

**Lucía Montenegro Mateos**

**Determinación del  
riesgo de auto-combustión  
en almacenamiento de biomásas  
para la producción de gas  
mediante gasificación**

TESIS DOCTORAL  
2014



UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE MADRID  
Escuela Técnica Superior  
de Ingenieros de Minas y Energía



**DEPARTAMENTO DE ENERGÍA Y COMBUSTIBLES**

**ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS DE MINAS Y ENERGÍA**

**UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE MADRID**

**DETERMINACIÓN DEL RIESGO DE AUTO-  
COMBUSTIÓN EN ALMACENAMIENTO DE  
BIOMASAS PARA LA PRODUCCIÓN DE GAS  
MEDIANTE GASIFICACIÓN**

**TESIS DOCTORAL**

**Autor: LUCÍA MONTENEGRO MATEOS**

**Ingeniero de Minas**

**Director: JAVIER GARCÍA TORRENT**

**Dr. Ingeniero de Minas**

**2014**

Fotografía de portada: Sherwood Park Biomass/Nat Gas District Heating Project  
Por cortesía de David Dodge, Green Energy Futures, bajo Licencia Creative Commons



*A Jorge y a María,  
por ser la luz que iluminan cada amanecer*



## AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mi más sincero agradecimiento al Doctor Javier García Torrent, bajo cuya dirección se ha desarrollado esta tesis, por su confianza y constante asesoramiento, por poner a mi alcance todos los medios para poder desarrollar los ensayos que se han llevado a cabo en esta tesis y por su inagotable apoyo para que esta Tesis llegue a su punto final.

Al Laboratorio Oficial Madariaga, por poner a mi disposición todos sus equipos, tanto humanos como materiales, así como sus conocimientos y tiempo para llevar a cabo el desarrollo de esta Tesis.

Todo mi agradecimiento a aquellos investigadores del CIEMAT que, sin estar involucrados de forma directa en esta Tesis, me han aportado todo su conocimiento y han dedicado parte de su tiempo y trabajo de forma desinteresada para ayudarme de forma incondicional a esta causa. También a aquellos que, con su falta de implicación en este proyecto, me han enseñado a crecer ante las dificultades.

A María Luisa, por recordarme cada día que sólo se pierde la lucha que se abandona y así darme razones para seguir luchando y llegar hasta aquí. Por su tiempo, su sonrisa y todo el apoyo que me ha brindado.

A mis amigos, que siempre han estado cuando les he necesitado y a los que espero poder compensar mi ausencia en estos años.

A mis padres, por todos los motivos imaginables, por sus enseñanzas, por su apoyo incondicional, por sus noches de vigilia en los momentos de dificultad, por la lucha sin cuartel que están llevando a cabo contra las enfermedades, para poder seguir despertando cada mañana y seguir apoyándome en cada paso de este camino que es la vida. A mi hermano Néstor, porque siempre ha estado y siempre está, en cada momento de mi vida.

Al resto de mi familia que con paciencia han aguantado disertaciones sobre las bondades del tema de esta Tesis y que han ofrecido siempre sus mejores consejos y sonrisas en todo momento.

A Prematecnica, equipo del que formo parte y que Compartimos Valores, por haber sido partícipe y haberme ayudado de manera inimaginable a la culminación de todo esto.

A mi marido, la persona que más ha sufrido esta Tesis, tanto o más que yo, y que más me ha ayudado a no tirar la toalla para seguir adelante. Por todos sus minutos que han sido míos y porque su presencia hace que reine la calma después de las tempestades y que siempre haya sonrisas alumbrando mi camino.

A mi hija, porque es la razón de mi existir. Todo el tiempo que te ha robado este proyecto espero poder recuperarlo.



---

## ÍNDICE

RESUMEN .....	1
ABSTRACT .....	3
LISTADO DE PUBLICACIONES.....	5
1. INTRODUCCIÓN .....	7
1.1. La biomasa como fuente de energía. Producción y consumo. ....	7
1.2. Tipos de biomasa.....	12
1.2.1. Residuos forestales.....	14
1.2.2. Residuos agrícolas .....	14
1.2.3. Residuos de industrias forestales y agrícolas.....	15
1.2.4. Cultivos energéticos .....	15
1.3. Técnicas de aprovechamiento termoquímico de biomasa .....	15
1.3.1. Combustión .....	18
1.3.2. Pirólisis.....	18
1.3.3. Torrefacción .....	19
1.3.4. Gasificación .....	19
1.4. Fundamentos del proceso de gasificación .....	20
1.4.1. Etapas de la gasificación.....	20
1.4.2. Tipos de gasificadores .....	21
1.4.3. Parámetros de operación .....	22
1.4.4. Criterios de selección de biomasa para gasificación .....	23
1.4.5. Composición del gas de síntesis .....	25
1.5. Técnicas de almacenamiento de combustibles en instalaciones de generación.....	25
1.6. Riesgos asociados al almacenamiento de combustibles.....	26
1.7. Riesgo de auto-combustión de combustibles sólidos.....	33
2. OBJETIVOS Y ALCANCE .....	35
3. ANTECEDENTES .....	37
3.1. Mejora del rendimiento de gas de síntesis .....	37

---

3.1.1.	Captura de CO <sub>2</sub> en post-combustión.....	37
3.1.2.	Captura de CO <sub>2</sub> en combustión con oxígeno (Oxyfuel).....	38
3.1.3.	Captura de CO <sub>2</sub> en pre-combustión .....	38
3.2.	Riesgo de atmósfera explosiva en instalaciones con calderas de gas.....	41
3.2.1.	Clasificación de las áreas de riesgo .....	42
3.2.1.1.	Áreas en las que pueden formarse atmósferas explosivas.....	42
3.2.1.2.	Clasificación de las áreas de riesgo .....	42
3.2.2.	Instalaciones industriales de generación de energía .....	43
3.2.2.1.	Cámaras de combustión.....	44
3.2.3.	Riesgos de explosión en una caldera.....	44
3.2.3.1.	Tren de válvulas.....	45
3.2.3.2.	Elementos para la clasificación de zonas .....	47
3.2.3.3.	Fugas de combustible hacia el exterior del tren de válvulas .....	52
3.2.3.4.	Acumulación de combustible hacia el interior de la caldera .....	53
3.2.4.	Medidas de prevención para explosiones.....	54
3.2.4.1.	Fugas hacia el exterior.....	54
3.2.4.2.	Fugas hacia el interior. Sistema BMS .....	55
4.	METODOLOGÍA.....	57
4.1.	Selección de las biomásas .....	57
4.2.	Análisis químico de las muestras .....	65
4.2.1.	Humedad.....	65
4.2.2.	Análisis inmediato .....	66
4.2.2.1.	Cenizas 550 °C .....	66
4.2.2.2.	Volátiles 950 °C.....	66
4.2.2.3.	Carbono fijo.....	66
4.2.3.	Análisis elemental .....	66
4.2.3.1.	Carbono (C), hidrógeno (H) y nitrógeno (N).....	66
4.2.3.2.	Cloro (Cl) y/o azufre (S) .....	66
4.2.4.	Poder calorífico.....	67
4.2.4.1.	Poder calorífico en base seca .....	67

---

---

4.2.5.	Análisis de elementos inorgánicos en biomasa y en ceniza de biomasa .....	67
4.3.	Análisis físico de las muestras .....	67
4.3.1.	Distribución de tamaño de partículas. Granulometría.....	68
4.3.2.	Microscopio electrónico de barrido .....	71
4.3.3.	AnalySIS .....	73
4.3.3.1.	Medidas de parámetros .....	76
4.4.	Análisis térmico de las muestras .....	79
4.4.1.	Termogravimetría.....	80
4.4.1.1.	Termogravimetría con oxígeno .....	82
4.4.1.2.	Evaluación de la susceptibilidad: Energía de activación (Ea) .....	83
4.4.2.	Calorimetría diferencial de barrido .....	84
5.	RESULTADOS EXPERIMENTALES .....	87
5.1.	Análisis químicos .....	87
5.2.	Análisis físicos.....	92
5.2.1.	Evaluación del ensayo de granulometría .....	92
5.2.2.	Factor de forma .....	94
5.3.	Ensayos térmicos.....	96
5.3.1.	Evaluación del ensayo de termogravimetría convencional .....	96
5.3.2.	Evaluación del ensayo de termogravimetría con oxígeno .....	107
5.3.3.	Evaluación del ensayo de calorimetría diferencial de barrido .....	112
5.3.4.	Ensayos térmicos y relación carbono - oxígeno .....	120
6.	CONCLUSIONES .....	123
6.1.	Líneas de investigación futuras .....	124
7.	REFERENCIAS .....	125
	ANEXOS .....	133

---



---

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 Efecto invernadero (Fórum Atómico Nacional) .....	7
Figura 2: Ciclo del carbón .....	10
Figura 3: Fuentes de biomasa .....	13
Figura 4: Clasificación de las fuentes de biomasa .....	14
Figura 5: Clasificación de los métodos de extracción de energía de la biomasa .....	16
Figura 6: Esquema de aplicaciones de las biomasas .....	17
Figura 7: Diferentes tipos de gasificadores .....	21
Figura 8: Triángulo de Fuego.....	27
Figura 9: Calor disipado y generado del material .....	29
Figura 10: Tecnologías de captura de CO <sub>2</sub> .....	37
Figura 11: Efecto de la temperatura en la conversión de CO .....	40
Figura 12: Esquema de utilización de un generador de vapor.....	43
Figura 13: Línea de suministro de combustible .....	45
Figura 14: Línea de suministro de combustible al quemador .....	46
Figura 15: Esquema del procedimiento para clasificación de zonas.....	47
Figura 16: Mortero de ágata .....	57
Figura 17: Molino de discos .....	57
Figura 18: Viruta de pino (recepción y fracción < 500 μm).....	58
Figura 19: Brassica (recepción y fracción < 500 μm).....	58
Figura 20: Residuo de planta aromática (recepción y fracción < 500 μm) .....	59
Figura 21: Astilla de chopo (recepción y fracción < 500 μm).....	60
Figura 22: Paja de trigo molida (recepción y fracción < 500 μm)) .....	60
Figura 23: Paja de trigo (recepción) .....	61
Figura 24: Cáscara de almendra tipo 1 (recepción y fracción < 500 μm).....	61

---

---

Figura 25: Cáscara de almendra tipo 2.....	62
Figura 26: Cáscara de almendra tipo 3.....	62
Figura 27: Harina de granilla de uva.....	63
Figura 28: Hueso de aceituna.....	63
Figura 29: Trituradora de mandíbulas.....	64
Figura 30: Orujillo.....	64
Figura 31: Analizador de partículas Mastersizer 2000.....	68
Figura 32: Diagrama Mastersizer 2000.....	69
Figura 33: Histograma de difracción de la luz.....	70
Figura 34: Esquema del SEM.....	72
Figura 35: Imagen Microscopio Electrónico de Barrido.....	73
Figura 36: Detección de partículas mediante analySIS (AFR019).....	74
Figura 37: Partículas detectadas en analySIS (AFR019).....	75
Figura 38: Área.....	77
Figura 39: Diameter Outer Max.....	77
Figura 40: ECD.....	78
Figura 41: Pirólisis de la biomasa.....	79
Figura 42: Termobalanza.....	80
Figura 43: Principales tipos de curvas termogravimétricas.....	81
Figura 44: Comparación ensayos de TG en corriente de aire y en corriente de oxígeno.....	83
Figura 45: Gráfico de pérdida de peso frente a temperatura. Determinación de $E_a$ .....	84
Figura 46: Equipo de calorimetría diferencial de barrido.....	85
Figura 47: Diagrama ternario análisis elemental (C, O, H).....	89
Figura 48: Distribución granulométrica AFR003.....	92
Figura 49: Termogravimetría de viruta de pino.....	97
Figura 50: Influencia de la compactación sobre TG.....	98

---

Figura 51: TI vs Análisis químico y físico.....	102
Figura 52: TDM_HC vs Análisis químico y físico .....	103
Figura 53: TDM_HV vs Análisis químico y físico .....	104
Figura 54: TDM_L vs Análisis químico y físico .....	105
Figura 55: Evaluación del ensayo de termogravimetría con corriente de oxígeno .....	107
Figura 56: Gráfico TGO frente a Ea.....	110
Figura 57: TGO vs Análisis químico y físico .....	111
Figura 58: Evaluación de calorimetría diferencial de barrido .....	112
Figura 59: Dispersión resultados TFE .....	116
Figura 60: TIE vs Análisis químico y físico.....	117
Figura 61: TCP vs Análisis químico y físico .....	118
Figura 62: TFE vs Análisis químico y físico.....	119
Figura 63: Temperaturas vs Relación C:O .....	121



---

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1: Tasas y grados de escape para componentes de la línea del quemador .....	48
Tabla 2: Procedimiento para la suma de fuentes de escapes múltiples primarias .....	49
Tabla 3: Pérdidas máximas iniciales en aparatos de gas (20 °C) .....	50
Tabla 4: Eficacia de ventilación .....	51
Tabla 5: Clasificación según ventilación .....	52
Tabla 6: Biomosas seleccionadas .....	65
Tabla 7: Parámetros estadísticos obtenidos mediante analySIS (AFR019) .....	76
Tabla 8: Principales técnicas de análisis térmico .....	79
Tabla 9: Parámetros empleados en el ensayo de termogravimetría convencional.....	80
Tabla 10: Parámetros empleados en el ensayo de calorimetría diferencial de barrido .....	85
Tabla 11: Análisis químico .....	88
Tabla 12: Elementos en cenizas expresado en tanto por ciento .....	90
Tabla 13: Metales traza expresados en ppm (mercurio en ppb) .....	91
Tabla 14: Distribución granulométrica .....	93
Tabla 15: Estadísticos del factor de forma .....	95
Tabla 16: Temperatura de máxima pérdida de peso TG .....	99
Tabla 17: Valores considerados TG .....	101
Tabla 18: Resultados obtenidos del ensayo de termogravimetría con corriente de oxígeno ..	109
Tabla 19: Resultados obtenidos en DSC .....	113
Tabla 20: Valores de TDM en el ensayo TG .....	115



## RESUMEN

En la actualidad más del 80 % de la energía eléctrica empleada en el mundo se obtiene a partir de combustibles de origen fósil. Sin embargo, estas fuentes de energía (gas natural, el carbón o el petróleo) presentan problemas de emisión de cantidades importantes de contaminantes a la atmósfera como CO<sub>2</sub>, NOx y SOx. Estas emisiones están llevando a intentar reducir las emisiones enfocando el consumo a la utilización de fuentes de energía renovable, menos dañinas para el ambiente como la energía solar, la eólica, la biomasa, etc.

En los almacenamientos de biomasa, ésta es potencialmente capaz de absorber oxígeno produciendo reacciones exotérmicas de oxidación. Si el calor producido en estas reacciones no se disipa adecuadamente, provoca un auto-calentamiento de la materia orgánica que puede ser causa de descomposición e inflamación. En el ámbito de la posible auto-combustión en el almacenamiento y manipulación de las biomásas existen diversos factores que influyen en la susceptibilidad térmica de las biomásas, es decir, en su tendencia a la oxidación y posterior inflamación de la materia.

Esta Tesis Doctoral pretende evaluar el riesgo de auto-combustión de las biomásas almacenadas, para su uso en procesos de gasificación. En este estudio se ha trabajado con biomásas de origen agrícola, forestal y residual empleadas en procesos industriales de gasificación con distinta composición química.

Los métodos empleados se han basado en técnicas clásicas de termogravimetría, calorimetría diferencial de barrido, análisis de composición y morfología.

Con estos ensayos se pretende definir un rango de temperaturas lo más estrecho posible donde las muestras presentan mayor susceptibilidad a un calentamiento espontáneo que puede derivar en auto-combustión, en función de las distintas propiedades estudiadas de las biomásas, para poder servir así de herramienta de evaluación y análisis del riesgo de auto-combustión.

Como conclusión se muestran umbrales y valores que relacionan las propiedades físicas y químicas de las biomásas estudiadas en su auto-combustión, analizando la influencia de los procesos de preparación de las biomásas sobre las variables que caracterizan su susceptibilidad térmica.



## ABSTRACT

Currently over 80 % of energy used in the World is derived from fossil fuels. However these energy sources (natural gas, coal and fuel oil) have problems issuing significant amounts of pollutants to the atmosphere as CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> and Sox. These emissions are getting to try to reduce them focusing on the use of renewable energy sources, less harmful to the environment such as solar, wind, biomass, etc.

Biomass storages are potentially able to absorb oxygen to produce exothermic oxidation reactions. If the generated heat in these reactions is not properly dispersed, causes a self-heating of the organic matter that can cause breakdown and ignition. Regarding the likelihood of possible self-combustion in the storage and handling of the biomass there are several factors which have influence in biomass thermal susceptibility, i.e. its tendency to oxidation and subsequent ignition of the substance.

This Thesis aims to assess the risk of self-combustion of stored biomass for use in gasification processes. In this study it has worked with biomass from agriculture, forestry and waste industrial origin used in gasification processes with different chemical composition.

Methods employed were based on classical techniques of thermogravimetry, differential scanning calorimetry, analysis of composition and physical analysis as shape factor and particle size distribution.

These laboratory tests want to define a gap of temperatures as narrow as possible where samples have higher susceptibility to spontaneous heating, which could imply a self-combustion, depending on different analyzed properties of biomass. Resulting data could be used as self-combustion risk assessment and analysis tool.



---

## LISTADO DE PUBLICACIONES

Este trabajo de investigación ha dado lugar a las siguientes publicaciones:

### ARTÍCULOS EN REVISTAS

- D. Barletta, A. Diaz, L. Esposito, L. Montenegro, J. M. Sanchez, M. Poletto: "Characterisation of Flow Properties of Coal-Petcoke-Biomass Mixtures for Co-firing". CHEMICAL ENGINEERING TRANSACTIONS, vol. 32, 2013 (DOI: 10.3303/CET1332255)
- M. Maroño, Y. Torreiro, L. Montenegro, J.M. Sánchez: "Lab-scale tests of different materials for the selection of suitable sorbents for CO<sub>2</sub> capture with H<sub>2</sub> production in IGCC processes". FUEL. Abril 2013 (DOI: 10.1016/j.fuel.2013.03.067).
- J.M. Sánchez, M. Maroño, D. Cillero, L. Montenegro, E. Ruiz: "Laboratory- and bench-scale studies of a sweet water-gas-shift catalyst for H<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> production in pre-combustion CO<sub>2</sub> capture". FUEL. Marzo 2012 (DOI: 10.1016/j.fuel.2012.02.060)
- J. García Torrent, E. Querol Aragón, C. Fernández Ramón, L. Montenegro Mateos, C. Azpeitia Muñoz: "Análisis de Atmósferas Explosivas en Instalaciones Industriales con Calderas de Gas". INGENIERÍA QUÍMICA (Vol. 447). Mayo 2007

### PONENCIAS EN CONGRESOS

- L. Montenegro Mateos, J. García Torrent, J. Castilla Gómez, N. Fernández Áñez, L. Medic Pejic: "Physical characteristics of biomass and its influence in triggering of its self-combustion". International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM. Bulgaria. Junio 2013.
- L. Montenegro Mateos, E. Querol Aragón, L. Medic Pejic, J. García Torrent: "Influential factors in determination of biomass thermal susceptibility by thermal analysis". National Symposium on Handling and Hazards of Materials in Industry (HANHAZ2012). Satellite event to the International Congress of Chemical Engineering (ANQUE-ICCE 2012). Sevilla, Junio 2012.
- M. Maroño, Y. Torreiro, L. Montenegro, J.-M. Sánchez: "Lab-scale studies for regenerable sorbent selection for CO<sub>2</sub> capture with H<sub>2</sub> production in IGCC processes". 5th International Freiberg Conference on IGCC & xTL Technologies. Leipzig (Alemania), Mayo 2012.
- J.-M. Sánchez, M. Maroño, D. Cillero, L. Montenegro, E. Ruiz: "Pre-combustion CO<sub>2</sub> capture: Laboratory- and Bench-scale Studies of a Sweet Water-Gas-Shift Catalyst for H<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>". International Conference on Clean Science and Technology (ICCS&T). Oviedo, Octubre 2011.
- J.-M. Sánchez, M. Maroño, D. Cillero, L. Montenegro, E. Ruiz: "WGS Catalytic Studies for H<sub>2</sub> Enrichment and CO<sub>2</sub> Capture Ready Production in Pre-Combustion Fuel Decarbonisation Concept". Fifth International Conference on Clean Coal Technology CCT 2011. Zaragoza, Mayo 2011.



# 1. INTRODUCCIÓN

## 1.1. La biomasa como fuente de energía. Producción y consumo.

El rápido desarrollo de la tecnología y la industrialización enfrenta a la humanidad a dos principales preocupaciones: dependencia de las fuentes de energía fósiles y deterioro del medioambiente. En la actualidad más del 80 % de la energía eléctrica empleada en el mundo se obtiene a partir de combustibles de origen fósil [1]. Sin embargo, estas fuentes de energía presentan problemas importantes. Los combustibles fósiles (gas natural, el carbón o el petróleo) emiten cantidades importantes de contaminantes a la atmósfera como  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}_x$  y  $\text{SO}_x$ . El principal inconveniente es la emisión a la atmósfera de grandes cantidades de  $\text{CO}_2$ , contribuyendo al conocido “efecto invernadero” y al cambio climático. Sin embargo, debido a la cada vez mayor demanda energética, su utilización es imprescindible [2, 3].

El efecto invernadero es el fenómeno por el cual el vapor de agua, el dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), el metano ( $\text{CH}_4$ ) entre otros gases que se encuentran en la atmósfera absorben la radiación solar y aún permitiendo que ésta llegue a la Tierra, su alta concentración impide que parte de esa radiación pueda volver al espacio, reflejándose nuevamente. El exceso de gases de efecto invernadero en la atmósfera es el responsable de problemas ambientales graves como el continuo aumento del nivel de la altura del agua en el mar, del incremento de maremotos, inundaciones, etc. Entre los gases de efecto invernadero, el  $\text{CO}_2$  es el mayor contribuyente del calentamiento global y tiene el mayor impacto negativo con aproximadamente el 55 % del calentamiento global. Sólo el  $\text{CO}_2$  es responsable aproximadamente del 64 % del aumento del efecto invernadero [4].

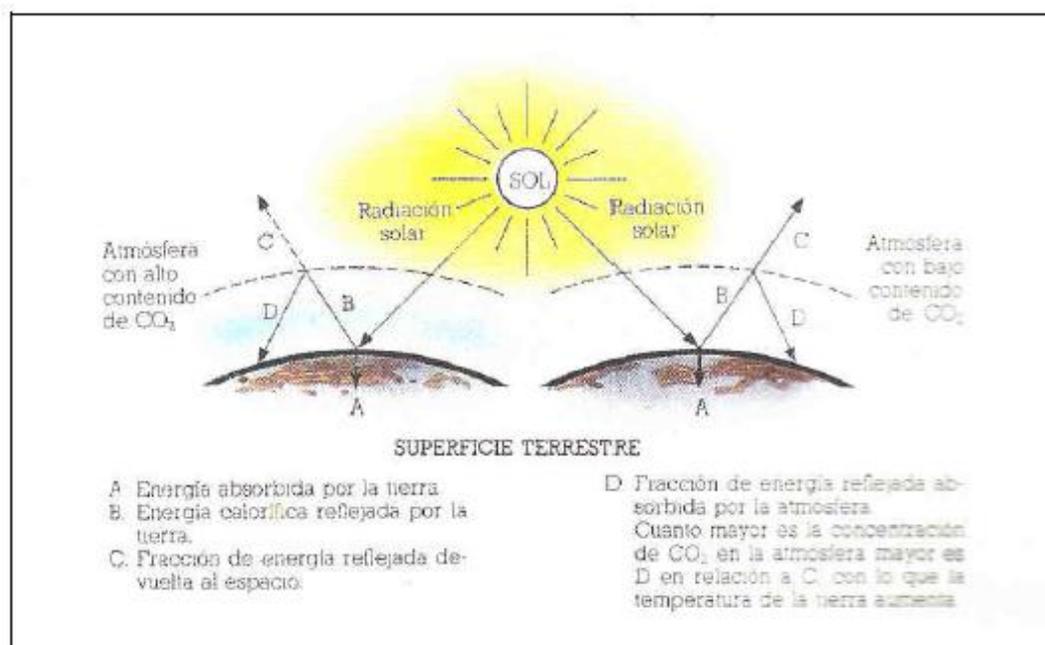


Figura 1 Efecto invernadero (Fórum Atómico Nacional)

Como se puede observar en la Figura 1, cuanto mayor sea la concentración de CO<sub>2</sub> en la atmósfera mayor será la fracción de energía reflejada devuelta al espacio (C), con lo que la temperatura de la Tierra aumenta.

Otro problema más que hay que añadir a la lista es el calor de refrigeración, ya que en toda central térmica (de carbón, fuel, gas o nuclear) hay una parte de la energía primaria que, de acuerdo con la segunda ley de la termodinámica, no se transforma en energía eléctrica sino que se elimina en forma de calor residual.

Este calor residual, si no se aprovecha de otro modo, se disipa en el agua de refrigeración del condensador, Cuando este agua vuelve a su cauce original (un río, lago o el mar) puede producir un enriquecimiento térmico de este sumidero último de calor. Dependiendo de las circunstancias este enriquecimiento podría dar lugar a alteraciones ecológicas, al aumentar la temperatura del agua; estas alteraciones pueden tener efectos beneficiosos, indiferentes o perjudiciales, según los casos [5].

La principal fuente de emisión de gases de efecto invernadero en las plantas térmicas es el CO<sub>2</sub> obtenido por la combustión de carbón en la caldera. Otras fuentes minoritarias pueden incluir metano de fugas en el sistema de distribución de gas natural y óxido nitroso y nítrico (NO<sub>x</sub>) como subproductos en los procesos de combustión [6].

En la actualidad, los combustibles fósiles como el gas natural, el carbón o el petróleo, representan la primera fuente de energía en el mundo. Los daños ambientales tales como el calentamiento global, la lluvia ácida, el “*smog urban*” debido a la producción de emisiones por estas fuentes, han llevado al mundo a intentar reducir las emisiones en un 80 % enfocando el consumo a la utilización de fuentes de energía renovable, menos dañinas para el ambiente como la energía solar, la eólica, la biomasa, etc.

Por fijar la atención en el elemento objeto de esta tesis, el término *biomasa* es un término compuesto por el prefijo “bio” (del griego *bios*, vida) y “masa” (del latín *massa*, masa, bulto o volumen). La entrada en el diccionario de la Real Academia de la Lengua Española define *biomasa* en su primera acepción como “material total de los seres que viven en un lugar determinado, expresada en peso por unidad de área o de volumen”. La Asociación Española de Normalización y Certificación (AENOR) utiliza la Especificación Técnica Europea CEN/TS 14588 para catalogar la biomasa como “todo material de origen biológico excluyendo aquellos que han sido englobados en formaciones geológicas sufriendo un proceso de mineralización” [7], es decir, se refiere a la materia orgánica biodegradable y no fosilizada originada por plantas, animales y microorganismos. La biomasa incluye productos, sub-productos y residuos de la industria agrícola y forestal así como las fracciones orgánicas biodegradables y no fosilizadas de los residuos sólidos urbanos e industriales [8].

La biomasa es producida por organismos vivos, principalmente a través de la actividad fotosintética de las plantas, pero también es producida por los animales, los insectos, los

microorganismos, etc. Está compuesta esencialmente de polímeros complejos de carbono, hidrógeno, oxígeno y nitrógeno, de azufre en baja proporción, y de elementos inorgánicos [9].

El carbón, el petróleo y el gas natural provienen de la biomasa viva descompuesta durante miles de años y acumulada en el subsuelo. Así almacenados no generan CO<sub>2</sub> suplementario en la atmósfera. Su combustión produce CO<sub>2</sub>, que se diluye en la atmósfera provocando el aumento de su concentración: su extracción y utilización se realiza una sola vez, y no tienen, por tanto, un carácter renovable. Estos materiales aunque proceden de biomasa no son considerados como biomasa.

La turba se produce a partir de plantas en descomposición, que tiene lugar en zonas pantanosas o turberas. Se trata de zonas permanentemente inundadas de agua, con pH ácido debido a la materia orgánica de plantas que allí crecen y se descomponen, y que dan lugar a ácidos húmicos y fúlvicos. Las turberas crecen por engrosamiento del suelo a una velocidad de 2 a 3 cm por siglo; la turba es por tanto lentamente renovable. Para la Unión Europea, la turba no es actualmente considerada como biomasa.

El gas de las minas de carbón cerradas proviene de la liberación de metano que sufre una desorción de los materiales presentes en la galería. Se trata de un gas mortal, que constituye un verdadero residuo remanente dejado en las minas por la explotación minera. En su valorización en producción de energía, no es estrictamente considerado como biomasa, pero se considera como una nueva energía renovable que permite recuperar permisos de emisión de CO<sub>2</sub> de la misma manera que el biogás de los vertederos a fin de fomentar su explotación y la eliminación de una gas 21 veces más activo que el CO<sub>2</sub> en cuanto su aportación al incremento del efecto invernadero.

La madera tratada con productos químicos tóxicos para que no sufra descomposición no es realmente un desecho biodegradable. Por lo tanto, estrictamente hablando, no puede ser asimilada como biomasa [9].

La Directiva 2001/80/CE de 23 de octubre de 2001, relativa a la limitación de las emisiones a la atmósfera de determinados agentes contaminantes procedentes de grandes instalaciones de combustión, otorga a los desechos procedentes de la biomasa un carácter de combustible cuando se emplean para la producción de energía.

La biomasa es considerada una fuente de energía de balance de carbón neutro. Cuando se quema la biomasa o se emplea para obtener otro tipo de combustibles, tanto sólido, como líquido como gaseoso (coque, etanol, metano), el carbón de la biomasa reacciona con el oxígeno del aire formando dióxido de carbono que es emitido a la atmósfera. Si la combustión es completa, la cantidad de CO<sub>2</sub> producido es igual a la cantidad que fue absorbida de la atmósfera durante el crecimiento. De forma general, la fotosíntesis convierte menos del 1 % de la energía solar en energía química almacenada. La energía solar a través de la fotosíntesis es almacenada en los enlaces químicos de los componentes estructurales de la biomasa. Si la biomasa es procesada de forma eficiente, bien química o biológicamente, extrayendo la

energía almacenada en los enlaces químicos y la fuente de energía producida se combina con oxígeno, el carbón se oxida para producir  $\text{CO}_2$  y agua. El proceso es cíclico, por tanto el  $\text{CO}_2$  vuelve a estar disponible para producir nueva biomasa [10]. Por eso se considera que no hay aumento del valor neto del  $\text{CO}_2$  y la biomasa puede considerarse como sumidero de carbón. Esto se conoce como ciclo del carbón o emisiones cero de carbono tal y como se ilustra en la Figura 2 [11]. En contraste cuando quemamos combustibles fósiles incrementamos el valor de  $\text{CO}_2$  en la atmósfera [6, 12-16].

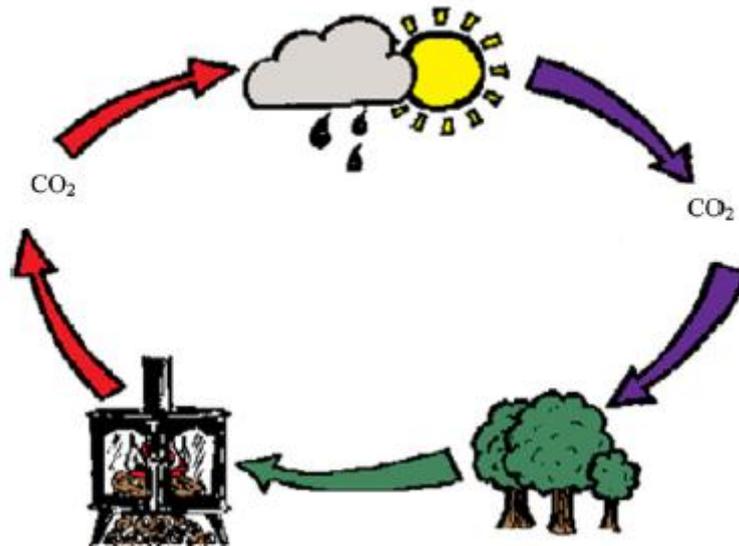


Figura 2: Ciclo del carbón

En la naturaleza, si la biomasa se deja depositada en el suelo, después de un tiempo largo se descompondrá, liberando el  $\text{CO}_2$  y la energía almacenada lentamente. Mediante la combustión de la biomasa, esta energía almacenada se libera rápidamente y de forma útil [17].

Ambientalmente hablando la biomasa se considera como un combustible ecológico, materia prima alternativa renovable e inagotable y tiene algunas ventajas sobre los combustibles fósiles como el carbón, el petróleo y el gas natural [18]. El valor de cada tipo de biomasa depende de las propiedades químicas y físicas de las moléculas largas que la forman. La biomasa tras un proceso de fosilización se ha transformado en carbón y petróleo, fuentes de más del 80 % de la energía producida en la actualidad. Sin embargo, el hecho de que el proceso de conversión de biomasa en combustibles fósiles dure millones de años, hace de los combustibles fósiles, fuentes de energía no renovables. La combustión de biomasa “antigua” (los combustibles fósiles) produce “nuevo”  $\text{CO}_2$ , que contribuye al efecto invernadero y agota un recurso no renovable. La combustión de biomasa nueva no aumenta la emisión de  $\text{CO}_2$  a la atmósfera, ya que la replantación de la biomasa cosechada asegura que el  $\text{CO}_2$  se reabsorbe y retorna para un ciclo de nuevo crecimiento [10].

La biomasa tiene bajos contenidos en azufre y nitrógeno. La combustión conjunta de biomasa y carbón, denominada co-combustión, puede reducir hasta en un 75 % la producción de  $\text{SO}_2$ .

Además, la mayor parte del nitrógeno contenido en la biomasa se convierte en hidruros de nitrógeno durante la combustión, tales como el amoníaco. Con los cultivos energéticos, se puede ayudar a mantener el balance de nivel de CO<sub>2</sub> en la atmósfera. Las plantas absorben el CO<sub>2</sub> de la atmósfera durante su crecimiento. Además, el uso térmico de la biomasa puede contribuir a la reducción de emisiones de CO<sub>2</sub> en la misma cantidad que lo ha absorbido durante su crecimiento. En comparación con el carbón, la emisión de CO<sub>2</sub> puede reducirse en un 93 %. Las cenizas ácidas de la combustión de las biomásas pueden también capturar cierta cantidad del SO<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> producido durante la combustión. Generalmente tienen una concentración alta en materias volátiles, calcio, hidrógeno, magnesio, oxígeno y fósforo y presentan alta reactividad durante la conversión [6, 13, 19]. Los cultivos energéticos pueden repoblar suelos dañados y con pérdida de biodiversidad, así como suelos de baja calidad y se pueden emplear en restauración de terrenos degradados. Es un recurso relativamente barato y además su empleo como fuente de energía reduce los residuos de biomasa y la utilización de espacios de vertedero; las biomásas pueden ser utilizadas en co-combustión con combustibles fósiles convencionales, reduciendo las emisiones de contaminante como CO, HC y NO<sub>x</sub>. El empleo de la biomasa como recurso energético reduce el riesgo de incendios forestales y de plagas de insectos [20]. Esto implica beneficio económico, aunque en la actualidad los biocombustibles no pueden competir económicamente con los combustibles convencionales.

No obstante, el empleo de la biomasa como materia prima combustible alternativa también presenta inconvenientes ya que desde el punto de vista energético, las fuentes de biomasa están más dispersas y pueden no ser suficientes para observar un impacto nacional, implica grandes costes en cosecha, recolección, transporte y almacenamiento. Además no existe normativa y sistemas de clasificación a nivel internacional. Respecto de sus propiedades, normalmente tiene altos contenidos en humedad, así como en Cl, K, Na, Mn... y presenta baja densidad energética. No hay que olvidar el olor y emisiones potenciales y lixiviación de componentes peligrosos durante la eliminación y tratamiento térmico.

La estructura química y los principales componentes orgánicos presentes en la biomasa son extremadamente importantes en el desarrollo de procesos para producir combustibles y productos químicos derivados. La composición química de la lignocelulosa puede dividirse en cuatro componentes principales: celulosa, hemicelulosa, lignina y extractivos, lípidos, proteínas, azúcares simples, almidón, agua, hidrocarburos, cenizas y otros componentes [21].

Los tres componentes estructurales son la celulosa, la hemicelulosa y la lignina, que tienen fórmulas aproximadas de CH<sub>1.67</sub>O<sub>0.83</sub>, CH<sub>1.64</sub>O<sub>0.78</sub> y C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3.5</sub> respectivamente [8]. La celulosa es el componente más abundante en los materiales lignocelulósicos, seguida por la hemicelulosa y la lignina. Mientras que la celulosa y la hemicelulosa son moléculas construidas por diferentes polisacáridos, la lignina es un polímero sintetizado a partir de precursores de fenilpropanoides (macromoléculas de tipo no-azúcar).

Generalmente estos tres componentes estructurales tienen alto peso molecular e influyen mucho en la masa, mientras que los extractivos son de pequeño peso molecular y disponible

en pequeñas cantidades. Todos estos componentes presentan gran interés en el campo de la biorrefinería, es decir, el conjunto de tecnologías agrupadas alrededor de un tipo de materia prima y/o por su estrategia en el procesamiento de la biomasa y que conducen a la obtención de energía y de una familia de productos químicos y/o combustibles [22].

La combinación de celulosa, hemicelulosa y lignina es conocida como “lignocelulosa”, que comprende aproximadamente el 50 % de la materia vegetal producida por la fotosíntesis y representa la fuente orgánica renovable más abundante de la Tierra. Celulosa, hemicelulosa y lignina están fuertemente entrelazados en la lignocelulosa y químicamente están unidos por enlaces no covalentes o por enlaces cruzados covalentes [23].

Debido al alto contenido de celulosa, hemicelulosa y lignina, la forma de las partículas de las biomásas es extremadamente irregular. Por eso la influencia de la forma de la partícula de biomasa no puede ser ignorada a la hora de transportarla, mezclarla y fluidizarla. Por otra parte, la forma de las partículas de biomasa es muy irregular dando lugar a distintas áreas de superficie específica de las partículas, que es esencial en el proceso de transferencia de calor y masa.

Las biomásas son materiales heterogéneos desde el punto de vista del origen, de la estructura y de las propiedades [21]. Considerando la importancia de la distribución de tamaño y forma de las partículas en la utilización de las biomásas, las características de la distribución de tamaño y forma han sido aspectos ampliamente estudiados. Las partículas de biomasa rompen de modo direccional, lo que conduciría a formas alargadas. Esta ruptura direccional estaría relacionada con la estructura anisotrópica de la biomasa [24].

La diferencia en la reactividad de las biomasa debido a la variación de la composición química debe ser mejor estudiada para que el proceso de obtención de combustibles y compuestos químicos pueda optimizarse mejorando la selectividad y la eficiencia. Las técnicas de deforestado y el almacenamiento de la biomasa afecta también a la composición de la biomasa [25].

## **1.2. Tipos de biomasa**

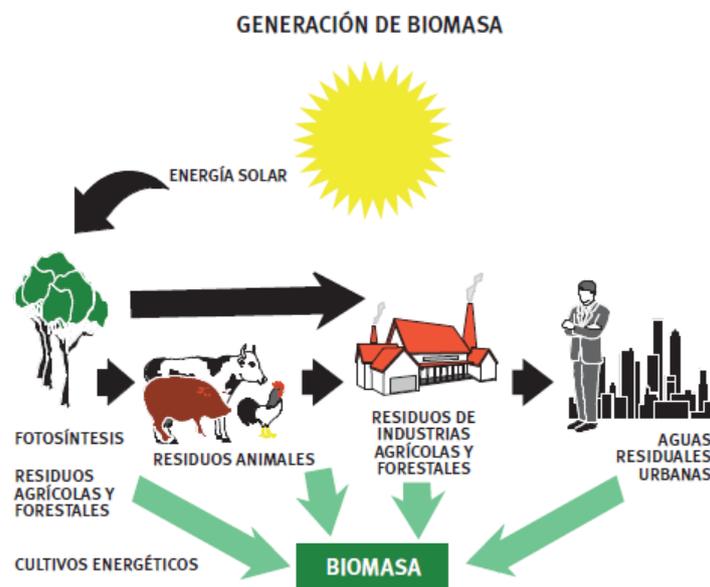
Forman parte de la “biomasa” los productos compuestos de la totalidad o de una parte de un material vegetal agrícola o forestal susceptible de ser utilizado como combustible con el fin de reconstituir su contenido energético. Los siguientes residuos pueden ser utilizados como combustible:

- Residuos vegetales agrícolas y forestales.
- Residuos vegetales procedentes de instalaciones industriales de procesamiento de alimentos, si se busca el aprovechamiento del calor producido.

- Residuos vegetales fibrosos obtenidos de la producción de pulpa virgen y de la producción de papel a partir de pulpa, si son co-incinerados en el lugar de producción y se recupera el calor generado.
- Residuos de corcho.
- Residuos de madera, a excepción de residuos de madera que puedan contener compuestos orgánicos halogenados o metales pesados como consecuencia del tratamiento con conservantes de la madera o la aplicación de un revestimiento, incluyendo en particular los residuos de madera de este tipo que procede de residuos de construcción y demolición [9].

Otra definición usualmente utilizada cuando se hace referencia a la biomasa como una fuente de energía primaria o se plantea su aprovechamiento energético propone que “es la materia orgánica fijada por la fotosíntesis y la materia derivada de las transformaciones naturales o artificiales de dichos compuestos orgánicos”.

En primer lugar, los vegetales al realizar la fotosíntesis, utilizan la energía del sol para formar sustancias orgánicas. Después los animales incorporan y transforman esa energía al alimentarse de las plantas. Los productos de dicha transformación, que se consideran residuos, pueden ser utilizados como recurso energético (Figura 3) [20]. Por tanto, al listado anterior de residuos de origen agrícola y forestal habría que añadir los residuos animales y los residuos de aguas residuales urbanas [26].



**Figura 3: Fuentes de biomasa**

Existen diferentes tipos de biomasa vegetal que pueden ser utilizados como recurso energético: biomasa natural, residual (seca y húmeda) y los cultivos energéticos.

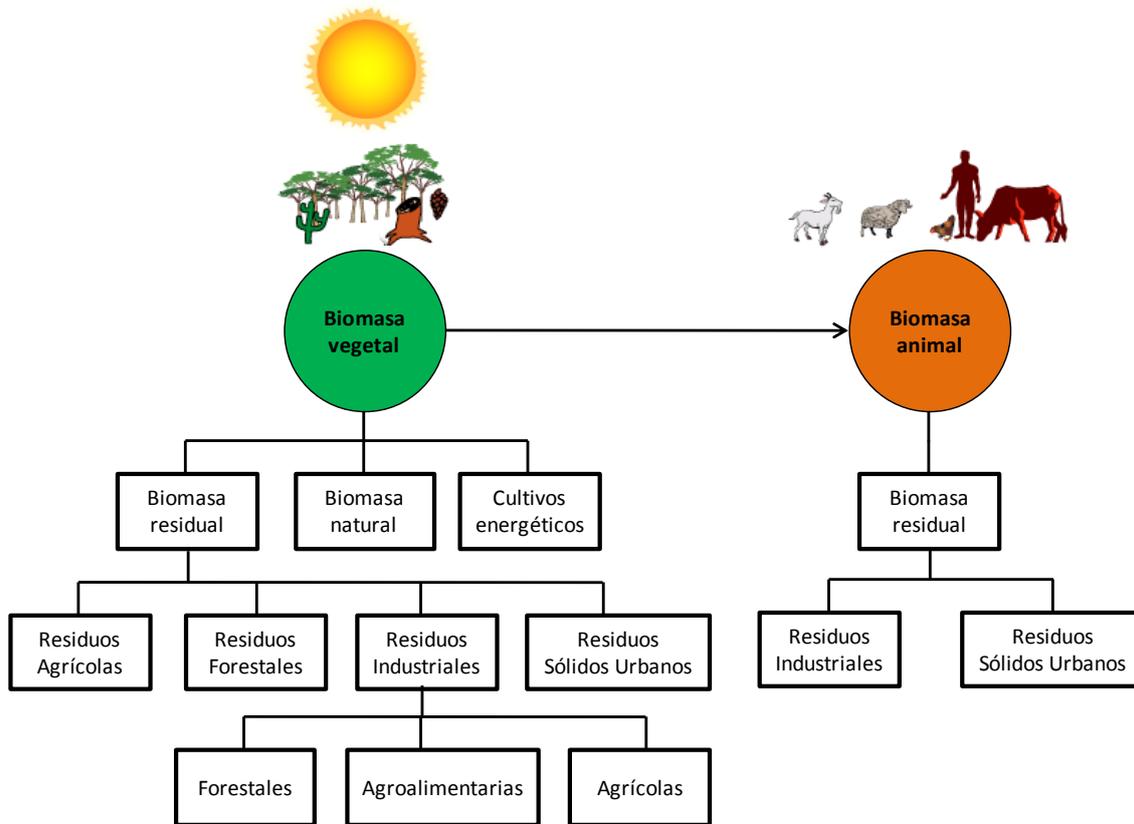


Figura 4: Clasificación de las fuentes de biomasa

(modificado de [27])

Para entender mejor el origen y composición de cada uno de los residuos y materiales, susceptibles de ser utilizados en la producción de energía, conviene analizarlos de manera individual [20, 27].

### 1.2.1. Residuos forestales

Se originan en los tratamientos y aprovechamientos de las masas vegetales, tanto para la defensa y mejora de éstas como para la obtención de materias primas para el sector forestal (madera, resinas, etc.).

Pueden ser clasificados en dos grupos: los residuos generados en los procesos de mantenimiento (operaciones de limpieza, poda, etc.) y los residuos que se generan en la limpieza de los troncos de árboles, que se talan para ser usados como materia prima en las industrias forestales. Este tipo de residuos pueden utilizarse para usos energéticos dadas sus excelentes características como combustible.

### 1.2.2. Residuos agrícolas

Este tipo de residuos se caracteriza por su estacionalidad y, al igual que el caso anterior, pueden ser clasificados en dos grupos: por un lado, consideramos como residuos agrícolas

leñosos las podas de olivos, viñedos y árboles frutales. Por otro lado tenemos los residuos agrícolas herbáceos, que se obtienen durante la cosecha de algunos cultivos, como los de cereales (paja) o maíz (cañote).

### **1.2.3. Residuos de industrias forestales y agrícolas**

Las astillas, las cortezas o el serrín de las industrias de primera y segunda transformación de la madera y los huesos, cáscaras y otros residuos de la industria agroalimentaria (aceite de oliva, conservera, frutos secos...) son parte de los biocombustibles sólidos industriales. En estos casos la estacionalidad se debe a las variaciones de la actividad industrial que los genera.

### **1.2.4. Cultivos energéticos**

Son cultivos de especies vegetales destinados específicamente a la producción de biomasa para uso energético. En España, aunque existen experiencias en diversos lugares asociadas a distintos proyectos, aún no han pasado del campo de la experimentación. Entre las distintas especies agrícolas herbáceas susceptibles de convertirse en cultivos energéticos destacan el cardo, el sorgo y la colza etíope. Además también pueden utilizarse especies forestales leñosas, como los chopos, en zonas de regadío, y los eucaliptos, en terrenos de secano.

Los cultivos energéticos de biomasa están aumentando de forma considerable a nivel mundial como fuente de combustible renovable para reducir las emisiones de CO<sub>2</sub> y reducir la dependencia de los combustibles fósiles. Tienen, junto con las microalgas, un futuro esperanzador en la producción de bioetanol y biokeroseno, y también como materia prima del proceso de gasificación. Sin embargo, las propiedades de las biomasa son muy diferentes a las de los combustibles fósiles sólidos tales como el carbón, con el que la biomasa puede entrar en un proceso de co-combustión. Al igual que el carbón, la biomasa es un material heterogéneo, pero también es un material tenaz de baja densidad, que es difícil de reducir a partículas de pequeño tamaño uniformes usando técnicas estándar. En particular, las biomasa leñosas, los residuos agrícolas y los cultivos energéticos incluyendo los de monte bajo de corta rotación y gramíneas tendrán una distribución de tamaño de partículas amplia después de los procesos típicos de molienda o de otros procesos de reducción [28].

## **1.3. Técnicas de aprovechamiento termoquímico de biomasa**

Como la energía a partir de fuentes fósiles es no renovable y la contaminación ambiental es cada vez más seria, es necesario desarrollar y utilizar fuentes de energía limpias y renovables. Como fuente de energía renovable, la biomasa puede ser convertida en productos gaseosos, líquidos o sólidos y en otros compuestos químicos en bruto o productos. En algunas aplicaciones de la biomasa, la molienda es un paso necesario y clave [24].

Las características de las biomasa difieren mucho de las del carbón. El contenido en compuestos volátiles en biomasa de origen vegetal es aproximadamente el 80 %, mientras

que en el carbón es alrededor del 30 %. Además, los residuos de la madera son altamente reactivos, lo que resulta en una combustión completa de los combustibles derivados de la madera en combustión en lecho fluido. Los contenidos en nitrógeno y azufre son bajos. Esto implica que la mezcla de biomasa vegetal con carbón minimiza las emisiones, de manera simple debido a la dilución. Otra diferencia muy importante entre el carbón y la biomasa es el poder calorífico. Las biomazas tienen alto contenido en humedad, por lo que su poder calorífico es relativamente bajo [29]. En los últimos años se han desarrollado varias tecnologías para convertir la biomasa en productos de mayor valor. Tecnologías de conversión termoquímica, tales como la gasificación y la pirólisis, son prometedoras debido a su flexibilidad aceptando un rango muy amplio de materias primas y también produciendo una gran variedad de productos con altas eficiencias.

La biomasa es un recurso que se presenta en una variedad de materiales diferentes: madera, serrín, paja, restos de semillas, estiércol, desechos de papel, desechos domésticos, aguas residuales, etc. Las características de algunos materiales permiten que éstos puedan emplearse como combustibles directamente, sin embargo, otros requieren de una serie de tratamientos previos, que precisan distintas tecnologías antes de su aprovechamiento. En la Figura 5 se muestra una clasificación de los procesos de extracción de energía de la biomasa, ordenados en función de la complejidad de los mismos).

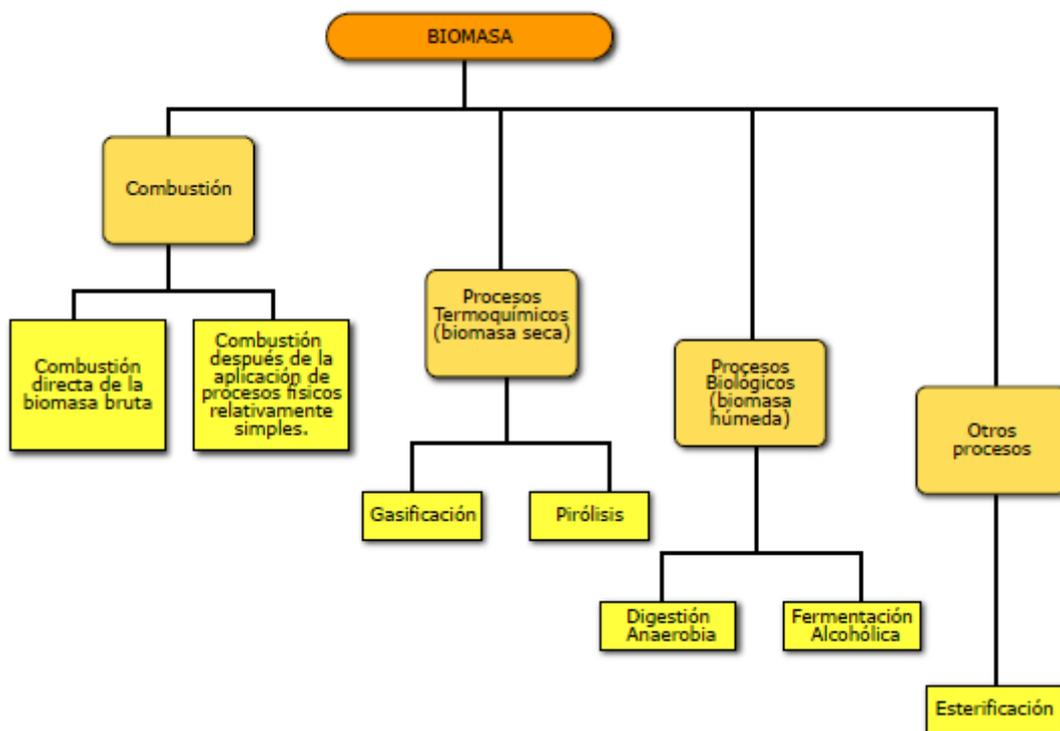


Figura 5: Clasificación de los métodos de extracción de energía de la biomasa

El aprovechamiento inmediato de algunos de estos procesos es a través de la generación de calor, normalmente empleado in situ o a distancias no muy grandes, para procesos químicos o

calefacción, o para generar vapor para centrales eléctricas. En otros procesos el producto resultante es un combustible sólido, líquido o gaseoso: carbón vegetal, combustibles líquidos sustitutos de la gasolina empleada en el transporte, gas para centrales de generación eléctrica, que usan tanto turbinas de gas como de vapor (Figura 6) [27].

La biomasa puede ser convertida en combustible mediante varios procesos. La elección del proceso dependerá del tipo y la cantidad disponible de biomasa, el portador de la energía (usuario final), normas medioambientales, condiciones económicas y otros factores. Por ejemplo, la biomasa puede quemarse directamente como combustible (combustión). Sin embargo esta forma de usarla puede ser considerada como fuente de mucha contaminación. Por eso, es necesario convertir la biomasa en combustibles líquidos o gaseosos [6].

En los procesos termoquímicos la biomasa es transformada al someterla a diferentes procesos de oxidación, en unas condiciones dadas de presión y temperatura, para obtener combustibles sólidos, líquidos o gaseosos adecuados a diversas aplicaciones. Si el proceso se realizase en ausencia parcial de oxígeno, éste se denomina gasificación, sin embargo, si el proceso se lleva a cabo sin la presencia de oxígeno, éste se denomina pirólisis. Además de someter la biomasa a procesos termoquímicos, se puede someterla a conversiones bioquímicas, en los que no entraremos pero sí citamos, donde microorganismos mediante procesos de fermentación, digestión anaerobia y esterificación obtienen energía de la biomasa (ver Figura 6) [6, 27].

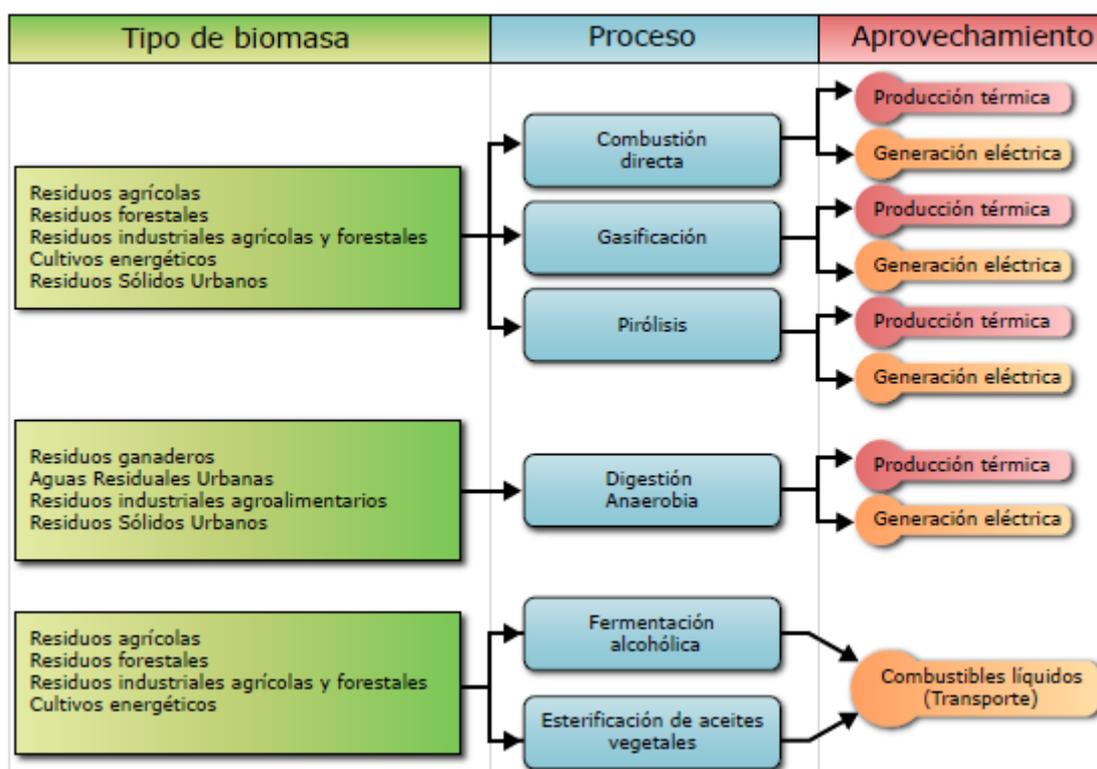


Figura 6: Esquema de aplicaciones de las biomásas

### **1.3.1. Combustión**

Las biomásas pueden quemarse directamente sin ningún tratamiento previo en centrales térmicas para producir vapor y así generar electricidad. La combustión directa y la co-combustión con carbón para la producción de electricidad a partir de las biomásas está siendo un método prometedor en el futuro próximo [6]. La combustión es la tecnología más sencilla y directa hoy en día en la utilización de la biomasa. Sin embargo las desventajas de los materiales en bruto (es decir, la variabilidad de calidad y poder calorífico, dificultad en controlar el rango de quemado y en el mecanizado para una alimentación continua) y la menor temperatura de combustión limita el ampliar el uso de la combustión. Estas desventajas pueden ser atribuidas al efecto adverso de la heterogeneidad y la baja densidad de pila de los materiales sin tratar [30].

La combustión se refiere a la reacción de oxidación completa de la biomasa con aire eventualmente precalentado, inyectado en el horno. La humedad de esta biomasa se elimina por evaporación. Después se rompen las cadenas macromoleculares orgánicas formando moléculas más pequeñas. Algunas de ellas son gases inertes o combustibles que se escapan del producto en descomposición. Estos últimos ( $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{SO}_2$ ) se oxidan inmediatamente al entrar en contacto con el aire y forman la llama. Estas permiten continuar el calentamiento de los residuos y de los productos intermedios formados. De este modo se forman nuevas moléculas más cortas [9].

La combustión de la madera comienza por una pirólisis. La holocelulosa da lugar principalmente a compuestos volátiles, mientras que la lignina produce cenizas y volátiles, propiedades que hacen que las biomásas presenten muchas ventajas como alimentación de los procesos de combustión [31]. En la masa incandescente de los residuos, las cadenas orgánicas se reducen progresivamente para llegar al carbono que acaba por oxidarse. Quedan todavía compuestos orgánicos no degradados y no eliminados debido a la combustión incompleta por defecto local de oxígeno generando contaminantes que se denominan inquemados [9].

Estas reacciones sucesivas comienzan a partir de la superficie: el desprendimiento de calor que producen se transmite por conducción en profundidad a la biomasa aún no afectada, y por radiación-convección a la biomasa fresca cercana, añadida, para sufrir las mismas transformaciones.

### **1.3.2. Pirólisis**

La pirólisis de la biomasa es la descomposición térmica de los componentes orgánicos en ausencia de oxígeno. La pirólisis es una reacción relativamente lenta que ocurre a bajas temperaturas para convertir las biomásas en un combustible más aprovechable como puede ser mezcla de gas rico en hidrocarburos y residuo sólido rico en carbón. El principal producto de la pirólisis de la biomasa depende de la temperatura, de la velocidad de calentamiento, del

tamaño de partícula y del catalizador usado. La composición típica del gas obtenido en la pirólisis de las biomásas leñosas incluye CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> y H<sub>2</sub> como productos principales junto con otros componentes orgánicos. En general, la pirólisis rápida produce más gases que sólidos. La reacción principal en la pirólisis es: Biomasa → residuo de carbón + volátiles [6].

### **1.3.3. Torrefacción**

Se conoce como torrefacción al proceso de descomposición térmica que sufre la biomasa a temperaturas entre 200 y 300 °C a presión atmosférica y en ausencia de agentes oxidantes. Durante este proceso se elimina el agua y los productos orgánicos volátiles a la vez que se acortan las largas cadenas de polisacáridos.

El resultado del proceso es un producto con mejores propiedades como combustible sólido: mayor poder calorífico, más hidrófobo, menos resistente a la molienda y sin desarrollo de actividad bacteriana que puede deteriorar el combustible [32].

El análisis elemental del producto obtenido mediante torrefacción revela aumentos en la cantidad de carbono mientras desciende el contenido en hidrógeno y oxígeno, manteniéndose constante la cantidad de nitrógeno. Esto es debido a que las reacciones que se producen durante la torrefacción liberan más cantidad de oxígeno e hidrógeno, haciendo que se concentre la cantidad de carbono en el residuo sólido. Este tratamiento también se conoce en la bibliografía como pirólisis moderada.

### **1.3.4. Gasificación**

La gasificación es un conjunto de reacciones termoquímicas de oxidación que se produce en un ambiente pobre en oxígeno y que da como resultado la transformación de un sólido en un conjunto de gases susceptibles de ser utilizados para producir combustibles, productos químicos o energía [8, 9, 33] y a alta temperatura para optimizar la producción de gas. El gas resultante, conocido como gas de síntesis, es una mezcla de monóxido de carbono, hidrógeno y metano, junto a dióxido de carbono y nitrógeno [8]. En el caso del carbón, la gasificación es un proceso mediante el cual pueden eliminarse los contaminantes antes de la combustión del gas [34]. Además este gas se quema en un ciclo combinado con rendimiento muy elevado, cuyo techo aún no se ha alcanzado, lo que reduce las emisiones de CO<sub>2</sub> por unidad de energía eléctrica producida. La gasificación y el proceso de limpieza del gas encarecen sin embargo la energía producida.

Para optimizar el proceso de gasificación se está promoviendo la búsqueda de nuevas fuentes de alimentación distintas al carbón tales como la biomasa [35].

## 1.4. Fundamentos del proceso de gasificación

Los residuos biomásicos son mayoritariamente quemados al aire libre o vertidos, lo que genera contaminantes incluidos polvo, gases de lluvia ácida como el NO<sub>x</sub> y el SO<sub>x</sub> y gran cantidad de metano que es un gas de efecto invernadero más potente que el CO<sub>2</sub>.

Por lo tanto en los países desarrollados hay una tendencia creciente hacia el uso de energías basadas en la biomasa. Estas tecnologías que usan residuos o material vegetal para producir energía emiten menos gases de efecto invernadero que los combustibles fósiles y pueden ser más eficientes económicamente que las fuentes de energía convencional.

El continuar usando el carbón como combustible a largo plazo pasa por emplearlo de manera más eficiente. Una de las alternativas más prometedoras es la tecnología de gasificación, que presenta como ventaja además su alta versatilidad, que puede ser usado con un amplio rango de combustibles (carbón, biomasa, coque de petróleo, etc.) y hay gran variedad de aplicaciones para el producto obtenido. El gas de síntesis (syngas) producido en la gasificación puede ser empleado en la generación de electricidad (gasificación integrada en ciclo combinado, IGCC), materias primas para compuestos químicos, hidrógeno, etc. dependiendo de la demanda del mercado. El uso del hidrógeno como fuente de energía es considerado como una opción prometedora para el futuro. Entre las ventajas de la energía del hidrógeno cabe destacar el bajo impacto medioambiental y las futuras aplicaciones de las pilas de hidrógeno para producir electricidad.

El proceso de co-gasificación de la biomasa con carbón es considerado como el puente entre los sistemas de producción de energía basados en combustibles fósiles y aquellos basados en fuentes de energía renovables, podría contribuir a la reducción de las emisiones de CO<sub>2</sub> y de nuestra dependencia de los combustibles fósiles. Además, el uso de la biomasa en combinación con carbón en las mismas instalaciones donde se emplea sólo el carbón, podría evitar los problemas típicos asociados a plantas de combustión de biomasa pequeñas, es decir, el alto coste específico, la baja eficiencia, mientras que al mismo tiempo se reduce el riesgo de escasez de biomasa. La alta reactividad termoquímica de la biomasa y su alto contenido en componentes volátiles sugiere que se puede esperar una sinergia en el tratamiento simultáneo del carbón y la biomasa [36].

### 1.4.1. Etapas de la gasificación

Un proceso típico de gasificación de biomasa puede incluir los siguientes pasos:

- Secado / Volatilización: Cuando la biomasa alimentada entra en el gasificador y se eleva la temperatura, se produce un proceso de evaporación física, liberando agua. A medida que la temperatura aumenta se volatilizan los compuestos de bajo peso molecular.

- Descomposición térmica o pirólisis: Es la primera etapa de la degradación de la biomasa. En ausencia de  $O_2$ , la estructura molecular de la biomasa se descompone generando gases de síntesis, residuo sólido carbonoso (*char*) y compuestos orgánicos condensables (*tar* o alquitranes). La evolución de esta etapa está influenciada por el tamaño de partícula del lecho y su naturaleza y las condiciones de operación (presión, temperatura, tiempo de residencia...).
- Gasificación u oxidación parcial de *char*, *tar* y gases obtenidos en la fase de pirólisis [37-39].

#### 1.4.2. Tipos de gasificadores

Se espera que las tecnologías de gasificación de biomasa formen parte importante del esfuerzo que se está haciendo para conseguir expandir el uso de las biomasa. Las tecnologías de gasificación dan la oportunidad de convertir las materias primas biomásicas en gases combustibles limpios o gas de síntesis [40]. La gasificación de biomasa es la última generación de los procesos de conversión de biomasa en energía a través del uso de la tecnología de las turbinas de gas. Se pueden lograr altas eficiencias (superiores al 50 %) usando sistemas de turbina de gas de ciclo combinado, donde los gases residuales de la turbina de gas se recuperan para producir vapor en la turbina de vapor [38].

El contenido en *tar* en los gases producidos puede oscilar entre el 0.1 % de flujo descendente hasta el 20 % (flujo ascendente) o mayor. Los porcentajes obtenidos de cada uno de los componentes del gas de síntesis son función de los materiales empleados (composición, grado de humedad, tamaño y uniformidad de las partículas, etc.), de las condiciones en que se lleva a cabo el proceso (con aire o con oxígeno puro, presión de operación, temperatura del proceso, etc.) y del tipo de gasificador. Existen diversos tipos de gasificadores, los cuales se suelen clasificar en gasificadores de lecho fijo, los cuales se subdividen a su vez en gasificadores de flujo de gas ascendente (*updraft*) y de flujo de gas descendente (*downdraft*), y gasificadores de lecho fluidizado (Figura 7) [27].

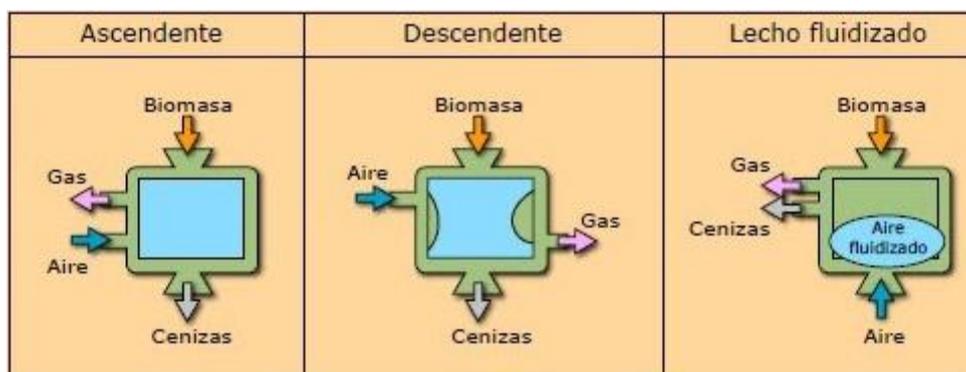


Figura 7: Diferentes tipos de gasificadores

Varias tecnologías de gasificación incluyen gasificadores de lecho fijo, donde la biomasa es introducida por la parte superior del reactor y el medio de gasificación es dirigido o bien en

paralelo (flujo descendente) o bien contra corriente a través del lecho (flujo ascendente). Tienen una zona de reacción estacionaria típicamente soportada por una rejilla. Son los más sencillos de operar además de ser los más adecuados para aplicaciones de pequeña o mediana escala. En los gasificadores de flujo descendente el agente gasificante (aire u oxígeno) desciende a través del gasificador. La gasificación ocurre cerca en la zona inferior del gasificador en una zona de reacción caliente poco profunda. La oxidación de la biomasa genera calor para mantener el proceso de gasificación. El principal inconveniente de estos gasificadores es el alto contenido en cenizas arrastrado junto con el gas producido. Este tipo de gasificadores requieren combustibles con baja humedad (< 25 %). En los gasificadores contracorriente (flujo ascendente) el agente gasificación asciende a través de la zona caliente del reactor, cerca de la parte baja del gasificador, en dirección contracorriente al flujo de material sólido. La ceniza es arrastrada junto con los sólidos en la dirección opuesta a la del flujo de gas y es retirada de la parte inferior del gasificador. Con este tipo de gasificador se consigue un buen intercambio de calor además de admitir combustible con alta humedad.

Otros diseños de gasificadores incorporan lechos fluidizados burbujeantes o circulantes. Una de las ventajas más importantes de la gasificación en este tipo de gasificadores es la uniformidad conseguida en la distribución de temperaturas del lecho, lo que mejora el mezclado. El agente gasificante puede ser aire, oxígeno, vapor, gas resultante de un reciclado... Son apropiados para procesos continuos. Como consecuencia de la turbulencia en el reactor, el gas obtenido tiene alto contenido en partículas (cenizas originadas por la biomasa, partículas finas que escapan del lecho). Dentro de esta clasificación podemos encontrar gasificadores de lecho fluidizado burbujeante y de lecho fluidizado circulante. En los primeros existe una fase intermedia que divide la zona libre de reacción de la zona de reacción (lecho). Debido a la mezcla que se produce, no se distinguen las fases anteriormente citadas. Los gasificadores de lecho fluidizado circulante tienen una tubería de retorno al reactor. Consecuencia de la recirculación es la obtención de gases de síntesis con mucho mayor poder calorífico [39].

### **1.4.3. Parámetros de operación**

La gasificación puede ser usada para producir gases de bajo y alto poder calorífico [6]. Las propiedades de las biomásas (tamaño de partícula, contenido en humedad, contenido en cenizas) y las condiciones de operación del gasificador (temperatura, tiempo de residencia, ratio de equivalencia) pueden influir en la calidad del gas producido [41]. Hay que señalar que, en los procesos de gasificación, la humedad de la biomasa debe ser baja para evitar que la evaporización del agua consuma parte de la energía y reduzca el rendimiento del proceso. Asimismo, la temperatura no debe ser inferior a 700 °C, para obtener un producto con un adecuado rendimiento, pero tampoco ha de ser excesivamente alta (superior a 1.500 °C), ya que se producirían problemas técnicos. El margen de presiones puede oscilar entre 1 y 30 atm [27].

#### **1.4.4. Criterios de selección de biomasa para gasificación**

Las propiedades de los combustibles biomásicos varían mucho más que las de los carbones. Por ejemplo, el contenido en cenizas varía desde 1 % a 62 %, el contenido en oxígeno desde 35 % hasta 43 % y el nitrógeno varía desde 0.2 % hasta 1 %. Otras propiedades de relevancia de las biomásas frente a los carbones son el alto contenido en humedad (normalmente superior al 27 % e incluso superior al 51 %), el alto contenido en cloro (Cl, en un rango entre 0.1 % y 1.5 %), relativamente bajo poder calorífico y baja densidad de pila.

La biomasa difiere del carbón en muchos aspectos importantes, incluyendo el contenido en compuestos orgánicos, inorgánicos y energía, así como las propiedades físicas. En relación al carbón, la biomasa generalmente tiene menor contenido en C, mayor en oxígeno, más sílice y potasio, menos aluminio y hierro, menor poder calorífico, alta humedad, y menor densidad y friabilidad. También el contenido de cloro de ciertos bio-combustibles como la paja, puede superar los niveles del carbón [31].

Los combustibles gruesos (tales como los restos de molienda, astillas, mazorcas de maíz...) que tienen al menos una dimensión superior a milímetros, pueden ser usados en un gasificador de lecho fijo sin necesidad de reducción de tamaño, aunque pueden requerir separación de finos y gruesos. Las biomásas voluminosas como los troncos, las ramas y la paja requieren ser cortados y posiblemente densificados antes de su uso en la mayoría de los gasificadores.

Los combustibles biomásicos normalmente presentan densidad aparente entre un medio y un décimo la del carbón, siendo esto una inconveniente para el transporte, almacenamiento y gasificación. Los combustibles biomásicos tienen un amplio rango de tamaños, muchos de los cuales no son adecuados para la gasificación en lecho fijo.

Sin embargo los residuos biomásicos pueden ser usados en gasificadores de lecho fijo si primero se densifican formando pellets o cubos de tamaños apropiados. La densificación consume sólo del 1 % al 2 % de la energía contenida en la biomasa; para algunos residuos el secado puede requerir energía adicional, pero el secado simultáneo incrementa el valor combustible de la biomasa.

El contenido de humedad de los combustibles biomásicos afecta a la calidad del gas producido. El agua necesita aproximadamente 2300 kJ/kg para vaporizar y 1500 kJ/kg para elevar su temperatura a 700 °C durante el proceso de pirólisis o gasificación. La biomasa puede contener más de un 50 % en humedad (base húmeda) cuando se corta, es deseable que toda la biomasa con contenido en humedad superior al 25 % se seque antes de la gasificación [42].

Sin embargo, teniendo en cuenta que la biomasa normalmente tiene un alto contenido en humedad y baja densidad, presenta problemas de transporte, almacenamiento y uso sin pre-tratamiento. Las biomásas son mucho menos densas y tienen relación de aspecto (proporción entre la altura y la longitud de la partícula) mucho mayores que el carbón, por lo que es mucho más difícil reducirlas a pequeños tamaños.

La gasificación de la biomasa lignocelulósica ha atraído una atención considerable entre las diversas tecnologías de conversión termoquímica, ya que ofrece alta eficiencia de conversión. Es una de las estrategias para la explotación de los combustibles renovables y la generación de electricidad. Dentro de la biomasa lignocelulósica hay muchas diferencias entre sus propiedades físicas, químicas y morfológicas que afectan a las características del proceso de gasificación. Además la selección de la biomasa depende de su poder calorífico [2]. Los residuos biomásicos con alto poder calorífico contribuyen a una mayor conversión en energía y mejoran el funcionamiento del equipo en términos de eficiencia y economía. Sin embargo la eficacia de las propiedades térmicas y de transferencia de masa de los lechos fluidizados favorecen la posibilidad de usar biomásas de distintos tipos con diferentes composiciones y poder calorífico.

Las propiedades del combustible para el análisis de combustión de las biomásas pueden agruparse en propiedades físicas, químicas, térmicas y minerales.

Los valores de las propiedades físicas varían mucho y propiedades como la densidad, porosidad y el área de superficie interna están relacionadas con las especies de biomásas, mientras que la densidad de pila, la distribución del tamaño y forma de partícula están relacionadas con los métodos de preparación del combustible. Propiedades químicas importantes para la combustión son el análisis elemental e inmediato, análisis de los productos de la pirolisis, mayor poder calorífico, capacidad calorífica de pirolisis, poder calorífico de los volátiles y del carbón residual.

Los valores de las propiedades térmicas como el calor específico, la conductividad térmica y la emisividad varían con el contenido en humedad, la temperatura y el grado de degradación térmica en un orden de magnitud. Los productos de la degradación térmica de la biomasa son humedad, volátiles, *char* y cenizas. Los volátiles se subdividen en gases como hidrocarburos ligeros, monóxido de carbono, dióxido de carbono, hidrógeno, humedad y alquitranes. Los rendimientos dependen de la temperatura y la velocidad de calentamiento de pirólisis. Algunas propiedades varían con las especies, la localización y las condiciones de crecimiento de la biomasa.

Las composiciones tanto química como física del combustible son factores importantes en las características de la combustión. La biomasa puede ser analizada por su descomposición en componentes estructurales (análisis inmediato) o en componentes químicos (análisis elemental). La capacidad calorífica está relacionada con el estado de oxidación de los combustibles naturales en los que generalmente los átomos de carbón dominan y ensombrecen las pequeñas variaciones del contenido en hidrógeno.

El poder calorífico superior de los combustibles biomásicos aumenta según aumenta el contenido en lignina.

La celulosa y la hemicelulosa inicialmente rompen en compuestos de menor peso molecular. Esto forma una celulosa activada que se descompone mediante dos reacciones competitivas:

una de las reacciones produce compuestos volátiles (anhidro-azúcares) y la otra *char* y gases; La degradación térmica de la celulosa activada y la hemicelulosa para formar compuestos volátiles y *char* pueden dividirse en categorías dependiendo de la temperatura de reacción. La lignina se transforma fundamentalmente en *char* ya que no se disocia fácilmente en fragmentos de menor peso molecular. El incremento progresivo de la temperatura de pirólisis de la madera condujo a la liberación de los compuestos volátiles que forman de este modo un residuo sólido químicamente distinto al del material original [43].

#### **1.4.5. Composición del gas de síntesis**

El término gasificación recoge al conjunto de procesos en los que un combustible sólido es oxidado parcialmente para producir un combustible gaseoso, que contiene entre otros componentes CO (monóxido de carbono), CO<sub>2</sub> (dióxido de carbono), H<sub>2</sub> (hidrógeno), CH<sub>4</sub> (metano) y vapor de agua. Los porcentajes obtenidos de cada uno de estos componentes son función de los materiales empleados (composición, grado de humedad, tamaño y uniformidad de las partículas, etc.), de las condiciones en que se lleva a cabo el proceso (con aire o con oxígeno puro, presión de operación, temperatura del proceso, etc.) y del tipo de gasificador [8, 27]. El gas resultante, conocido como gas de síntesis, es una mezcla de monóxido de carbono, hidrógeno y metano, junto con dióxido de carbono y nitrógeno. La biomasa ofrece importantes ventajas como fuente de alimentación de los procesos de combustión debido al alto contenido en volátiles y la alta reactividad tanto del combustible como del residuo [31]. El gas tiene mayor versatilidad que la biomasa original sólida (normalmente madera o carbón): puede ser quemado para producir procesos de calor y vapor o ser usadas en turbinas de gas para producir electricidad. El proceso de obtención de combustibles sintéticos (*synfuels*) a partir de la biomasa reducirá el coste de la energía, mejorará la gestión de residuos y reducirá las emisiones nocivas [8].

#### **1.5. Técnicas de almacenamiento de combustibles en instalaciones de generación**

El almacenamiento de la biomasa es un eslabón vital en la cadena de suministro. Las investigaciones más relevantes eligieron como opción de almacenaje a bajo coste el almacenaje en campo. La técnica de almacenaje en campo causa importantes pérdidas del material biomásico. Además el contenido en humedad no puede controlarse y reducirse al nivel deseado. Esto lleva a muchos problemas potenciales en las calderas como la auto-combustión. Este método es también responsable de muchos problemas de seguridad y salud como la formación de esporas y hongos. Por último, en agricultura no es posible el almacenamiento en las parcelas de las biomásas por largo período de tiempo ya que tienen que preparar la tierra para el próximo cultivo.

Los lugares de almacenamiento intermedios entre la zona de cultivo y la central térmica se han propuesto como solución a los problemas mencionados. El combustible en este caso tiene que

ser transportado dos veces por vehículos de transporte por carretera: primero entre el cultivo/granja hasta el almacenamiento intermedio y posteriormente del almacenamiento intermedio a la central térmica. Sin embargo esto resultará en un coste de transporte mayor que un sistema en el que hay sólo un movimiento en transporte rodado (directamente de la plantación / granja a la central térmica). Empleando un almacenamiento intermedio el coste puede verse incrementado en 10 % - 20 % como resultado del transporte adicional y de los costes de manipulación incurridos.

Situar la instalación de almacenamiento cerca de la central térmica de biomasa es el mejor camino para eliminar este problema. Este concepto tiene por objeto reducir de forma rápida el contenido en humedad y prevenir la descomposición así como la formación de hongos y esporas. El emplear una instalación de almacenamiento anexa a la central térmica es el único modo posible de acelerar el proceso de secado de la biomasa, ya que el calor generado puede ser usado sin necesidad de consumo extra de energía. Además este concepto puede también eliminar el coste del transporte mencionado para los almacenamientos intermedios [6, 44].

## 1.6. Riesgos asociados al almacenamiento de combustibles

Para la descripción de los riesgos asociados al almacenamiento de combustibles, sería necesario describir los mecanismos de reacción que tienen lugar. Si se considera un material almacenado, en forma de pila o parva de combustible, silo de grano, depósito de material o cualquier otro tipo de almacenamiento en el que se genera calor por la oxidación del material con el aire, la velocidad de generación de calor, que viene marcada por la ecuación de Arrhenius (1), depende exponencialmente de la temperatura.

$$v = c_r \cdot c_o \cdot A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (1)$$

siendo:

- $v$  : velocidad de reacción ( $kg \cdot m^{-3} \cdot s^{-1}$ )
- $c_r$  : concentración de combustible ( $kg \cdot m^{-3}$ )
- $c_o$  : concentración de oxígeno ( $kg \cdot m^{-3}$ )
- $A$  : factor de frecuencia de Arrhenius ( $s^{-1} \cdot m^3 \cdot kg^{-1}$ )
- $E_a$  : Energía de activación ( $J \cdot mol^{-1}$ )
- $R$  : factor universal de los gases ( $8,314 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ )
- $T$  : temperatura absoluta ( $K$ )

Por otro lado, el fuego es una reacción de oxidación provocada por el aporte de una energía de activación (normalmente calor), en la que un producto, que llamaremos combustible, es oxidado por otro, llamado comburente (generalmente el oxígeno del aire). Esta reacción viene acompañada de una emisión de calor y usualmente también por llamas y humo [45].

Una vez que se ha producido un fuego, el calor generado en cada instante es el que provoca la combustión del resto de producto. Existen diversas formas de transmisión de ese calor:

- **Conducción:** Este proceso se produce en el contacto directo entre dos sólidos a diferente temperatura. El calor transmitido es proporcional a la diferencia de temperaturas.
- **Radiación:** Un cuerpo caliente emite energía, en forma de ondas electromagnéticas, proporcionalmente a la cuarta potencia de la temperatura del cuerpo, tal como indica la ley de Boltzmann. Debido a su naturaleza, es el único proceso de transferencia de calor que no requiere un medio físico (gracias a esta cualidad el sol calienta la Tierra).
- **Convección:** Transmisión por contacto con un fluido (es decir, un líquido o un gas) a diferente temperatura. Cuando el fluido se encuentra cerca del objeto, va tomando el calor que este irradia. Esta transmisión depende de la velocidad del fluido, superficie del sólido caliente, y características térmicas del fluido.

La necesidad de los tres componentes del fuego da lugar al denominado triángulo de fuego, representado en la Figura 8, y que permite explicar la formación de fuegos y facilita la prevención de los mismos, pues si falta uno de los tres elementos, el fuego no se producirá.

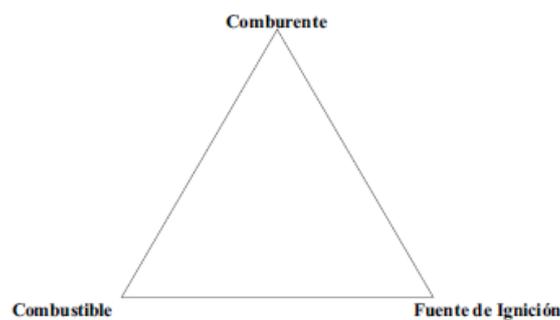


Figura 8: Triángulo de Fuego

Es evidente que si el calor producido en el interior del almacenamiento de material es mayor que el que este disipa al ambiente, la temperatura del material se incrementará.

El proceso mediante el cual el oxígeno del aire interacciona con la sustancia pulverulenta se conoce como adsorción. A temperatura ambiente hay una gran cantidad de sustancias capaces de adsorber oxígeno e interactuar con él produciendo una reacción de oxidación exotérmica.

Dos son los tipos de adsorción existentes: física y química. Aunque se producen simultáneamente las dos, normalmente la adsorción física predomina a baja temperatura y la química a alta temperatura. Cuando la interacción entre el oxígeno y el material se debe a fuerzas de atracción intermolecular se conoce como adsorción física o de Van der Waals. El equilibrio entre el gas y el sólido en este caso es reversible, siendo la energía puesta en juego del orden de 20 kJ/mol. En el caso de la adsorción química, las fuerzas de naturaleza química responsables de la atracción del gas al sólido son tan intensas como las existentes en los compuestos estequiométricos, estando ya en energías entre 80 - 400 kJ/mol, siendo el proceso normalmente irreversible.

Al producirse la oxidación en la superficie de los granos del material, se está produciendo un foco de calor. Así, al ser la oxidación del material pulverulento con el aire una reacción espontánea y exotérmica se está liberando calor. Este fenómeno se conoce como autocalentamiento.

El autocalentamiento provoca un aumento de temperatura que eleva la velocidad de oxidación del material. La acumulación de dicho calor en el propio material provoca el incremento de la velocidad de reacción acelerando la propia reacción (Arrhenius). Este proceso, que se alimenta a sí mismo, puede incrementar la temperatura del material y puede provocar reacciones de descomposición del propio material (compuestos volátiles inflamables), e incluso llegar a provocar su combustión. En este caso hemos pasado a la autoignición, también denominada autocombustión o combustión espontánea.

El autocalentamiento provoca un aumento de temperatura que eleva la velocidad de oxidación del material. A su vez el aumento de temperatura puede provocar reacciones de descomposición del propio material (compuestos volátiles inflamables), e incluso llegar a provocar su inflamación. Este último proceso se denomina autocombustión debido a la ausencia de una fuente de ignición exterior.

Existen a su vez otras fuentes de calor interno que pueden favorecer el autocalentamiento:

- Presencia de compuestos más oxidables que el propio material, bien sea por contaminación del producto o de forma natural (caso de la presencia de piritas en carbones).
- Fermentación bacteriana aerobia o anaerobia.
- Fijación de una sustancia gaseosa, puesto que el calor de adsorción o de condensación es elevado. Por ejemplo, la fijación del vapor de agua de ciertos disolventes sobre carbón activo.

Es importante reseñar que, aunque no se produzca la inflamación, el proceso de oxidación que tiene lugar puede deteriorar la materia prima, modificando propiedades tales como reactividad y poder calorífico.

Para estudiar y prevenir este fenómeno en cada caso particular es importante descubrir por qué se produce, cuáles son las condiciones que lo favorecen y determinar la susceptibilidad a la autocombustión que tiene nuestro producto.

La autocombustión, como se ha indicado anteriormente, también se denomina combustión espontánea. Es un fenómeno que resultó extraño y desconocido durante muchos años debido a la ausencia de un motivo visible que lo provoque. Tanto es así, que todavía en 1898 el desconocimiento de este fenómeno fue causa de la declaración de guerra de Estados Unidos a España: lo que en un principio fue la sospecha de que España había hundido el acorazado Mayne en Cuba, terminó resultando ser un fenómeno de autocombustión del carbón subbituminoso que desencadenó una explosión de la pólvora almacenada. Hubo 260 muertos

provocados por una mala distribución de calderas, almacén de carbón y sala de armamento [45].

Entonces, si no existe una fuente de ignición externa surge la pregunta de cómo se puede tener la seguridad de que un producto almacenado no va a empezar a arder. Del mismo modo surge la necesidad de buscar el mejor modo de proteger donde tienen lugar estos procesos.

Si se realiza un balance de energía que contemple la transmisión del calor producido y del calor disipado, se tendrá un foco de calor en el propio material debido al calor generado en él, y una disipación de calor al ambiente (Figura 9).



**Figura 9: Calor disipado y generado del material**

Así pues, al liberarse el calor al ambiente, el material es el foco caliente y el ambiente el foco frío.

La forma de la distribución de temperaturas en el interior del material, depende de los términos de transferencia de calor que consideremos en nuestro balance de energía (conducción, convección, radiación). Los parámetros que influyen en el balance de energía son los que influyen en el proceso objeto de estudio. Así pues, los parámetros que más influyen son: material, geometría de almacenamiento, densidad, granulometría y ventilación.

Material. Ya que todo el proceso es una reacción de oxidación, las características del material y del gas son muy importantes. El gas suele ser el aire atmosférico, ya que, salvo en procesos específicos, los fenómenos de autocalentamiento y autocombustión se desarrollan con aire atmosférico.

Así pues, el material es el parámetro más importante en el proceso. De él depende si se oxida o no y con qué fuerza, y la temperatura a la que se inflama. Por ello es imprescindible conocer la susceptibilidad a la autoinflamación del material. En función de esta característica podremos definir el resto de los parámetros de la instalación, condicionados por el nivel de seguridad que perseguimos.

Acceso del oxígeno a la superficie del material. La ventilación favorecerá la autocombustión si no es tan alta que disipe todo el calor (al aumentar el coeficiente de convección material / aire), ni tan baja que no exista oxígeno suficiente para que se produzca la reacción. Para los materiales más peligrosos, en caso de no poder modificar ningún otro parámetro, se puede recurrir a la inertización de la atmósfera.

La granulometría tiene también una participación muy importante. Es un medio muy sencillo y tremendamente efectivo para disminuir la susceptibilidad a la autocombustión.

Cuanto más pequeño es el fragmento, mayor es la superficie para la misma masa del material.

La temperatura ambiente. La temperatura tiene una relación exponencial con la velocidad de reacción, tal como nos marca la ley de Arrhenius (Ecuación (1)).

De esta forma, un aumento leve de temperatura provocará un incremento de la velocidad de reacción exotérmica de oxidación, lo que producirá una mayor producción de calor, volviéndose a incrementar la temperatura y realimentándose el proceso. Si llegamos a una situación en la que el calor generado se evacúe regresaremos al equilibrio, si no, se producirá la autoignición.

La oxidación es un proceso espontáneo y exotérmico que se produce constantemente en la superficie del material y cuya velocidad de reacción viene determinada, entre otras cosas, por la temperatura a que se produce el proceso.

Para definir de manera correcta los procesos que definen el riesgo asociado al almacenamiento de combustibles es conveniente establecer algunas definiciones proporcionadas por la norma UNE-EN 1127-1 [46].

- Sustancia inflamable: sustancia en forma de gas, vapor, líquido, sólido o de sus mezclas, capaz de sufrir una reacción exotérmica con el aire después de la ignición.
- Polvo: Existen diversas definiciones para el término polvo. Se puede considerar como partículas materiales que pasan por un tamiz de 500  $\mu\text{m}$  (pequeñas). Con fines prácticos, consideraremos como polvo a aquellas partículas sólidas que se depositan bajo el efecto de su peso, pero que pueden permanecer en suspensión durante algún tiempo.

Cuando las partículas son superiores a 100  $\mu\text{m}$  se suelen denominar arena y si son inferiores a 1  $\mu\text{m}$  reciben el nombre de humo.

- Explosión: Una explosión es una reacción brusca de oxidación o de descomposición que produce un incremento de temperatura, de presión, o de los dos simultáneamente.

El caso de una explosión de polvo puede considerarse como una combustión rápida incontrolada que se propaga a sí misma, con generación de calor y gases a altas temperaturas y presiones. La definición de W. Cybulski es muy útil para hacerse una idea de lo que supone una explosión de polvo: "Una explosión es un fenómeno muy complejo, con una velocidad de llama variable, que se propaga a través de una mezcla aire-combustible no homogénea a lo largo de instalaciones llenas de equipos y que crea un tapón de gas irrespirable, una gran fuente de calor, un flujo potencialmente destructivo y un campo de presión que viaja a través de la planta".

- **Atmósfera explosiva:** Mezcla con el aire, en condiciones atmosféricas, de sustancias inflamables en forma de gases, vapores, nieblas o polvos, en la que después de una ignición, la combustión se propaga a la totalidad de la mezcla no quemada [47].
- **Atmósfera potencialmente explosiva:** Atmósfera que puede convertirse en explosiva debido a circunstancias locales y de funcionamiento.
- **Temperatura mínima de ignición:** Es la menor temperatura a la que se inicia el proceso de ignición de una muestra de polvo. Se determina en un ensayo de laboratorio normalizado en el que se comprueba si una fuente de calor presente es capaz o no de iniciar el proceso [45].
- **Límites de explosividad:** Existe un intervalo de concentraciones de polvo en suspensión para el cual la mezcla aire-polvo es potencialmente explosiva. Los límites del intervalo son las concentraciones mínima y máxima explosivas.
- **Energía mínima de ignición:** Es la menor energía eléctrica, obtenida por descarga capacitiva, que es capaz de iniciar la ignición de una nube de polvo.
- **Concentración límite de oxígeno (CLO):** Es el menor contenido en la atmósfera necesario para que pueda tener lugar la explosión. Suele emplearse como parámetro en los casos en los que es posible reducir la proporción de oxígeno en el ambiente mediante la adición de gases inertes.

El comportamiento del polvo combustible es muy diferente al de un gas inflamable. Mientras que éste tiende a difundirse con facilidad y rapidez en el aire ambiente, alcanzando una concentración prácticamente homogénea, el polvo puesto en la atmósfera sufre la acción de las fuerzas gravitatorias de forma mucho más marcada, estando continuamente en movimiento y depositándose algunas partículas, mientras que otras, por efecto de turbulencias o corrientes de aire, son puestas de nuevo en suspensión.

Además, existe una variable que en el caso de gases no tiene lugar, pero que es fundamental en el polvo: su granulometría. Está comprobado que el tamaño de grano tiene una influencia capital en todo el proceso de combustión o explosión de polvo, hasta el extremo de dejar de tener comportamiento explosivo por encima de un cierto tamaño.

Otros factores, tales como el espesor de la capa de polvo depositado o la capacidad de aglomeración del polvo afectan también de forma discriminada a la explosividad de un tipo de polvo.

Casi todos los materiales combustibles al alcanzar un tamaño de grano lo suficientemente pequeño son susceptibles de desarrollar el proceso de combustión bajo condiciones más o menos severamente explosivas. Las explosiones de polvo pueden ocurrir en cualquier proceso en el que se manejen polvos, tales como molienda, secado, transporte, almacenamiento, etc., y pueden afectar a materiales de diferente naturaleza, tales como productos de la industria agrícola y alimenticia, plásticos, detergentes, derivados de la madera, colorantes, polvos metálicos, productos farmacéuticos o polvo de carbón. Este riesgo aumenta con la tendencia actual de ir a instalaciones cada vez más grandes, en las que la producción neta de polvo se ve

incrementada, lo que se traduce en un aumento de los espesores de las capas de polvo depositado y también en la concentración de polvo en la nube.

Los accidentes ocurridos en el pasado han demostrado que las explosiones de polvo pueden llegar a ser tremendamente violentas, causando muchas víctimas y arrasando totalmente instalaciones de todo tipo (minas, silos para almacenar granos, fábricas de harina o azúcar, almacenes de forraje, etc.).

Al igual que sucede con los gases o vapores inflamables, para que se produzca una explosión de polvo es necesario que coincidan una mezcla inflamable y una fuente de ignición. Las diferencias entre los gases inflamables y los polvos combustibles se hacen aquí patentes. En efecto, es más difícil que se genere una mezcla inflamable de polvo que una de gas ya que se requieren las siguientes condiciones para aquélla:

- El polvo debe ser oxidable.
- El polvo debe ser capaz de pasar a la atmósfera en forma de suspensión.
- La atmósfera en la que el polvo se dispersa debe contener suficiente oxígeno para permitir la combustión.
- El polvo debe tener una distribución de tamaños de partículas capaz de propagar la llama.
- La concentración del polvo en suspensión debe estar dentro del intervalo de explosividad.
- Además, la fuente de ignición iniciadora del proceso de explosión de polvo debe tener, en general, una energía mayor que la necesaria para inflamar un gas o vapor.

Puede afirmarse que, en general, es más difícil que se produzca una explosión de polvo que una de gases o líquidos inflamables. Sin embargo, las consecuencias de una explosión de polvo pueden ser más graves. Las características del material que influyen en la inflamabilidad y explosividad de los carbones son:

- **Materias volátiles.** Está comprobado experimentalmente que cuanto mayor es el contenido en materias volátiles de un carbón, más fácilmente se inflama éste. Si se va añadiendo polvo inerte al carbón para impedir la explosión, se observa que cuanto mayor sea el porcentaje de volátiles, mayor cantidad de inerte es necesario añadir. Por otra parte, el contenido en volátiles afecta a todos los parámetros de explosividad. La temperatura mínima de inflamación se reduce al aumentar los volátiles, tanto si se trata de muestra depositada en capa o muestra de polvo en suspensión. La concentración mínima explosiva también se reduce considerablemente al aumentar el porcentaje de volátiles y lo mismo sucede con la energía mínima de inflamación.
- **Cenizas y humedad.** Ambos factores producen el mismo efecto sobre la explosividad del polvo de carbón, aunque los motivos sean coincidentes sólo parcialmente. En efecto, la explosividad se reduce por la presencia de agua o de inertes sólidos, pues ambos absorben calor de la reacción de combustión (como sumideros de calor y

también para realizar un cambio de estado o una reacción química) y pueden apantallar a las partículas combustibles, dificultando el acceso de las radiaciones de calor; sin embargo, el agua tiene otro efecto, que es el de dificultar la dispersión del polvo combustible por aumentar su cohesión, mientras que algunos polvos inertes pueden ejercer un efecto químico, de tipo inhibición, sobre el proceso de combustión. Las cenizas y la humedad hacen que se reduzcan los valores de presión máxima de explosión y velocidad de aumento de presión y provocan que se precisen valores más altos de temperaturas, de concentraciones y de energías mínimas de inflamación.

- **Tamaño de partículas.** Al depender los procesos de oxidación y de transmisión de calor del área superficial disponible, el tamaño de las partículas es uno de los factores más importantes.

En general, para tamaños mayores de 0,5 mm la probabilidad de inflamación y explosión es baja, aunque debe tenerse en cuenta que el frotamiento contra superficies o el roce entre partículas que tiene lugar en un gran número de operaciones (transporte, tamizado, etc.) genera granos más finos.

### **1.7. Riesgo de auto-combustión de combustibles sólidos**

La ignición espontánea de la biomasa almacenada es esencialmente función de la humedad presente y el desarrollo de microorganismos que provocan el aumento de la temperatura de la pila. Un control estricto de las condiciones de almacenamiento, el uso de detectores de incendios y de medios de extinción limitan este riesgo [9].

El autocalentamiento del carbón es un problema de transferencia de calor causado por una reacción de oxidación. Este fenómeno comienza cuando el carbón entra en contacto con una atmósfera oxidante, entonces el calor generado en la reacción de oxidación es superior a la capacidad de disipar el calor al ambiente. Normalmente es un proceso lento que puede llevar días o meses cuando el material es almacenado a gran escala (del orden de toneladas). Además en comparación con una combustión normal (rápida) que ocurre a nivel macroporoso en segundos o minutos (debido a la gran velocidad de calentamiento, como ocurre por ejemplo en un horno), la combustión espontánea tiene lugar en las caras internas de las partículas a escala microporosa a velocidades muy lentas.

En este contexto el análisis termogravimétrico proporciona el perfil de pérdida de masa directamente con la temperatura. La masa disminuye debido a las reacciones químicas o aumenta debido a un fenómeno de absorción [48].



## 2. OBJETIVOS Y ALCANCE

Las biomásas almacenadas son potencialmente capaces de absorber oxígeno produciendo reacciones exotérmicas de oxidación. Si el calor producido en estas reacciones no se dispersa adecuadamente, puede producirse un auto-calentamiento de la materia orgánica causando descomposición e inflamabilidad. El marco metodológico propuesto en esta tesis doctoral se basa en la reproducción de los estudios realizados para determinar el riesgo de autocombustión del carbón, en otros productos como la biomasa que, a priori, pudieran tener un comportamiento semejante. De este modo se pretende así facilitar el uso de este tipo de material como materia prima alternativa en procesos donde tradicionalmente se empleaba el carbón.

Para ello se sigue la siguiente metodología:

- Recopilación de información de procesos relacionados con las sustancias susceptibles de generar autocombustión.
- Selección de muestras de biomásas empleadas para gasificación. Entre las muestras seleccionadas se incluyen muestras que en principio son iguales pero de distinto origen.
- Procesamiento de las muestras para reducirlas a tamaño polvo (inferior a 500  $\mu\text{m}$ ) y así poder estudiar el riesgo de auto combustión de los sólidos pulverulentos. La misma muestra se ha procesado de distintas formas para valorar la influencia del proceso de molienda.
- Análisis elemental e inmediato de las muestras para estudiar la relación de la composición con las temperaturas obtenidas en los ensayos.
- Análisis termogravimétrico y ensayos de calorimetría diferencial de barrido de las muestras para estudiar la susceptibilidad a la autocombustión de las muestras.
- Análisis morfológico en microscopio electrónico de barrido para relacionar la estructura con los análisis anteriores.

Con estos ensayos se pretende definir un rango de temperaturas lo más estrecho posible donde las muestras presentan mayor susceptibilidad a un calentamiento espontáneo que puede derivar en auto-combustión, en función de las distintas propiedades estudiadas de las biomásas.



### 3. ANTECEDENTES

#### 3.1. Mejora del rendimiento de gas de síntesis

Las emisiones de dióxido de carbono han alcanzado niveles sin precedentes y están poniendo el bienestar social en riesgo debido al cambio climático. Se necesita dar un nuevo enfoque a la generación de energía a gran escala para limitar las emisiones de forma significativa e incluso eliminar el  $\text{CO}_2$  atmosférico, mientras se optimiza la infraestructura existente. Se necesita una cartera diversificada de generación de energía que incluya tanto a los combustibles fósiles como a las energías renovables, para reducir el  $\text{CO}_2$  atmosférico a niveles de 1990 [49, 50]. En la industria cementera existen muchos puntos de emisión de  $\text{CO}_2$ , la concentración de  $\text{CO}_2$  en los gases de combustión de la industria cementera es alta, y más del 60 % de las emisiones totales de  $\text{CO}_2$  provienen de la descomposición mineral, por lo que las emisiones resultantes de  $\text{CO}_2$  no pueden evitarse con el uso de fuentes alternativas de energía [51, 52]

Dependiendo de la distinta configuración de las plantas, las emisiones de  $\text{CO}_2$  de los gases de combustión de las centrales térmicas y de las industrias cementeras pueden reducirse siguiendo alguno de los siguientes métodos (Figura 10) [4, 51, 53, 54].

