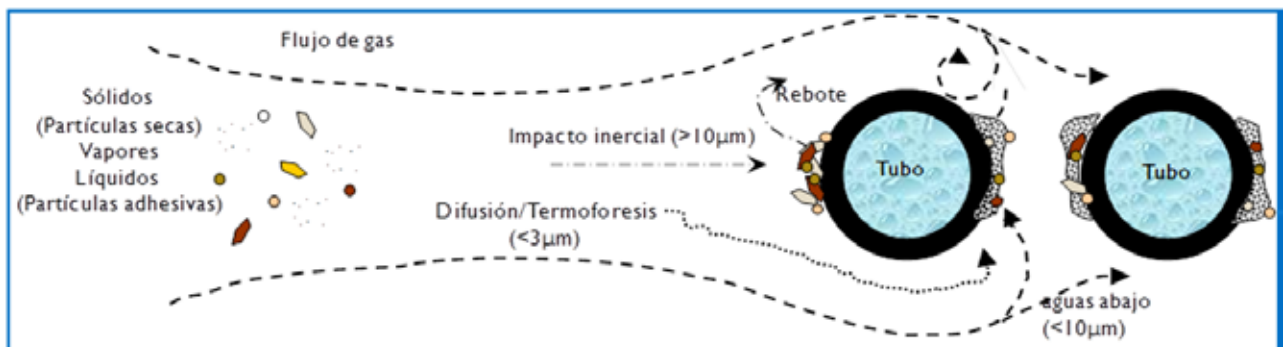
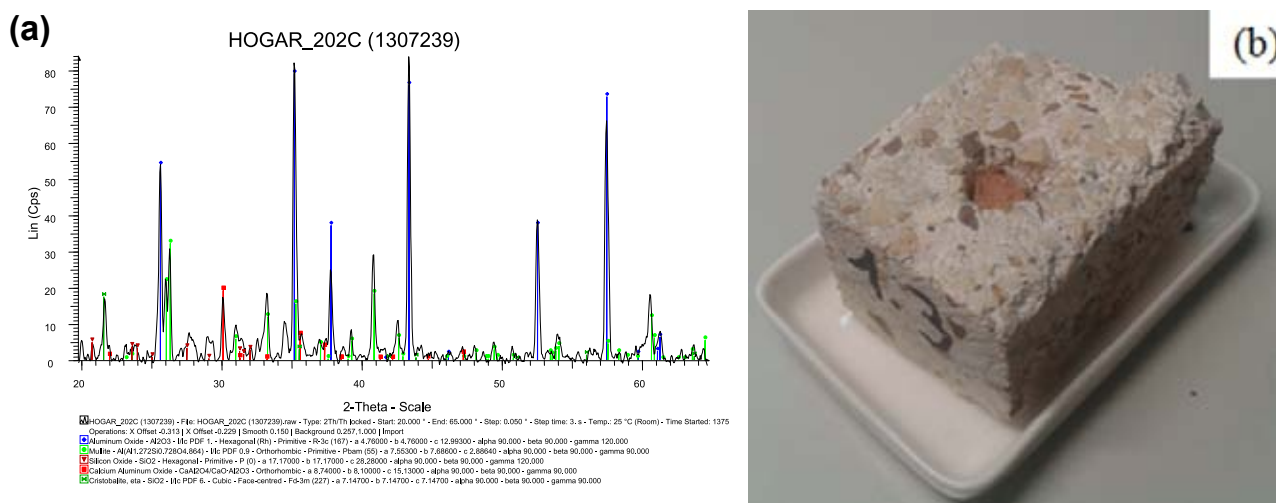


Figura 5. Mecanismo de ensuciamiento sobre las superficies de los tubos de intercambio de los supercalentadores [7].

Figure 5. Fouling mechanism on superheater surfaces [7].



**Figura 6.** (a) XRD de material refractario de hogar de CFB y (b) tratamiento de ataque con materia mineral de antracita a 1000°C en CO<sub>2</sub>, para su posterior caracterización por SEM [9].