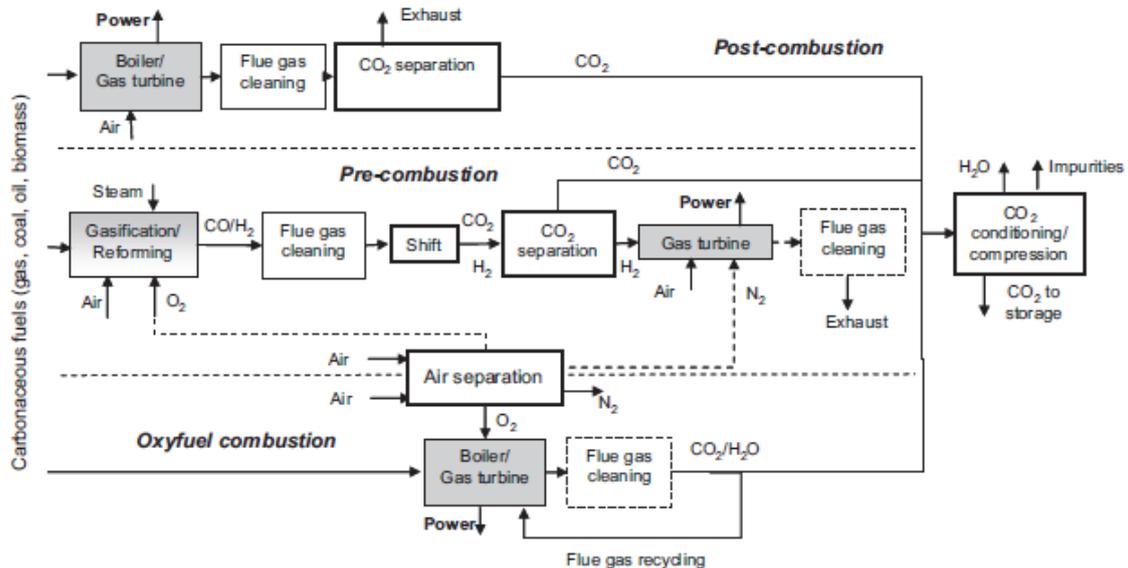


Figura 10: Tecnologías de captura de  $\text{CO}_2$

##### 3.1.1. Captura de $\text{CO}_2$ en post-combustión

En este caso el proceso de captura de  $\text{CO}_2$  se encuentra tras la combustión, en el proceso de limpieza de los gases de combustión.

La captura de  $\text{CO}_2$  en post-combustión comprende la eliminación de  $\text{CO}_2$  de los gases de salida del proceso de combustión. Estos gases pueden ser de una combustión presurizada en caldera

o en turbina de gas. El CO<sub>2</sub> se elimina mediante un catalizador que atrapa el CO<sub>2</sub> de forma química, física o en combinación de ambas. El CO<sub>2</sub> puede ser eliminado del catalizador por calentamiento o por reducción de presión. El enfoque actual de este proceso es emplear tecnologías de absorción química como técnica de separación [55, 56].

### 3.1.2. Captura de CO<sub>2</sub> en combustión con oxígeno (Oxyfuel)

La base de la combustión con oxígeno consiste en desnitrificar el medio de combustión. El nitrógeno se elimina del aire mediante una unidad de separación de aire criogénica (ASU) o por membranas. En este caso, la combustión tiene lugar con oxígeno puro. Por tanto, los gases de combustión contienen fundamentalmente CO<sub>2</sub> y agua. El CO<sub>2</sub> se limpia eliminando el agua y las impurezas [55, 57].

### 3.1.3. Captura de CO<sub>2</sub> en pre-combustión

En la pre-combustión los sistemas de captura se sitúan en la instalación antes de la combustión, siendo la gasificación en ciclo combinado (IGCC) la principal tecnología de utilización. La gasificación del carbón es una tecnología altamente desarrollada para la producción de *syngas* (CO + H<sub>2</sub>), proceso en el que la producción de hidrógeno puede ser mejorada a través de la reacción “*Water-gas shift*” (WGS) [58-60]. El proceso de pre-combustión está relacionado con el tratamiento del gas de síntesis (*syngas*) compuesto principalmente de monóxido de carbono e hidrógeno. La “tasa” de pre-combustión se basa en la producción de *syngas*, la eliminación de CO<sub>2</sub> y la combustión del H<sub>2</sub>. Todos los tipos de combustible fósil pueden ser gasificados con cantidades subestequiométricas de oxígeno y elevadas presiones (típicamente en el rango de 30 – 70 atm) para producir un *syngas* predominantemente formado por monóxido de carbono e hidrógeno. En ese punto se añade vapor de agua al *syngas* y se hace pasar a través de un lecho fijo con catalizador sobre el cual tiene lugar la reacción *water gas shift* que convierte CO en CO<sub>2</sub> (Ecuación (2)).



Esta reacción es reversible y medianamente exotérmica ( $\Delta H_{298}^0 = -41 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ). A altas temperaturas la reacción está limitada por el equilibrio y a bajas temperaturas está limitada cinéticamente, por lo que requiere del uso de catalizadores [60].

El gas de síntesis producido de la gasificación de la biomasa contiene hidrógeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono, agua, nitrógeno, metano y cantidades traza de otros hidrocarburos [61].

En la reacción *water gas shift* la adición de vapor y la reducción de la temperatura promueve la conversión de CO en CO<sub>2</sub> e incrementa el rendimiento de la producción de H<sub>2</sub>. De la corriente obtenida de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>, el dióxido de carbono es separado y enviado a la unidad de compresión, y el hidrógeno puro es empleado como entrada de un ciclo combinado para producir electricidad [4].

En la actualidad los procesos industriales de *water gas shift* tienen lugar en una serie de reactores adiabáticos donde el gas procedente del sistema de reformado se transforma en dos reactores *water gas shift* (uno de alta temperatura y otro de baja temperatura), con el segundo reactor *water gas shift* a temperatura significativamente inferior con el fin de desplazar el equilibrio para favorecer la producción de hidrógeno. Normalmente los catalizadores usados en la fase de alta temperatura son catalizadores de base hierro. Catalizadores de base cobre o aluminio son empleados en la fase de baja temperatura [60].

Aunque los principios de desplazamiento de la reacción por la acción catalítica están bien establecidos, hay varias diferencias en los ejemplos tradicionales de producción de hidrógeno mediante reformado con vapor del metano y de hidrocarburos más pesados y su producción a partir del proceso de gasificación con oxígeno / vapor. Las composiciones del gas obtenido de un proceso de reformado primario o de la gasificación difieren mucho tanto en el contenido de H<sub>2</sub> como en el ratio H<sub>2</sub>/CO. Existe por tanto el desafío de probar que catalizadores que funcionan con éxito en aplicaciones tradicionales de la reacción *water gas shift* son también capaces de funcionar bajo las condiciones del *syngas*. A partir de la discusión anterior, se han realizado ensayos a escala de laboratorio y a escala de planta piloto para medir el rendimiento de catalizadores disponibles comercialmente empleados en el tratamiento del *syngas*. Para estos experimentos el reactor ha sido operado en lecho fijo contracorriente y se empleó un catalizador de base Fe-Cr-Cu para estudiar la reacción *water gas shift*.

La composición del gas en la entrada y en la salida del reactor fue analizada mediante un cromatógrafo de gases. Los estudios a escala de laboratorio se enfocaron en optimizar las condiciones de operación del reactor para maximizar la conversión selectiva de CO a CO<sub>2</sub> y la producción de hidrógeno.

Las condiciones óptimas de operación para maximizar la conversión selectiva de CO a CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub> fueron estudiadas a la vez que se trató de asegurar la vida útil del catalizador. Los parámetros principales de operación que influyen en la selectividad del catalizador se resumen a continuación:

- Temperatura: entre 250 °C y 380°C
- Velocidad espacial horaria del gas (GHSV; se define como el caudal volumétrico por volumen espacial): entre 2500 h<sup>-1</sup> a 5000 h<sup>-1</sup>.
- Ratio molar vapor / CO: entere 1 y 3

Con estas condiciones de operación los siguientes resultados fueron obtenidos:

- El catalizador empieza a estar activo alrededor de 280 °C – 300 °C, dependiendo de las condiciones de operación y no requiere de activación o llegar a ser activo en operación. La conversión de CO incrementa con la temperatura y alcanza su máximo entre 350 °C y 380 °C como se muestra en la Figura 11. Para este ensayo los parámetros operacionales que se han considerado son: GHSV = 4715 h<sup>-1</sup>; P = 20 bar; Composición de gas (% v/v): N<sub>2</sub> 13 %, CO 60 % H<sub>2</sub> 23 % y CO<sub>2</sub> 4 %; R = 3

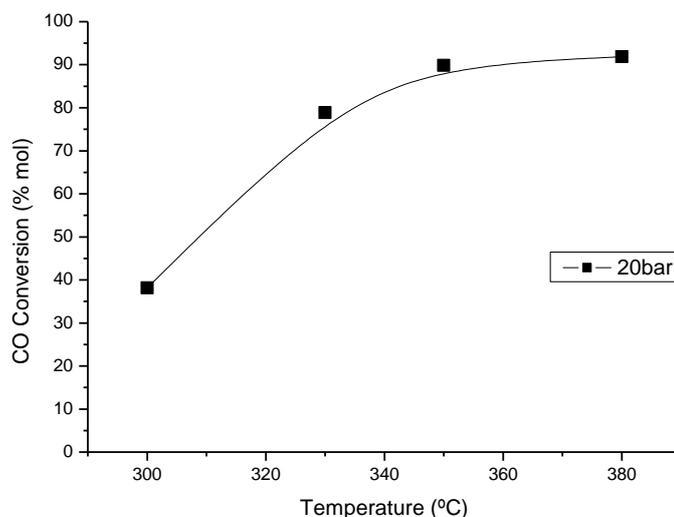


Figura 11: Efecto de la temperatura en la conversión de CO

En todos los ensayos, a pesar del alto contenido de CO en el gas de alimentación, el catalizador ha mostrado un buen funcionamiento a temperaturas entre 320 °C y 380 °C, aumentando el contenido en hidrógeno desde el 23 % (base seca) en la entrada del reactor hasta un 50 % v/v en la salida y reduciendo la concentración de CO a la salida del reactor a menos de un 3 % v/v.

- En cuanto a la influencia de la velocidad espacial, valores mayores de GHSV llevan a menores conversiones de CO y a mayores temperaturas de conversión.
- El último parámetro estudiado fue el efecto del ratio vapor / CO. Al menos es necesario un ratio igual a 1 para convertir todo el CO en CO<sub>2</sub>. Es sabido, sin embargo, que si la reacción *water gas shift* se produce en relación estequiométrica, pueden generarse reacciones secundarias, como la reacción de Boudouard (Ecuación (3)) o la de formación de metano.



Para prevenir reacciones secundarias y conducir la reacción termodinámicamente hacia el lado de los productos, se emplea un exceso de vapor, lo que consecuentemente penaliza la eficiencia energética del proceso.

Estos resultados se han verificado tanto a escala de laboratorio como a escala de planta piloto durante el desarrollo de la tesis [60, 62].

### **3.2. Riesgo de atmósfera explosiva en instalaciones con calderas de gas**

Como ya hemos visto anteriormente, una atmósfera explosiva es una mezcla con aire, en condiciones atmosféricas, de sustancias inflamables en forma de gases, vapores, nieblas o polvos, en la que, después de una ignición, la combustión se propaga hacia la mezcla no quemada.

Entenderemos condiciones atmosféricas cuando la temperatura está comprendida entre -20 °C y 60 °C y la presión está en el rango 0.8 bar a 1.1 bar.

Para que se produzca una explosión deben coincidir la atmósfera explosiva y un foco de ignición. Esto requiere la existencia de una sustancia combustible (gas, vapor, niebla o polvo), y de un oxidante (aire) en un intervalo de concentración determinado, y al mismo tiempo la presencia de una fuente energética capaz de iniciar la reacción.

En un emplazamiento con una atmósfera explosiva hay que tener en cuenta dos aspectos distintos:

- Los equipos que van a ser instalados en dicha zona y que deben ser seguros y no susceptibles de iniciar una explosión
- La forma en la que se trabaja en dicha zona peligrosa

El amparo legal a estos planteamientos por el lado de la seguridad de los equipos y productos para uso en atmósferas explosivas, lo tenemos en la Directiva 94/9/CE [47]. Y por el lado de la seguridad laboral, disponemos de la Directiva 1999/92/CE [63].

La mezcla en aire de sustancias combustibles, en forma de vapor o gas, y en determinadas concentraciones, da lugar a unas condiciones de propagación de la reacción de forma violenta, originando una explosión.

Podemos definir una explosión de gas como un proceso donde la combustión de una nube de gas premezclado, por ejemplo, combustible-aire o combustible-oxidante causa un rápido incremento de la presión. Las explosiones de gas pueden ocurrir en el interior de los equipos de proceso, en las tuberías, en los edificios o en las plataformas fuera de costa, en áreas abiertas de procesos o áreas no confinadas.

Pero normalmente cuando se habla de una explosión de gas, es común incluir todos los incidentes que ocurren antes y después de la propia explosión de gas [45].

### 3.2.1. Clasificación de las áreas de riesgo

#### 3.2.1.1. Áreas en las que pueden formarse atmósferas explosivas.

Se consideran áreas de riesgo, aquéllas en las que puedan formarse atmósferas explosivas en cantidades tales que resulten necesarias la adopción de precauciones especiales para proteger la seguridad y la salud de los trabajadores afectados.

Se consideran áreas que no presentan riesgos, aquéllas en las que no cabe esperar la formación de atmósferas explosivas en cantidades tales que resulte necesaria la adopción de precauciones especiales.

Las sustancias inflamables o combustibles se considerarán sustancias capaces de formar atmósferas explosivas, a no ser que el análisis de sus propiedades demuestre que, mezcladas con el aire, no son capaces por sí solas de propagar una explosión.

Las capas, depósitos y acumulaciones de polvo inflamable deben considerarse como cualquier otra fuente capaz de formar atmósferas explosivas.

#### 3.2.1.2. Clasificación de las áreas de riesgo

Las áreas de riesgo se clasificarán en zonas teniendo en cuenta la frecuencia con la que se produzcan atmósferas explosivas y su duración. De esta clasificación dependerá el alcance de las medidas que deban adoptarse. A efectos de esta clasificación, se entenderá por condiciones normales de explotación la utilización de las instalaciones de acuerdo con sus especificaciones técnicas de funcionamiento.

- **Zona 0:** Área de trabajo en la que una atmósfera explosiva consistente en una mezcla con aire de sustancias inflamables en forma de gas, vapor o niebla está presente de modo permanente, o por un periodo de tiempo prolongado, o con frecuencia.
- **Zona 1:** Área de trabajo en la que es probable, en condiciones normales de explotación, la formación ocasional de una atmósfera explosiva consistente en una mezcla con aire de sustancias inflamables en forma de gas, vapor o niebla.
- **Zona 2:** Área de trabajo en la que no es probable, en condiciones normales de explotación, la formación una atmósfera explosiva consistente en una mezcla con aire de sustancias inflamables en forma de gas, vapor o niebla o en la que, en caso de formarse, dicha atmósfera explosiva sólo permanece durante breve períodos de tiempo.
- **Zona 20:** Área de trabajo en la que una atmósfera explosiva en forma de nube de polvo combustible en el aire está presente de forma permanente, o por un período de tiempo prolongado, o con frecuencia.
- **Zona 21:** Área de trabajo en la que es probable la formación ocasional, en condiciones normales de explotación, de una atmósfera explosiva en forma de nube de polvo combustible en el aire.

- **Zona 22:** Área de trabajo en la que no es probable, en condiciones normales de explotación, la formación una atmósfera explosiva en forma de nube de polvo combustible en el aire o en la que, en caso de formarse, dicha atmósfera explosiva sólo permanece durante breve períodos de tiempo.

### 3.2.2. Instalaciones industriales de generación de energía

Una central térmica es una instalación destinada a producir energía eléctrica a partir de la energía química contenida en estado latente en los combustibles industriales.

Esta transformación de energía sólo es posible industrialmente pasando por estados intermedios; en una central térmica, estos estados son los siguientes:

- Transformación de energía química en calorífica → LA CALDERA
- Transformación de energía calorífica en mecánica → LA TURBINA
- Transformación de energía mecánica en eléctrica → EL GENERADOR

Ésta última necesita la utilización de un medio. Los medios generalmente utilizados son: el agua, el vapor de agua, el aire y los gases.

La CALDERA o GENERADOR DE VAPOR es el recinto destinado a extraer la energía calorífica del combustible y cederla al vapor de agua. La energía calorífica contenida en el vapor de agua es, en parte, transformada en energía mecánica en la turbina (Figura 12) [64].

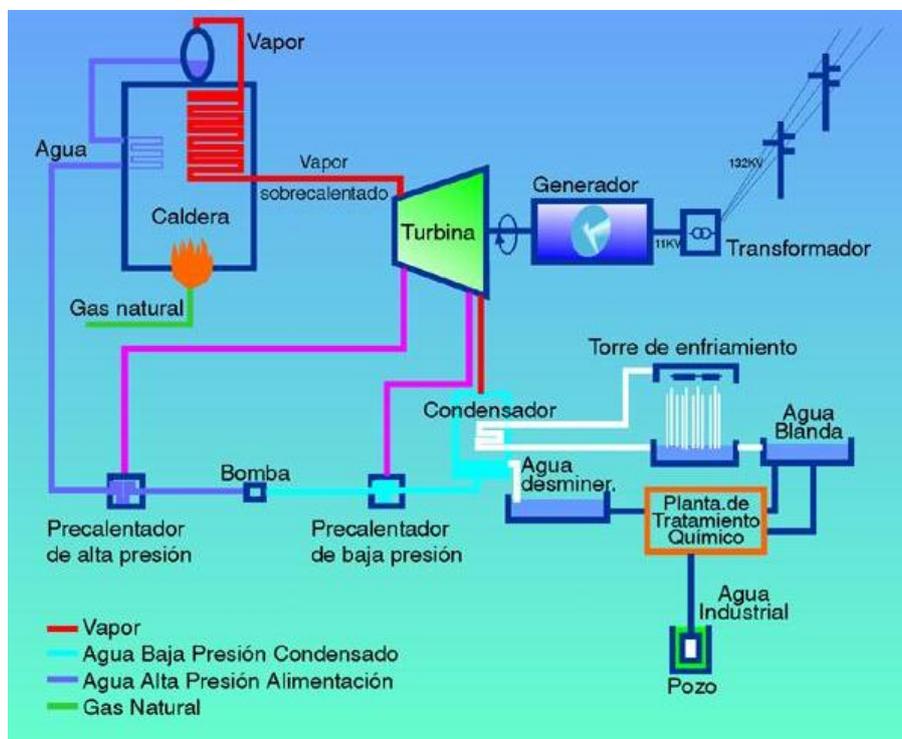


Figura 12: Esquema de utilización de un generador de vapor

El generador de vapor tiene que estar situado siempre en una zona segura porque hay fuentes de ignición que no es posible aislar totalmente y la temperatura de vapor es de 530-540 °C (por encima de las temperaturas de autoignición de la atmósfera explosiva). Esto no implica que puedan existir zonas concretas clasificadas alrededor del tren de válvulas de combustibles.

Un generador de vapor está constituido esencialmente:

- De una cámara de combustión donde se quema la mezcla aire-combustible, liberándose calor.
- De cambiadores de calor (economizadores, vaporizadores, sobrecalentadores, recalentadores) constituidos en gran parte por haces tubulares. Por el exterior de dichos tubos circulan los gases de combustión a alta temperatura. El interior está recorrido por el agua (para calentamiento y vaporización) o por el vapor (sobrecalentamiento y recalentamiento del vapor).

Al final del recorrido, antes de evacuación por chimenea, los gases atraviesan otro tipo de cambiador, el precalentador de aire, el cual no siempre es tubular. Su misión es recuperar una gran parte del calor que aún queda en los gases de combustión y cederlo al aire que servirá de comburente.

### **3.2.2.1. Cámaras de combustión**

La cámara de combustión es la parte esencial del generador de vapor; es en su interior donde se desarrolla la llama de la combustión y donde tiene lugar los principales intercambios de calor utilizados para producir vapor.

La cámara de combustión y el tipo de quemadores dependen esencialmente de la naturaleza del combustible empleado y de la longitud de la llama para lograr una combustión lo más completa posible. Además se intenta dar a la cámara y a los quemadores disposiciones tales que el desprendimiento de calor debido a la combustión sea lo más uniforme posible para la mejor utilización del volumen de la cámara y para evitar las zonas demasiado calientes.

Los quemadores tienen por misión engendrar y mantener la combustión del combustible, pues aseguran la mezcla homogénea e íntima con el aire comburente.

### **3.2.3. Riesgos de explosión en una caldera**

Los riesgos de explosión dentro de la caldera los podemos clasificar en dos grandes grupos:

- Fugas de combustible hacia el exterior del tren de válvulas.
- Acumulación de combustible hacia el interior de la cámara de combustión

### 3.2.3.1. Tren de válvulas

Los elementos que regulan el aporte de combustible a los quemadores se conoce como tren de válvulas. A continuación se detallan dos líneas típicas de suministro.

LÍNEA DE SUMINISTRO DE COMBUSTIBLE (Figura 13)

- Válvula principal de cortes de combustible (A) y válvula de carga (I), en paralelo, requeridas para carga de combustible por el cabezal y test de fugas.
- Válvulas de corte individual de cada quemador (B). Existen dos válvulas de este tipo por quemador. Entre estas dos válvulas de cierre existe un punto de venteo individual (C2) como medida de seguridad adicional para impedir la entrada de combustible al hogar, como se verá más adelante. El conjunto de las tres se conoce como "double block and bleed" y está marcado en la figura con un círculo.
- Válvula de control de carga (D).
- Válvula de control de presión mínima (D1) en paralelo con la válvula de control de combustible
- Tres (3) transmisores de presión para protección.
- Válvula de venteo de cabezal de distribución de fuel a quemadores (C1).
- Manómetro de presión para cada uno de los quemadores.
- Detector de fugas y tuberías hacia zonas seguras, para cada uno de los quemadores de los escapes.

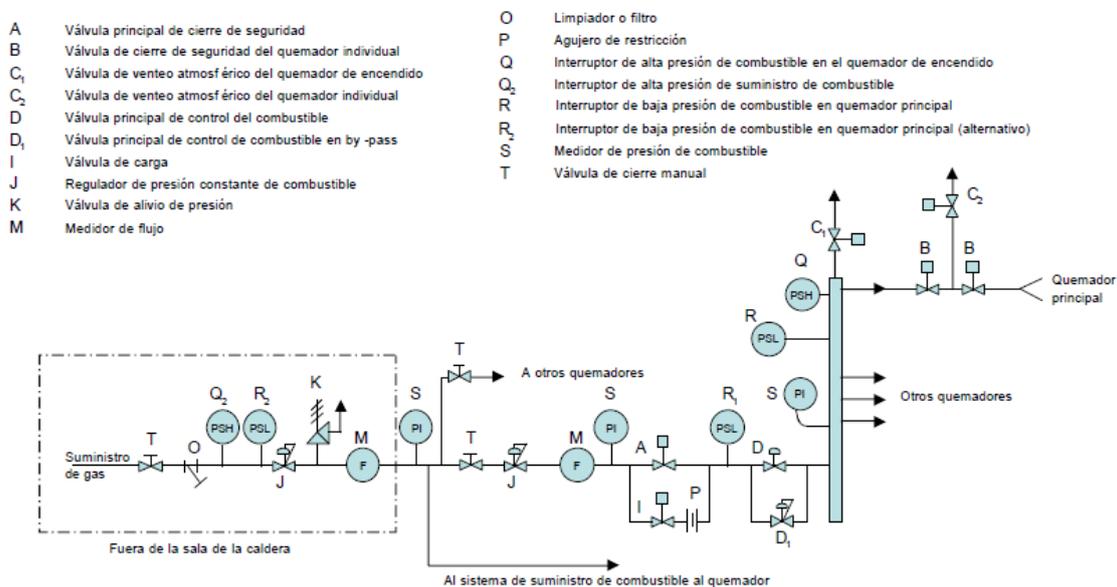


Figura 13: Línea de suministro de combustible

## LÍNEA DE SUMINISTRO DE COMBUSTIBLE AL IGNITOR (Figura 14)

Conectada a la línea de suministro de gas y con conexión alternativa a la válvula de aislamiento introducción de gas propano.

- Válvula de corte del ignitor principal.
- Válvula de reducción de presión del ignitor.
- Tres (3) transmisores de presión para protecciones.
- Cabezal de distribución para ignitores.
- Manómetro de presión.
- Válvula de aislamiento para cada uno de los quemadores.
- Conjunto de dos válvulas de corte automáticas en serie, con válvulas intermedias de venteo automático, para escape de combustible, para cada quemador.
- Detector de fugas y tuberías hacia zonas seguras para cada uno de los quemadores.

Nota: La válvula de reducción de presión del ignitor debe ser adecuada para que cada una de las operaciones sea estable: con un ignitor en servicio y con todos los ignitores en servicio simultáneamente.

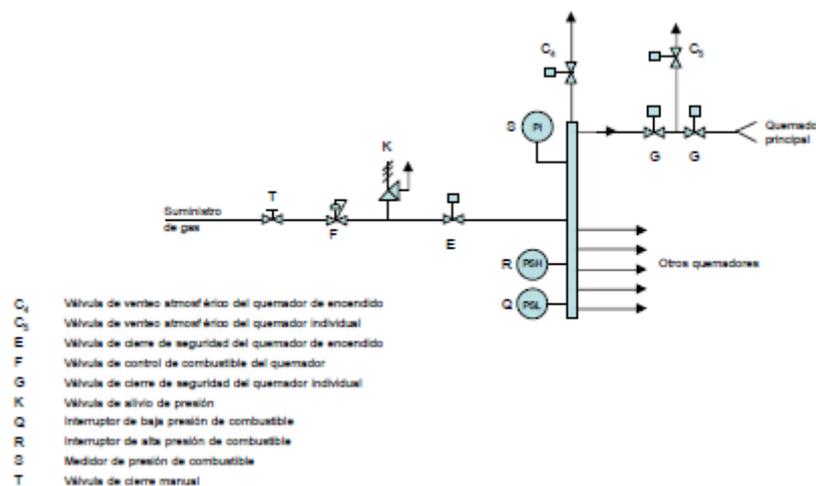


Figura 14: Línea de suministro de combustible al quemador

### 3.2.3.2. Elementos para la clasificación de zonas

La norma UNE-EN 60079-10-1:2010 establece el procedimiento para la clasificación de emplazamientos peligrosos en zonas. En la Figura 15 [65] se muestra el procedimiento.

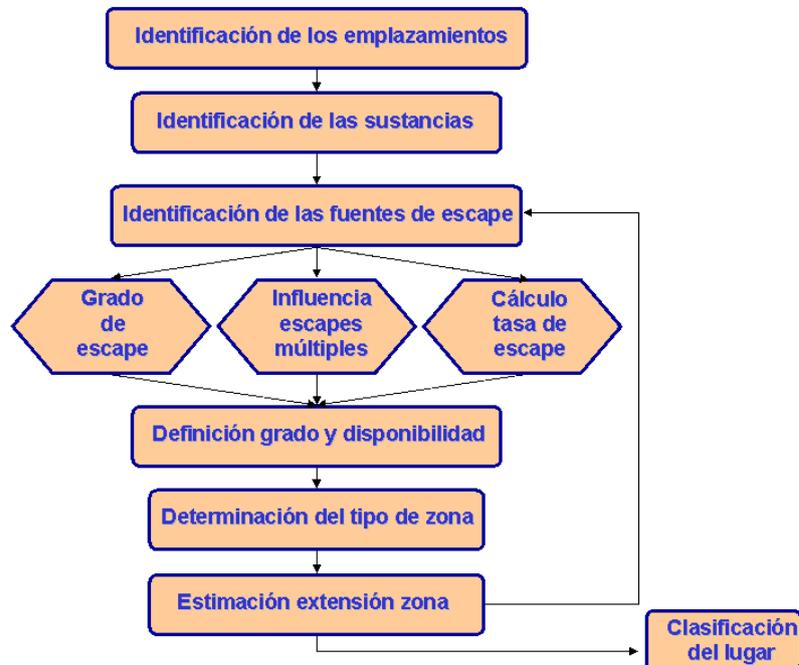


Figura 15: Esquema del procedimiento para clasificación de zonas

De forma simple, se puede resumir el procedimiento en los siguientes pasos [66]:

#### a) Identificación de los emplazamientos

Deben detallarse las dimensiones de la sala donde esté instalado el tren de combustión, así como las características de la instalación (potencia térmica, temperatura de trabajo, tipo de ventilación, aberturas, factor de eficacia de la ventilación).

Se listarán los elementos de la línea del quemador (válvulas manuales y automáticas, reguladores de presión de gas, dispositivos automáticos de control de presión de gas, filtros, etc.). Los escapes en los componentes se consideran típicamente como posibles de forma periódica u ocasional durante el funcionamiento normal.

#### b) Identificación de las sustancias inflamables

Se incluirán las características del gas empleado (gas natural, propano, butano): densidad, límites de explosividad, masa molecular.

#### c) Identificación de las fuentes de escape

Se pueden producir escapes en los distintos elementos que componen la línea del quemador.

#### d) Grado de escape

La Tabla 1 clasifica los escapes típicos y proporciona valores para obtener tasas máximas de escape.

**Tabla 1: Tasas y grados de escape para componentes de la línea del quemador**

Fuente de escape	Tasa máxima adoptada (cm <sup>3</sup> /h)	Grado
Calderas atmosféricas	140	Primario
Válvula manual de corte		
Regulador de presión		
Dispositivo control de presión		
Válvula automática de corte	60	Primario
Filtro		
Punto de control de presión		
Contador		
Bridas o uniones		
Sistema control estanqueidad	120	Secundario

#### e) Análisis de las influencias de todos los escapes

Se consideran los elementos en los que pueden aparecer escapes. Se calcula el caudal de aire fresco  $Q_{vmin}$  para todos los escapes mediante la expresión:

$$Q_{vmin} = \frac{G_{Emax}}{k \cdot LIE} \cdot f_T \quad (4)$$

Donde:  $Q_{vmin}$  es el caudal mínimo en volumen de aire fresco por segundo, (m<sup>3</sup>/s);

$G_{Emax}$  es la tasa máxima de escape de la fuente. (Masa por unidad de volumen, kg/s);

$k$  es un coeficiente de seguridad que mayor el caudal de ventilación, de tal modo que la concentración se diluya hasta  $k$  veces por debajo del LIE. Toma los siguientes valores:

$$k = 0.25 \text{ (grados de escape continuo y primario)}$$

$$k = 0.50 \text{ (grado de escape secundario)}$$

$f_T$  es un factor de corrección que tiene en cuenta el efecto de la temperatura ambiente sobre el volumen de la mezcla de atmósfera explosiva. Su expresión, con la temperatura  $T$  en Kelvin (K) es:

$$f_T = \frac{T}{293} \quad (5)$$

$LIE$  límite inferior de explosividad. (Masa por unidad de volumen,  $kg \cdot m^{-3}$ ).

Para tener en cuenta la influencia de escapes múltiples primarios se aplica el criterio de la Tabla 2: por ejemplo, para 5 escapes primarios, se sumará el valor de los 3 mayores (válvula manual, dispositivo de control de presión y filtro) para los cálculos posteriores.

**Tabla 2: Procedimiento para la suma de fuentes de escapes múltiples primarias**

Número de fuentes de escape primarias	Número de escapes primarios considerables simultáneos (escoger las más desfavorables para la ventilación)
1	1
2	2
3 a 5	3
6 a 9	4
10 a 13	5
14 a 18	6
19 a 23	7
24 a 27	8
28 a 33	9
34 a 39	10
40 a 45	11
46 a 51	12
> 51	12 + 20% (n-51) [*]

[\*] *n* es el número total de emisiones de primer grado

### f) Cálculo de la tasa de escape

Además de la ya citada Tabla 1, la Tabla 3 [66] proporciona datos para obtener tasas máximas de escape en los aparatos.

Tabla 3: Pérdidas máximas iniciales en aparatos de gas (20 °C)

PÉRDIDAS DE APARATOS ALIMENTADOS POR GAS Datos indicativos	Condiciones ambientales $P_a = 101325 \text{ Pa}$ $T_a = 20 \text{ °C}$	JUNTA EXTERNA Pérdida máxima inicial		
		- $\text{cm}^3/\text{h}$	Metano kg/s	GLP kg/s
Aparatos de utilización de combustibles gaseosos. Dispositivos de interceptación, regulación y seguridad.	Para dispositivos multifuncionales: DN hasta 10 mm	60	$1,1 \cdot 10^{-8}$	$3,06 \cdot 10^{-8}$
	DN de 10 mm hasta 80 mm	120	$2,2 \cdot 10^{-8}$	$6,11 \cdot 10^{-8}$
Aparatos de utilización de combustibles gaseosos. Dispositivos automáticos de interceptación y/o regulación. Válvulas automáticas	DN hasta 10 mm	20	$3,7 \cdot 10^{-9}$	$1,02 \cdot 10^{-8}$
	DN de 10 mm hasta 25 mm	40	$7,4 \cdot 10^{-9}$	$2,04 \cdot 10^{-8}$
	DN de 25 mm hasta 80 mm	60	$1,1 \cdot 10^{-8}$	$3,06 \cdot 10^{-8}$
	DN de 80 mm hasta 150 mm	100	$1,9 \cdot 10^{-8}$	$5,09 \cdot 10^{-8}$
	DN más de 150 mm	150	$2,8 \cdot 10^{-8}$	$7,64 \cdot 10^{-8}$
Aparatos de utilización de combustibles gaseosos.	DN hasta 10 mm	20	$3,7 \cdot 10^{-9}$	$1,02 \cdot 10^{-8}$
	DN de 10 mm hasta 25 mm	40	$7,4 \cdot 10^{-9}$	$2,04 \cdot 10^{-8}$
	DN de 25 mm hasta 80 mm	60	$1,1 \cdot 10^{-8}$	$3,06 \cdot 10^{-8}$
Quemadores de gas con aire soplado (Pérdida sobre la línea del gas del quemador y de los aparatos de seguridad y regulación allí colocados).	Potencia térmica $\leq 100 \text{ kW}$	70	$1,3 \cdot 10^{-8}$	$3,57 \cdot 10^{-8}$
	Potencia térmica $\leq 350 \text{ kW}$	140	$2,6 \cdot 10^{-8}$	$7,13 \cdot 10^{-8}$
	Potencia térmica $\leq 1000 \text{ kW}$	210	$3,9 \cdot 10^{-8}$	$1,07 \cdot 10^{-7}$
	Potencia térmica $> 2000 \text{ kW}$	280	$5,2 \cdot 10^{-8}$	$1,43 \cdot 10^{-7}$
Generadores de aire caliente a gas con quemador de aire soplado.	Potencia térmica $\leq 100 \text{ kW}$	70	$1,3 \cdot 10^{-8}$	$3,57 \cdot 10^{-8}$
	Potencia térmica $\leq 350 \text{ kW}$	140	$2,6 \cdot 10^{-8}$	$7,13 \cdot 10^{-8}$
	Potencia térmica $\leq 2000 \text{ kW}$	210	$3,9 \cdot 10^{-8}$	$1,07 \cdot 10^{-7}$
Reguladores de presión para aparatos alimentados con gas canalizado.	Reguladores individuales	30	$5,6 \cdot 10^{-9}$	$1,53 \cdot 10^{-8}$
	Reguladores múltiples	60	$1,1 \cdot 10^{-8}$	$3,06 \cdot 10^{-8}$
	Pérdida por el venteo en caso de dañado de la membrana	50000	$9,3 \cdot 10^{-6}$	$2,55 \cdot 10^{-5}$
Calderas de agua, de recalentamiento centralizado, a gas con quemador atmosférico y caudal térmico nominal $\leq 70 \text{ kW}$ .	Fuga total máxima del circuito gas	140	$2,6 \cdot 10^{-8}$	$7,13 \cdot 10^{-8}$

### g) Definición del grado y de la disponibilidad

La ventilación puede ser natural o artificial. La eficacia de la ventilación en el control de la dispersión y en la persistencia de la atmósfera explosiva se clasifica en alta, media y baja y dependerá de la intensidad y de la disponibilidad de la ventilación (alta, media o pobre) y del diseño del sistema.

La existencia de barreras u obstáculos en la circulación del aire de ventilación hace que el número efectivo de renovaciones de aire por unidad de tiempo de un determinado

emplazamiento se vea disminuido. Este hecho se puede expresar por un factor  $f_v$  (Tabla 4) que expresa la eficacia de la ventilación (Factor  $f_v$  para ambientes cerrados con ventilación natural o con ventilación artificial general), y que va desde 1 en la situación ideal de ventilación, hasta 5 en una situación con dificultades en la ventilación (entrada de aire por una rendija y salida por una simple abertura).

**Tabla 4: Eficacia de ventilación**

Factor $f_v$	Descripción
1	Ambiente cerrado con libre circulación del aire y práctica ausencia de impedimentos que puedan reducir la capacidad efectiva de dilución de la atmósfera explosiva en el volumen afectado por el escape (ej. local con aberturas de ingreso y salida del aire bien distribuidas que permiten una renovación correcta del aire en todas las partes del local o, cuando se trata de ventilación artificial local)
2	Ambiente cerrado con presencia de algún impedimento a la libre circulación del aire que puede reducir de modo poco significativo su capacidad efectiva de dilución de la atmósfera explosiva (ej. local con diferentes estructuras abiertas o parcialmente cerradas)
3	Ambiente cerrado con presencia de un número medio de impedimentos a la libre circulación del aire que pueden reducir de modo significativo su capacidad efectiva de dilución de la atmósfera explosiva (ej. local con bastantes estructuras abiertas o parcialmente cerradas, o local con ventilación no muy correcta)
4	Ambiente cerrado con presencia de un gran número de impedimentos a la libre circulación del aire que pueden reducir mucho su capacidad efectiva de dilución de la atmósfera explosiva (ej. local con un gran número de estructuras abiertas o parcialmente cerradas o local con fuentes de escape con una reducida cantidad de renovaciones de aire, como pueden ser los emplazamientos no muy elevados con gases ligeros o los fosos poco profundos con gases pesados o local con ventilación incorrecta)
5	Ambiente cerrado con presencia de un grandísimo número de impedimentos a la libre circulación del aire que pueden reducir mucho su capacidad efectiva de dilución de la atmósfera explosiva (ej. local con las fuentes de escape puestas directamente hacia grandes obstáculos o local con mala renovación, como lugares a distinto nivel, elevados o fosos, con serias restricciones al flujo de aire)

### h) Determinación del tipo de zona peligrosa

La Tabla 5 presenta y resume un método práctico para clasificar las zonas en función del tipo de escape y del grado y disponibilidad de la ventilación.

Tabla 5: Clasificación según ventilación

VENTILACIÓN	GRADO DISPONIBILIDAD	VA			VM			VB
		Alta	Normal	Pobre	Alta	Normal	Pobre	
GRADO DE ESCAPE	CONTINUO	(Zona 0 ED) Sin riesgo	(Zona 0 ED) Zona 2	(Zona 0 ED) Zona 1	Zona 0	Zona 0 + Zona 2	Zona 0 + Zona 1	Zona 0
	PRIMARIO	(Zona 1 ED) Sin riesgo	(Zona 1 ED) Zona 2	(Zona 1 ED) Zona 2	Zona 1	Zona 1 + Zona 2	Zona 1 + Zona 2	Zona 1 * o Zona 0
	SECUNDARIO	(Zona 2 ED) Sin riesgo	(Zona 2 ED) Sin riesgo	Zona 2	Zona 2	Zona 2	Zona 2	Zona 1 * o Zona 0

### i) Cálculo de la extensión de la zona

A partir del valor de ventilación mínima  $Q_{vmin}$  obtenido según la ecuación (4) se aplica

$$V_z = \frac{f_v \cdot Q_{vmin}}{C} \quad (6)$$

y se calcula el volumen de atmósfera explosiva,  $V_z$ , que correspondería a una esfera, cuyo radio se calcula fácilmente.

### j) Clasificación del lugar peligroso

Se describen los emplazamientos que quedan clasificados según los tres tipos de zonas:

- **ZONA 0:** Atmósfera explosiva permanente o por tiempos prolongados.
- **ZONA 1:** Formación ocasional de atmósfera explosiva.
- **ZONA 2:** Atmósfera explosiva por espacios de tiempo muy breves.

#### 3.2.3.3. Fugas de combustible hacia el exterior del tren de válvulas

Los combustibles gaseosos tienen mayores riesgos que los habituales a los combustibles líquidos y sólidos debido a:

- Los gases son incoloros, por lo que las fugas no son visualmente detectables. Además, la detección por olor de la fuga de gas es inviable.

- Las fugas dentro de construcciones crean condiciones peligrosas, particularmente cuando las tuberías de gas están llevadas a través de áreas confinadas, que deben estar provistas de la adecuada ventilación.

El combustible gas puede fugarse hacia el exterior a través del sistema de tuberías del combustible. Las uniones entre elementos de tuberías, empaquetaduras de válvulas,... todos ellos son susceptibles de ser considerados puntos de fuga. El equipo de suministro de gas debe ser dimensionado de forma adecuada para satisfacer los requisitos del diseño y ordenado para asegurar un continuo y regular flujo de combustible sobre todos los requisitos de operación de la unidad.

Estos requisitos incluirán la coordinación de todas las válvulas principales de control de combustible, válvulas de cierre de seguridad de quemadores, y el volumen de las tuberías asociadas, para asegurar que la presión del combustible en contra no es transitoria de forma que exceda de los límites de la estabilidad de la llama del quemador. También se minimizará el uso de bridas, y las bridas que se utilicen serán sólo bridas normalizadas.

Las válvulas de venteo son válvulas diseñadas para expulsar aire o gas del sistema a la atmósfera. Estas válvulas crean una descarga de gases intencionada, periódica y frecuente, que se hará en una zona adecuada donde no haya ningún equipo ni posibilidad de fuente de ignición. No obstante, desde el punto de vista de clasificación de zonas se etiquetan como "fuentes de escape" y por tanto, el área en torno a dichas válvulas debe estar clasificada como Zona 0.

#### **3.2.3.4. Acumulación de combustible hacia el interior de la caldera**

El combustible acumulado en el interior de la caldera, si no se elimina de forma adecuada, y se impide la acumulación, se podría provocar, al encender los quemadores en la nueva puesta en marcha de la caldera, una explosión indebida, ya que estaríamos creando una atmósfera explosiva de manera incontrolada. Siempre antes del encendido de la caldera, el hogar tiene que quedar libre de este combustible acumulado. Existen varias formas de acumulación de combustible hacia el interior de la caldera que puede dar lugar a esta situación. Incluso durante el funcionamiento regular de la caldera, puede haber acumulación de combustible.

Los puntos principales de riesgo hacia el interior que tenemos que considerar son:

- Posibilidad de fugas de combustible hacia el interior del hogar de la caldera, que tendrá que ser purgado antes de que comience la combustión.
- Secuencia correcta de encendido. Antes del encendido de la caldera y después de la purga se tiene que desarrollar un proceso de encendido para comprobar el correcto encendido de la misma.
- Seguridad de llama. Se debe controlar que las llamas de los quemadores se mantienen permanentemente encendidas, ya que en caso de que algún quemador se apagara, sería una entrada de combustible constante en el hogar de la caldera, provocando

atmósfera explosiva continua. Una pérdida de llama en un quemador individual provocará un cierre automático de la válvula de corte y la apertura inmediata de la válvula de venteo.

### **3.2.4. Medidas de prevención para explosiones**

Una vez estudiados los peligros de explosión dentro de la caldera, veremos las distintas medidas de prevención para evitar las explosiones. Tanto la cámara de combustión como el sistema de pasos de gas de combustión deben ser diseñados para asegurar una purga efectiva.

Después de purgar el sistema de inyección de gas de combustión, los inyectores pueden ser purgados uno después de otro con ayuda del dispositivo ignición para quemar el combustible residual. Un mínimo flujo de aire puede mantenerse durante la purga de los inyectores.

#### **3.2.4.1. Fugas hacia el exterior**

Es muy recomendable instalar el tren de válvulas en una zona exterior o adecuadamente ventilada. En ausencia de otro criterio, la normativa estándar API, indica que si el sistema de tuberías está bien diseñado, se lleva a cabo un buen mantenimiento y una revisión periódica del conjunto del sistema de tuberías éste puede considerarse libre de fugas. De esta forma, en caso de que el vástago de control no esté en zona bien ventilada, habría que clasificar como Zona 2 el área alrededor del vástago de control de gas combustible en un radio de 0.5 m de la empaquetadura, además de considerar como Zona 1 el volumen interior a un radio de 1.5 m y como Zona 2 el volumen interior a un radio de 3 m de la descarga.

De la misma forma, se pueden establecer los siguientes criterios:

- Clasificación de los venteos
- Colocación de bridas específicas (de materiales especiales sin posibilidad de fuga), muy próximas al quemador, evitando así su clasificación.
- Colocación de las válvulas de corte lo más próximas posible al quemador por seguridad de encendido para evitar clasificarlas. Con este criterio minimizamos el volumen entre la válvula y el quemador para reducir el tiempo que transcurre en el encendido desde que se abre la válvula hasta que el combustible llega al quemador y se detecta llama.

En la línea de suministro de combustible a la caldera encontramos todos los elementos que regulan el aporte de combustible gas a dichos quemadores o tren de válvulas. En este tren encontramos aparatos electrónicos que entrarán en el ámbito de aplicación del Reglamento Electrotécnico de Baja Tensión, recogido en el RD 842/2002 [67]. En concreto en esta zona encontraremos válvulas solenoide para mover las válvulas de corte, finales de carrera para detección, instrumentación (transmisores de presión analógicos y presostatos digitales, y otras instalaciones como medidores de caudal y posicionadores de válvulas de control. Hay que asegurarse que estos elementos electrónicos del tren de válvulas no puedan convertirse en

una fuente de ignición, para lo que deberán ser de la categoría de conformidad adecuada al tipo de zona establecido en la clasificación de áreas.

#### **3.2.4.2. Fugas hacia el interior. Sistema BMS**

Se entiende por secuencia de encendido del quemador el conjunto de órdenes dadas por el BMS (*Burner Management System* o Sistema de Seguridad de Caldera) de encendido del ignitor, aperturas de válvulas de combustibles, encendido de llama de quemadores, control de tiempos, y análisis de todas las variables como presión y temperatura de combustible. La secuencia de encendido está controlada por el tren de válvulas.

La función del BMS es la de vigilar la caldera y poner o quitar de servicio de una forma segura los quemadores.

De acuerdo con todas las señales procedentes de la instrumentación de campo (transmisores de presión, temperatura, nivel, finales de carrera, etc.) y, si es el caso, de las procedentes de otros sistemas o equipos auxiliares, el BMS se encargará de ejecutar las acciones necesarias (cierre de válvulas de combustible, etc.) para evitar sobrepasar los límites de funcionamiento considerados aceptables para la caldera o el proceso, llevando a la caldera a una situación de seguridad desde la cual se podrá reiniciar su puesta en servicio.

Además de la vigilancia continua del estado general de la caldera, el BMS se encargará de ejecutar, de una forma segura, todas las secuencias de encendido y apagado de los quemadores e ignitores. El operador puede decidir entre el arranque de secuencias desde el Panel Local (operación local) o desde el DCS (operación remota).

De forma general, se podrían distinguir las siguientes secuencias:

- Disparos de Caldera. Cualquier situación de riesgo para la caldera o el proceso provocará un disparo de la misma. Dicho disparo provocará el cierre de todas las válvulas de corte de combustible.
- Barrido de Caldera. Después de cualquier disparo de caldera, se debe realizar un barrido del hogar y de todos sus conductos asociados, con el objetivo de evitar que una posible atmósfera rica en combustible, debida a pequeñas fugas o a inquemados, pueda causar una explosión en el caso de un encendido.
- Rearme de Caldera. Una vez que el barrido ha sido finalizado y no hay ninguna condición de disparo, se ha de “rearmar” el relé MFT. Esta acción produce el *reset* de todas las memorias de disparo, tanto a nivel software (PLC) como hardware (relé MFT), lo que permitirá el encendido de los quemadores. El relé MFT es un relé de seguridad que es manejado por el PLC además de ser desenergizado directamente por el pulsador de disparo de emergencia. La tensión a todas las válvulas de corte de combustible se establece a través de sus contactos de forma que si el relé MFT está desenergizado no es posible la apertura de dichas válvulas.

- Encendido y apagado de quemadores. Estas secuencias podrán poner y quitar de servicio los ignitores y quemadores, asegurando que todos los permisos de encendido se cumplen. Además vigilará permanentemente que los ignitores y quemadores se encuentren dentro de sus límites de operación, y en caso contrario provocará su disparo, interrumpiendo la aportación de combustible al hogar.

Aunque existe cierta confusión sobre si las instalaciones industriales de calderas de gas deben analizarse desde el punto de vista de la reglamentación referente a atmósferas explosivas, no cabe duda que todos los componentes del tren de combustión excepto la parte final de los quemadores, están sometidos a posibles fugas de gases en las salas de las calderas y por lo tanto pueden generar atmósferas explosivas, por lo que su seguridad se alcanzará siguiendo los procedimientos ATEX: evaluación del riesgo de explosión, clasificación de zonas, selección de los equipos según categorías de conformidad y elaboración del documento de protección contra explosiones. Por otra parte, la seguridad en el interior de la caldera, donde existe una fuente de ignición intencionada, se obtendrá a partir de los sistemas y procedimientos propios de seguridad, no ATEX, del interior de la cámara de combustión.

## 4. METODOLOGÍA

A continuación se detalla la metodología que se ha empleado para obtener los resultados experimentales de esta tesis.

### 4.1. Selección de las biomásas

Para realizar los estudios desarrollados en esta Tesis doctoral han sido utilizadas biomásas de origen agrícola, forestal y residual. Se consideró como premisa fundamental que fueran biomásas comerciales, y se han empleado biomásas que actualmente están en uso en plantas piloto de gasificación de Soria y Cádiz. Otra premisa clave que se ha tenido en cuenta es que en estas biomásas se pretende estudiar el comportamiento de la fracción de polvo, es decir, de tamaño inferior a  $500\ \mu\text{m}$ .

Para obtener esta fracción, inicialmente en algunos de los tipos de biomásas sólo fue necesario tamizar los finos decantados para obtener dicha fracción, mientras que otros tuvieron que ser sometidos a un tratamiento mecánico mediante diversos tipos de molienda. En algunos casos se empleó un molino de cuchillas, en otros hubo que emplear varios ciclos de molienda con molino de cuchillas y posteriormente un molino de martillos, o incluso, debido a la dureza de la muestra, un triturador de mandíbulas, dando lugar a muestras adecuadas para su estudio. En todos los casos, para lograr una correcta homogeneización, las muestras fueron sometidas a otros procesos de molienda y así, parte de las muestras se trataron en un molino de discos y parte en un mortero de ágata.



Figura 16: Mortero de ágata



Figura 17: Molino de discos

A continuación se describen las biomásas estudiadas tal y como se recibieron y cómo se ensayaron:

- Viruta de pino (Figura 18): envasado en bolsa de plástico de aspecto limpio. De color marrón claro y de tamaño mezclado (virutas con gruesos y finos decantados al fondo de la bolsa). Presenta una apariencia suelta con poca humedad. De esta muestra se estudia la fracción  $< 500 \mu\text{m}$  por su aparente homogeneidad (**muestra AFR016**), así como dos fracciones más, una obtenida del mortero de ágata (**muestra AFR010**) y otra del molino de discos (**muestra AFR015**).



Figura 18: Viruta de pino (recepción y fracción  $< 500 \mu\text{m}$ )

- Brassica (Figura 19): envasado en bolsa de plástico de aspecto limpio. Tiene un color marrón claro y de tamaño mezclado (virutas con gruesos y finos decantados al fondo de la bolsa). Presenta una apariencia suelta con poca humedad. De esta muestra se estudian dos fracciones, una obtenida del mortero de ágata (**muestra AFR008**) y otra del molino de discos (**muestra AFR013**).



Figura 19: Brassica (recepción y fracción  $< 500 \mu\text{m}$ )

- Residuos de planta química (Figura 20): envasado en bolsa de plástico de aspecto limpio. Tiene un color marrón oscuro y de tamaño mezclado (virutas con gruesos y finos decantados al fondo de la bolsa). Presenta una apariencia suelta con poca humedad. De esta muestra se estudian dos fracciones, una obtenida del mortero de ágata (**muestra AFR014**) y otra del molino de discos (**muestra AFR012**).



Figura 20: Residuo de planta aromática (recepción y fracción < 500  $\mu\text{m}$ )

- Astilla de chopo (Figura 21): envasado en bolsa de plástico de aspecto limpio. Tiene un color marrón claro y de tamaño grueso (presenta finos decantados al fondo de la bolsa que no se aprovechan para la selección de muestra porque tiene un color más oscuro). Presenta una apariencia suelta con poca humedad. Para obtener la fracción < 500  $\mu\text{m}$  primero hubo que someterla a tratamiento mecánico. Considerando la aparente homogeneidad de la fracción < 500  $\mu\text{m}$ , se estudió esta fracción (**muestra AFR019**), así como dos fracciones más, la obtenida del mortero de ágata (**muestra AFR017**) y la obtenida del molino de discos (**muestra AFR018**).



Figura 21: Astilla de chopo (recepción y fracción < 500  $\mu\text{m}$ )

- Paja de trigo (Figura 22): envasado en bolsa de plástico molida en fases mediante molino de cuchillas y posteriormente con molino de martillos al no ser posible su tratamiento a nivel de laboratorio de la muestra inicialmente recibida (Figura 23) por su estructura fibrosa. Aspecto limpio, de color marrón claro y de tamaño homogéneo fino. Presenta una apariencia suelta con poca humedad. Se han considerado de esta muestra dos fracciones, la obtenida del mortero de ágata (**muestra AFR007**) y la obtenida del molino de discos (**muestra AFR004**).



Figura 22: Paja de trigo molida (recepción y fracción < 500  $\mu\text{m}$ )



Figura 23: Paja de trigo (recepción)

- Cáscara de almendra tipo 1 (Figura 24): envasado en bolsa de plástico de aspecto limpio. Tiene un color marrón cobrizo y tamaño entero (presenta finos decantados al fondo de la bolsa). Presenta una apariencia suelta con poca humedad. Para obtener la fracción  $< 500 \mu\text{m}$  primero hubo que someterla a tratamiento mecánico. Una vez obtenida se prepararon las fracciones a estudiar: fracción obtenida del mortero de ágata (**muestra AFR011**) y fracción del molino de discos (**muestra AFR009**).



Figura 24: Cáscara de almendra tipo 1 (recepción y fracción  $< 500 \mu\text{m}$ )

- Cáscara de almendra tipo 2 (Figura 25): envasado en bolsa de plástico de aspecto limpio. Tiene un color marrón cobrizo y tamaño entero. Presenta una apariencia suelta con poca humedad. Se estudia la fracción obtenida del mortero de ágata (**muestra AFR001**).



Figura 25: Cáscara de almendra tipo 2

- Cáscara de almendra tipo 3 (Figura 26): envasado en contenedor de plástico de aspecto limpio. Tiene un color marrón cobrizo y tamaño entero. Presenta una apariencia suelta con poca humedad. La fracción a estudiar se ha conseguido tras tratamiento en mortero de ágata (**muestra AFR005**).



Figura 26: Cáscara de almendra tipo 3

- Harina de granilla de uva (Figura 27): envasado en contenedor de plástico de aspecto limpio. Tiene un color marrón oscuro y tamaño entero. Presenta una apariencia apelmazada. Se somete a molienda con mortero de ágata para obtener la fracción a estudiar (**muestra AFR003**).



Figura 27: Harina de granilla de uva

- Hueso de aceituna (Figura 28): envasado en contenedor de plástico de aspecto limpio. Tiene un color marrón cobrizo y tamaño entero. Presenta una apariencia apelmazada. Debido a su dureza esta biomasa se somete primero a una tratamiento con trituradora de mandíbulas (Figura 29) y posterior molienda con mortero de ágata para obtener la fracción a estudiar (**muestra AFR002**).



Figura 28: Hueso de aceituna



Figura 29: Tritadora de mandíbulas

- Orujillo (Figura 30): envasado en contenedor de plástico de aspecto limpio. Tiene un color marrón oscuro y tamaño entero. Presenta una apariencia apelmazada. Se somete a molienda con mortero de ágata para obtener la fracción a estudiar (**muestra AFR006**).



Figura 30: Orujillo

A modo de resumen, a continuación se presenta la Tabla 6 indicando las muestras analizadas con su código de referencia y el tratamiento de preparación al que han sido sometidas.

Tabla 6: Biomosas seleccionadas

Código	Biomasa	Molienda
AFR001	Cáscara de almendra tipo 2	Mortero de ágata < 200 µm
AFR002	Hueso de aceituna	Mortero de ágata < 200 µm
AFR003	Harina de granilla de uva	Mortero de ágata < 200 µm
AFR004	Paja de trigo	Molino de discos < 300 µm
AFR005	Cáscara de almendra tipo 3	Mortero de ágata < 200 µm
AFR006	Orujillo	Mortero de ágata < 200 µm
AFR007	Paja de trigo	Mortero de ágata < 300 µm
AFR008	Brassica	Mortero de ágata < 300 µm
AFR009	Cáscara de almendra tipo 1	Molino de discos < 300 µm
AFR010	Viruta de pino	Mortero de ágata < 300 µm
AFR011	Cáscara de almendra tipo 1	Mortero de ágata < 300 µm
AFR012	Residuos de planta aromática	Molino de discos < 300 µm
AFR013	Brassica	Molino de discos < 300 µm
AFR014	Residuos de planta aromática	Mortero de ágata < 300 µm
AFR015	Viruta de pino	Molino de discos < 300 µm
AFR016	Viruta de pino	Fracción < 500 µm
AFR017	Astilla de chopo	Mortero de ágata < 300 µm
AFR018	Astilla de chopo	Molino de discos < 300 µm
AFR019	Astilla de chopo	Fracción < 500 µm

## 4.2. Análisis químico de las muestras

A continuación se expone un breve resumen de la metodología analítica aplicada para realizar el análisis químico de las muestras, basada en procedimientos adecuados a la normativa europea de caracterización de los biocombustibles sólidos.

### 4.2.1. Humedad

El ensayo para la determinación de la humedad deriva de la norma ASTM E871-82 "Standard Test Method for Moisture Analysis of Particulate Wood Fuels" [68]. Se basa en la pérdida de masa de la muestra hasta alcanzar un valor constante cuando se calienta a 105 °C. El resultado se expresa en base húmeda utilizando la ecuación (7):

$$M = \frac{W_w - W_d}{W_w} \cdot 100 \quad (7)$$

Siendo:

$M$ : contenido de humedad expresado como tanto por ciento de materia húmeda.

$w_w$ : peso de la muestra húmeda.

$w_d$ : peso de la muestra seca.

## **4.2.2. Análisis inmediato**

### **4.2.2.1. Cenizas 550 °C**

Se basa en la combustión de las biomásas mediante rampas de calentamiento establecidas hasta 550 °C con el fin de evitar el desprendimiento de elementos. Este procedimiento deriva de la norma ASTM D1102-84 *“Standard Test Method for Ash in Wood”* [69]. Esta ceniza se utiliza para realizar análisis de elementos mayoritarios y minoritarios en ceniza (calcio, potasio, fósforo, azufre, hierro, aluminio, magnesio, sodio y silicio).

### **4.2.2.2. Volátiles 950 °C**

Se basa en el calentamiento de la biomasa a 950 °C fuera del contacto del aire, bajo condiciones establecidas. Este procedimiento deriva de la norma ASTM E872-82 *“Standard Test Method for Volatile Matter in the Analysis of Particulate Wood Fuels”* [70].

### **4.2.2.3. Carbono fijo**

Se calcula por diferencia a 100 de los contenidos de cenizas a 550 °C y volátiles.

## **4.2.3. Análisis elemental**

### **4.2.3.1. Carbono (C), hidrógeno (H) y nitrógeno (N)**

Se realiza mediante un analizador elemental (FISONS EA 1108) para análisis de carbono, hidrógeno y nitrógeno en biomasa. Se basa en la combustión catalítica a 1020 °C de la muestra de biomasa. Los gases producidos se arrastran a una columna cromatográfica donde se separan y posteriormente se cuantifican utilizando un detector de conductividad térmica.

### **4.2.3.2. Cloro (Cl) y/o azufre (S)**

Se ha analizado el contenido de cloro y azufre mediante cromatografía iónica, siguiendo la norma europea EN 15289: 2011-02 *“Solid biofuels - Determination of total content of sulfur and chlorine”* [71].

Este procedimiento consiste en llevar a cabo la combustión de la muestra en un calorímetro, lixiviar los gases producidos, e introducir una alícuota en un cromatógrafo iónico, previa filtración.

#### 4.2.4. Poder calorífico

Las posibilidades energéticas de la biomasa se evalúan teniendo en cuenta el poder calorífico, que indica el potencial como combustible del producto considerado.

##### 4.2.4.1. Poder calorífico en base seca

SUPERIOR: Se determina mediante calorímetro automático ECO AC-300 o IKA C-5000, realizando la combustión de la biomasa con exceso de oxígeno bajo condiciones controladas. El poder calorífico superior es calculado a partir de las mediciones de temperatura realizadas antes y después de la combustión. Este procedimiento deriva de la norma UNE 164001 EX "Biocombustibles sólidos - método para la determinación del poder calorífico" [72].

INFERIOR: Se calcula restando al poder calorífico superior en base seca el calor de vaporización del agua formada en la combustión de la biomasa, a partir del hidrógeno de las cadenas hidrocarbonadas de la biomasa. El *PCI* de un determinado combustible puede calcularse a partir del *PCS* y del contenido en hidrógeno del mismo.

El cálculo del *PCI* en base seca se realiza según (8):

$$PCI_0 = PCS_0 - 206,0 \cdot H \quad (8)$$

El *PCS* y el *PCI* pueden calcularse a las diferentes humedades en que se va a utilizar la biomasa, por lo que sus valores se verán considerablemente disminuidos en función del contenido de humedad, comúnmente llamada humedad total.

#### 4.2.5. Análisis de elementos inorgánicos en biomasa y en ceniza de biomasa

El análisis de elementos inorgánicos en biomasa y en ceniza de biomasa (Ca, K, P, Mn, Zn, etc.) se realiza mediante procedimiento interno y se basa en la digestión en un horno microondas de la ceniza obtenida a 550 °C. Las muestras digeridas se analizan mediante espectrometría de emisión atómica por plasma de argón inductivamente acoplado. La digestión se realiza siguiendo la norma europea CEN/TS 15290 "Solids Biofuels - Determination of major elements" [73], donde se digiere la parte orgánica por medio de ácido nítrico y peróxido de hidrógeno, y la parte inorgánica por medio de ácido fluorhídrico. En una siguiente etapa de calentamiento se añade ácido bórico con objeto principal de eliminar el exceso de ácido fluorhídrico, y así, inhibir el ataque del fluorhídrico al vidrio de los equipos de análisis instrumental.

### 4.3. Análisis físico de las muestras

Como ya se ha descrito con anterioridad, entre las tecnologías de conversión energética de las biomásas, la gasificación se considera como una tecnología ideal para el tratamiento de astillas y residuos agrícolas lignocelulósicos para la producción de gas combustible [74]. En China normalmente se emplean gasificadores con tecnología *downdraft* ya que son sencillos de

operar y con flexibilidad para soportar una alimentación de diferentes tipos de biomásas. Las propiedades de las biomásas (tamaño de partícula, humedad, contenido en cenizas) y las condiciones de operación del gasificador (temperatura, tiempo de residencia, ratio de equivalencia) pueden influir en la calidad del gas producido. Entre estos parámetros, el tamaño de partícula de las biomásas puede afectar en gran medida al rendimiento de gasificación. Para los gasificadores de lecho fijo, hay una limitación de tamaño de partícula de la biomasa. Si el tamaño es muy pequeño, puede haber problemas de altas pérdidas de presión, así como gran porcentaje de polvo en el gas producido, causando un apagado eventual del equipo. Partículas muy grandes pueden reducir la reactividad de la materia prima y causar problemas en la puesta en marcha [41]. El rendimiento de los componentes volátiles decrece al incrementar el tamaño de partícula, independientemente de la forma [75].

Las biomásas son materiales heterogéneos desde el punto de vista de su origen, así como por su estructura y sus propiedades. Por eso es necesario utilizar procedimientos de caracterización para definir los parámetros que se van a emplear en los procesos de aprovechamiento. Dentro de las propiedades físicas se incluyen la densidad, porosidad, distribución del tamaño y forma de la partícula [6]. El tamaño, la forma y la porosidad de las partículas, son parámetros fundamentales para definir la reactividad y el tiempo de residencia en el reactor [21]. La forma de las partículas influye en la medida del tamaño de las mismas y depende de la técnica de medición utilizada, así como aspectos como vértices, aristas y lados angulosos o suaves [76]. El paso de una partícula a través de un tamiz depende del tamaño y de la forma de aquella.

#### 4.3.1. Distribución de tamaño de partículas. Granulometría

Para estudiar la distribución del tamaño de partículas, podrían usarse métodos como el análisis de tamices. Sin embargo, los resultados dependen no sólo del tamaño de las partículas sino también de su forma y método de operación. El análisis mediante difracción láser es rápido y altamente reproducible [77]. En este estudio, la distribución del tamaño de partículas se ha realizado mediante un analizador de partículas MASTERSIZER 2000 de MALVERN (Figura 31) [76].



Figura 31: Analizador de partículas Mastersizer 2000

Este equipo realiza el análisis mediante difracción láser, valorando la forma en que las partículas dispersan y absorben la luz [78, 79]. Existen muchas teorías y modelos que se pueden utilizar para analizar el tamaño de partículas.

Una de las teorías más simples que se utilizan es el modelo de Fraunhofer. Este modelo puede predecir la pauta de dispersión que se crea cuando un disco macizo, opaco, de tamaño conocido se hace pasar a través del haz de un láser. Este modelo es satisfactorio para algunas partículas, pero no describe la dispersión con exactitud. Son muy pocas las partículas que tienen la forma de disco y la mayor parte de las partículas son transparentes.

La teoría aceptada que predice con exactitud el comportamiento de dispersión de todos los materiales en todas las condiciones es la que se conoce como la teoría de Mie.

La teoría de Mie fue desarrollada para predecir la forma en que la luz es difundida por partículas esféricas y estudia la forma en que la luz atraviesa la partícula o es absorbida por la misma. Esta teoría es más exacta, pero da por supuesto que se conocen algunas informaciones específicas sobre la partícula a tratar, tales como su índice de refracción y su absorción.

El punto clave en relación con estas teorías es que si se conoce el tamaño de partícula y otros detalles de su estructura, se pueda predecir de una manera exacta la forma en que dispersará la luz. Cada tamaño de partícula tendrá su propia pauta característica de dispersión, distinta a la de cualquier otro tamaño de partícula.

En el diagrama que se presenta a continuación (Figura 32) [80] se muestra el sistema con los módulos de unidad óptica (1), los accesorios para dispersión de las muestras (2) y un sistema informático (3) con el software que controla la unidad óptica y los accesorios y que analiza los datos procedentes de la unidad óptica para obtener el tamaño de partículas.

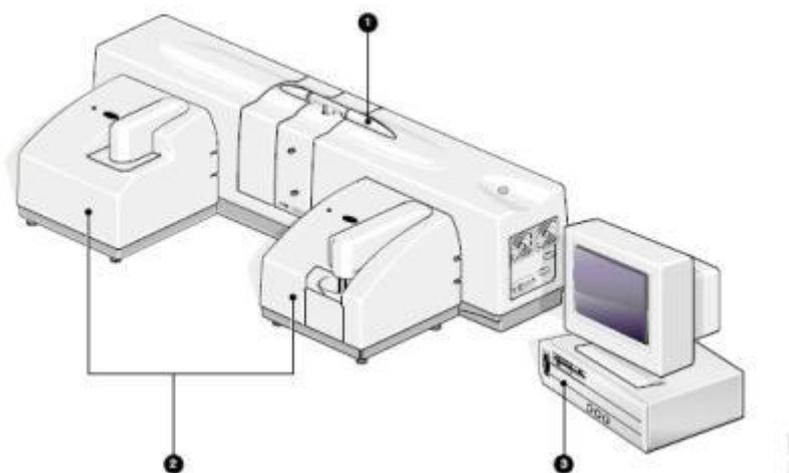


Figura 32: Diagrama Mastersizer 2000

La finalidad del accesorio de dispersión de las muestras es preparar la muestra para el análisis mediante la unidad óptica.

El equipo utiliza la unidad óptica para captar la pauta real de dispersión de un campo de partículas. A continuación, haciendo uso de las teorías antes descritas, se puede calcular el tamaño de las partículas [80].

La matriz detectora que hay dentro de la unidad óptica está constituida por muchos detectores individuales. Cada detector recoge la difracción de la luz de una gama de ángulos en particular. Una pauta típica de difracción de la luz es la que se muestra en la Figura 33 [80]:

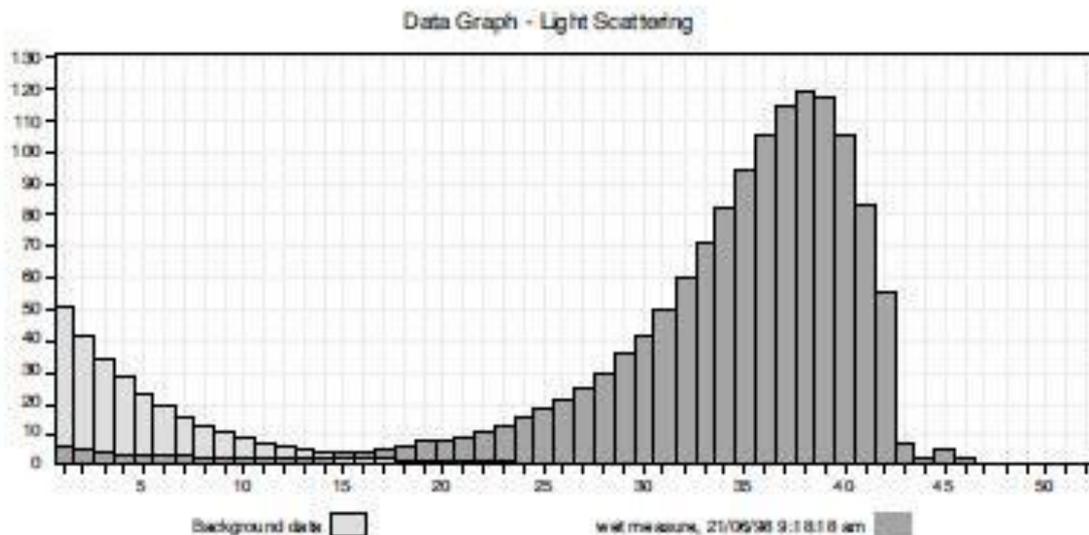


Figura 33: Histograma de difracción de la luz

Cada una de las barras del histograma representa la luz de uno de los elementos detectores (conocidos como canales).

La matriz detectora toma una imagen instantánea de la pauta de dispersión. Esta instantánea sólo captará la pauta de dispersión de las partículas que están pasando a través del haz del analizador en ese momento concreto, por lo que no sería representativo. Por esto, el equipo toma muchas instantáneas (o tomas rápidas) y hace el promedio de los resultados [80].

Basado en el método de interpretación, según la teoría de Fraunhofer y/o la teoría de Mie, el tamaño de partícula puede variar en un rango entre  $0,1 \mu\text{m}$  a  $2000 \mu\text{m}$ . El sistema puede sólo obtener información del tamaño de las partículas, no sobre la forma, por lo que no es el método más adecuado para materiales fibrosos [81], ya que el analizador de partículas realiza el análisis asumiendo que las partículas son esféricas, por lo que en la medición de partículas mediante esta técnica influye tanto la forma como la dimensión mayor, ya que las partículas se orientan de forma aleatoria en la dirección del láser, de esta forma a veces se obtiene la máxima área proyectada y otras veces la mínima, habiendo muchas orientaciones intermedias. Existen una gran variedad de posibles mediciones realizadas con esta técnica para los materiales heterogéneos como las biomásas, frente a los resultados obtenidos por otras técnicas analíticas como la microscopía [76].

### 4.3.2. Microscopio electrónico de barrido

Las partículas de biomasa tienen generalmente formas más irregulares y de mucho mayor tamaño que las partículas de carbón pulverizado, con relación de aspecto (proporción entre la altura y la longitud) entre 2 y 15 [21]. La morfología de las partículas de las biomásas es importante ya que las propiedades físicas y químicas dependen del tamaño [28]. Además, formas de partículas distintas en una misma muestra dan como resultado diferentes ratios área superficial / volumen de las partículas, parámetro esencial en la transferencia de calor y de masa y que puede afectar incluso a los ratios de oxidación y desvolatilización. La esfera representa el caso extremo con menor ratio área superficial / volumen y es, por tanto, especialmente inadecuada para los procesos de modelización de las partículas de biomasa. Es difícil medir directamente el área superficial externa y el volumen de partículas pequeñas con formas irregulares. Los valores medios obtenidos de las mediciones en muestras pulverulentas dan información limitada y pueden ser causa de evaluaciones imprecisas debido a la heterogeneidad entre muestras de combustibles y a las diferencias entre las partículas de una misma muestra. Una distribución de los resultados cuantifica las variaciones esperables sobre el valor medio. El microscopio electrónico de barrido (SEM) es una potente herramienta para estudiar el tamaño y la morfología de las partículas individuales de los combustibles sólidos [21].

La microscopía se usa con frecuencia como método para analizar el tamaño de partícula ya que es el único método en el que las partículas se observan y se miden de forma individual. También permite examinar la forma de las partículas [82].

La valoración, tanto cualitativa como cuantitativa, de la heterogeneidad de las muestras se estudió en el Microscopio Electrónico de Barrido (SEM). En la microscopía electrónica se hace incidir sobre la muestra un haz de electrones acelerados, con energías desde unos cientos de eV hasta unas decenas de KeV [76]. La principal aportación de un microscopio electrónico de barrido es la capacidad para barrer con el haz electrónico, de una manera controlada sobre un área preseleccionada en la muestra (Figura 34). El haz electrónico barre normalmente sobre un área rectangular de la muestra, aunque también puede realizar barridos lineales que se suelen utilizar para estudiar cómo varía la composición de la muestra en una determinada dirección. Los microscopios electrónicos de barrido están diseñados principalmente para registrar imágenes electrónicas de alta resolución procedentes de muestras que son, normalmente, tridimensionales y no planos pulidos.

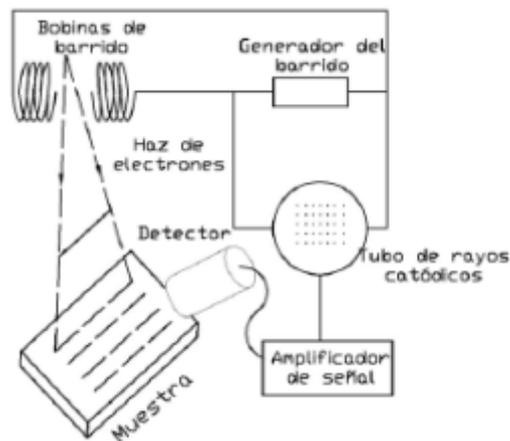


Figura 34: Esquema del SEM

Los electrones del haz primario penetran en la superficie de la muestra y chocan con sus átomos, transfiriendo energía en el proceso. La transferencia de energía que acompaña las colisiones entre electrones del haz primario y los átomos de la muestra provoca, entre otros, fenómenos de generación de calor, así como electrones secundarios y retrodispersados. Una pequeña fracción de las colisiones son tan violentas que los electrones primarios son rechazados hacia fuera de la muestra (retrodispersados). Estos tienen energías comprendidas entre cero y la del haz primario. Los electrones secundarios son generados por la ionización de los átomos de la muestra, debidos a la interacción con el haz primario y tienen energías relativamente bajas, entre cero y cinco electronvoltios. La mayor parte, sin embargo, siguen trayectorias en el interior de la muestra (corriente de la muestra), pierden energía por colisión y alcanzan un estado de "reposo": la carga eléctrica así depositada debe ser conducida fuera de la muestra [83]. Las muestras se prepararon sobre una lámina de carbono activo donde se depositó la muestra y se tomaron imágenes de ellas (Figura 35). Para analizar las fotografías obtenidas en el SEM se utilizó un programa de tratamiento de imágenes.

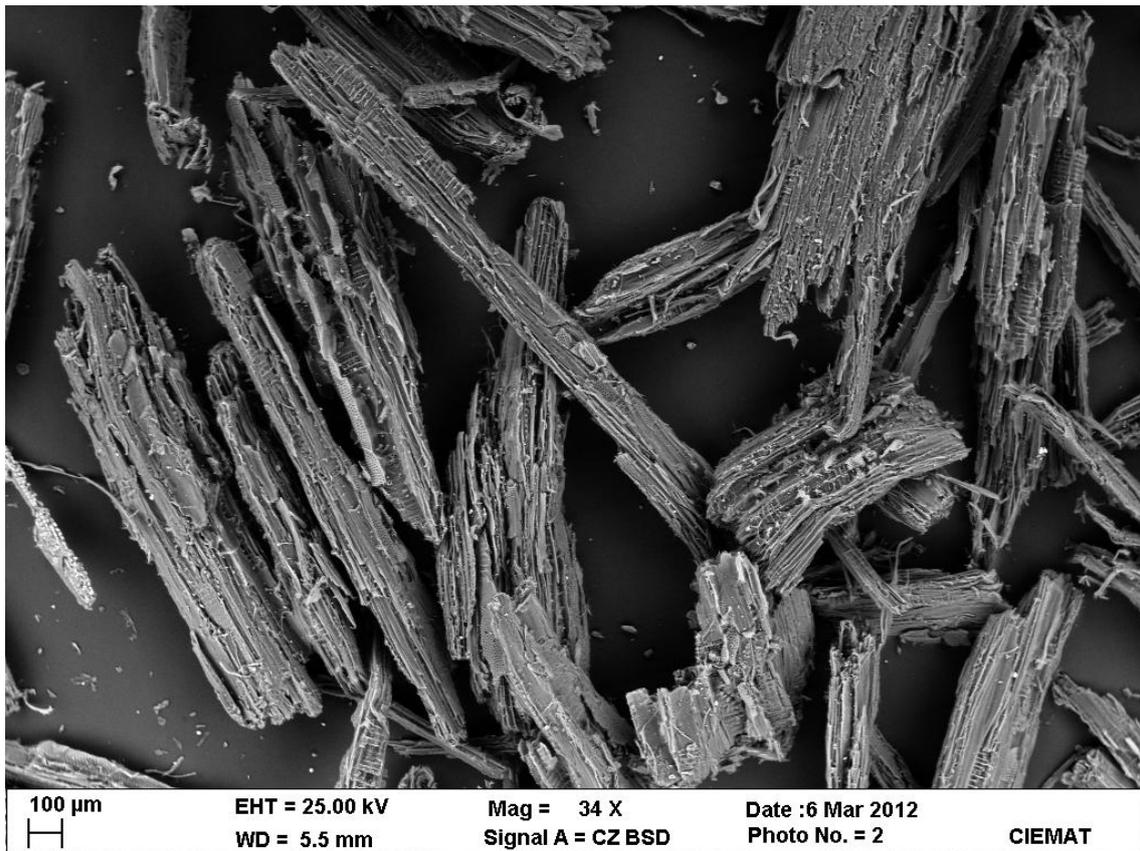


Figura 35: Imagen Microscopio Electrónico de Barrido

### 4.3.3. AnalySIS

Un programa de tratamiento de imágenes ha sido empleado para estudiar cuantitativamente las imágenes obtenidas del SEM. Tamaño, factor de forma y parámetros superficiales son definidos y medidos (o calculados) evaluando las distribuciones de los resultando obtenidos en el muestreo de numerosas partículas [21]. El programa de tratamiento de imágenes empleado fue el software analySIS diseñado por Olympus [84]. Este programa permite medir dimensiones y distancias así como realizar un recuento de las partículas detectadas en la imagen. La detección de partículas puede realizarse de forma automática o manual. En el caso de las muestras estudiadas la detección de partículas se hizo de forma manual (Figura 36), ya que debido al carácter fibroso de estas muestras, la detección automática no proporcionaba resultados reales. La detección se lleva a cabo bordeando cada partícula con una línea cerrada.



Figura 36: Detección de partículas mediante analySIS (AFR019)

Una vez realizada la detección de partículas (Figura 37) y seleccionados los parámetros de medición que se querían obtener, el software realiza el cálculo para cada partícula. Considerando la población de partículas de cada muestra, mediante distribución estadística se calculando los valores de la media, la desviación típica, la mediana, la varianza, así como los valores mínimo y máximo de la distribución (Tabla 7).



Figura 37: Partículas detectadas en analysis (AFR019)

Tabla 7: Parámetros estadísticos obtenidos mediante analySIS (AFR019)

	Media	Mediana	Desviación típica	Varianza	Mínimo	Máximo
Shape Factor	0.457	0.454	0.157	0.025	0.151	0.819
Area (μm <sup>2</sup> )	1.837 E+05	1.284 E+05	2.175 E+05	4.730 E+10	311.111	1.211 E+06
Ø Max (μm)	775.662	710.407	648.861	4.210 E+05	26.874	2.828 E+03
Ø Mean (μm)	708.489	652.685	601.751	3.621 E+05	24.459	2.647 E+03
Ø Min (μm)	267.346	228.922	213.915	4.5769 E+04	16.997	965.091
ECD (μm)	386.442	404.280	293.029	8.587 E+04	19.903	1.242 E+03
Feret Max (μm)	776.049	712.765	648.949	4.211 E+05	27.758	2.828 E+03
Feret Mean (μm)	561.534	546.047	450.609	2.030 E+05	24.789	1.860 E+03
Feret Min (μm)	223.837	215.258	177.462	3.149 E+04	13.333	837.950
Martin Radius Mean (μm)	169.055	162.009	129.027	1.665 E+04	10.178	588.628
Perimeter (μm)	2.002 E+03	1.855 E+03	1.662 E+03	2.762 E+06	69.093	6.646 E+03

Los parámetros de medición de partículas son cantidades que se pueden medir para cada partícula detectada. Entre todos los parámetros posibles, los que se han valorado para realizar un análisis cuantitativo de la heterogeneidad de las muestras se detallan a continuación.

#### 4.3.3.1. Medidas de parámetros

SHAPE FACTOR (Factor de forma): El factor de forma define cuánto de esférica es una partícula. Un factor de forma igual a 1, significa que la partícula es esférica, mientras que el resto de partículas no esféricas presentan un factor de forma menor que 1. El factor de forma se calcula de acuerdo a (9):

$$shape\ factor = 4 \cdot \pi \cdot \frac{area}{perimeter^2} \quad (9)$$

Cuanto menor es el factor de forma, más alargada es la partícula. Si la particular es muy pequeña, podría aparecer un factor de forma mayor que 1; como estos valores no son reales, los factores de forma superiores a 1 son directamente eliminados.

AREA (Área): Es el área de la partícula en las unidades en las que se haya calibrado la imagen. El área se calcula multiplicando el número de píxeles por los factores de calibración de los ejes X e Y (Figura 38) [84].

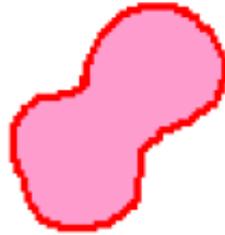


Figura 38: Área

CENTER GRAVITY (Centro de gravedad): Para calcular el centro de gravedad, se supone que la partícula tiene densidad homogénea. Siendo  $n$  el número total de píxeles de la partícula, el centro de gravedad se determina mediante la ecuación (10):

$$center\ gravity = \frac{\sum pixel\ coordinates}{n} \quad (10)$$

DIAMETER MAX (Diámetro máximo): Para evaluar el diámetro máximo de la partícula, se determinan los diámetros con distintos ejes de referencia. El eje de referencia está definido por un ángulo  $\alpha$ ;  $\alpha$  es el ángulo entre el eje X y el eje de referencia. Una vez definido el eje de referencia, se eligen dos líneas paralelas a él, de forma que la partícula esté entre ellas. En general, cada línea tocará sólo en un punto a la partícula. La distancia entre las dos líneas elegidas define el diámetro. Hay que tener en cuenta que el diámetro no tiene que ser paralelo al eje de referencia. El eje de referencia se varía en saltos de  $15^\circ$  y se determina el diámetro máximo para cada ángulo (DIAMETER OUTER MAX: el máximo diámetro que pasando por el centro de la partícula va de borde a borde, ver Figura 39) [84].

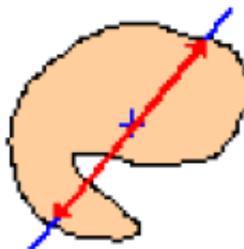


Figura 39: Diameter Outer Max

MEAN DIAMETER (Diámetro medio): Es la media aritmética de todos los diámetros de una partícula (para  $\alpha = 15^\circ, 30^\circ, 45^\circ \dots 180^\circ$ ).

MIN DIAMETER (Diámetro mínimo): Es el diámetro mínimo de una partícula para  $\alpha = 15^\circ, 30^\circ, 45^\circ \dots 180^\circ$ .

ECD (Diámetro del Círculo Equivalente, Figura 40) [84]: La equivalencia se refiere al área de la partícula. El valor de ECD es el diámetro del círculo de área igual a la de la partícula (ver (11)):

$$ECD = 2 \cdot \sqrt{\frac{area}{\pi}} \quad (11)$$

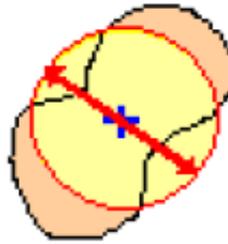


Figura 40: ECD

FERET MAX: Es la máxima distancia entre tangentes paralelas a bordes opuestos de la partícula [84].

FERET MIN: Es la mínima distancia entre tangentes paralelas a bordes opuestos de la partícula [84].

FERET MEAN (Feret Medio): Es la media aritmética de todos los diámetros Feret.

MARTIN RADIUS MEAN (Radio Martin medio): Es la media aritmética de todas las distancias medidas desde el centro de gravedad de la partícula a los puntos del contorno (Radio Martin máximo es la máxima separación del centro de gravedad de la partícula al contorno de la misma; Radio Martin mínimo es la mínima distancia entre el centro de gravedad de la partícula y el contorno de la misma).

PERIMETER (Perímetro): Es la suma de los píxeles a lo largo del contorno cerrado de la partícula [84].

#### 4.4. Análisis térmico de las muestras

La descomposición térmica de la biomasa se puede describir como la suma de la descomposición de cada uno de los tres componentes mayoritarios, que siguen una cinética de primer orden, pero con parámetros diferentes y produciéndose la reacción de cada compuesto preferentemente en diferentes rangos de temperatura como puede verse en la Figura 41 [32].

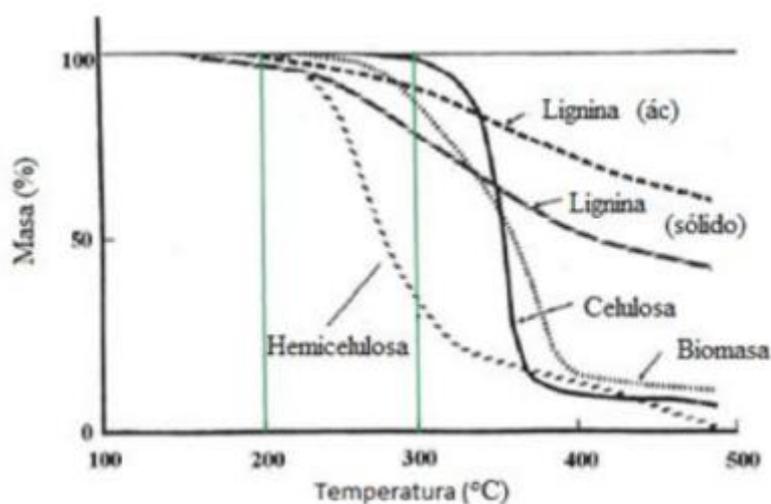


Figura 41: Pirólisis de la biomasa

Un análisis térmico de un material comprende el estudio de la evolución de las propiedades de una muestra o compuesto cuando es sometida a un calentamiento a altas temperaturas.

En la Tabla 8 [85] podemos ver las principales técnicas conocidas de análisis térmico.

Tabla 8: Principales técnicas de análisis térmico

PROPIEDAD	TÉCNICA	ABREVIATURA
Masa	Termogravimetría	TG
Temperatura	Análisis térmico diferencial	DTA
Entalpía	Calorimetría diferencial de barrido	DSC
Dimensiones	Termodilatometría	
Propiedades mecánicas	Análisis termomecánico	TMA
Propiedades ópticas	Termomicroscopía	
Propiedades magnéticas	Termomagnetometría	TM
Propiedades eléctricas	Termoelectrometría	
Propiedades acústicas	Termosonometría	TS
Evolución de gas radiactivo	Análisis térmico de emanación	ETA
Evolución de partículas	Análisis de termopartículas	TPA

Para el estudio de la susceptibilidad térmica de las biomásas almacenadas se han empleado la termogravimetría para estudiar la variación de peso por la temperatura, y la calorimetría diferencial de barrido, para estudiar los procesos exotérmico y endotérmico que tienen lugar por calentamiento de la muestra [6].

Como ya hemos visto, el parámetro que más condiciona el proceso de combustión espontánea es el material. En este apartado vamos a describir los ensayos utilizados para caracterizar la susceptibilidad del producto a la autocombustión [45].

#### 4.4.1. Termogravimetría

El análisis termogravimétrico es una técnica muy empleada para estudiar las reacciones de descomposición de un sólido por calentamiento [86] y permite estudiar el rango de estabilidad térmica de los materiales [85]. Proporciona el perfil de variación de masa de una muestra cuando se le somete a un incremento lineal de temperatura en un horno y en presencia de aire. El peso disminuirá debido a las reacciones químicas o aumentará debido a un fenómeno de absorción [47]. El ensayo se ha realizado con un Analizador Termogravimétrico de la marca METTLER compuesto de un controlador TC11 y celda TG50 (Figura 42).



Figura 42: Termobalanza

El ensayo se realiza introduciendo en un crisol de alúmina tarado de 70  $\mu$ l la muestra y pesándolo. A continuación se introduce en la celda TG50 y se le somete a un calentamiento programado de acuerdo a los parámetros establecidos. Para obtener repetitividad en los resultados que se obtienen, estos parámetros deben mantenerse entre unos valores estándar. En la actualidad, no existe normativa que fije estos valores, por lo que se han empleado los mismos que se utilizaron en investigaciones previas para caracterizar con éxito distintos tipos de carbón, extendiendo el procedimiento a estos materiales [45, 87]. Los parámetros se recogen en la Tabla 9:

Tabla 9: Parámetros empleados en el ensayo de termogravimetría convencional

TEMPERATURA INICIAL	303 K
GRADIENTE DE TEMPERATURA	5 K/min
TEMPERATURA FINAL	1073 K

Un análisis térmico comprende el estudio de la evolución de las propiedades de una muestra o compuesto cuando es sometida a un calentamiento a altas temperaturas. Las principales formas de las curvas que se pueden obtener de este análisis se recogen en la Figura 43 [85]:

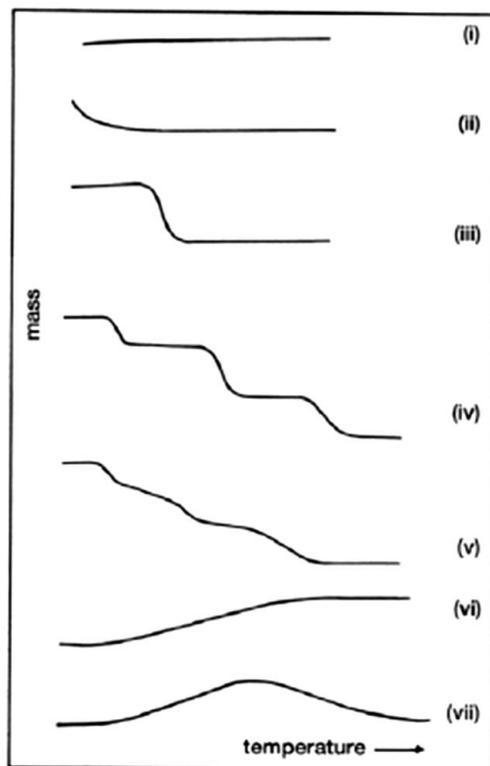


Figura 43: Principales tipos de curvas termogravimétricas

Tipo (i). La muestra no sufre descomposición con pérdida de productos volátiles en el rango de temperatura mostrado. Pudiera ocurrir reacciones tipo: transición de fase, fundido, polimerización.

Tipo (ii). Una rápida pérdida de masa inicial es característica de procesos de desorción o secado.

Tipo (iii). Esta curva representa la descomposición de la muestra en un proceso simple. La curva se puede utilizar para definir los límites de estabilidad del reactante, determinar la estequiometría e investigar la cinética de las reacciones.

Tipo (iv). Se indica una descomposición multietapa con intermedios relativamente estables. Se puede definir los límites de estabilidad del reactante e intermedios, y de forma más compleja la estequiometría la reacción.

Tipo (v). También indica una descomposición multietapa, pero los productos intermedios no son estables, y poca información se obtiene de la estequiometría de la reacción.

Tipo (vi). Se observa una ganancia de masa como consecuencia de la reacción de la muestra con la atmósfera que la rodea.

Tipo (vii). El producto de una reacción de oxidación se descompone a temperaturas más elevadas:  $2Ag + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow Ag_2O \rightarrow 2Ag + \frac{1}{2}O_2$  [85]

Conocer el rango de estabilidad térmica de los materiales permite adelantarse a los problemas de los peligros de almacenamiento de explosivos, periodo de vigencia de los fármacos, condiciones de secado de tabaco y cultivos [85]. Como ya hemos dicho, la curva resultante, Peso frente a Temperatura, nos informa sobre las reacciones producidas. En la combustión de la biomasa frecuentemente se distinguen tres etapas visibles: la primera pérdida de peso corresponde a la pérdida de humedad y secado de las muestras. A continuación viene una segunda etapa correspondiente a la pérdida de componentes volátiles, que culmina en la formación de *char*. Al final de esta etapa, el *char* no se oxida completamente quedando alrededor del 4 % de cenizas residuales al final de la reacción. Este valor está próximo a las cantidades de cenizas residuales obtenidas durante la combustión [88-90].

#### **4.4.1.1. Termogravimetría con oxígeno**

La termogravimetría convencional produce una curva característica que tarda mucho tiempo en producirse. Por ello, resulta difícil asignar una única temperatura de oxidación [45]. Sin embargo, puede aplicarse al estudio de susceptibilidad de auto-combustión mediante la modificación de las condiciones de ensayo. Cuando el ensayo de termogravimetría se realiza incorporando una corriente de oxígeno, la muestra se comporta de manera muy diferente, tal y como puede verse en la Figura 44. Como se observa en ella, se produce una pérdida espontánea de peso asociada a una combustión rápida. Este proceso tiene lugar a una única temperatura característica de cada material (TGO).

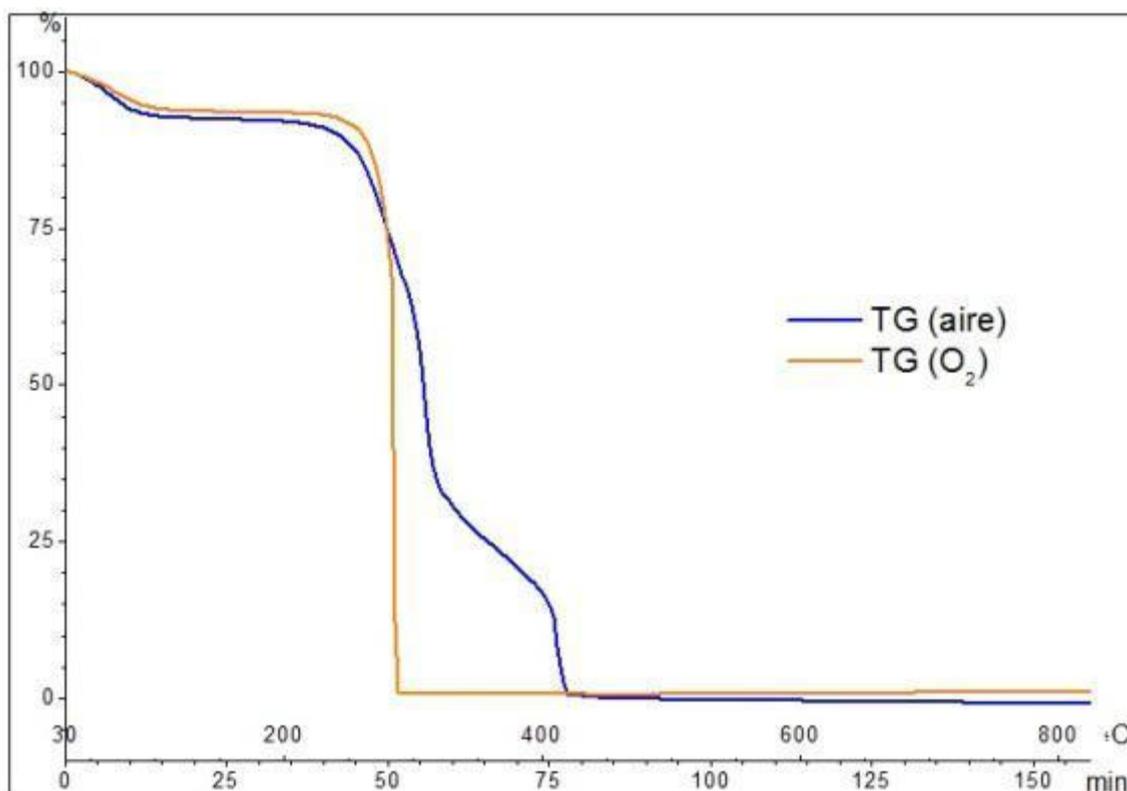


Figura 44: Comparación ensayos de TG en corriente de aire y en corriente de oxígeno

#### 4.4.1.2. Evaluación de la susceptibilidad: Energía de activación ( $E_a$ )

El modelo cinético de Cumming [91], basado en la pérdida de peso producida durante el calentamiento de la muestra, nos da una relación entre la energía de activación y la pérdida de peso. Aplicando este modelo matemático al conjunto de puntos que rodean al punto correspondiente a la máxima pérdida de peso de volatilización de la hemicelulosa, se calcula la energía de activación aparente mediante la ecuación (12):

$$\ln\left(-\frac{1}{w_\infty} \cdot \frac{dw}{dt}\right) = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (12)$$

Siendo:

$w_\infty$  : peso inquemado ( $g$ )

$dw/dt$  : velocidad instantánea de pérdida de peso ( $g \cdot s^{-1}$ )

$A$  : factor de frecuencia

$E_a$  : Energía de activación aparente ( $J \cdot mol^{-1}$ )

$R$  : factor universal de los gases ( $8,314 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ )

$T$  : temperatura absoluta ( $K$ )

Mediante la técnica termogravimétrica se somete a las muestras a una rampa de temperatura constante midiéndose las pérdidas de peso. Se registra la pérdida de peso a lo largo del tiempo

y se escogen los puntos de la zona de máxima velocidad de pérdida de peso (Figura 4.17.) [45]. Mediante un algoritmo se ajusta una línea a dichos puntos y se obtiene a través de la pendiente la energía de activación aparente de Cumming.

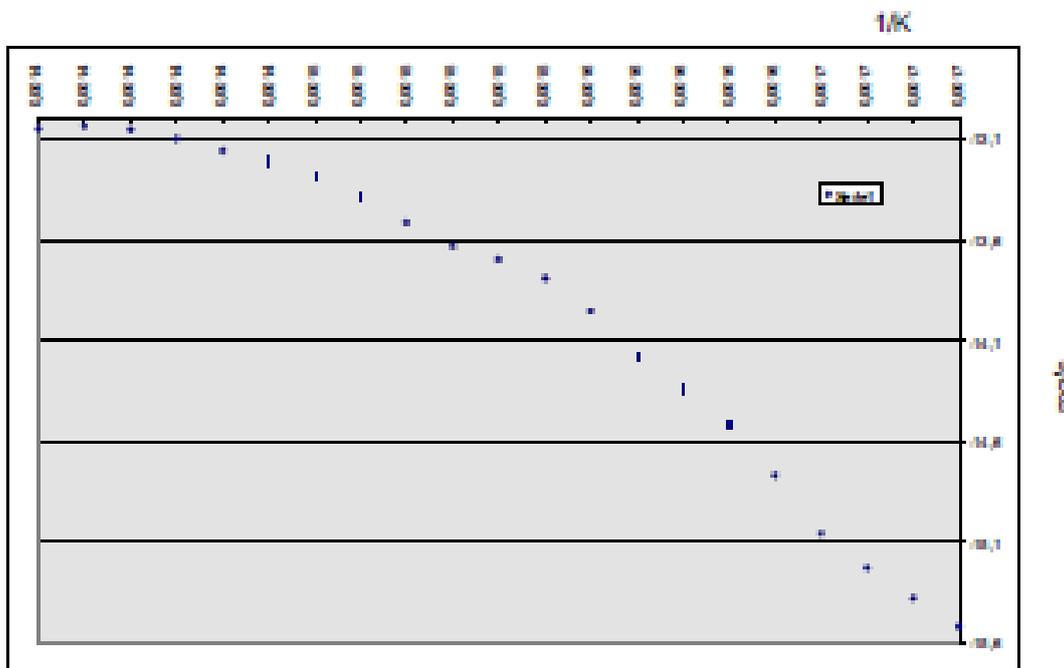


Figura 45: Gráfico de pérdida de peso frente a temperatura. Determinación de  $E_a$

El fundamento termodinámico y matemático de la ecuación de Cumming (12), basado en las ecuaciones que caracterizan las reacciones de primer orden, simplifica y facilita el cálculo y uso del valor de la energía de activación de Cumming, convirtiéndose así en un parámetro característico de la muestra y representativo de la facilidad con que se producirá la reacción [45].

#### 4.4.2. Calorimetría diferencial de barrido

Con este ensayo se consigue cuantificar los procesos exotérmicos y endotérmicos que tienen lugar en la muestra cuando se le somete a un gradiente de temperatura definido [45]. En este ensayo se compara la diferencia de energía de la muestra y de otra de referencia, cuando se someten ambas al mismo programa de calentamiento, lo que lo diferencia del análisis térmico diferencial (DTA), donde se mide la diferencia de temperatura entre un material y otro de referencia cuando se les somete a un gradiente de temperatura [85, 92]. Se caracterizan así los flujos de calor y se determinan los procesos exo y endotérmicos. Este ensayo se ha realizado en un Analizador Térmico Diferencial, compuesto de controlador METTLER TC11 y celda DSC25 (Figura 46).



**Figura 46: Equipo de calorimetría diferencial de barrido**

Para llevar a cabo el ensayo, se introduce en un crisol de aluminio tarado de 40  $\mu$ l la muestra y se prensa de forma que quede sellado el crisol. A continuación se introduce en la celda DSC25 y se le somete a un calentamiento programado de acuerdo a los parámetros establecidos. Los valores registrados corresponden a la diferencia de temperatura entre la muestra y la de referencia, situada también dentro de la celda. Al igual que en el ensayo de termogravimetría los valores empleados son los mismos que los establecidos en estudios previos con carbones. Los parámetros se recogen en la Tabla 10:

**Tabla 10: Parámetros empleados en el ensayo de calorimetría diferencial de barrido**

TEMPERATURA INICIAL	303 K
GRADIENTE DE TEMPERATURA	20 K/min
TEMPERATURA FINAL	823 K



## 5. RESULTADOS EXPERIMENTALES

En este capítulo se recogen los resultados de los diferentes análisis realizados a las muestras. De acuerdo a lo explicado en la metodología, las muestras han sido sometidas a ensayos físicos, químicos y térmicos. En los análisis físicos se ha obtenido la distribución granulométrica y el análisis de las imágenes obtenidas en el microscopio electrónico de barrido (SEM). Dentro de los análisis químicos, se ha llevado a cabo la determinación de la humedad y el poder calorífico, análisis elemental e inmediato de las muestras, así como el contenido en cenizas y metales traza. Por último, se han realizado los análisis térmicos de las muestras, dentro de estos ensayos se han realizado ensayos de calorimetría diferencia de barrido y de termogravimetría, incluyendo en este caso ensayos en corriente de oxígeno.

### 5.1. Análisis químicos

Los resultados obtenidos de los análisis químicos a las 11 biomásas origen, se detallan a continuación. Entre estos análisis se encuentra:

- Poder calorífico, determinado mediante un calorímetro automático ECO AC 300 o IKA C-5000.
- Humedad: pérdida de masa de la muestra hasta alcanzar un valor constante cuando se calienta a 105 °C.

Con el análisis inmediato de las muestras se ha determinado:

- Cenizas a 550 °C de acuerdo a la norma ASTM D1102-84 “*Standard Test Method for Ash in Wood*” [69] para analizar elementos mayoritarios en ceniza.
- Volátiles a 950 °C fuera del contacto con el aire.
- Carbono fijo, como diferencia a 100 de los contenidos de cenizas a 550 °C y volátiles a 950 °C.

Mediante el análisis elemental se ha determinado el contenido en carbono, hidrógeno y nitrógeno a partir de la combustión catalítica a 1020 °C de la muestra de biomasa. Los gases se han arrastrado a una columna cromatográfica donde se separan para cuantificarse mediante un detector de conductividad térmica.

Por último mediante cromatografía iónica se ha analizado el contenido en Cl y S de acuerdo a la norma europea EN 15289: 2011-02 “*Solid biofuels - Determination of total content of sulfur and chlorine*” [71].

En la Tabla 11 se recogen todos los resultados de los análisis elemental e inmediato, humedad, poder calorífico superior (HHV) e inferior (LHV) y contenido en azufre y cloro:

Tabla 11: Análisis químico

Biomásas	Poder calorífico		Humedad (%)	Análisis inmediato			Análisis elemental					
	HHV (MJ/kg)	LHV (MJ/kg)		Carbono fijo (%)	Volátiles (%)	Cenizas (%)	C (%)	O (%)	H (%)	N (%)	S (%)	Cl (%)
Cáscara de almendra tipo 1	19.76	18.48	8.2	16.8	73.8	1.2	50.9	43.0	6.0	0.12	0.03	<0.01
Cáscara de almendra tipo 2	19.61	18.34	18.6	17.4	63.0	1.0	49.5	44.3	5.9	0.28	0.02	0.02
Cáscara de almendra tipo 3	19.84	18.55	10.3	16.7	72.4	0.6	50.0	43.7	5.9	0.31	0.02	0.01
Hueso de aceituna	20.22	18.94	18.9	12.7	67.8	0.6	50.9	42.9	5.9	0.23	0.02	<0.01
Harina de granilla de uva	20.86	19.64	17.2	23.0	56.1	3.7	54.2	37.9	5.8	1.87	0.16	0.02
Paja de trigo	16.05	14.95	7.2	13.5	62.4	17.0	49.3	43.1	6.0	0.22	1.08	0.31
Orujillo	19.99	18.71	12.3	16.6	63.5	7.6	52.3	39.2	6.4	1.72	0.14	0.25
Brassica	16.95	15.80	9.9	16.2	65.5	8.4	46.6	44.7	5.8	1.41	0.50	1.00
Viruta de pino	19.55	18.26	8.4	12.5	78.6	0.5	49.3	44.6	6.0	0.10	0.02	0.02
Residuo de planta aromática	18.70	17.47	9.5	17.3	67.6	5.6	49.1	41.4	6.0	3.27	0.19	0.02
Astilla de chopo	19.77	18.48	5.0	12.6	80.8	1.6	50.3	43.4	6.0	0.20	0.03	0.02

Representando en un diagrama ternario los valores de carbono, oxígeno e hidrógeno (normalizados al 100 %) de las distintas biomásas (Figura 47), así como la composición de la celulosa ( $\text{CH}_{1.67}\text{O}_{0.83}$ ), la hemicelulosa ( $\text{CH}_{1.64}\text{O}_{0.78}$ ) y la lignina ( $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_{3.5}$ ) se puede ver que las biomásas estudiadas están situadas en el diagrama entre los puntos correspondientes a los componentes estructurales puros, por lo que se puede deducir que son combinaciones de ellos.

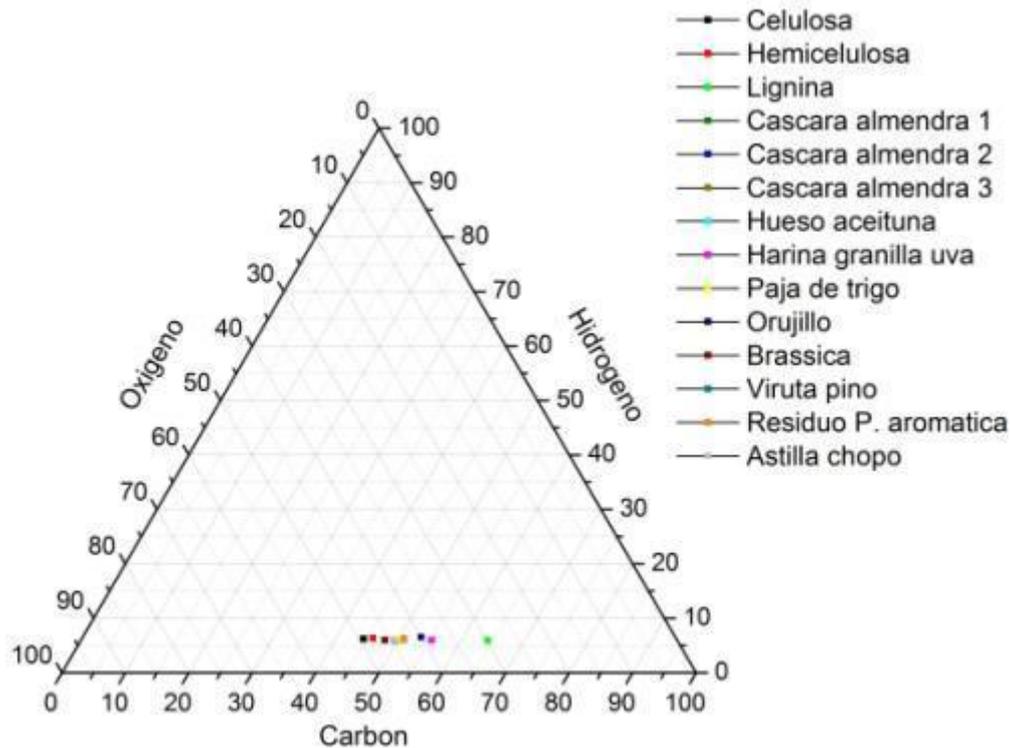


Figura 47: Diagrama ternario análisis elemental (C, O, H)

El último análisis que se realizó a las muestras dentro de los análisis químicos fue la determinación del contenido de elementos en cenizas (porcentaje en base seca, analizados como elementos y expresados como óxidos; Tabla 12) y el contenido en metales traza (Tabla 13):

Tabla 12: Elementos en cenizas expresado en tanto por ciento

Biomosas	TiO <sub>2</sub>	SrO	SiO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Na <sub>2</sub> O	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	K <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	BaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Cáscara de almendra tipo 1	0.071	0.099	11.022	2.950	3.105	1.025	0.123	4.968	49.676	0.730	24.838	0.025	1.320
Cáscara de almendra tipo 2	0.069	0.149	9.258	4.032	3.136	2.688	0.106	4.480	53.757	1.299	19.412	0.027	1.493
Cáscara de almendra tipo 3	0.027	0.313	4.470	3.874	2.682	3.278	0.122	7.896	40.227	0.656	35.757	0.039	0.626
Hueso de aceituna	0.097	0.148	10.479	4.971	1.881	4.568	0.103	10.210	5.105	1.478	59.110	0.027	1.746
Harina de granilla de uva	0.047	0.163	7.735	6.101	16.341	0.730	0.107	5.556	20.699	1.068	40.308	0.023	1.068
Paja de trigo	0.353	0.075	45.555	2.961	1.481	0.888	0.194	3.986	9.908	2.847	25.056	0.056	6.606
Orujillo	0.240	0.024	18.977	4.554	7.338	0.999	0.240	6.199	40.484	2.657	13.916	0.025	4.301
Brassica	0.025	0.050	4.601	18.127	5.299	11.713	0.082	2.231	27.888	0.223	29.282	0.025	0.432
Viruta de pino	0.056	0.106	6.818	5.638	3.803	1.442	4.327	15.735	22.291	0.420	38.026	0.262	0.944
Residuo de planta aromática	0.062	0.114	6.657	4.476	27.547	0.516	0.138	13.773	13.773	0.677	30.990	0.094	1.056
Astilla de chopo	0.055	0.078	8.948	4.119	6.108	0.540	0.071	7.244	19.885	0.469	51.133	0.057	1.079

Tabla 13: Metales traza expresados en ppm (mercurio en ppb)

Biomosas	As	Cd	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Tl	Zn	Hg	Al	Ca	Fe	Mg	P	K	Na
Cáscara de almendra tipo 1	<0,1	0,2	4	4,4	33	7	0,2	<6,0	6,2	4,1	88	880	70	158	92	340	92
Cáscara de almendra tipo 2	<0,1	0,2	9	7,4	3,8	2	0,6	<0,1	10	3,9	154	100	76	620	50	380	128
Cáscara de almendra tipo 3	<0,1	0,2	6	3,6	3,6	1	0,4	<0,1	6,4	2,6	138	140	70	280	80	170	280
Hueso de aceituna	<0,1	0,2	8	6,6	3,8	6	1	<0,1	10	3,2	50	190	158	240	0	146	220
Harina de granilla de uva	<0,1	0,2	7	14	40	8	1,5	<0,1	20	6,9	860	660	620	200	170	2600	440
Paja de trigo	<0,1	0,8	14	45	120	9	11	<6,0	136	35	720	1400	360	320	110	1400	880
Orujillo	<0,1	0,2	12	13	68	6	1,4	<0,1	25	9,4	130	760	100	190	180	2000	300
Brassica	<0,1	0,3	3	3,6	22	4	<0,1	14	15	15	134	1200	126	760	160	1800	660
Viruta de pino	<0,1	0,2	2	6,2	60	3	0,6	<6,0	12	7	40	100	100	320	96	980	146
Residuo de planta aromática	<0,1	0,3	6	20	30	5	0,6	≤6,0	62	8,5	300	1000	240	340	860	740	166
Astilla de chopo	<0,1	0,6	3	3,4	3,4	2	<0,1	≤6,0	23	5,1	84	400	56	460	380	240	104

## 5.2. Análisis físicos

### 5.2.1. Evaluación del ensayo de granulometría

Como ya se ha explicado, el tamaño medio de las partículas condiciona todos los parámetros de los sólidos pulverulentos. Algunos de los parámetros utilizados para medir las partículas son:

- D[4,3] Volumen medio ponderado; es el diámetro de la esfera de volumen equivalente a la partícula  $\sqrt[3]{\frac{\sum d^4}{\sum d^3}}$
- d[0.5] Mediana en volumen; es el tamaño de partícula que divide la población de partículas en dos partes iguales (el 50 % de la muestras es mayor y el 50 % es menor).
- d[0.1] Tamaño de partículas por debajo del cual queda el 10 % de la distribución.
- d[0.9] Tamaño de partículas por debajo del cual queda el 90 % de la distribución.

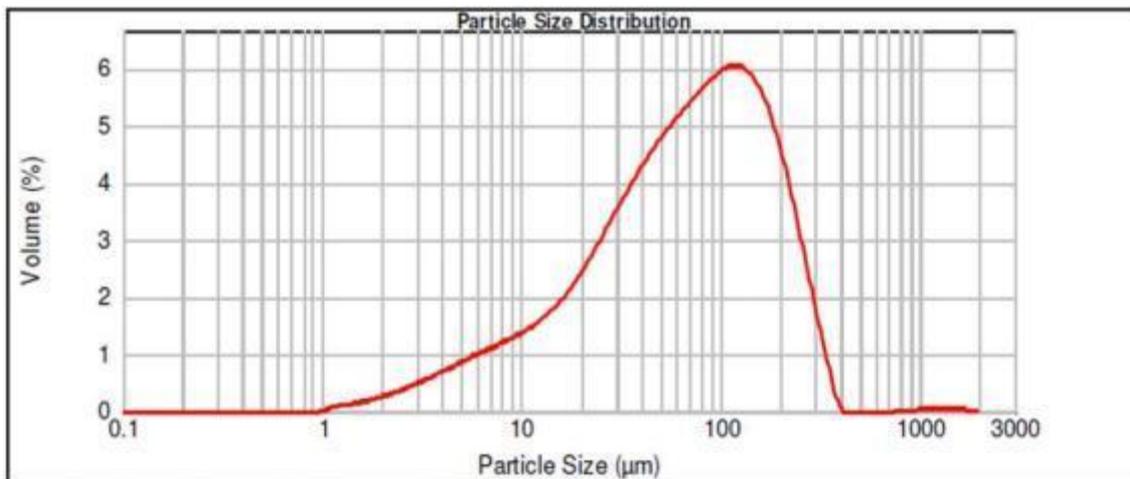


Figura 48: Distribución granulométrica AFR003

En la Tabla 14 se recogen los resultados obtenidos en este ensayo; los resultados gráficos pueden verse en el Anexo A.

Tabla 14: Distribución granulométrica

Muestra	Biomasa	d[0.1] $\mu\text{m}$	d[0.5] $\mu\text{m}$	d[0.9] $\mu\text{m}$	D[4,3] $\mu\text{m}$
AFR001	Cáscara de almendra tipo 2 <sup>(1)</sup>	8.95	60.85	198.90	85.23
AFR002	Hueso de aceituna <sup>(1)</sup>	15.27	62.87	183.81	83.51
AFR003	Harina de granilla de uva <sup>(1)</sup>	11.18	69.44	203.12	92.96
AFR004	Paja de trigo <sup>(2)</sup>	8.78	70.36	239.77	115.02
AFR005	Cáscara de almendra tipo 3 <sup>(1)</sup>	12.56	75.51	268.35	134.18
AFR006	Orujillo <sup>(1)</sup>	10.64	77.17	210.76	100.78
AFR007	Paja de trigo <sup>(1)</sup>	9.87	84.67	334.11	134.88
AFR008	Brassica <sup>(1)</sup>	13.01	123.37	446.11	182.98
AFR009	Cáscara de almendra tipo 1 <sup>(2)</sup>	23.00	127.72	370.54	165.96
AFR010	Viruta de pino <sup>(1)</sup>	40.36	171.78	421.99	211.61
AFR011	Cáscara de almendra tipo 1 <sup>(1)</sup>	24.20	183.11	451.39	211.15
AFR012	Residuos de planta aromática <sup>(2)</sup>	19.79	190.27	618.14	275.61
AFR013	Brassica <sup>(2)</sup>	32.77	199.70	534.95	252.55
AFR014	Residuos de planta aromática <sup>(1)</sup>	16.65	200.86	622.59	272.81
AFR015	Viruta de pino <sup>(2)</sup>	64.93	215.92	541.31	280.19
AFR016	Viruta de pino <sup>(3)</sup>	113.15	283.25	604.85	326.03
AFR017	Astilla de chopo <sup>(1)</sup>	49.83	286.17	676.92	332.69
AFR018	Astilla de chopo <sup>(2)</sup>	100.19	334.29	768.76	392.41
AFR019	Astilla de chopo <sup>(3)</sup>	178.26	445.75	911.40	500.79

(1) Mortero de ágata < 300  $\mu\text{m}$

(2) Molino de discos < 300  $\mu\text{m}$

(3) Fracción < 500  $\mu\text{m}$

### **5.2.2. Factor de forma**

Se considera que de entre todos los valores obtenidos con el microscopio electrónico de barrido, el parámetro de factor de forma es el que proporciona una información general de mayor utilidad en el objeto del desarrollo de esta tesis doctoral, ya que es un claro indicador del carácter fibroso de la estructura de la biomasa. El factor de forma se ha calculado de acuerdo a la metodología explicada en el apartado 4.3.3. A partir de estos cálculos se han obtenido los siguientes valores estadísticos (Tabla 15)

Tabla 15: Estadísticos del factor de forma

Código	Biomasa	Media	Mediana	Desv. típ.	Varianza	Mínimo	Máximo
AFR001	Cáscara de almendra tipo 2 <sup>(1)</sup>	0.597	0.607	0.118	0.014	0.290	0.873
AFR002	Hueso de aceituna <sup>(1)</sup>	0.610	0.618	0.123	0.015	0.237	0.937
AFR003	Harina de granilla de uva <sup>(1)</sup>	0.609	0.616	0.124	0.015	0.229	0.972
AFR004	Paja de trigo <sup>(2)</sup>	0.489	0.497	0.172	0.030	0.087	0.915
AFR005	Cáscara de almendra tipo 3 <sup>(1)</sup>	0.611	0.622	0.143	0.021	0.114	0.963
AFR006	Orujillo <sup>(1)</sup>	0.634	0.647	0.131	0.017	0.178	0.938
AFR007	Paja de trigo <sup>(1)</sup>	0.566	0.584	0.168	0.028	0.131	0.976
AFR008	Brassica <sup>(1)</sup>	0.386	0.351	0.234	0.055	0.017	0.942
AFR009	Cáscara de almendra tipo 1 <sup>(2)</sup>	0.591	0.597	0.163	0.027	0.122	0.976
AFR010	Viruta de pino <sup>(1)</sup>	0.401	0.405	0.198	0.039	0.011	0.959
AFR011	Cáscara de almendra tipo 1 <sup>(1)</sup>	0.604	0.624	0.155	0.024	0.071	0.971
AFR012	Residuos de planta aromática <sup>(2)</sup>	0.619	0.637	0.178	0.032	0.033	0.991
AFR013	Brassica <sup>(2)</sup>	0.576	0.576	0.168	0.028	0.134	0.995
AFR014	Residuos de planta aromática <sup>(1)</sup>	0.627	0.632	0.162	0.026	0.138	0.977
AFR015	Viruta de pino <sup>(2)</sup>	0.503	0.506	0.140	0.020	0.121	0.897
AFR016	Viruta de pino <sup>(3)</sup>	0.381	0.374	0.184	0.034	0.030	0.798
AFR017	Astilla de chopo <sup>(1)</sup>	0.526	0.512	0.158	0.025	0.149	0.920
AFR018	Astilla de chopo <sup>(2)</sup>	0.538	0.569	0.159	0.025	0.078	0.941
AFR019	Astilla de chopo <sup>(3)</sup>	0.457	0.454	0.157	0.025	0.151	0.819

(1) Mortero de ágata < 300  $\mu\text{m}$

(2) Molino de discos < 300  $\mu\text{m}$

(3) Fracción < 500  $\mu\text{m}$

Las imágenes obtenidas del microscopio electrónico de barrido se han incluido en el Anexo A. Los estadísticos de los restantes parámetros obtenidos del AnalySis se recogen en el Anexo A.

### 5.3. Ensayos térmicos

#### 5.3.1. Evaluación del ensayo de termogravimetría convencional

El ensayo de termogravimetría se analiza mediante la curva resultante del proceso. En esta curva se registra la pérdida de peso según incrementa la temperatura, dando información de las reacciones producidas. Se pueden distinguir con relativa facilidad tres etapas (Figura 49): la primera pérdida de peso corresponde a la pérdida de humedad y secado de las muestras. La segunda etapa correspondiente a la pérdida de componentes volátiles, que culmina en la formación de *char*. La última etapa corresponde a la oxidación del *char* formado. Al finalizar esta etapa, el *char* no se oxida completamente quedando alrededor del 4 % de cenizas residuales al final de la reacción. Este valor está próximo a las cantidades de cenizas residuales obtenidas durante la combustión [88-90].

Durante la segunda etapa denominada volatilización, la principal pérdida de peso tiene lugar entre 180 °C y 330 °C. En este rango de temperaturas tienen lugar dos procesos de descomposición bien definidos ((a) y (b) de acuerdo Figura 49). El primero tiene lugar entre 180 °C y 280 °C puede ser atribuido a la reacción de descomposición de la hemicelulosa mientras que el segundo ocurre entre 280 °C y 330 °C y corresponde a la descomposición de la celulosa. La descomposición de estos dos polímeros revierte en la producción de una fracción importante de *char*. Este *char* se oxida en la tercera etapa [43, 86, 90, 93, 94]. Por encima de 400 °C todavía se produce pérdidas de peso como se ve en la “cola” de la curva termogravimétrica; esta pérdida de peso corresponde a la descomposición de la lignina, que se cree comienza a la misma temperatura que la de la hemicelulosa y tiene lugar de forma lenta [95].

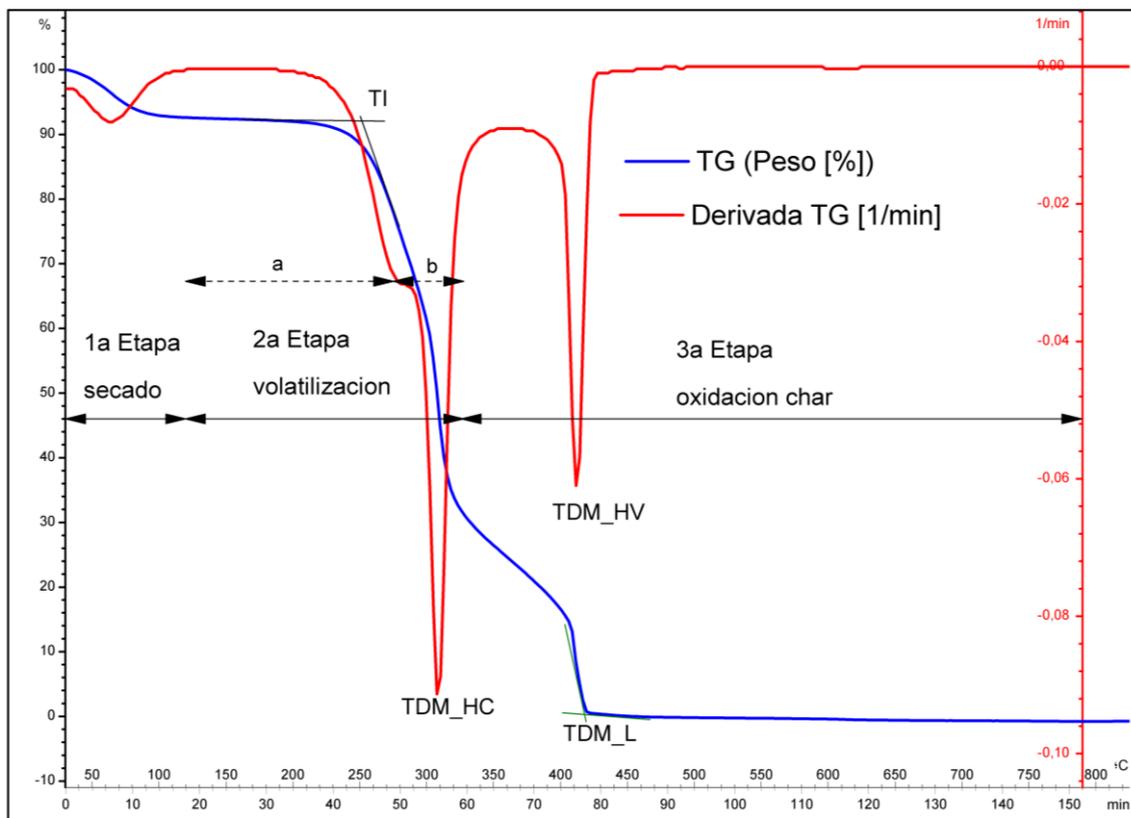


Figura 49: Termogravimetría de viruta de pino

De la curva de ensayo, y en relación con las tres fases descritas, se determinan tres parámetros que caracterizan los materiales entre sí:

- TI: Temperatura de inducción a la combustión. Representa la temperatura a la cual la reacción se acelera.
- TDM: Temperatura de máxima pérdida de peso. Este parámetro es un indicador de la reactividad del producto. Representa el rendimiento de la materia volátil al proceso de pirólisis: cuanto mayor es esta temperatura menor reactividad tiene la muestra. En el caso de las muestras estudiadas y debido a su composición estructural, se obtienen dos puntos de máxima pérdida de peso, la correspondiente a la volatilización de la holocelulosa, (TDM\_HC), y la correspondiente a la volatilización de los volátiles más pesados (TDM\_HV); además puede verse la pérdida de peso correspondiente a la lignina (TDM\_L), que ocurre de forma lenta, tal y como se puede ver en la Figura 49.

En el caso de las muestras de ensayo, se comprobó que la compactación de la muestra ensayada en el crisol afecta a la temperatura de máxima pérdida de peso de las biomásas.

En la mayoría de los casos estudiados el intervalo de temperaturas se desplaza hacia la izquierda de la gráfica cuando la muestra está más compactada, es decir, cuando se compacta en el crisol la muestra, menor es la temperatura de volatilización de la holocelulosa así como la temperatura de volatilización de los volátiles pesados. En los casos en los que no se ha

cumplido, hay que destacar que la diferencia de temperaturas es del orden del 2 %, por lo que también se han considerado en el estudio. En la Figura 50 podemos ver la influencia de la compactación en la evaluación termogravimétrica de la muestra AFR008.

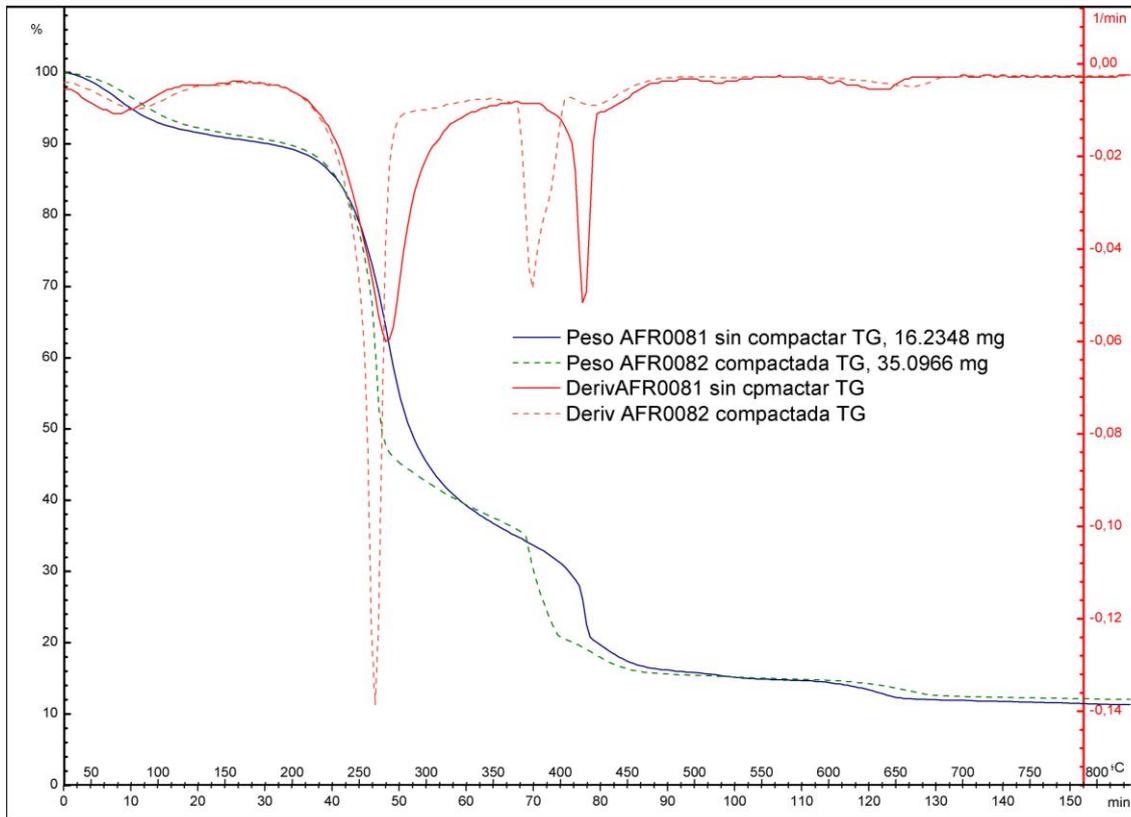


Figura 50: Influencia de la compactación sobre TG

En la Tabla 16 se recogen para cada muestra de cada temperatura (TDM\_HC y TDM\_L) que corresponden a las evaluaciones de las 19 muestras, todas las evaluaciones están recogidas en el Anexo A.

Tabla 16: Temperatura de máxima pérdida de peso TG

Muestra	Biomasa	Sin compactar		Compactada	
		TDM_HC [°C]	TDM_HV [°C]	TDM_HC [°C]	TDM_HV [°C]
AFR001	Cáscara de almendra tipo 2 <sup>(1)</sup>	263.00	346.58	261.58	354.67
AFR002	Hueso de aceituna <sup>(1)</sup>	299.75	378.08	295.92	360.75
AFR003	Harina de granilla de uva <sup>(1)</sup>	265.92	382.33	262.75	374.25
AFR004	Paja de trigo <sup>(2)</sup>	277.33	427.34	261.67	350.92
AFR005	Cáscara de almendra tipo 3 <sup>(1)</sup>	284.92	360.08	283.33	338.25
AFR006	Orujillo <sup>(1)</sup>	261.25	376.00	262.50	374.75
AFR007	Paja de trigo <sup>(1)</sup>	274.08	368.75	262.67	354.58
AFR008	Brassica <sup>(1)</sup>	271.00	417.67	261.92	379.25
AFR009	Cáscara de almendra tipo 1 <sup>(2)</sup>	276.75	392.33	273.42	379.00
AFR010	Viruta de pino <sup>(1)</sup>	306.50	397.92	300.00	378.17
AFR011	Cáscara de almendra tipo 1 <sup>(1)</sup>	273.75	382.42	269.83	374.00
AFR012	Residuos de planta aromática <sup>(2)</sup>	290.25	439.34	277.25	408.67
AFR013	Brassica <sup>(2)</sup>	270.00	420.42	265.75	392.83
AFR014	Residuos de planta aromática <sup>(1)</sup>	286.08	427.58	277.58	407.17
AFR015	Viruta de pino <sup>(2)</sup>	307.83	406.58	302.50	390.50
AFR016	Viruta de pino <sup>(3)</sup>	311.50	422.50	304.75	398.42
AFR017	Astilla de chopo <sup>(1)</sup>	298.58	390.50	295.50	384.08
AFR018	Astilla de chopo <sup>(2)</sup>	301.58	405.08	289.50	371.33
AFR019	Astilla de chopo <sup>(3)</sup>	305.92	419.00	297.17	395.83

(1) Mortero de ágata < 300 µm

(2) Molino de discos < 300 µm

(3) Fracción < 500 µm

La variación de temperatura de inducción a la combustión en ambos casos se puede considerar despreciable. Por tanto, los valores que se han considerado para el estudio serán los valores medios de los ensayos realizados para todos los parámetros, con excepción de las temperaturas de máxima pérdida de peso de la holocelulosa y los volátiles pesados, donde para asegurar que estamos dentro del rango de susceptibilidad térmica, se han tomado como

resultados los valores de la muestra compactada. En el caso de la temperatura de descomposición de la lignina, aunque hay mayor variación, también se ha considerado como la media de los ensayos, ya que como hemos explicado, se cree que comienza a la misma temperatura que la hemicelulosa y transcurre de forma lenta.

En todas las muestras estudiadas se distinguen las dos fases de máxima pérdida de peso, ya que todas ellas tienen en su estructura, en mayor o menor proporción, los tres componentes (celulosa, hemicelulosa y lignina)

Desde el punto de vista de la seguridad y con el fin de establecer la temperatura a partir de la cual puede comenzar la auto-combustión, en la Tabla 17 se han recogido los valores considerados representativos del ensayo de termogravimetría convencional para las distintas muestras estudiadas.

Tabla 17: Valores considerados TG

Muestra	Biomasa	TDM_HC [°C]	TDM_HV [°C]	TI [°C]	TDM_L [°C]	Ea [kJ/mol]
AFR001	Cáscara de almendra tipo 2 <sup>(1)</sup>	261.58	354.67	239.33	359.94	60.81
AFR002	Hueso de aceituna <sup>(1)</sup>	295.92	360.75	248.55	390.46	65.96
AFR003	Harina de granilla de uva <sup>(1)</sup>	262.75	374.25	211.77	419.63	64.73
AFR004	Paja de trigo <sup>(2)</sup>	261.67	350.92	234.60	435.64	63.28
AFR005	Cáscara de almendra tipo 3 <sup>(1)</sup>	283.33	338.25	245.86	398.30	63.67
AFR006	Orujillo <sup>(1)</sup>	262.50	374.75	212.88	417.09	64.35
AFR007	Paja de trigo <sup>(1)</sup>	262.67	354.58	229.09	433.73	63.56
AFR008	Brassica <sup>(1)</sup>	261.92	379.25	234.54	406.65	63.07
AFR009	Cáscara de almendra tipo 1 <sup>(2)</sup>	273.42	379.00	234.80	440.49	63.64
AFR010	Viruta de pino <sup>(1)</sup>	300.00	378.17	250.71	400.55	66.45
AFR011	Cáscara de almendra tipo 1 <sup>(1)</sup>	269.83	374.00	239.19	431.29	63.50
AFR012	Residuos de planta aromática <sup>(2)</sup>	277.25	408.67	246.27	486.91	65.54
AFR013	Brassica <sup>(2)</sup>	265.75	392.83	231.93	423.02	62.95
AFR014	Residuos de planta aromática <sup>(1)</sup>	277.58	407.17	235.76	487.75	65.33
AFR015	Viruta de pino <sup>(2)</sup>	302.50	390.50	251.98	405.71	66.51
AFR016	Viruta de pino <sup>(3)</sup>	304.75	398.42	252.60	417.64	66.68
AFR017	Astilla de chopo <sup>(1)</sup>	295.50	384.08	246.60	391.49	66.83
AFR018	Astilla de chopo <sup>(2)</sup>	289.50	371.33	248.86	426.87	65.94
AFR019	Astilla de chopo <sup>(3)</sup>	297.17	395.83	246.58	437.20	66.76

(1) Mortero de ágata < 300 µm

(2) Molino de discos < 300 µm

(3) Fracción < 500 µm

Representando las temperaturas obtenidas frente al análisis inmediato, la distribución granulométrica y el factor de forma tendríamos los siguientes resultados (Figura 51 a Figura 54):

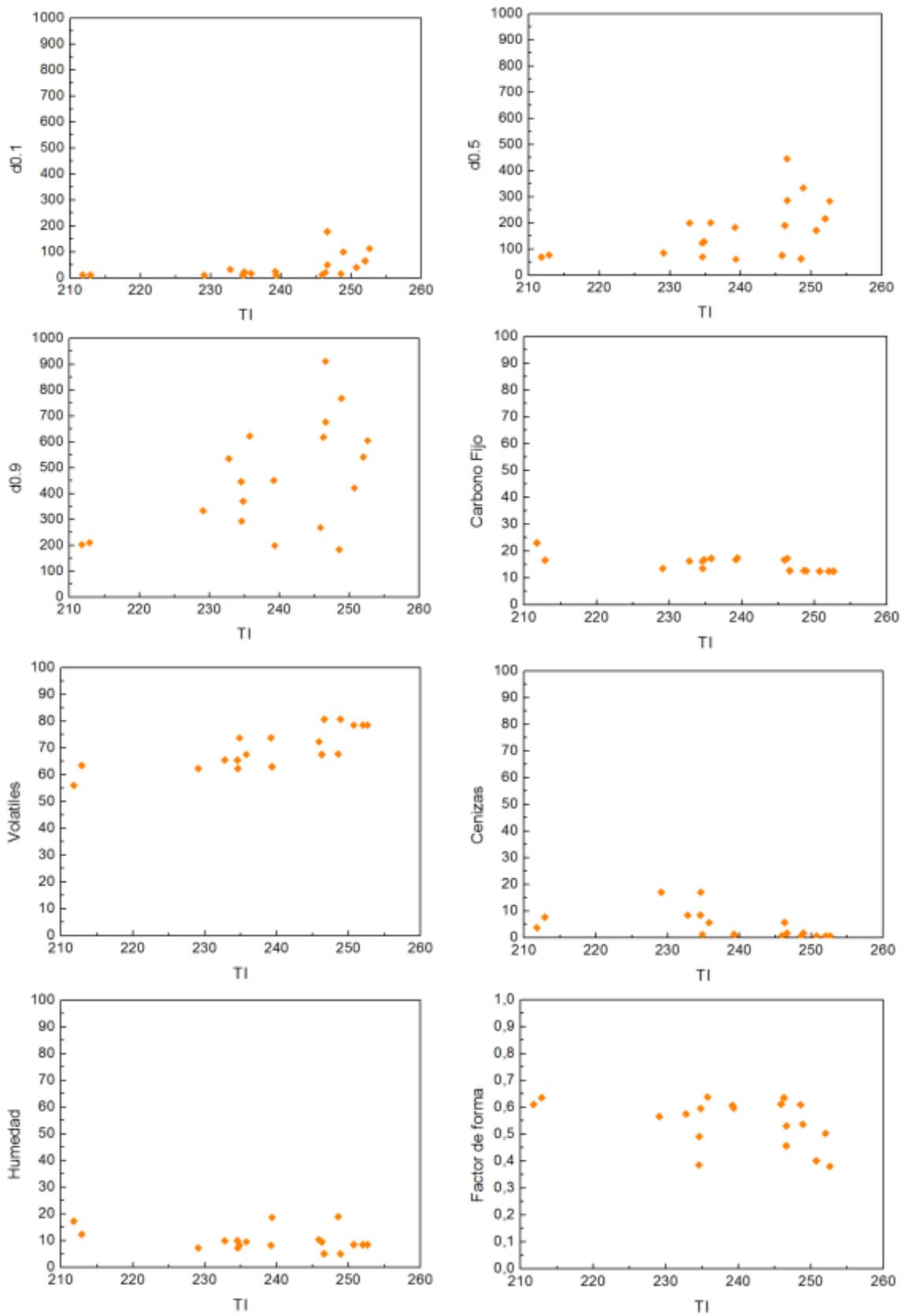


Figura 51: TI vs Análisis químico y físico

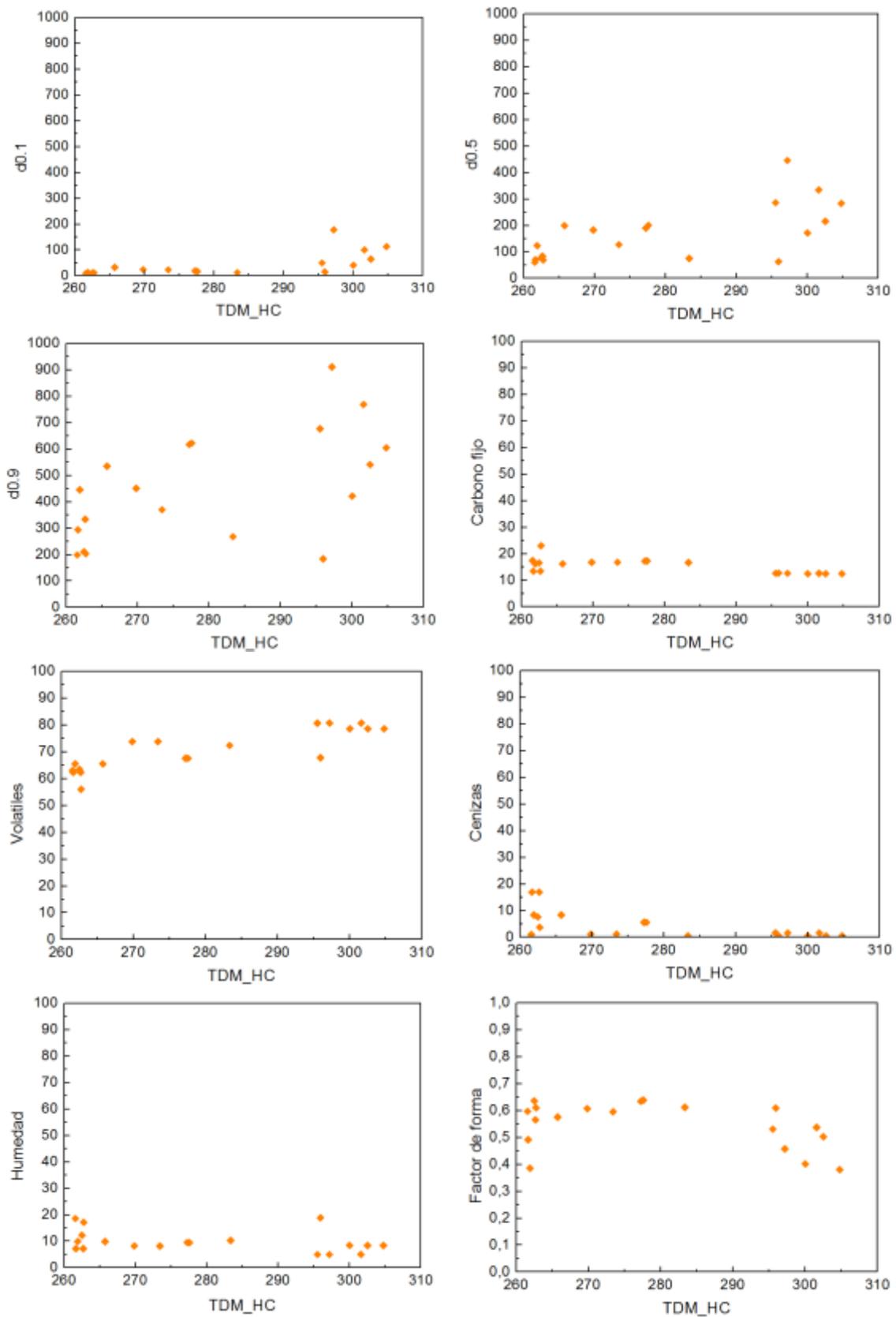


Figura 52: TDM\_HC vs Análisis químico y físico

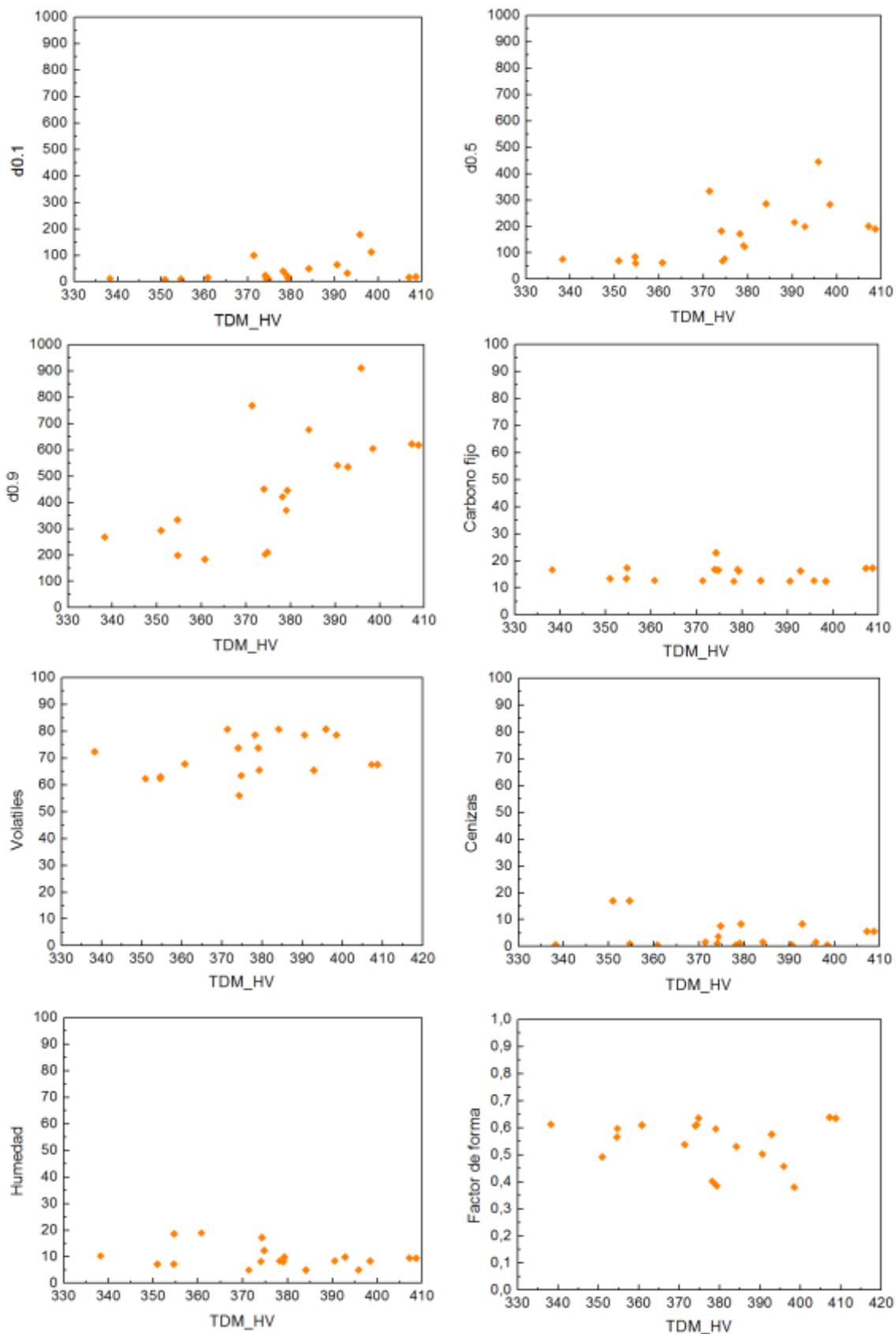


Figura 53: TDM\_HV vs Análisis químico y físico

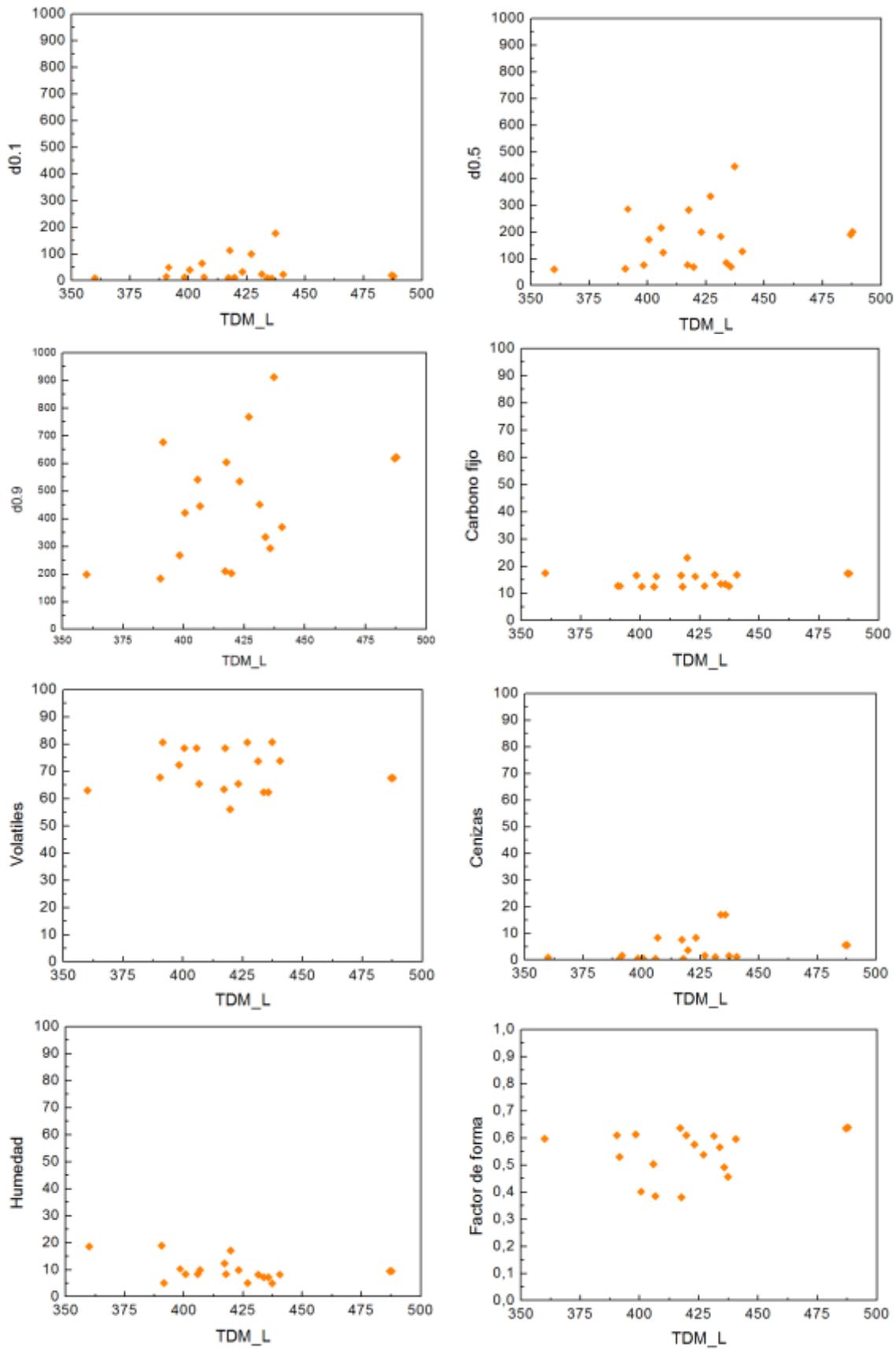


Figura 54: TDM\_L vs Análisis químico y físico

El tamaño de partícula tiene un efecto importante en el comportamiento frente a la degradación térmica. En todas las temperaturas del ensayo consideradas se observa que a mayor tamaño de partícula la temperatura obtenida es mayor. Por eso los rangos de temperaturas de volatilización y de oxidación del *char* así como la cantidad de cenizas remanentes dependen del tamaño de partícula. Muestras con tamaño de partícula inferior a 500  $\mu\text{m}$  son las más reactivas.

En el caso concreto del *char*, su oxidación en muestras con muchos finos ocurre a una temperatura inferior que para otras muestras. Además la velocidad de propagación del frente de reacción a través del lecho de combustible es inferior para las partículas de mayor tamaño que para las más pequeñas.

De hecho el proceso de descomposición de la hemicelulosa, celulosa y lignina durante la etapa de volatilización se separa más según aumenta el tamaño de partícula. Por tanto, en tamaño pequeño de partículas la degradación se acelera provocando que se junten la degradación de la hemicelulosa y la celulosa.

### 5.3.2. Evaluación del ensayo de termogravimetría con oxígeno

Como ya se ha explicado en el capítulo 4.4.1, la termogravimetría convencional produce una curva característica que, sin embargo, tarda mucho tiempo en producirse, lo que dificulta la asignación de una única temperatura de oxidación. Sin embargo, puede aplicarse al estudio de susceptibilidad de auto-combustión mediante la modificación de las condiciones de ensayo.

Cuando el ensayo de termogravimetría se realiza incorporando una corriente de oxígeno, la muestra se comporta de manera muy diferente. Como se puede ver en la Figura 55, la pérdida de peso característica se produce a una temperatura única conocida como temperatura característica (TGO). Además de esta temperatura característica de la evaluación del ensayo de termogravimetría con oxígeno (Figura 55) se pueden obtener los siguientes valores, importantes para la valoración del riesgo de auto-combustión:

TI: Temperatura de inicio de la combustión.

TGO: Temperatura característica. Corresponde a la temperatura de máxima pérdida de peso.

TGO\_L: Temperatura donde termina la zona lineal de TGO que caracteriza a la lignina.

DT: Diferencia de temperaturas entre el inicio y el final de la combustión.

DPTGOlin: Pérdida de peso en la zona lineal de TGO.

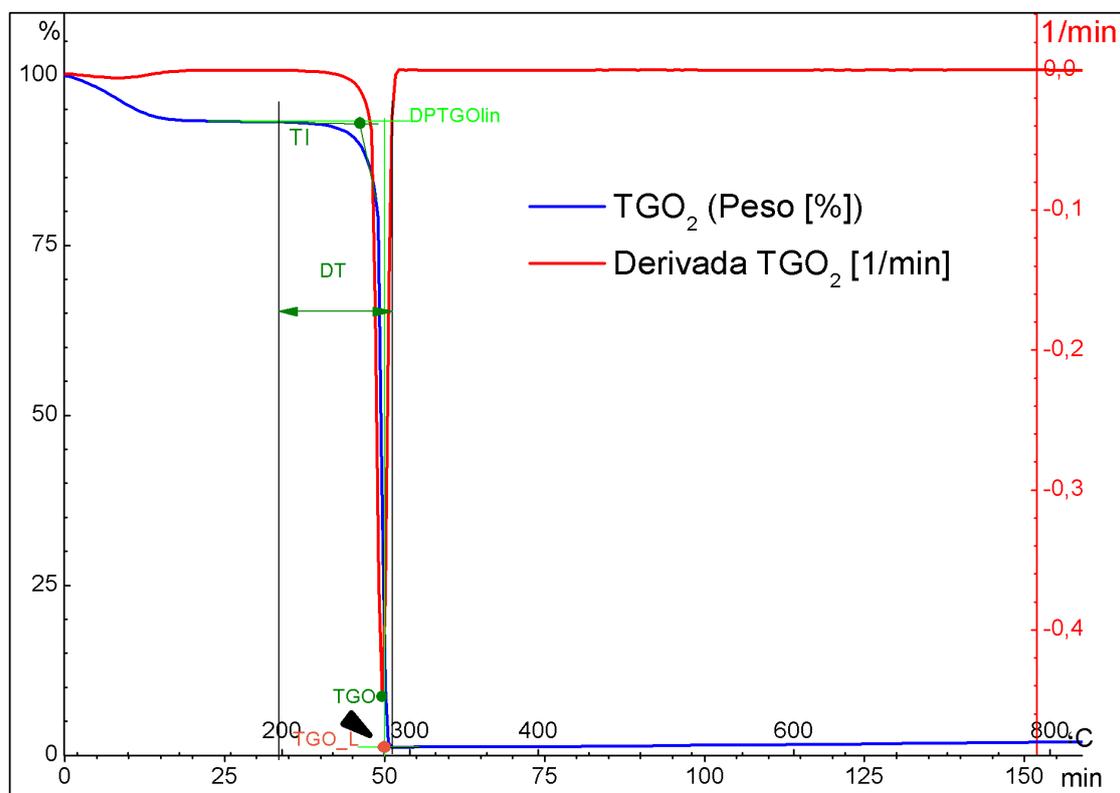


Figura 55: Evaluación del ensayo de termogravimetría con corriente de oxígeno

En este ensayo se ha obtenido que la máxima pérdida de peso de los componentes principales se produce simultáneamente (a la misma temperatura), es decir, en este caso no hay

distinción entre la descomposición de la celulosa, la hemicelulosa y los volátiles más pesados, sino que se produce de forma conjunta a una única temperatura, como se ve en la Figura 55. También la temperatura de máxima pérdida de peso de la lignina se desplaza mucho hacia la izquierda estrechando mucho el intervalo de temperatura (DT).

Esta temperatura característica (TGO) es inferior a la temperatura de máxima pérdida de peso de la holocelulosa obtenida en el ensayo de termogravimetría convencional, es decir, el incremento de la cantidad de oxígeno implica mayor contenido de comburente, por lo que mejora las condiciones de la reacción de combustión; siempre la temperatura es superior a la de inducción de combustión, obtenida en dicho ensayo. En el anexo A se encuentran las gráficas comparativas de los dos ensayos (termogravimetría convencional y con oxígeno)

Al igual que en el caso de termogravimetría convencional, la compactación también afecta al ensayo; se observa diferencia entre el ensayo de la muestra compactada y la muestra sin compactar, siendo la temperatura característica inferior (desplazada hacia la izquierda) cuando la muestra está compactada respecto a la temperatura obtenida de la muestra sin compactar. Los resultados obtenidos en este ensayo pueden verse de forma gráfica en el Anexo A y se resumen en la Tabla 18.

Tabla 18: Resultados obtenidos del ensayo de termogravimetría con corriente de oxígeno

Muestra	Biomasa	Tini [°C]	TGO [°C]	TGOfin [°C]	DT [°K]	DPTGolin [%]
AFR001	Cáscara de almendra tipo 2 <sup>(1)</sup>	236.92	261.00	266.50	29.58	84.93
AFR002	Hueso de aceituna <sup>(1)</sup>	247.86	293.80	297.96	50.10	95.06
AFR003	Harina de granilla de uva <sup>(1)</sup>	219.73	238.25	241.62	21.89	80.09
AFR004	Paja de trigo <sup>(2)</sup>	243.99	261.05	261.71	17.72	75.74
AFR005	Cáscara de almendra tipo 3 <sup>(1)</sup>	248.99	296.75	305.32	56.33	92.95
AFR006	Orujillo <sup>(1)</sup>	218.62	238.25	242.73	24.11	84.70
AFR007	Paja de trigo <sup>(1)</sup>	262.22	273.71	274.24	12.30	76.34
AFR008	Brassica <sup>(1)</sup>	242.94	255.88	256.40	13.46	78.21
AFR009	Cáscara de almendra tipo 1 <sup>(2)</sup>	241.15	254.29	254.74	13.59	86.67
AFR010	Viruta de pino <sup>(1)</sup>	261.30	280.38	281.42	20.12	92.74
AFR011	Cáscara de almendra tipo 1 <sup>(1)</sup>	240.51	250.88	251.52	11.01	87.01
AFR012	Residuos de planta aromática <sup>(2)</sup>	247.27	266.59	268.15	20.10	85.01
AFR013	Brassica <sup>(2)</sup>	246.26	258.54	259.11	12.86	76.46
AFR014	Residuos de planta aromática <sup>(1)</sup>	245.41	268.21	262.13	16.72	83.46
AFR015	Viruta de pino <sup>(2)</sup>	261.04	277.25	278.29	17.26	91.71
AFR016	Viruta de pino <sup>(3)</sup>	263.73	292.84	293.76	30.03	91.91
AFR017	Astilla de chopo <sup>(1)</sup>	282.74	296.13	296.85	14.11	94.40
AFR018	Astilla de chopo <sup>(2)</sup>	256.38	272.29	273.07	16.70	90.36
AFR019	Astilla de chopo <sup>(3)</sup>	262.45	296.42	297.12	34.67	90.55

(1) Mortero de ágata < 300 µm

(2) Molino de discos < 300 µm

(3) Fracción < 500 µm

El valor de la energía de activación ( $E_a$ ) se ha empleado para clasificar muestras de carbón de acuerdo a su riesgo de auto-ignición. Tomando como base trabajos previos con el carbón [96, 97], valores iguales o inferiores a 79 kJ/mol son considerados como de muy alto riesgo de auto-ignición, los valores comprendidos en el rango [80-89] kJ/mol se consideran de alto riesgo de auto-ignición, entre [90-94] kJ/mol de riesgo medio y los iguales o superiores a 95 de bajo

riesgo. Siguiendo esta clasificación, todas las muestras estudiadas tendrían que ser consideradas como de muy alto riesgo, ya que la energía de activación es inferior en todos los casos a 79 kJ/mol.

No obstante, si consideramos la representación gráfica de los valores obtenidos para  $E_a$  y para TGO pueden distinguirse diferentes grados de reactividad o tendencia a la combustión espontánea. Si consideramos la temperatura característica TGO como índice de reactividad, tendríamos que [96]:

- Muy alto riesgo:  $TGO \leq 250$  °C
- Alto riesgo:  $TGO \in (250, 299)$  °C
- Riesgo medio:  $TGO \in (300, 350)$  °C
- Bajo riesgo:  $TGO \geq 350$  °C

Ahora sí, teniendo en cuenta esta clasificación, en la representación gráfica de TGO frente a  $E_a$  (Figura 56), se puede comprobar que sólo dos muestras están dentro del rango de muy alto riesgo. Las otras 17 muestras se encuentran dentro del rango de alto riesgo.

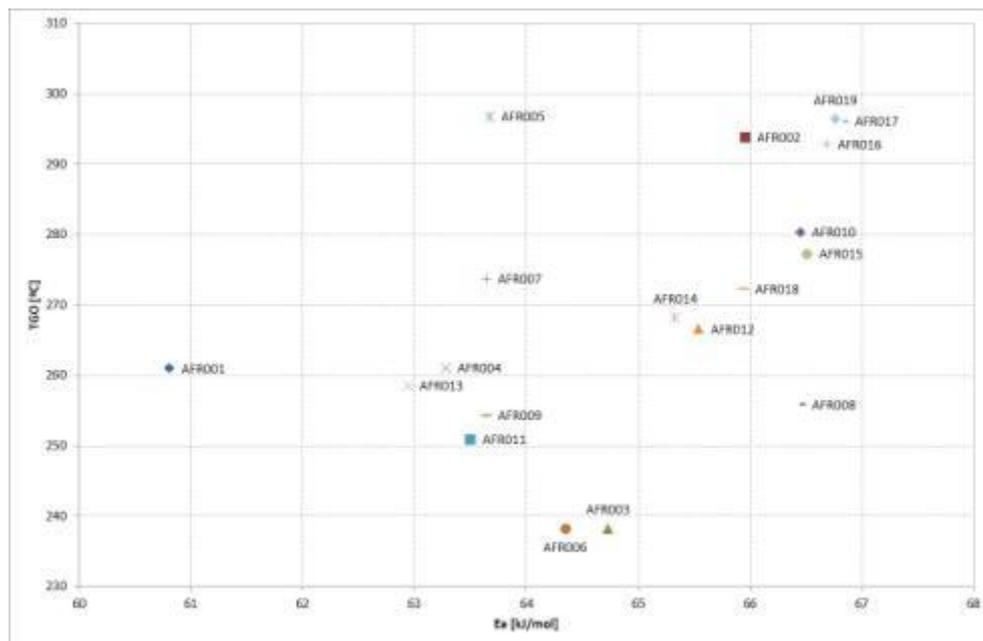


Figura 56: Gráfico TGO frente a  $E_a$

Representando los valores obtenidos para TGO frente al análisis inmediato y los análisis físicos se obtienen los gráficos recogidos en la Figura 57.

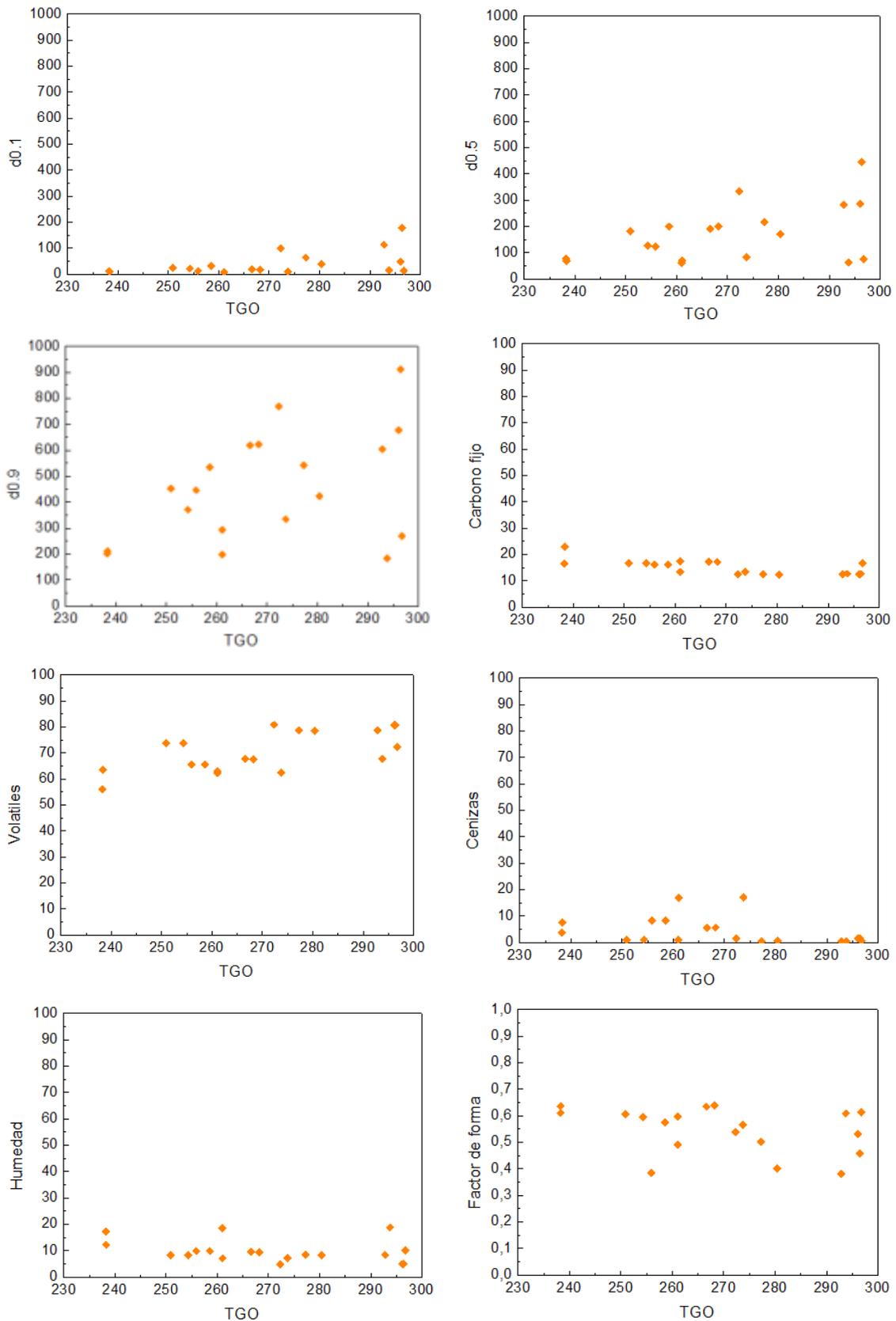


Figura 57: TGO vs Análisis químico y físico

### 5.3.3. Evaluación del ensayo de calorimetría diferencial de barrido

Representando gráficamente los valores de potencia frente a tiempo o temperatura, se obtiene la curva característica de este ensayo (Figura 58).

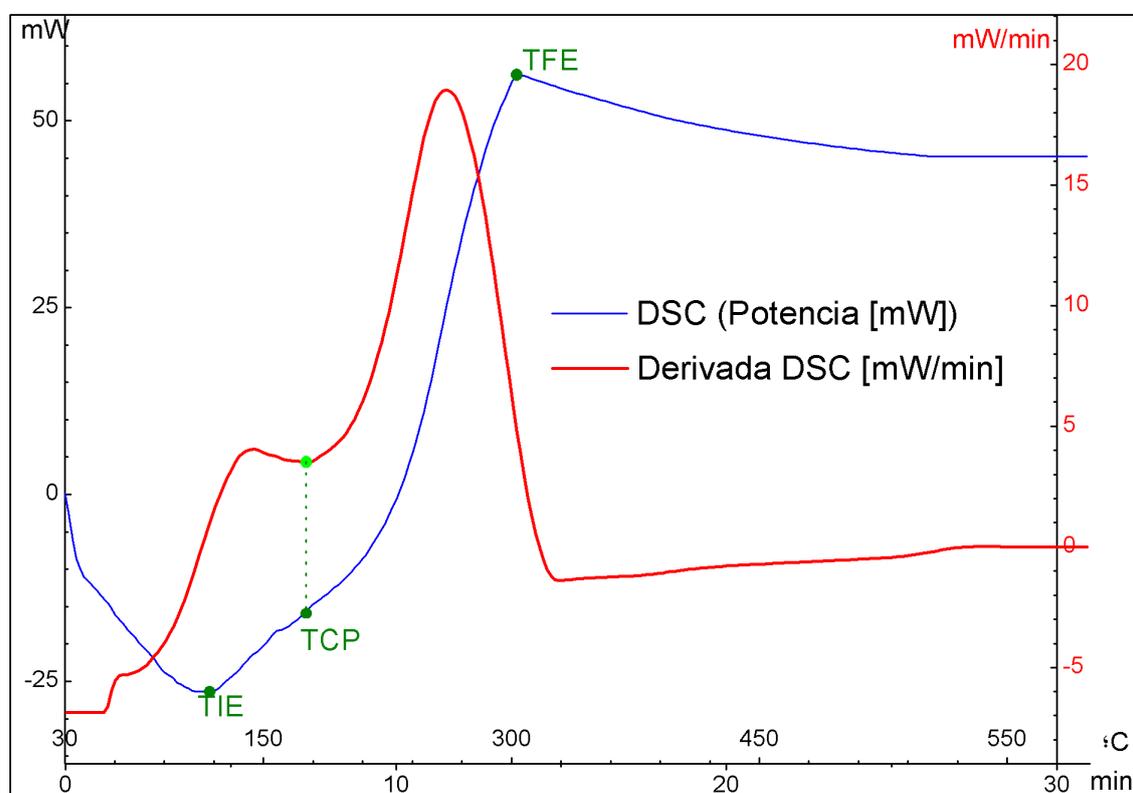


Figura 58: Evaluación de calorimetría diferencial de barrido

Entre todos los valores obtenidos, destacamos para el estudio de la susceptibilidad térmica, los siguientes:

TIE: Temperatura de inicio de la reacción exotérmica.

TCP: Temperatura de iniciación de la reacción exotérmica rápida.

TFE: Temperatura final exotérmica.

Este análisis es el que ha producido mayor disparidad en los resultados, por lo que las muestras se ensayaron de forma iterativa para poder eliminar la dispersión. En la Tabla 19 se recogen los resultados medios obtenidos del ensayo de calorimetría diferencial de barrido. Para obtener los valores medios se han eliminado los valores anómalos obtenidos. En el Anexo A se encuentran todas las gráficas obtenidas en este ensayo para las distintas muestras.

Tabla 19: Resultados obtenidos en DSC

Muestra	Biomasa	TIE [°C]	TCP [°C]	TFE [°C]
AFR001	Cáscara de almendra tipo 2 <sup>(1)</sup>	107.60	234.27	311.85
AFR002	Hueso de aceituna <sup>(1)</sup>	96.18	244.52	324.00
AFR003	Harina de granilla de uva <sup>(1)</sup>	108.49	208.59	332.35
AFR004	Paja de trigo <sup>(2)</sup>	88.61	253.18	300.01
AFR005	Cáscara de almendra tipo 3 <sup>(1)</sup>	105.91	245.82	316.18
AFR006	Orujillo <sup>(1)</sup>	108.43	209.86	305.12
AFR007	Paja de trigo <sup>(1)</sup>	90.71	254.54	307.23
AFR008	Brassica <sup>(1)</sup>	100.24	250.19	296.92
AFR009	Cáscara de almendra tipo 1 <sup>(2)</sup>	103.66	244.13	308.50
AFR010	Viruta de pino <sup>(1)</sup>	100.15	251.54	333.17
AFR011	Cáscara de almendra tipo 1 <sup>(1)</sup>	103.48	243.88	295.06
AFR012	Residuos de planta aromática <sup>(2)</sup>	106.93	246.13	310.50
AFR013	Brassica <sup>(2)</sup>	98.62	250.99	305.09
AFR014	Residuos de planta aromática <sup>(1)</sup>	107.73	246.09	308.00
AFR015	Viruta de pino <sup>(2)</sup>	98.18	255.49	331.25
AFR016	Viruta de pino <sup>(3)</sup>	94.15	255.22	352.33
AFR017	Astilla de chopo <sup>(1)</sup>	94.46	259.37	319.17
AFR018	Astilla de chopo <sup>(2)</sup>	95.48	256.66	311.41
AFR019	Astilla de chopo <sup>(3)</sup>	94.23	262.29	325.89

(1) Mortero de ágata < 300 µm

(2) Molino de discos < 300 µm

(3) Fracción < 500 µm

La temperatura que muestra mayor disparidad en los resultados es la temperatura final exotérmica. En el Anexo 0 se recogen todos los resultados obtenidos en este ensayo para las distintas muestras. En él puede verse cómo esta temperatura presenta una gran variabilidad en algunos casos. La temperatura final exotérmica en el caso de las biomásas da cuenta de la heterogeneidad de las muestras estudiadas.

En los ensayos de calorimetría diferencial de barrido para las distintas muestras se observa que una vez superada la temperatura de iniciación de la reacción exotérmica rápida (TCP) al entrar en la zona de pérdida de peso de los componentes volátiles, se producen distintas reacciones exotérmicas no controlables en el ensayo haciendo que finalicen a temperaturas diferentes. No obstante, esta temperatura siempre se encuentra en el rango más estrecho de temperaturas limitado por las temperaturas de máxima pérdida de peso de la holocelulosa y de los volátiles más pesados. Esto es debido a que, a pesar de los procesos de preparación de las muestras para realizar los ensayos, no se obtiene un producto homogéneo.

En la Tabla 20 se han resaltado en color verde las temperaturas consideradas para hacer que el rango sea lo más estrecho.

Tabla 20: Valores de TDM en el ensayo TG

Muestra	Biomasa	Sin compactar		Compactada	
		TDM_HC [°C]	TDM_L [°C]	TDM_HC [°C]	TDM_L [°C]
AFR001	Cáscara de almendra tipo 2 <sup>(1)</sup>	<b>263.00</b>	<b>346.58</b>	261.58	354.67
AFR002	Hueso de aceituna <sup>(1)</sup>	<b>299.75</b>	378.08	295.92	<b>360.75</b>
AFR003	Harina de granilla de uva <sup>(1)</sup>	<b>265.92</b>	382.33	262.75	<b>374.25</b>
AFR004	Paja de trigo <sup>(2)</sup>	<b>277.33</b>	427.34	261.67	<b>350.92</b>
AFR005	Cáscara de almendra tipo 3 <sup>(1)</sup>	<b>284.92</b>	360.08	283.33	<b>338.25</b>
AFR006	Orujillo <sup>(1)</sup>	261.25	376.00	<b>262.50</b>	<b>374.75</b>
AFR007	Paja de trigo <sup>(1)</sup>	<b>274.08</b>	368.75	262.67	<b>354.58</b>
AFR008	Brassica <sup>(1)</sup>	<b>271.00</b>	417.67	261.92	<b>379.25</b>
AFR009	Cáscara de almendra tipo 1 <sup>(2)</sup>	<b>276.75</b>	392.33	273.42	<b>379.00</b>
AFR010	Viruta de pino <sup>(1)</sup>	<b>306.50</b>	397.92	300.00	<b>378.17</b>
AFR011	Cáscara de almendra tipo 1 <sup>(1)</sup>	<b>273.75</b>	382.42	269.83	<b>374.00</b>
AFR012	Residuos de planta aromática <sup>(2)</sup>	<b>290.25</b>	439.34	277.25	<b>408.67</b>
AFR013	Brassica <sup>(2)</sup>	<b>270.00</b>	420.42	265.75	<b>392.83</b>
AFR014	Residuos de planta aromática <sup>(1)</sup>	<b>286.08</b>	427.58	277.58	<b>407.17</b>
AFR015	Viruta de pino <sup>(2)</sup>	<b>307.83</b>	406.58	302.50	<b>390.50</b>
AFR016	Viruta de pino <sup>(3)</sup>	<b>311.50</b>	422.50	304.75	<b>398.42</b>
AFR017	Astilla de chopo <sup>(1)</sup>	<b>298.58</b>	390.50	295.50	<b>384.08</b>
AFR018	Astilla de chopo <sup>(2)</sup>	<b>301.58</b>	405.08	289.50	<b>371.33</b>
AFR019	Astilla de chopo <sup>(3)</sup>	<b>305.92</b>	419.00	297.17	<b>395.83</b>

(1) Mortero de ágata < 300 µm

(2) Molino de discos < 300 µm

(3) Fracción < 500 µm

En la Figura 59 podemos ver representado la variación de los resultados de TFE en uno de los casos estudiados (AFR006), donde puede verse que a pesar de existir una diferencia de temperatura de prácticamente 100 °C, se puede definir ese valor (TFE) como un rango de

temperaturas en lugar de una temperatura única, que comprenderá desde la de máxima pérdida de peso de la holocelulosa hasta la de máximo peso de los volátiles pesados.

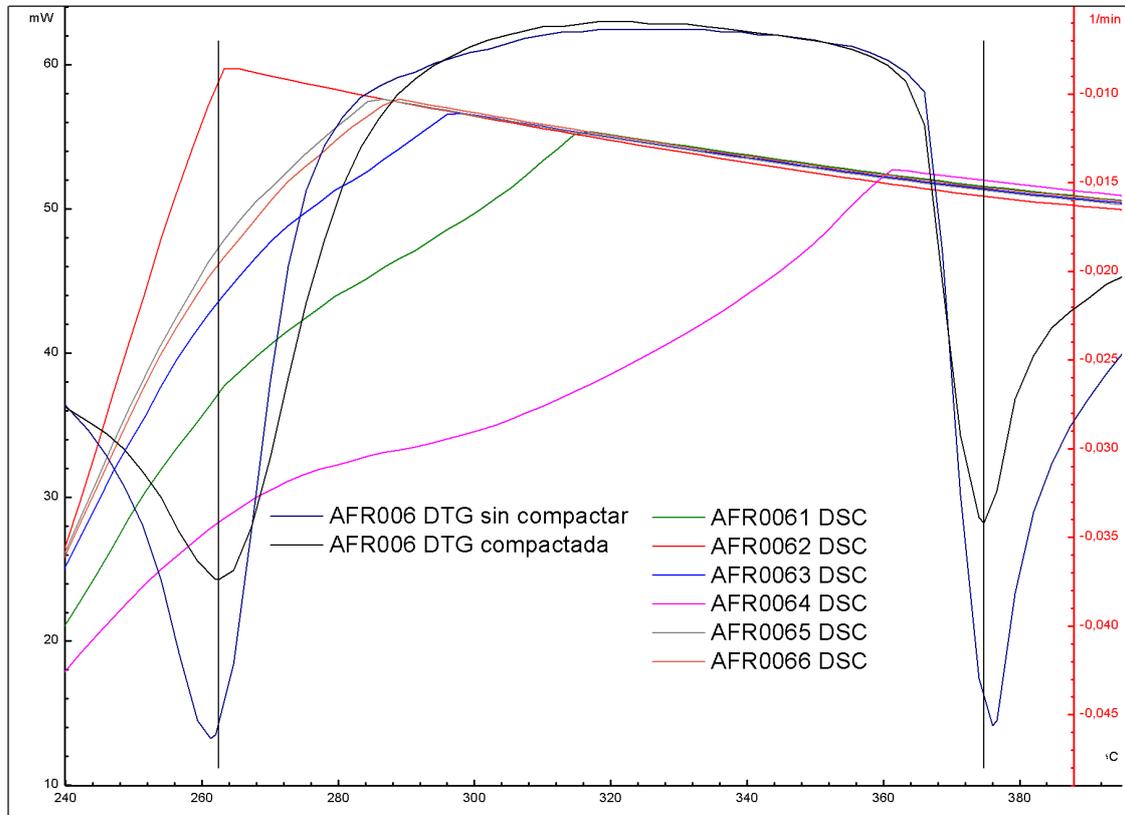


Figura 59: Dispersión resultados TFE

En este ensayo, la representación de las temperaturas frente al análisis inmediato, los valores obtenidos de la distribución granulométrica y el factor de forma, dan lugar a las siguientes gráficas (Figura 60 a Figura 62)

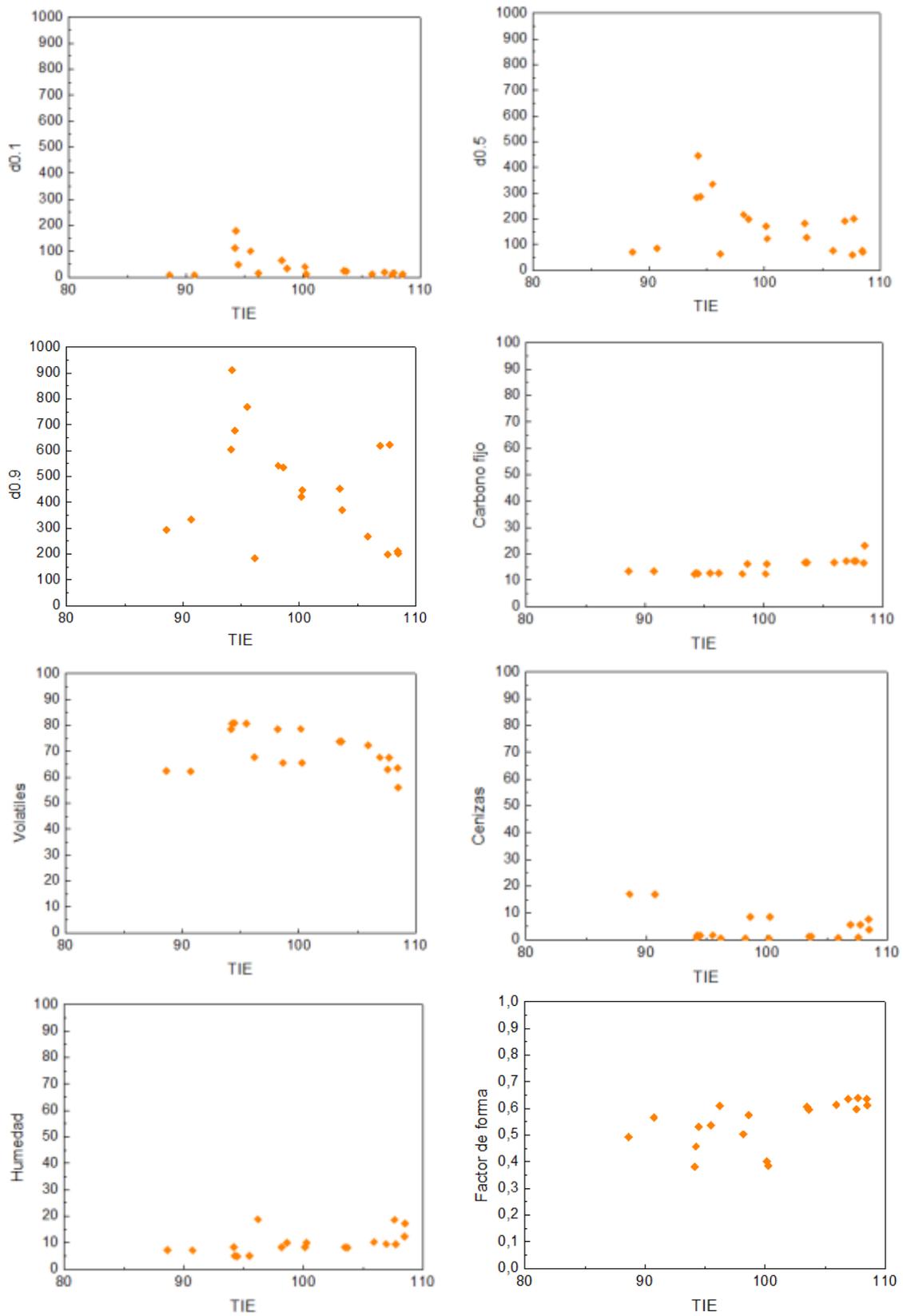


Figura 60: TIE vs Análisis químico y físico

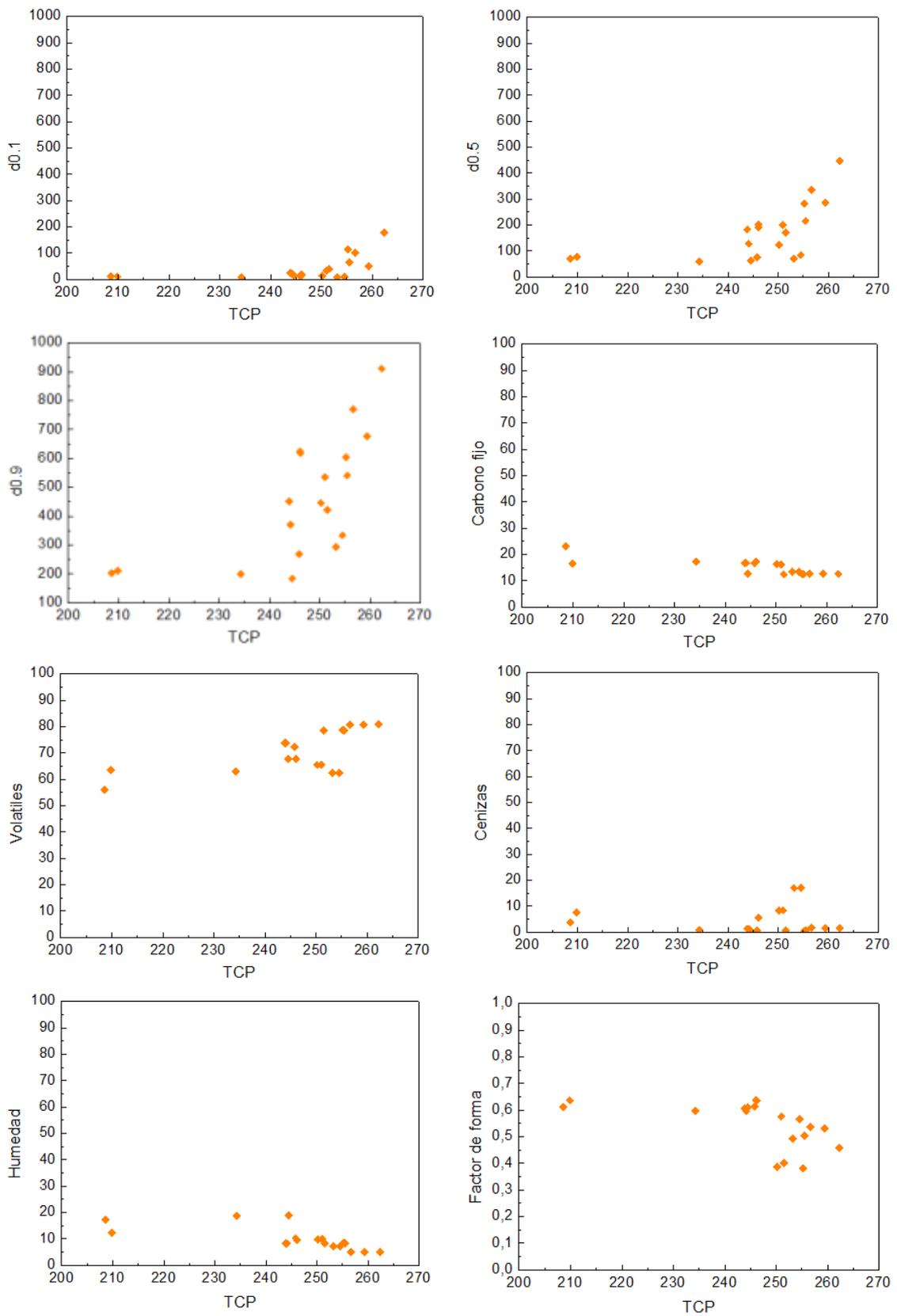


Figura 61: TCP vs Análisis químico y físico

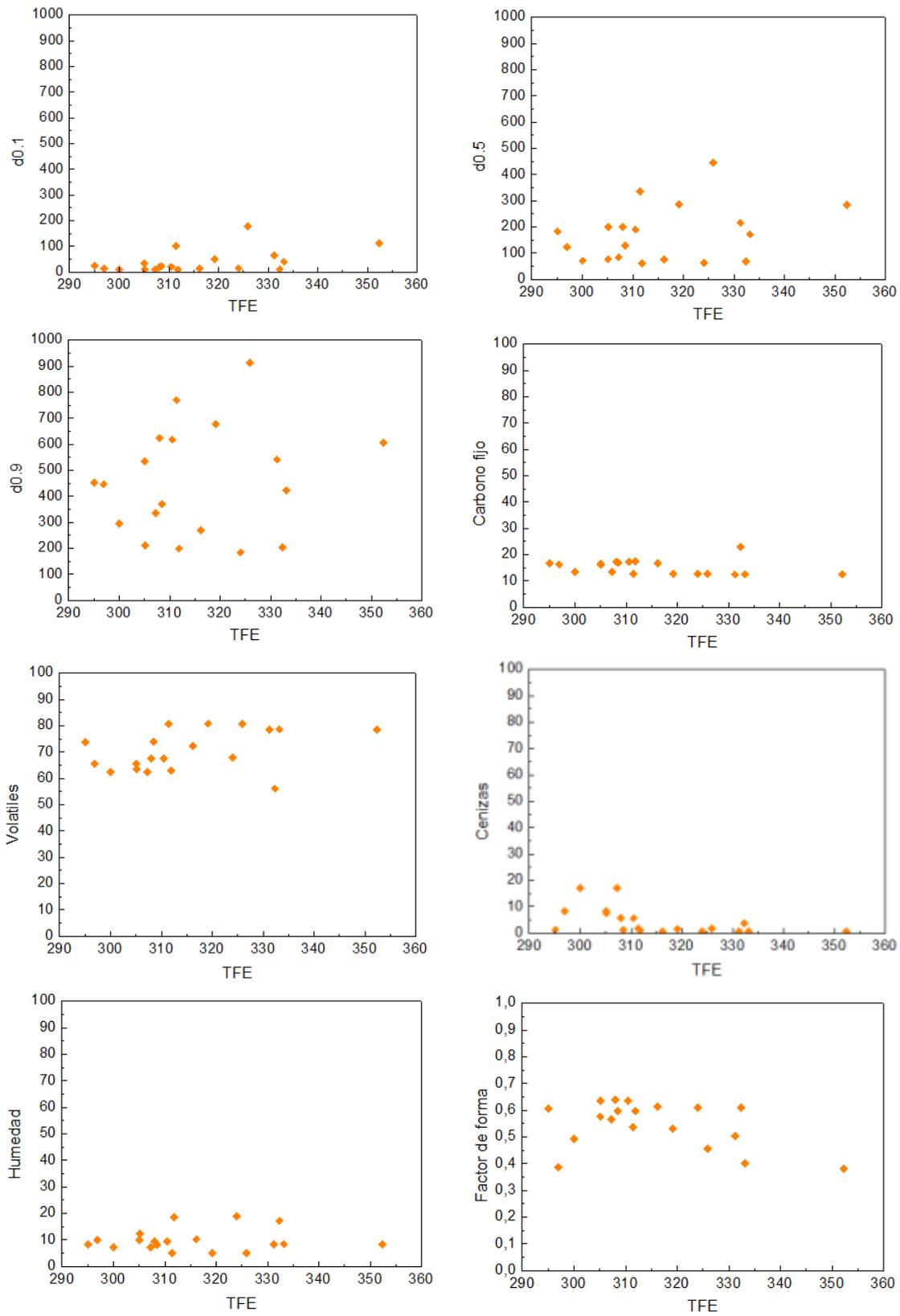


Figura 62: TFE vs Análisis químico y físico

#### **5.3.4. Ensayos térmicos y relación carbono - oxígeno**

En esta sección se lleva a cabo el análisis de los resultados obtenidos en los ensayos térmicos frente a la relación carbono oxígeno de cada una de las muestras analizadas. Los resultados se muestran de manera gráfica en la Figura 63.

Del diagrama ternario de las composiciones de las muestras representado en la Figura 47, se observa que hay dos muestras que tienen una composición más próxima a la de la lignina. Estas muestras son la AFR003 (Harina de granilla de uva) y la AFR006 (Orujillo).

Estudiando los valores obtenidos en los ensayos térmicos para estas dos muestras, se puede ver que ambas mantienen el mismo comportamiento en todos los ensayos térmicos, obteniendo resultados semejantes para todas las temperaturas a excepción de la Temperatura final exotérmica del ensayo de calorimetría diferencial de barrido. Como ya se ha mencionado, esta temperatura no se considera representativa para el análisis de biomásas por la alta dispersión que se ha obtenido en los ensayos de las distintas muestras.

De la representación de la temperatura característica del ensayo de termogravimetría con oxígeno (TGO) se observa que esas dos muestras son las que presentan mayor reactividad, siendo por tanto las de mayor riesgo, como se aprecia en el gráfico TGO vs  $E_a$  (Figura 56), que son las situadas en la zona de Muy Alto Riesgo.

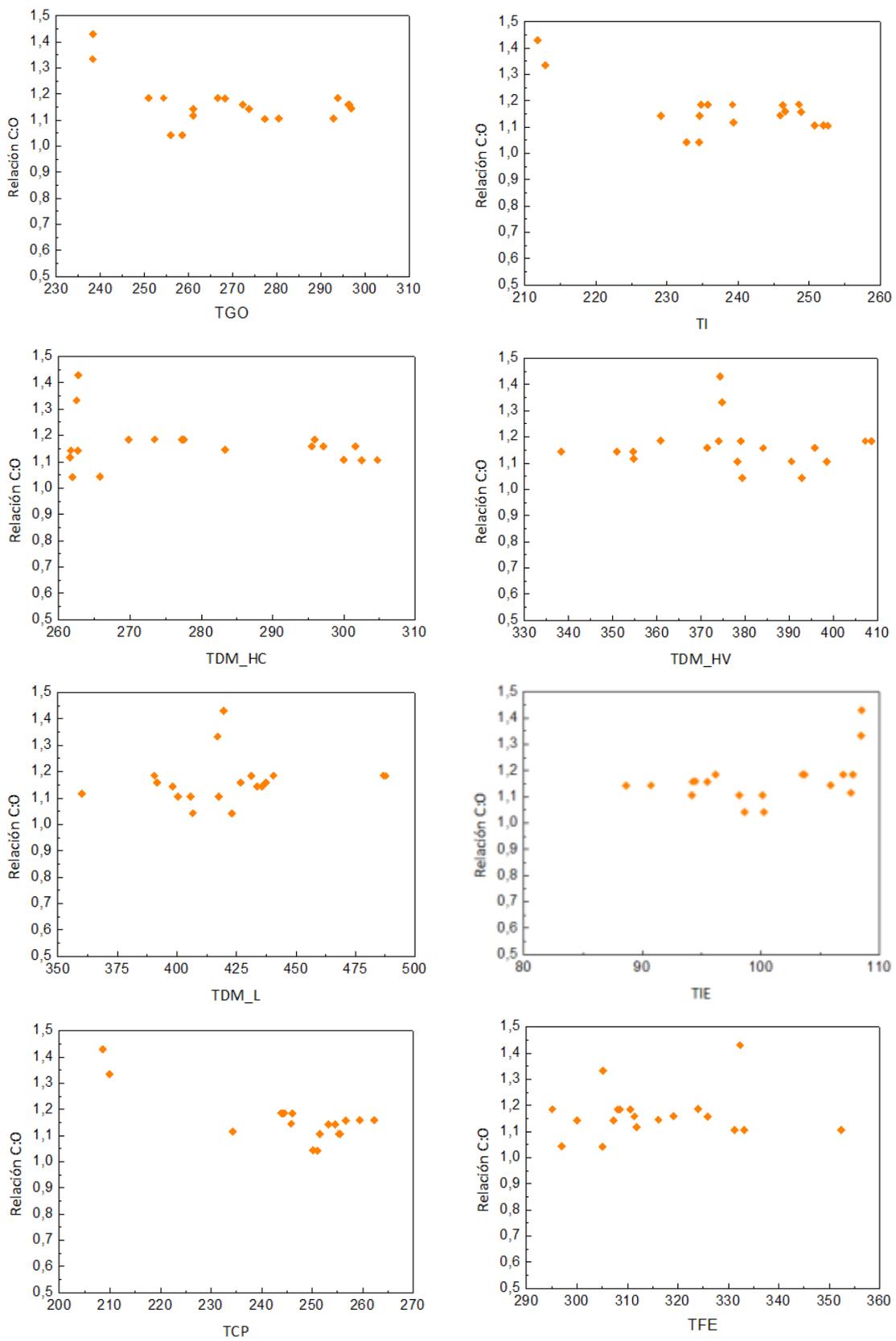


Figura 63: Temperaturas vs Relación C:O



## 6. CONCLUSIONES

Las conclusiones que se obtienen de los distintos análisis realizados a las muestras de biomasa han sido:

- Los análisis realizados con el microscopio electrónico de barrido han servido para demostrar la heterogeneidad de la morfología de las biomásas analizadas. Si bien este aspecto puede ser conocido a través de análisis visuales de las muestras, se ha podido comprobar que a pesar de someter a las muestras a tratamientos físicos de homogeneización por medio de la conminución de las mismas, esta heterogeneidad se mantiene después de dichos procesos.
- A la vista de los resultados obtenidos de los análisis granulométricos de las muestras estudiadas, puede decirse que a mayor  $d[0.5]$  se obtiene mayor TGO y se aprecia una tendencia ascendente de TDM. Un mayor TGO implica una menor reactividad de la muestra. En los ensayos de DSC se aprecia que la TCP aumenta con el tamaño de partícula, mientras que la TIE tiende a disminuir. A pesar de estas tendencias obtenidas, no se puede concluir que haya una relación inmediata entre la granulometría y las diferentes temperaturas analizadas.
- Después de haber realizado análisis inmediato para conocer la composición de las diferentes muestras analizadas, puede decirse que al aumentar la cantidad de carbono fijo se aprecia una tendencia descendente de la temperatura TGO. Este aspecto podría explicarse a partir de análisis estructurales de las biomásas para conocer las proporciones de celulosa, hemicelulosa o lignina donde se encuentra ese carbono fijo. Para el contenido en volátiles se aprecia el efecto contrario, es decir, se observa una tendencia ascendente de la temperatura TGO así como de TDM y de TCP.
- Durante los ensayos de termogravimetría se ha observado que la compactación de la muestra en el crisol hace que la tendencia a la autocombustión aumente. Esto parece estar en contradicción con ciertas prácticas frecuentes en la industria consistentes en compactar los montones o pilas de carbones de bajo rango, susceptibles a la autocombustión, para evitar así su autoignición. Sin embargo puede explicarse considerando que en un almacenamiento con baja compactación, los huecos que quedan pueden considerarse puntos de disipación de calor de la fracción, siendo necesaria una mayor temperatura para que la autocombustión se produzca. Sin embargo, la temperatura de inducción de la combustión TI no se ve influenciada por la compactación de la muestra.
- Además de la diferencia evidente entre los carbones y las biomásas aquí analizadas, hay otro factor que puede ser determinante en el comportamiento de estos combustibles sólidos. Por un lado, en los ensayos con muestras de volúmenes reducidos predomina el mecanismo de calentamiento y transmisión de calor sobre la facilidad de acceso del oxígeno a la superficie, de forma que al compactar la muestra se facilita un calentamiento más rápido y un aumento de temperatura en la muestra,

desencadenando antes el proceso de autocombustión. Por el contrario, a escala real ocurre al revés, siendo predominante el acceso del oxígeno a toda la masa de combustible, por lo que la compactación retrasa la posible oxidación del material contenido en las zonas internas de la pila o parva de carbón.

- La variación observada en los valores de TFE no puede considerarse relevante a la hora de valorar la susceptibilidad a la autocombustión de un material, ya que la temperatura final del proceso exotérmico no es discriminante entre distintos materiales como sí lo es el parámetro TCP, que no ha resultado afectado por la homogeneidad de las partes alícuotas y que es el que tiene la mayor importancia al definir la temperatura a la que se desencadena el proceso de autoignición.
- La emisión de los volátiles en presencia de aire ocurre en dos etapas diferenciadas, una para la fracción de la holocelulosa y otra para la de lignina. En presencia de oxígeno, los volátiles se emiten a una temperatura única.
- Puede concluirse que aunque el análisis inmediato resulta considerablemente diferente, las temperaturas de ignición de las muestras de biomásas varían en un intervalo estrecho.
- De la representación de la temperatura característica del ensayo de termogravimetría con oxígeno (TGO) se observa que aquellas biomásas con composición más próxima a la de la lignina, son las que presentan mayor reactividad, siendo por tanto las de mayor riesgo.
- En una instalación industrial de gasificación se reciben biomásas de diferentes orígenes y tipos y granulometrías. A partir del análisis estructural podría conocerse la reactividad de las diferentes biomásas. Se podría realizar análisis de los diferentes lotes para separarlos en función del riesgo relativo y establecer el mejor modo de almacenamiento en cada caso.
- Una exhaustiva preparación de la biomasa no garantizará la homogeneidad del producto, ya que los medios mecánicos de homogeneización no son efectivos para materiales fibrosos

### **6.1. Líneas de investigación futuras**

Como continuidad de esta investigación, se propone estudiar con detalle el análisis estructural de las biomásas, para poder complementar los resultados obtenidos con el contenido de celulosa, hemicelulosa y lignina y relacionarlos con las diferentes temperaturas obtenidas.

Además sería interesante estudiar el comportamiento de grandes volúmenes y determinar temperaturas reales de autoignición, para ello se deben realizar otro tipo de experimentaciones, como los ensayos en estufa isoterma con volúmenes representativos de volúmenes reales en grandes almacenamientos de material.

## 7. REFERENCIAS

- [1] International Energy Agency. (2011). *Key World Energy Statistics*. Available: [http://www.iea.org/textbase/nppdf/free/2011/key\\_world\\_energy\\_stats.pdf](http://www.iea.org/textbase/nppdf/free/2011/key_world_energy_stats.pdf)
- [2] Alauddin Z. A. B. Z., Lahijani P., Mohammadi M., and Mohamed A. R., "Gasification of lignocellulosic biomass in fluidized beds for renewable energy development: A review," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 14 pp. 2852-2862, 2010.
- [3] Kumar A., Jones D. D., and Hanna M. A., "Thermochemical biomass gasification: A review of the current status of the technology," *Energies*, vol. 2 pp. 556-581, 2009.
- [4] Mondal M. K., Balsora H. K., and Varshney P., "Progress and trends in CO2 capture/separation technologies: A review," *Energy*, vol. 46 pp. 431-441, 2012.
- [5] Fernández Corbis P. and Otero Vicario J., "Curso: Evaluación de los Recursos de Biomasa y su aplicación en SIG," Colegio de Ingenieros de Montes de Madrid, Ed., ed, 2013.
- [6] Saidur R., Abdelaziz E. A., Demirbaş A., Hossain M. S., and Mekhilef S., "A review on biomass as a fuel for boilers," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 15 pp. 2262-2289, 2011.
- [7] *Biocombustibles sólidos. Terminología, definiciones y descripciones*, AENOR, 2011.
- [8] Demirbaş A., "Fuels from biomass," in *Biorefineries: For biomass upgrading facilities*, Springer, Ed., ed, 2010, p. 42.
- [9] Damien A., *La biomasa: Fundamentos, Tecnología y Aplicaciones*, 1 ed., 2010.
- [10] McKendry P., "Energy production from biomass (part 1): overview of biomass," *Bioresource Technology*, vol. 83 pp. 37-46, May 2002 2002.
- [11] NEF, "Biomass," ed, 2010.
- [12] Abbasi T. and Abbasi S. A., "Biomass energy and the environmental impacts associated with its production and utilization," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 14, pp. 919-937, 2010.
- [13] Kamm J., "A new class of plants for a biofuel feedstock energy crop," *Applied Biochemistry and Biotechnology*, vol. 113, pp. 55-70, 2004.
- [14] Sami M., Annamalai K., and Wooldridge M., "Co-firing of coal and biomass fuel blends," *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 27, pp. 171-214, 2001.
- [15] Tock J. Y., Lai C. L., Lee K. T., Tan K. T., and Bhatia S., "Banana biomass as potential renewable energy resource: A Malaysian case study," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 14, pp. 798-805, 2010.
- [16] Varela M., Lechón Y., and Sáez R., "Environmental and socioeconomic aspects in the strategic analysis of a biomass power plant integration," *Biomass and Bioenergy*, vol. 17, pp. 405-413, 1999.