**Figure 6.** (a) XRD of refractory material from a CFB lining and (b) chemical attack with antracite mineral matter at 1000°C in CO<sub>2</sub>, for further characterization by SEM [9].

con la subsiguiente expansión volumétrica, lo que conduce a microgrietas que debilitan la estructura. Este fenómeno de aumento de la erosión mecánica iniciada por corrosión es característico de la combustión de biomasa forestal, y en la actualidad se considera que el uso de residuos agrícolas, con mayor contenido en alcalinos, puede empeorar este fenómeno. Se considera que el uso de refractarios de mayor ratio sílica/alúmina tipo mullita (3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>) puede conducir a menor porosidad a la penetración de alcalinos por la formación de feldespatos (kaliofilita KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>) que sellan la superficie, pero que a su vez comprometen la resistencia mecánica[12]. El carburo de silicio también se considera resistente a la corrosión por alcalinos, pero presenta peores características de expansión térmica. En la actualidad se está estudiando el comportamiento en servicio de estos materiales cerámicos en condiciones de oxidación, ya que el entorno químico que confiere la alta presión parcial de CO<sub>2</sub> puede influir en la desvolatilización de las especies alcalinas así como en la reactividad de los aluminosilicatos [9].

El aumento de la resistencia de los materiales conocidos así como la búsqueda de nuevas formulaciones adaptadas al caso de la oxidación, como la adición de agentes tipo zircona, serán la clave para la futura aplicación a escala comercial de la combustión en lecho fluido circulante de mezclas de carbón con biomasa agrícola en condiciones de oxidación.

## 6. Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por el Ministerio de Economía y Competitividad (Proyectos ENE2012-39114-C02-01 y -02).

## 7. Bibliografía

- [1] Davidson RM, Santos SO, IEA Coal Research. Clean Coal Centre. Oxyfuel combustion of pulverised coal (CCC/168) Ed.: International Energy Agency Coal Research, 2010.
- [2] Toftgaard MB, Brix J, Jensen PA, Glarborg P, Jensen AD. Oxy-fuel combustion of solid fuels. Progress in Energy and Combustion Science 2010; 36(5):581–625.
- [3] Santos S. CO<sub>2</sub> Capture Technologies for Coal and Gas Fired Power Station. The Challenges Ahead., IEA Greenhouse Gas R&D Programme, APEC/ADB Joint

Workshop 13-14 December 2011 Hanoi.

- [4] Lupinez C, Guedea I, Bolea I, Díez LI, Romeo LM. Experimental study of SO<sub>2</sub> and NO<sub>x</sub> emissions in fluidized bed oxy-fuel combustion. Fuel Processing Technology 2013;106:587-594.
- [5] Mayoral MC, Andrés JM, Izquierdo MT, Rubio B. Pyrrhotite deposition through thermal projection to simulate iron sulphide slagging in oxyfuel combustion. Fuel 2012;101:197-204.
- [6] Mayoral MC. Materiales estructurales en combustión y oxidación de carbón y biomasa. Curso Tecnologías Avanzadas en la Generación Limpia de Energía, Grupo Español del Carbón. Zaragoza, 12 de Junio de 2013.
- [7] Barnes I, IEA Coal Research. Clean Coal Centre. Slagging and fouling in coal-fired boilers. (CCC/147) Ed.: International Energy Agency Coal Research, 2009.
- [8] Mayoral MC, Andrés JM, Belzunce J, Higuera V. 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 2006;48(6):1319-1336.
- [9] Mayoral MC, Andrés JM, Gimeno MP, Díez LI. *Chemical challenges to metallic and ceramic materials in oxyfuel-cofiring CFB combustors*. 3rd Oxyfuel Combustion Conference, Ponferrada, Septiembre 2013
- [10] Vainikka P, Silvennoinen J, Taipale R. Halide aerosols in circulating fluidised bed co-combustion. Role of coal bound kaolin. Fuel Processing Technology 2011;92(9):1738-1749.
- [11] Fryda L, Sobrino C, Cieplik M. Study on ash deposition under oxyfuel combustion of coal/biomass blends. Fuel 2010;89(8):1889-1902.
- [12] Andreas WR. *CFB Refractory Improvements for Biomass Co-Firing*. Foster Wheeler North America Corp.

[http://www.fwc.com/publications/tech\\_papers/files/TP\\_CFB\\_09\\_13.pdf](http://www.fwc.com/publications/tech_papers/files/TP_CFB_09_13.pdf)