- 
- [17] AIE. (2010, Fact Sheet 8: Biomass. 7. Available: [http://www.aie.org.au/AIE/Documents/FS8\\_BIOMASS.pdf](http://www.aie.org.au/AIE/Documents/FS8_BIOMASS.pdf)
- [18] Paster M., Pellegrino J. L., and Carole T. M., "Industrial bioproducts: today and tomorrow," Energetics, Incorporated, Columbia, Maryland for the U.S. Department of Energy, Office of Energy Efficiency and Renewable Energy, Office of the Biomass Program, Washington, D.C.2003.
- [19] Vassilev S. V., Baxter D., Andersen L. K., and Vassileva C. G., "An overview of the chemical composition of biomass," *Fuel*, vol. 89, pp. 913-933, 2010.
- [20] IDAE, "Energía de la biomasa," IDAE, Madrid2007.
- [21] Biagini E., Narducci P., and Tognotti L., "Size and structural characterization of lignin-cellulosic fuels after the rapid devolatilization," *Fuel*, vol. 87 pp. 177-186, 2008.
- [22] López Granados M., "Biocombustibles, bioproductos y biorrefinerías: situación actual y tendencias futuras," Parte del curso "catalizadores y procesos catalíticos en la industria" CSIC ed. Instituto de Catálisis y Petroleoquímica CSIC, 2013.
- [23] Zhang L., Xu C., and Champagne P., "Overview of recent advances in thermo-chemical conversion of biomass," *Energy Conversion and Management*, vol. 51, pp. 969-982, 2010.
- [24] Guo Q., Chen X., and Liu H., "Experimental research on shape and size distribution of biomass particle," *Fuel*, vol. 94, pp. 551-555, 2012.
- [25] Pasangulapati V., Ramachandriya K. D., Kumar A., Wilkins M. R., Jones C. L., and Huhnke R. L., "Effects of cellulose, hemicellulose and lignin on thermochemical conversion characteristics of the selected biomass," *Bioresource Technology*, vol. 114 pp. 663-669, 2012.
- [26] Fernandez Añez N., Garcia Torrent J., and Medic Pejic L., "Flammability properties of thermally dried sewage sludge," *Fuel*, vol. 134, pp. 636-643, 2014.
- [27] Calero Pérez R., Carta González J. A., and Padrón Hernández J. M., "Energía de la biomasa y de los residuos sólidos," in *Energía*, ed Las Palmas de Gran Canaria: Ayuntamiento de Las Palmas de Gran Canaria.
- [28] Bridgeman T. G., Darvell L. I., Williams P. T., Fahmi R., Bridgwater A. V., Barraclough T., *et al.*, "Influence of particle size on the analytical and chemical properties of two energy crops," *Fuel*, vol. 86 pp. 60-72, 2007.
- [29] Veijonen K., Vainikka P., Järvinen T., and Alakangas E., "Biomass co-firing. An efficient way to reduce greenhouse gas emissions," EUBIONET - European Bioenergy Networks, Jyväskylä - Finland.
- [30] Luo S. Y., Xiao B., Hu Z. Q., Liu S. M., and Guan Y. W., "Experimental study on oxygen-enriched combustion of biomass micro fuel," *Energy*, vol. 34 pp. 1880-1884, 2009.
- [31] Demirbaş A., "Potential applications of renewable energy sources, biomass combustion problems in boiler power systems and combustion related environmental issues," *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 31 pp. 171-192, 2005.
-

- 
- [32] Trasobares Sánchez J., "Torrefacción de biomasa: diseño y propuesta económica de un reactor experimental," ed: Universidad de Zaragoza, 2011.
- [33] IDAE, "Biomasa: gasificación," IDAE, Madrid 2006.
- [34] Kumar A., Wang L., Dzenis Y. A., Jones D. D., and Hanna M. A., "Thermogravimetric characterization of corn stover as gasification and pyrolysis feedstock," *Biomass and Bioenergy*, vol. 32 pp. 460-466, 2008.
- [35] Caputo A. C., Palumbo M., Pelagagge P. M., and Scacchia F., "Economics of biomass energy utilization in combustion and gasification plants: effects of logistic variables," *Biomass and Bioenergy*, vol. 28 pp. 35-51, 2005.
- [36] Feroso J., Arias B., Gil M. V., Plaza M. G., Pevida C., Pis J. J., *et al.*, "Co-gasification of different rank coals with biomass and petroleum coke in a high-pressure reactor for H<sub>2</sub>-rich gas production " *Bioresource Technology*, vol. 101 pp. 3230-3235, 2010.
- [37] Basu P., *Biomass Gasification and Pyrolysis. Practical Design and Theory*: Elsevier, 2010.
- [38] Bridgwater A. V., "The technical and economic feasibility of biomass gasification for power generation," *Fuel*, vol. 74 pp. 631-653, 1995.
- [39] Moreno González F. J., "Simulación de gasificación de biomasa en lecho fluidizado burbujeante," ed: Universidad Carlos III Madrid, 2010.
- [40] Lee S. H., Yoon S. J., Ra H. W., Son Y. II, Hong J. C., and Lee J. G., "Gasification characteristics of coke and mixture with coal in an entrained-flow gasifier," *Energy*, vol. 35 pp. 3239-3244, 2010.
- [41] Yin R., Liu R., Wu J., Wu X., Sun C., and Wu C., "Influence of particle size on performance of a pilot-scale fixed-bed gasification system," *Bioresource Technology*, vol. 119, pp. 15-21, 2012.
- [42] Milne T., McGowan T., Mendis M., Nostrand B., Kjellstrom B., Stassen H., *et al.*, *Handbook of Biomass downdraft gasifier engine systems*. Colorado: Solar Energy Research Institute (SERI), 1988.
- [43] Demirbaş A., "Combustion characteristics of different biomass fuels," *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 30 pp. 219-230, 2004.
- [44] Rentizelas A. A., Tolis A. J., and Tatsiopoulou I. P., "Logistics issues of biomass: The storage problem and the multi-biomass supply chain," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 13 pp. 887-894, 2009.
- [45] García Torrent J., *Seguridad industrial en Atmósferas Explosivas*, 1 ed. Madrid: LOM, 2003.
- [46] *Atmósferas explosivas. Prevención y protección contra la explosión. Parte 1: Conceptos básicos y metodología*, AENOR, 2012.
- [47] Anónimo, "ATEX 94/9 CE: introducción y definiciones."
-

- 
- [48] Avila C. and Lester E., "A thermogravimetric test to predict spontaneous combustion of coals," presented at the International Conference on Clean Coal Technologies, Zaragoza, 2011.
- [49] Abanades J. C., Alonso M., and Rodriguez N., "Experimental validation of in situ CO<sub>2</sub> capture with CaO during the low temperature combustion of biomass in a fluidized bed reactor," *International Journal of Greenhouse Gas Control*, vol. 5 pp. 512-520, 2011.
- [50] Holtmeyer M. L., Kumfer B. M., and Axelbaum R. L., "Effects of biomass particle size during cofiring under air-fired and oxyfuel conditions," *Applied Energy*, vol. 93, pp. 606-613, 2012.
- [51] Barker D. J., Turner S. A., Napier-Moore P. A., Clark M., and Davison J. E., "CO<sub>2</sub> capture in the cement industry," *Energy Procedia*, vol. 1 pp. 87-94, 2009.
- [52] Kuramochi T., Ramírez Andrea, Turkenburg W., and Faaij A., "Effect of CO<sub>2</sub> capture on the emissions of air pollutants from industrial processes," *International Journal of Greenhouse Gas Control*, vol. 10 pp. 310-328, 2012.
- [53] Czaperek M., Zapp P., Bouwmeester H. J. M., Modigell M., Ebert K., Voigt I., *et al.*, "Gas separation membranes for zero-emission fossil power plants: MEM-BRAIN," *Journal of Membrane Science*, vol. 359 pp. 149-159, 2010.
- [54] Davison J., "Performance and costs of power plants with capture and storage of CO<sub>2</sub>," *Energy*, vol. 32 pp. 1163-1176, 2007.
- [55] Koorneef J., Ramírez A., Turkenburg W., and Faaij A., "The environmental impact and risk assessment of CO<sub>2</sub> capture, transport and storage - An evaluation of the knowledge base," *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 38 pp. 62-86, 2012.
- [56] Shen C., Yu J., Li P., Grande C. A., and Rodrigues A. E., "Capture of CO<sub>2</sub> from flue gas by vacuum pressure swing adsorption using activated carbon beads," *Adsorption. Journal of International Adsorption Society*, vol. 17 pp. 179-188, 2011.
- [57] Wall T., Stanger R., and Santos S., "Demonstrations of coal-fired oxy-fuel technology for carbon capture and storage and issues with commercial deployment," *International Journal of Greenhouse Gas Control*, vol. 5 pp. 5-15, 2011.
- [58] Bengtsson S., "The CHRISGAS project," *Biomass and Bioenergy*, vol. 35, Supplement 1, pp. S2-S7, 2011.
- [59] Einvall J., Parsland C., Benito P., Basile F., and Brandin J., "High temperature water-gas shift step in the production of clean hydrogen rich synthesis gas from gasified biomass," *Biomass and Bioenergy*, vol. 35, Supplement 1, pp. S123-S131, 2011.
- [60] Sánchez Hervás J. M., Maroño Buján M., Cillero Carrera D., Montenegro Mateos L., and Ruiz Martínez E., "Laboratory- and bench-scale studies of a sweet water-gas-shift catalyst for H<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> production in pre-combustion CO<sub>2</sub> capture," *Fuel*, vol. 114, pp. 191-198, 2013.
-

- 
- [61] Maroño Buján M., Sánchez Hervás J. M., and Ruiz Martínez E., "Hydrogen-rich gas production from oxygen pressurized gasification of biomass using a Fe–Cr Water Gas Shift catalyst," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 35 pp. 37-45, 2010.
- [62] Maroño Buján M., Torreiro Villarino Y., Montenegro Mateos L., and S. H. J. M., "Lab-scale tests of different materials for the selection of suitable sorbents for CO<sub>2</sub> capture with H<sub>2</sub> production in IGCC processes," *Fuel*, vol. 116, pp. 861-870, 2014.
- [63] *ATEX 137: Disposiciones mínimas para la mejora de la protección de la salud y la seguridad de los trabajadores expuestos a los riesgos derivados de atmósferas explosivas*, 2000.
- [64] García Torrent J., Querol Aragón E., Fernández Ramón C., Montenegro Mateos L., and Azpeitia Muñoz C., "Atmósferas explosivas en instalaciones industriales con calderas de gas: análisis reglamentario y medidas de prevención," *Ingeniería Química*, vol. 447 pp. 150-163, 2007.
- [65] Pérez Carbonell C., "Clasificación de emplazamientos peligrosos para atmósferas explosivas de gases y polvos combustibles," Universidad Politécnica de Cataluña, Master thesis (pre-Bologna period)2005.
- [66] Escuer Ibars F. and García Torrent J., *MANUAL PRÁCTICO. Clasificación de zonas en atmósferas explosivas*: Colegio de Ingenieros Técnicos Industriales de Barcelona, 2005.
- [67] *Aprobación del Reglamento electrotécnico para baja tensión*, 2002.
- [68] *Standard Test Method for Moisture Analysis of Particulate Wood Fuels*, ASTM, 2006.
- [69] *Standard Test Method for Ash in Wood*, ASTM, 2007.
- [70] *Standard Test Method for Volatile Matter in the Analysis of Particulate Wood Fuels* ASTM, 2006.
- [71] *Solid biofuels - Determination of total content of sulfur and chlorine*, E. f. s. b. Committee 241, 2011.
- [72] *Biocombustibles sólidos. Determinación del poder calorífico*, AENOR, 2011.
- [73] *Solid biofuels - Determination of major elements*, CEN, 2006.
- [74] McKendry P., "Energy production from biomass (part 3): gasification technologies," *Bioresource Technology*, vol. 83 pp. 55-63, 2002.
- [75] Lu H., Ip E., Scott J., Foster P., Vickers M., and Baxter L. L., "Effects of particle shape and size on devolatilization of biomass particle," *Fuel*, vol. 89 pp. 1156-1168, 2010.
- [76] Grima Olmedo C., "Estudio de la retención de partículas sólidas respirables en filtros y mascarillas mediante ensayos de simulación de los ciclos respiratorios del hombre," Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Minas, Ingeniería Química y Combustibles, Universidad Politécnica de Madrid, Madrid, 2008.
- [77] Paulrud S., Mattsson J. E., and Nilsson C., "Particle and handling characteristics of wood fuel powder: effects of different mills," *Fuel Processing Technology*, vol. 76 pp. 23-39, 2002.
-

- 
- [78] Doroodchi E., Zulfiqar H., and Moghtaderi B., "A combined experimental and theoretical study on laboratory-scale comminution of coal and biomass blends," *Powder Technology*, vol. 235 pp. 412-421, 2013.
- [79] Miao Z., Grift T. E., Hansen A. C., and Ting K. C., "Energy requirement for comminution of biomass in relation to particle physical properties," *Industrial Crops and Products*, vol. 33 pp. 504-513, March 2011 2011.
- [80] Malvern Instruments, "Mastersizer 2000, Operator Guide & Addendum," M. I. S.L., Ed., ed, 2003, p. 142.
- [81] Bartl A. and Pico D., "Characterization of Short Fibers," presented at the ICheaP-9 The ninth International Conference on Chemical & Process Engineering, Rome, 2009.
- [82] Allen T., *Particle size measurement*. Londres: Chapman & Hall, 1981.
- [83] Llamas Borrajo J. F., de Miguel García E., and Canoira Lóez J. L., *Quimiometría y métodos instrumentales de análisis*. Madrid: Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Minas, 1998.
- [84] OLYMPUS, "User Manual analySIS, Imaging Solutions for Light Microscopy," O. S. I. S. GmbH, Ed., ed. Germany, p. 210.
- [85] Sánchez L., "Análisis térmico: TG y DTA," ed. Universidad de Córdoba, p. 23.
- [86] Mani T., Murugan P., Abedi J., and Mahinpey N., "Pyrolysis of wheat straw in a thermogravimetric analyzer: Effect of particle size and heating rate on devolatilization and estimation of global kinetics," *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 88 pp. 952-958, August 2010 2010.
- [87] Medic Pejic L., "Análisis de la viabilidad de las barreras de explosión pasivas en galería de sección reducida," Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Minas, Ingeniería Química y Combustibles, Universidad Politécnica de Madrid, Madrid, 2012.
- [88] Chiparus O. I., "Bagasse fiber for production of nonwoven materials," Technical University "Gh. Asachi", Iasi, Romania, 2004.
- [89] Chiparus O. I. and Chen Y., "An image method to evaluate bagasse fiber dimensions," *Bioresource Technology*, vol. 90 pp. 305-309, 2003.
- [90] Chouchène A., Jeguirim M., Khiari B., Zagrouba F., and Trouvé G., "Thermal degradation of olive solid waste: Influence of particle size and oxygen concentration," *Resources, Conservation and Recycling*, vol. 54 pp. 271-277, 2010.
- [91] Cumming J. W., "Reactivity assessment of coals via weighted mean activation energy," *Fuel*, vol. 63 pp. 1436-1440, 1984.
- [92] Barros N., Salgado J., and Feijóo S., "Calorimetry and soil," *Thermochimica Acta*, vol. 458 pp. 11-17, 2007.
- [93] Haykiri-Acma H., "Combustion characteristics of different biomass materials," *Energy Conversion and Management*, vol. 44 pp. 155-162, 2003.
-

- [94] Jeguirim M. and Trouvé G., "Pyrolysis characteristics and kinetics of *Arundo donax* using thermogravimetric analysis," *Bioresource Technology*, vol. 100 pp. 4026-4031, 2009.
- [95] Blanco López M. C., Blanco C. G., Martínez Alonso A., and Tascón J. M. D., "Composition of gases released during olive stones pyrolysis," *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 65 pp. 313-322, 2002.
- [96] García Torrent J., Cámara Rascón A., and Querol Aragón E., "New thermogravimetric techniques applications for characterizing the susceptibility of coal to selfcombustion," presented at the XI International Congress on Industry, Mining and Metallurgy, Zaragoza (Spain), 2002.
- [97] García Torrent J., Medic Pejic L., and Querol Aragón E., "A self-combustion characterisation index based in thermogravimetric and differential scanning calorimetry techniques," presented at the V International Symposium on Hazards, Prevention and Mitigation of Industrial Explosions, Krakow (Poland), 2004.



## ANEXOS

### A. Gráficas de distribución granulométrica

En este anexo se encuentran las gráficas de la distribución granulométrica obtenidas.

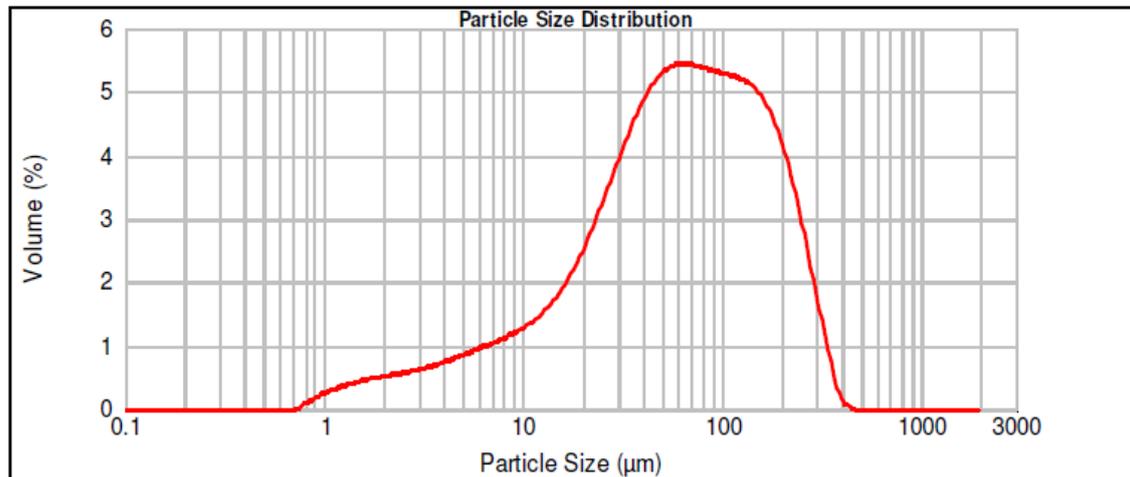


Figura A. 1: Distribución granulométrica AFR001

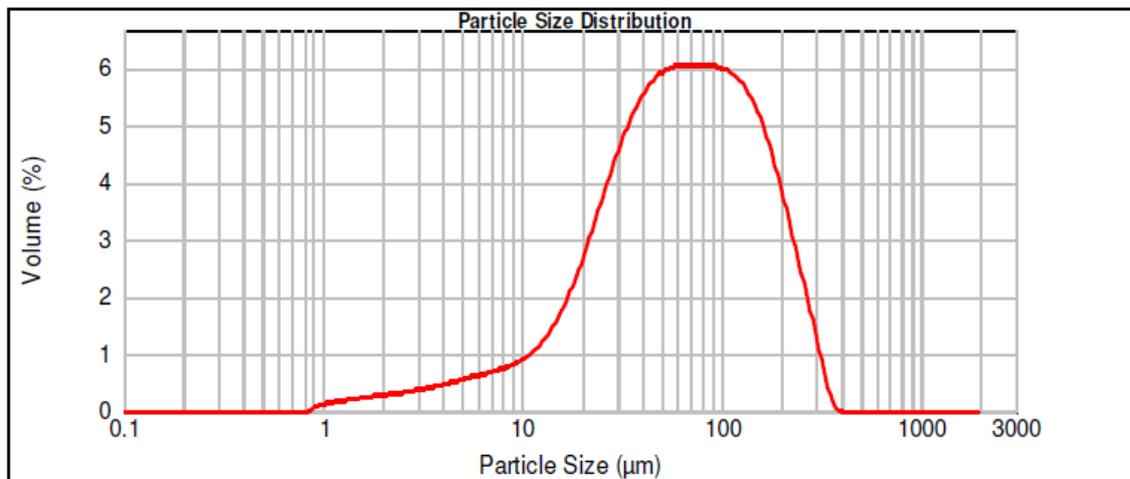


Figura A. 2: Distribución granulométrica AFR002

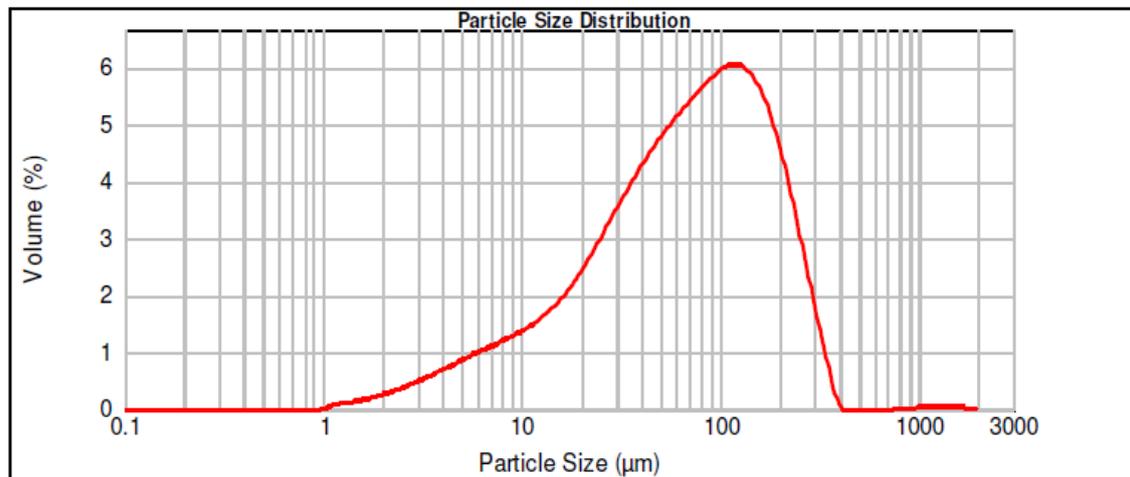


Figura A. 3: Distribución granulométrica AFR003

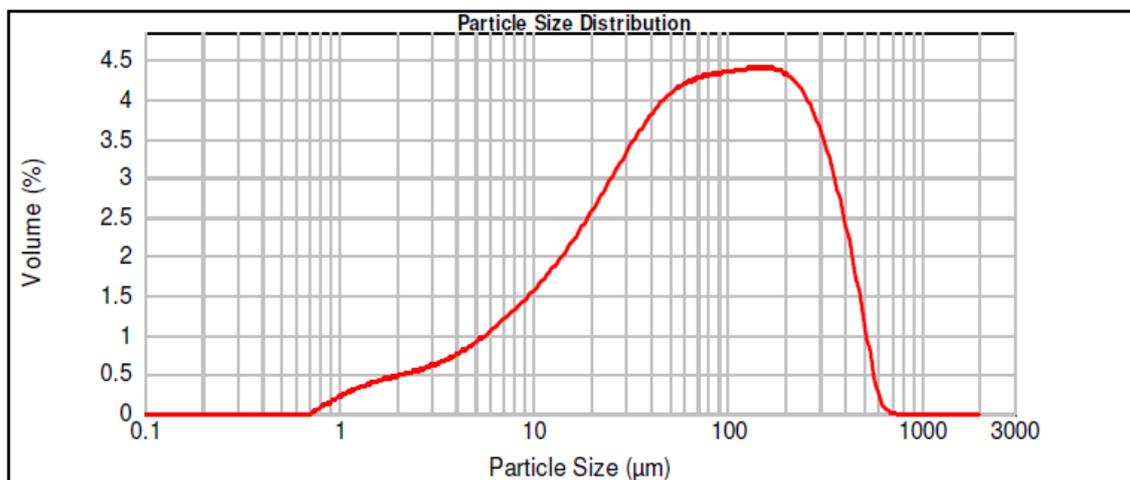


Figura A. 4: Distribución granulométrica AFR004

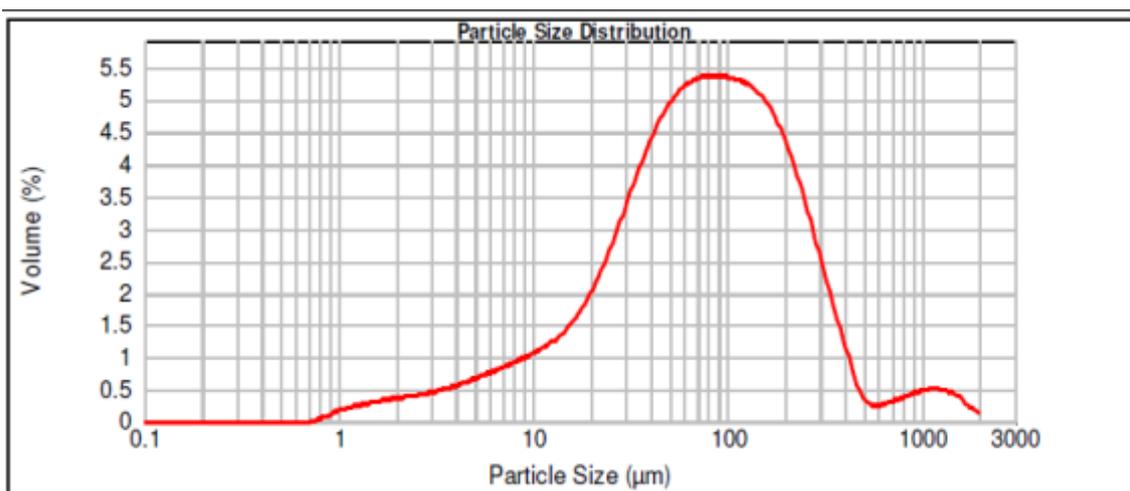


Figura A. 5: Distribución granulométrica AFR005

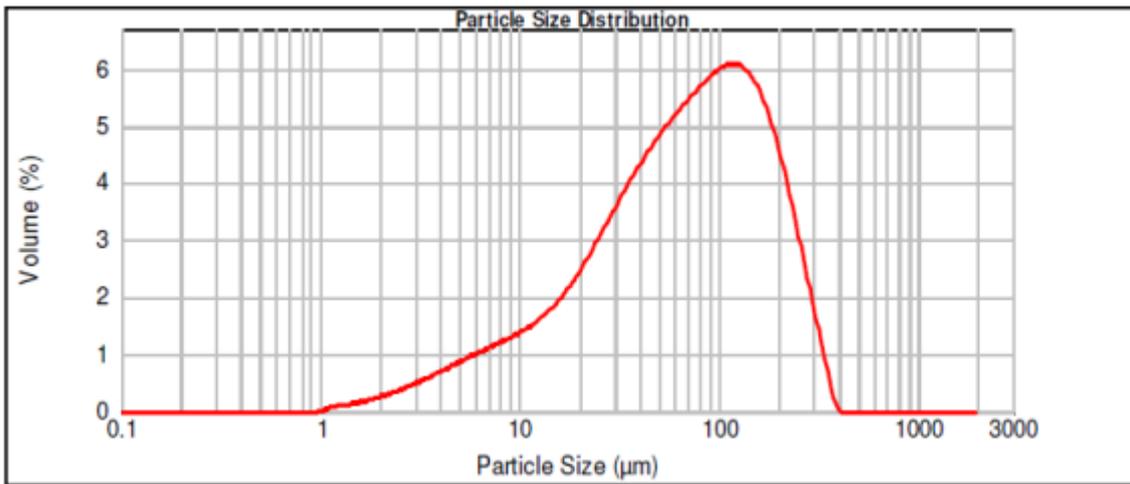


Figura A. 6: Distribución granulométrica AFR006

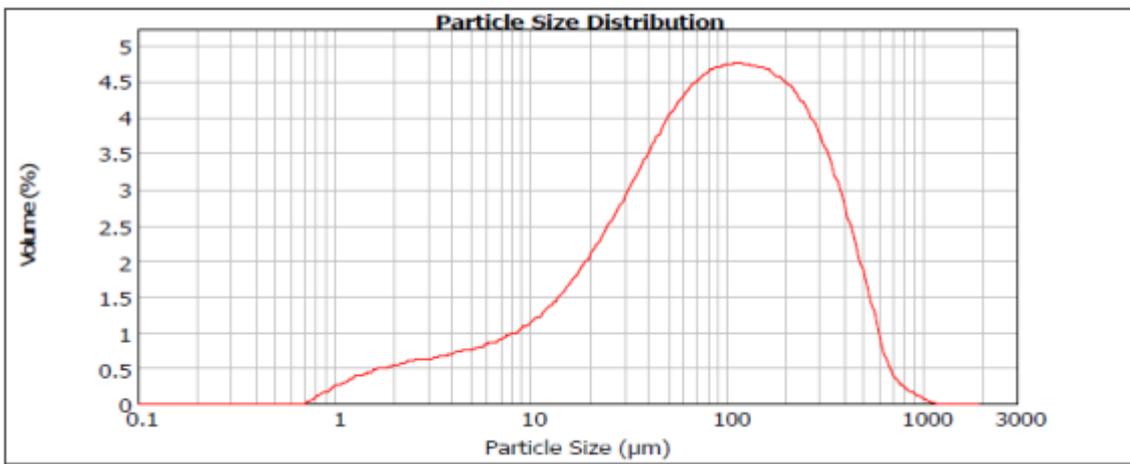


Figura A. 7: Distribución granulométrica AFR007

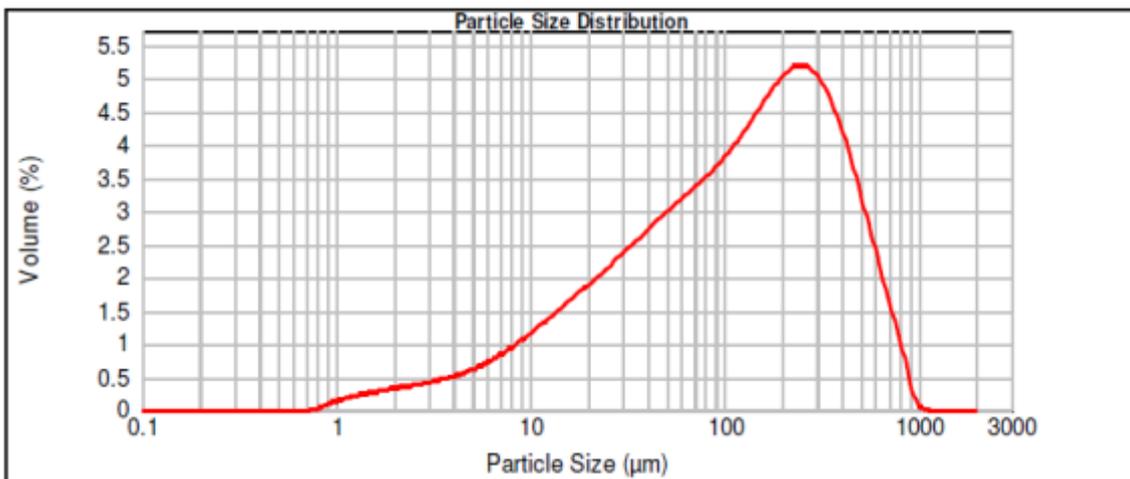


Figura A. 8: Distribución granulométrica AFR008

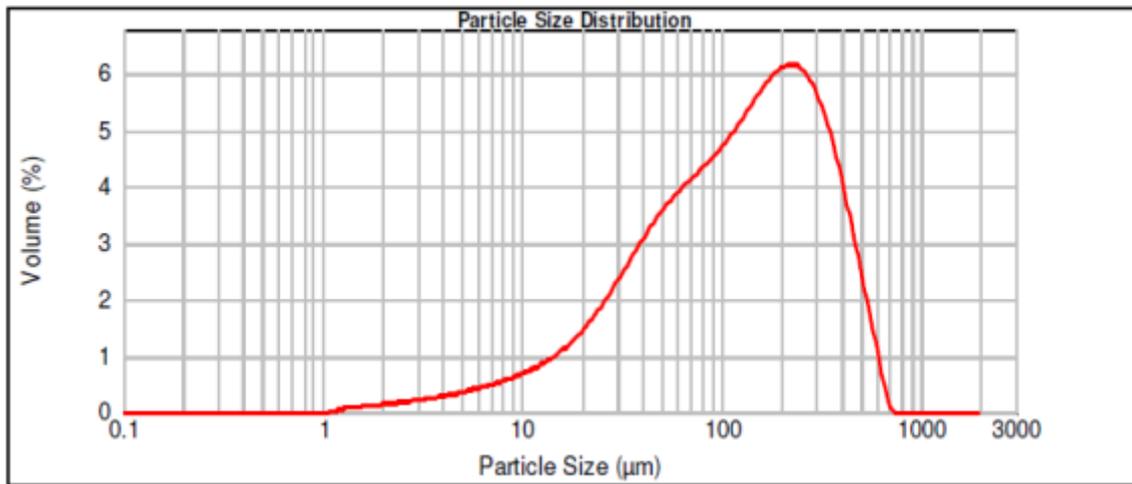


Figura A. 9: Distribución granulométrica AFR009

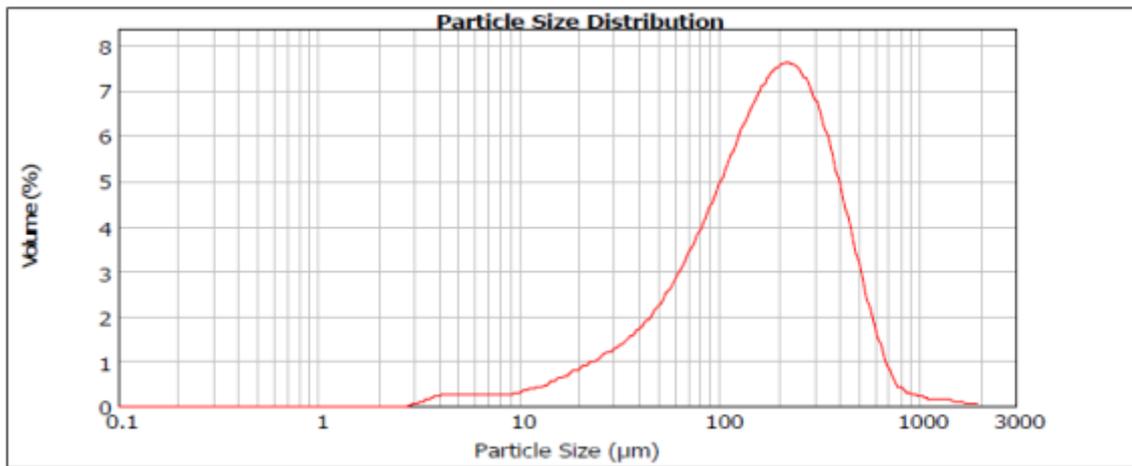


Figura A. 10: Distribución granulométrica AFR010

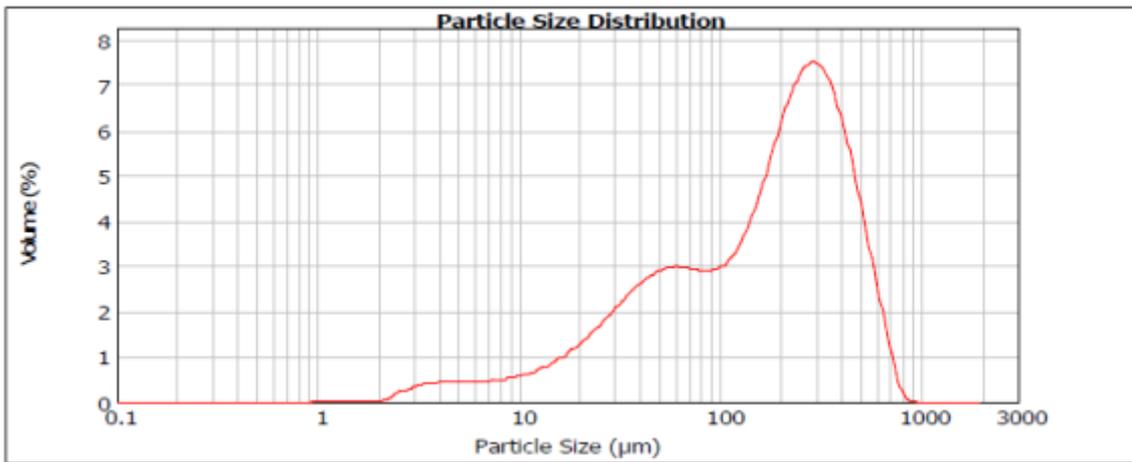


Figura A. 11: Distribución granulométrica AFR011

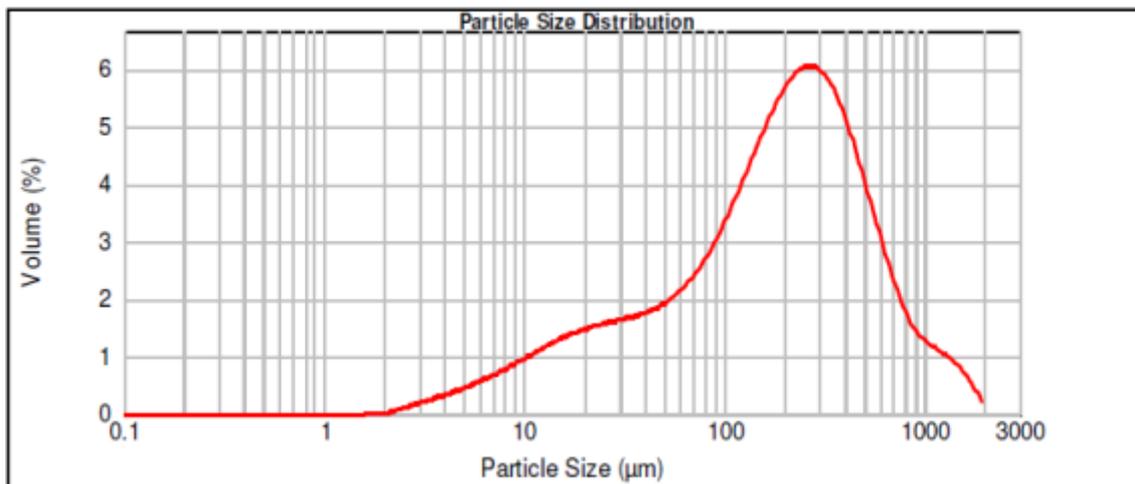


Figura A. 12: Distribución granulométrica AFR012

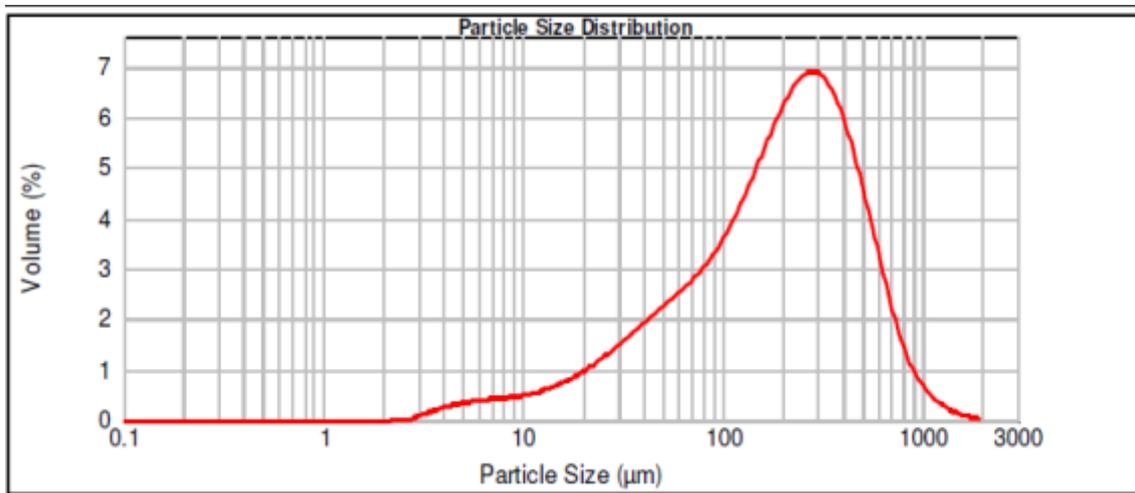


Figura A. 13: Distribución granulométrica AFR013

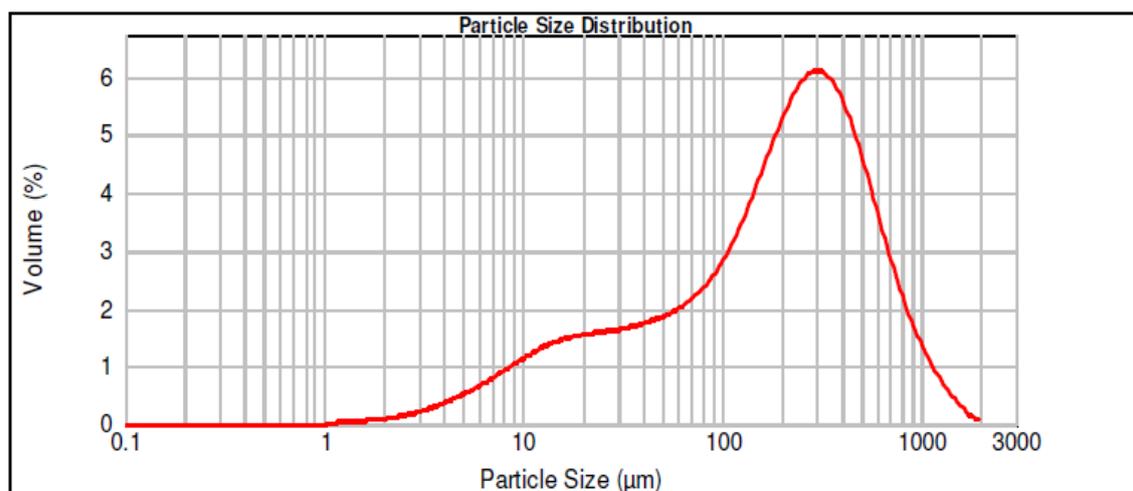


Figura A. 14: Distribución granulométrica AFR014

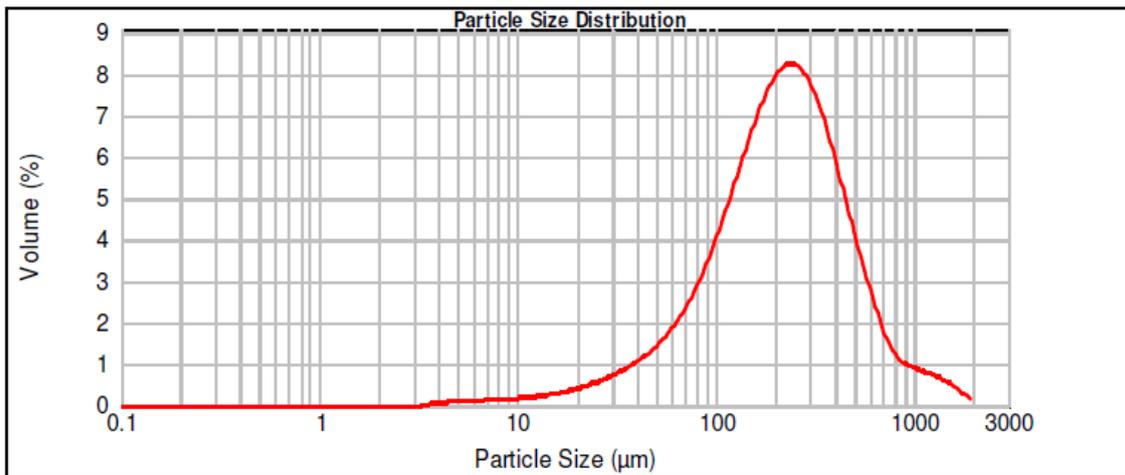


Figura A. 15: Distribución granulométrica AFR015

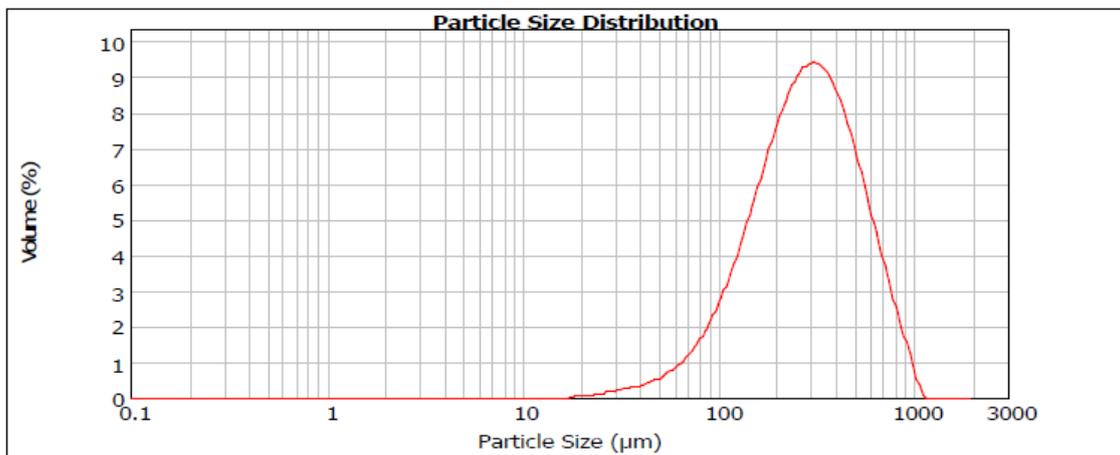


Figura A. 16: Distribución granulométrica AFR016

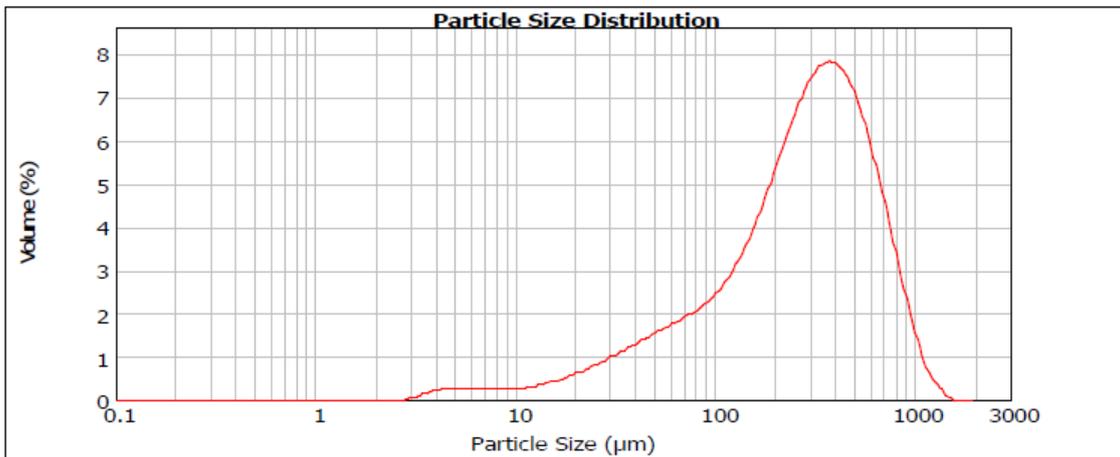


Figura A. 17: Distribución granulométrica AFR017

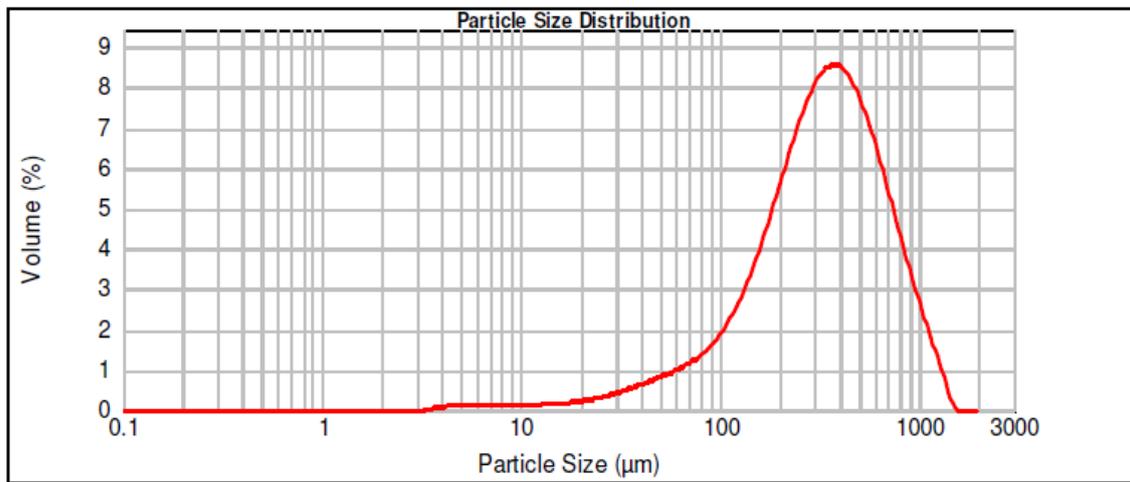


Figura A. 18: Distribución granulométrica AFR018

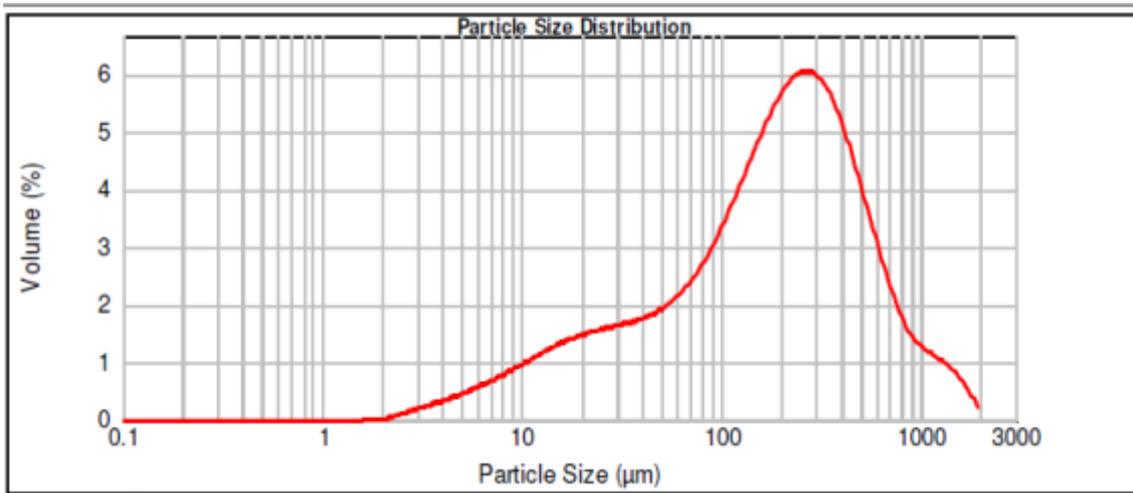


Figura A. 19: Distribución granulométrica AFR019



## B. Imágenes de SEM

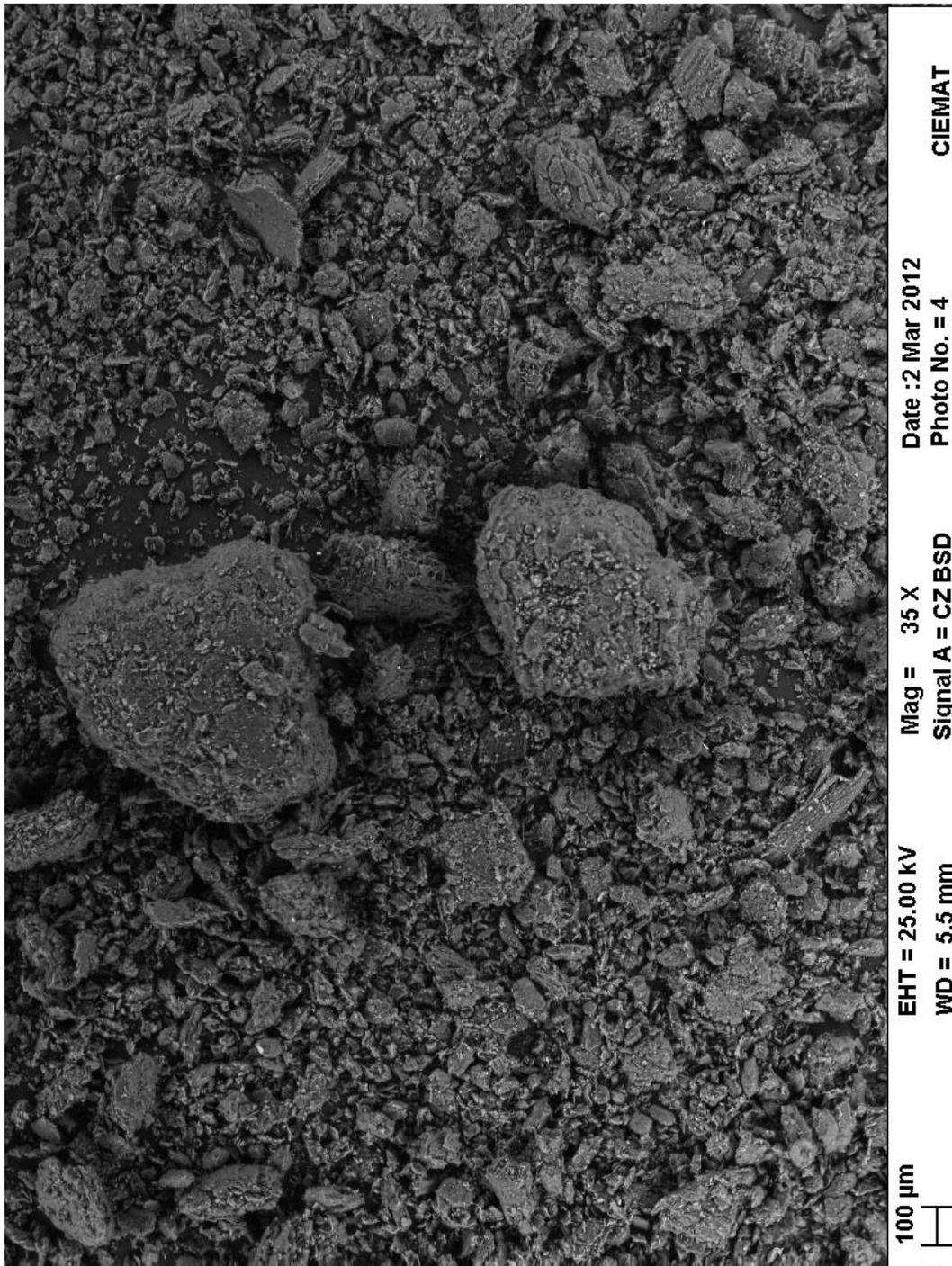


Figura B. 1: Imagen obtenida del SEM para AFR001

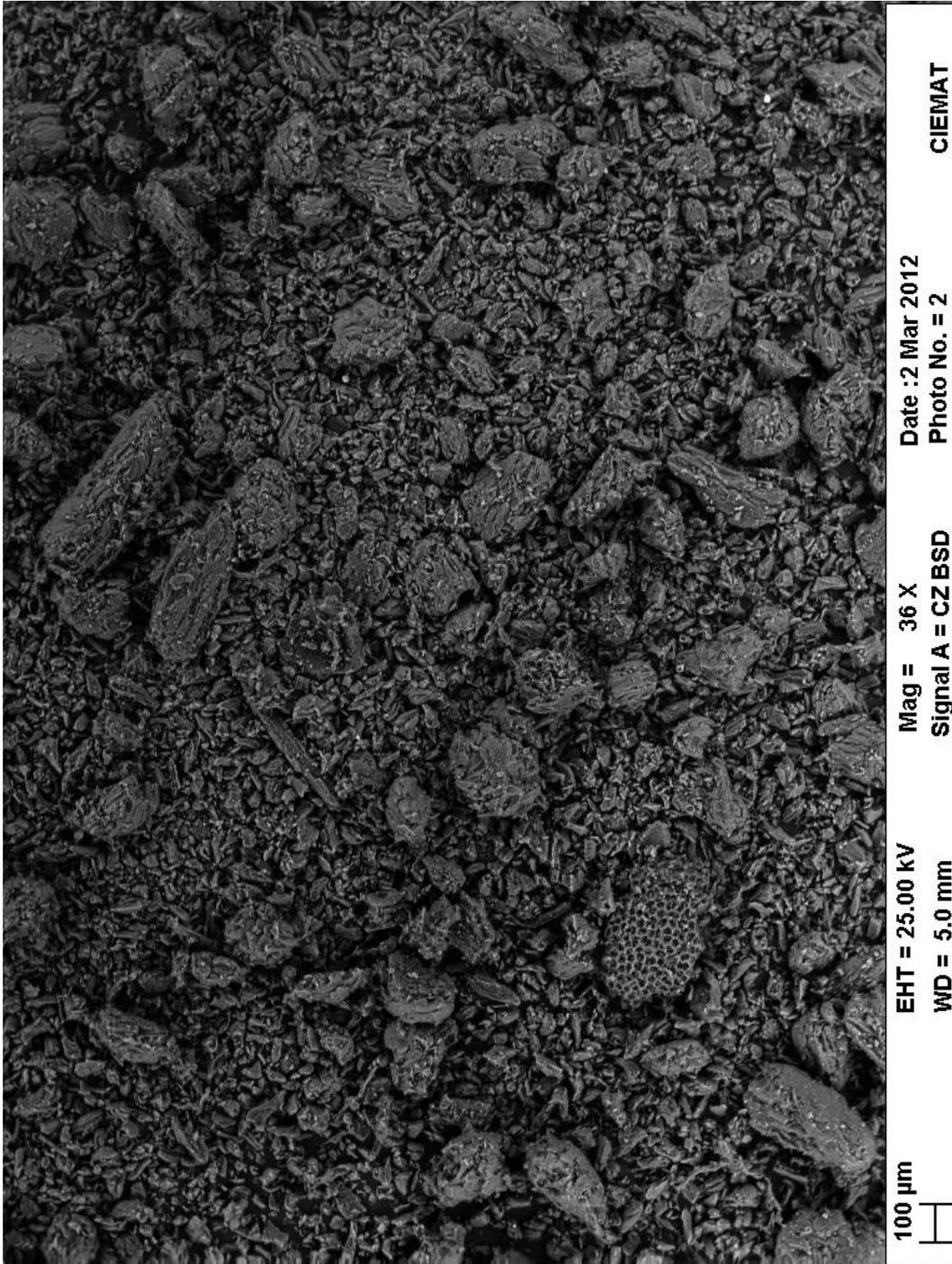


Figura B. 2: Imagen obtenida del SEM para AFR002

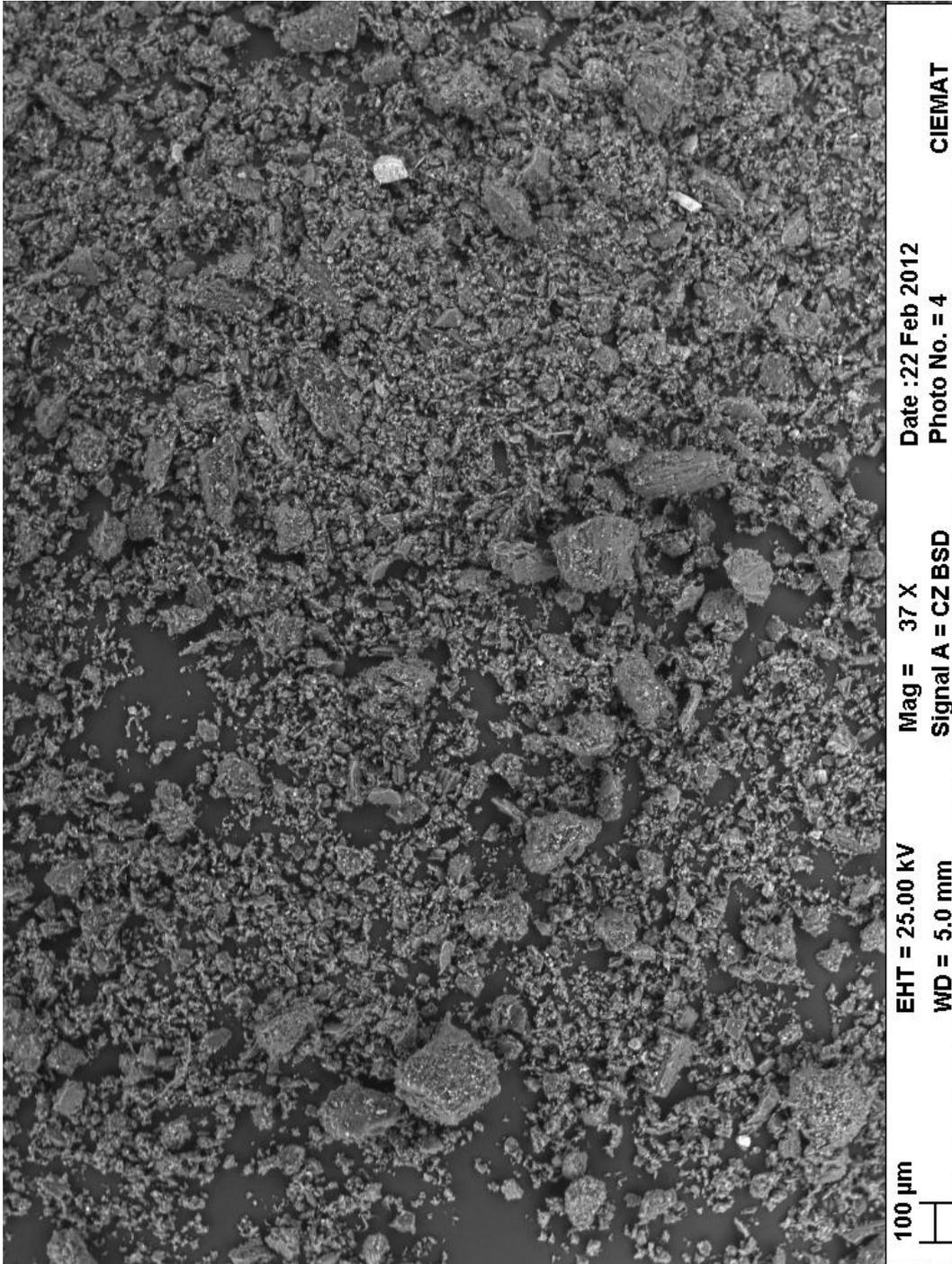


Figura B. 3: Imagen obtenida del SEM para AFR003

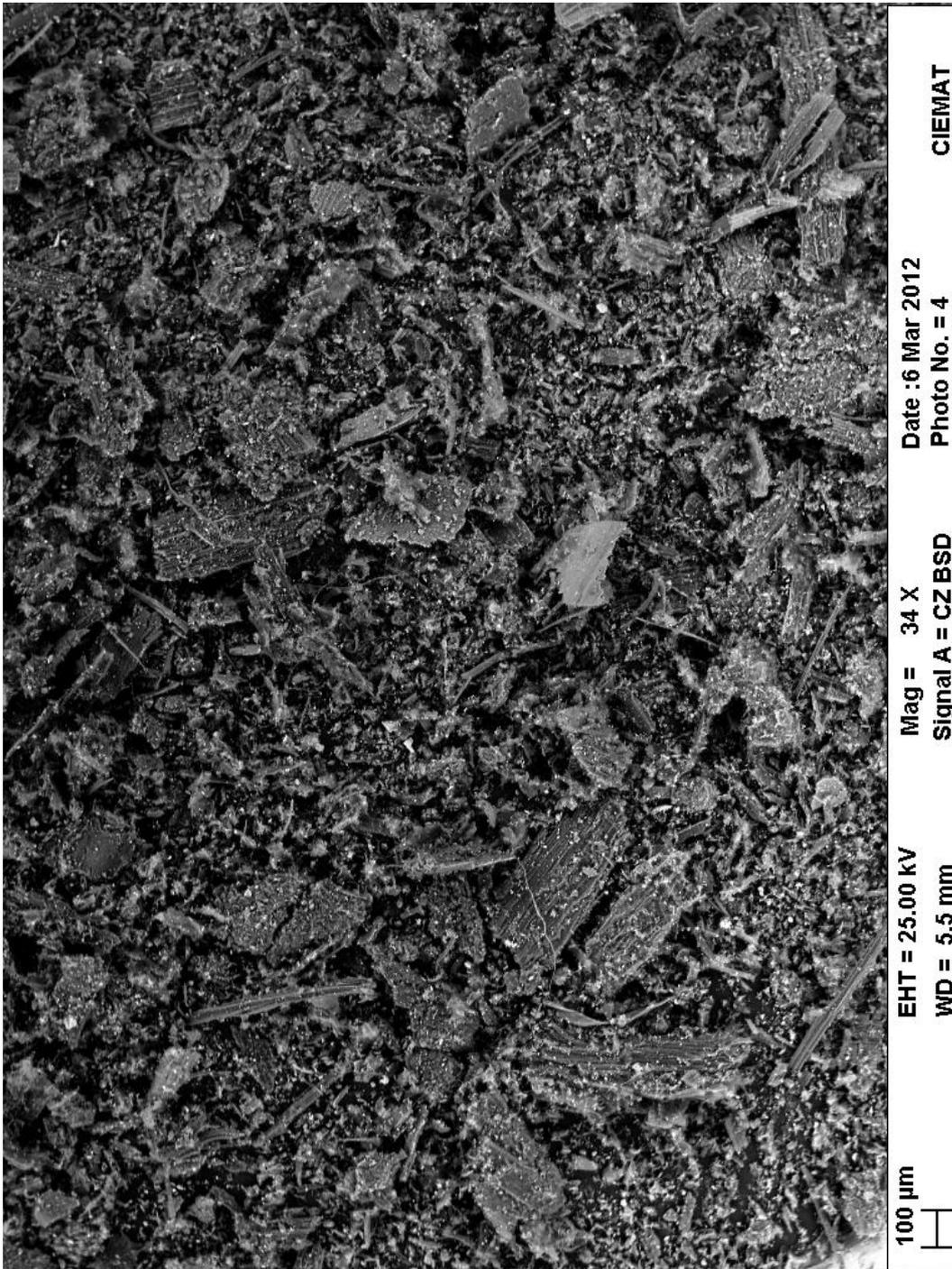


Figura B. 4: Imagen obtenida del SEM para AFR004

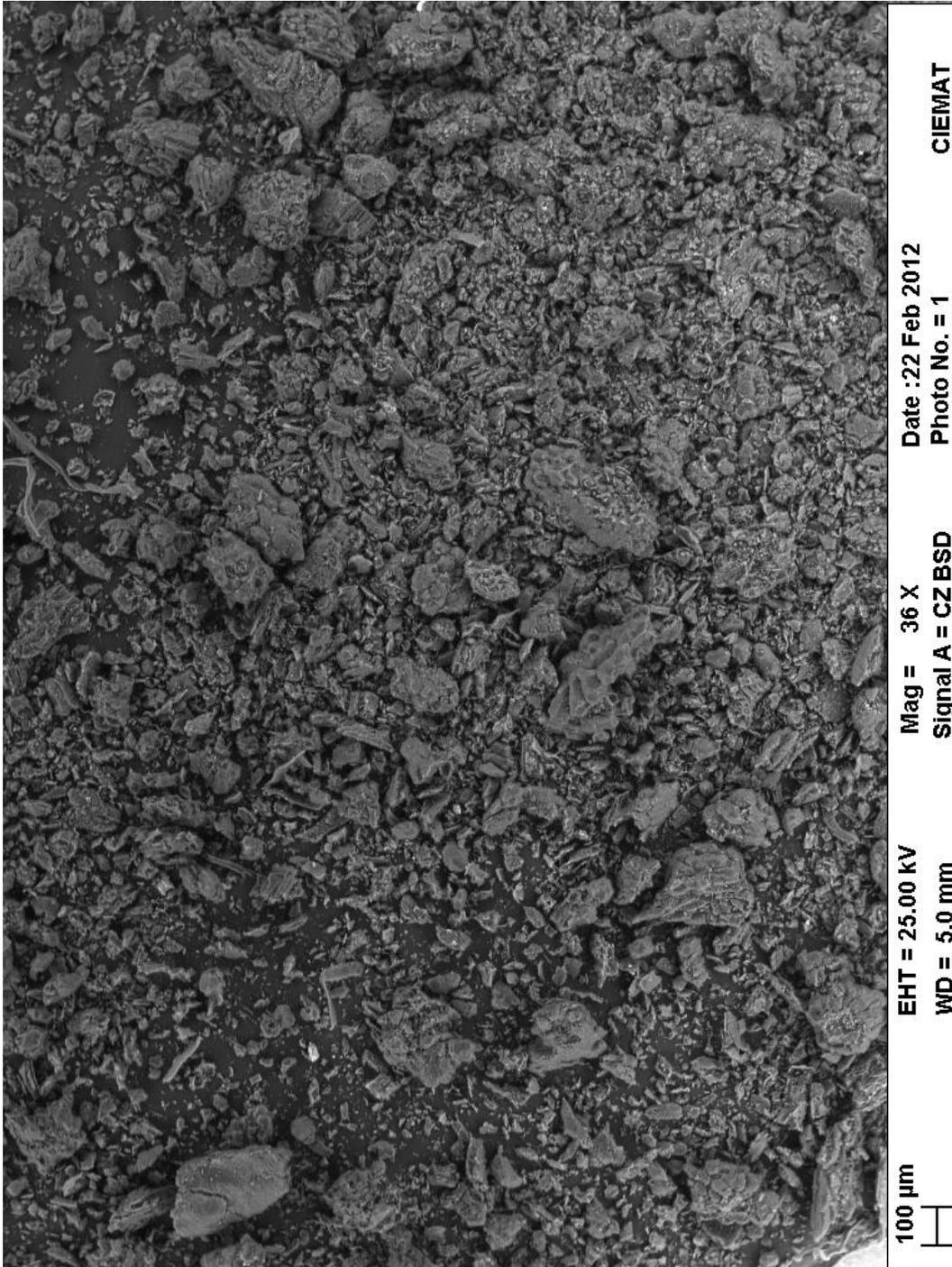


Figura B. 5: Imagen obtenida del SEM para AFR005

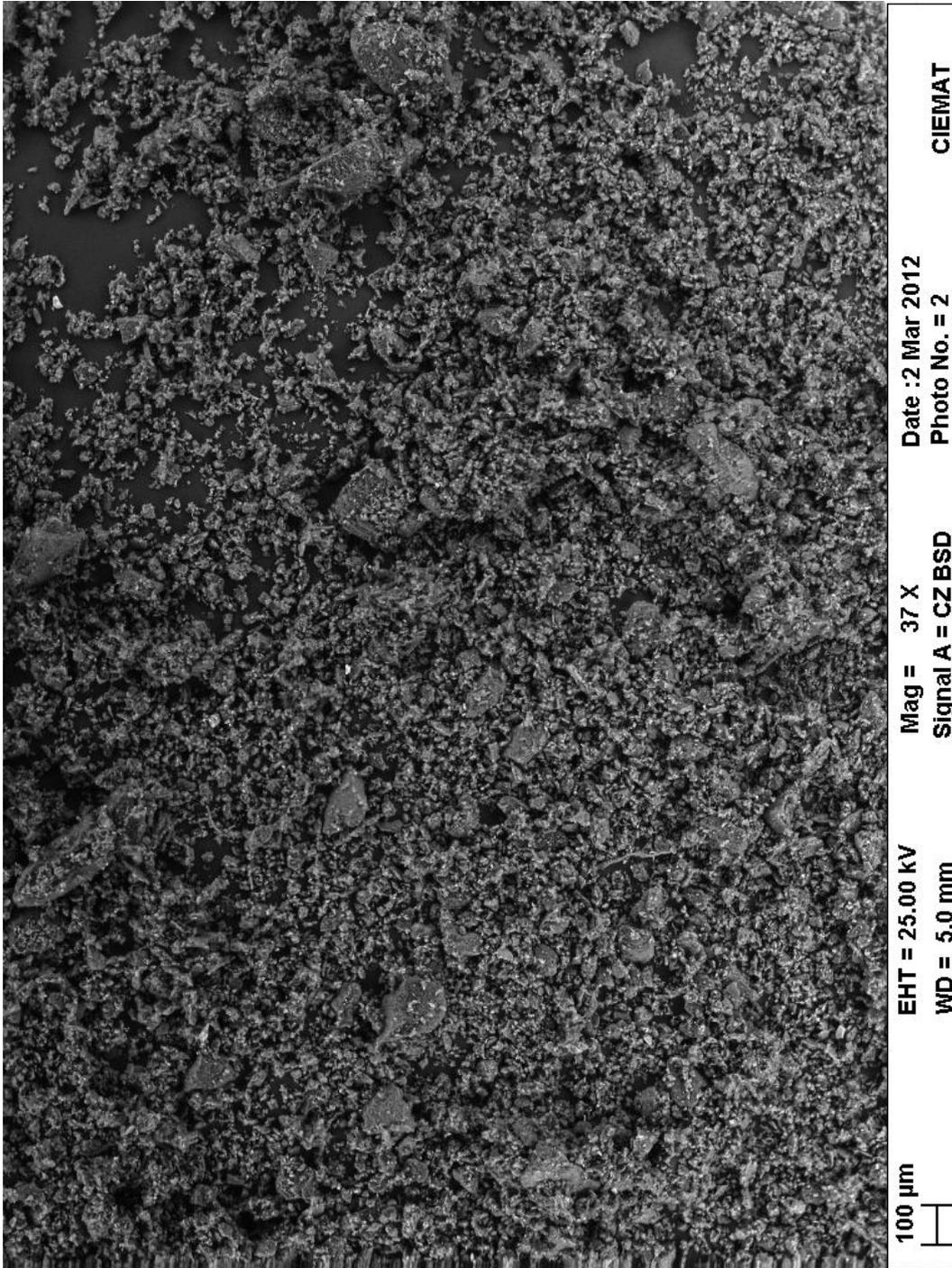


Figura B. 6: Imagen obtenida del SEM para AFR006

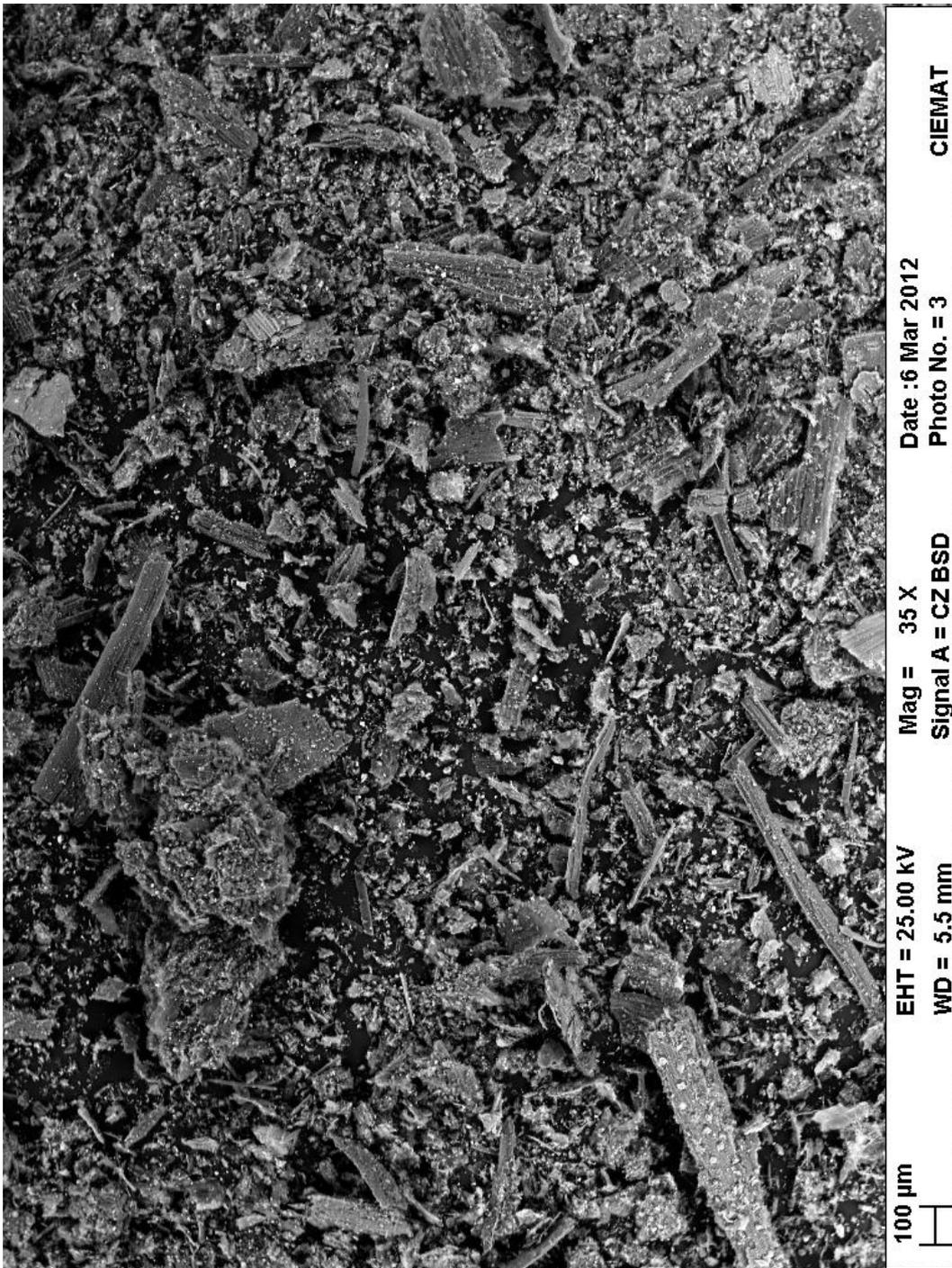


Figura B. 7: Imagen obtenida del SEM para AFR007

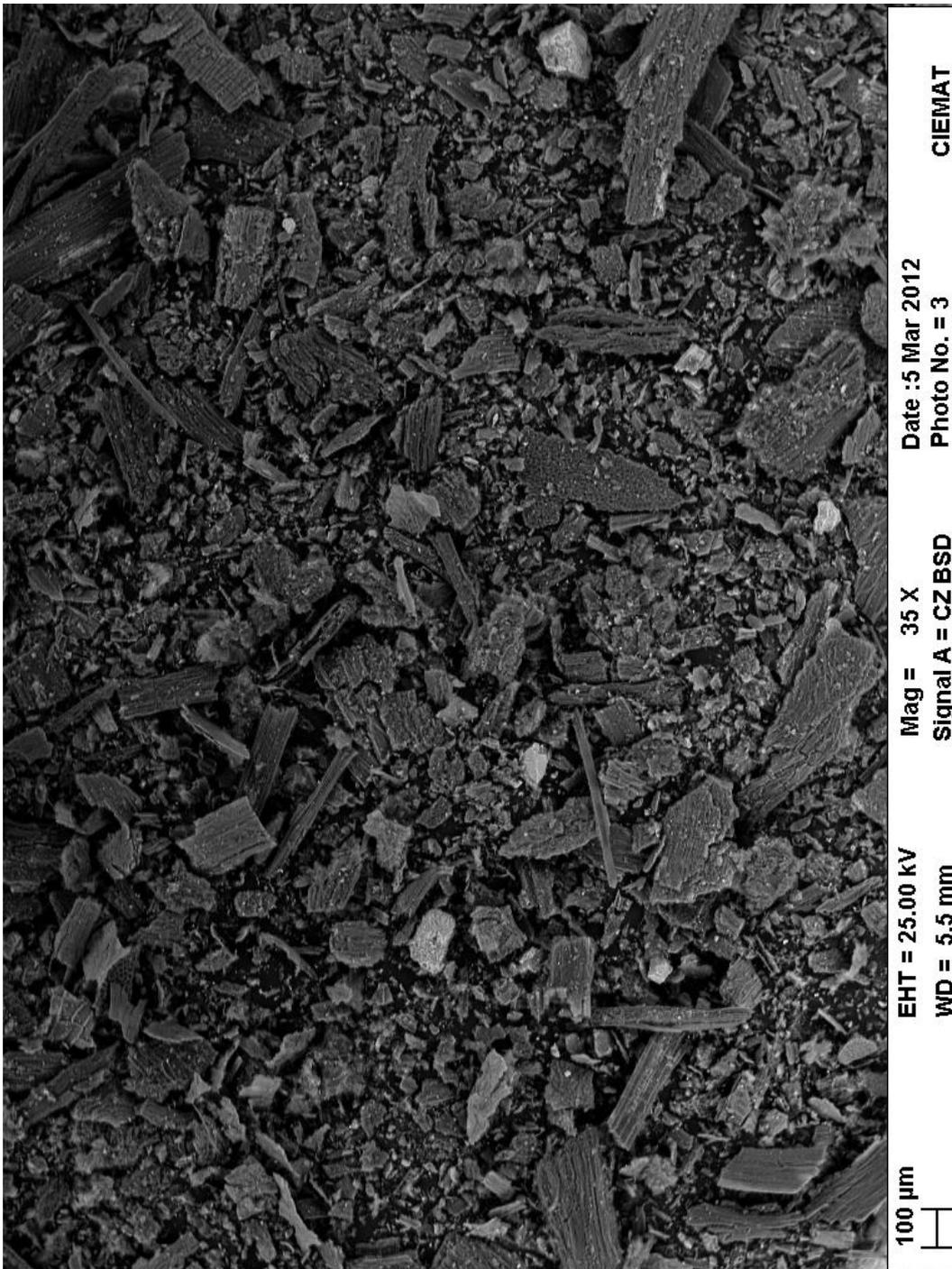


Figura B. 8: Imagen obtenida del SEM para AFR008

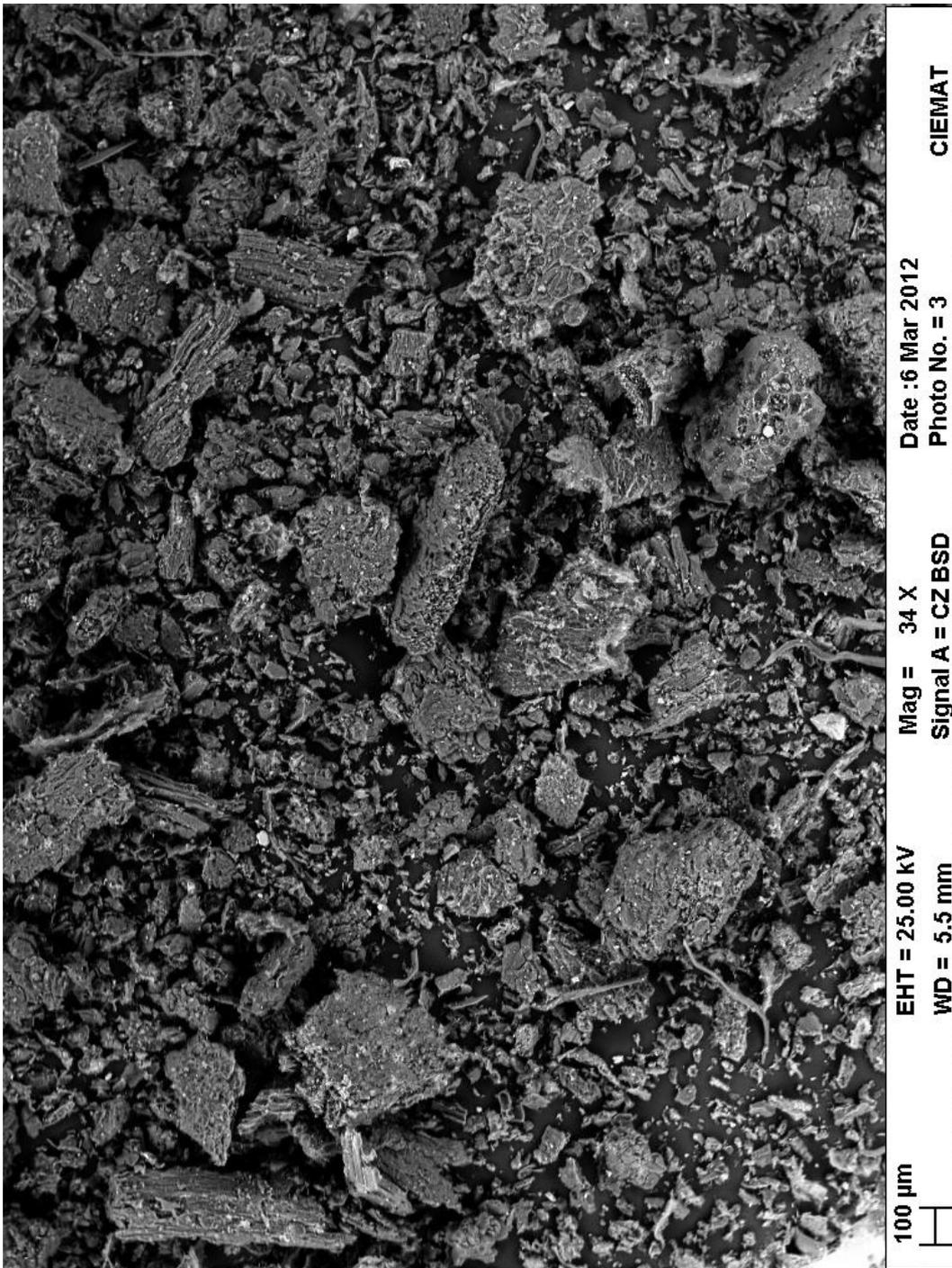


Figura B. 9: Imagen obtenida del SEM para AFR009

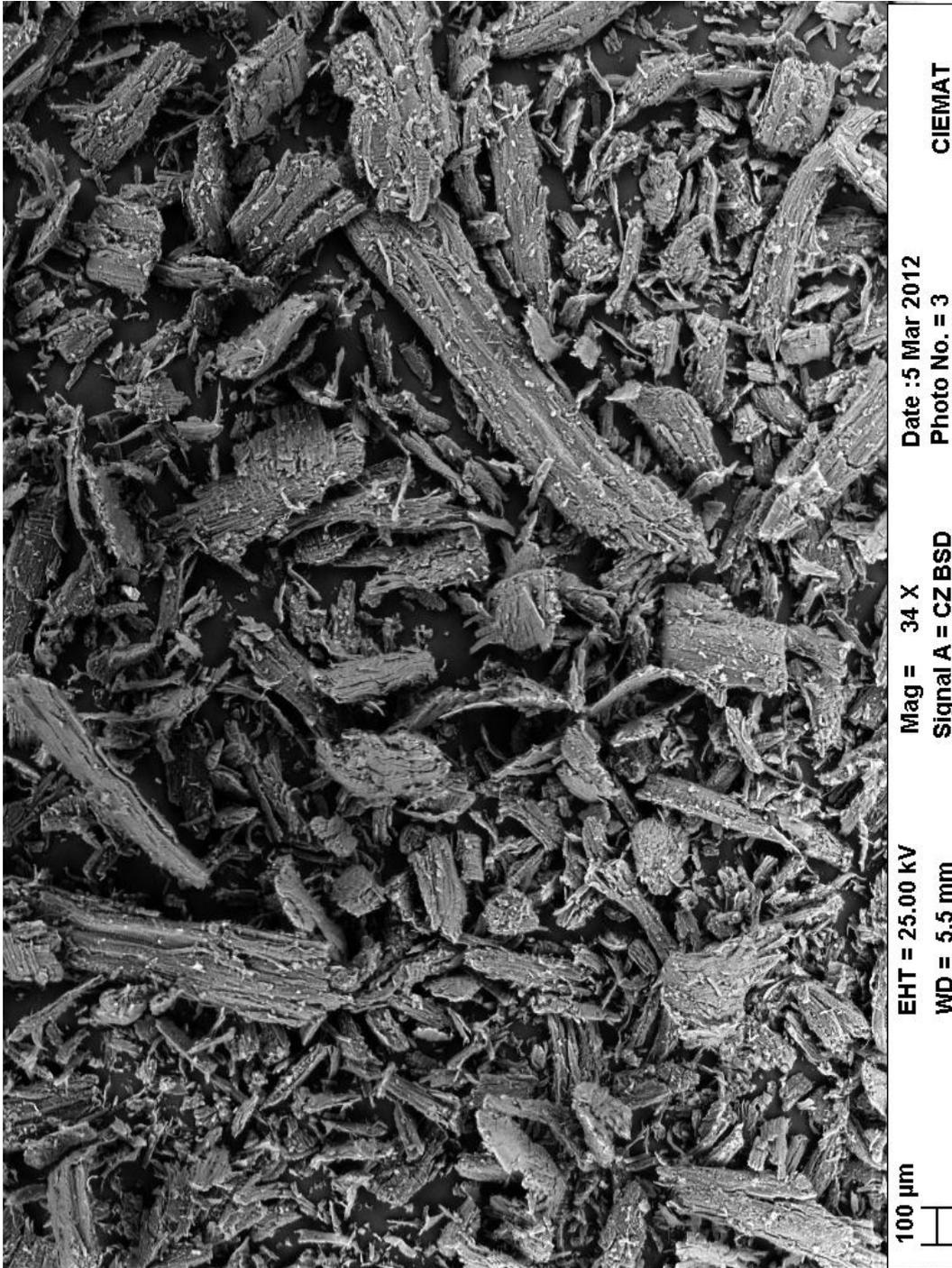


Figura B. 10: Imagen obtenida del SEM para AFR010

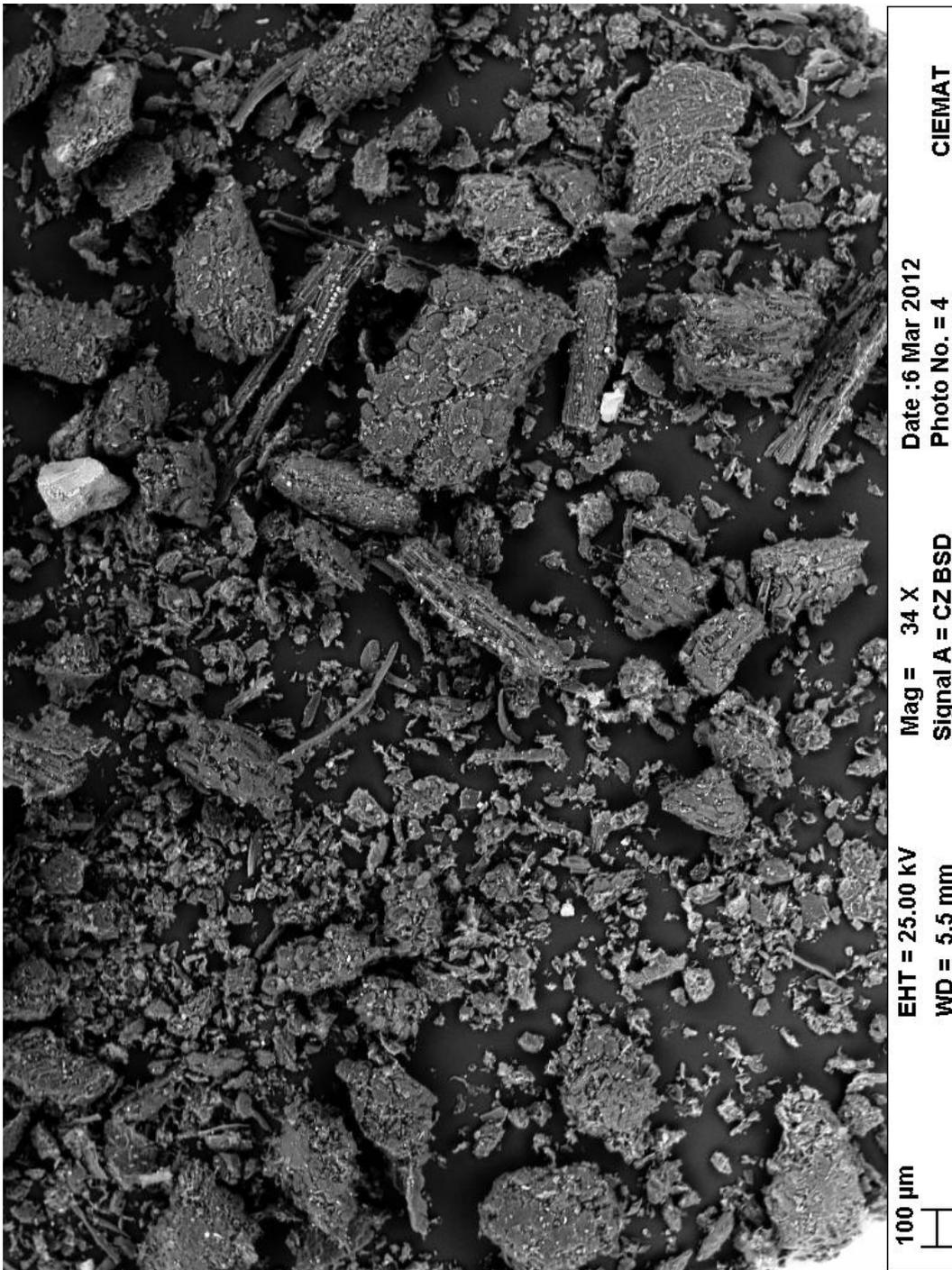


Figura B. 11: Imagen obtenida del SEM para AFR011

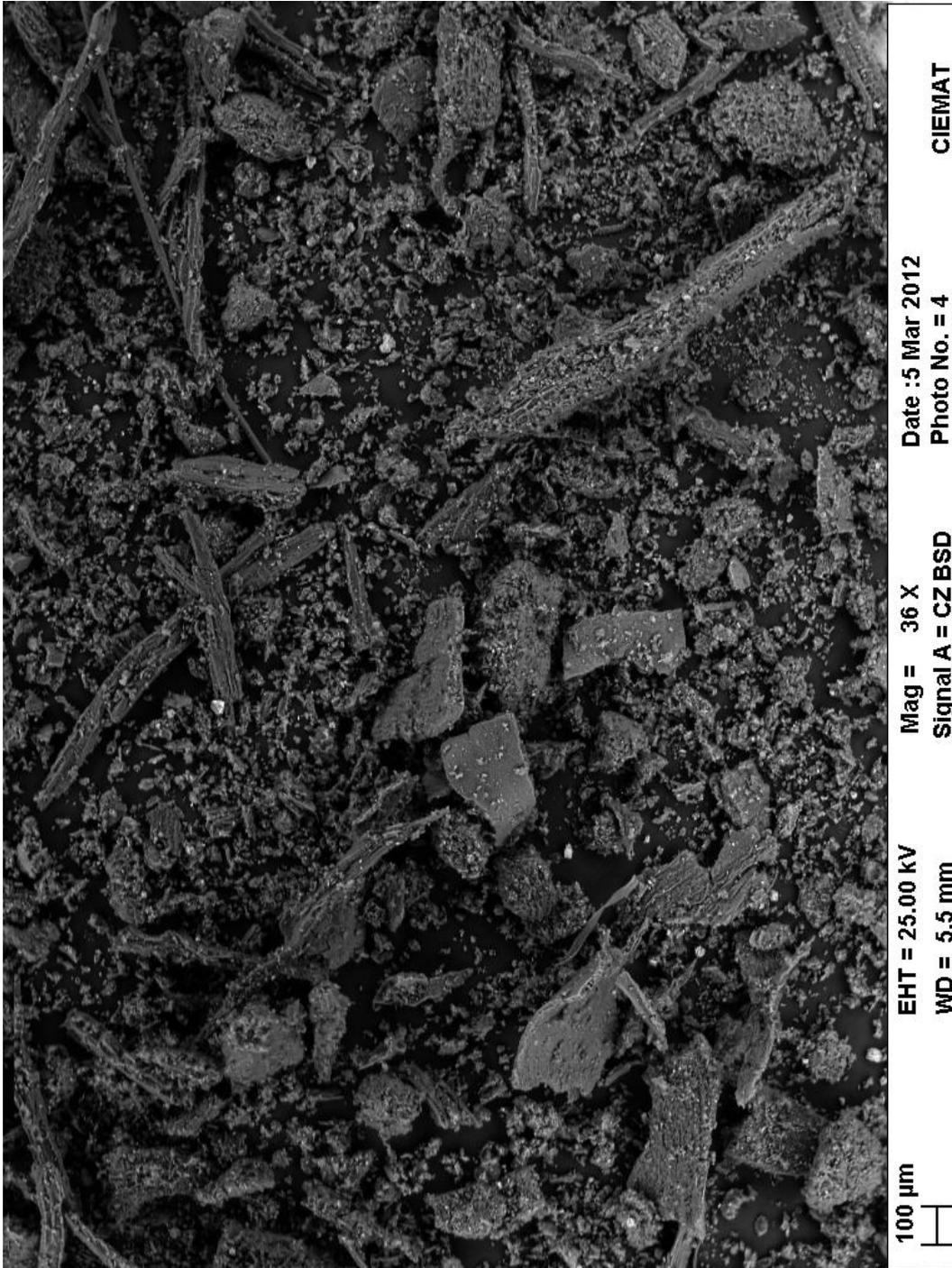


Figura B. 12: Imagen obtenida del SEM para AFR012

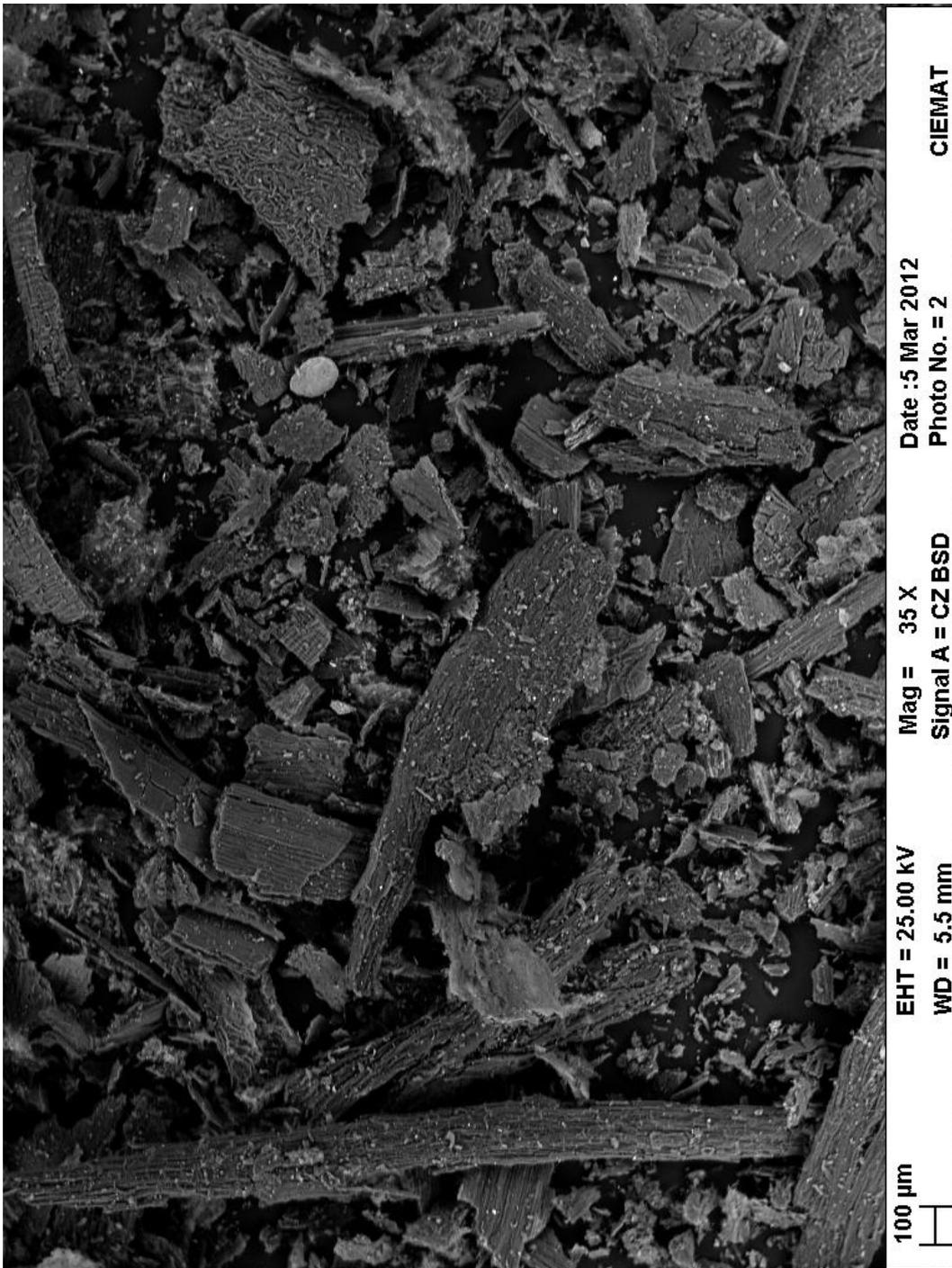


Figura B. 13: Imagen obtenida del SEM para AFR013

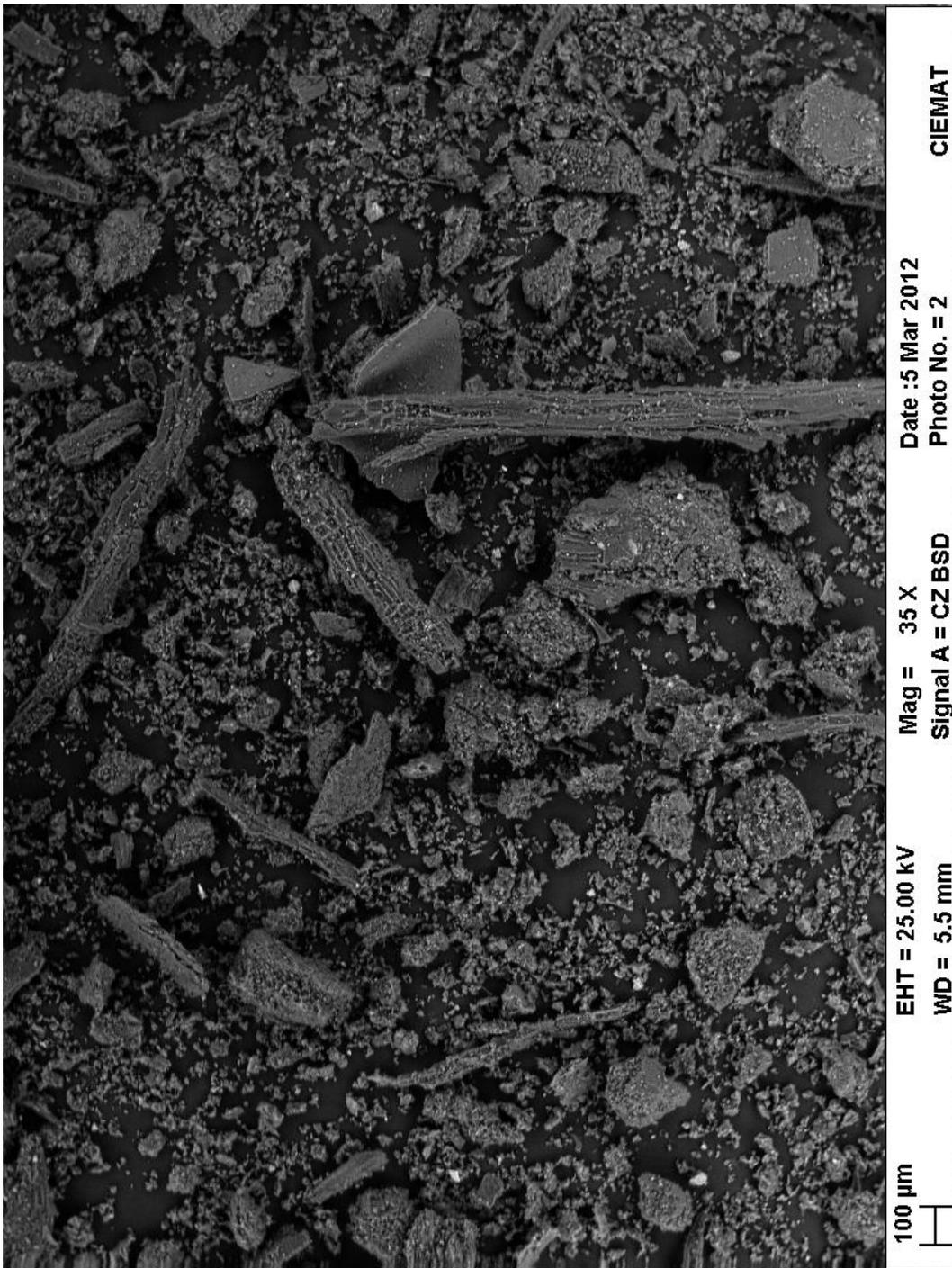


Figura B. 14: Imagen obtenida del SEM para AFR014

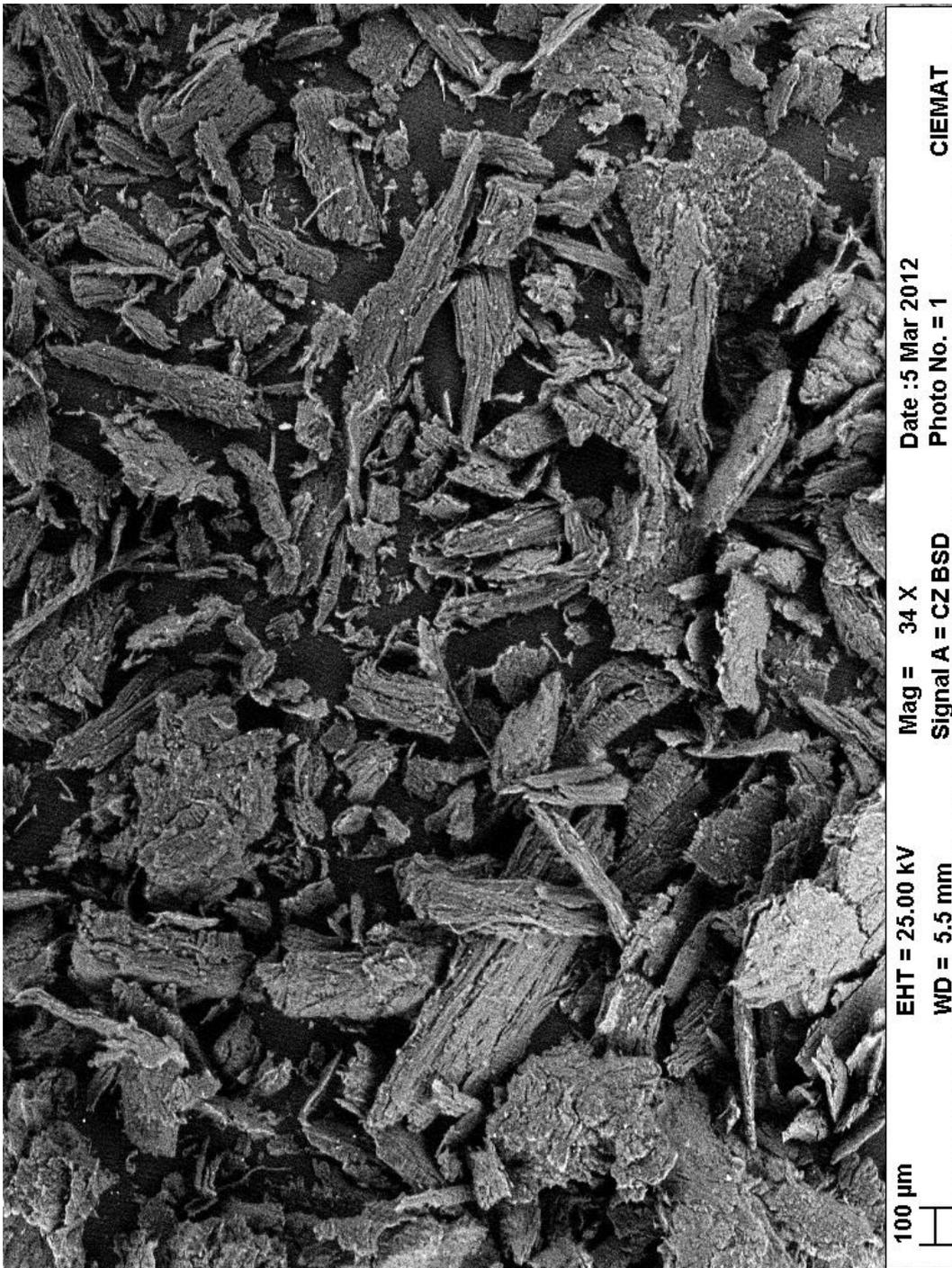


Figura B. 15: Imagen obtenida del SEM para AFR015

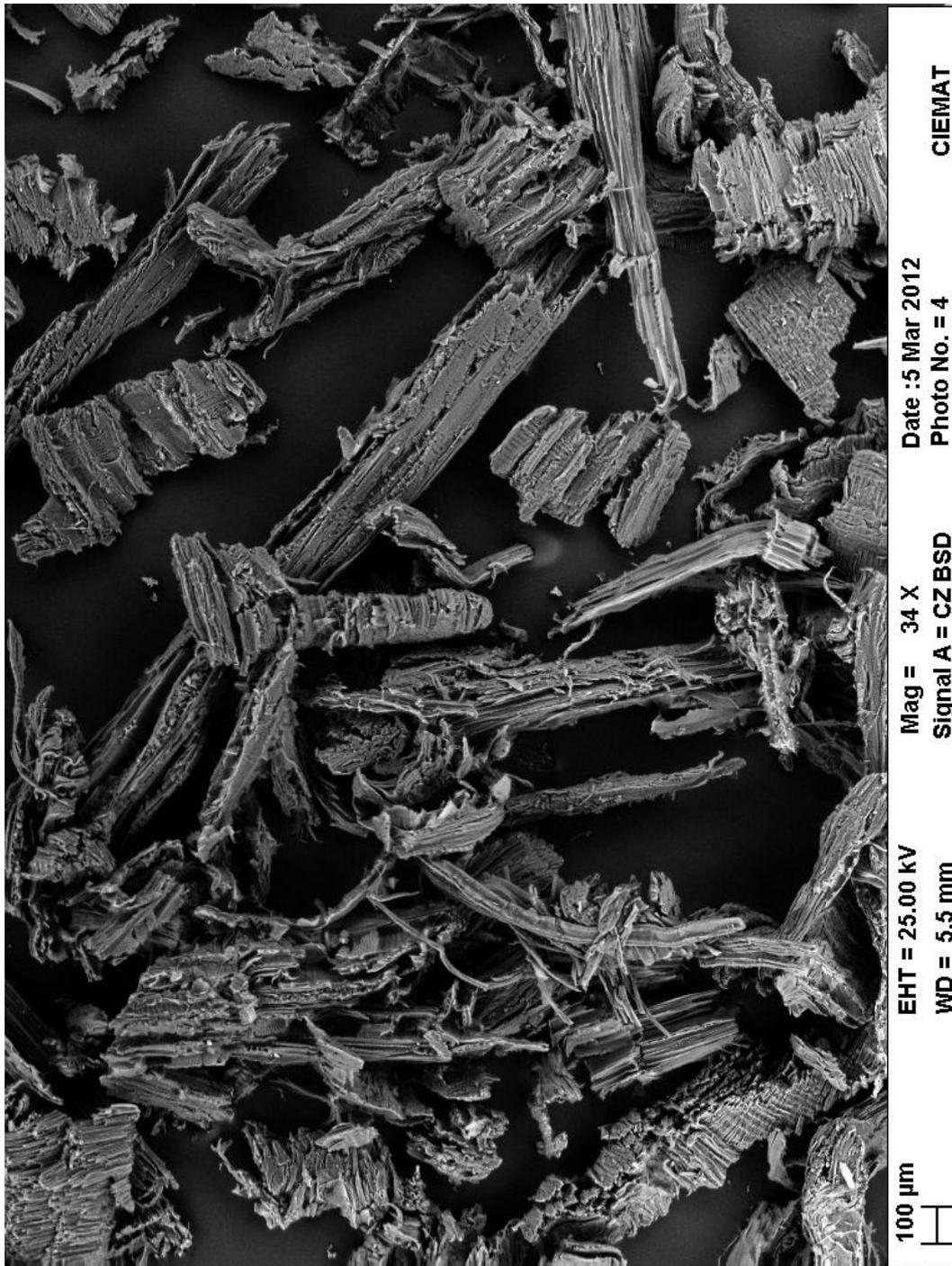


Figura B. 16: Imagen obtenida del SEM para AFR016

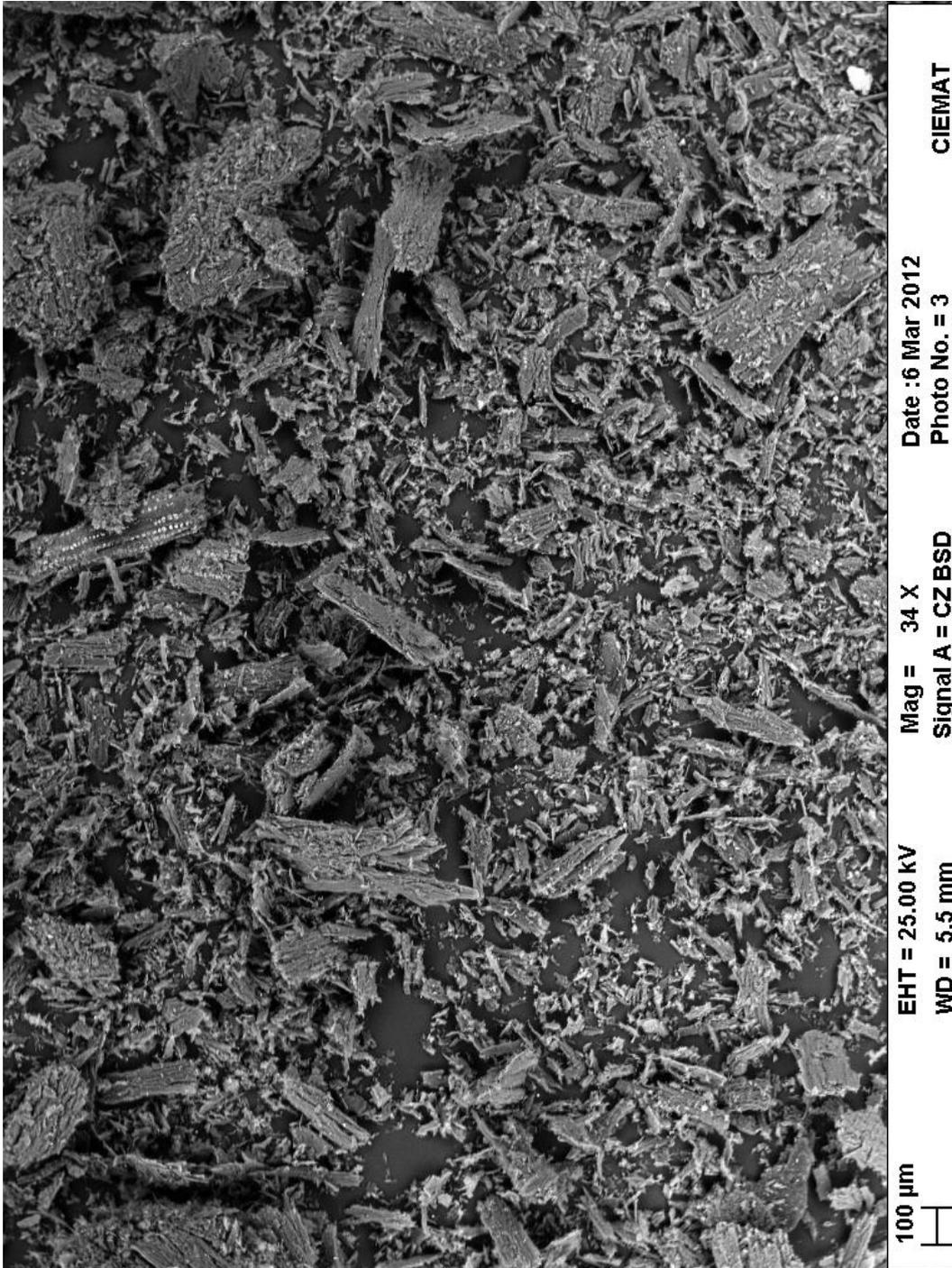


Figura B. 17: Imagen obtenida del SEM para AFR017

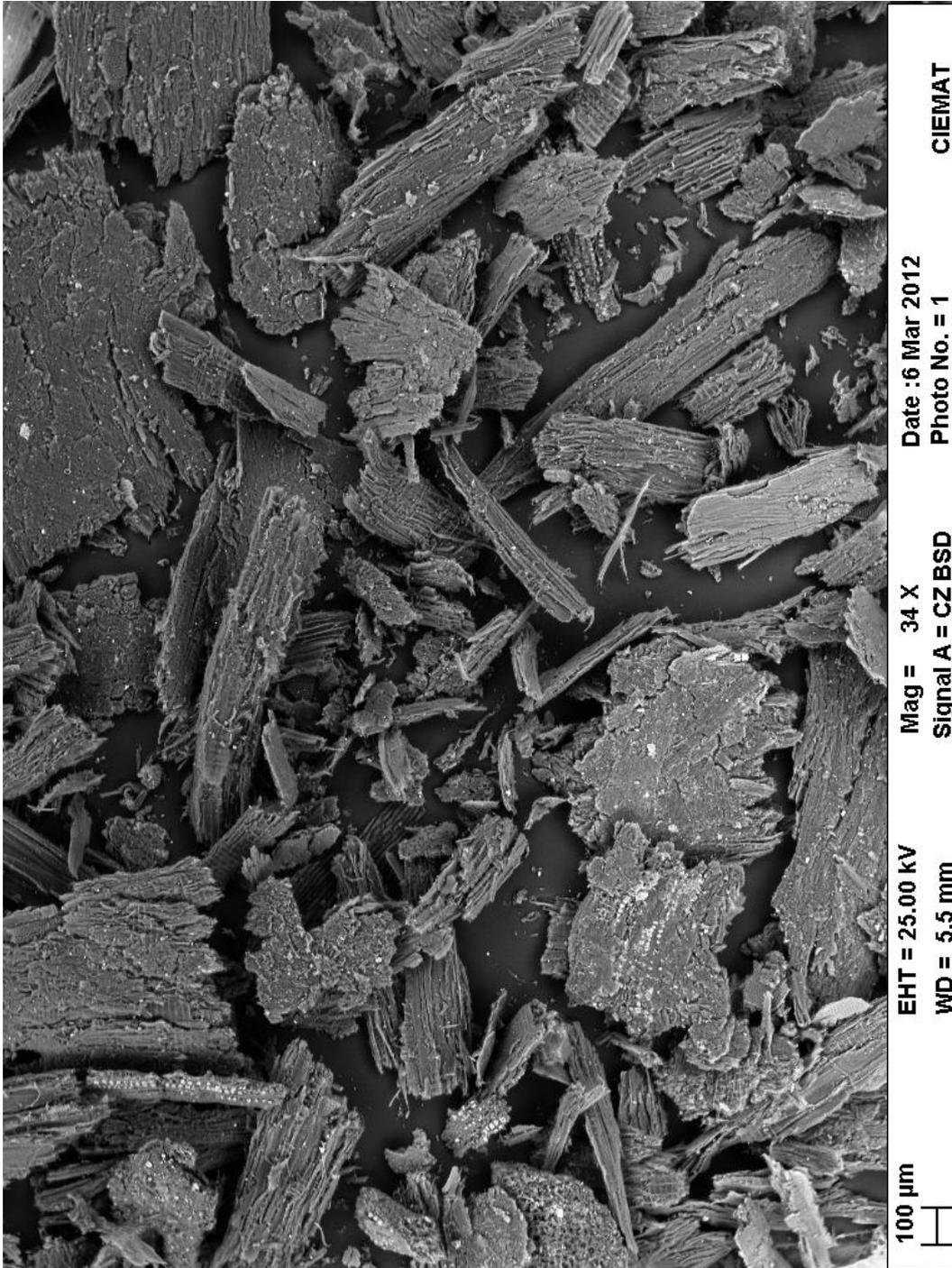


Figura B. 18: Imagen obtenida del SEM para AFR018

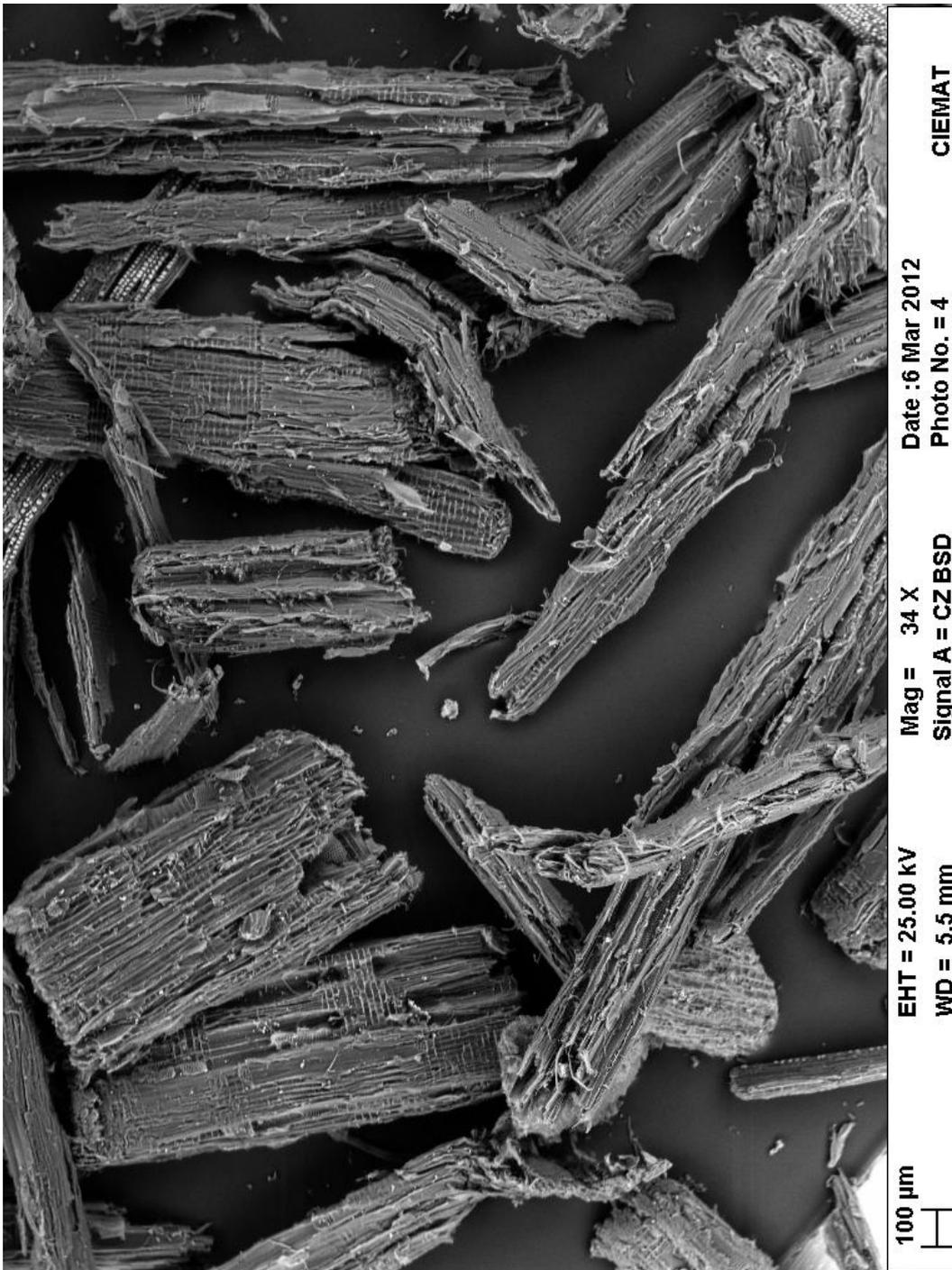


Figura B. 19: Imagen obtenida del SEM para AFR019



## C. Tablas de resultados de Analysis

Tabla C. 1: Área [ $\mu\text{m}$ ]

MUESTRAS	Biomasa	Media	Mediana	Desv. típ.	Varianza	Mínimo	Máximo
AFR001	Cáscara de almendra tipo 2 <sup>(1)</sup>	8.593E+03	3.585E+03	2.572E+04	6.615E+08	4.891E+02	3.922E+05
AFR002	Hueso de aceituna <sup>(1)</sup>	5.501E+03	2.196E+03	8.252E+03	6.809E+07	2.393E+02	4.226E+04
AFR003	Harina de granilla de uva <sup>(1)</sup>	4.532E+03	2.539E+03	5.958E+03	3.550E+07	1.172E+02	5.472E+04
AFR004	Paja de trigo <sup>(2)</sup>	1.142E+04	4.922E+03	1.790E+04	3.205E+08	2.556E+02	1.290E+05
AFR005	Cáscara de almendra tipo 3 <sup>(1)</sup>	5.580E+03	2.601E+03	8.703E+03	7.575E+07	7.284E+01	6.598E+04
AFR006	Orujillo <sup>(1)</sup>	4.022E+03	2.266E+03	5.711E+03	3.261E+07	2.148E+02	3.881E+04
AFR007	Paja de trigo <sup>(1)</sup>	1.121E+04	4.891E+03	2.611E+04	6.817E+08	1.977E+02	3.385E+05
AFR008	Brassica <sup>(1)</sup>	7.631E+03	3.267E+03	1.409E+04	1.987E+08	1.457E+02	1.196E+05
AFR009	Cáscara de almendra tipo 1 <sup>(2)</sup>	9.114E+03	3.244E+03	1.896E+04	3.593E+08	1.222E+02	1.437E+05
AFR010	Viruta de pino <sup>(1)</sup>	3.066E+04	5.728E+03	2.038E+05	4.152E+10	2.556E+02	3.591E+06
AFR011	Cáscara de almendra tipo 1 <sup>(1)</sup>	9.484E+03	2.756E+03	2.113E+04	4.464E+08	2.333E+02	2.254E+05
AFR012	Residuos de planta aromática <sup>(2)</sup>	1.022E+04	3.205E+03	1.834E+04	3.364E+08	1.249E+02	1.702E+05
AFR013	Brassica <sup>(2)</sup>	1.567E+04	3.824E+03	4.012E+04	1.610E+09	1.249E+02	3.242E+05
AFR014	Residuos de planta aromática <sup>(1)</sup>	7.273E+03	2.123E+03	1.788E+04	3.196E+08	1.665E+02	1.898E+05
AFR015	Viruta de pino <sup>(2)</sup>	3.430E+04	1.626E+04	4.911E+04	2.412E+09	7.222E+02	2.581E+05
AFR016	Viruta de pino <sup>(3)</sup>	5.482E+04	3.581E+04	6.380E+04	4.070E+09	9.000E+02	3.837E+05
AFR017	Astilla de chopo <sup>(1)</sup>	6.699E+03	2.767E+03	1.351E+04	1.824E+08	2.111E+02	1.501E+05
AFR018	Astilla de chopo <sup>(2)</sup>	4.046E+04	1.228E+04	6.913E+04	4.779E+09	2.556E+02	3.325E+05
AFR019	Astilla de chopo <sup>(3)</sup>	1.837E+05	1.284E+05	2.175E+05	4.730E+10	3.111E+02	1.211E+06

(1) Mortero de ágata < 300  $\mu\text{m}$

(2) Molino de discos < 300  $\mu\text{m}$

(3) Fracción < 500  $\mu\text{m}$

Tabla C. 2: Diámetro máximo [ $\mu\text{m}$ ]

MUESTRAS	Biomasa	Media	Mediana	Desv. típ.	Varianza	Mínimo	Máximo
AFR001	Cáscara de almendra tipo 2 <sup>(1)</sup>	1.227E+02	1.005E+02	8.251E+01	6.808E+03	3.226E+01	8.414E+02
AFR002	Hueso de aceituna <sup>(1)</sup>	1.021E+02	7.849E+01	6.169E+01	3.806E+03	2.660E+01	3.353E+02
AFR003	Harina de granilla de uva <sup>(1)</sup>	9.508E+01	8.321E+01	5.115E+01	2.617E+03	2.210E+01	3.757E+02
AFR004	Paja de trigo <sup>(2)</sup>	1.742E+02	1.392E+02	1.190E+02	1.417E+04	2.749E+01	7.609E+02
AFR005	Cáscara de almendra tipo 3 <sup>(1)</sup>	1.038E+02	8.608E+01	6.531E+01	4.265E+03	2.164E+01	4.685E+02
AFR006	Orujillo <sup>(1)</sup>	9.109E+01	7.555E+01	5.263E+01	2.770E+03	2.577E+01	3.366E+02
AFR007	Paja de trigo <sup>(1)</sup>	1.590E+02	1.241E+02	1.284E+02	1.648E+04	2.921E+01	1.005E+03
AFR008	Brassica <sup>(1)</sup>	1.415E+02	1.118E+02	1.002E+02	1.004E+04	2.348E+01	7.050E+02
AFR009	Cáscara de almendra tipo 1 <sup>(2)</sup>	1.272E+02	9.440E+01	1.039E+02	1.079E+04	2.134E+01	7.099E+02
AFR010	Viruta de pino <sup>(1)</sup>	2.381E+02	1.572E+02	3.206E+02	1.028E+05	2.687E+01	3.726E+03
AFR011	Cáscara de almendra tipo 1 <sup>(1)</sup>	1.291E+02	8.841E+01	1.155E+02	1.335E+04	2.404E+01	7.821E+02
AFR012	Residuos de planta aromática <sup>(2)</sup>	1.547E+02	9.087E+01	1.831E+02	3.351E+04	1.881E+01	1.291E+03
AFR013	Brassica <sup>(2)</sup>	1.697E+02	1.145E+02	2.023E+02	4.092E+04	1.613E+01	2.095E+03
AFR014	Residuos de planta aromática <sup>(1)</sup>	1.161E+02	7.875E+01	1.380E+02	1.904E+04	2.164E+01	1.500E+03
AFR015	Viruta de pino <sup>(2)</sup>	3.027E+02	2.334E+02	2.211E+02	4.889E+04	5.667E+01	1.377E+03
AFR016	Viruta de pino <sup>(3)</sup>	4.096E+02	3.777E+02	2.815E+02	7.925E+04	4.922E+01	2.040E+03
AFR017	Astilla de chopo <sup>(1)</sup>	1.260E+02	9.843E+01	9.081E+01	8.247E+03	2.427E+01	6.335E+02
AFR018	Astilla de chopo <sup>(2)</sup>	2.863E+02	2.188E+02	2.568E+02	6.592E+04	2.687E+01	1.222E+03
AFR019	Astilla de chopo <sup>(3)</sup>	7.757E+02	7.104E+02	6.489E+02	4.210E+05	2.687E+01	2.829E+03

(1) Mortero de ágata < 300  $\mu\text{m}$

(2) Molino de discos < 300  $\mu\text{m}$

(3) Fracción < 500  $\mu\text{m}$

Tabla C. 3: Diámetro mínimo [µm]

MUESTRAS	Biomasa	Media	Mediana	Desv. típ.	Varianza	Mínimo	Máximo
AFR001	Cáscara de almendra tipo 2 <sup>(1)</sup>	7.562E+01	5.926E+01	5.998E+01	3.597E+03	7.213E+00	7.104E+02
AFR002	Hueso de aceituna <sup>(1)</sup>	6.177E+01	4.763E+01	4.255E+01	1.811E+03	1.330E+01	2.213E+02
AFR003	Harina de granilla de uva <sup>(1)</sup>	6.122E+01	5.238E+01	3.390E+01	1.149E+03	1.127E+01	2.463E+02
AFR004	Paja de trigo <sup>(2)</sup>	8.938E+01	7.318E+01	5.763E+01	3.322E+03	1.795E+01	3.418E+02
AFR005	Cáscara de almendra tipo 3 <sup>(1)</sup>	6.387E+01	5.100E+01	4.265E+01	1.819E+03	1.443E+01	2.589E+02
AFR006	Orujillo <sup>(1)</sup>	5.712E+01	4.891E+01	3.144E+01	9.885E+02	1.563E+01	1.902E+02
AFR007	Paja de trigo <sup>(1)</sup>	8.510E+01	7.082E+01	6.417E+01	4.118E+03	1.737E+01	5.738E+02
AFR008	Brassica <sup>(1)</sup>	7.784E+01	5.931E+01	5.841E+01	3.411E+03	9.677E+00	4.939E+02
AFR009	Cáscara de almendra tipo 1 <sup>(2)</sup>	7.420E+01	5.426E+01	6.066E+01	3.679E+03	1.374E+01	4.382E+02
AFR010	Viruta de pino <sup>(1)</sup>	1.254E+02	7.796E+01	2.340E+02	5.477E+04	4.714E+00	3.396E+03
AFR011	Cáscara de almendra tipo 1 <sup>(1)</sup>	7.273E+01	5.099E+01	6.318E+01	3.992E+03	1.054E+01	4.495E+02
AFR012	Residuos de planta aromática <sup>(2)</sup>	7.850E+01	5.680E+01	6.640E+01	4.410E+03	1.163E+01	4.373E+02
AFR013	Brassica <sup>(2)</sup>	8.923E+01	6.301E+01	8.073E+01	6.518E+03	7.213E+00	5.488E+02
AFR014	Residuos de planta aromática <sup>(1)</sup>	6.648E+01	4.585E+01	7.532E+01	5.673E+03	1.163E+01	1.067E+03
AFR015	Viruta de pino <sup>(2)</sup>	1.455E+02	1.157E+02	9.517E+01	9.057E+03	1.374E+01	4.896E+02
AFR016	Viruta de pino <sup>(3)</sup>	1.983E+02	1.795E+02	1.276E+02	1.628E+04	4.714E+00	5.799E+02
AFR017	Astilla de chopo <sup>(1)</sup>	6.466E+01	5.011E+01	4.751E+01	2.258E+03	1.333E+01	4.064E+02
AFR018	Astilla de chopo <sup>(2)</sup>	1.342E+02	1.033E+02	1.275E+02	1.625E+04	1.667E+01	6.718E+02
AFR019	Astilla de chopo <sup>(3)</sup>	2.673E+02	2.289E+02	2.139E+02	4.576E+04	1.700E+01	9.651E+02

(1) Mortero de ágata < 300 µm

(2) Molino de discos < 300 µm

(3) Fracción < 500 µm

Tabla C. 4: Diámetro medio [ $\mu\text{m}$ ]

MUESTRAS	Biomasa	Media	Mediana	Desv. típ.	Varianza	Mínimo	Máximo
AFR001	Cáscara de almendra tipo 2 <sup>(1)</sup>	1.085E+02	8.705E+01	7.376E+01	5.441E+03	2.949E+01	7.734E+02
AFR002	Hueso de aceituna <sup>(1)</sup>	9.007E+01	6.997E+01	5.481E+01	3.005E+03	2.358E+01	2.888E+02
AFR003	Harina de granilla de uva <sup>(1)</sup>	8.435E+01	7.446E+01	4.526E+01	2.049E+03	1.890E+01	3.259E+02
AFR004	Paja de trigo <sup>(2)</sup>	1.550E+02	1.219E+02	1.064E+02	1.132E+04	2.461E+01	6.962E+02
AFR005	Cáscara de almendra tipo 3 <sup>(1)</sup>	9.164E+01	7.504E+01	5.773E+01	3.333E+03	1.984E+01	3.999E+02
AFR006	Orujillo <sup>(1)</sup>	8.031E+01	6.647E+01	4.606E+01	2.121E+03	2.392E+01	2.871E+02
AFR007	Paja de trigo <sup>(1)</sup>	1.419E+02	1.114E+02	1.162E+02	1.350E+04	2.466E+01	8.765E+02
AFR008	Brassica <sup>(1)</sup>	1.251E+02	9.772E+01	8.891E+01	7.905E+03	2.116E+01	6.283E+02
AFR009	Cáscara de almendra tipo 1 <sup>(2)</sup>	1.127E+02	8.535E+01	9.234E+01	8.526E+03	1.797E+01	6.280E+02
AFR010	Viruta de pino <sup>(1)</sup>	2.129E+02	1.400E+02	3.061E+02	9.369E+04	2.340E+01	3.569E+03
AFR011	Cáscara de almendra tipo 1 <sup>(1)</sup>	1.141E+02	7.707E+01	1.031E+02	1.063E+04	1.982E+01	6.949E+02
AFR012	Residuos de planta aromática <sup>(2)</sup>	1.384E+02	8.007E+01	1.685E+02	2.840E+04	1.729E+01	1.244E+03
AFR013	Brassica <sup>(2)</sup>	1.513E+02	9.939E+01	1.862E+02	3.466E+04	1.502E+01	1.983E+03
AFR014	Residuos de planta aromática <sup>(1)</sup>	1.035E+02	6.993E+01	1.278E+02	1.633E+04	1.911E+01	1.433E+03
AFR015	Viruta de pino <sup>(2)</sup>	2.683E+02	2.044E+02	1.993E+02	3.972E+04	4.975E+01	1.266E+03
AFR016	Viruta de pino <sup>(3)</sup>	3.655E+02	3.310E+02	2.568E+02	6.592E+04	4.388E+01	1.935E+03
AFR017	Astilla de chopo <sup>(1)</sup>	1.114E+02	8.712E+01	8.126E+01	6.603E+03	2.248E+01	5.395E+02
AFR018	Astilla de chopo <sup>(2)</sup>	2.563E+02	1.863E+02	2.339E+02	5.472E+04	2.426E+01	1.102E+03
AFR019	Astilla de chopo <sup>(3)</sup>	7.085E+02	6.527E+02	6.018E+02	3.621E+05	2.446E+01	2.647E+03

(1) Mortero de ágata < 300  $\mu\text{m}$

(2) Molino de discos < 300  $\mu\text{m}$

(3) Fracción < 500  $\mu\text{m}$

Tabla C. 5: ECD

MUESTRAS	Biomasa	Media	Mediana	Desv. típ.	Varianza	Mínimo	Máximo
AFR001	Cáscara de almendra tipo 2 <sup>(1)</sup>	8.452E+01	6.756E+01	6.171E+01	3.808E+03	2.495E+01	7.067E+02
AFR002	Hueso de aceituna <sup>(1)</sup>	6.956E+01	5.287E+01	4.662E+01	2.173E+03	1.746E+01	2.320E+02
AFR003	Harina de granilla de uva <sup>(1)</sup>	6.663E+01	5.686E+01	3.652E+01	1.334E+03	1.222E+01	2.639E+02
AFR004	Paja de trigo <sup>(2)</sup>	1.007E+02	7.917E+01	6.640E+01	4.409E+03	1.804E+01	4.052E+02
AFR005	Cáscara de almendra tipo 3 <sup>(1)</sup>	7.088E+01	5.755E+01	4.566E+01	2.085E+03	9.630E+00	2.898E+02
AFR006	Orujillo <sup>(1)</sup>	6.240E+01	5.371E+01	3.511E+01	1.233E+03	1.654E+01	2.223E+02
AFR007	Paja de trigo <sup>(1)</sup>	9.642E+01	7.891E+01	7.072E+01	5.001E+03	1.587E+01	6.565E+02
AFR008	Brassica <sup>(1)</sup>	8.134E+01	6.450E+01	5.573E+01	3.106E+03	1.362E+01	3.902E+02
AFR009	Cáscara de almendra tipo 1 <sup>(2)</sup>	8.325E+01	6.427E+01	6.845E+01	4.686E+03	1.247E+01	4.278E+02
AFR010	Viruta de pino <sup>(1)</sup>	1.262E+02	8.540E+01	1.522E+02	2.317E+04	1.804E+01	2.138E+03
AFR011	Cáscara de almendra tipo 1 <sup>(1)</sup>	8.321E+01	5.923E+01	7.186E+01	5.164E+03	1.724E+01	5.357E+02
AFR012	Residuos de planta aromática <sup>(2)</sup>	8.858E+01	6.388E+01	7.197E+01	5.179E+03	1.261E+01	4.655E+02
AFR013	Brassica <sup>(2)</sup>	1.030E+02	6.978E+01	9.684E+01	9.378E+03	1.261E+01	6.425E+02
AFR014	Residuos de planta aromática <sup>(1)</sup>	7.293E+01	5.199E+01	6.287E+01	3.953E+03	1.456E+01	4.916E+02
AFR015	Viruta de pino <sup>(2)</sup>	1.760E+02	1.439E+02	1.133E+02	1.283E+04	3.032E+01	5.733E+02
AFR016	Viruta de pino <sup>(3)</sup>	2.232E+02	2.135E+02	1.416E+02	2.006E+04	3.385E+01	6.990E+02
AFR017	Astilla de chopo <sup>(1)</sup>	7.488E+01	5.935E+01	5.411E+01	2.928E+03	1.639E+01	4.372E+02
AFR018	Astilla de chopo <sup>(2)</sup>	1.695E+02	1.250E+02	1.517E+02	2.302E+04	1.804E+01	6.506E+02
AFR019	Astilla de chopo <sup>(3)</sup>	3.864E+02	4.043E+02	2.930E+02	8.587E+04	1.990E+01	1.242E+03

(1) Mortero de ágata < 300 µm

(2) Molino de discos < 300 µm

(3) Fracción < 500 µm

Tabla C. 6: Feret máximo [ $\mu\text{m}$ ]

MUESTRAS	Biomasa	Media	Mediana	Desv. típ.	Varianza	Mínimo	Máximo
AFR001	Cáscara de almendra tipo 2 <sup>(1)</sup>	1.235E+02	1.004E+02	8.272E+01	6.843E+03	3.193E+01	8.437E+02
AFR002	Hueso de aceituna <sup>(1)</sup>	1.029E+02	7.858E+01	6.179E+01	3.818E+03	2.607E+01	3.379E+02
AFR003	Harina de granilla de uva <sup>(1)</sup>	9.579E+01	8.454E+01	5.123E+01	2.624E+03	2.210E+01	3.750E+02
AFR004	Paja de trigo <sup>(2)</sup>	1.750E+02	1.411E+02	1.190E+02	1.415E+04	2.828E+01	7.613E+02
AFR005	Cáscara de almendra tipo 3 <sup>(1)</sup>	1.046E+02	8.626E+01	6.544E+01	4.283E+03	2.281E+01	4.683E+02
AFR006	Orujillo <sup>(1)</sup>	9.173E+01	7.617E+01	5.274E+01	2.781E+03	2.726E+01	3.364E+02
AFR007	Paja de trigo <sup>(1)</sup>	1.599E+02	1.239E+02	1.285E+02	1.650E+04	2.994E+01	1.006E+03
AFR008	Brassica <sup>(1)</sup>	1.421E+02	1.118E+02	1.001E+02	1.002E+04	2.535E+01	7.049E+02
AFR009	Cáscara de almendra tipo 1 <sup>(2)</sup>	1.282E+02	9.644E+01	1.038E+02	1.077E+04	2.121E+01	7.110E+02
AFR010	Viruta de pino <sup>(1)</sup>	2.389E+02	1.604E+02	3.207E+02	1.029E+05	2.619E+01	3.728E+03
AFR011	Cáscara de almendra tipo 1 <sup>(1)</sup>	1.298E+02	8.901E+01	1.156E+02	1.336E+04	2.357E+01	7.852E+02
AFR012	Residuos de planta aromática <sup>(2)</sup>	1.554E+02	9.122E+01	1.830E+02	3.350E+04	2.053E+01	1.293E+03
AFR013	Brassica <sup>(2)</sup>	1.706E+02	1.161E+02	2.024E+02	4.096E+04	1.666E+01	2.095E+03
AFR014	Residuos de planta aromática <sup>(1)</sup>	1.168E+02	7.983E+01	1.380E+02	1.905E+04	2.092E+01	1.500E+03
AFR015	Viruta de pino <sup>(2)</sup>	3.033E+02	2.326E+02	2.210E+02	4.885E+04	5.594E+01	1.377E+03
AFR016	Viruta de pino <sup>(3)</sup>	4.105E+02	3.784E+02	2.816E+02	7.932E+04	5.217E+01	2.040E+03
AFR017	Astilla de chopo <sup>(1)</sup>	1.268E+02	1.014E+02	9.087E+01	8.257E+03	2.593E+01	6.350E+02
AFR018	Astilla de chopo <sup>(2)</sup>	2.870E+02	2.187E+02	2.567E+02	6.590E+04	2.619E+01	1.222E+03
AFR019	Astilla de chopo <sup>(3)</sup>	7.760E+02	7.128E+02	6.489E+02	4.211E+05	2.776E+01	2.828E+03

(1) Mortero de ágata < 300  $\mu\text{m}$

(2) Molino de discos < 300  $\mu\text{m}$

(3) Fracción < 500  $\mu\text{m}$

Tabla C. 7: Feret mínimo [ $\mu\text{m}$ ]

MUESTRAS	Biomasa	Media	Mediana	Desv. típ.	Varianza	Mínimo	Máximo
AFR001	Cáscara de almendra tipo 2 <sup>(1)</sup>	7.308E+01	5.777E+01	5.860E+01	3.434E+03	1.179E+01	7.066E+02
AFR002	Hueso de aceituna <sup>(1)</sup>	6.066E+01	4.598E+01	4.225E+01	1.785E+03	1.511E+01	2.181E+02
AFR003	Harina de granilla de uva <sup>(1)</sup>	6.001E+01	5.191E+01	3.272E+01	1.071E+03	1.563E+01	2.446E+02
AFR004	Paja de trigo <sup>(2)</sup>	8.238E+01	6.364E+01	5.493E+01	3.017E+03	1.709E+01	3.131E+02
AFR005	Cáscara de almendra tipo 3 <sup>(1)</sup>	6.179E+01	4.839E+01	4.183E+01	1.750E+03	9.677E+00	2.519E+02
AFR006	Orujillo <sup>(1)</sup>	5.546E+01	4.718E+01	3.093E+01	9.566E+02	1.563E+01	1.947E+02
AFR007	Paja de trigo <sup>(1)</sup>	7.827E+01	6.266E+01	5.763E+01	3.321E+03	1.600E+01	5.186E+02
AFR008	Brassica <sup>(1)</sup>	7.372E+01	5.518E+01	5.451E+01	2.972E+03	1.377E+01	4.923E+02
AFR009	Cáscara de almendra tipo 1 <sup>(2)</sup>	7.146E+01	5.287E+01	5.934E+01	3.522E+03	1.341E+01	4.339E+02
AFR010	Viruta de pino <sup>(1)</sup>	1.040E+02	6.421E+01	1.206E+02	1.455E+04	3.333E+00	1.594E+03
AFR011	Cáscara de almendra tipo 1 <sup>(1)</sup>	6.998E+01	4.972E+01	6.118E+01	3.743E+03	1.663E+01	4.515E+02
AFR012	Residuos de planta aromática <sup>(2)</sup>	7.038E+01	5.484E+01	5.069E+01	2.569E+03	1.174E+01	2.469E+02
AFR013	Brassica <sup>(2)</sup>	8.282E+01	5.962E+01	7.289E+01	5.313E+03	4.894E+00	4.651E+02
AFR014	Residuos de planta aromática <sup>(1)</sup>	6.121E+01	4.639E+01	4.746E+01	2.252E+03	1.465E+01	3.850E+02
AFR015	Viruta de pino <sup>(2)</sup>	1.343E+02	1.080E+02	8.961E+01	8.030E+03	1.955E+01	4.921E+02
AFR016	Viruta de pino <sup>(3)</sup>	1.774E+02	1.532E+02	1.165E+02	1.356E+04	3.333E+00	5.762E+02
AFR017	Astilla de chopo <sup>(1)</sup>	6.042E+01	4.714E+01	4.488E+01	2.014E+03	1.305E+01	4.062E+02
AFR018	Astilla de chopo <sup>(2)</sup>	1.264E+02	8.766E+01	1.231E+02	1.516E+04	1.830E+01	6.715E+02
AFR019	Astilla de chopo <sup>(3)</sup>	2.238E+02	2.153E+02	1.775E+02	3.149E+04	1.333E+01	8.380E+02

(1) Mortero de ágata < 300  $\mu\text{m}$

(2) Molino de discos < 300  $\mu\text{m}$

(3) Fracción < 500  $\mu\text{m}$

Tabla C. 8: Feret medio [ $\mu\text{m}$ ]

MUESTRAS	Biomasa	Media	Mediana	Desv. típ.	Varianza	Mínimo	Máximo
AFR001	Cáscara de almendra tipo 2 <sup>(1)</sup>	1.014E+02	8.064E+01	6.927E+01	4.799E+03	3.045E+01	7.619E+02
AFR002	Hueso de aceituna <sup>(1)</sup>	8.431E+01	6.522E+01	5.171E+01	2.674E+03	2.355E+01	2.551E+02
AFR003	Harina de granilla de uva <sup>(1)</sup>	8.010E+01	6.918E+01	4.197E+01	1.761E+03	1.859E+01	3.117E+02
AFR004	Paja de trigo <sup>(2)</sup>	1.364E+02	1.120E+02	8.782E+01	7.711E+03	2.533E+01	5.386E+02
AFR005	Cáscara de almendra tipo 3 <sup>(1)</sup>	8.579E+01	7.027E+01	5.334E+01	2.845E+03	1.945E+01	3.613E+02
AFR006	Orujillo <sup>(1)</sup>	7.575E+01	6.437E+01	4.153E+01	1.724E+03	2.370E+01	2.514E+02
AFR007	Paja de trigo <sup>(1)</sup>	1.260E+02	1.040E+02	9.554E+01	9.127E+03	2.457E+01	8.039E+02
AFR008	Brassica <sup>(1)</sup>	1.131E+02	8.828E+01	7.777E+01	6.049E+03	2.016E+01	6.063E+02
AFR009	Cáscara de almendra tipo 1 <sup>(2)</sup>	1.038E+02	7.840E+01	8.250E+01	6.806E+03	1.873E+01	5.225E+02
AFR010	Viruta de pino <sup>(1)</sup>	1.838E+02	1.262E+02	2.424E+02	5.875E+04	2.378E+01	3.064E+03
AFR011	Cáscara de almendra tipo 1 <sup>(1)</sup>	1.041E+02	7.206E+01	8.953E+01	8.015E+03	2.048E+01	6.028E+02
AFR012	Residuos de planta aromática <sup>(2)</sup>	1.201E+02	7.713E+01	1.246E+02	1.551E+04	1.788E+01	8.595E+02
AFR013	Brassica <sup>(2)</sup>	1.340E+02	8.949E+01	1.456E+02	2.120E+04	1.220E+01	1.381E+03
AFR014	Residuos de planta aromática <sup>(1)</sup>	9.328E+01	6.378E+01	9.761E+01	9.527E+03	1.947E+01	1.015E+03
AFR015	Viruta de pino <sup>(2)</sup>	2.326E+02	1.843E+02	1.595E+02	2.543E+04	4.156E+01	9.272E+02
AFR016	Viruta de pino <sup>(3)</sup>	3.137E+02	2.820E+02	2.023E+02	4.092E+04	4.128E+01	1.384E+03
AFR017	Astilla de chopo <sup>(1)</sup>	9.914E+01	8.068E+01	7.005E+01	4.907E+03	2.298E+01	5.117E+02
AFR018	Astilla de chopo <sup>(2)</sup>	2.215E+02	1.658E+02	1.958E+02	3.836E+04	2.510E+01	8.823E+02
AFR019	Astilla de chopo <sup>(3)</sup>	5.615E+02	5.460E+02	4.506E+02	2.030E+05	2.479E+01	1.860E+03

(1) Mortero de ágata < 300  $\mu\text{m}$

(2) Molino de discos < 300  $\mu\text{m}$

(3) Fracción < 500  $\mu\text{m}$

Tabla C. 9: Radio Martin medio [ $\mu\text{m}$ ]

MUESTRAS	Biomasa	Media	Mediana	Desv. típ.	Varianza	Mínimo	Máximo
AFR001	Cáscara de almendra tipo 2 <sup>(1)</sup>	4.063E+01	3.248E+01	3.034E+01	9.203E+02	1.111E+01	3.509E+02
AFR002	Hueso de aceituna <sup>(1)</sup>	3.339E+01	2.497E+01	2.283E+01	5.213E+02	8.443E+00	1.128E+02
AFR003	Harina de granilla de uva <sup>(1)</sup>	3.196E+01	2.721E+01	1.775E+01	3.152E+02	7.046E+00	1.259E+02
AFR004	Paja de trigo <sup>(2)</sup>	4.707E+01	3.744E+01	3.148E+01	9.911E+02	9.576E+00	1.820E+02
AFR005	Cáscara de almendra tipo 3 <sup>(1)</sup>	3.372E+01	2.660E+01	2.237E+01	5.006E+02	7.191E+00	1.400E+02
AFR006	Orujillo <sup>(1)</sup>	2.973E+01	2.523E+01	1.692E+01	2.863E+02	8.758E+00	1.102E+02
AFR007	Paja de trigo <sup>(1)</sup>	4.531E+01	3.706E+01	3.352E+01	1.124E+03	9.388E+00	3.154E+02
AFR008	Brassica <sup>(1)</sup>	4.012E+01	3.149E+01	2.832E+01	8.020E+02	6.294E+00	2.252E+02
AFR009	Cáscara de almendra tipo 1 <sup>(2)</sup>	3.947E+01	2.892E+01	3.316E+01	1.100E+03	6.617E+00	2.131E+02
AFR010	Viruta de pino <sup>(1)</sup>	6.104E+01	4.095E+01	7.589E+01	5.759E+03	9.005E+00	1.109E+03
AFR011	Cáscara de almendra tipo 1 <sup>(1)</sup>	3.946E+01	2.680E+01	3.502E+01	1.227E+03	7.875E+00	2.627E+02
AFR012	Residuos de planta aromática <sup>(2)</sup>	4.061E+01	2.982E+01	3.230E+01	1.044E+03	6.544E+00	1.715E+02
AFR013	Brassica <sup>(2)</sup>	4.776E+01	3.240E+01	4.363E+01	1.903E+03	7.245E+00	2.937E+02
AFR014	Residuos de planta aromática <sup>(1)</sup>	3.392E+01	2.443E+01	2.803E+01	7.857E+02	6.384E+00	2.032E+02
AFR015	Viruta de pino <sup>(2)</sup>	8.162E+01	6.504E+01	5.272E+01	2.779E+03	1.303E+01	2.589E+02
AFR016	Viruta de pino <sup>(3)</sup>	1.053E+02	9.837E+01	6.598E+01	4.354E+03	1.510E+01	3.059E+02
AFR017	Astilla de chopo <sup>(1)</sup>	3.470E+01	2.737E+01	2.544E+01	6.471E+02	8.824E+00	2.155E+02
AFR018	Astilla de chopo <sup>(2)</sup>	7.842E+01	5.536E+01	7.199E+01	5.183E+03	9.884E+00	3.206E+02
AFR019	Astilla de chopo <sup>(3)</sup>	1.691E+02	1.620E+02	1.290E+02	1.665E+04	1.018E+01	5.886E+02

(1) Mortero de ágata < 300  $\mu\text{m}$

(2) Molino de discos < 300  $\mu\text{m}$

(3) Fracción < 500  $\mu\text{m}$

Tabla C. 10: Perímetro

MUESTRAS	Biomasa	Media	Mediana	Desv. típ.	Varianza	Mínimo	Máximo
AFR001	Cáscara de almendra tipo 2 <sup>(1)</sup>	3.521E+02	2.789E+02	2.611E+02	6.815E+04	9.456E+01	2.735E+03
AFR002	Hueso de aceituna <sup>(1)</sup>	2.842E+02	2.104E+02	1.909E+02	3.644E+04	6.608E+01	9.915E+02
AFR003	Harina de granilla de uva <sup>(1)</sup>	2.750E+02	2.321E+02	1.579E+02	2.492E+04	5.594E+01	1.236E+03
AFR004	Paja de trigo <sup>(2)</sup>	4.855E+02	3.850E+02	3.342E+02	1.117E+05	7.024E+01	1.932E+03
AFR005	Cáscara de almendra tipo 3 <sup>(1)</sup>	2.953E+02	2.335E+02	2.004E+02	4.018E+04	4.972E+01	1.349E+03
AFR006	Orujillo <sup>(1)</sup>	2.536E+02	2.104E+02	1.511E+02	2.284E+04	6.477E+01	8.537E+02
AFR007	Paja de trigo <sup>(1)</sup>	4.319E+02	3.434E+02	3.446E+02	1.187E+05	6.797E+01	2.913E+03
AFR008	Brassica <sup>(1)</sup>	5.391E+02	3.532E+02	6.540E+02	4.277E+05	5.885E+01	8.303E+03
AFR009	Cáscara de almendra tipo 1 <sup>(2)</sup>	3.624E+02	2.621E+02	3.113E+02	9.691E+04	5.219E+01	1.917E+03
AFR010	Viruta de pino <sup>(1)</sup>	1.008E+03	4.568E+02	3.776E+03	1.426E+07	6.828E+01	6.524E+04
AFR011	Cáscara de almendra tipo 1 <sup>(1)</sup>	3.618E+02	2.437E+02	3.459E+02	1.196E+05	5.495E+01	2.684E+03
AFR012	Residuos de planta aromática <sup>(2)</sup>	4.080E+02	2.565E+02	4.347E+02	1.889E+05	4.594E+01	2.936E+03
AFR013	Brassica <sup>(2)</sup>	4.665E+02	3.003E+02	5.346E+02	2.858E+05	4.405E+01	4.603E+03
AFR014	Residuos de planta aromática <sup>(1)</sup>	3.167E+02	2.115E+02	3.500E+02	1.225E+05	5.051E+01	3.661E+03
AFR015	Viruta de pino <sup>(2)</sup>	8.238E+02	6.521E+02	5.986E+02	3.583E+05	1.291E+02	3.441E+03
AFR016	Viruta de pino <sup>(3)</sup>	1.226E+03	1.057E+03	8.507E+02	7.237E+05	1.216E+02	6.397E+03
AFR017	Astilla de chopo <sup>(1)</sup>	3.447E+02	2.684E+02	2.653E+02	7.038E+04	6.357E+01	1.932E+03
AFR018	Astilla de chopo <sup>(2)</sup>	7.850E+02	5.516E+02	7.286E+02	5.309E+05	6.828E+01	3.258E+03
AFR019	Astilla de chopo <sup>(3)</sup>	2.002E+03	1.855E+03	1.662E+03	2.762E+06	6.909E+01	6.646E+03

(1) Mortero de ágata < 300 µm

(2) Molino de discos < 300 µm

(3) Fracción < 500 µm

## D. Gráficas de TG

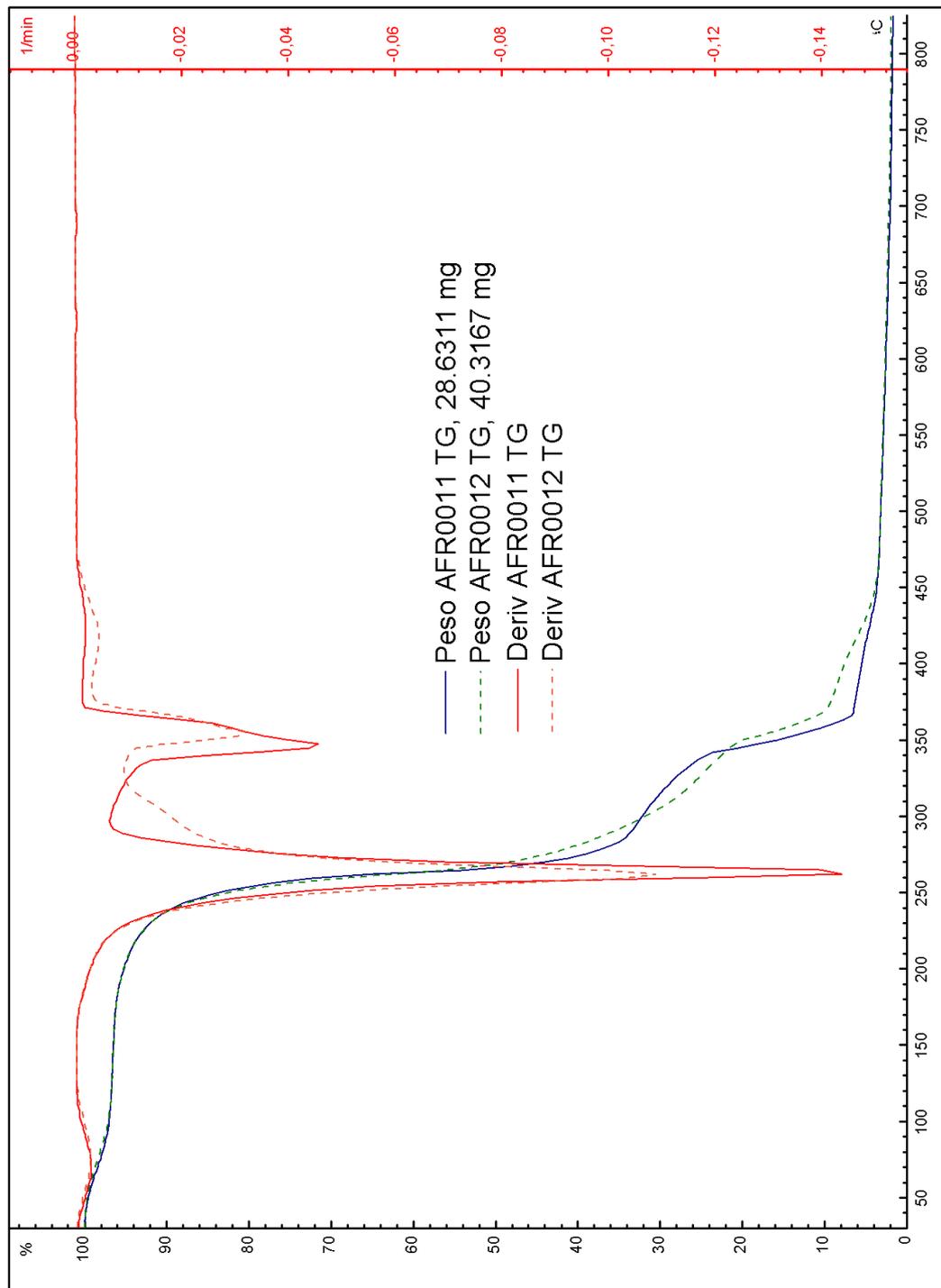


Figura D. 1: Curva obtenida en ensayo TG para AFR001

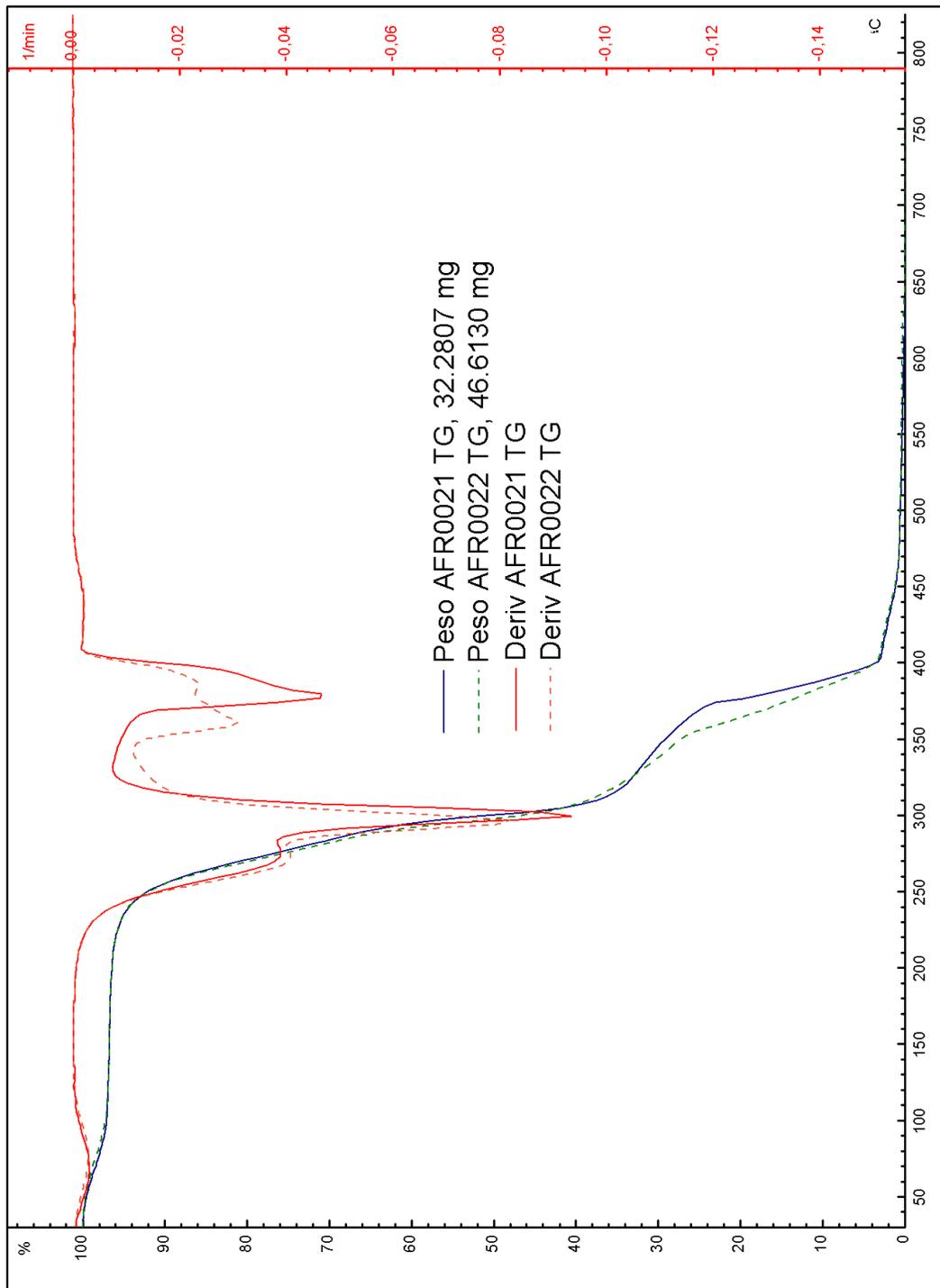


Figura D. 2: Curva obtenida en ensayo TG para AFR002

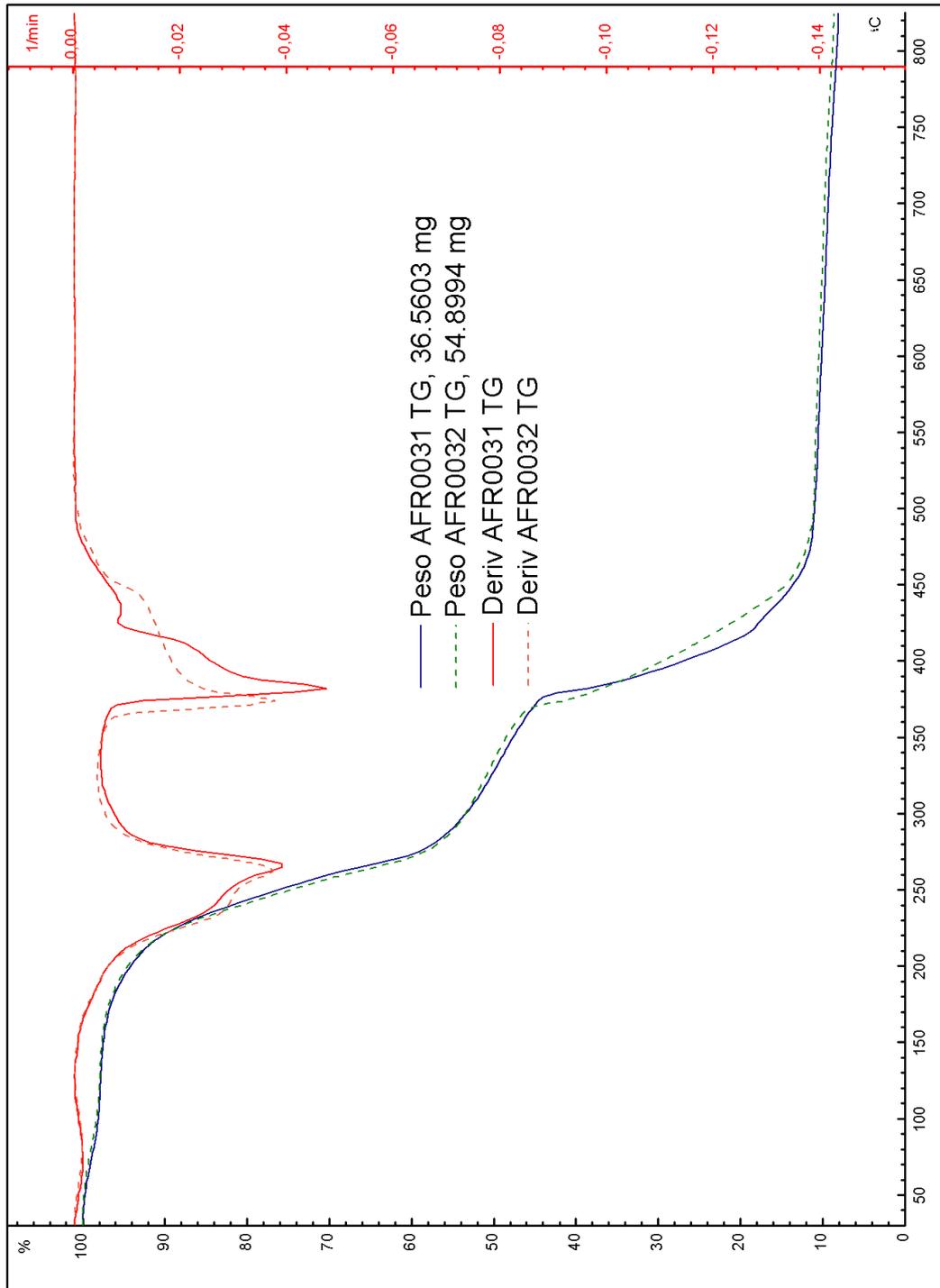


Figura D. 3: Curva obtenida en ensayo TG para AFR003

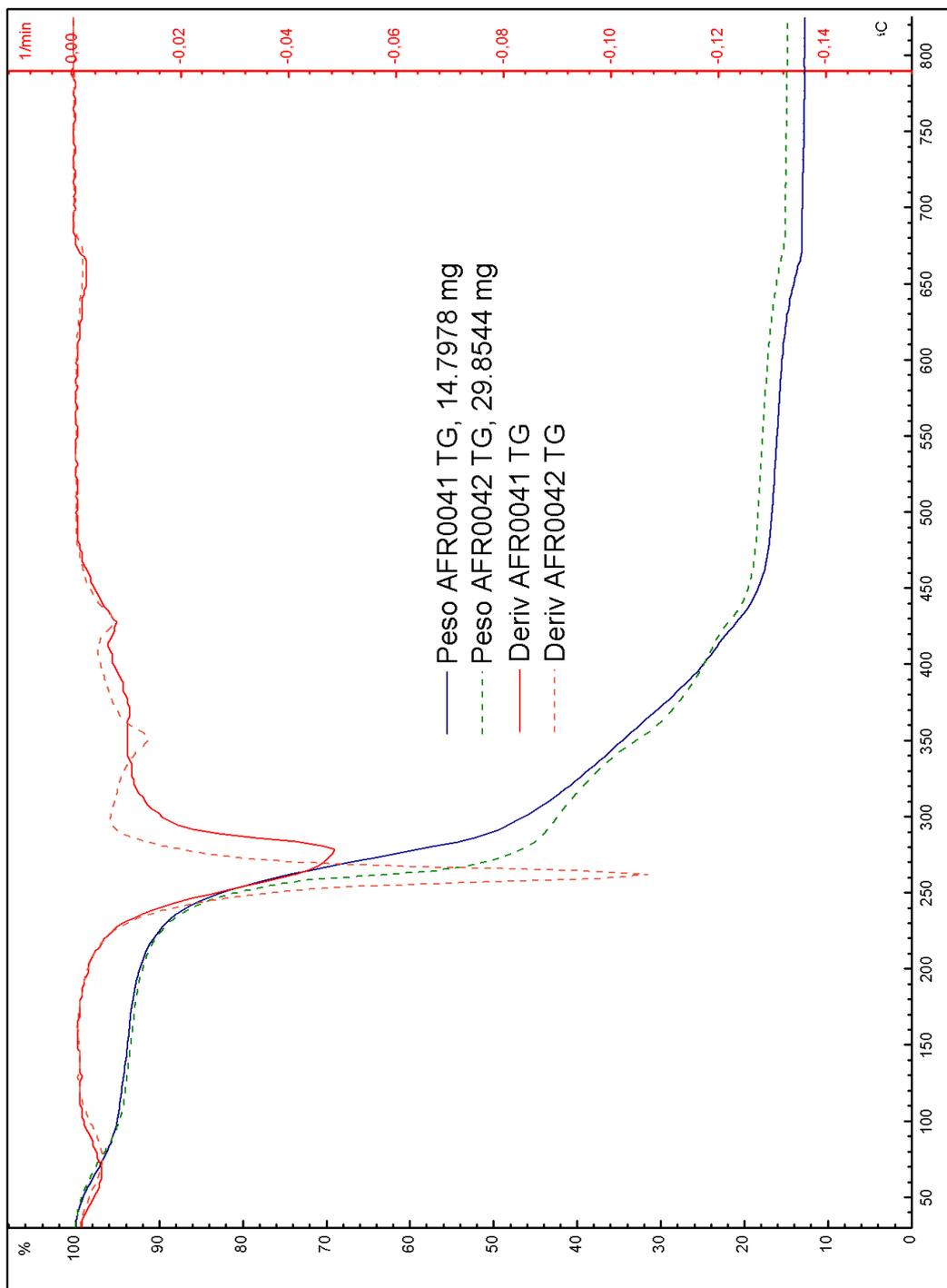


Figura D. 4: Curva obtenida en ensayo TG para AFR004

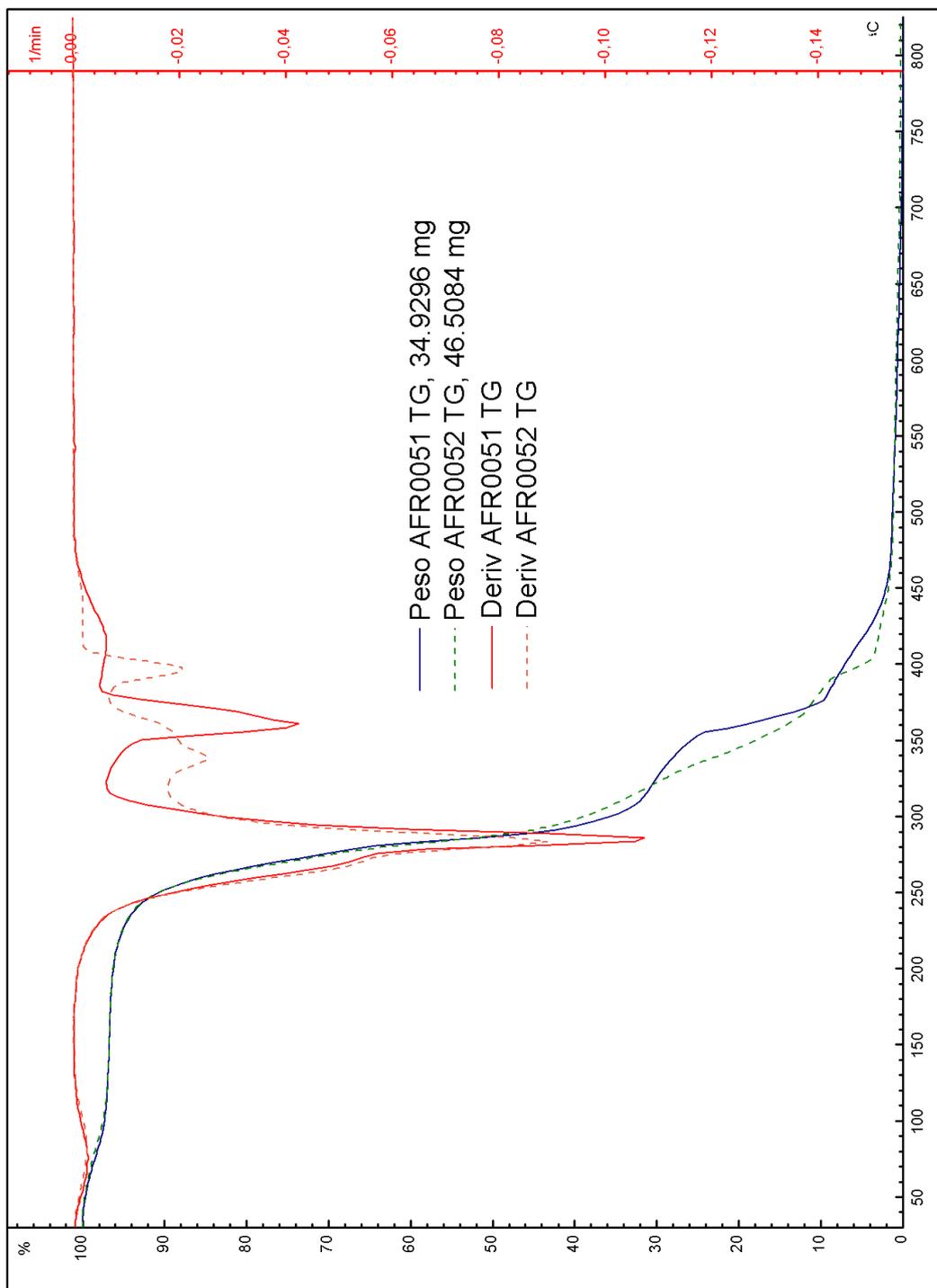


Figura D. 5: Curva obtenida en ensayo TG para AFR005

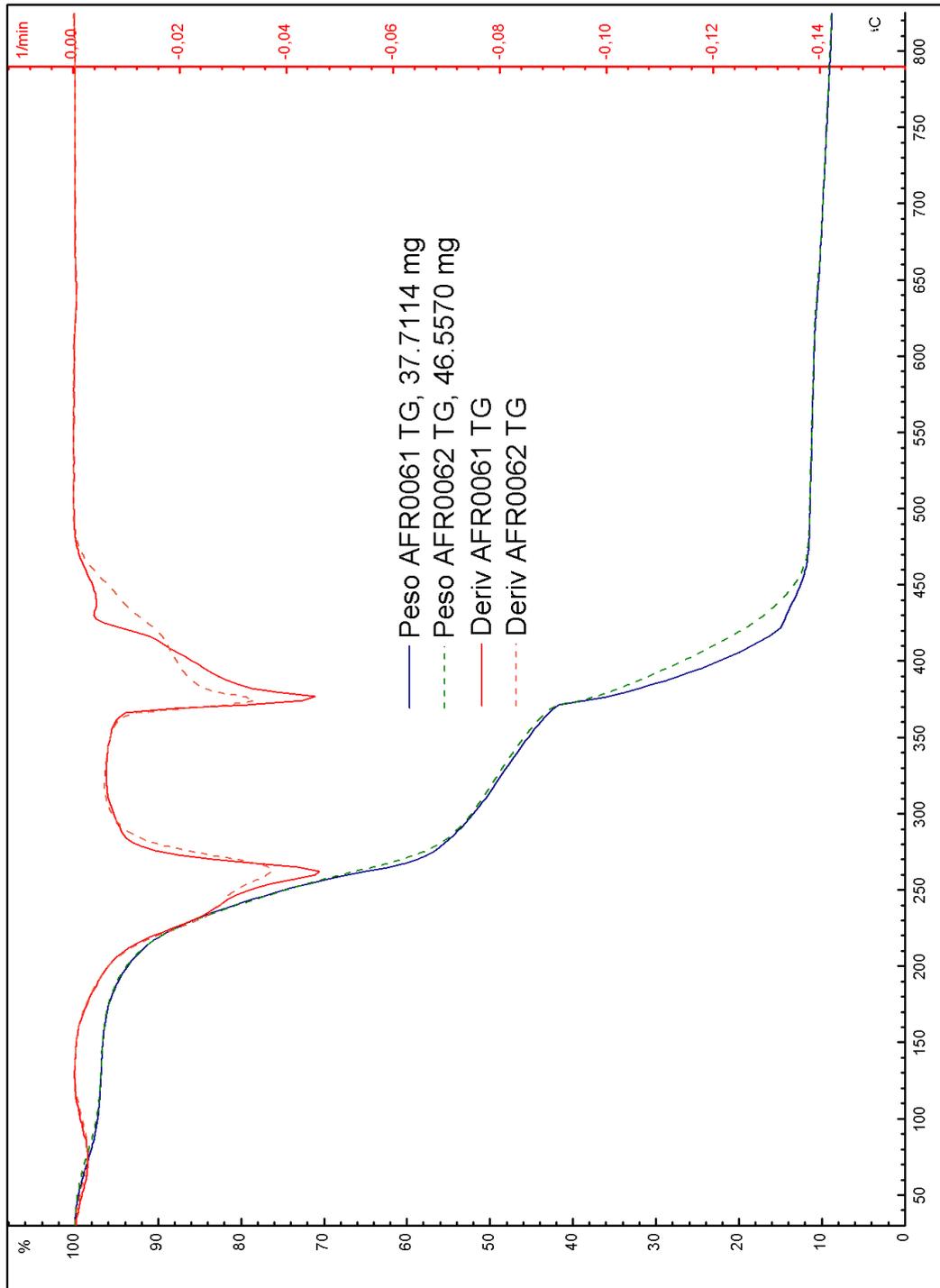


Figura D. 6: Curva obtenida en ensayo TG para AFR006

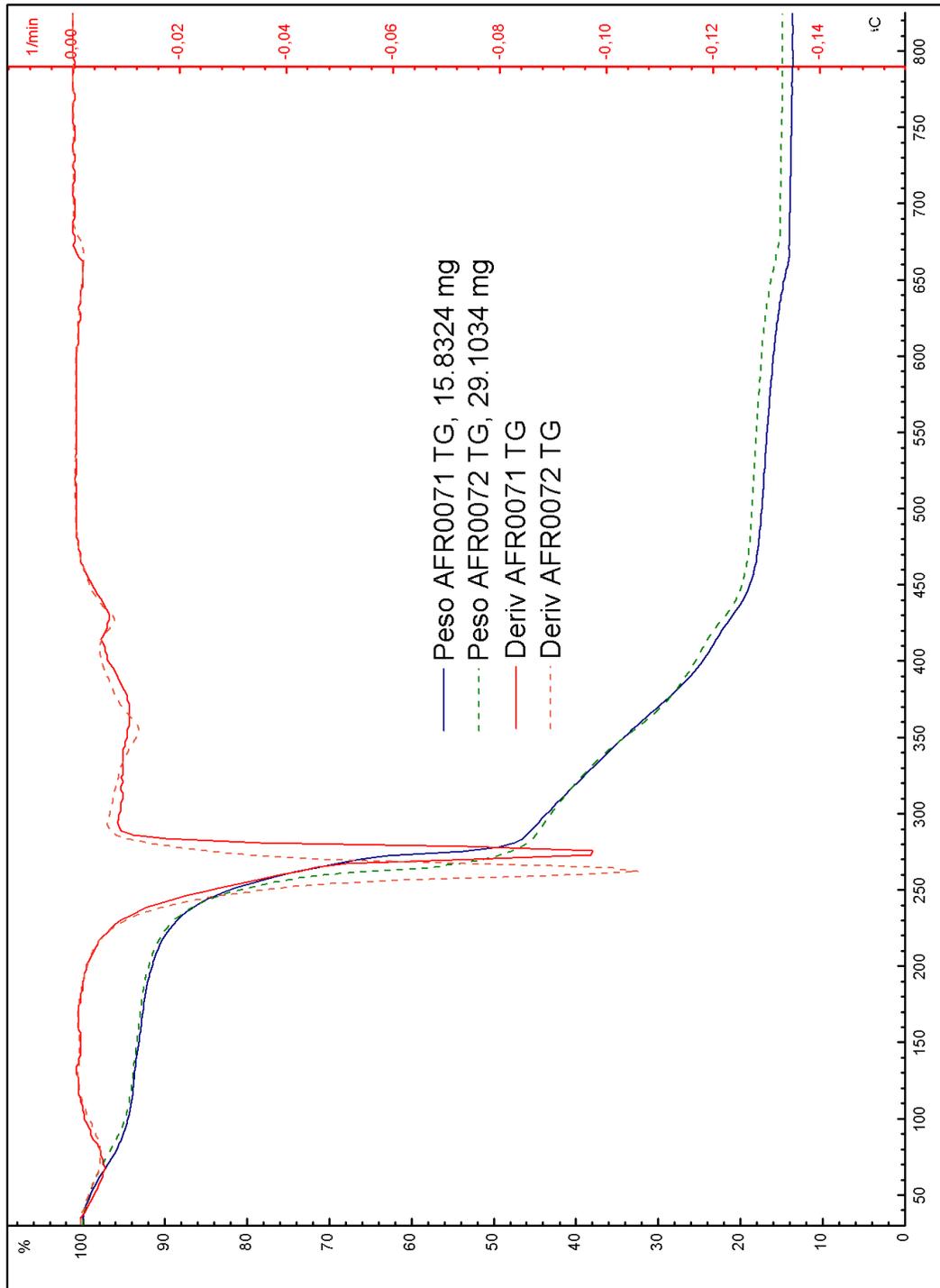


Figura D. 7: Curva obtenida en ensayo TG para AFR007

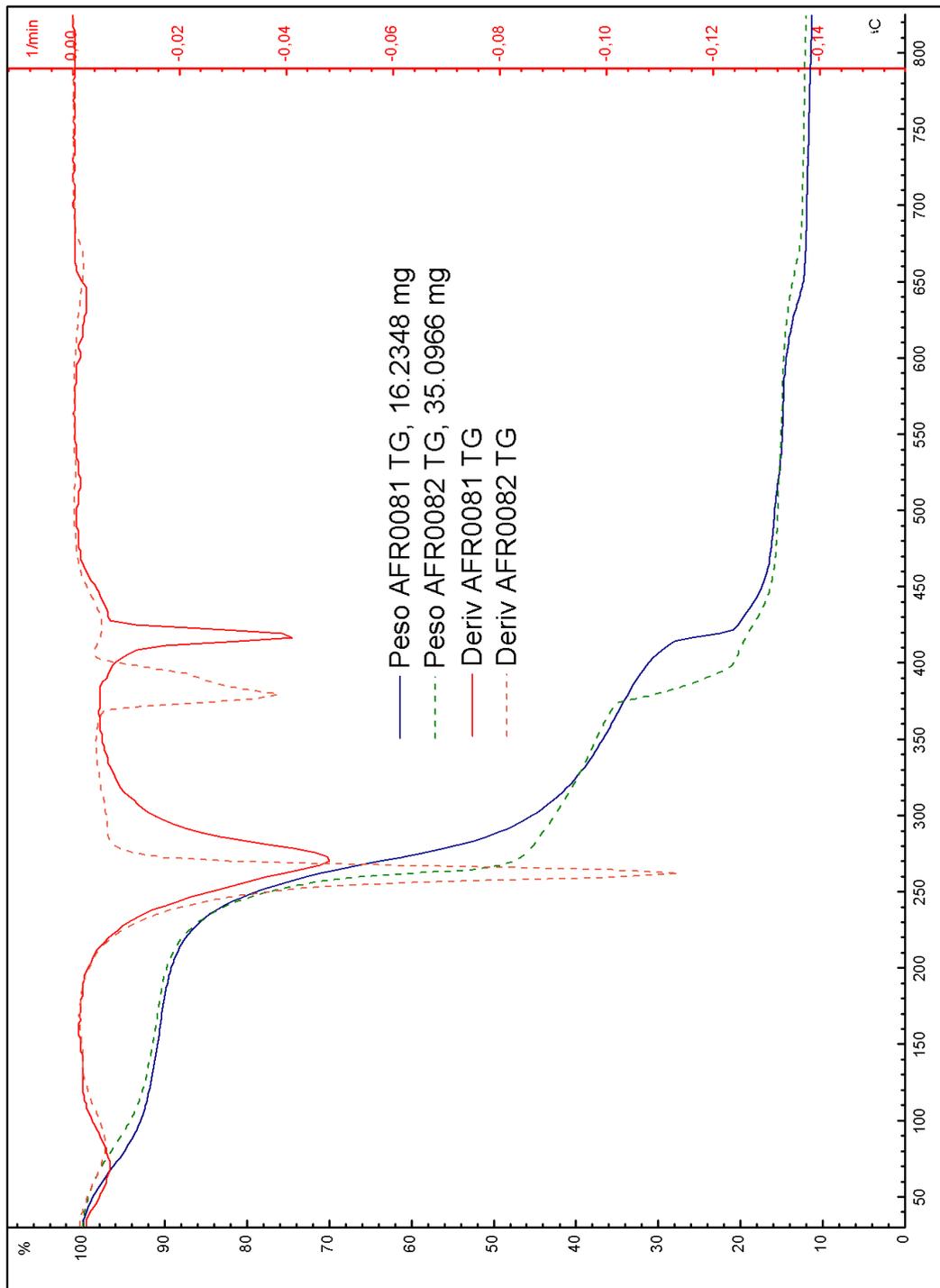


Figura D. 8: Curva obtenida en ensayo TG para AFR008

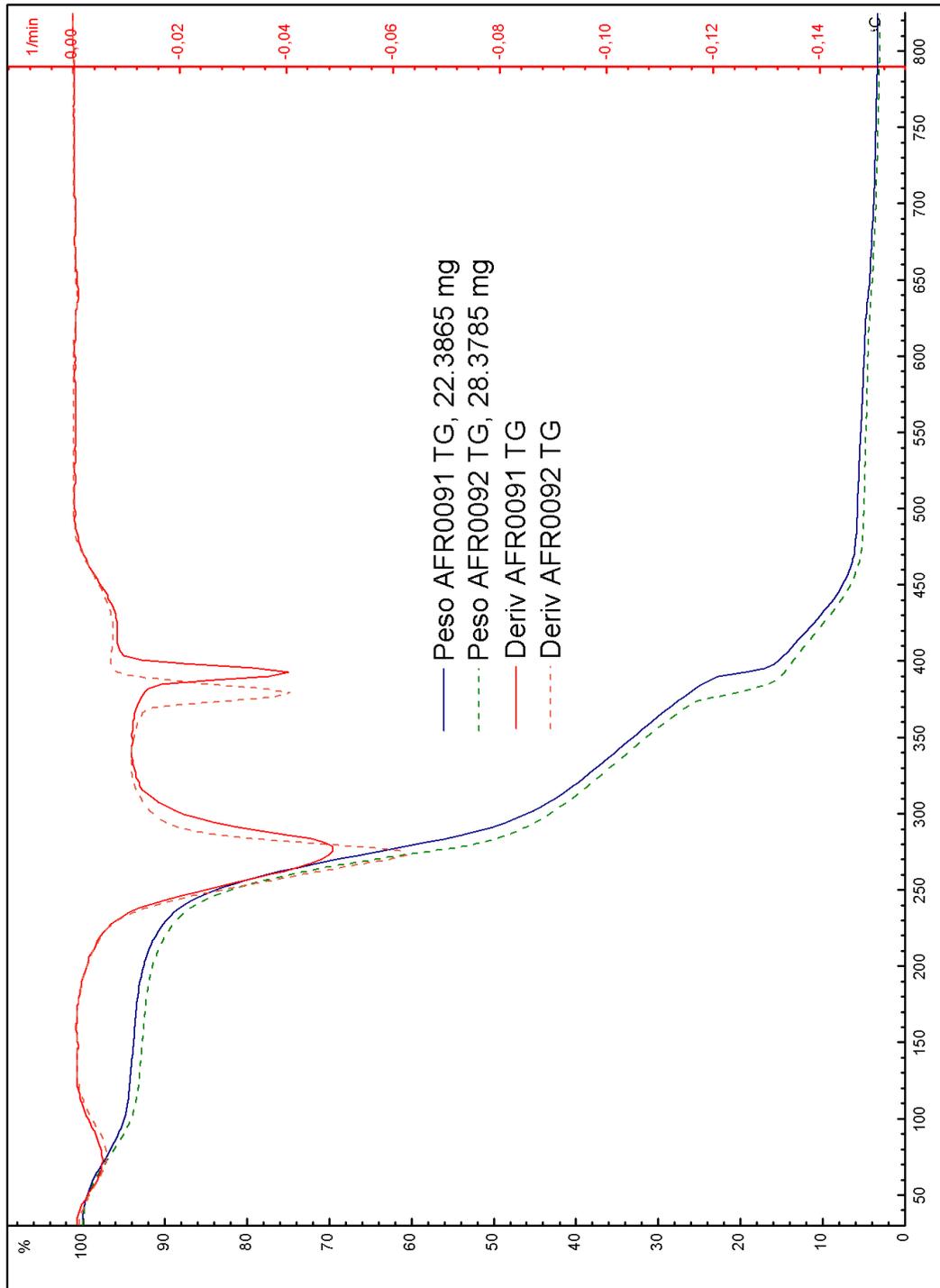


Figura D. 9: Curva obtenida en ensayo TG para AFR009

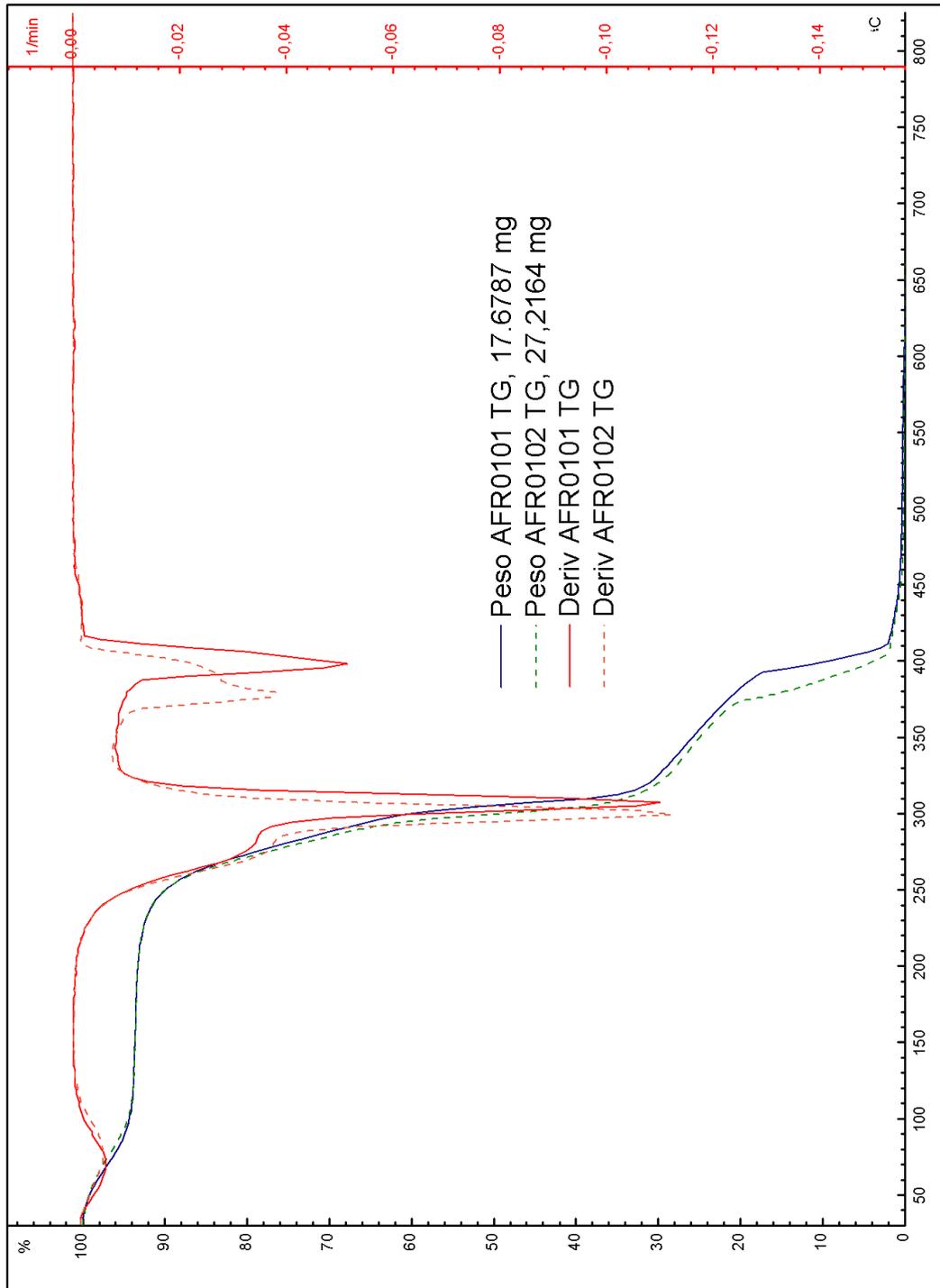


Figura D. 10: Curva obtenida en ensayo TG para AFR010

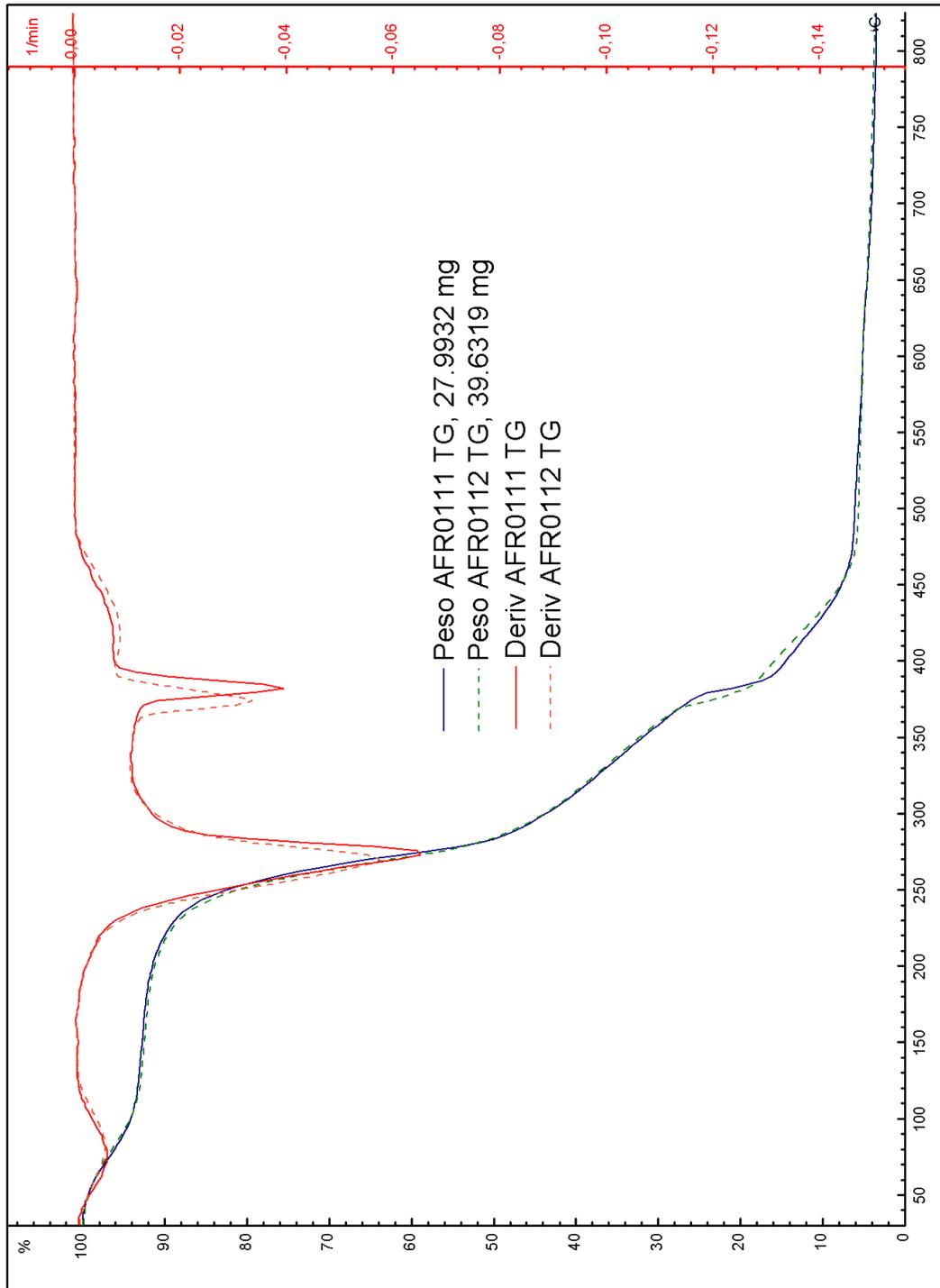


Figura D. 11: Curva obtenida en ensayo TG para AFR0111

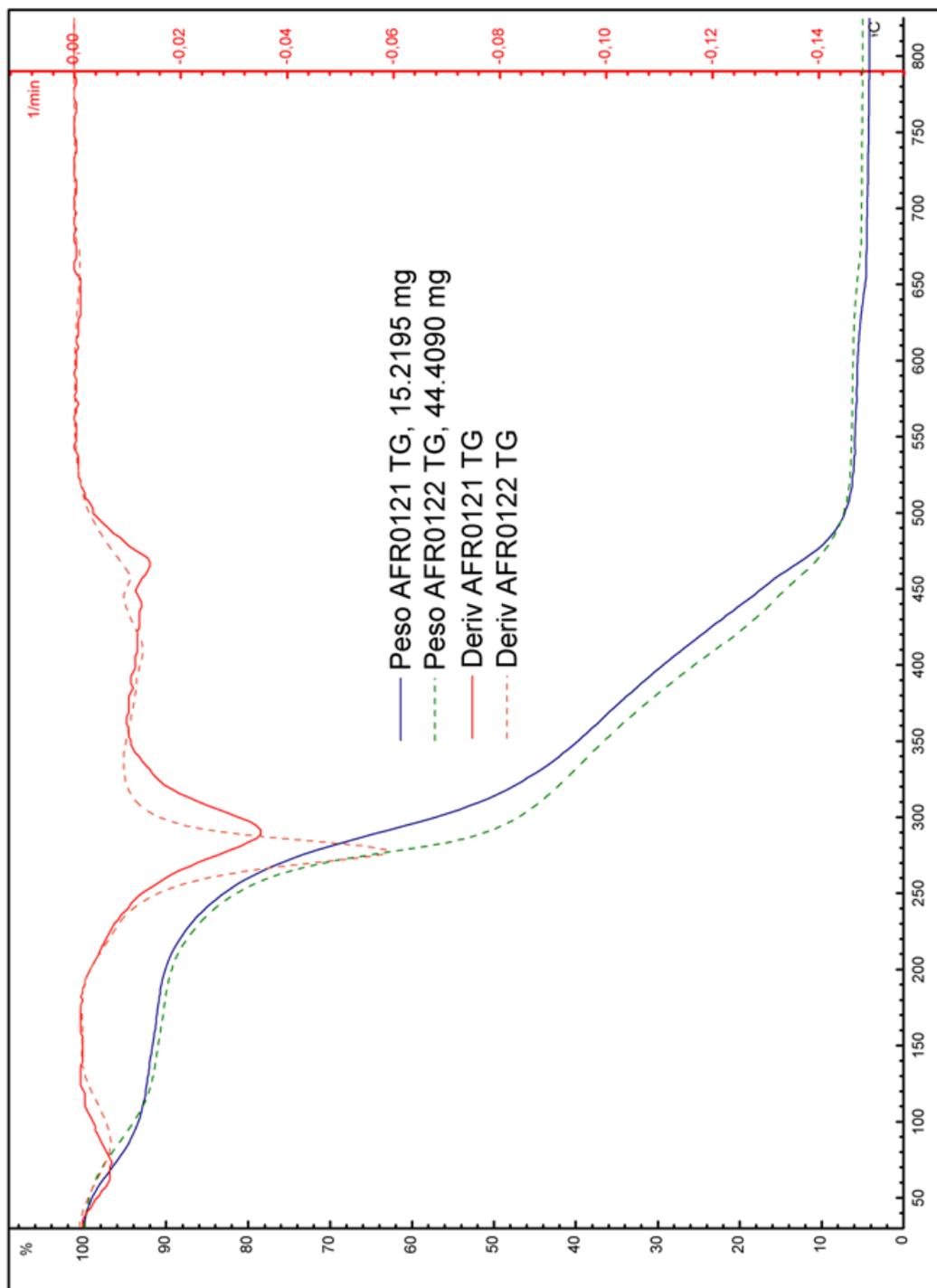


Figura D. 12: Curva obtenida en ensayo TG para AFR012

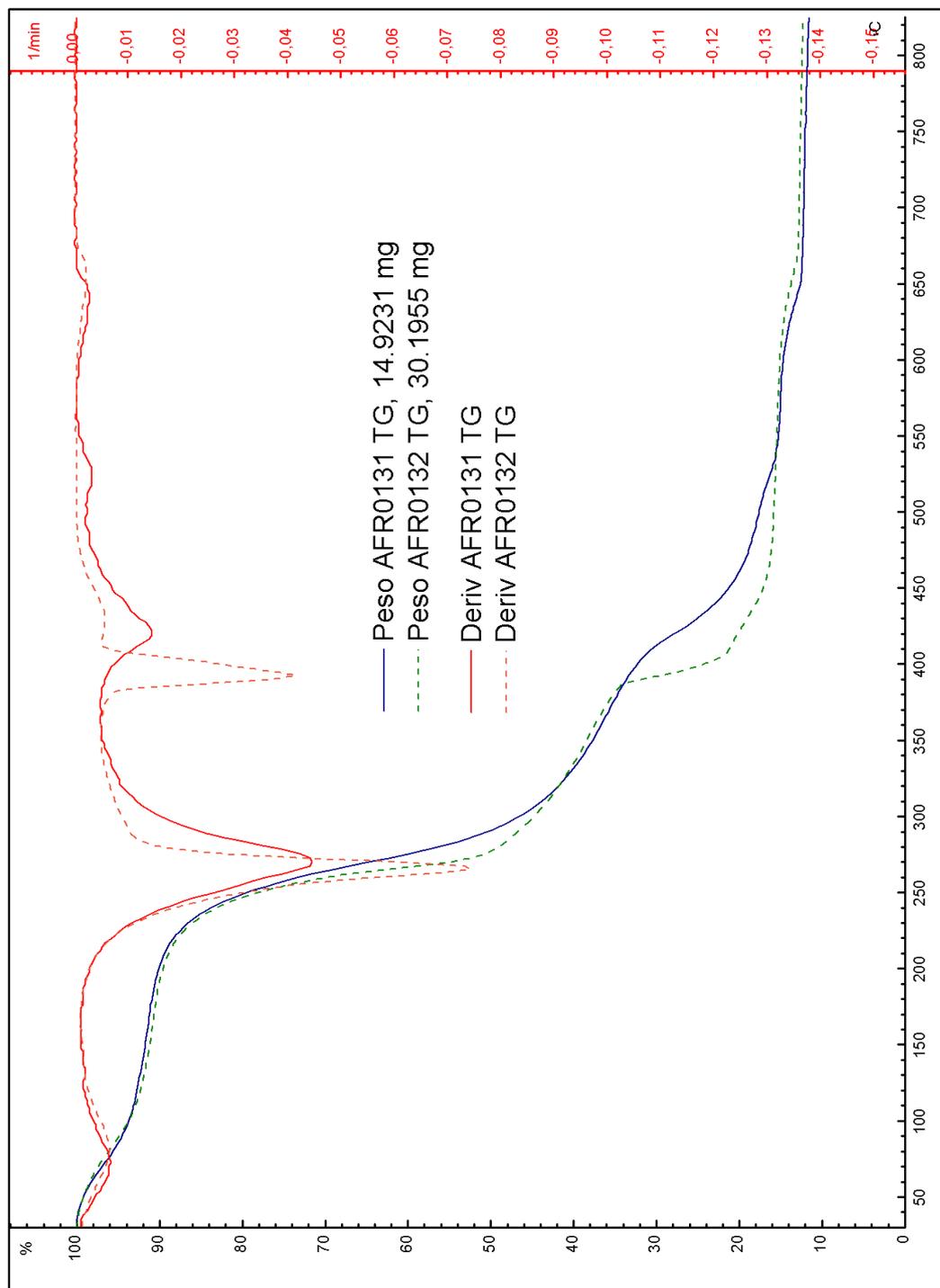


Figura D. 13: Curva obtenida en ensayo TG para AFR013

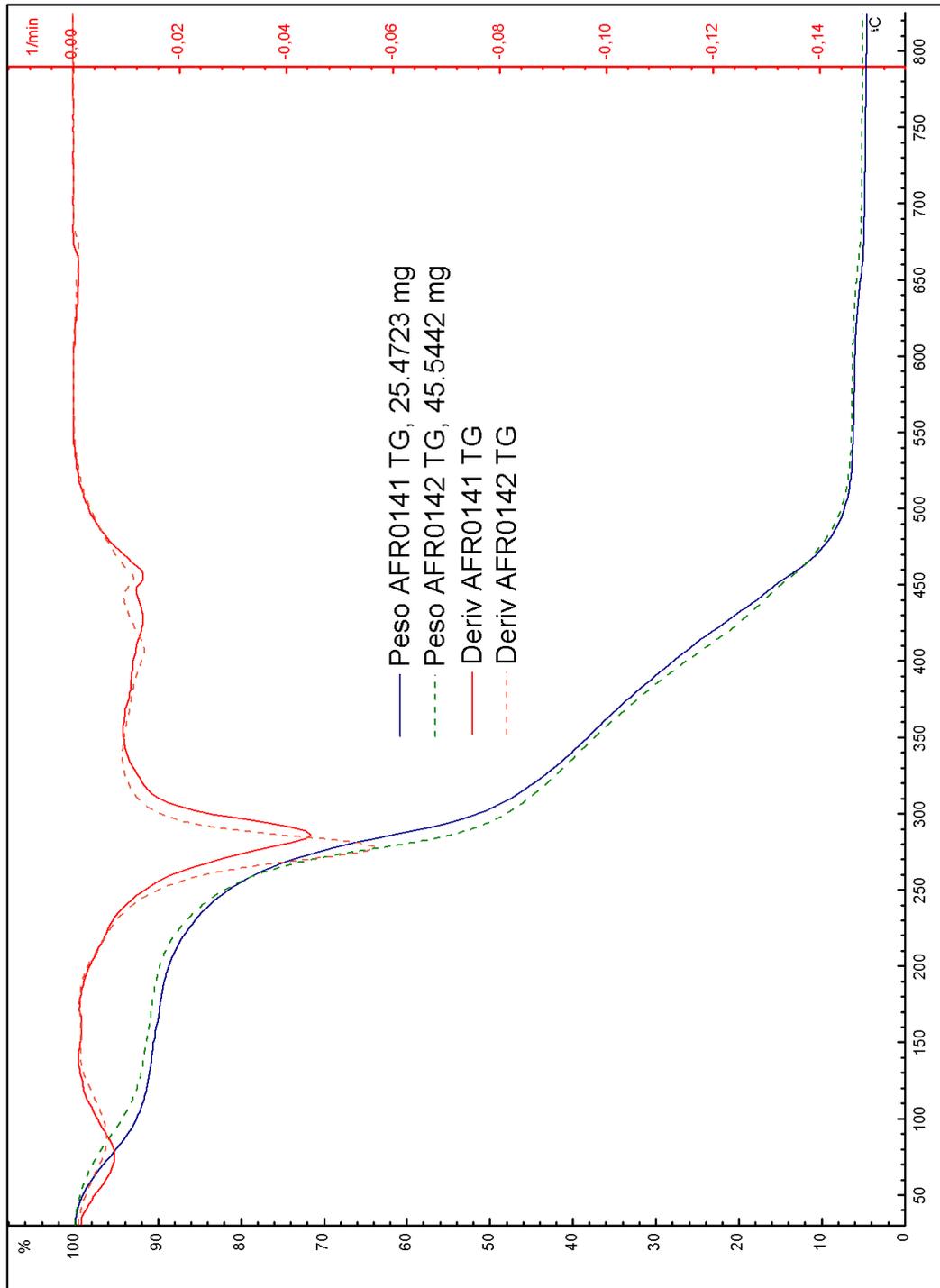


Figura D. 14: Curva obtenida en ensayo TG para AFR0014

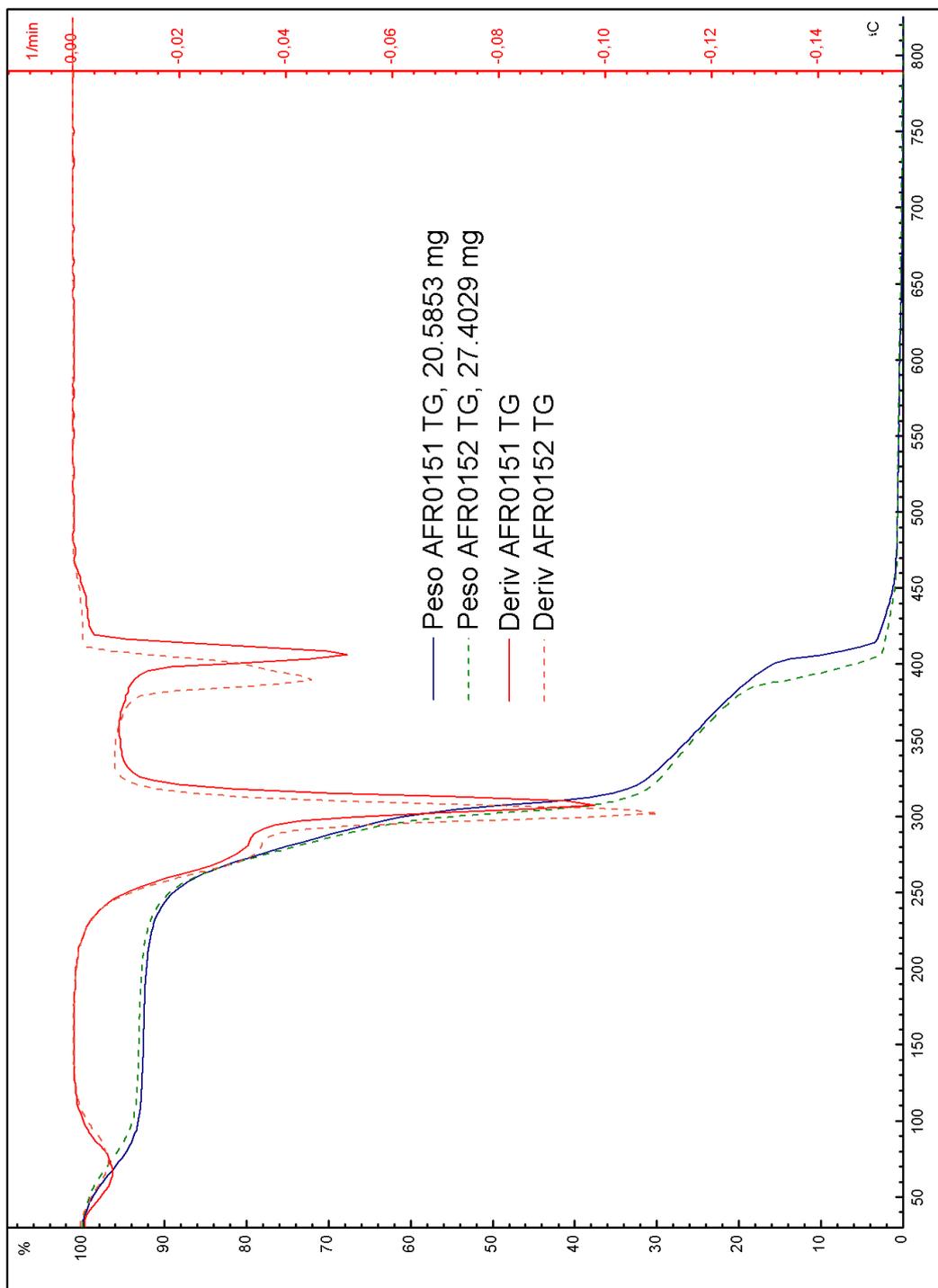


Figura D. 15: Curva obtenida en ensayo TG para AFR015

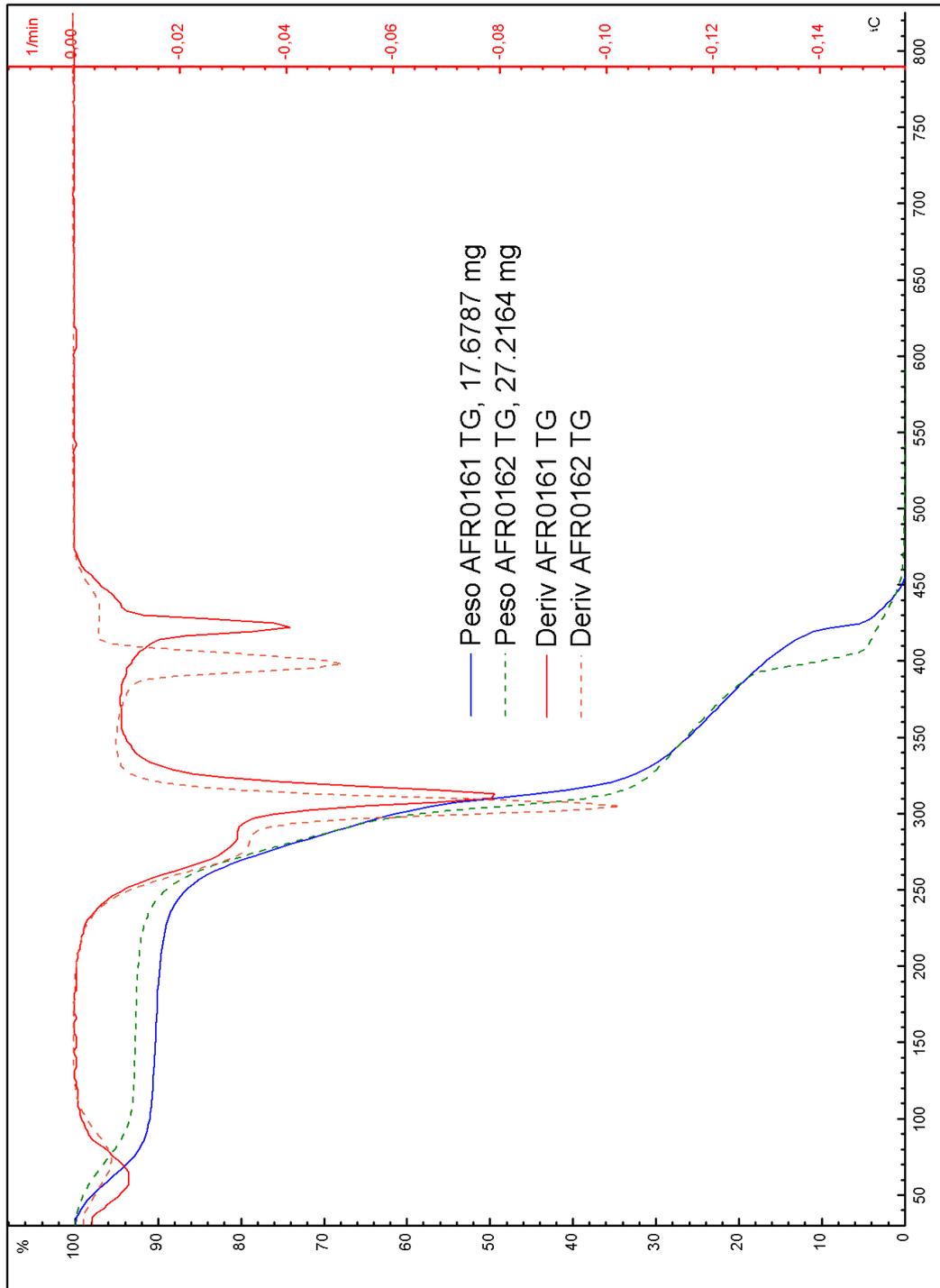


Figura D. 16: Curva obtenida en ensayo TG para AFR016

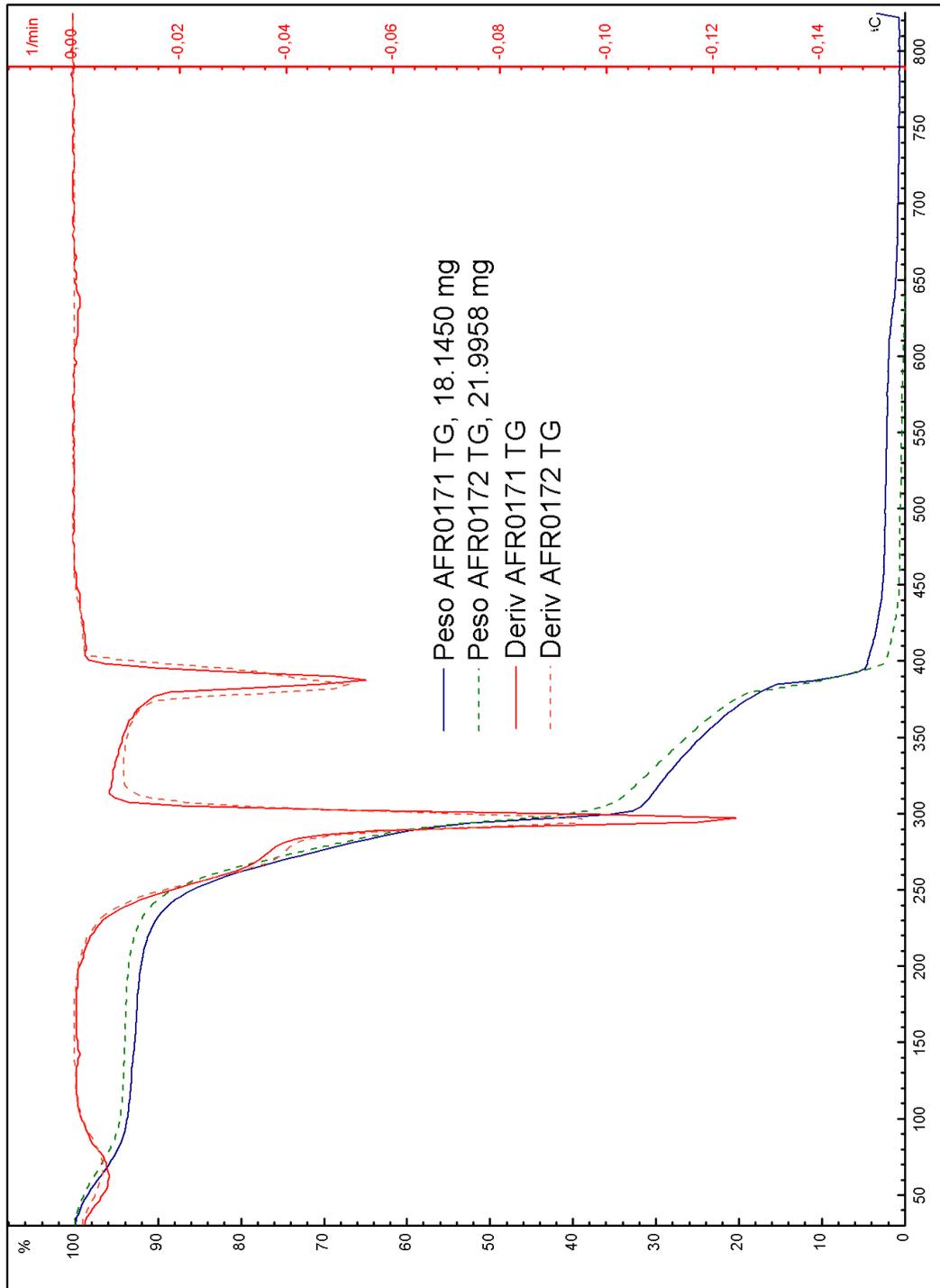


Figura D. 17: Curva obtenida en ensayo TG para AFR017

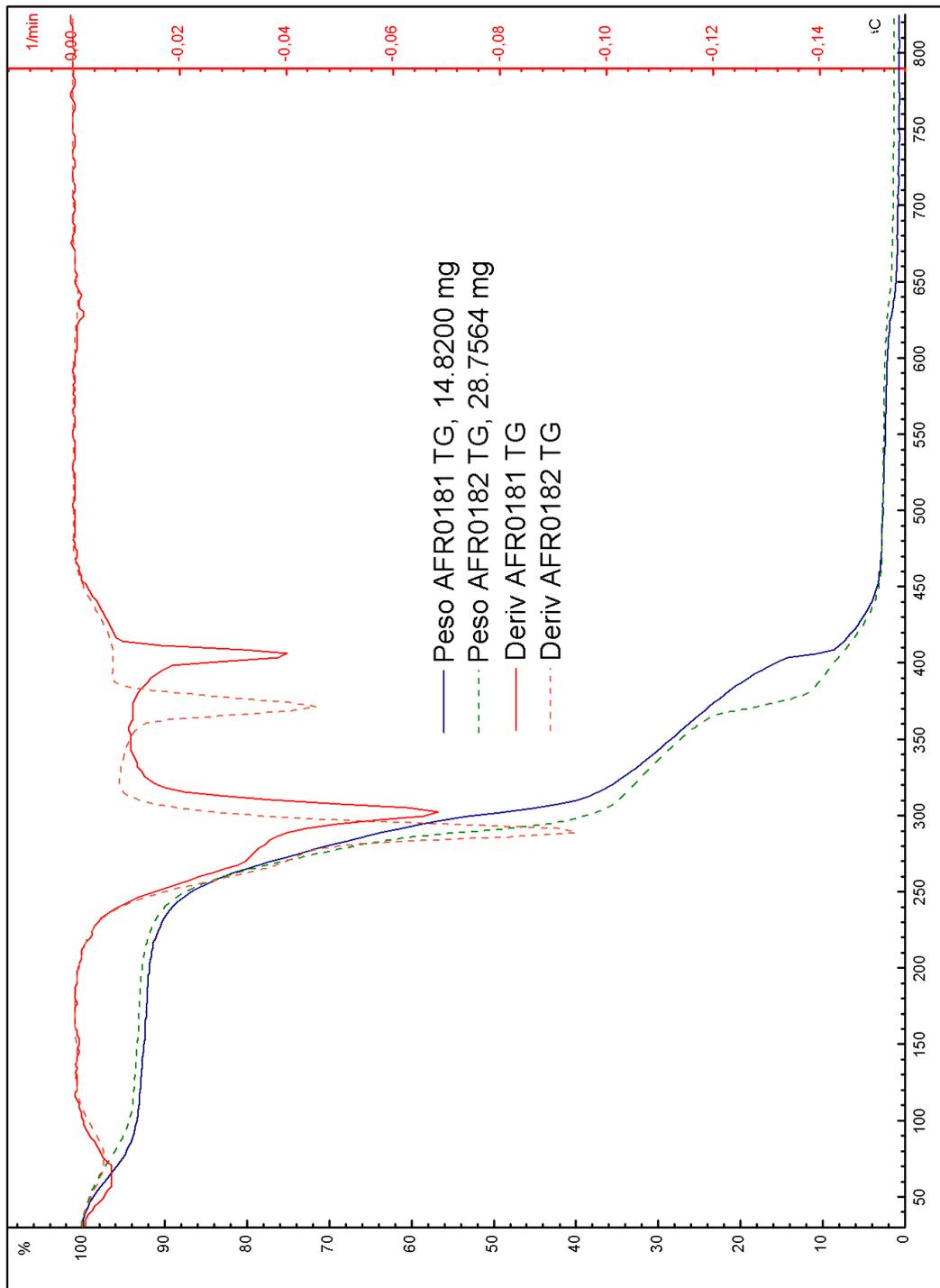


Figura D. 18: Curva obtenida en ensayo TG para AFR0018

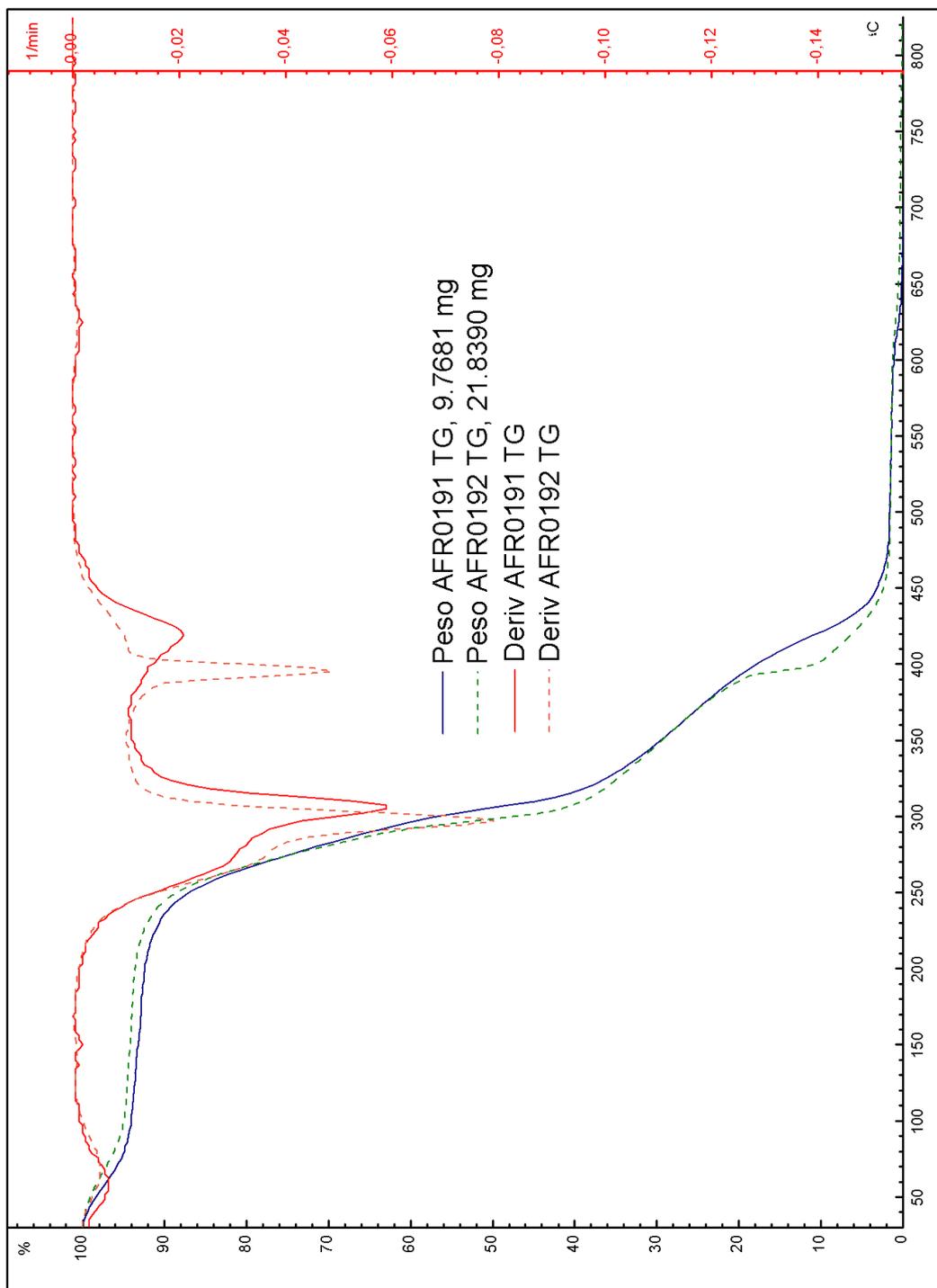
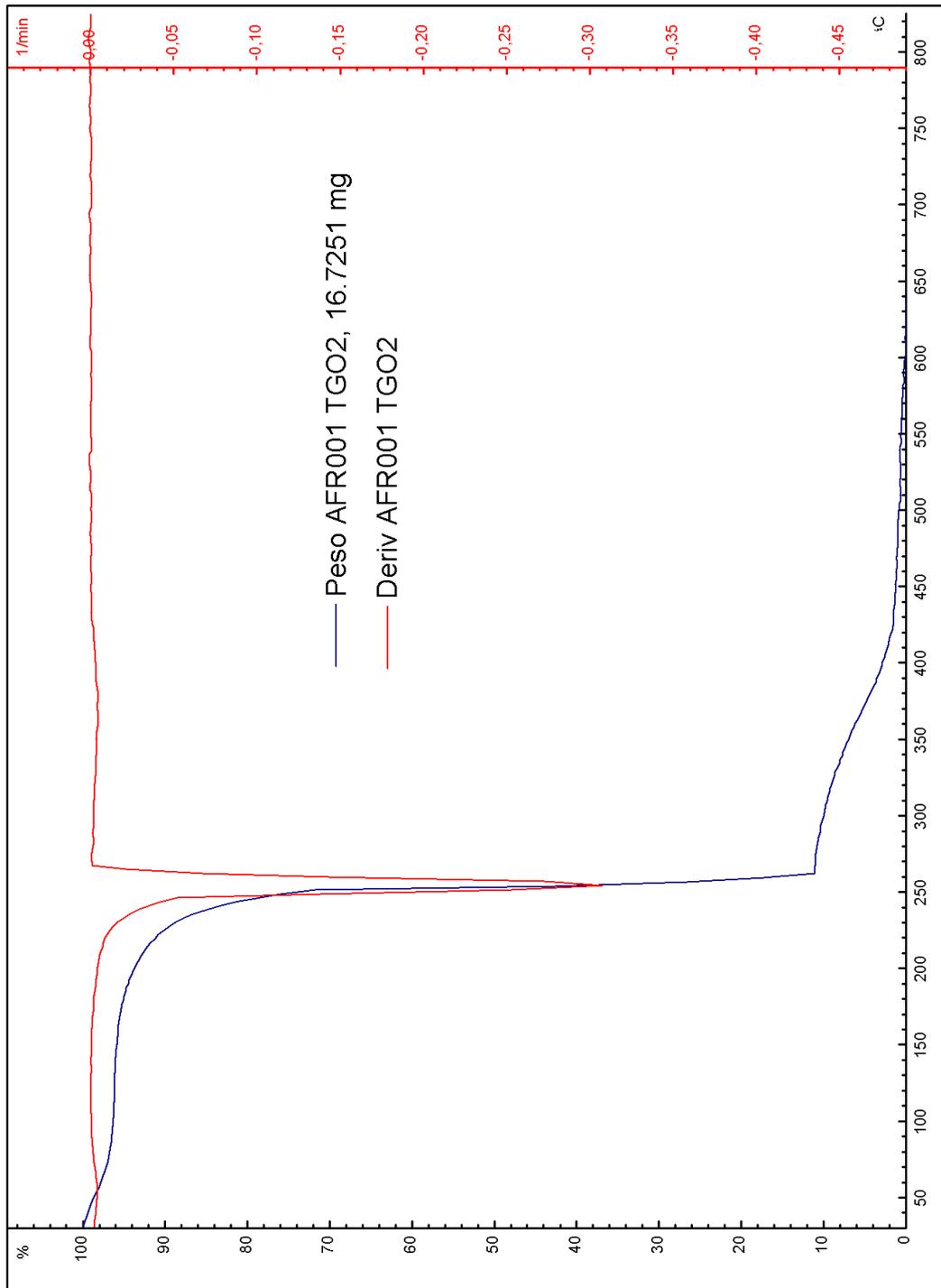


Figura D. 19: Curva obtenida en ensayo TG para AFR019



E. Gráficas de TG con O<sub>2</sub>Figura E. 1: Curva obtenida en ensayo TG con O<sub>2</sub> para AFR001

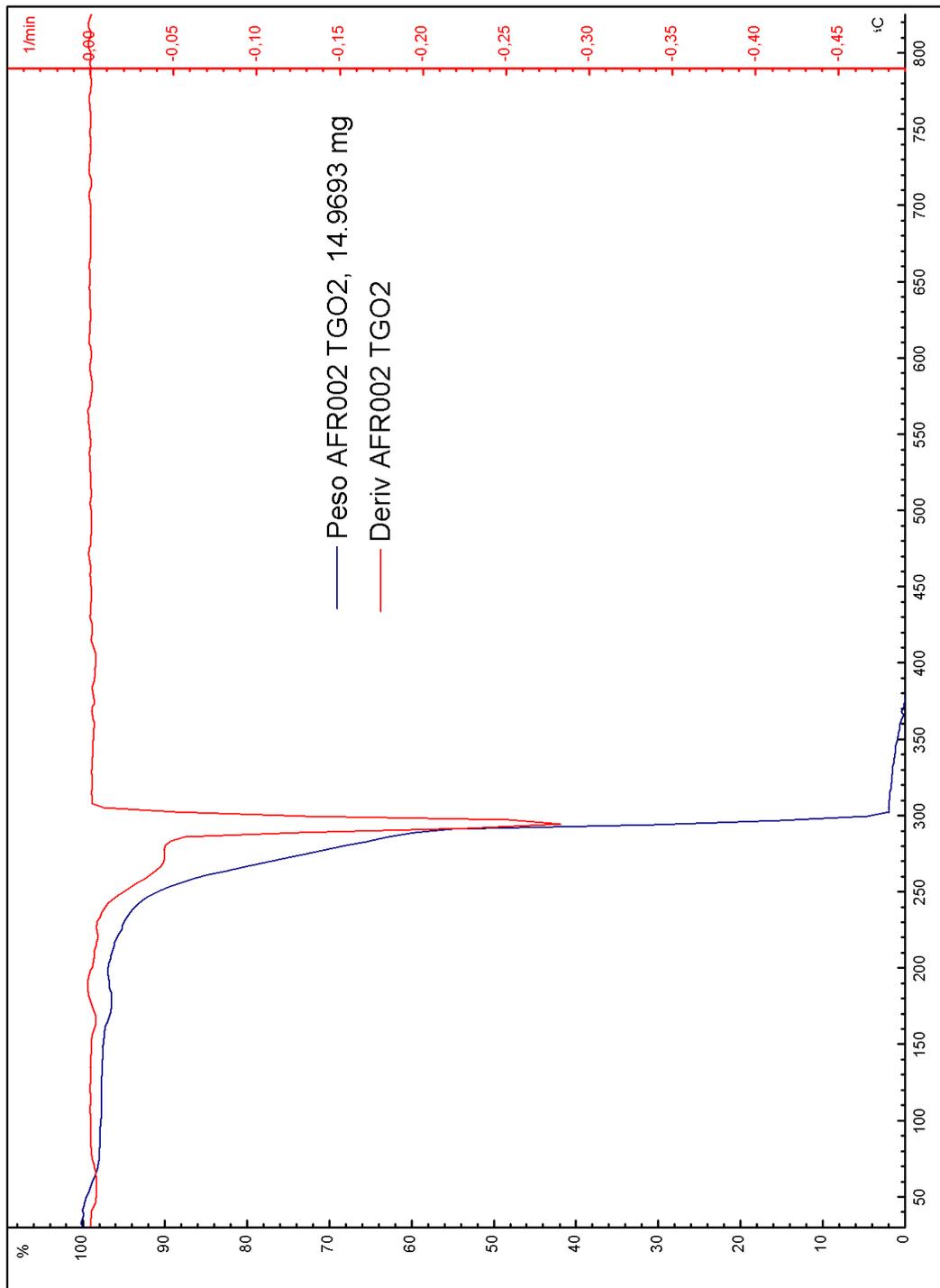


Figura E. 2: Curva obtenida en ensayo TG con O<sub>2</sub> para AFR002

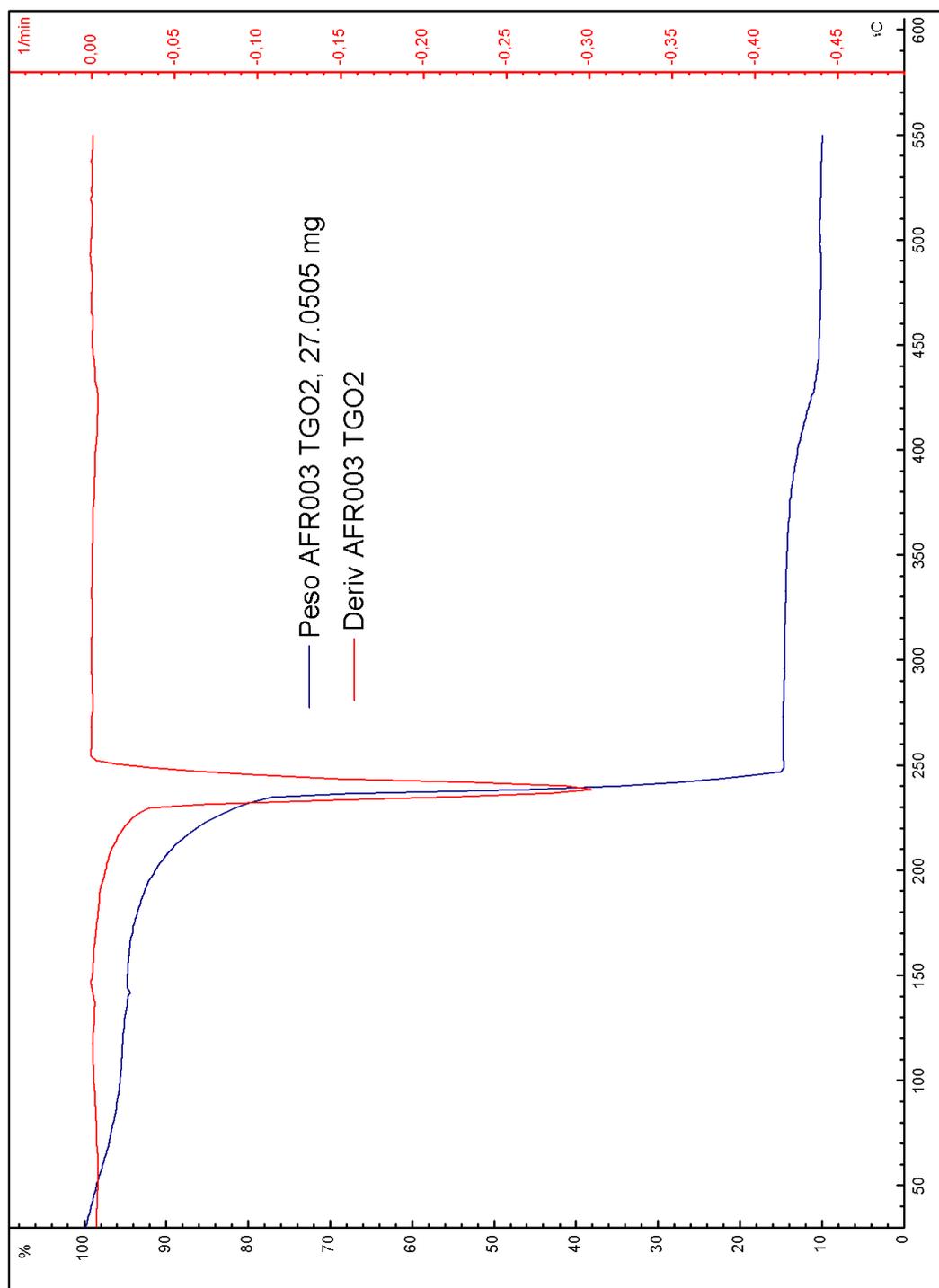


Figura E. 3: Curva obtenida en ensayo TG con O<sub>2</sub> para AFR003

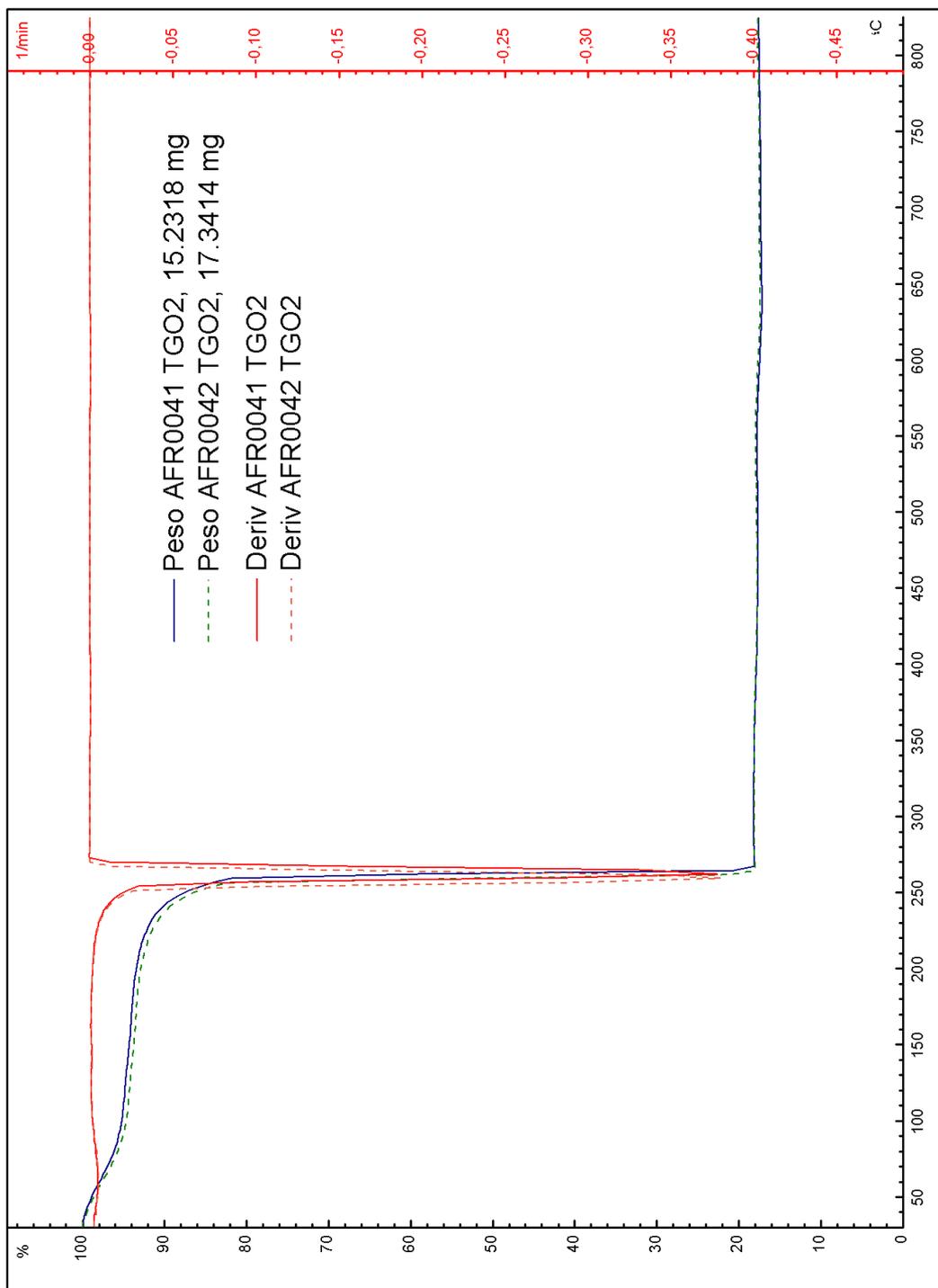


Figura E. 4: Curva obtenida en ensayo TG con O<sub>2</sub> para AFR004

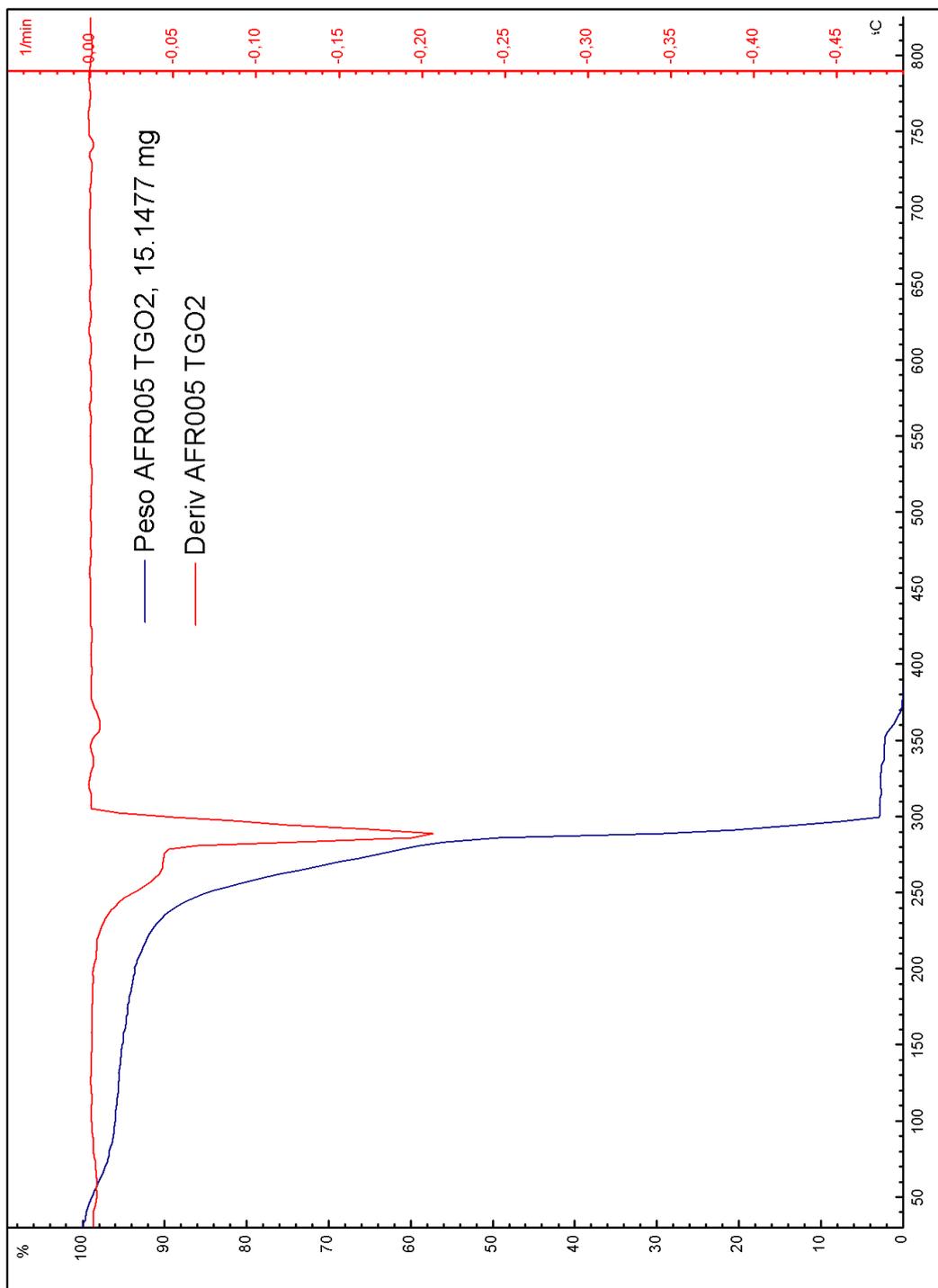


Figura E. 5: Curva obtenida en ensayo TG con O2 para AFR005

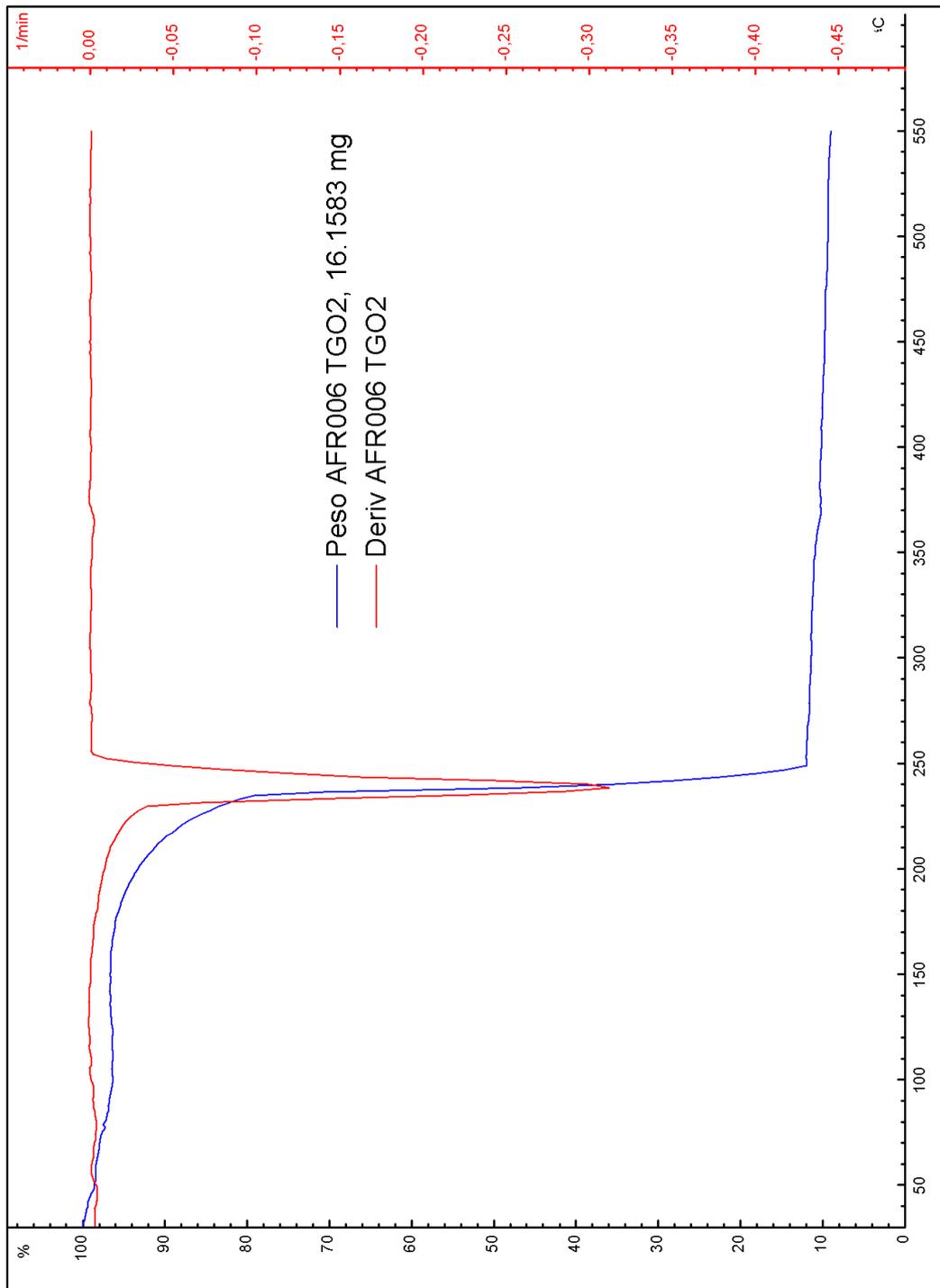


Figura E. 6: Curva obtenida en ensayo TG con O<sub>2</sub> para AFR006

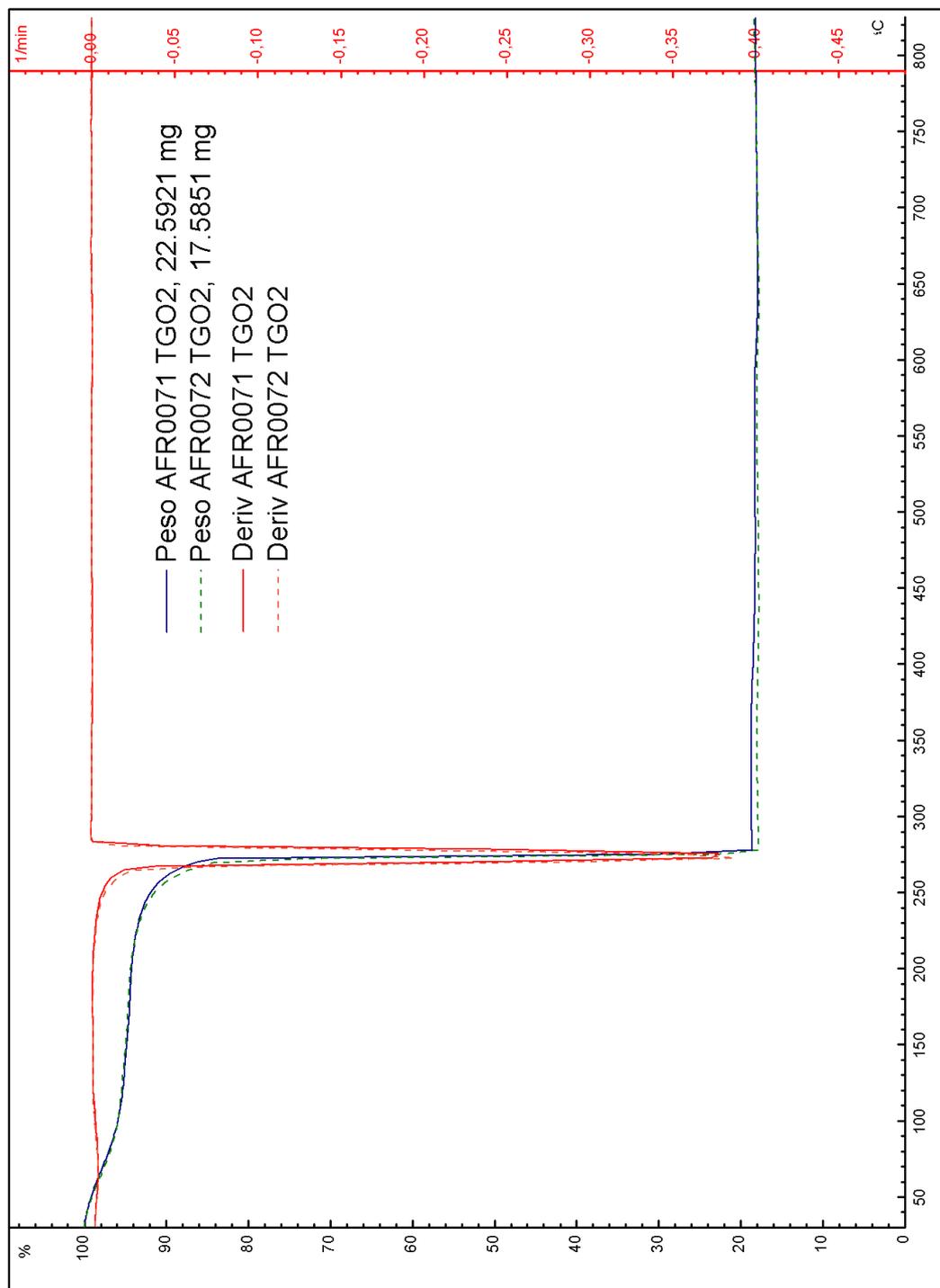


Figura E. 7: Cura obtenida en ensayo TG con O<sub>2</sub> para AFR007

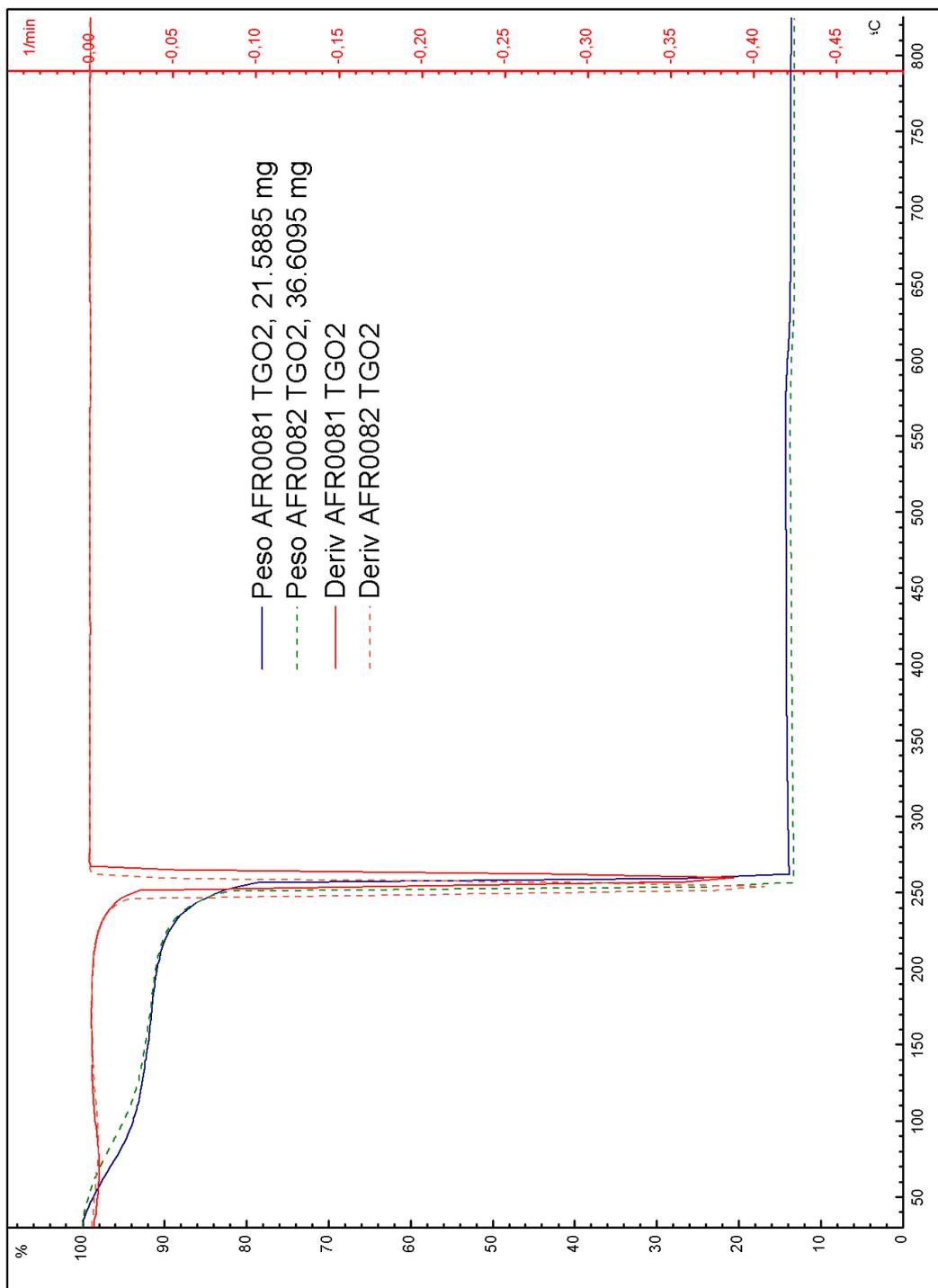


Figura E. 8: Curva obtenida en ensayo TG con O<sub>2</sub> para AFR008

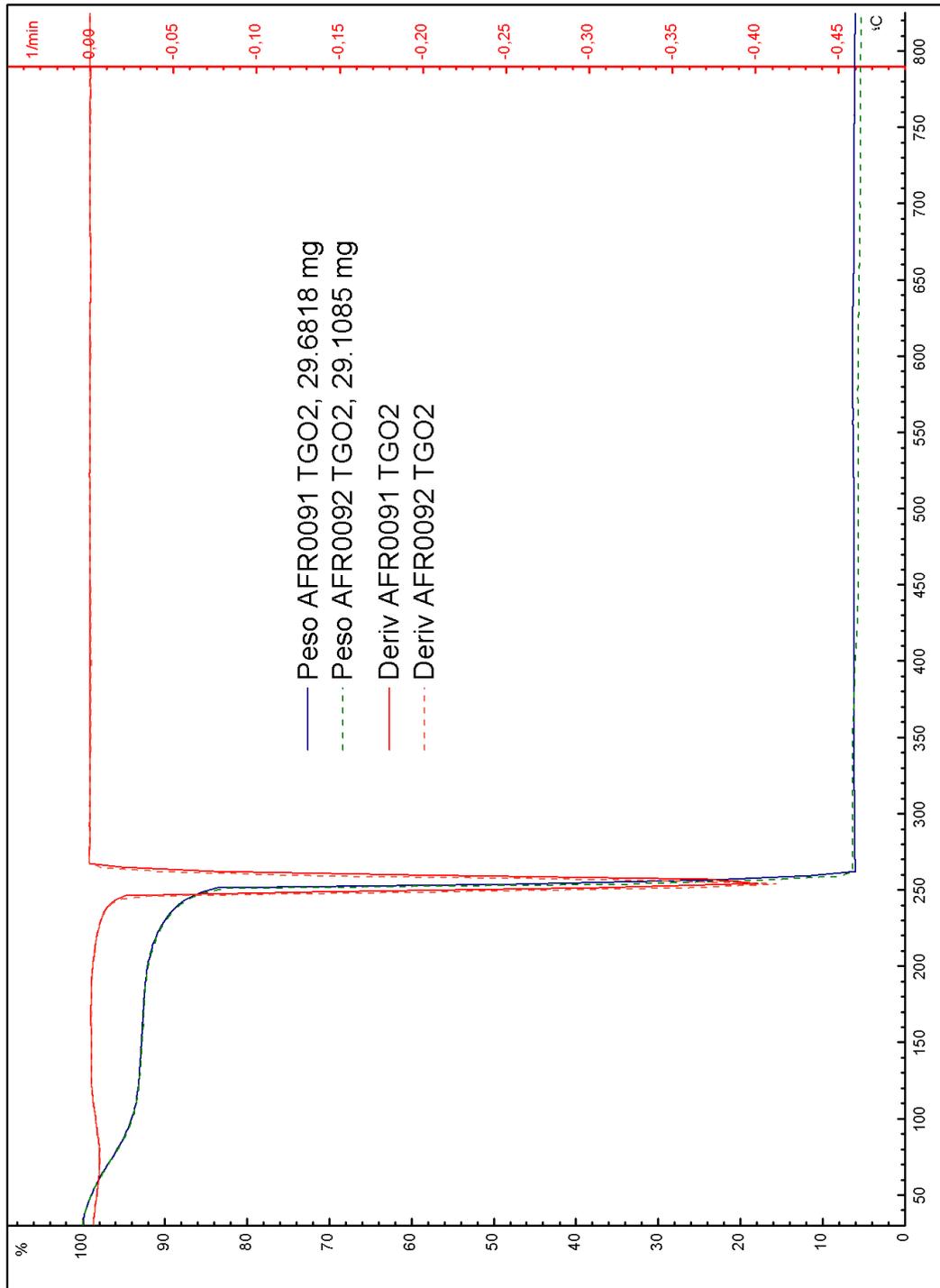


Figura E. 9: Curva obtenida en ensayo TG con O<sub>2</sub> para AFR009

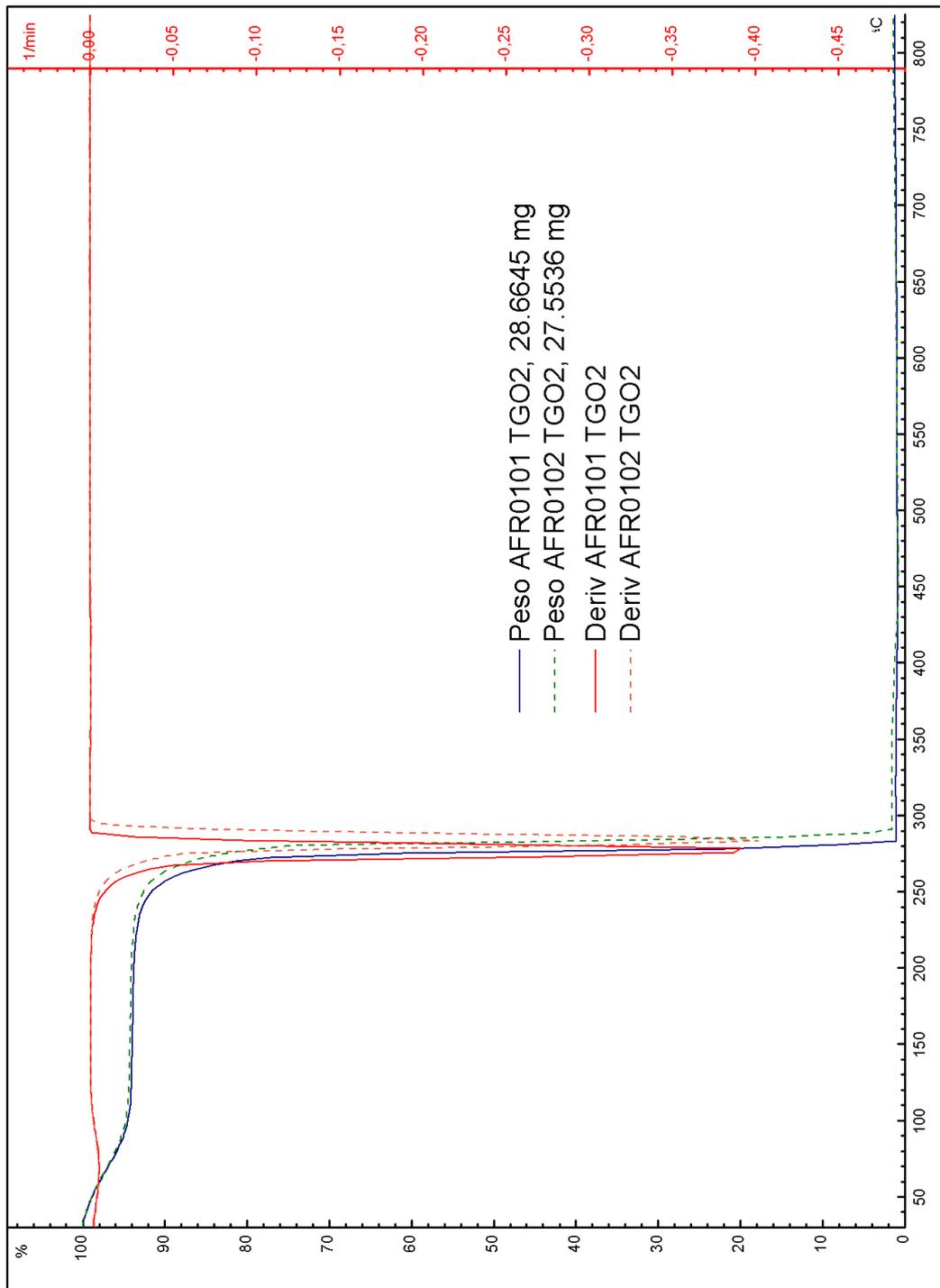


Figura E. 10: Curva obtenida en ensayo TG con O<sub>2</sub> para AFR010

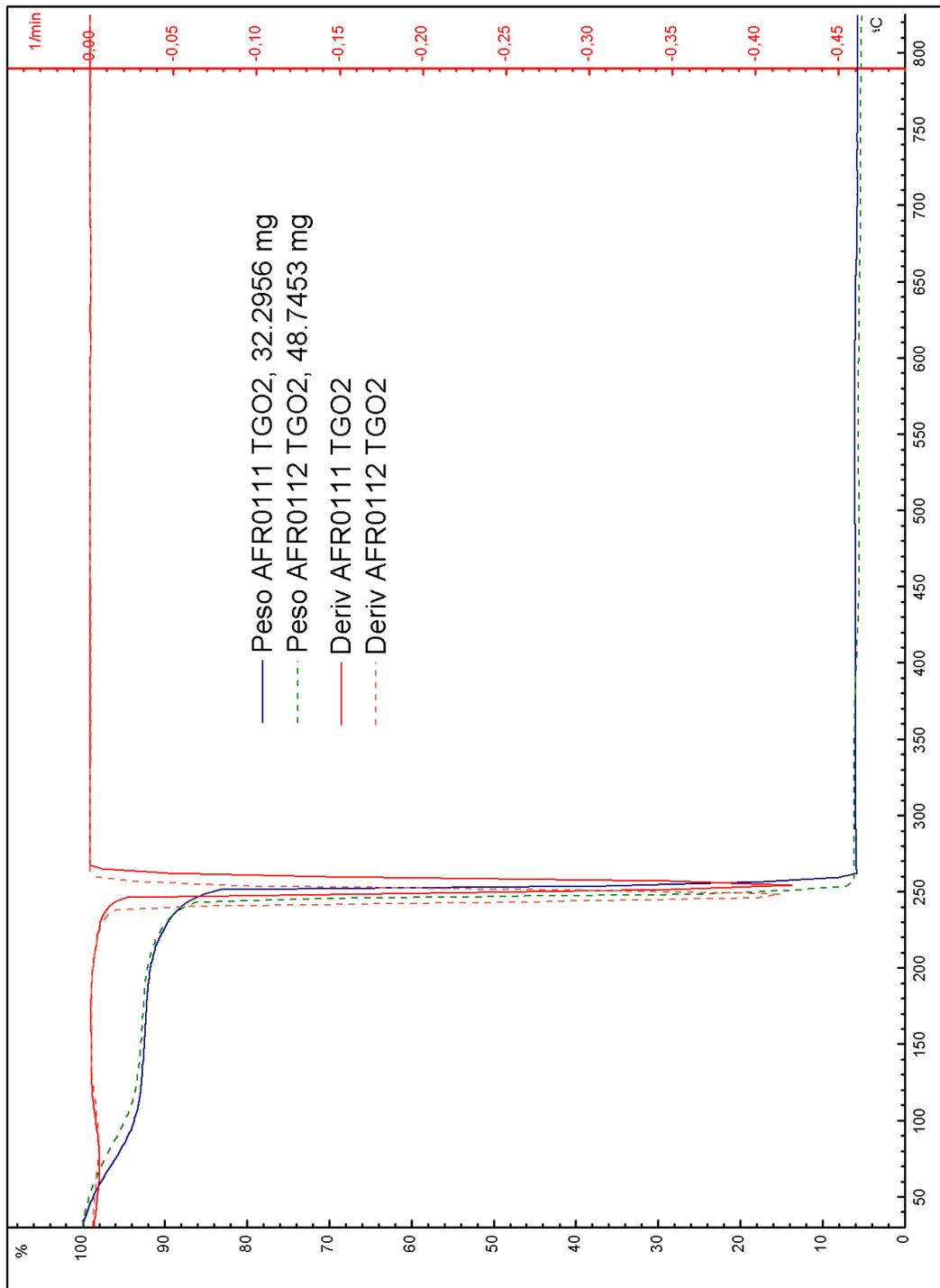


Figura E. 11: Curva obtenida en ensayo TG con O<sub>2</sub> para AFR011

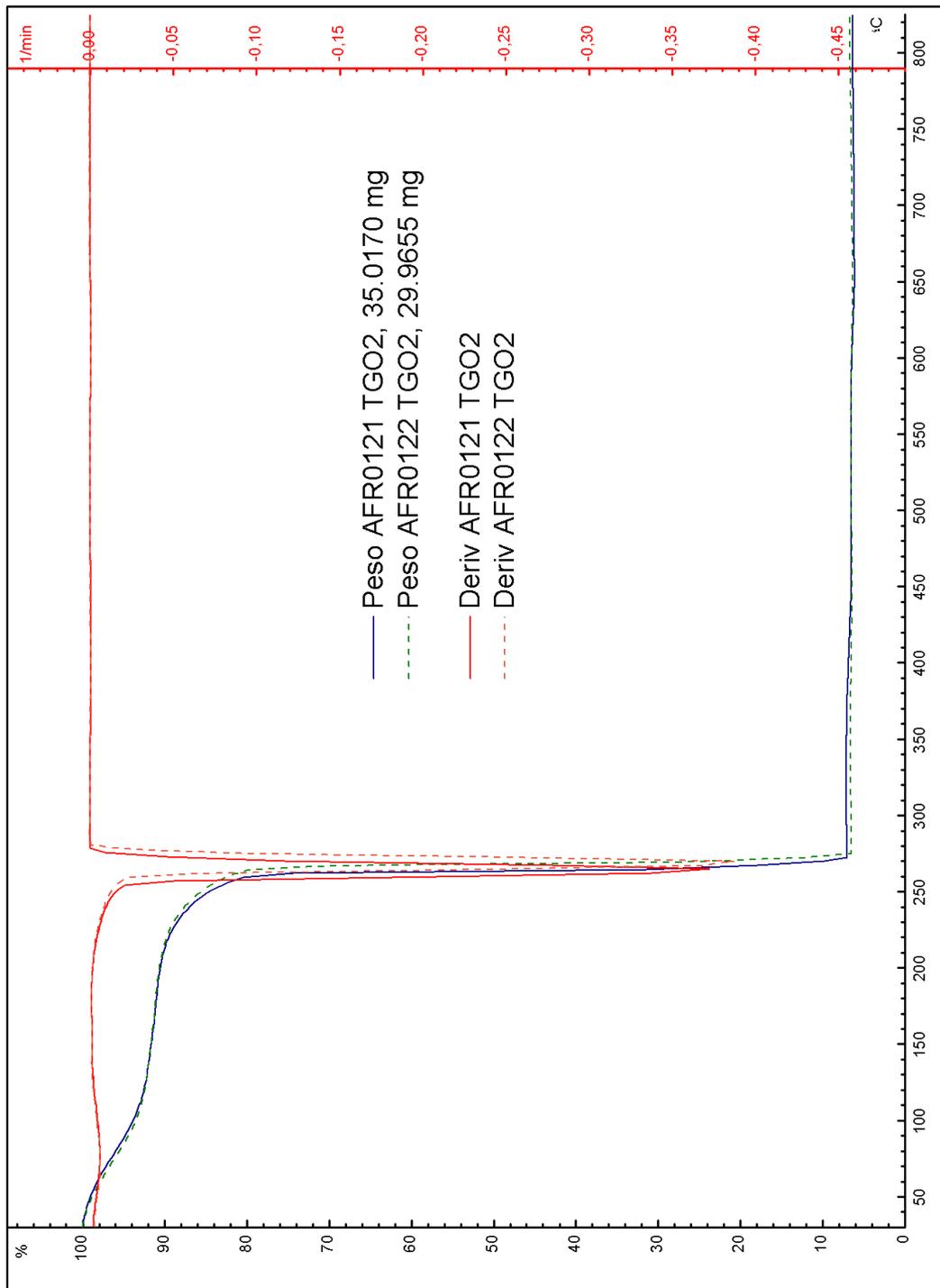


Figura E. 12: Curva obtenida en ensayo TG con O<sub>2</sub> para AFR012

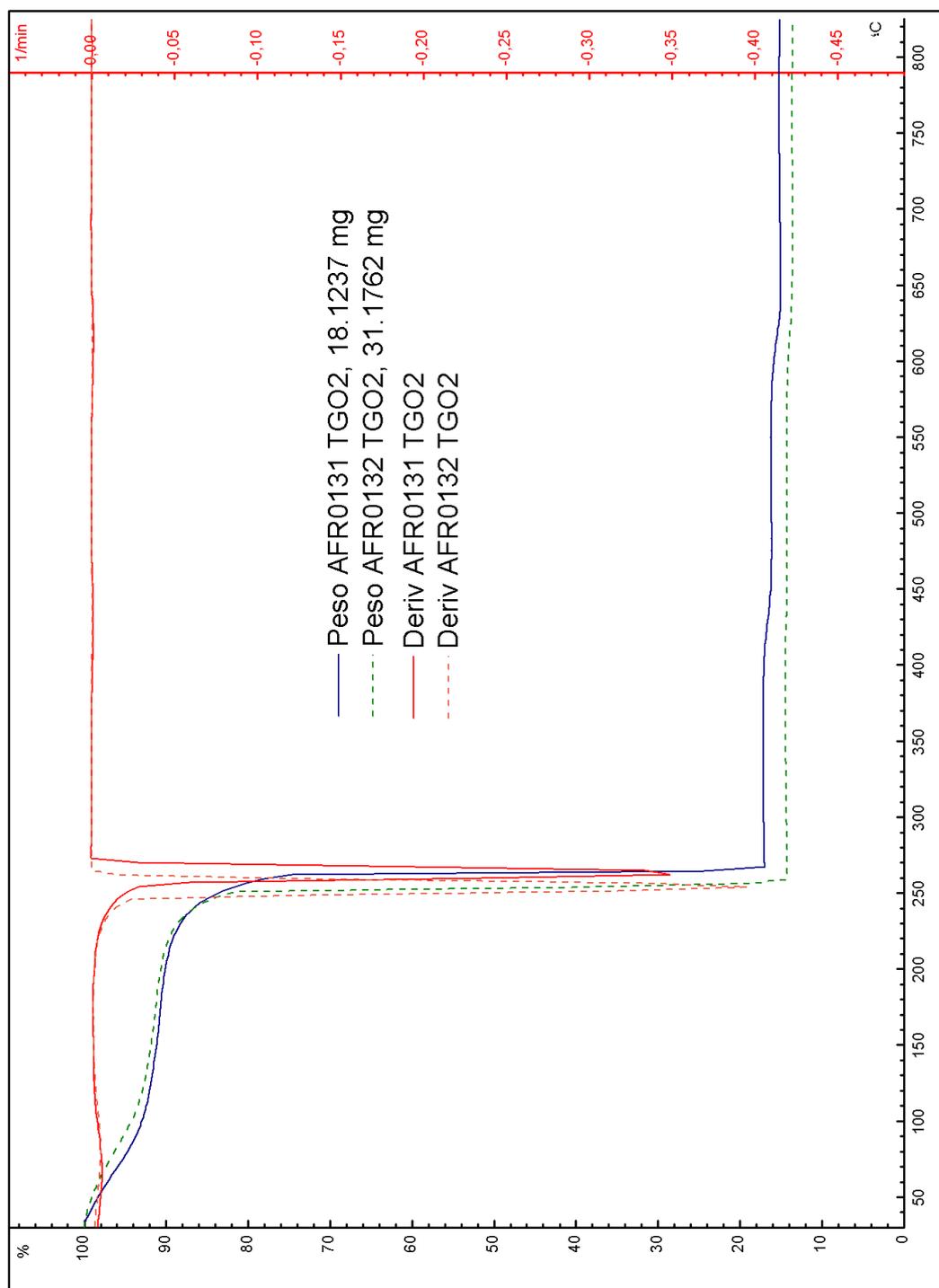


Figura E. 13: Curva obtenida en ensayo TG con O<sub>2</sub> para AFR013

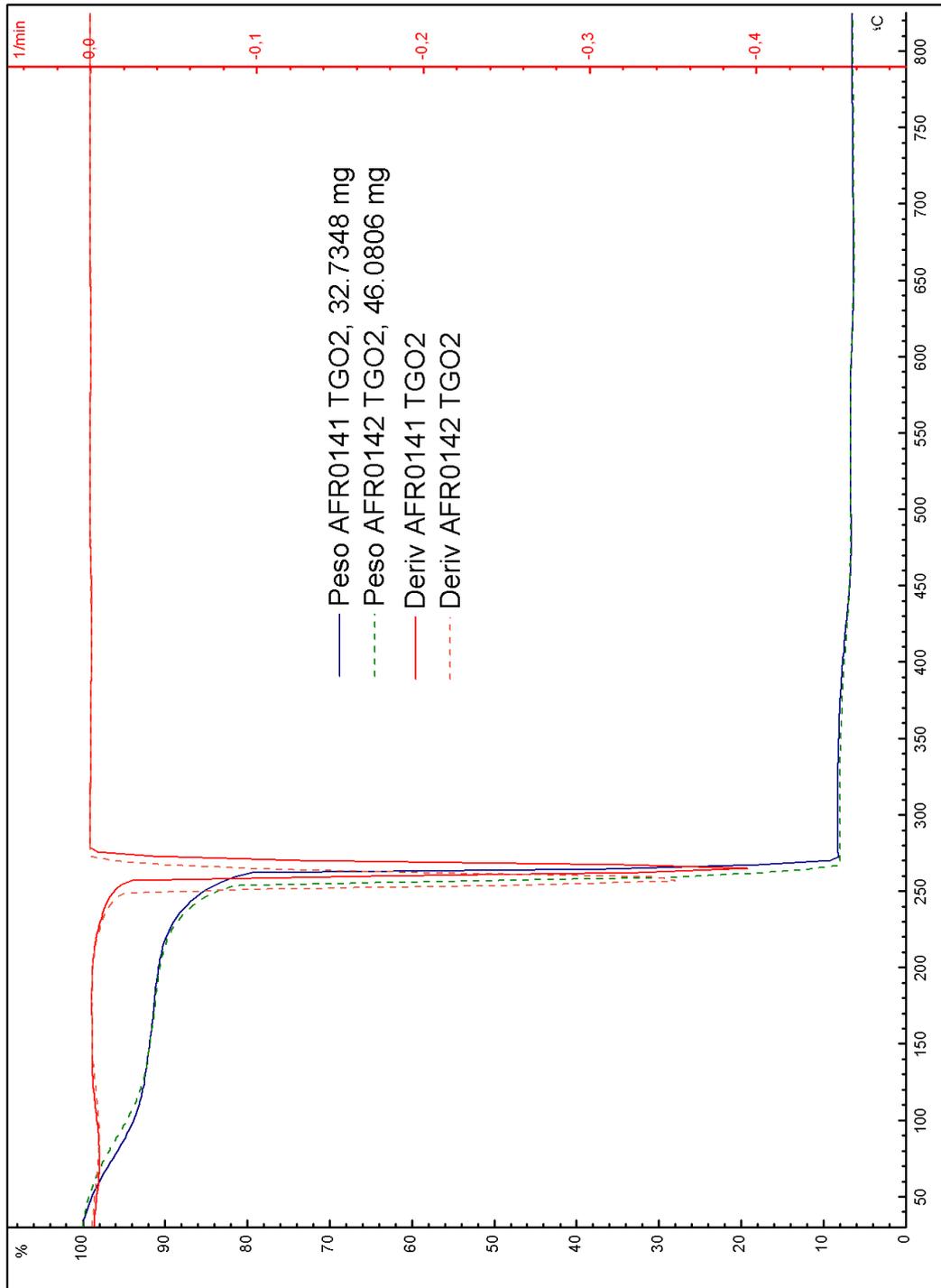


Figura E. 14: Curva obtenida en ensayo TG para AFR014

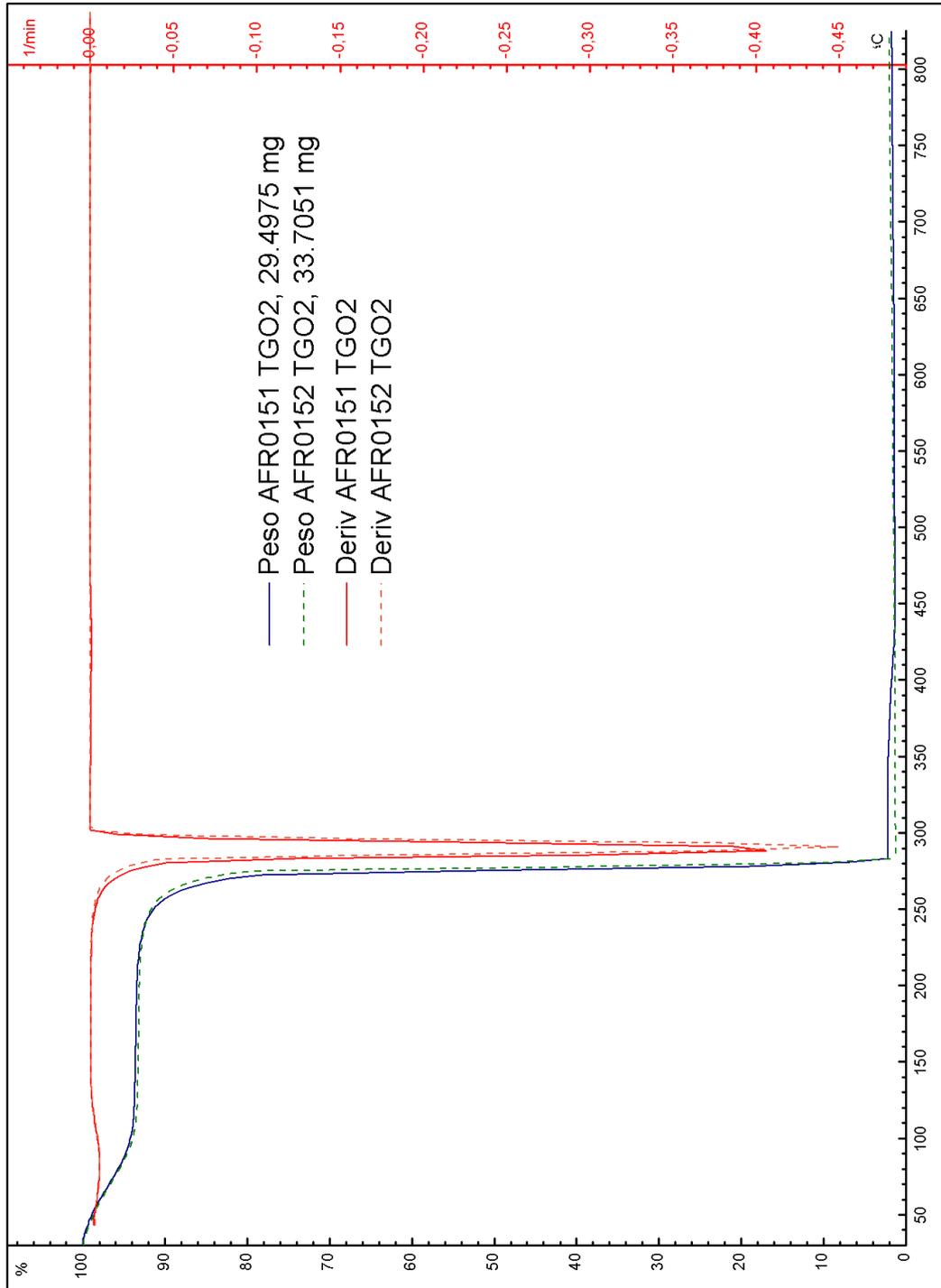


Figura E. 15: Curva obtenida en ensayo TG con O<sub>2</sub> para AFR015

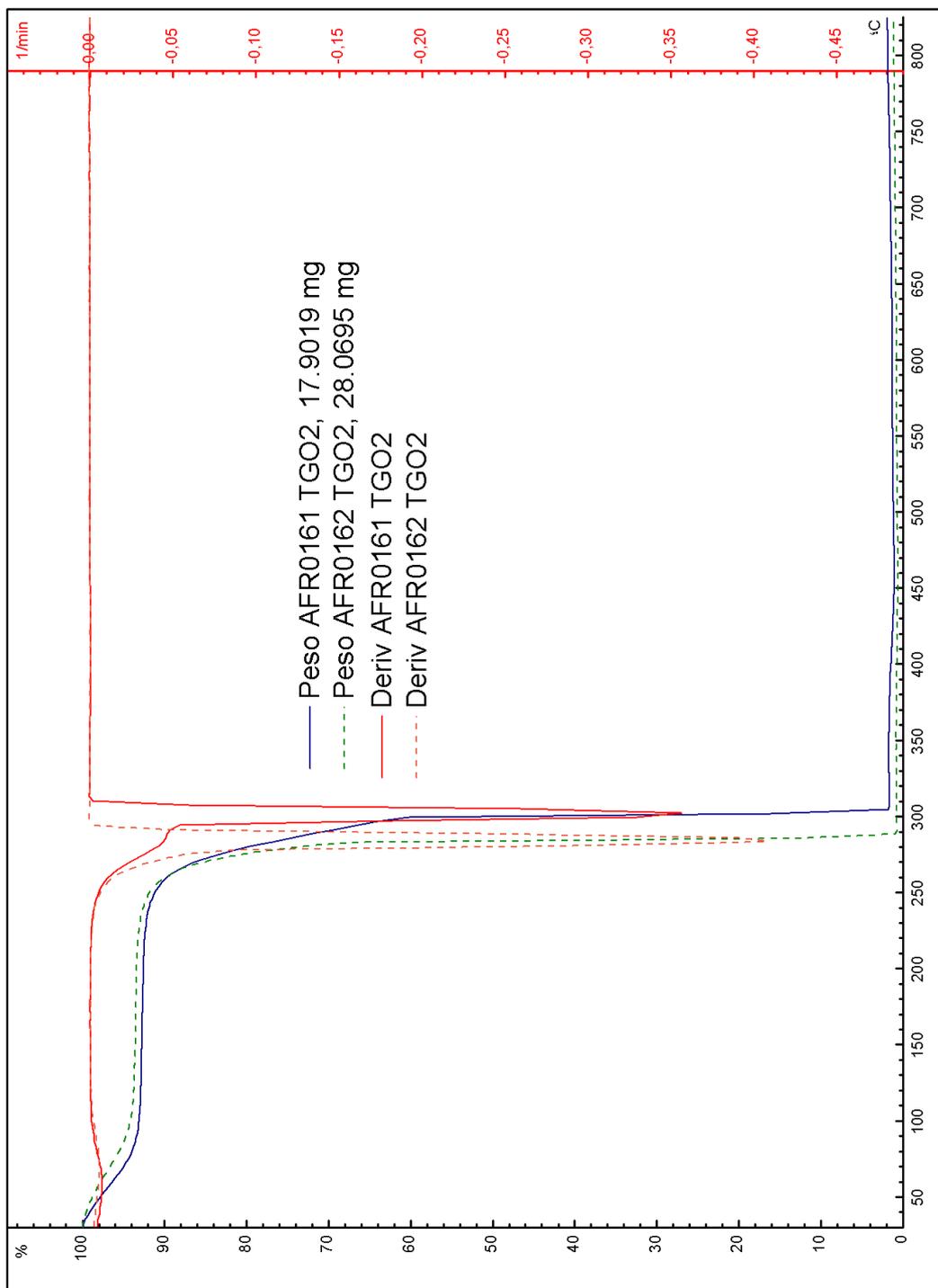


Figura E. 16: Curva obtenida en ensayo TG con O<sub>2</sub> para AFR016

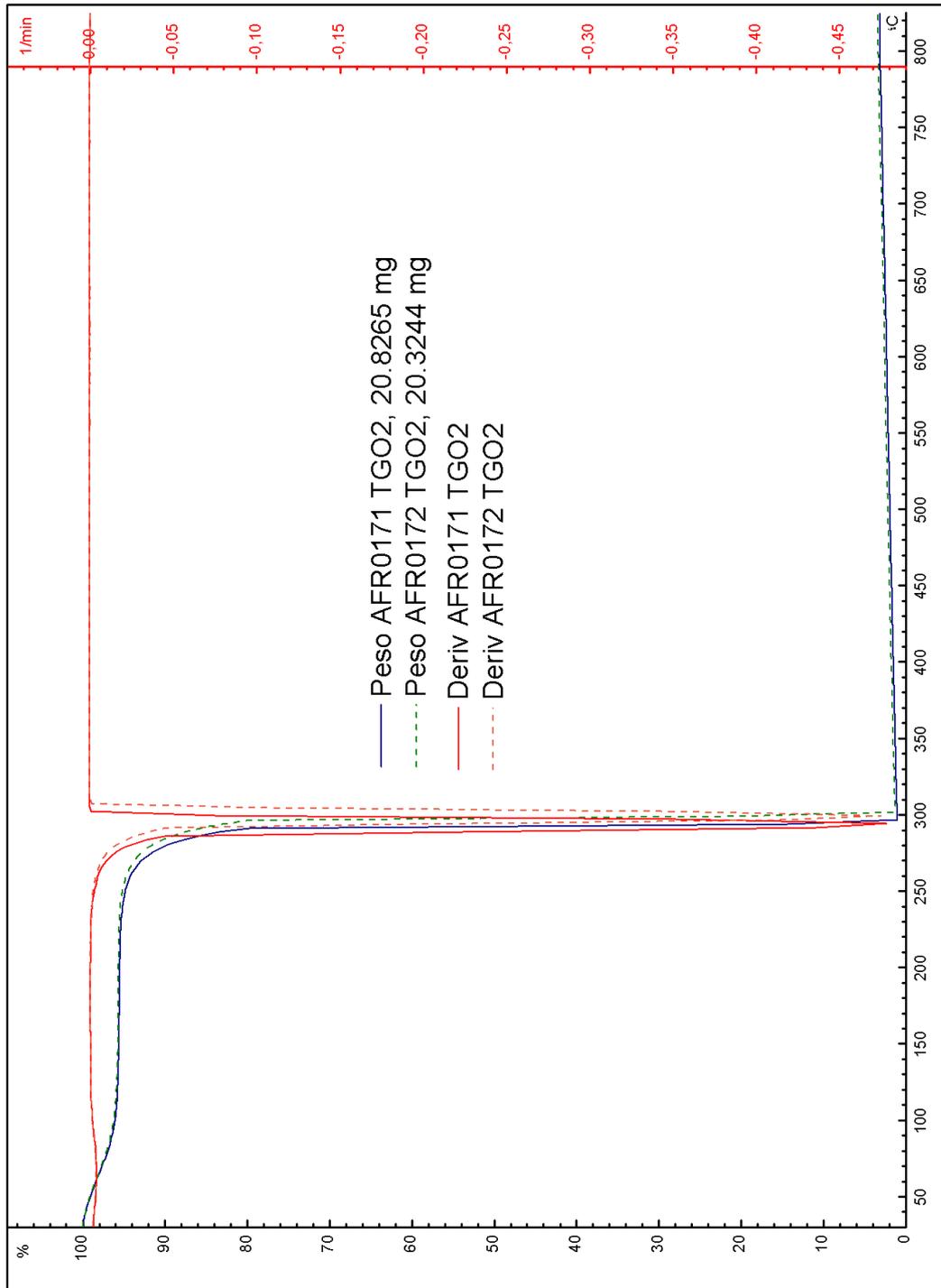


Figura E. 17: Curva obtenida en ensayo TG con O<sub>2</sub> para AFR017

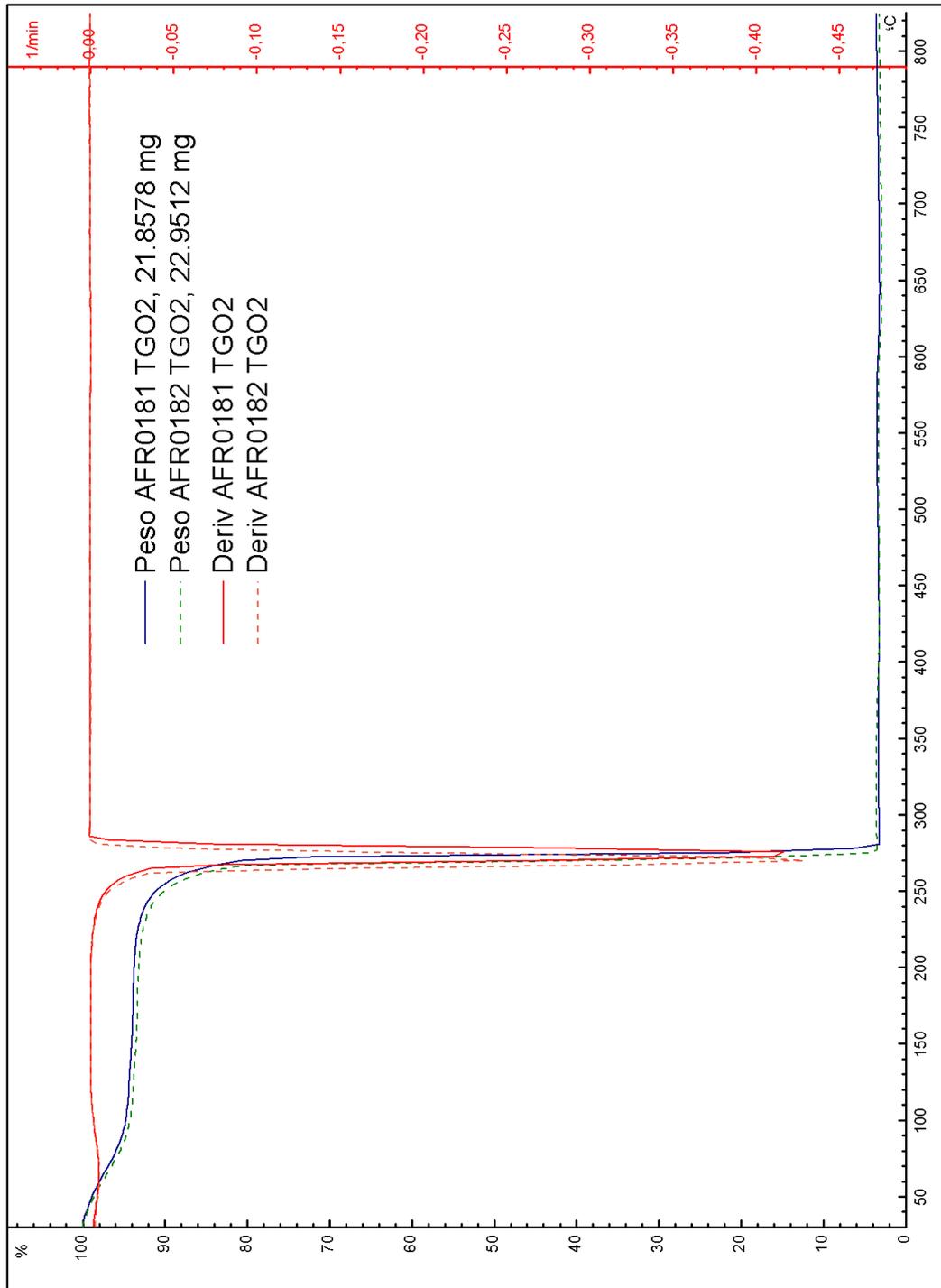


Figura E. 18: Curva obtenida en ensayo TG con O<sub>2</sub> para AFR018

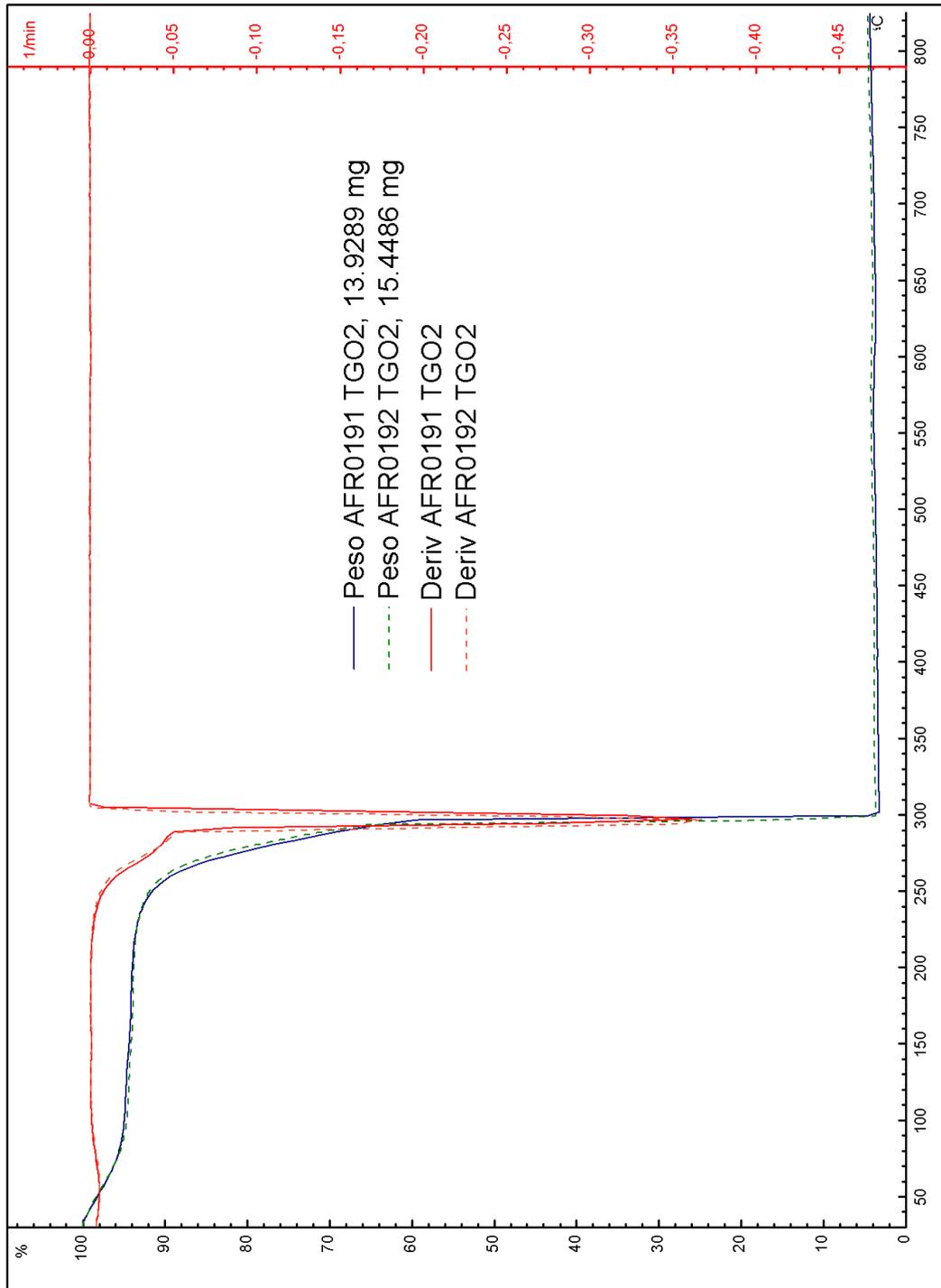
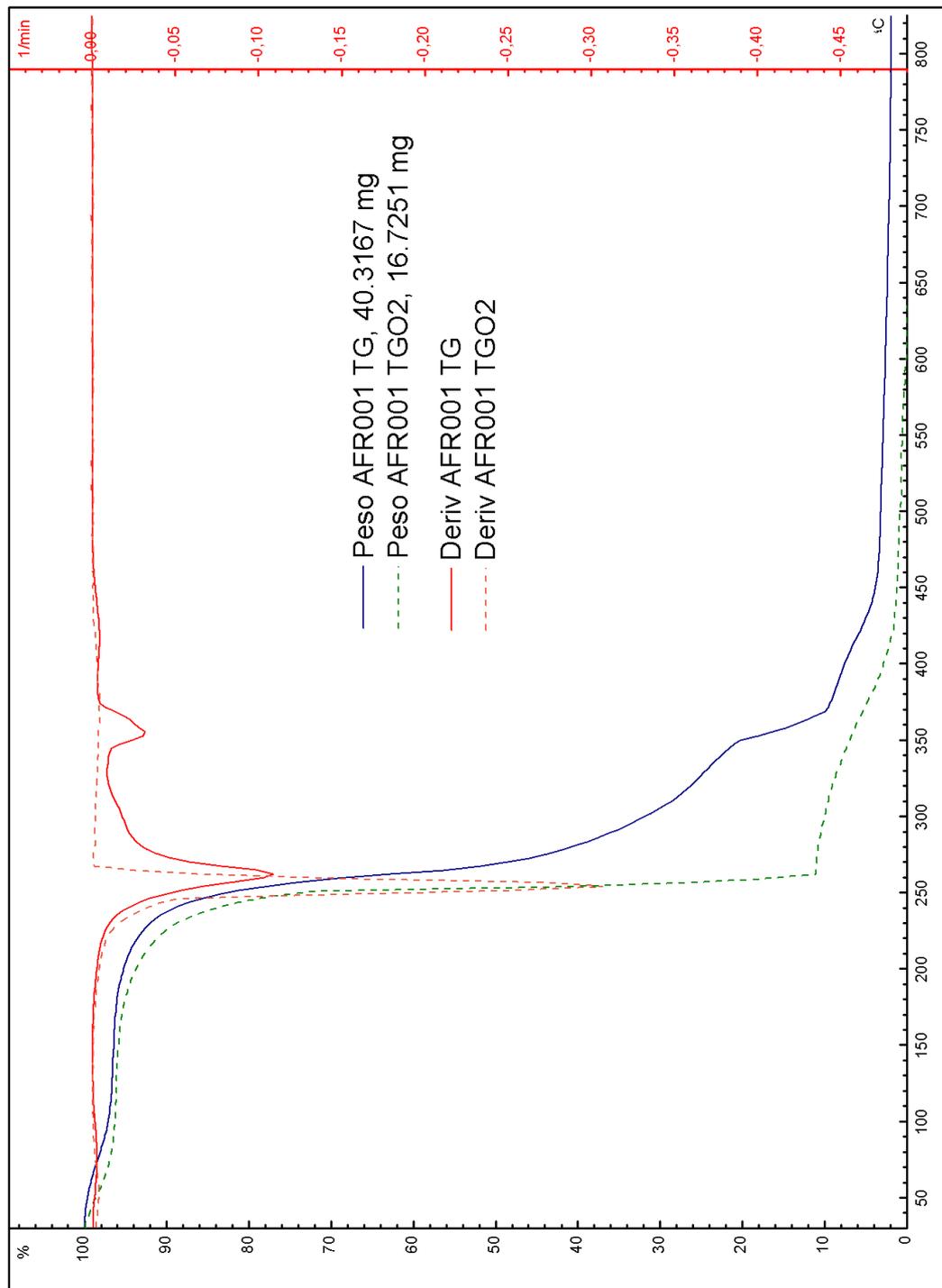


Figura E. 19: Curva obtenida en ensayo TG con O<sub>2</sub> para AFR019



## F. Gráficas comparativas TG – TGO2

Figura F. 1: Curva comparativa ensayos TG – TG con O<sub>2</sub> para AFR001

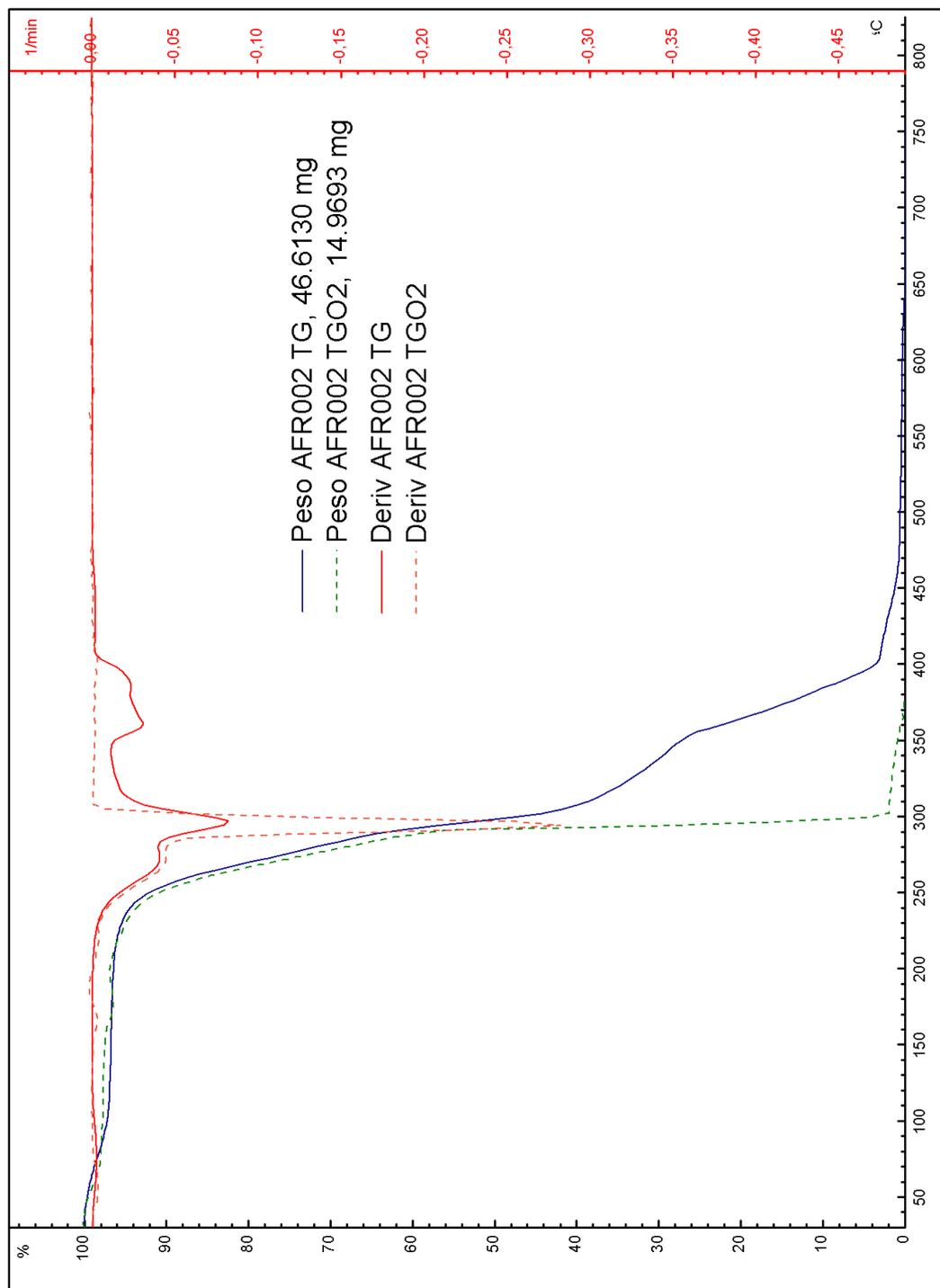


Figura F. 2: Curva comparativa ensayos TG – TG con O<sub>2</sub> para AFR002

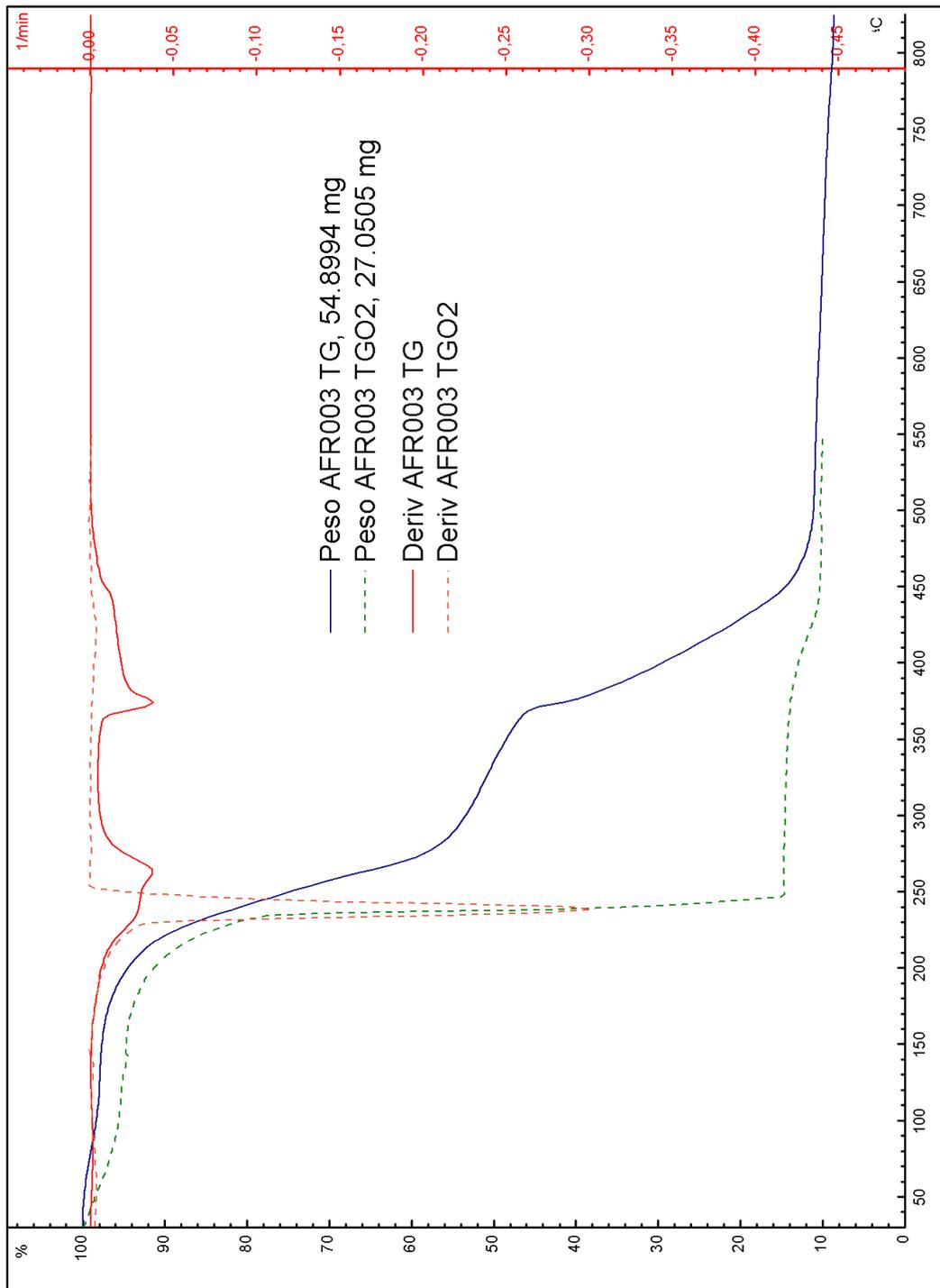


Figura F. 3: Curva comparativa ensayos TG – TG con O<sub>2</sub> para AFR003

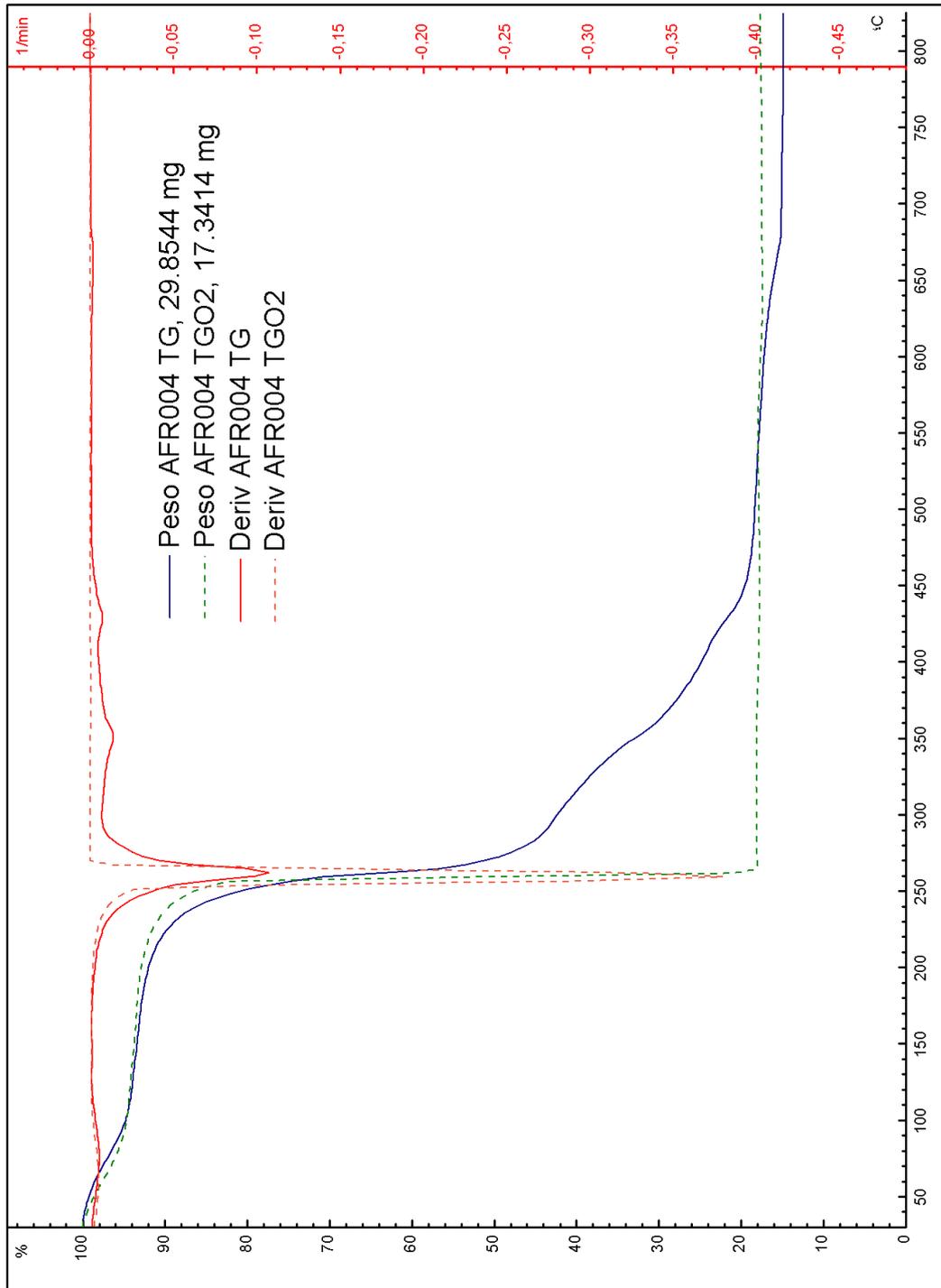


Figura F. 4: Curva comparativa ensayos TG – TG con O<sub>2</sub> para AFR004

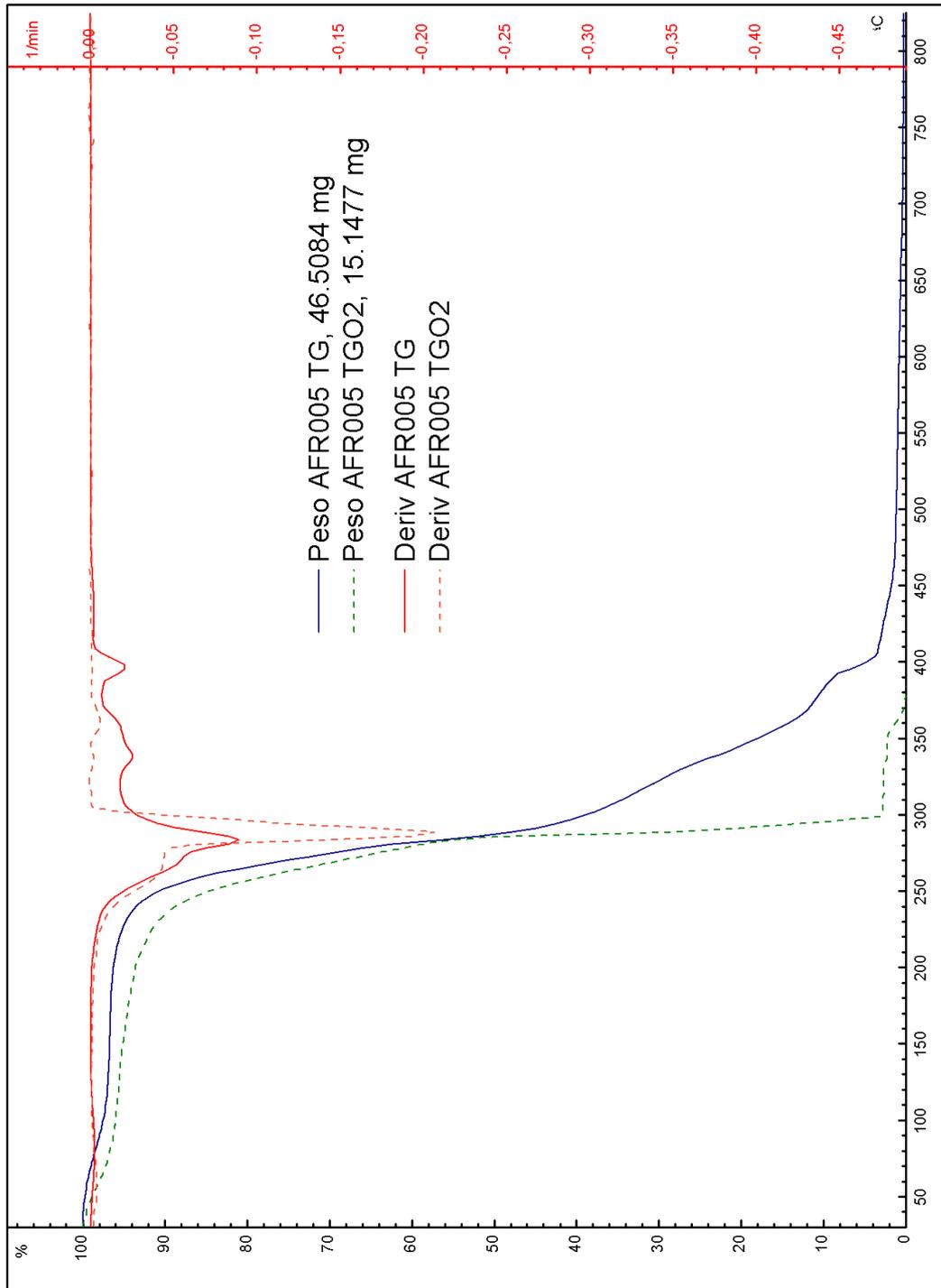


Figura F. 5: Curva comparativa ensayos TG – TG con O<sub>2</sub> para AFR005

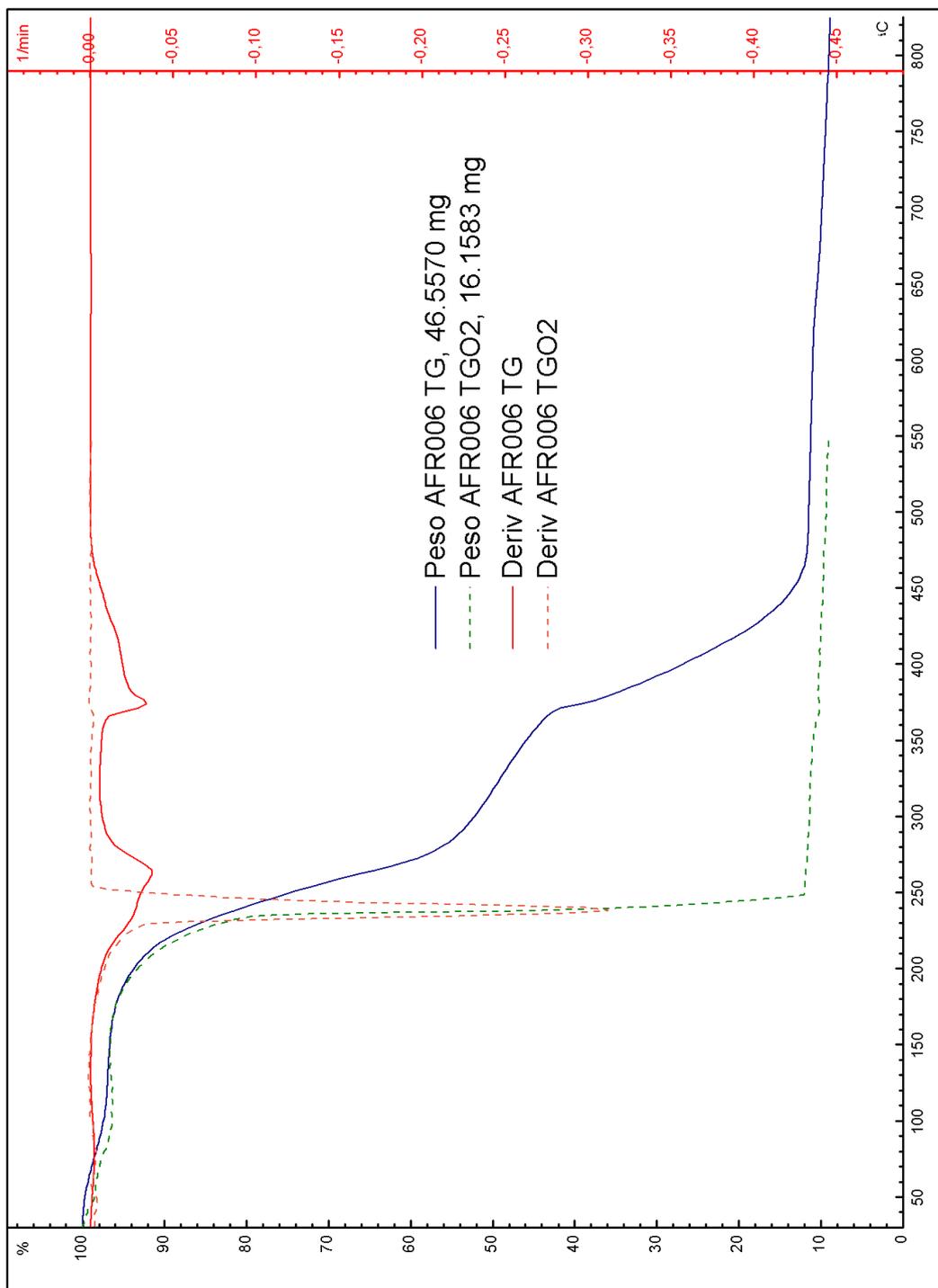


Figura F. 6: Curva comparativa ensayos TG – TG con O<sub>2</sub> para AFR006

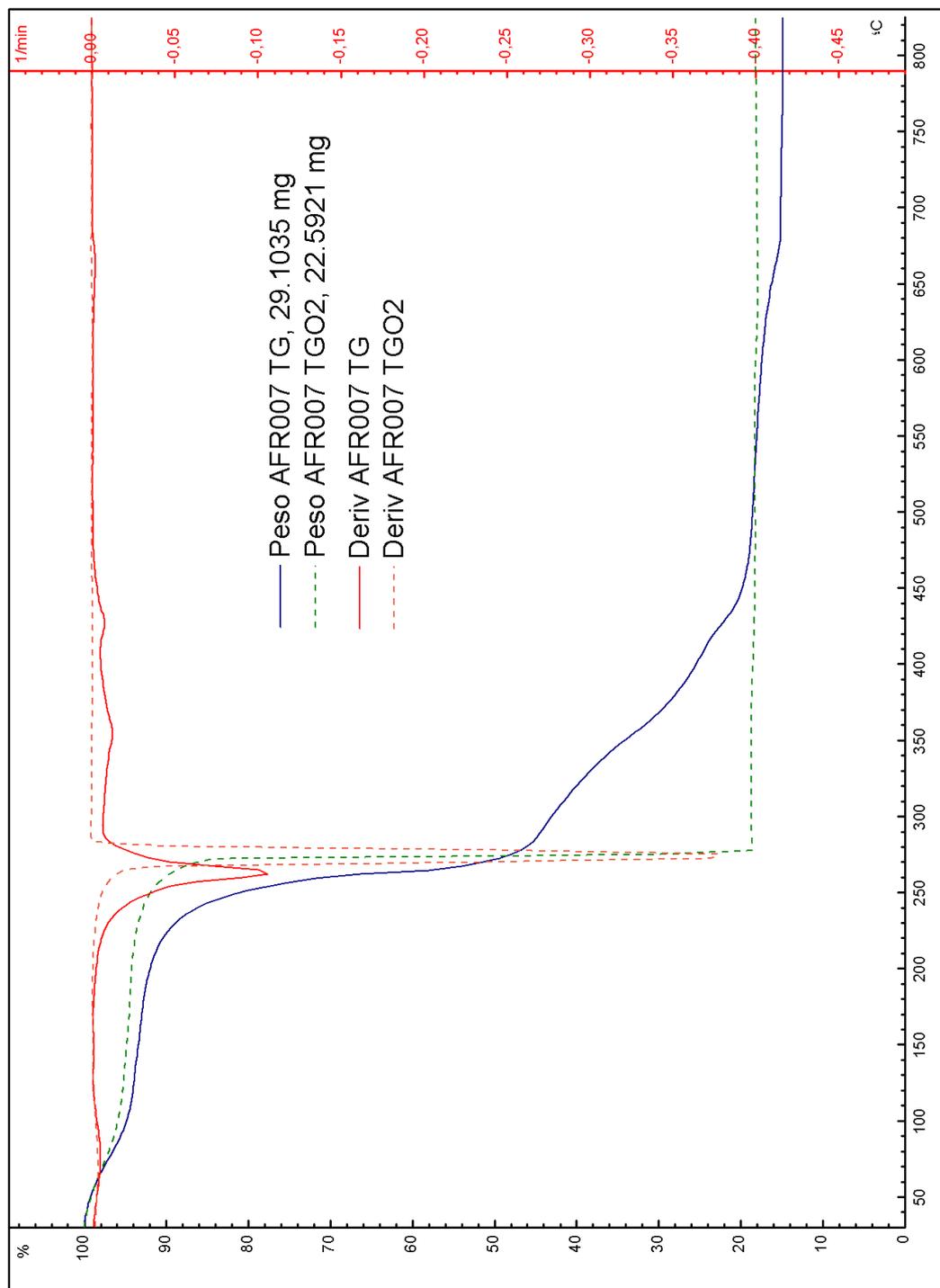


Figura F. 7: Curva comparativa ensayos TG – TG con O<sub>2</sub> para AFR007

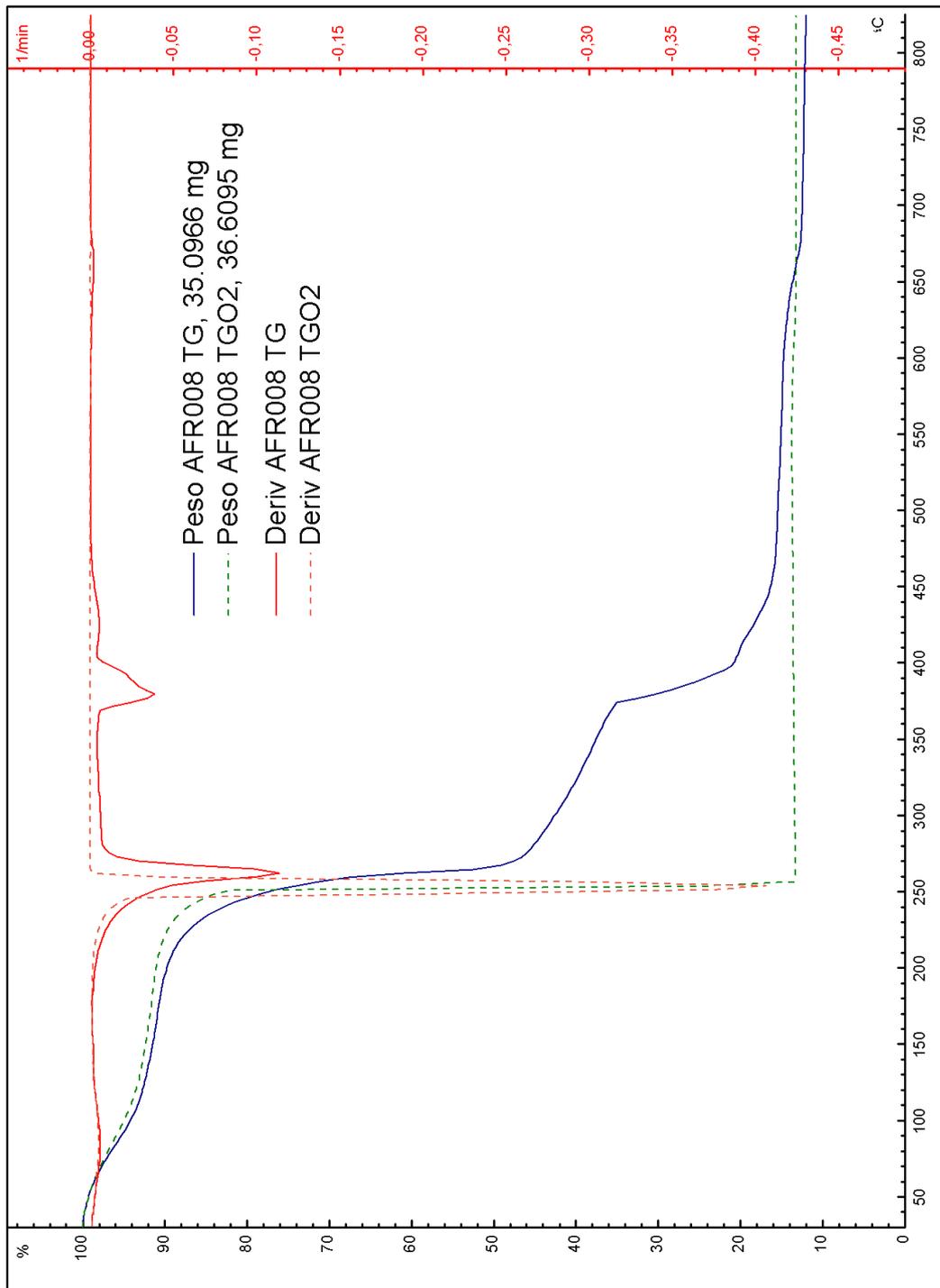


Figura F. 8: Curva comparativa ensayos TG – TG con O<sub>2</sub> para AFR008

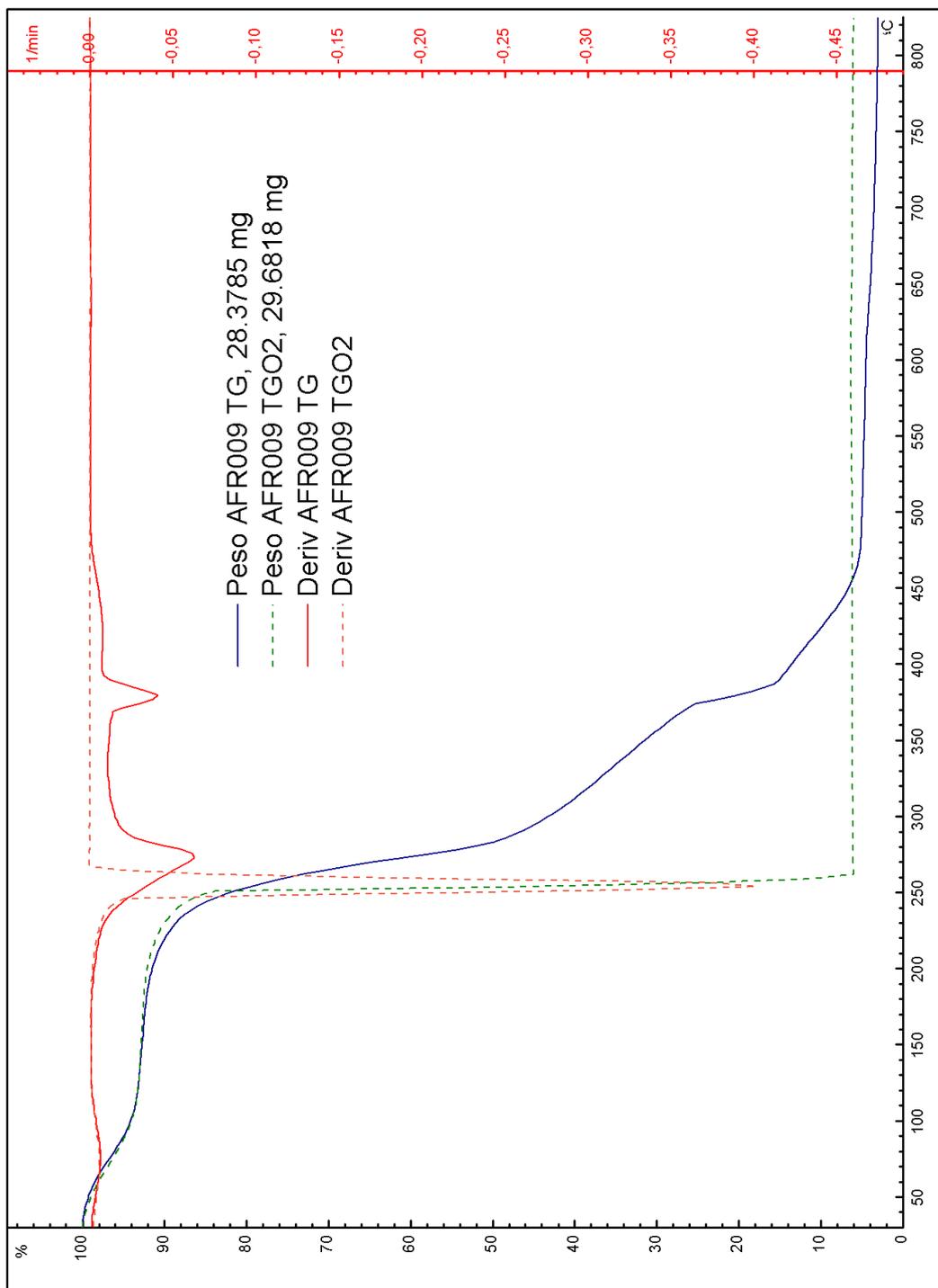


Figura F. 9: Curva comparativa ensayos TG – TG con O<sub>2</sub> para AFR009

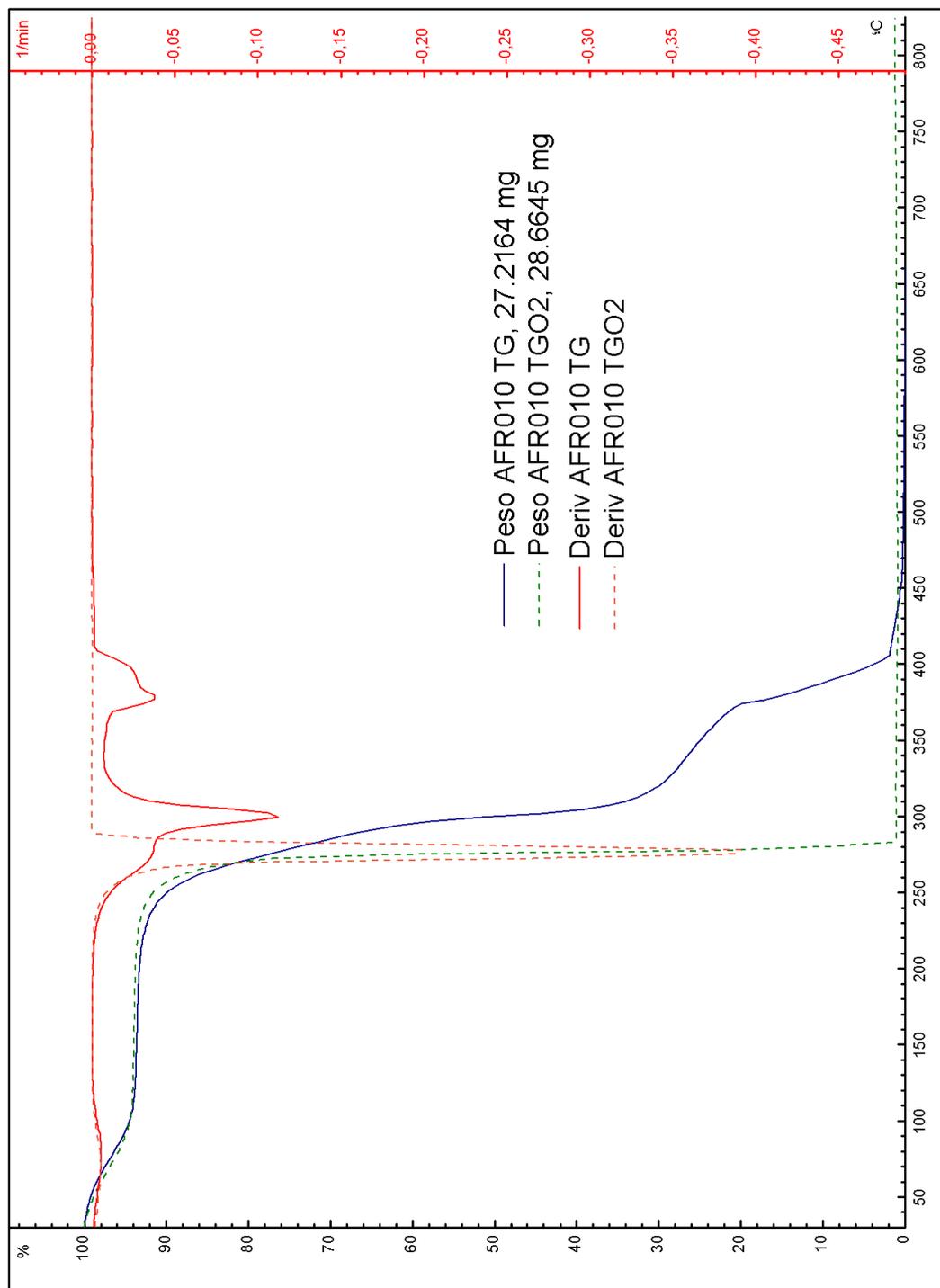


Figura F. 10: Curva comparativa ensayos TG – TG con O<sub>2</sub> para AFR010

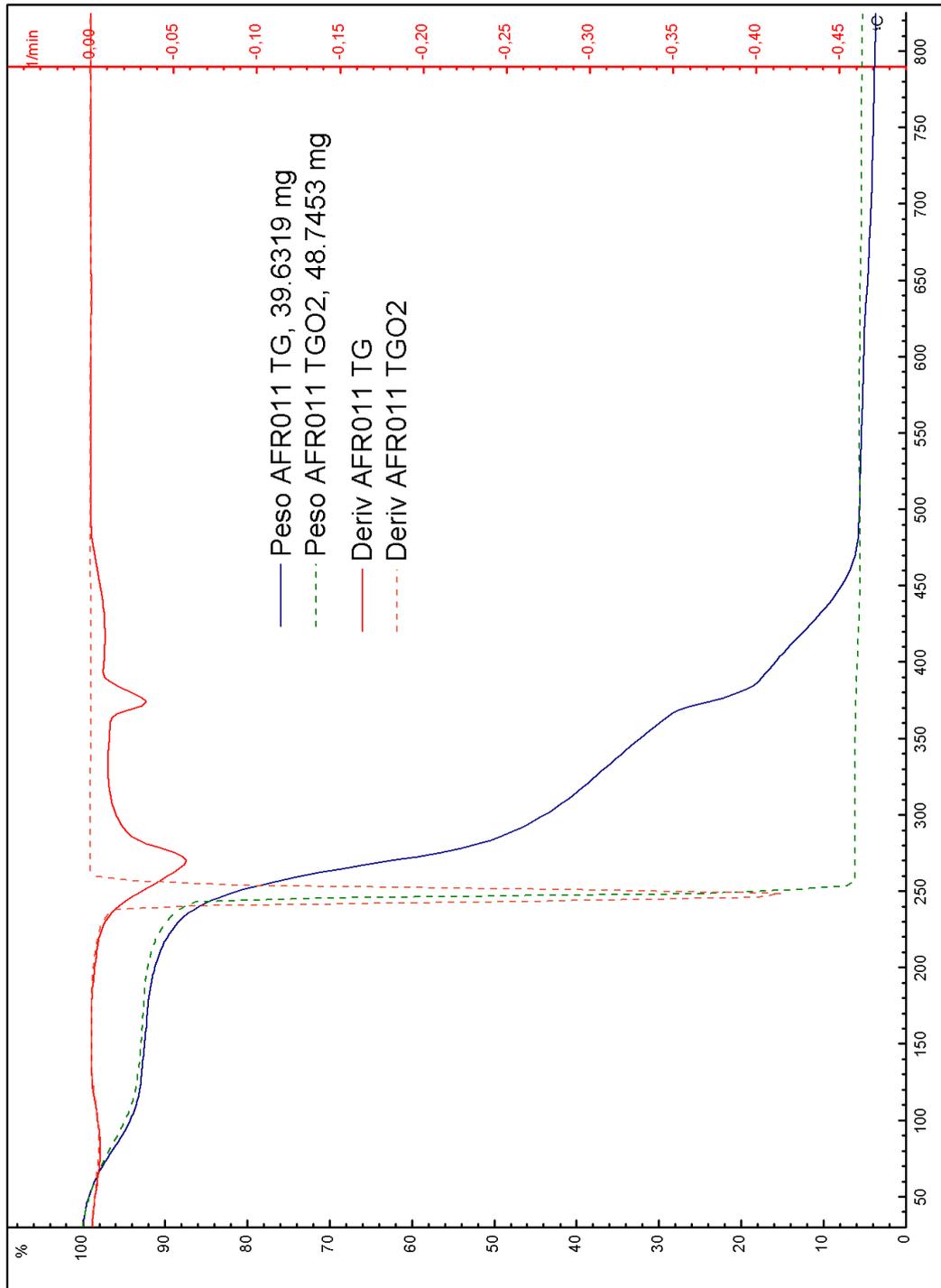


Figura F. 11: Curva comparativa ensayos TG – TG con O<sub>2</sub> para AFR011

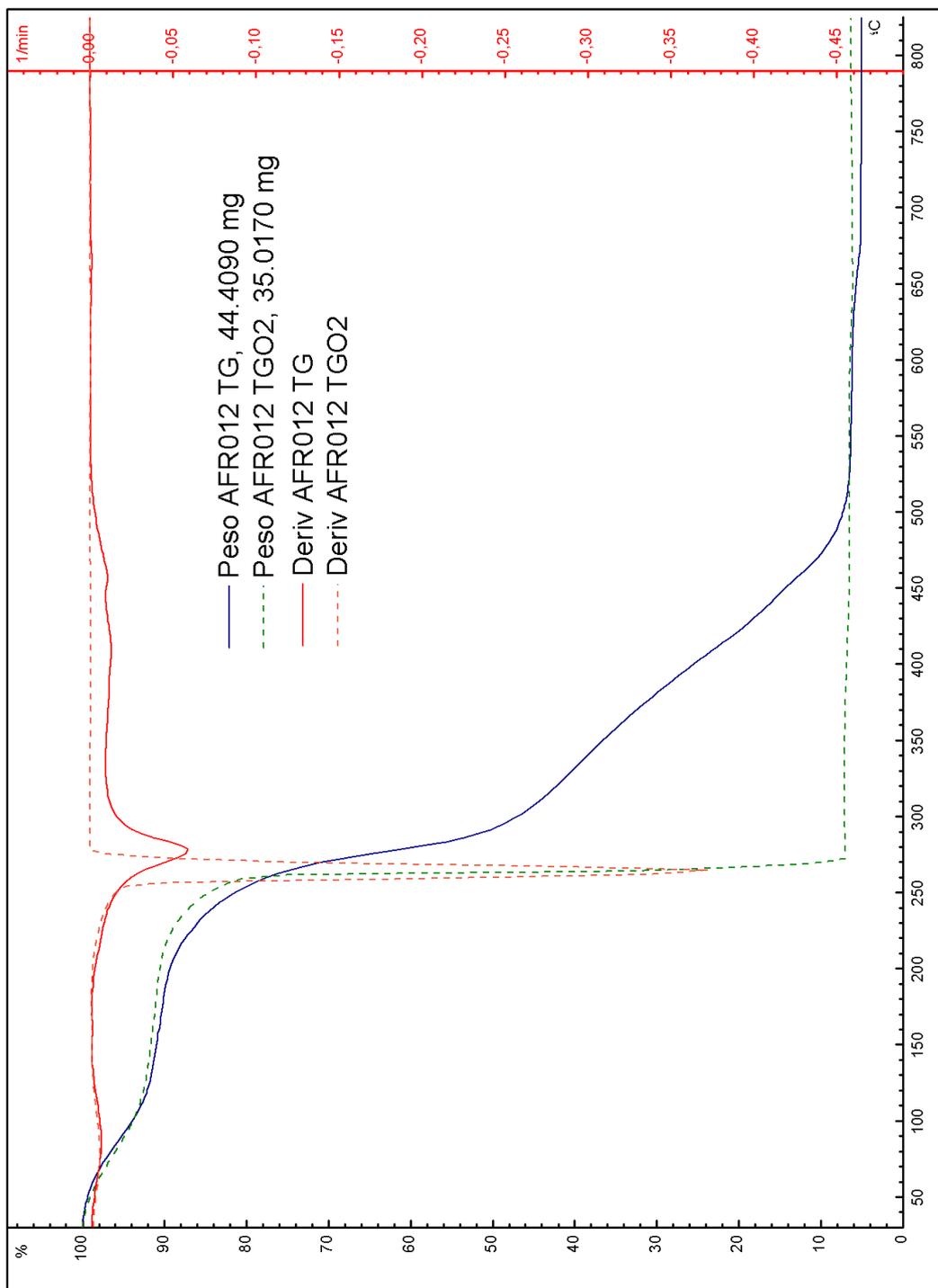


Figura F. 12: Curva comparativa ensayos TG – TG con O<sub>2</sub> para AFR012

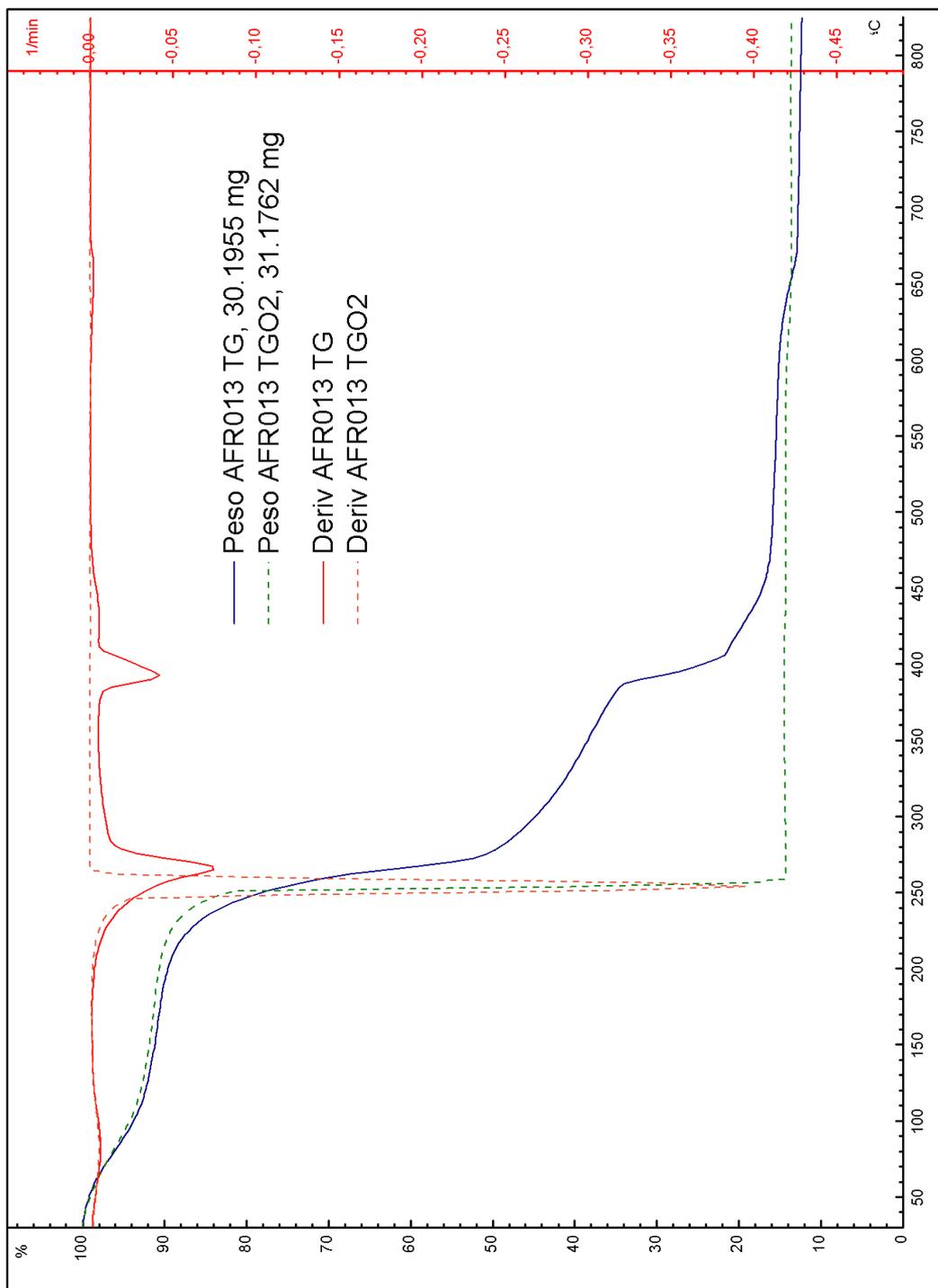


Figura F. 13: Curva comparativa ensayos TG – TG con O<sub>2</sub> para AFR013

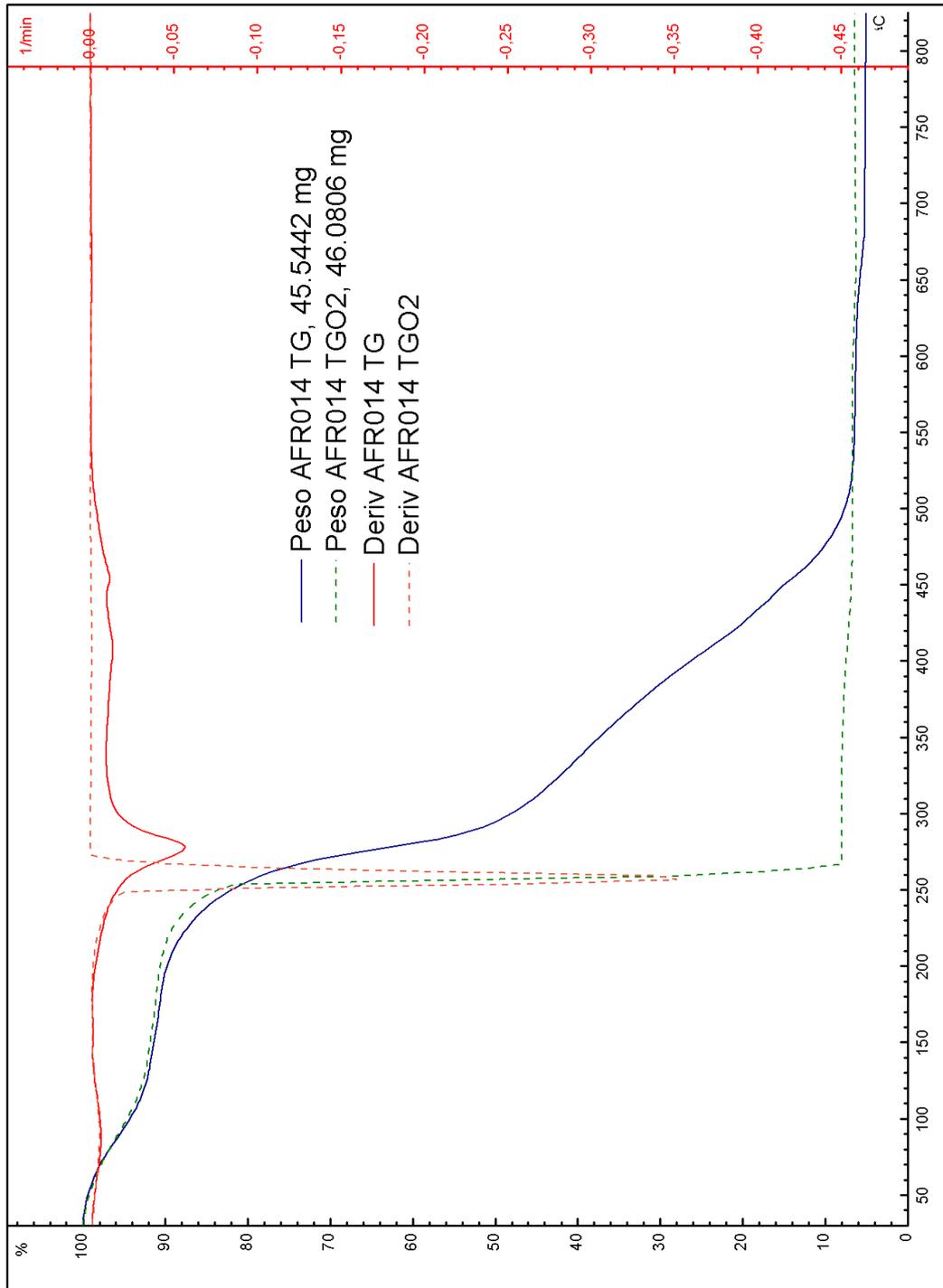


Figura F. 14: Curva comparativa ensayos TG – TG con O<sub>2</sub> para AFR014

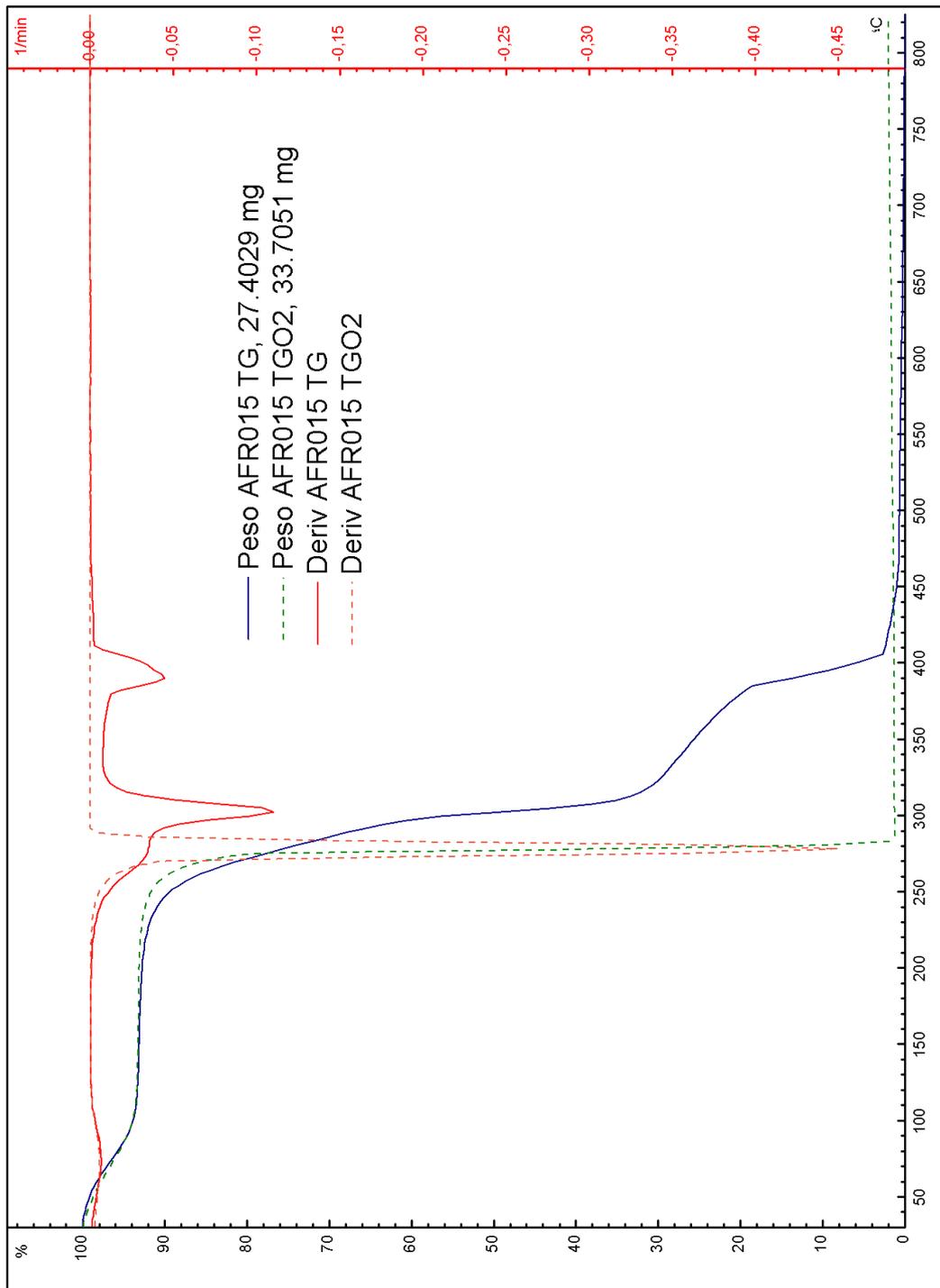


Figura F. 15: Curva comparativa ensayos TG – TG con O<sub>2</sub> para AFR015

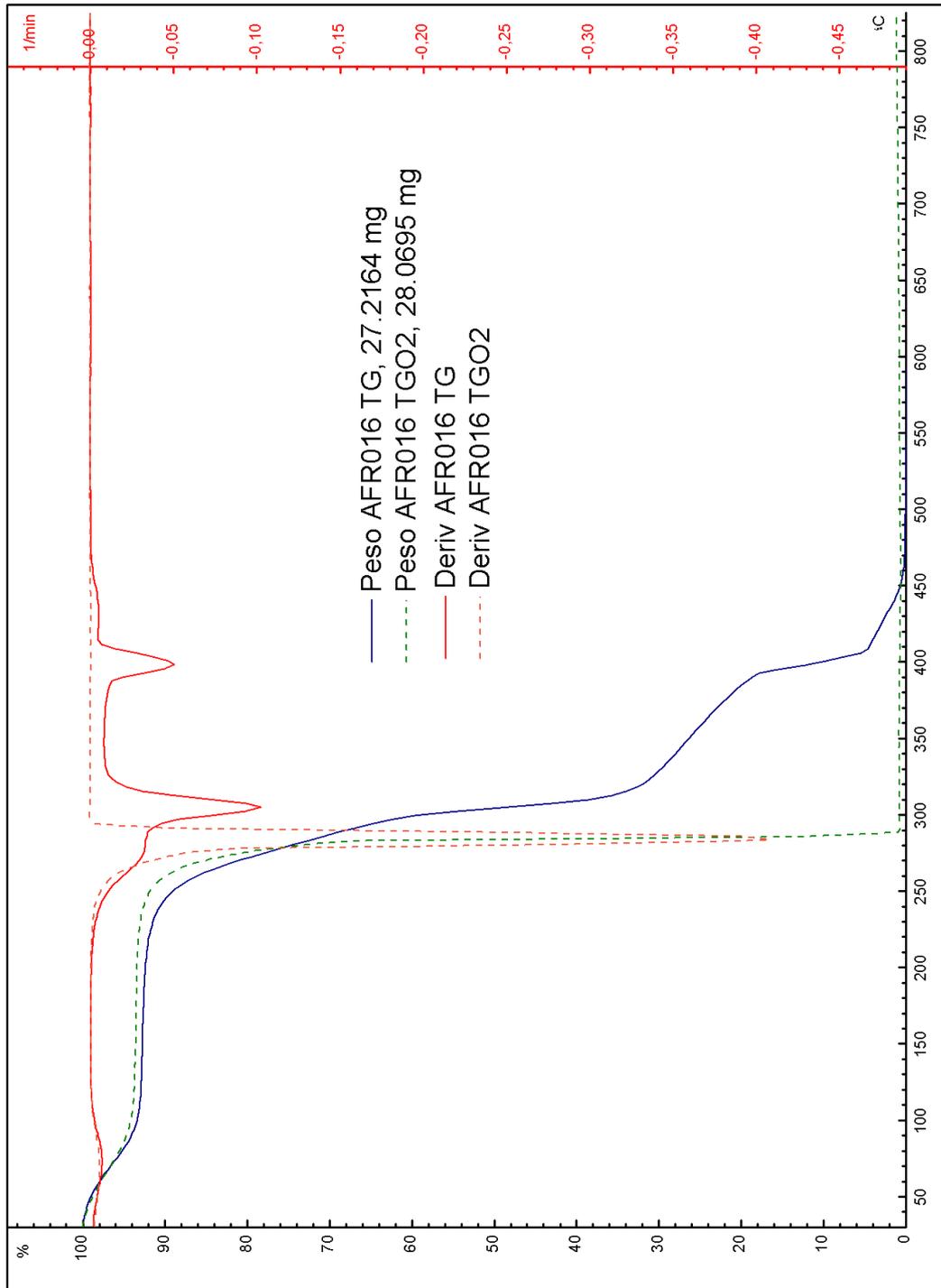


Figura F. 16: Curva comparativa ensayos TG – TG con O<sub>2</sub> para AFR016

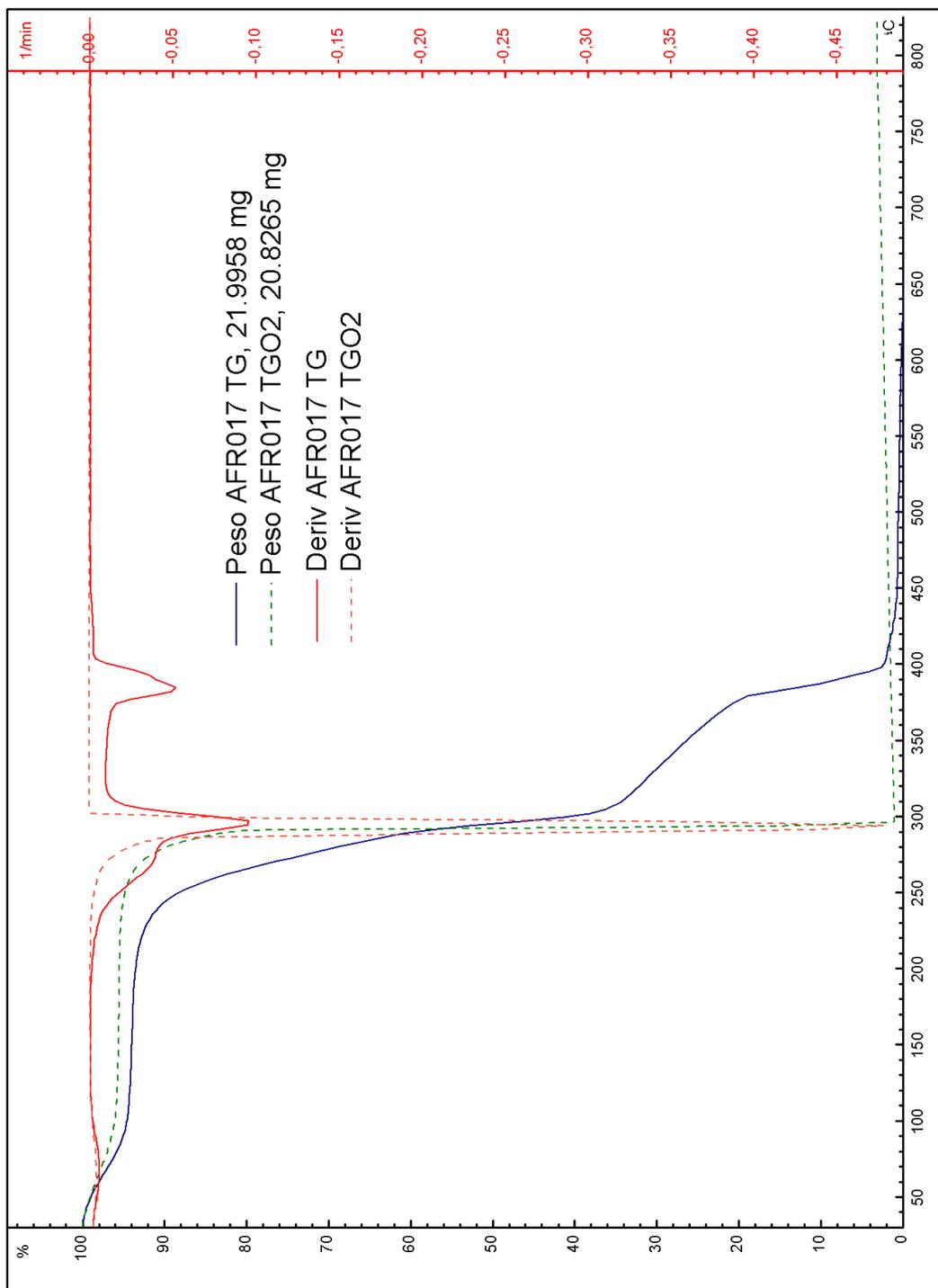


Figura F. 17: Curva comparativa ensayos TG – TG con O<sub>2</sub> para AFR017

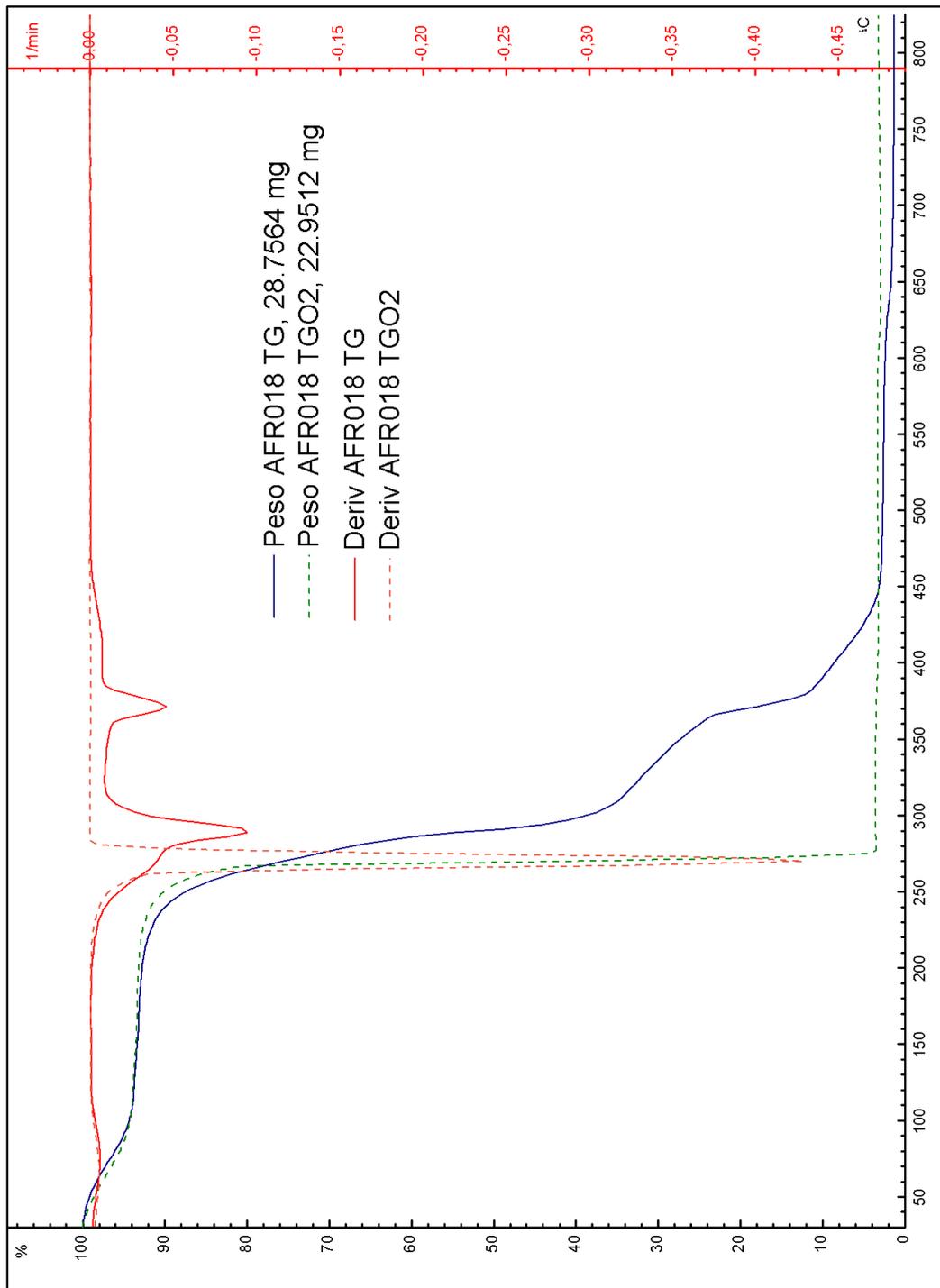


Figura F. 18: Curva comparativa ensayos TG – TG con O<sub>2</sub> para AFR018

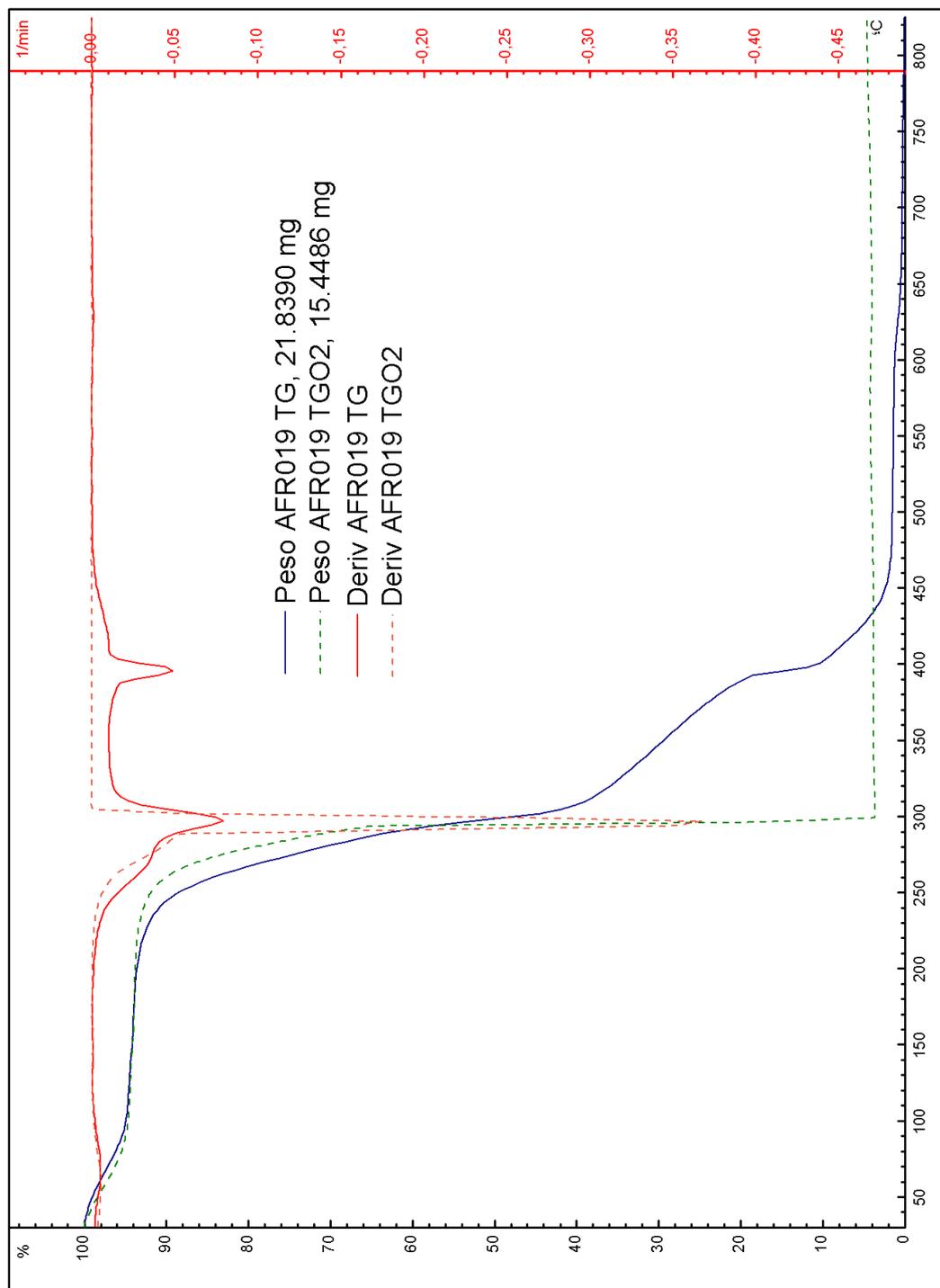


Figura F. 19: Curva comparativa ensayos TG – TG con O<sub>2</sub> para AFR019



## G. Gráficas de DSC

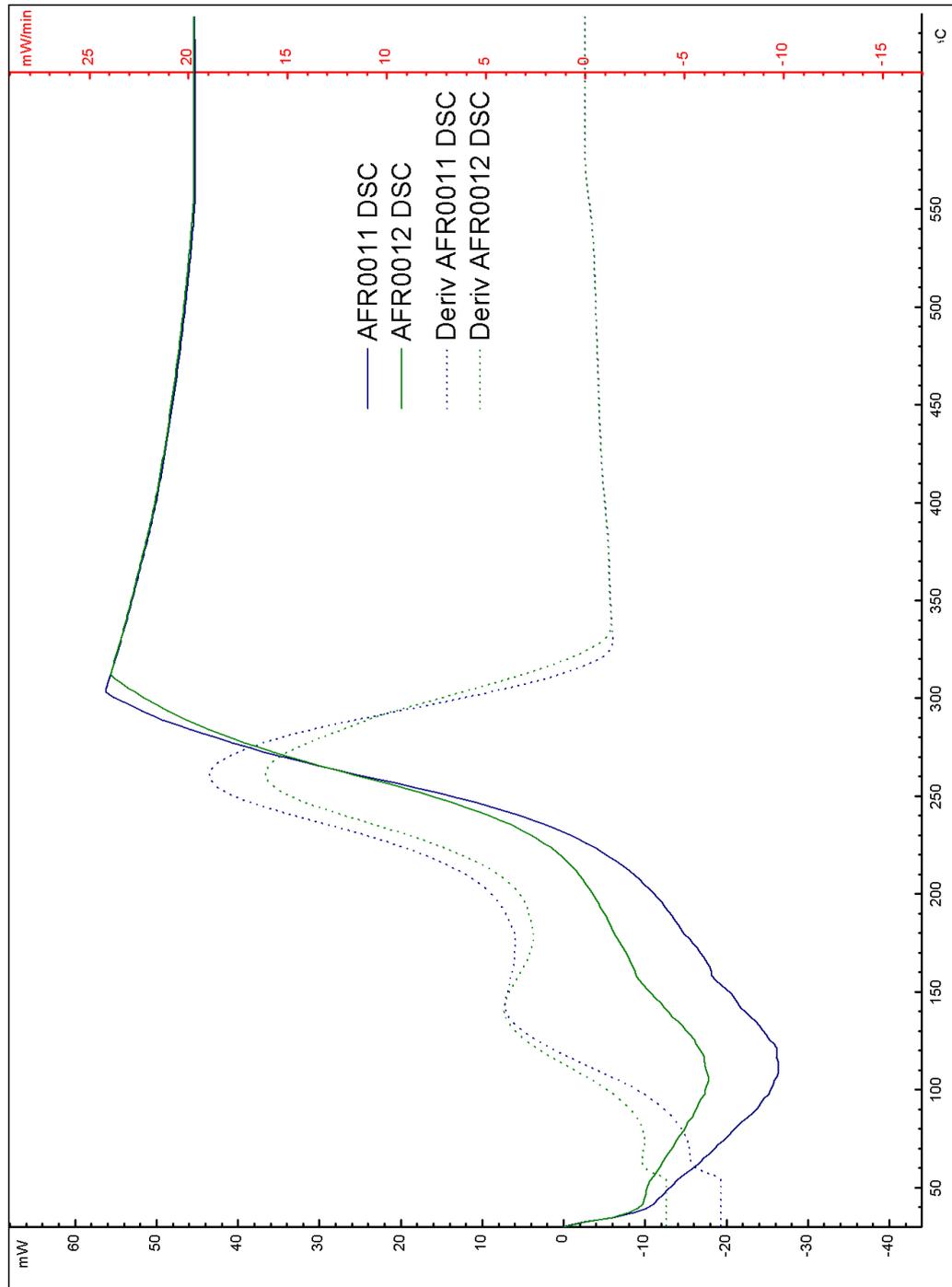


Figura G. 1: Curva ensayo DSC para AFR001

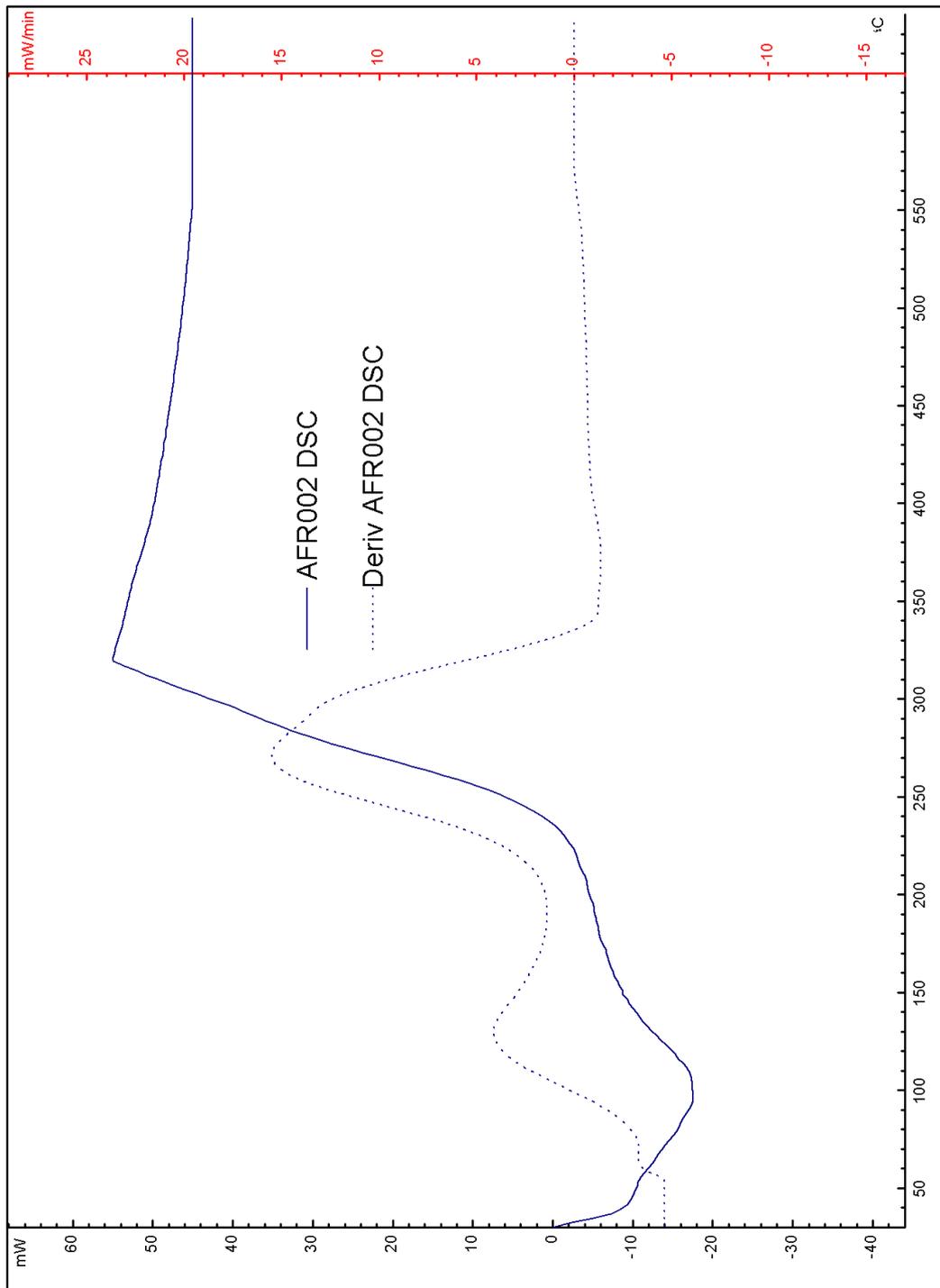


Figura G. 2: Curva ensayo DSC para AFR002

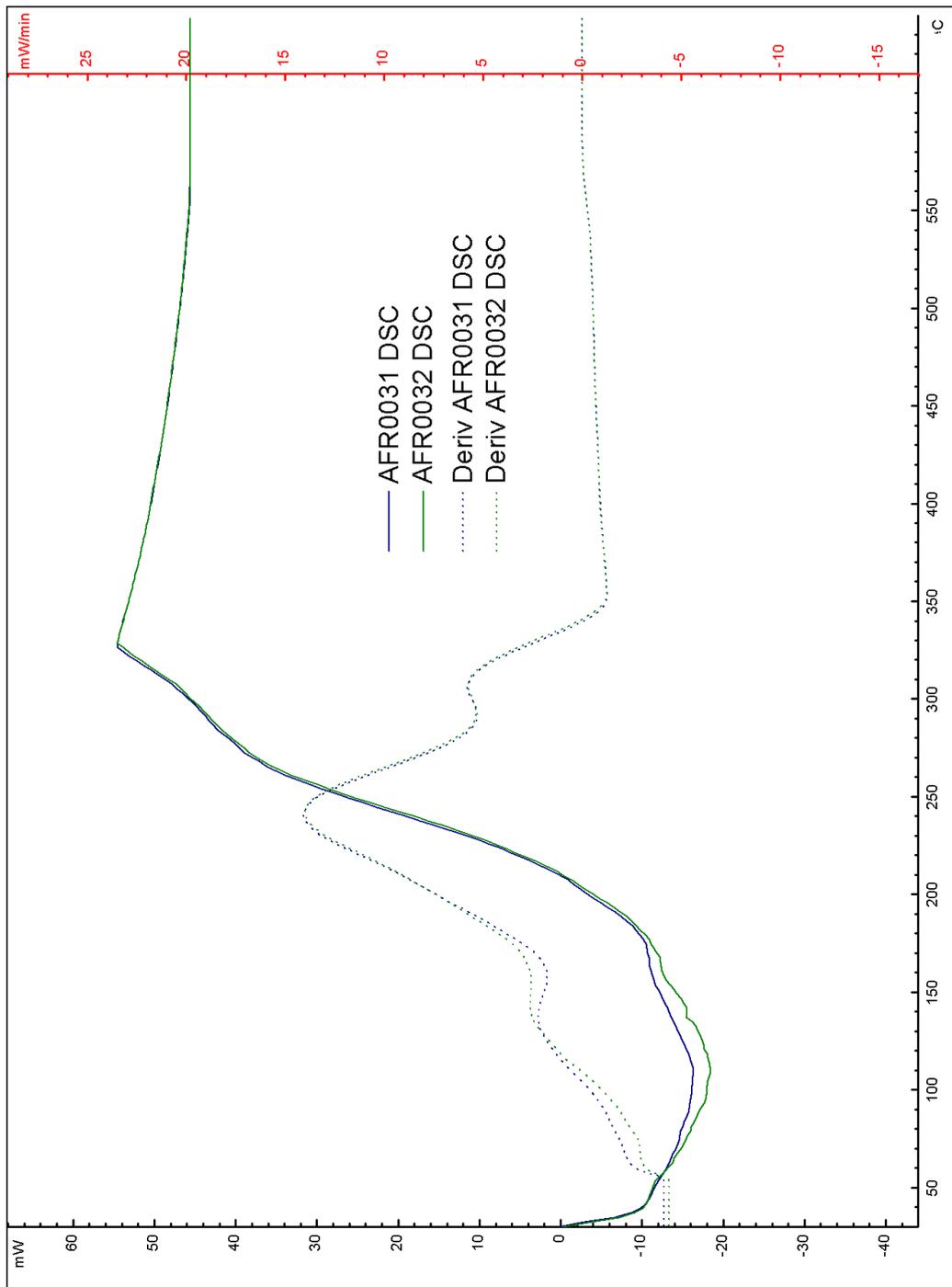


Figura G. 3: Curva ensayo DSC para AFR003

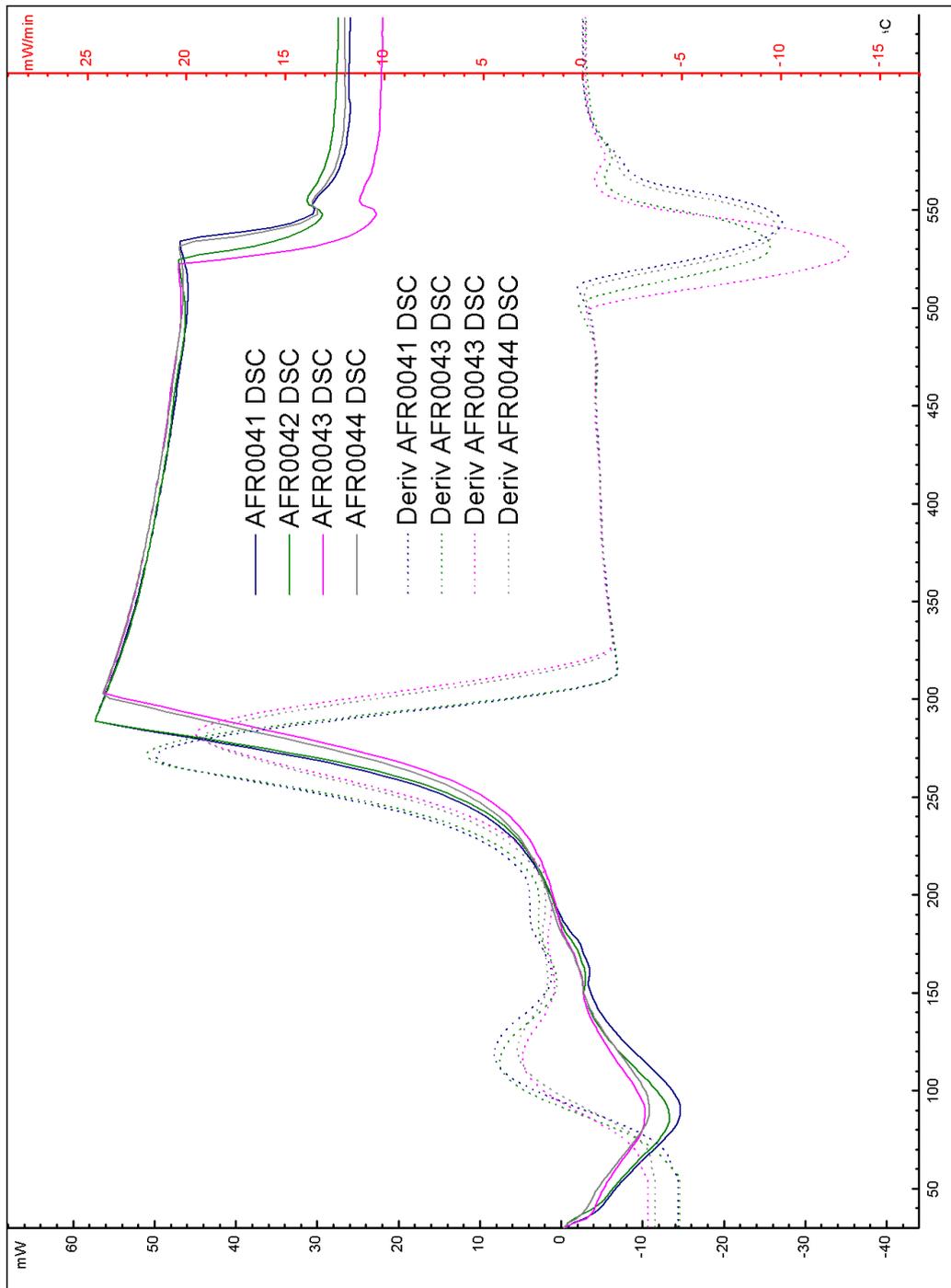


Figura G. 4: Curva ensayo DSC para AFR004



Figura G. 5: Curva ensayo DSC para AFR005

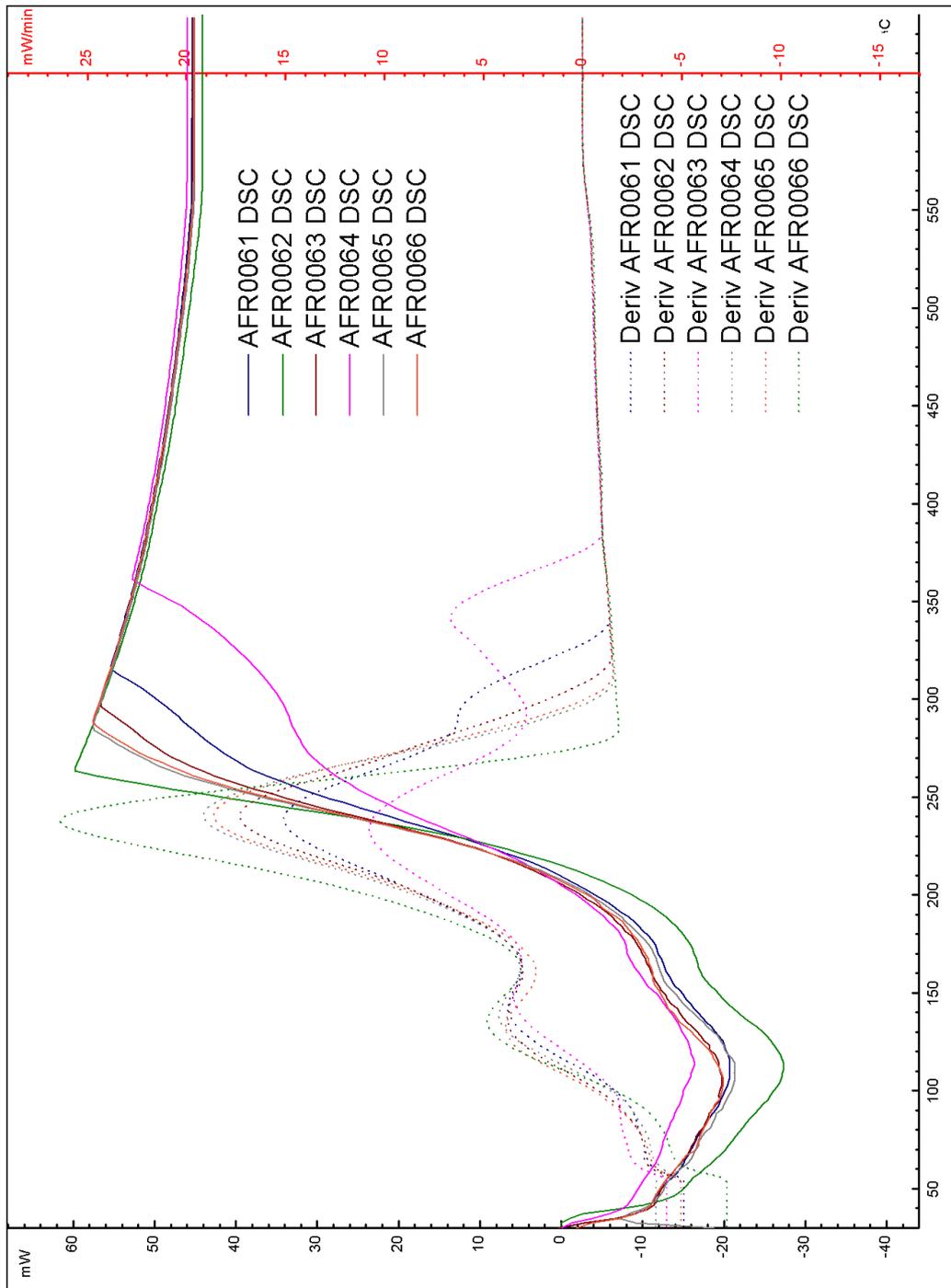


Figura G. 6: Curva ensayo DSC para AFR006

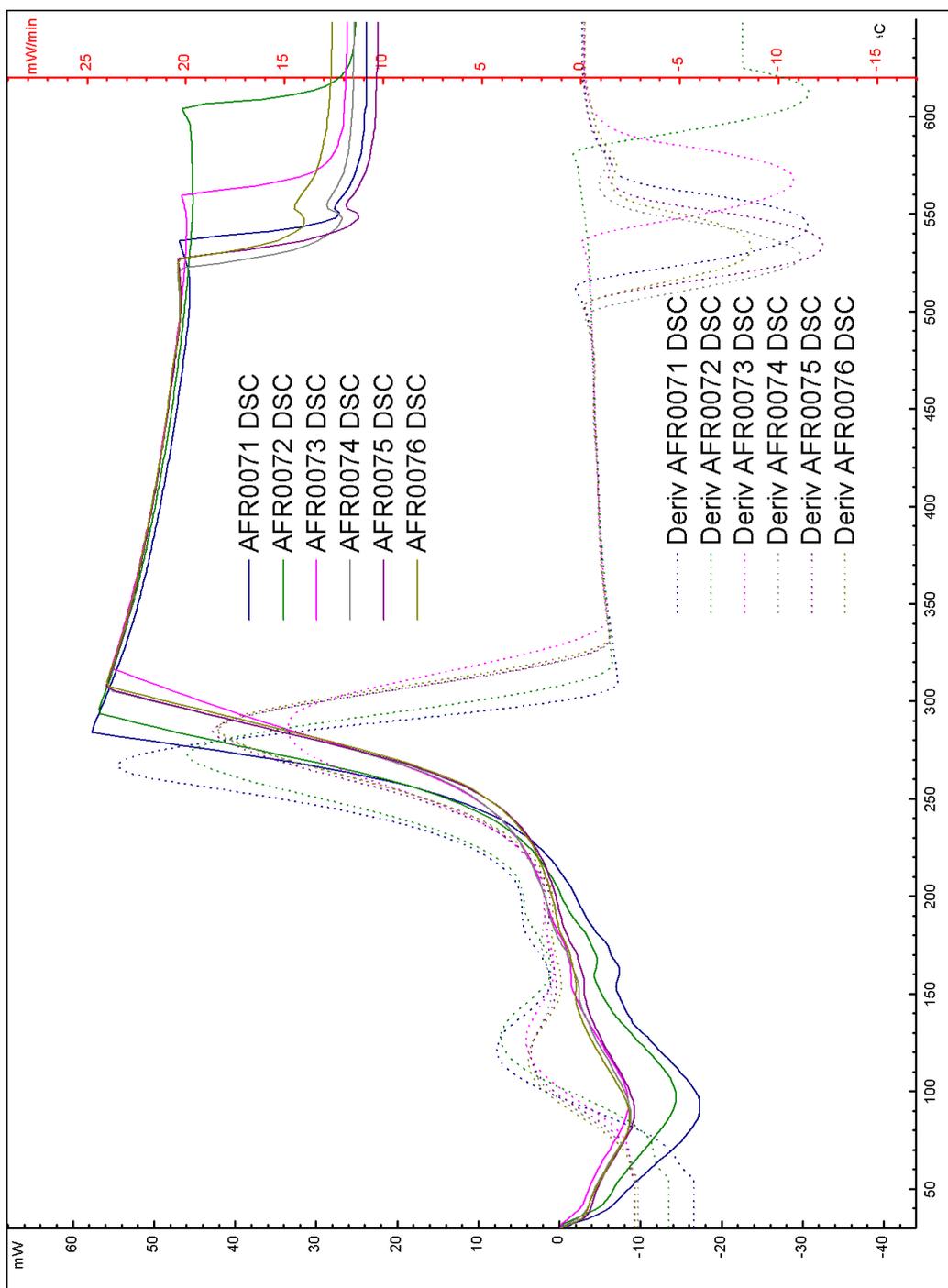


Figura G. 7: Curva ensayo DSC para AFR007

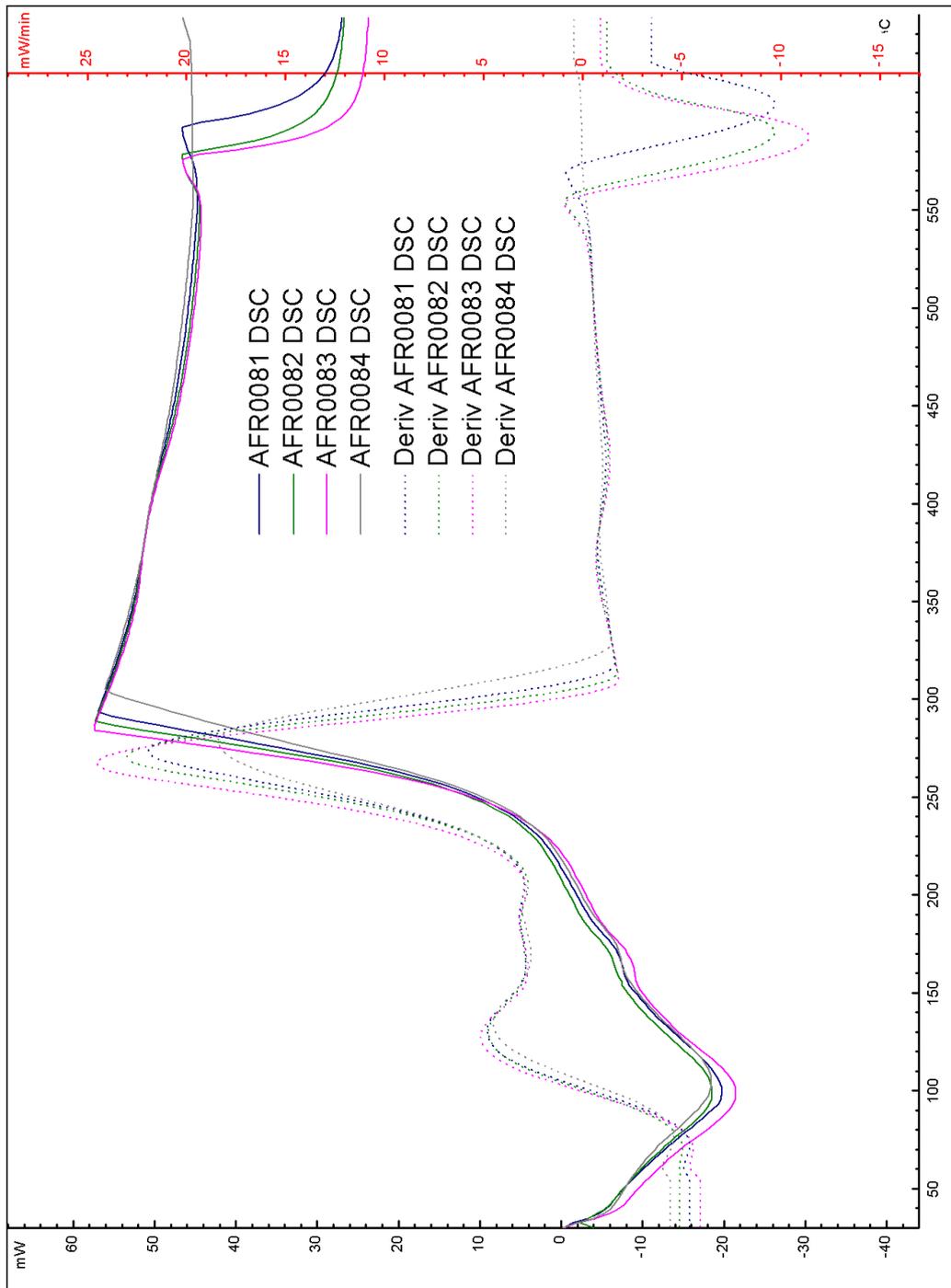


Figura G. 8: Curva ensayo DSC para AFR008



Figura G. 9: Curva ensayo DSC para AFR009

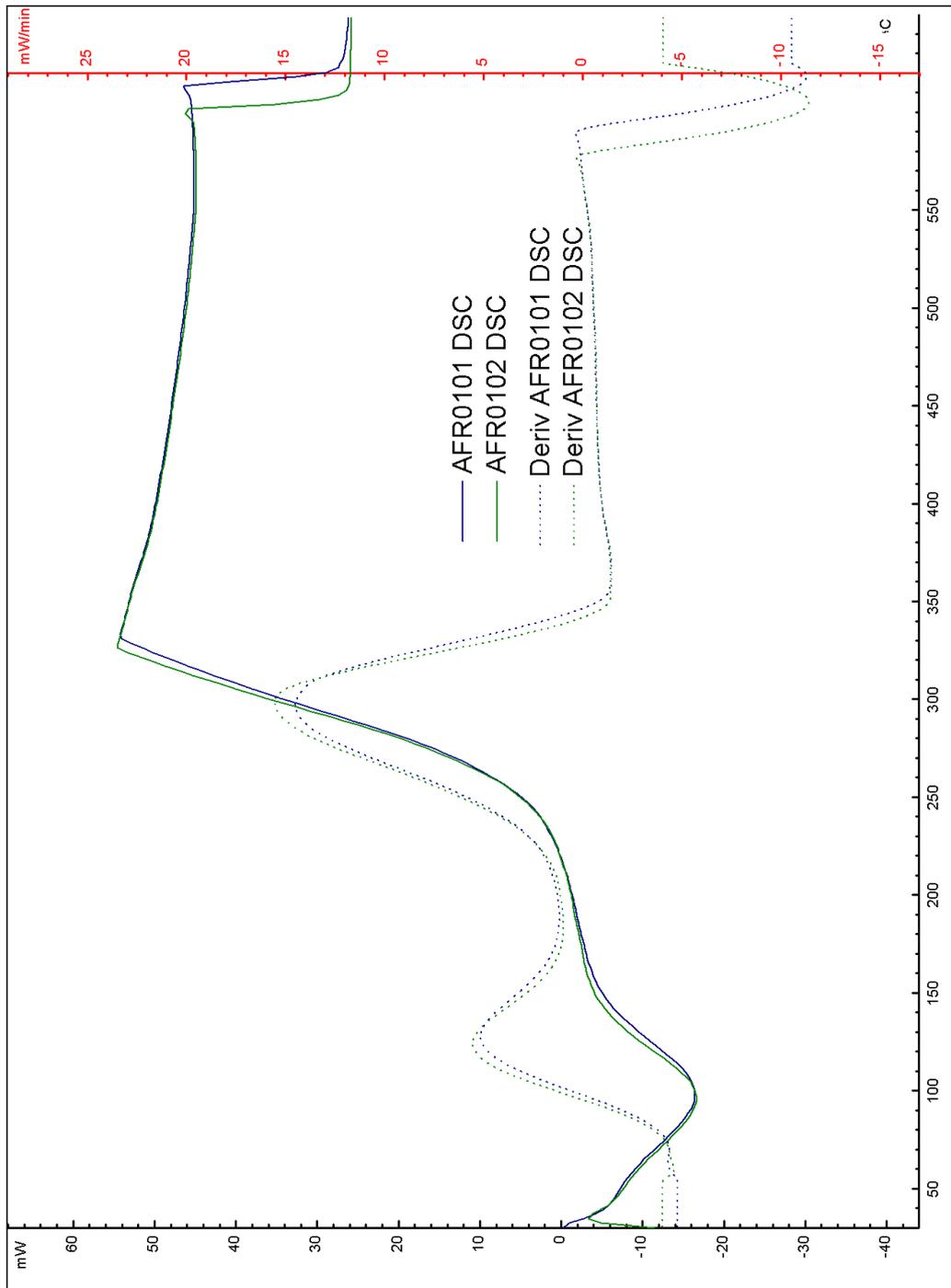


Figura G. 10: Curva ensayo DSC para AFR010

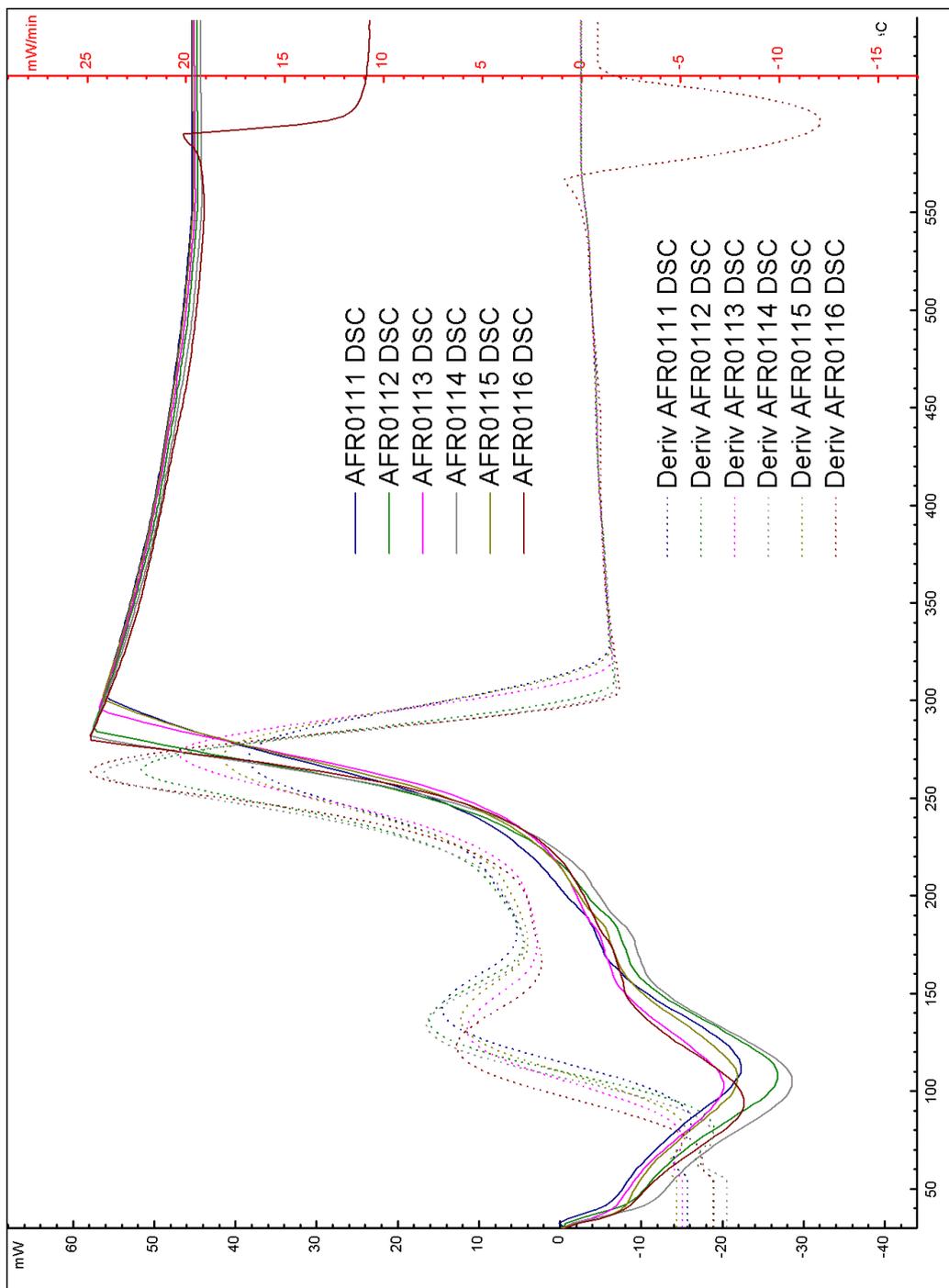


Figura G. 11: Curva ensayo DSC para AFR011

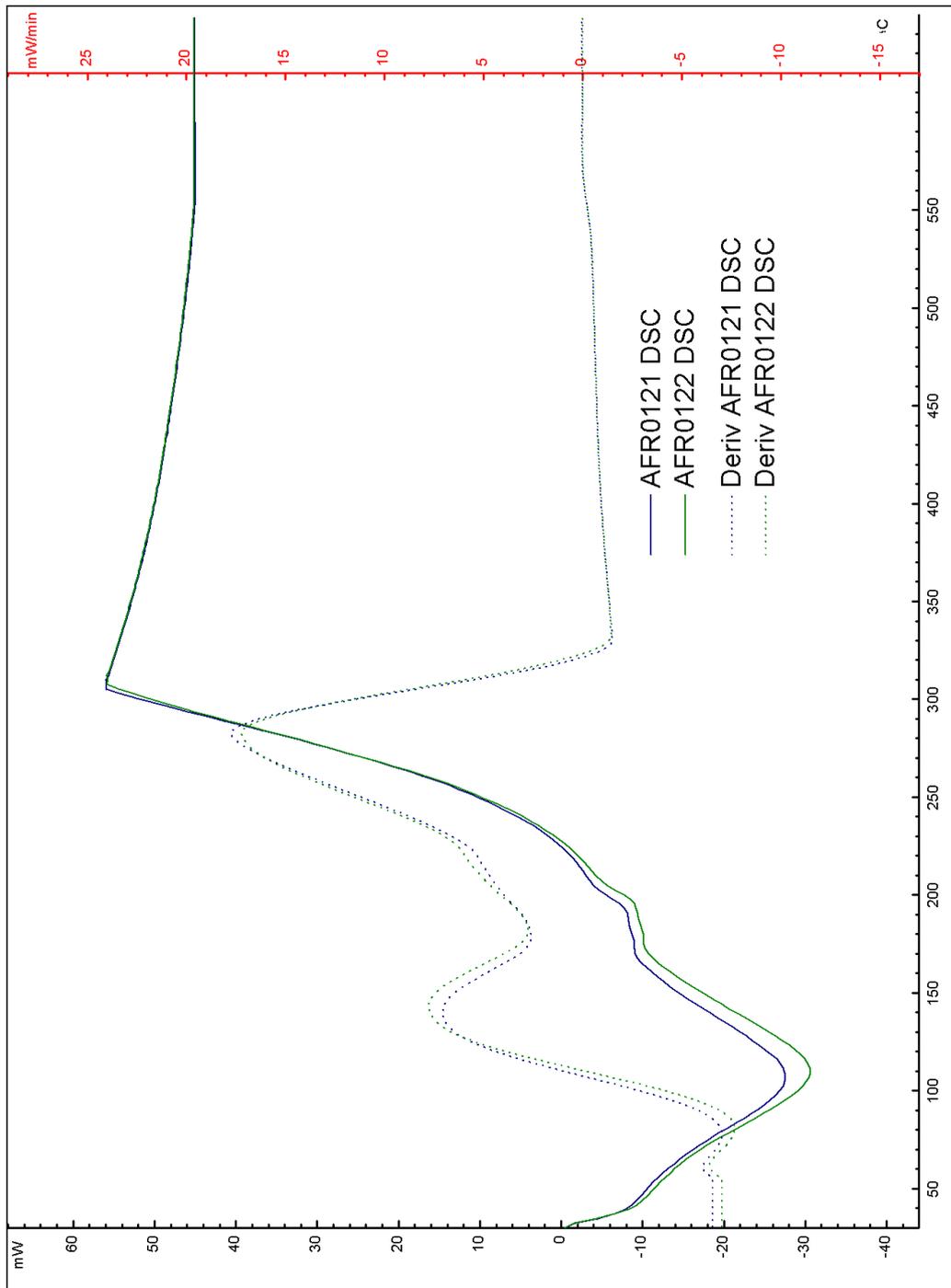


Figura G. 12: Curva ensayo DSC para AFR012

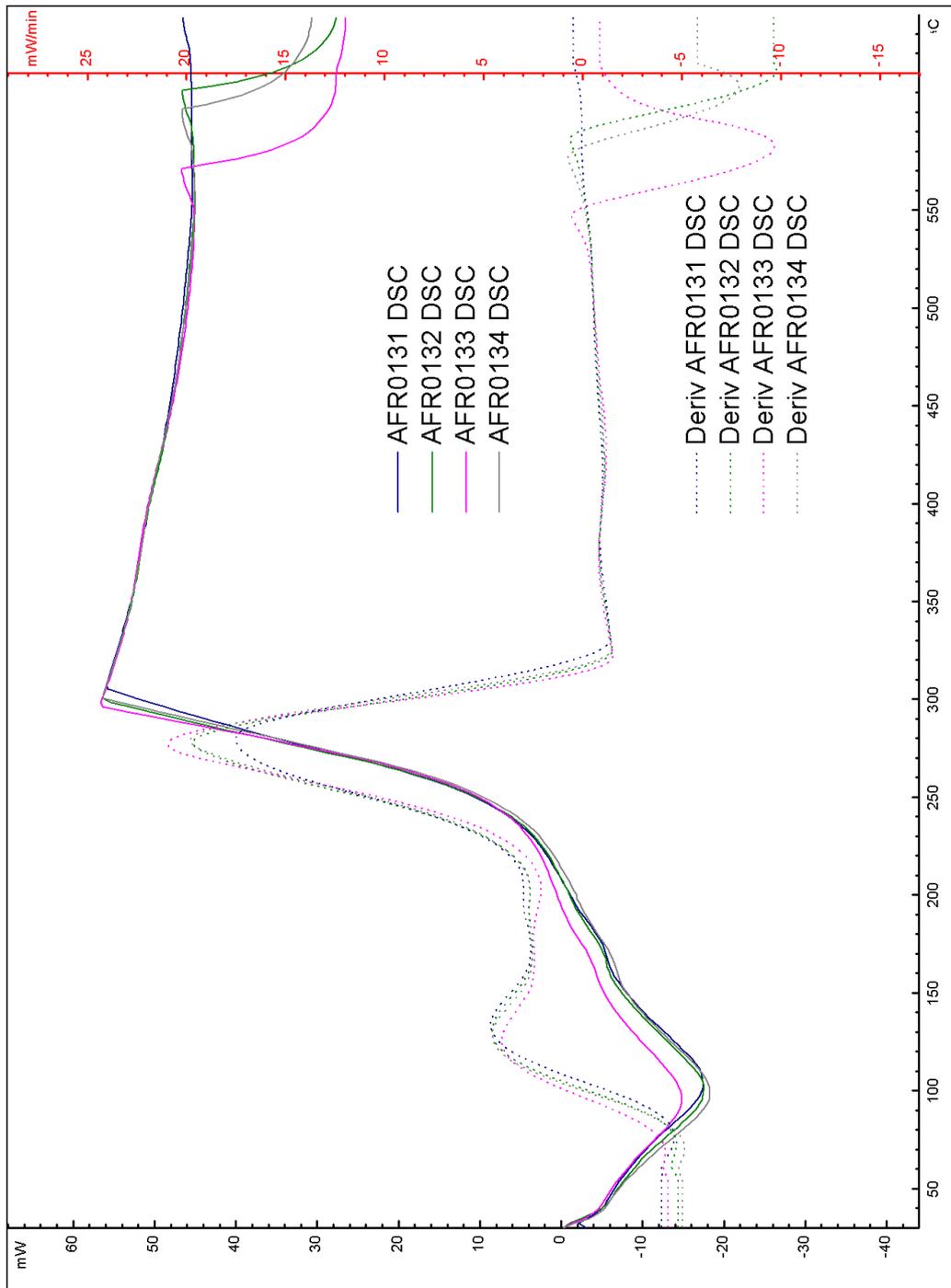


Figura G. 13: Curva ensayo DSC para AFR013

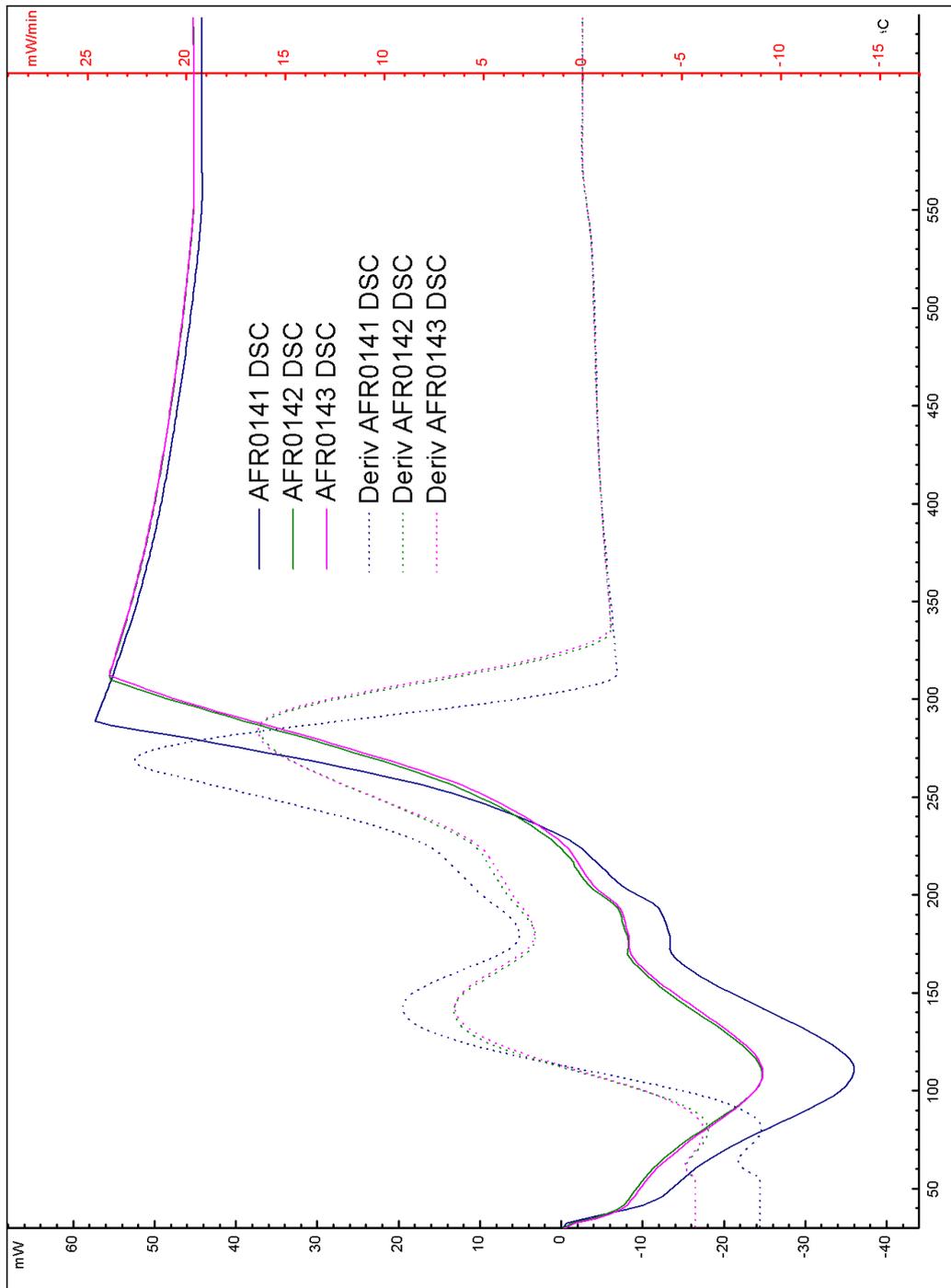


Figura G. 14: Curva ensayo DSC para AFR014

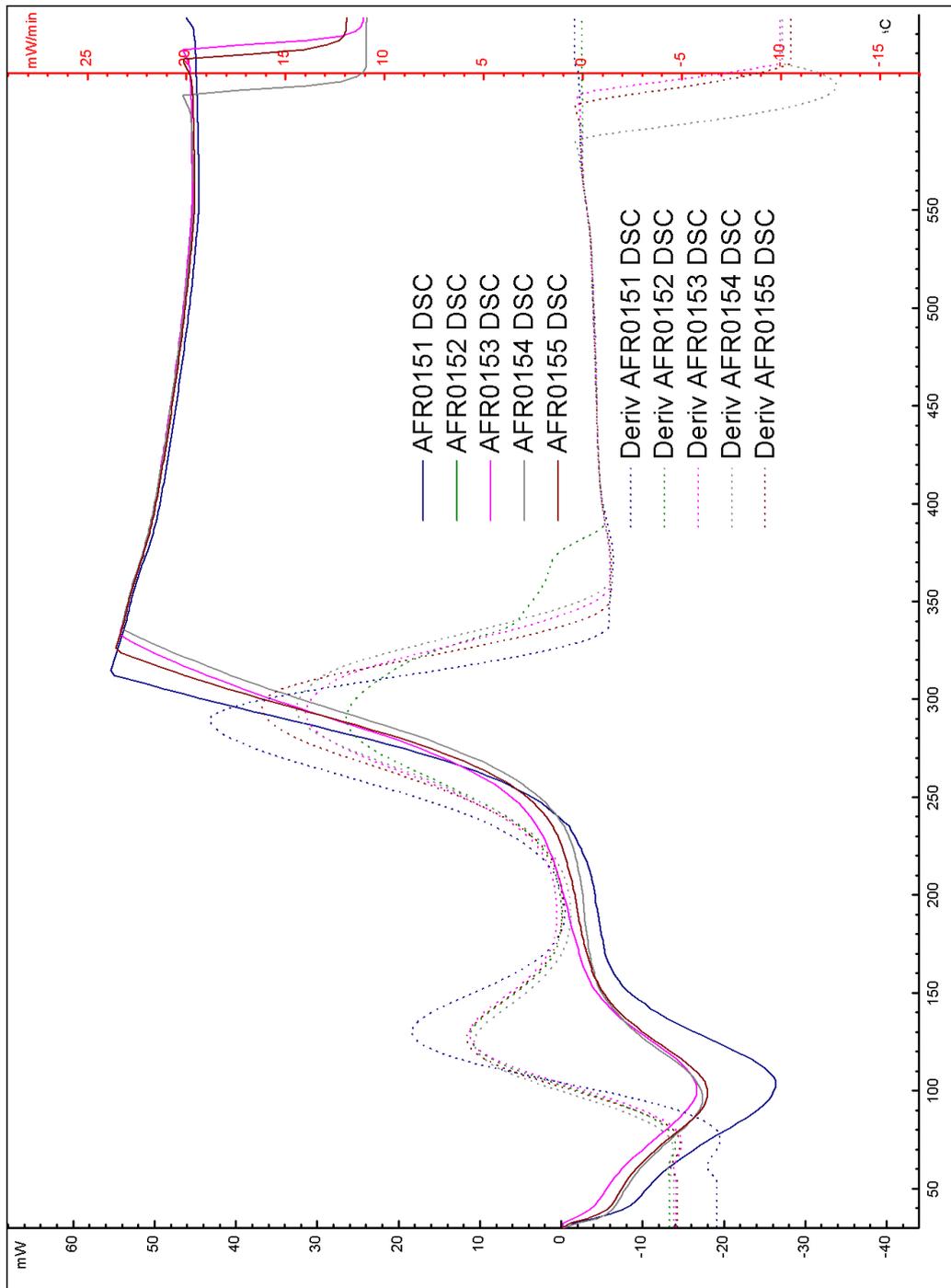


Figura G. 15: Curva ensayo DSC para AFR015

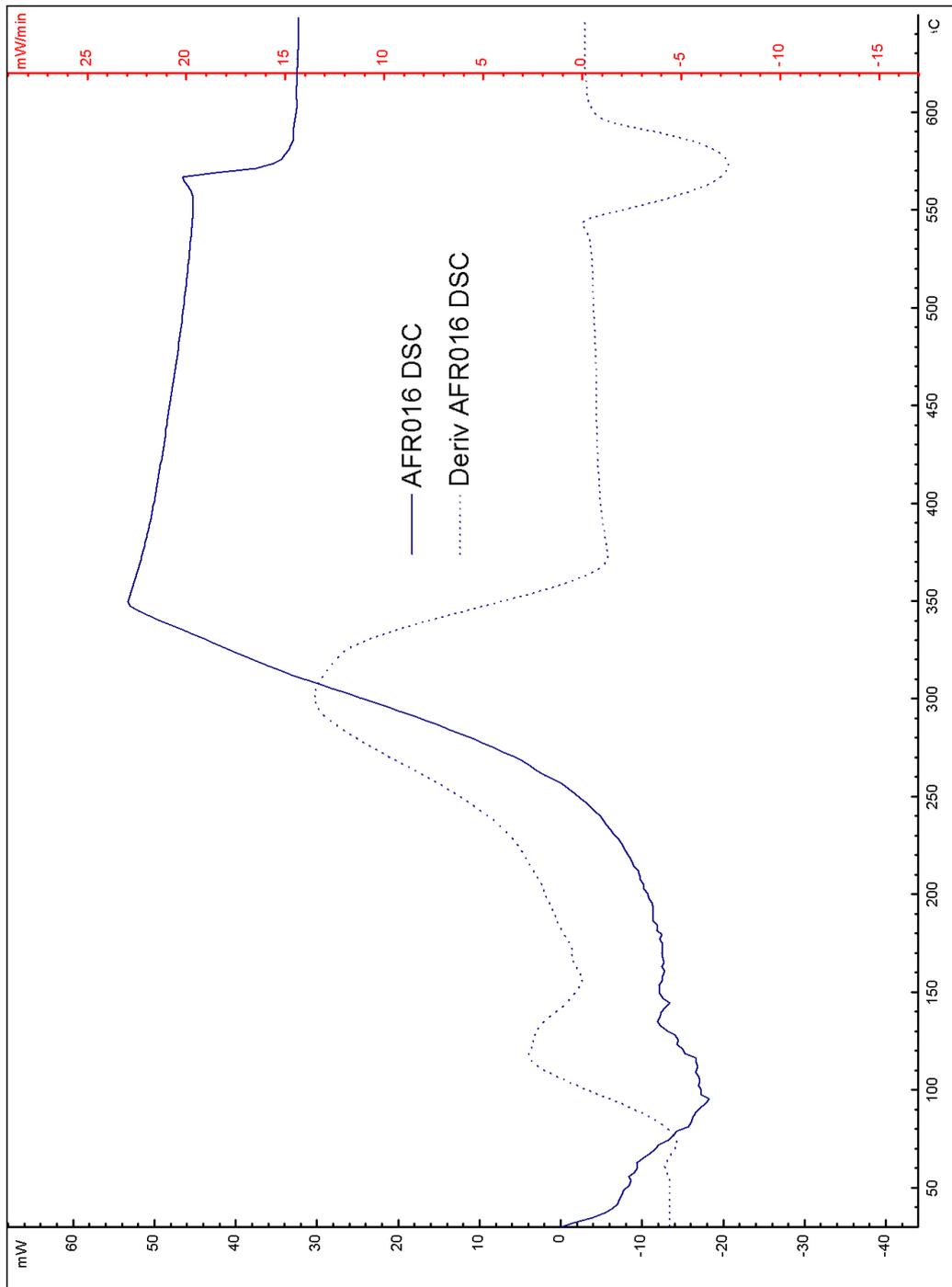


Figura G. 16: Curva ensayo DSC para AFR016

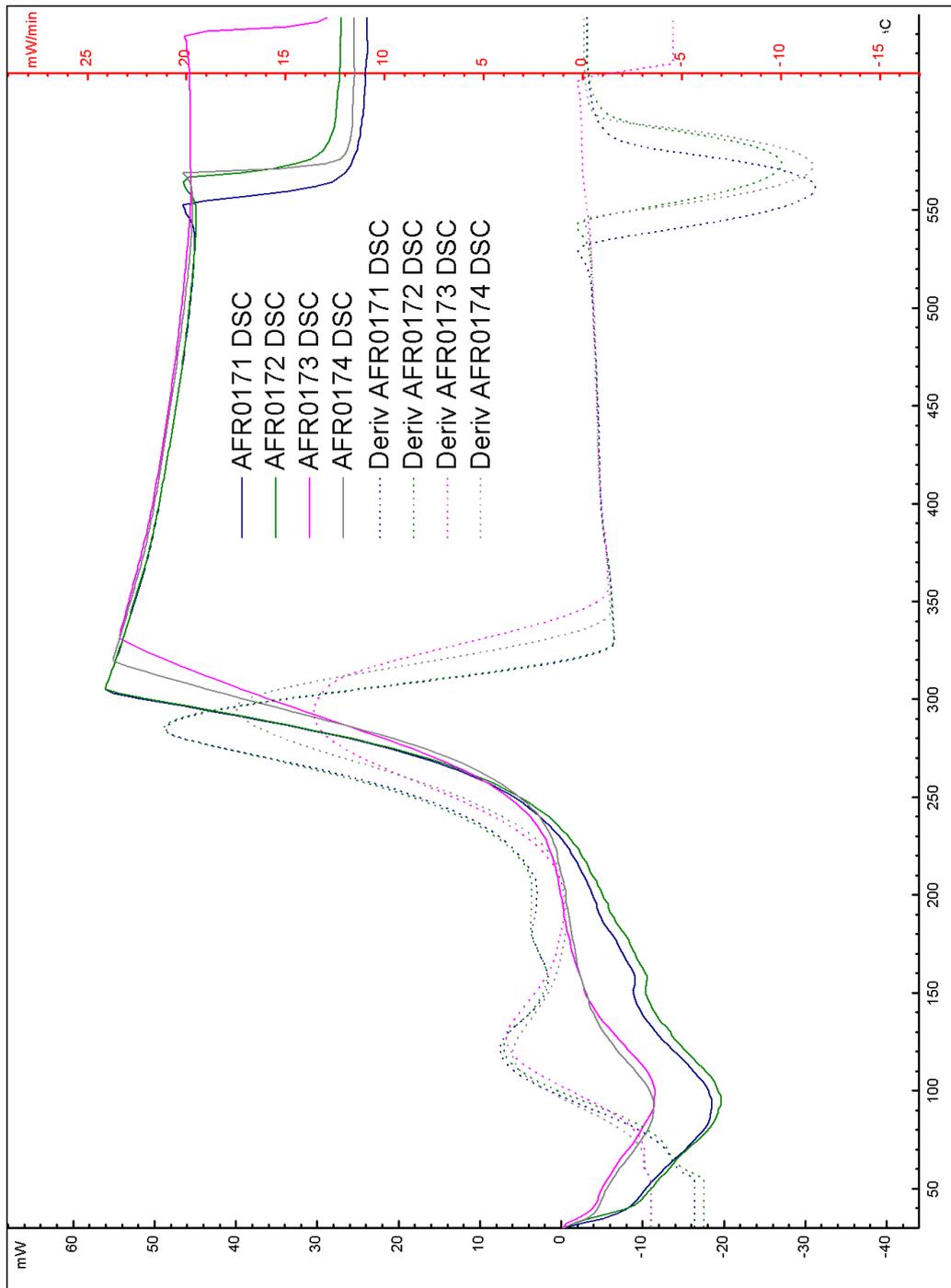


Figura G. 17: Curva ensayo DSC para AFR017

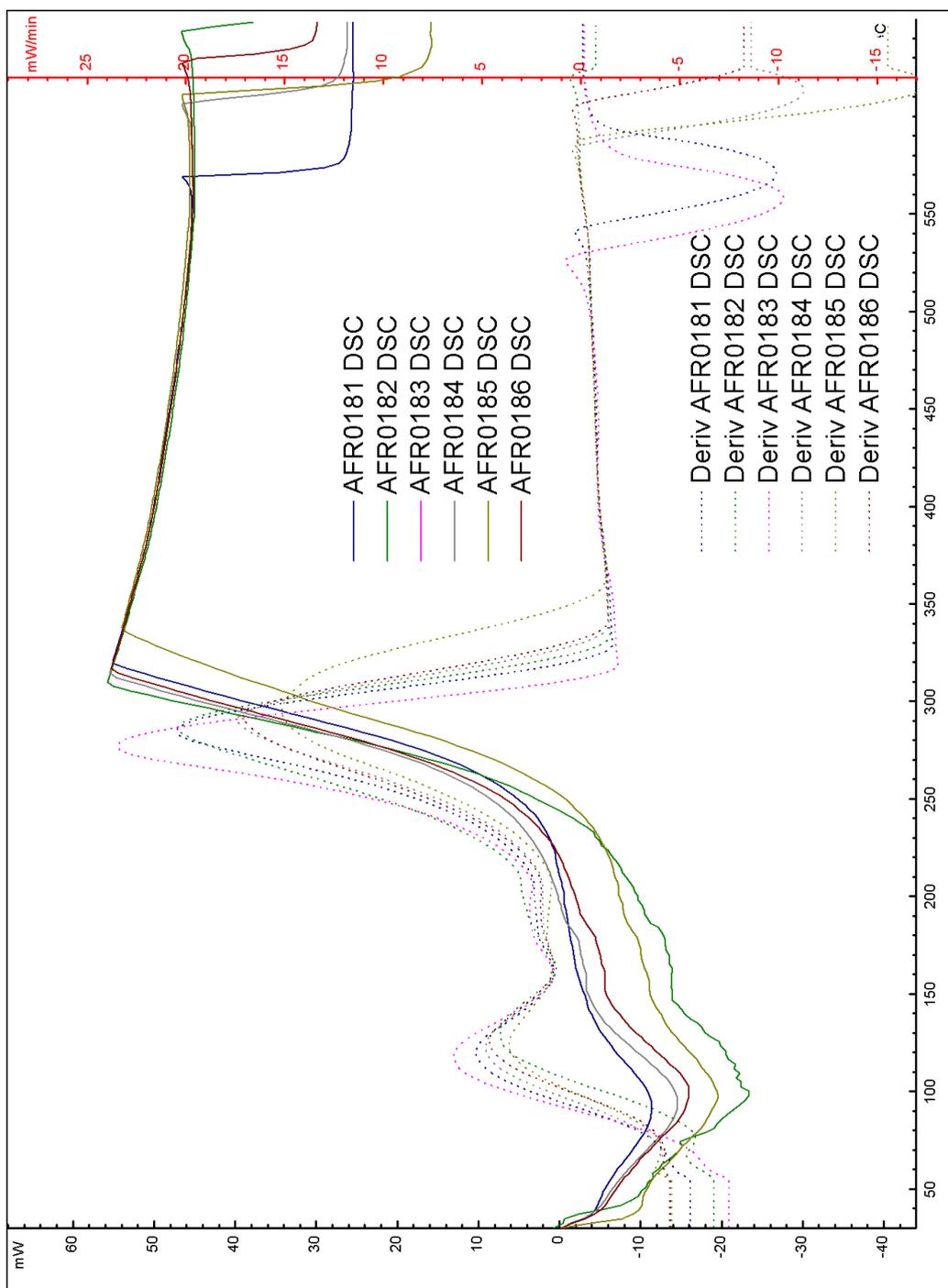


Figura G. 18: Curva ensayo DSC para AFR018

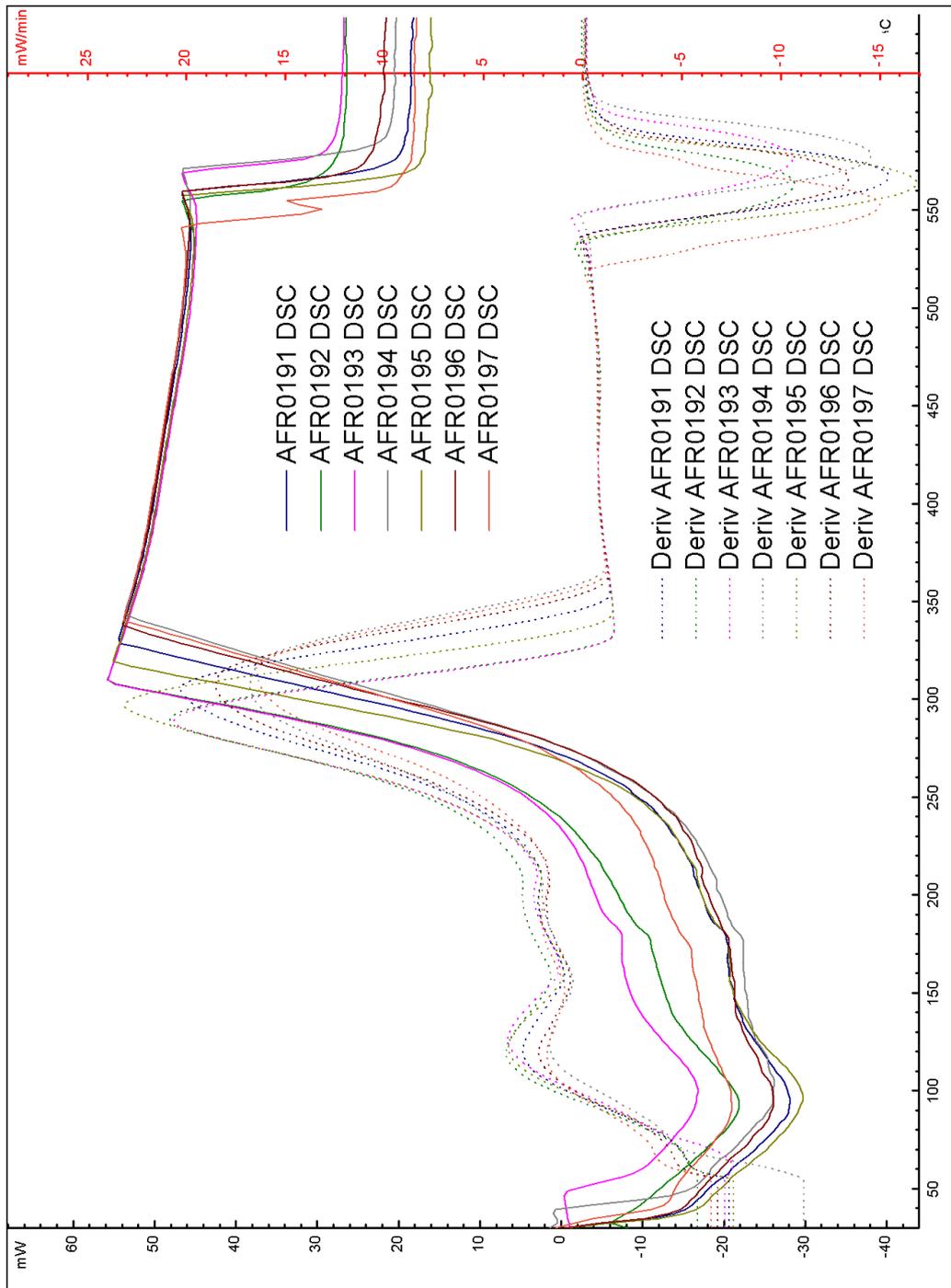


Figura G. 19: Curva ensayo DSC para AFR019



## H. Gráficas comparativas TG – DSC

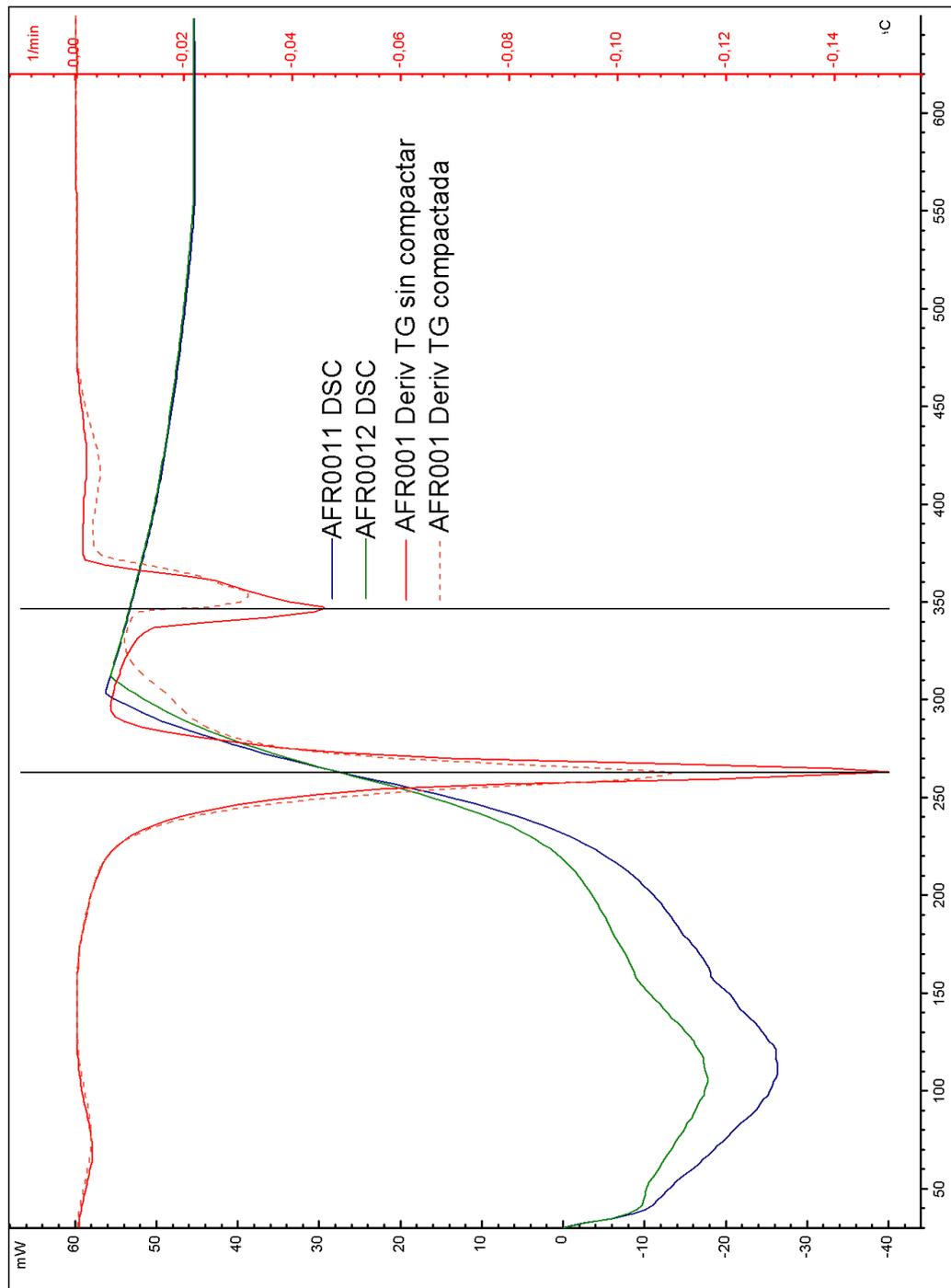


Figura H. 1: Curva comparativa ensayos DSC TG para AFR001

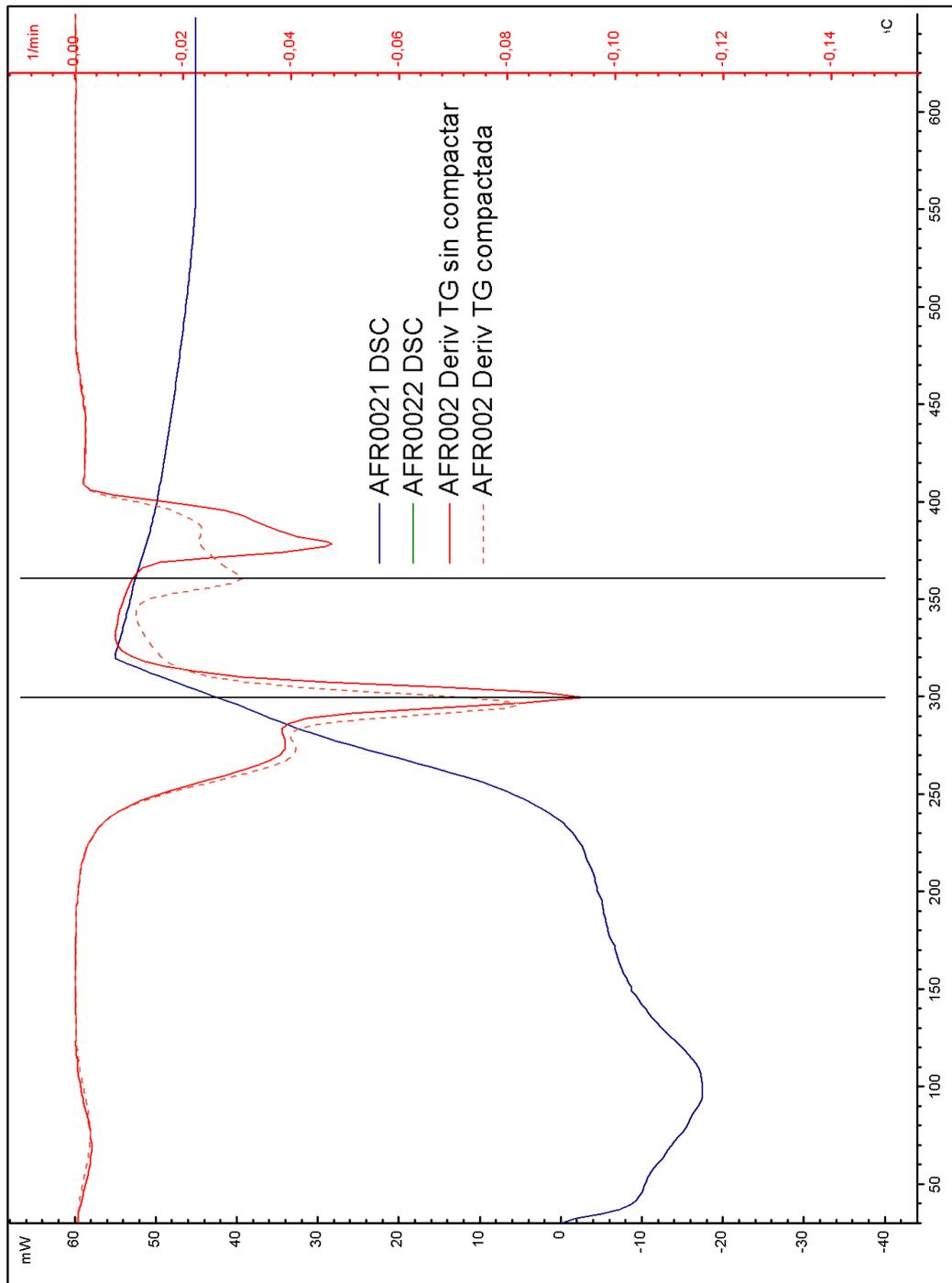


Figura H. 2: Curva comparativa ensayos DSC TG para AFR002

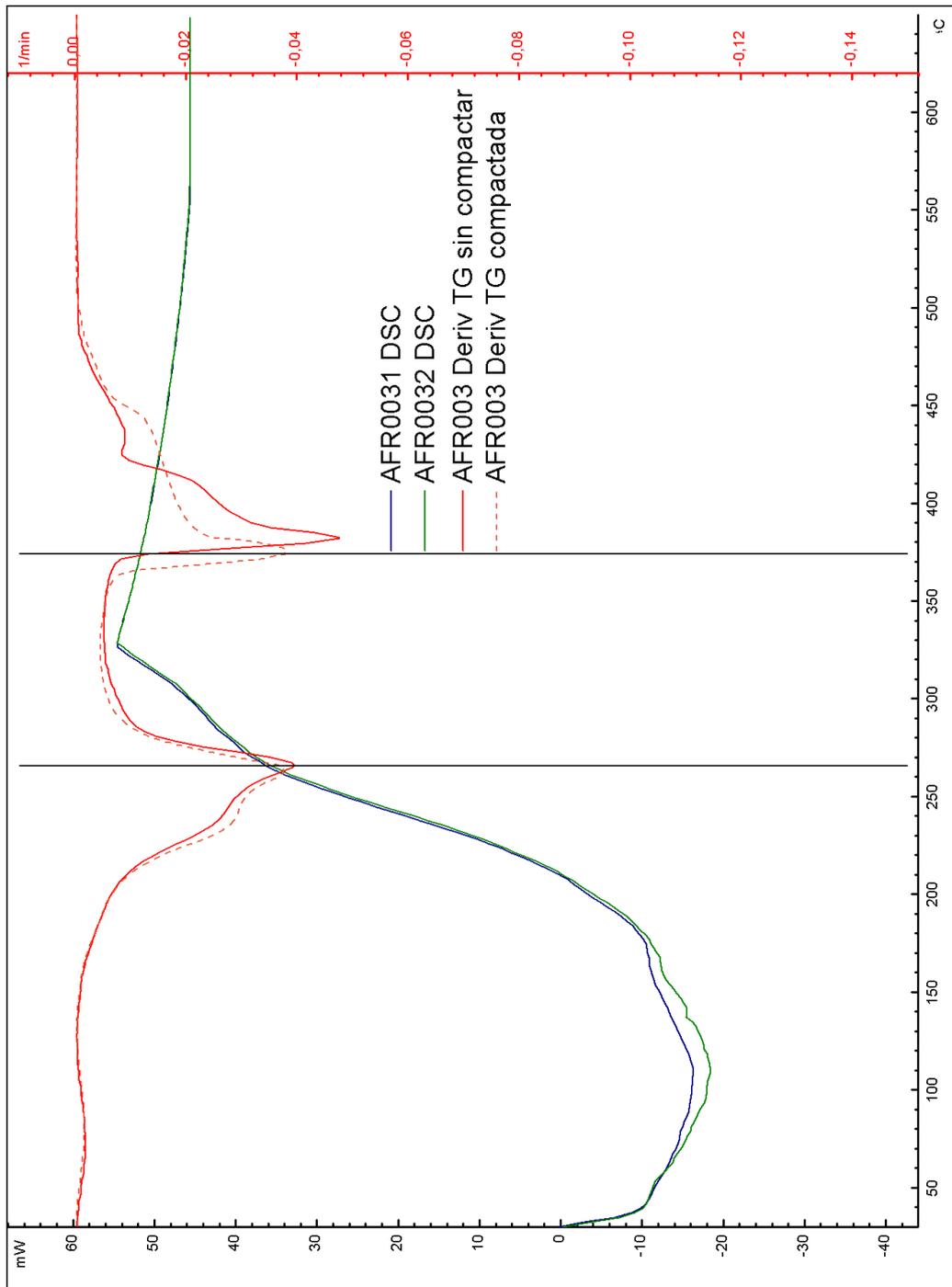


Figura H. 3: Curva comparativa ensayos DSC TG para AFR003

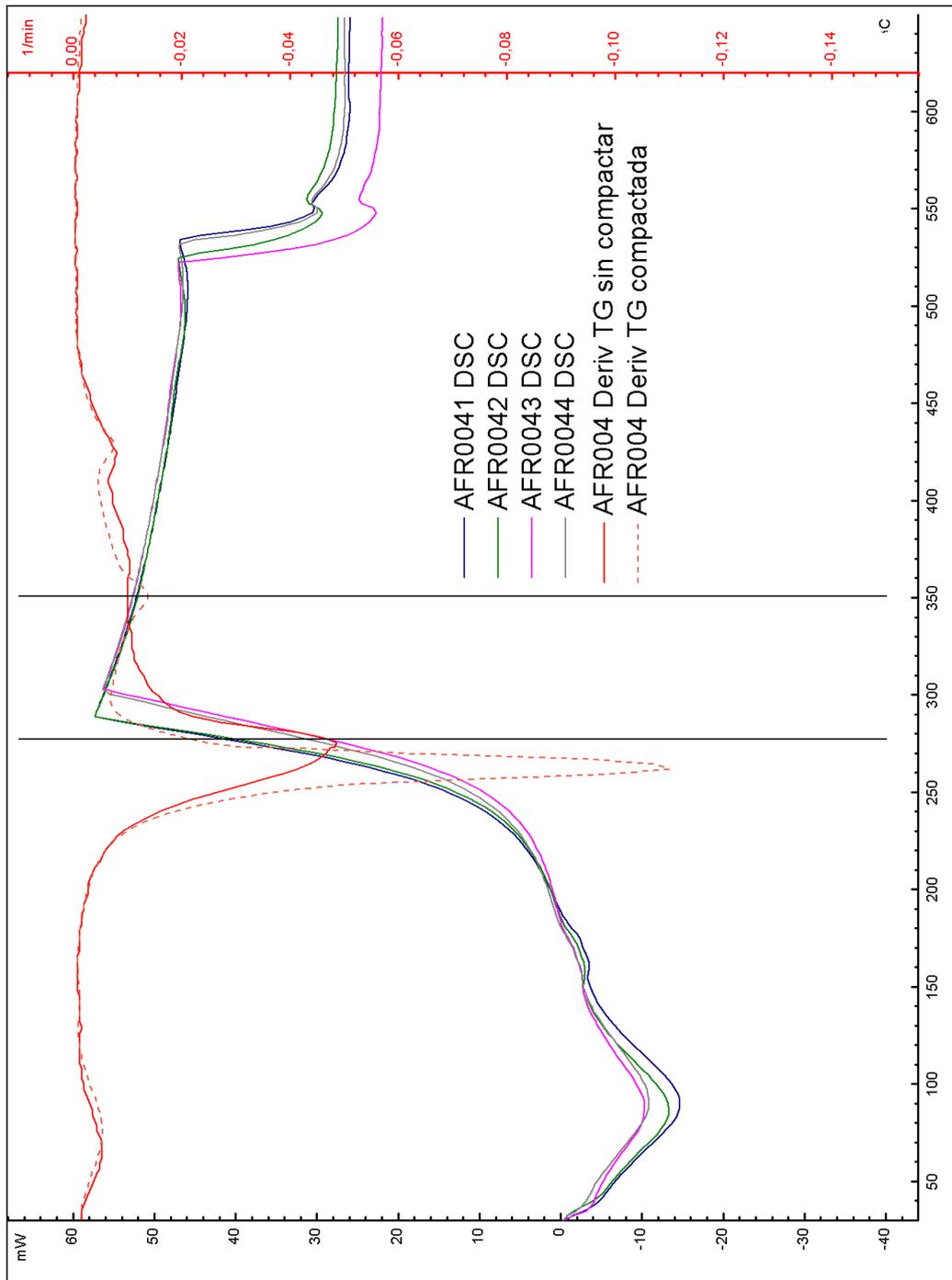


Figura H. 4: Curva comparativa ensayos DSC TG para AFR004

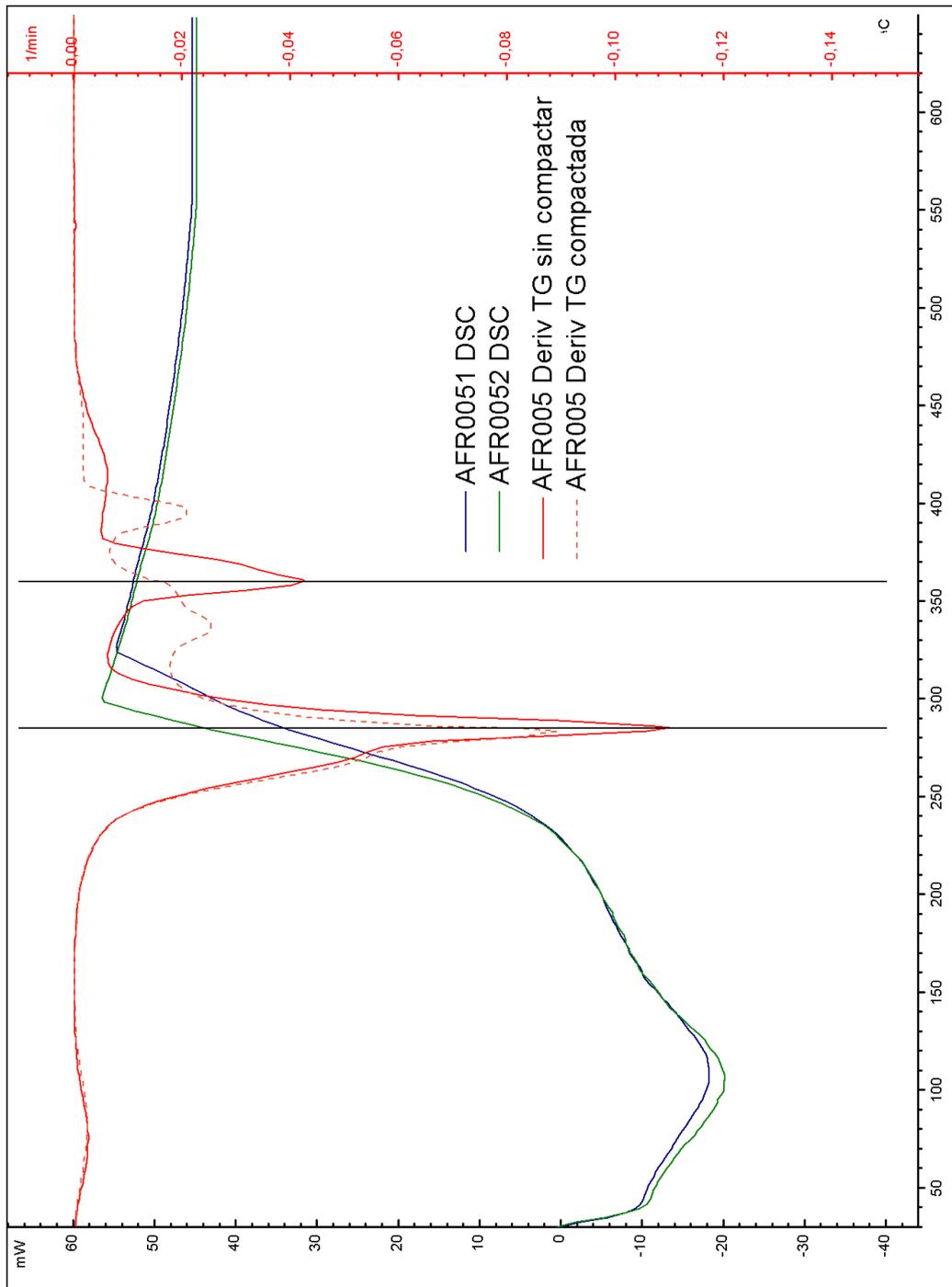


Figura H. 5: Curva comparativa ensayos DSC TG para AFR005

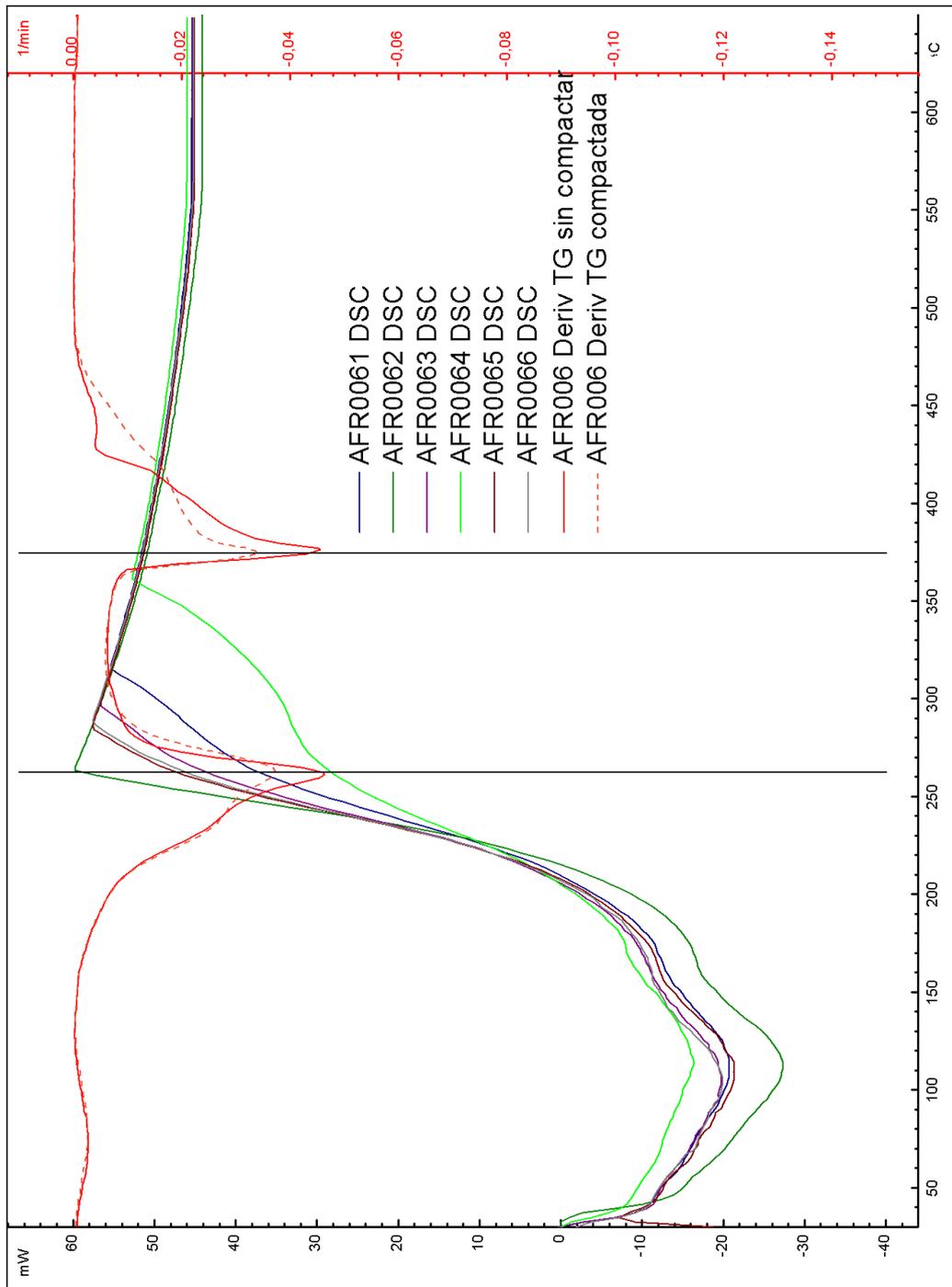


Figura H. 6: Curva comparativa ensayos DSC TG para AFR006

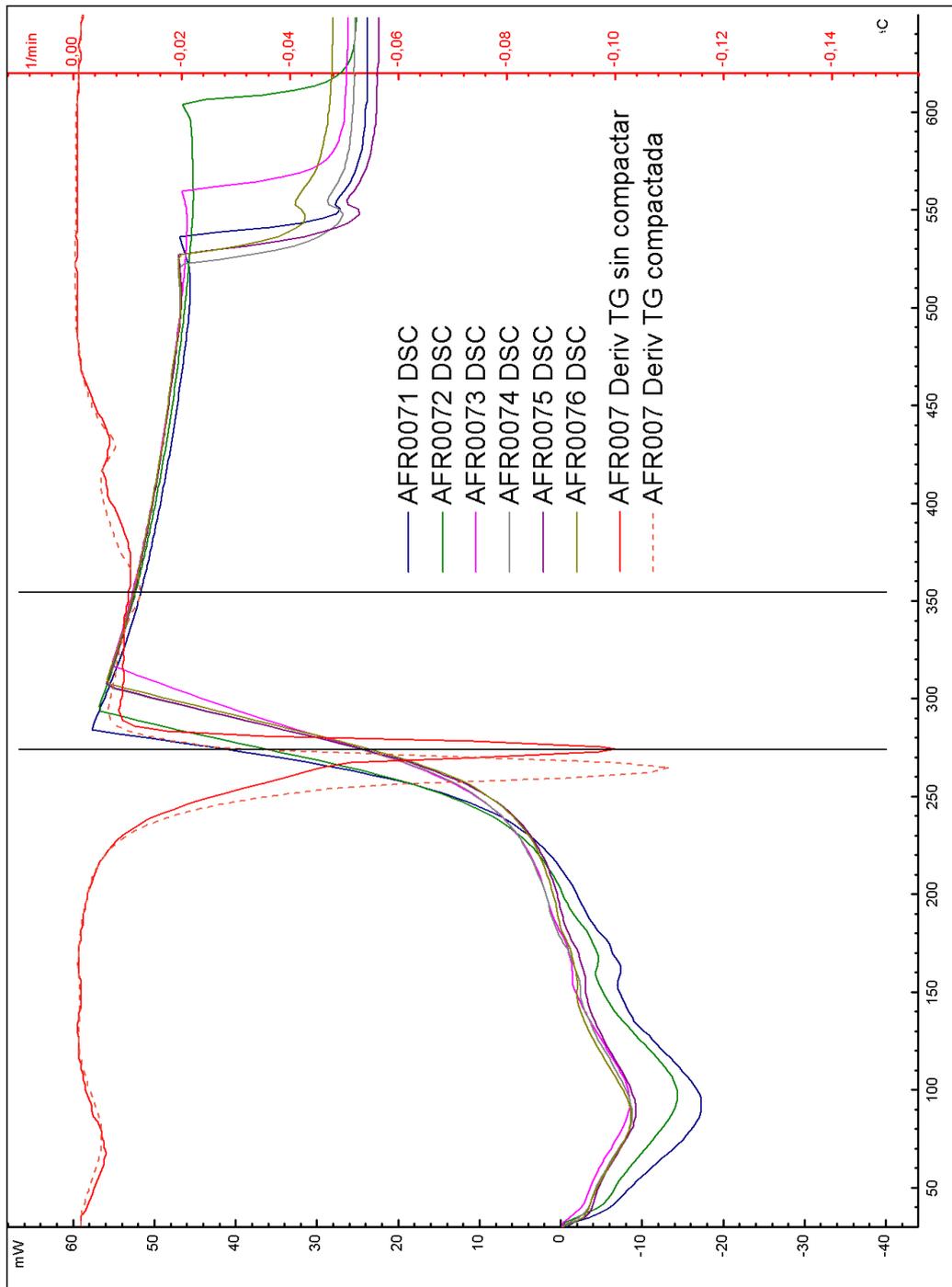


Figura H. 7: Curva comparativa ensayos DSC TG para AFR007

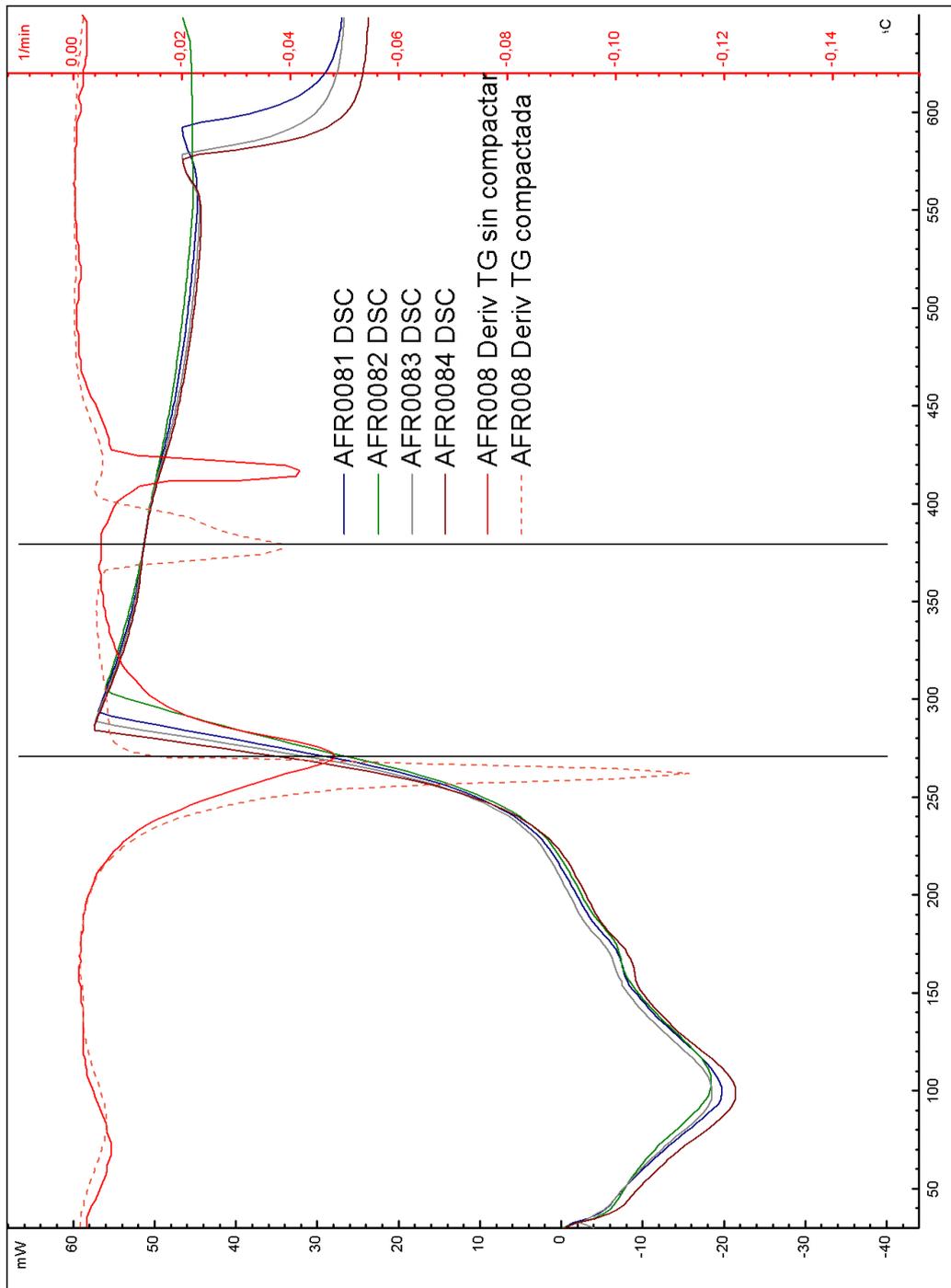


Figura H. 8: Curva comparativa ensayos DSC TG para AFR008

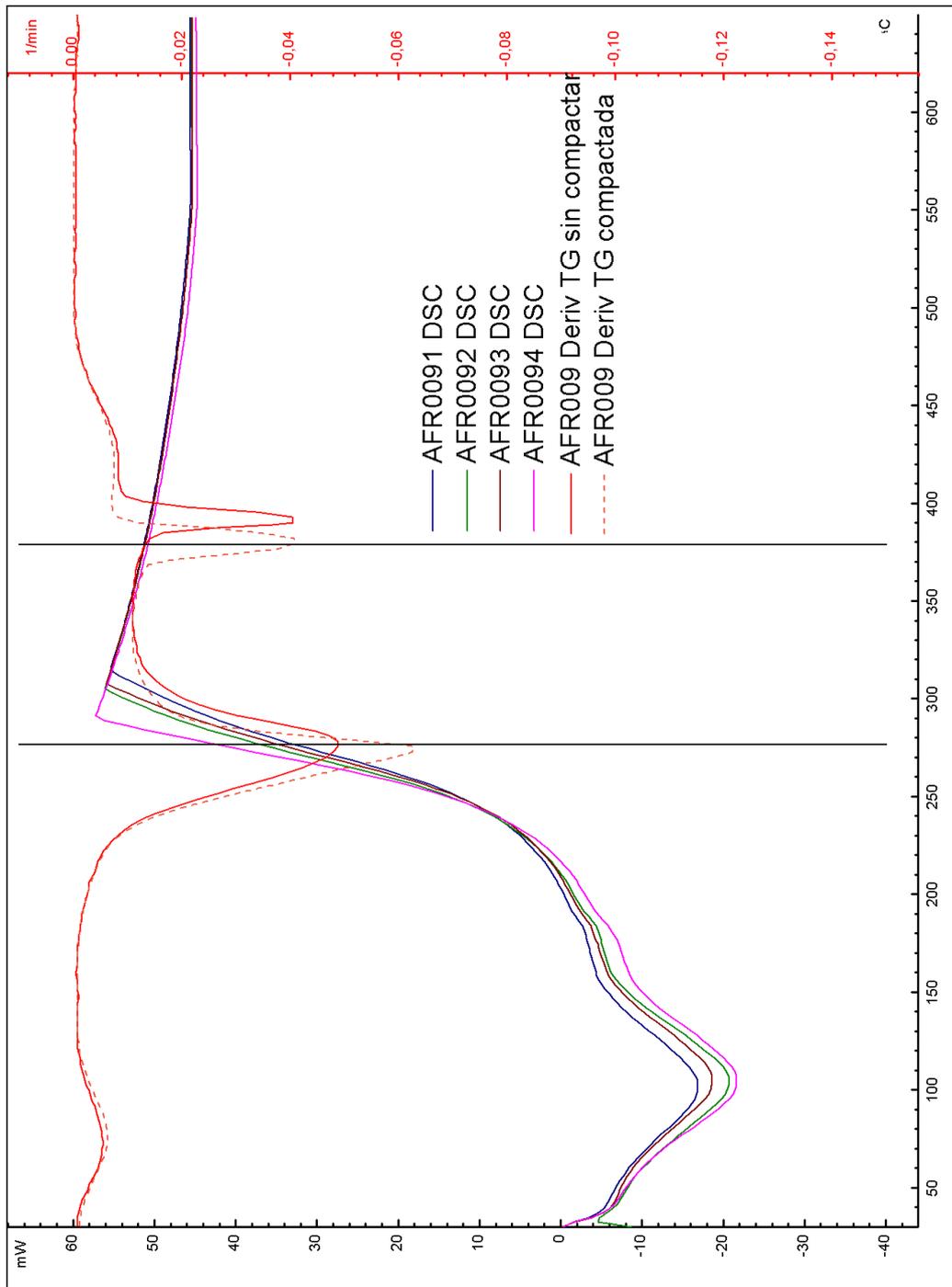


Figura H. 9: Curva comparativa ensayos DSC TG para AFR009

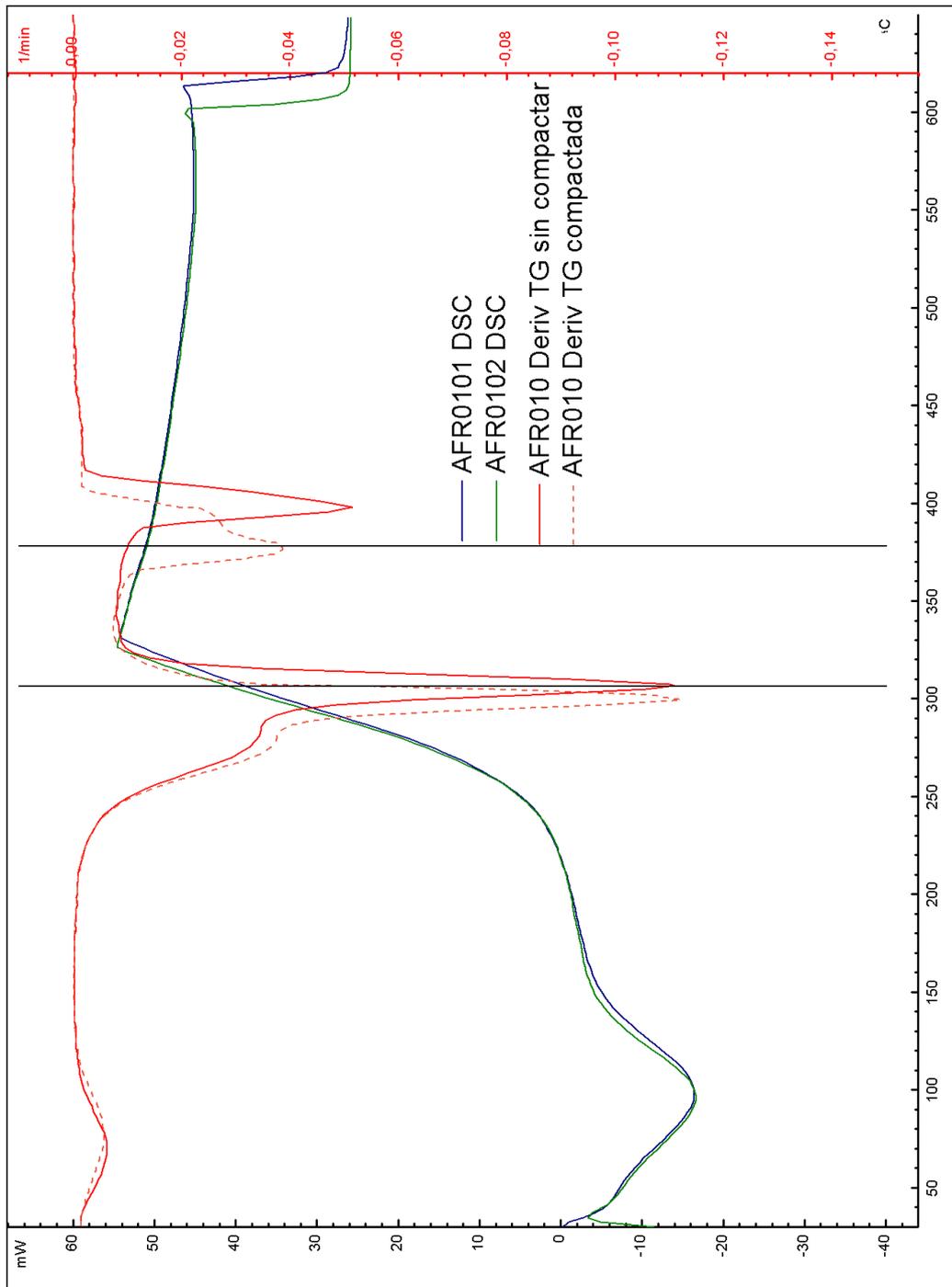


Figura H. 10: Curva comparativa ensayos DSC TG para AFR010

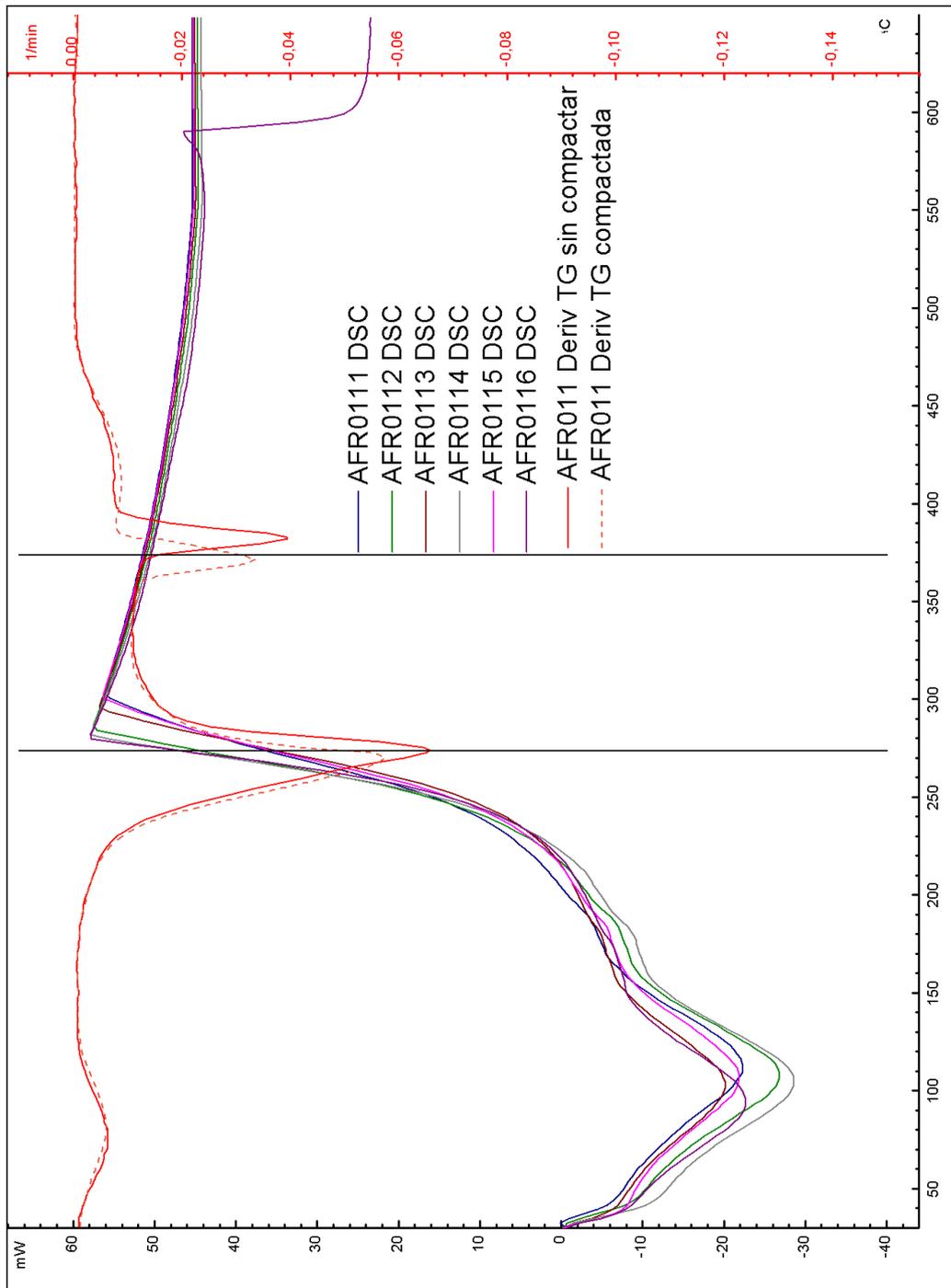


Figura H. 11: Curva comparativa ensayos DSC TG para AFR0111

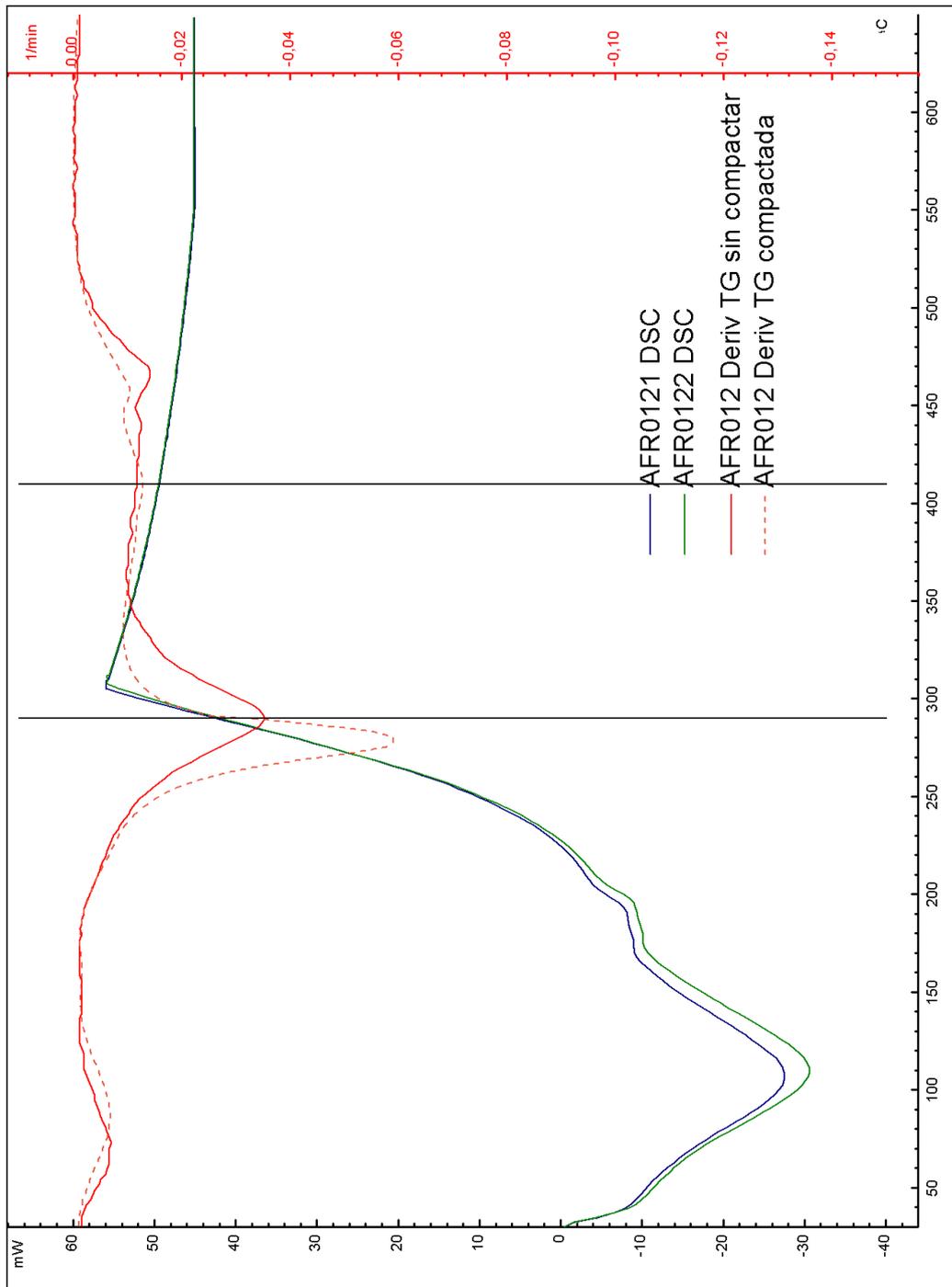


Figura H. 12: Curva comparativa ensayos DSC TG para AFR0012

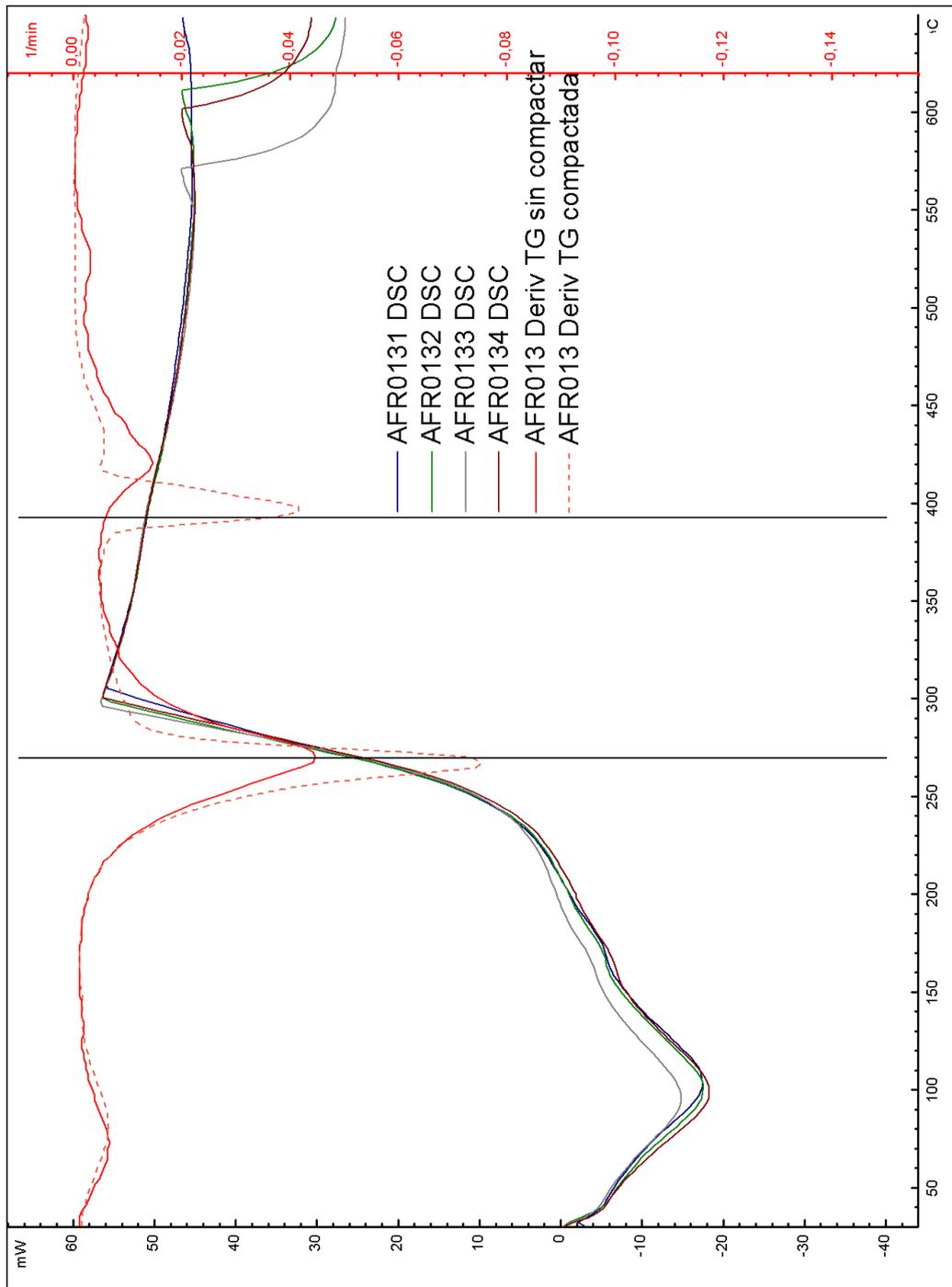


Figura H. 13: Curva comparativa ensayos DSC TG para AFR013

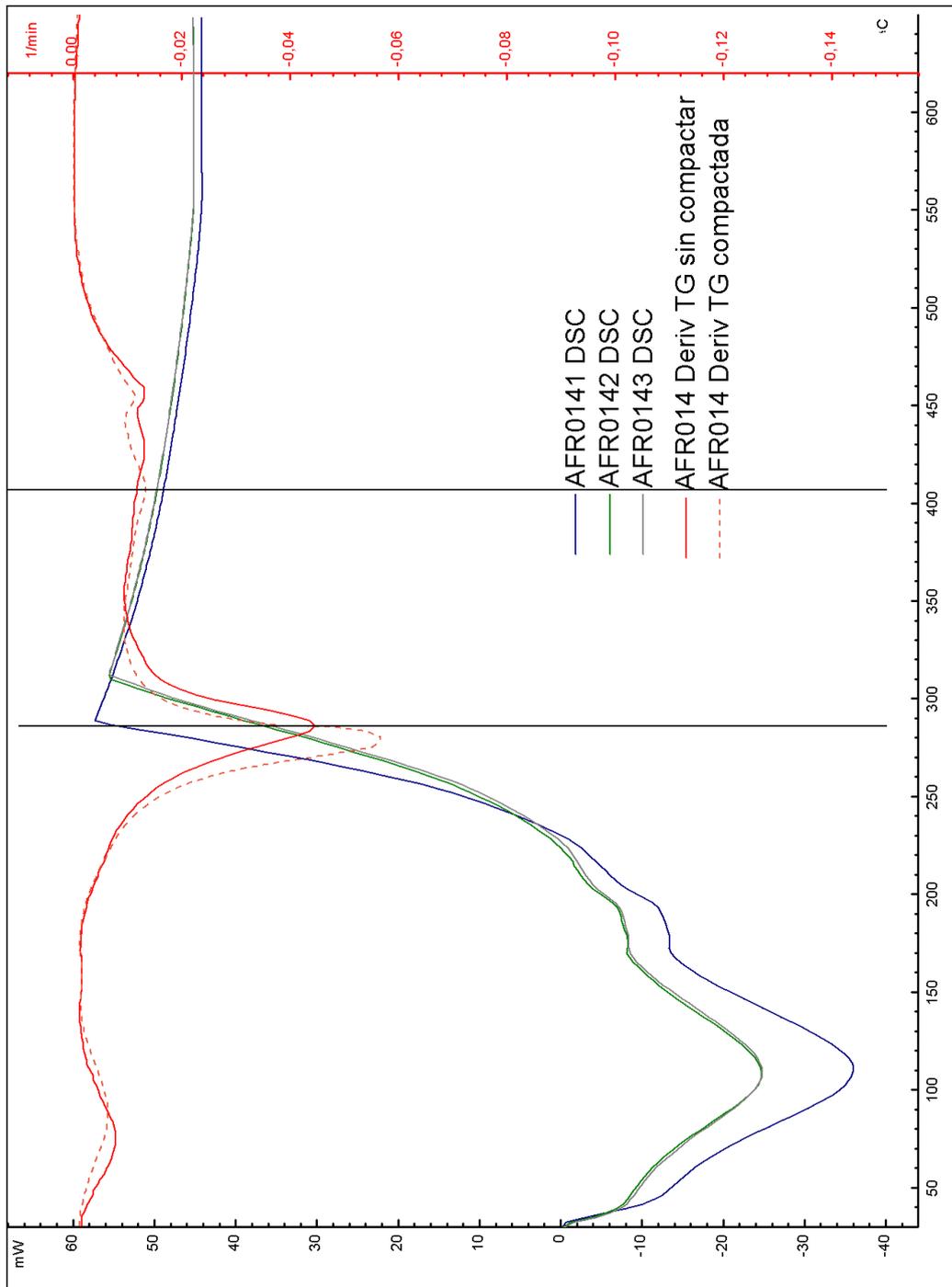


Figura H. 14: Curva comparativa ensayos DSC TG para AFR014

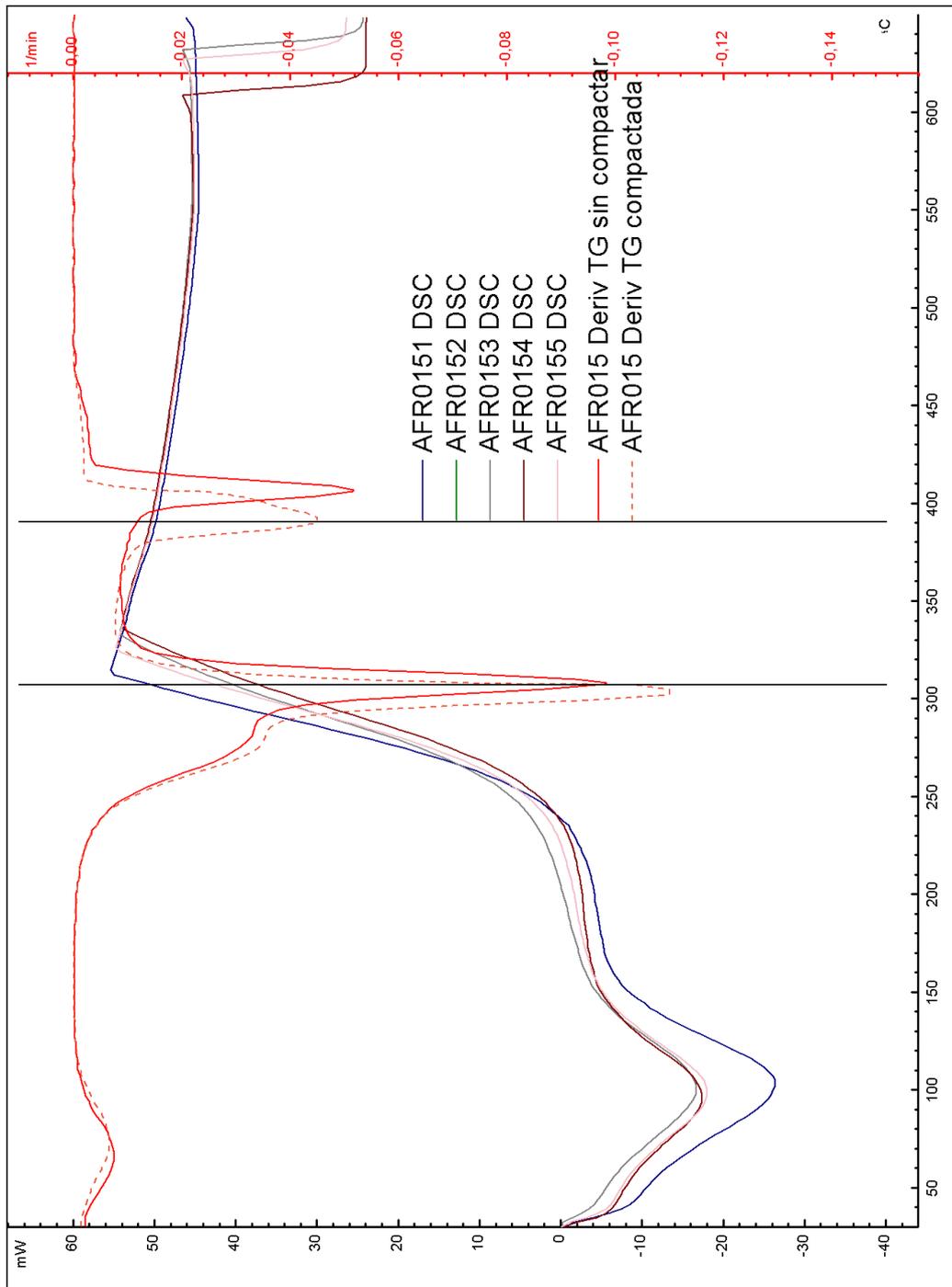


Figura H. 15: Curva comparativa ensayos DSC TG para AFR015

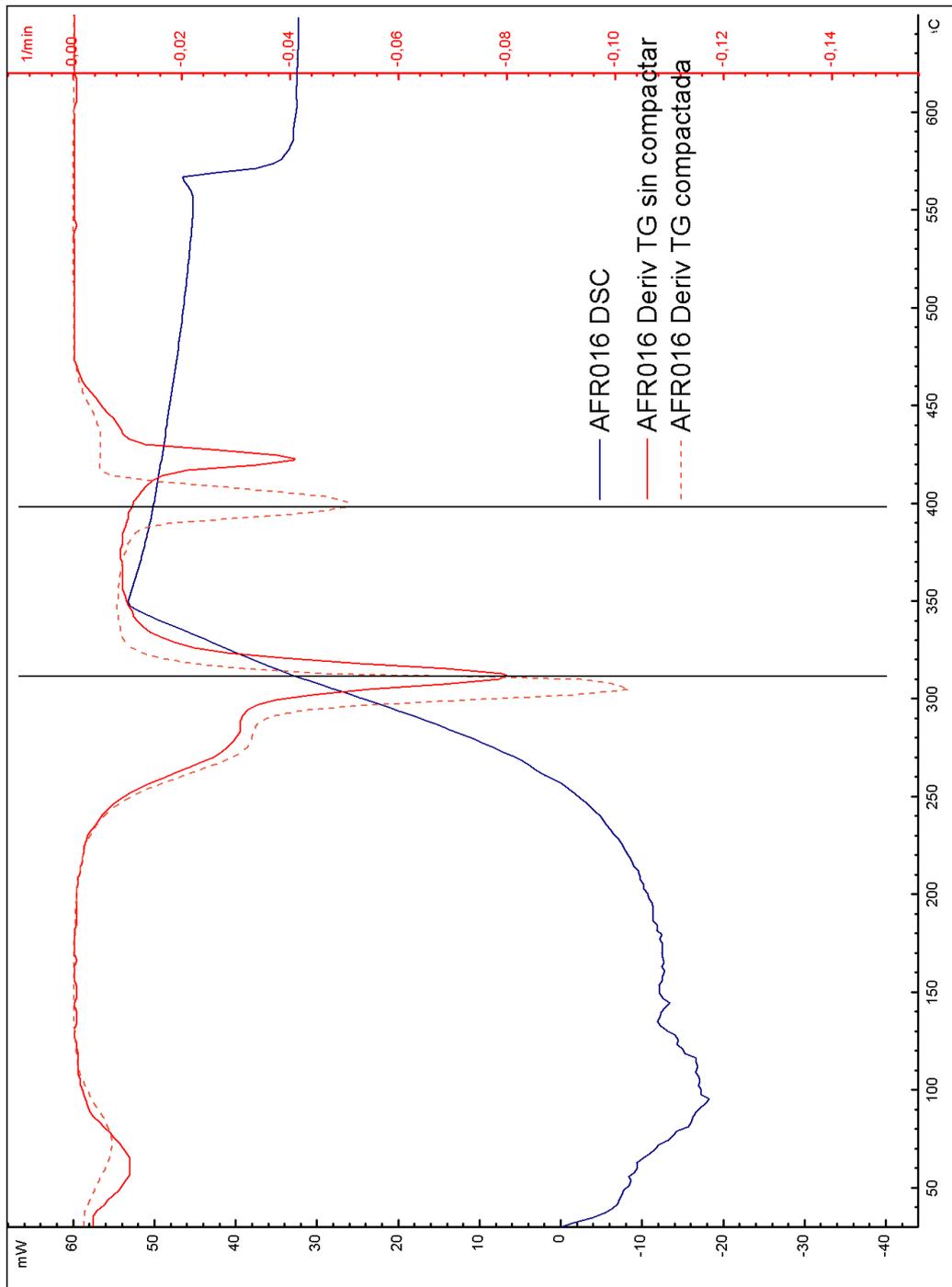


Figura H. 16: Curva comparativa ensayos DSC TG para AFR016

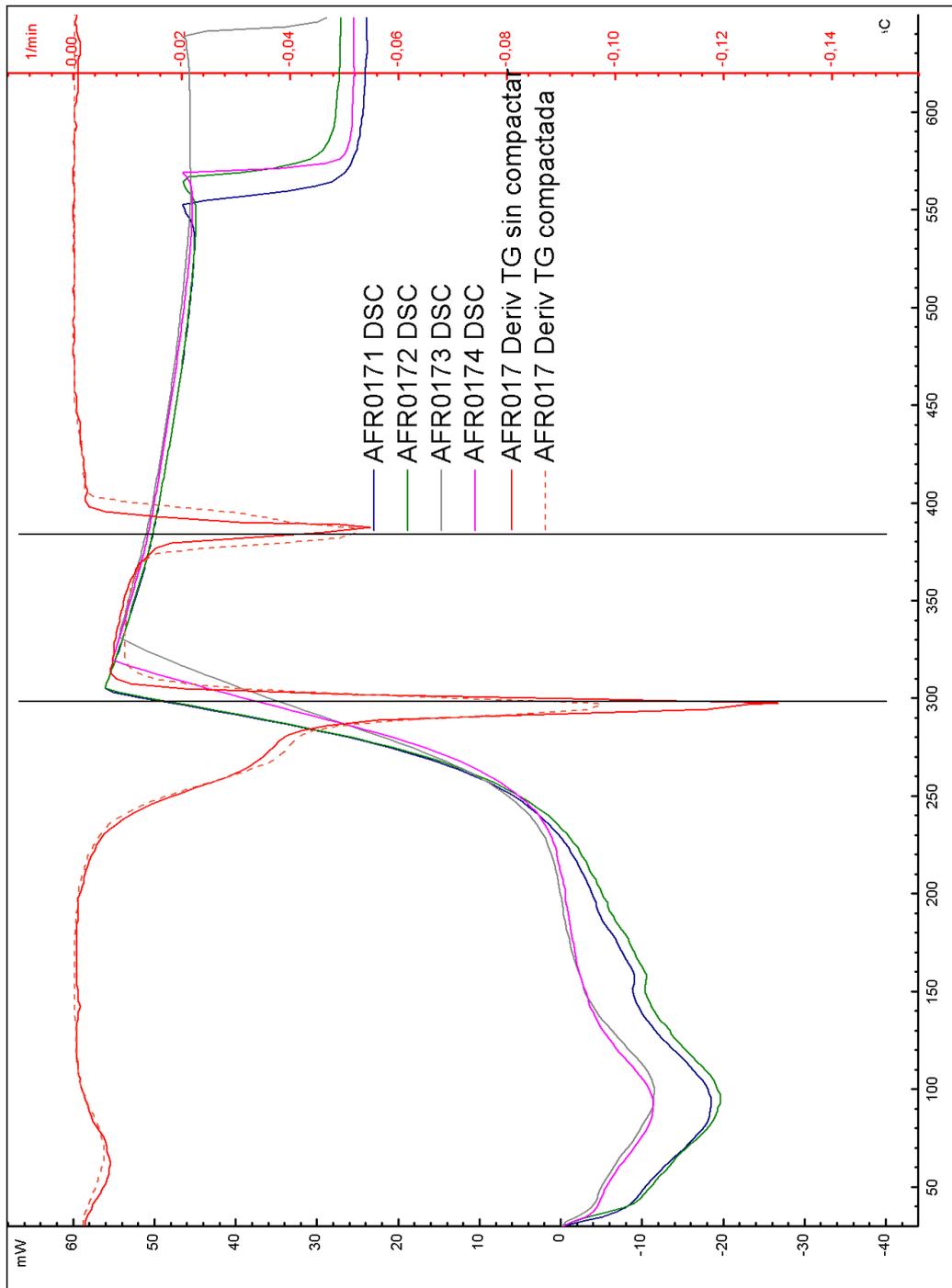


Figura H. 17: Curva comparativa ensayos DSC TG para AFR017

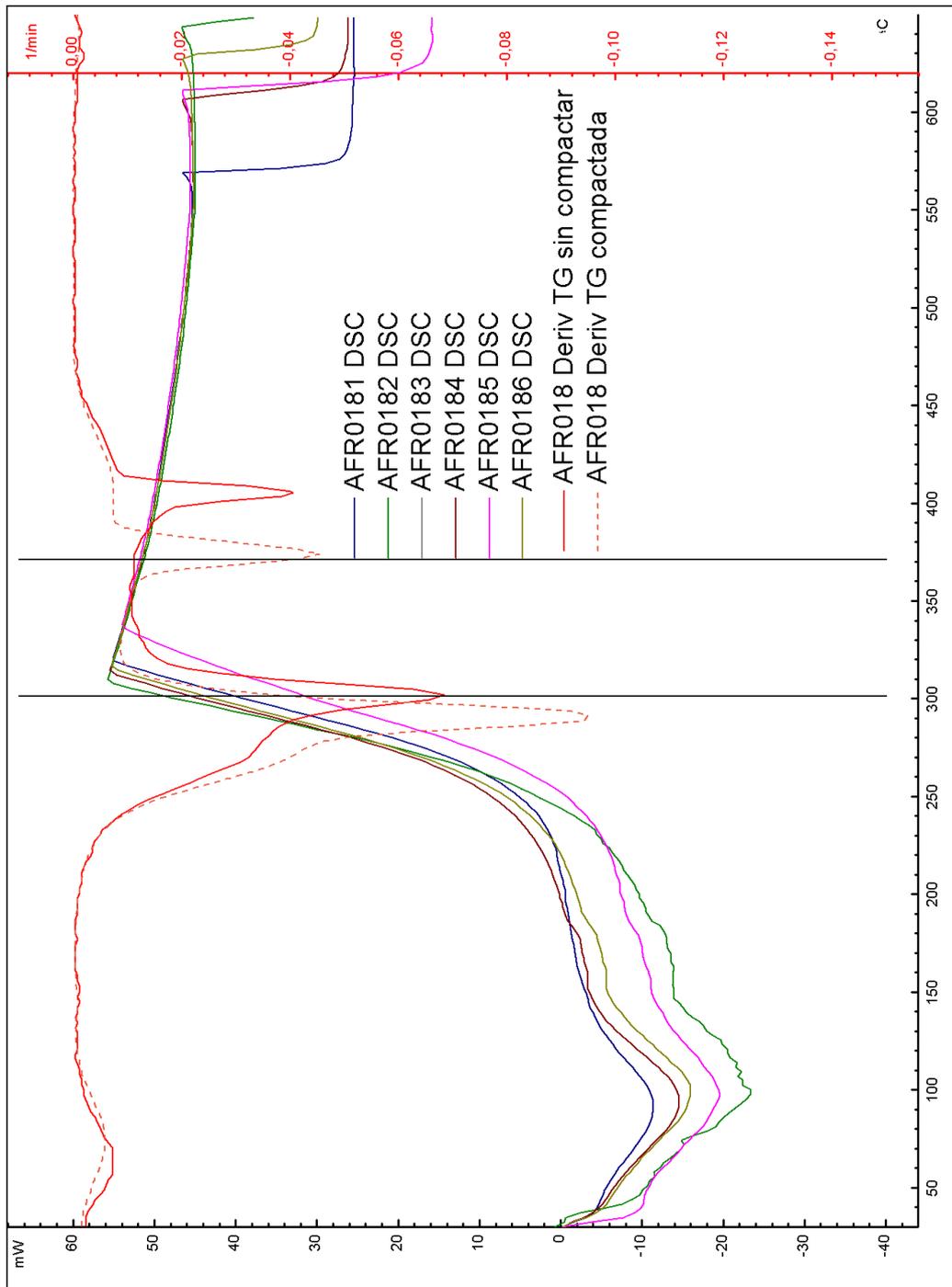


Figura H. 18: Curva comparativa ensayos DSC TG para AFR018

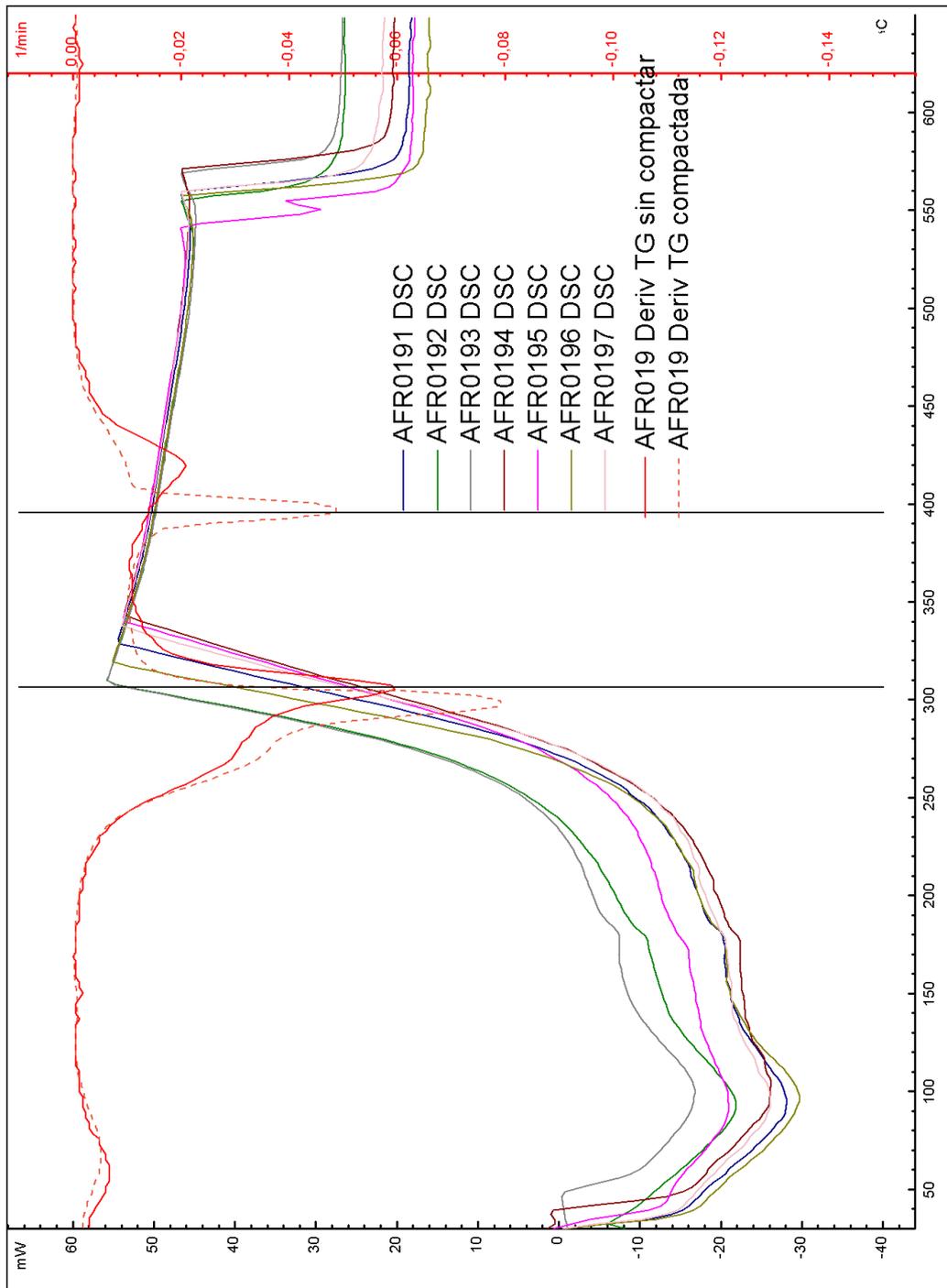


Figura H. 19: Curva comparativa ensayos DSC TG para AFR019





**POLITÉCNICA**

"Ingeniamos el futuro"

CAMPUS  
DE EXCELENCIA  
INTERNACIONAL